

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

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

Спектральні методи аналізу

Навчальний посібник

Ніжин – 2022

УДК 544.17(075.8)

М82

Рекомендовано до друку Вченою радою Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя
Протокол № 13 від 03.06.2022 р.

Рецензенти:

Демченко А. М. – доктор фармацевтичних наук, професор кафедри хімії та фармації Ніжинського державного університету імені Миколи Гоголя;

Семеніхін А. В. – кандидат біологічних наук, доцент, завідувач кафедрою агрономії відокремленого підрозділу Національного університету біоресурсів і природокористування України «Ніжинський агротехнічний інститут»

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

М58 Спектральні методи аналізу. Ніжин: Видавництво НДУ імені Миколи Гоголя, 2022. 276 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 закладів вищої освіти, що навчаються за хімічним та фармацевтичним напрямком, а також може бути корисним для викладачів та вчителів хімії різнорівневих закладів освіти з поглибленим вивченням хімічних дисциплін.

© Видавництво НДУ ім. М.Гоголя, 2022

© Москаленко О.В., Циганков С.А.,

Янченко В.О., Циганков А.С., 2022

ЗМІСТ

Вступ.....	5
Основні поняття і визначення.....	7
РОЗДІЛ I. УФ-СПЕКТРОСКОПІЯ	
1.1. Природа і отримання спектру.....	9
1.2. Основні типи хромофорів.....	13
1.3. Дієнові системи.....	14
1.4. Полієнові системи.....	16
1.5. α,β -Ненасичені карбонові кислоти.....	18
1.6. Нітрогрупа.....	19
1.7. Ароматичні системи.....	19
РОЗДІЛ II. ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЯ	
2.1. Історія відкриття методу.....	22
2.1. Теоретичні основи інфрачервоної спектроскопії.....	23
2.2. Інструментальне обладнання.....	27
2.2.1. Диспергуючі спектрометри.....	27
2.2.2. Монохроматори.....	29
2.2.3. Недиспергуючі прилади.....	31
2.3. Підготовка зразку до аналізу.....	33
2.4. Ідентифікація органічних сполук.....	36
2.5. Сфера застосування.....	48
РОЗДІЛ III. ЯМР ^1H- ТА ^{13}C-СПЕКТРОСКОПІЯ	
3.1. Історія відкриття методу.....	49
3.2. Теоретичні основи ЯМР-спектроскопії.....	49
3.3. Інструментальне обладнання.....	56
3.4. Сфери застосування.....	57
3.5. Ідентифікація органічних сполук.....	58
3.6. Визначення ступеня чистоти лікарських препаратів.....	78
3.7. Ідентифікація різних класів органічних сполук.....	78
3.8. Зразки спектрів ЯМР ^{13}C	85
3.9. Використання ЯМР ^{13}C в органічному синтезі.....	100
3.10. Аналіз <i>цис</i> - і <i>транс</i> -ізомерів в суміші.....	102
РОЗДІЛ IV. Рентгеноспектральний аналіз	
4.1. Історія відкриття методу.....	103
4.2. Сутність методу.....	104
4.3. Інструментальне обладнання.....	105
4.4. Рентгеноструктурний аналіз.....	109
4.5. Сфера застосування.....	109
РОЗДІЛ V. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	
5.1. Історія відкриття методу.....	111
5.2. Сутність методу.....	112
5.3. Апаратне обладнання.....	114
5.4. Спектрофотометр в ІЧ-області.....	114

5.5. Сфери застосування	116
РОЗДІЛ VI. МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ	
6.1. Природа і отримання мас-спектрів.....	118
6.2. Молекулярний йон	121
6.3. Основні напрямки фрагментації	123
VII. ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ ОБРОБКИ СПЕКТРІВ.	
7.1. Загальні підходи до обробки спектрів ЯМР	129
7.2. Взаємодія з програмою	131
7.3. Збір даних.....	132
7.3.1. Визначення наборів даних.....	132
7.3.2. Читання та редагування параметрів	132
7.3.2.1 Групи параметрів.....	132
7.3.2.2 Важливі параметри збору даних.....	133
7.3.3. Замикання і прокладка	134
7.3.4. Налаштування зонда	135
7.3.5. Отримання даних.....	135
7.4. Обробка даних	135
7.4.1 Від FID до спектру	135
7.4.1.1 Перетворення Фур'є	135
7.4.1.2 Віконні функції.....	135
7.4.2. Маніпуляції зі спектром	136
7.4.3. Фазова корекція	136
7.4.4 Корекція базової лінії.....	136
7.4.5. Калібрування/посилання	136
7.4.6 Вибір піків.....	137
7.4.7. Інтеграція.....	137
7.4.8 Інші особливості.....	137
7.4.8.1 Кілька дисплеїв.....	137
7.4.8.2 Вимірювання значень J.....	138
7.4.8.3 Зразок інформації	138
7.4.8.4 Молекулярні структури	138
7.5. Побудова графіка.....	138
СПІЛЬНЕ ЗАСТОСУВАННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ МЕТОДІВ.....	142
РОЗДІЛ VIII. ЗАДАЧІ ТА ВПРАВИ	143
ДОДАТКИ	
Таблиця 1. Характерні смуги поглинання для різних класів органічних сполук	259
Таблиця 2. Дані ¹ H ЯМР-спектроскопії	267
Таблиця 3. Дані ¹³ C ЯМР-спектроскопії	270
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	273

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 магнітному 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 ФМА.

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.

Основні поняття і визначення

Кожна речовина поглинає електромагнітне випромінювання, коливання якого мають строго певні частоти. Електромагнітне випромінювання має двоїсту природу - воно має хвильову і корпускулярну властивості. Випромінювання і поглинання енергії відбувається квантами, енергія яких описується рівнянням:

$$\Delta E = h\nu = h(c / \lambda)$$

де h - постійна Планка ($6,5 \cdot 10^{-27}$ ерг•с);

ν - частота коливань;

c - швидкість світла в порожнечі ($3 \cdot 10^{10}$ см/с);

λ - довжина хвилі.

З рівняння випливає, що енергія кванта пропорційна частоті коливання і обернено пропорційна довжині хвилі. Частота коливань має розмірність c^{-1} або Гц (герц), довжина хвилі - розмірність довжини і виражається в частках метра: см, мкм (10^{-6} м), нм (10^{-9} м), іноді в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ м).

Для характеристики випромінювання використовується хвильове число ν' :

$$\nu' = 1 / \lambda = (1 / c) \nu,$$

тобто. число хвиль, що припадають на 1 см довжини світлового променя. Розмірність ν cm^{-1} . Хвильове число прямо пропорційне частоті; шкала хвильових чисел прямо пропорційна енергії квантів випромінювання. За допомогою спеціальних пристроїв може бути отримано випромінювання, що має певну довжину хвилі і, відповідно, однакову енергію квантів. Таке випромінювання називається монохроматичним.

Іншою характеристикою електромагнітного випромінювання є його інтенсивність, пов'язана з кількістю квантів, що проходять в одиницю часу через одиницю площі. Інтенсивність поглинання монохроматичного випромінювання, що проходить через речовину, визначається законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$\lg(I_0 / I) = kn$$

де I_0 - інтенсивність падаючого світла;

I - інтенсивність світла після поглинання;

n - число молей поглинає речовини на шляху світлового потоку;

k - стала, що визначається природою поглинання речовини.

Для прозорих розчинів речовини в даному інтервалі частот рівняння має вигляд:

$$\lg(I_0 / I) = \epsilon Cl$$

де l - товщина шару розчину, або довжина світлового шляху, см;

C - концентрація речовини, моль/л;

ϵ - молярний коефіцієнт погашення, або коефіцієнт екстинкції, л/(моль×см).

Молярний коефіцієнт погашення характеризує поглинання розчину, концентрація якого дорівнює 1 моль/л, в кюветі з довжиною світлового шляху 1 см. У спе-

ктроскопії цей коефіцієнт прийнятий як міра інтенсивності поглинання даною речовиною монохроматичного світла. Величина ϵ залежить від природи речовини і довжини хвилі світла, що поглинається.

Від закону Бугера-Ламберта-Бера можливі відхилення, якщо:

а) молекула може існувати в різних таутомерних формах (наприклад, в разі кето-енольної таутомерії);

б) молекули речовини можуть взаємодіяти одна з одною або з молекулами розчинника, наприклад, з утворенням водневого зв'язку.

Електромагнітні коливання охоплюють великий інтервал довжин хвиль - від кілометрів (для радіохвиль) до 10^{-8} см (для жорсткого рентгенівського випромінювання).

Поглинання електромагнітного випромінювання пов'язане з певними змінами в молекулі речовини, точніше, з її переходом на більш високий енергетичний рівень. Внутрішня енергія молекули квантована. У зв'язку з цим кількість енергії, що поглинається може мати тільки строго певні значення, тобто поглинається випромінювання тільки певної частоти. Поглинання випромінювання, а отже, і енергії відбувається в тому випадку, якщо квант випромінювання відповідає різниці між двома енергетичними рівнями речовини, що опромінюється.

Область інтенсивного поглинання випромінювання називається смугою. Сукупність смуг являє собою спектр поглинання.

Кожен тип змін енергетичних рівнів молекули проходить в певній області частот коливань. В органічній хімії для дослідження будови молекул найчастіше використовуються наступні області, що розрізняються енергією квантів:

а) найбільша енергія потрібна для збудження електронів; ця енергія відповідає випромінюванню в ультрафіолетовій і видимій області (електронна спектроскопія);

б) менші витрати енергії необхідні для зміни коливальних рівнів молекули, пов'язаних зі зміною довжин зв'язків і кутів між атомами; такі зміни викликають поглинання в інфрачервоній області (коливальна спектроскопія);

в) ще менша енергія необхідна для переорієнтації спінів ядер, яка може викликатись квантами радіочастотного випромінювання (спектроскопія ядерного магнітного резонансу).

З точки зору енергії переходів в молекулі принципової різниці між ультрафіолетовою і видимою областю немає. Виділення видимої частини спектру в самостійну область обумовлено суб'єктивними причинами - межами сприйняття електромагнітного випромінювання людським оком. Поглинання називається характеристичним, якщо воно викликається певною групою атомів, причому характер поглинання відносно мало змінюється зі зміною іншої частини молекули. Наявність в спектрах характеристичних смуг поглинання дозволяє виявити електронна спектроскопія.

РОЗДІЛ I. УФ-СПЕКТРОСКОПІЯ

1.1. Природа і отримання спектру

Поглинання органічними речовинами електромагнітних коливань в ультрафіолетовій (УФ) і видимій області обумовлено переходом електронів з зв'язуючих орбіталей на розпушуючі орбіталі; такий стан молекули називається збудженим. При взаємодії з квантом світла, поглинаючи енергію, електрон може переходити з вищої заповненої орбіталі на нижчу вакантну орбіталь. Електрони досить міцно утримуються ядром, тому для їхнього переходу потрібні значні енергії і, отже, електромагнітне випромінювання, що має малі довжини хвиль (120 - 800 нм). Випромінювання в УФ-області поглинають всі органічні речовини. Довжини хвиль менше 190 нм (далека або вакуумна, область УФ-спектра) малопридатні для роботи, так як в цій області поглинають компоненти повітря - кисень і азот. Прилади для досліджень в інтервалі довжин хвиль 120 - 190 нм з вакуумними камерами існують, проте вони складні і рідко використовуються в лабораторній практиці. Для хвиль довжиною більше 200 нм повітря «прозоре», що робить ближню ультрафіолетову і видиму області спектра (190 - 800 нм) зручними для вимірювань. У тому ж інтервалі прозорим є кварц, який в УФ-спектроскопії застосовується як оптичний матеріал для виготовлення призм і кювет. Прилади для отримання спектрів поглинання в цій області прості і доступні. Необхідні для дослідження кількості речовини невеликі - близько 0,1 мг. У зв'язку з цим УФ-спектроскопія в даний час є одним з найбільш поширених фізико-хімічних методів дослідження органічних сполук.

Електрони в атомах і молекулах займають орбіталі зі строго визначеною енергією. Рівень енергії атомних орбіталей визначається відповідним набором квантових чисел. Молекулярні орбіталі можуть розглядатися як лінійні комбінації атомних. Така комбінація дає зв'язуючу орбіталь ($\downarrow\uparrow$, електрони з антипаралельними спінами, нормальний стан) і розпушуючу орбіталь ($\downarrow\downarrow$, електрони з паралельними спінами, збуджений стан). У звичайних органічних молекулах наявні електрони σ - і π -зв'язків, а також електрони неподілених пар гетероатомів, або n -електрони. Їх відносні енергетичні рівні і порівняльні енергії можливих переходів у збуджений стан (зазвичай позначаються зірочкою*) представлені на рис.1.1, з якого випливає, що найбільша енергія кванта необхідна для здійснення переходу $\sigma \rightarrow \sigma^*$, для збудження електронів найміцнішого σ -зв'язку необхідні кванти світла мінімальної довжини.

Енергія переходів $n \rightarrow \sigma^*$ і $\pi \rightarrow \pi^*$ менше, і, отже, довжина хвилі світла, що збуджує такий перехід, відповідно більша. Енергія n -рівня електронів вище енергії π -рівнів, тому збудження викликається квантами світла ще більшої довжини хвилі. Практичне значення мають переходи $n \rightarrow \pi^*$ і $\pi \rightarrow \pi^*$, оскільки тільки їм відповідають довжини хвиль, що потрапляють в робочий діапазон приладу. Виняток становлять переходи $\pi \rightarrow \pi^*$ ізольованих подвійних зв'язків $C=C$ і $C=N$, а також потрійних зв'язків $C\equiv C$ і $C\equiv N$ ($\lambda_{\text{макс}}$ 160-180 нм). Для ізольованих кратних

зв'язків у використовуваному для вимірювань інтервалі проявляється тільки перехід карбонільної групи C=O ($\lambda_{\text{макс}} \sim 270 \text{ нм}$).

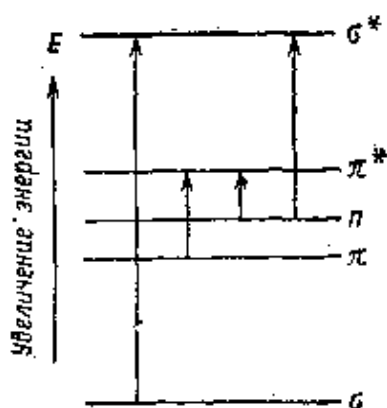


Рис.1.1. Діаграма можливих енергетичних переходів при порушенні електронів органічної молекули

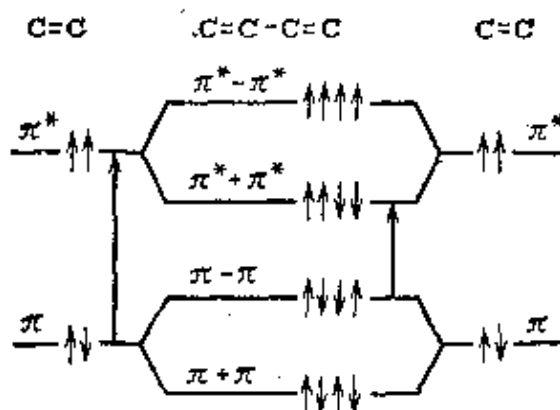


Рис.1.2. Енергетична діаграма молекулярних орбіталей, що утворюються при спряженні двох подвійних зв'язків.

Групи атомів, що викликають вибіркове поглинання електромагнітного колювання в УФ-області, називаються **хромофорами**. Основними хромофорами, що дають максимум поглинання в області 200-800 нм є системи спряжених подвійних зв'язків. Орбіталі, утворені двома спряженими подвійними зв'язками, представлені на рис. 1.2. З рисунка видно, що при взаємодії двох π -орбіталей, відповідних ізольованим подвійним зв'язкам, утворюються дві нові орбіталі: зв'язуюча ($\pi + \pi$) та розпушуюча ($\pi - \pi$).

Отже, для збудження електронів спряженої системи, для здійснення переходу з вищої зайнятої ($\pi - \pi$) на нижчу вакантну ($\pi^* + \pi^*$) орбіталь, потрібна менша енергія, ніж для збудження електронів ізольованих подвійних зв'язків ($\pi \rightarrow \pi^*$), так як спряжені подвійні зв'язки будуть поглинати кванти світла з більшою довжиною хвилі, ніж ізольовані подвійні зв'язки. З ростом числа спряжених подвійних зв'язків енергія, необхідна для збудження електронів, буде зменшуватися і поглинання світла буде спостерігатися при більших довжинах хвиль. В ароматичних системах перехід електрона в збуджений стан здійснюється також при меншій витраті енергії, ніж в разі ізольованого подвійного зв'язку. Таким чином, основними хромофорами в УФ-спектроскопії є спряжені C=C-зв'язки, карбонільна група C=O, системи C=C-C=O, ароматичне ядро.

УФ-спектр органічної речовини типовий, так як поглинанням визначається тільки власне хромофором з його найближчим оточенням, один і той же хромофор проявляється практично однаково як в виключно простих, так і в найскладніших молекулах. Залежно від безпосереднього оточення однієї і тієї ж хромофорної групи положення максимуму поглинання в УФ-спектрах різних сполук може дещо змінюватися. Зсув максимуму в бік більш довгих хвиль прийнято називати батохромним зсувом, а зсув в бік більш коротких хвиль - гипсохромний.

Інтенсивність поглинання в спектрі пов'язана з ймовірністю даного типу електронного переходу. Однак далеко не всі переходи, формально здаються можливими, здійснюються в дійсності. Існують так звані правила відбору, які визначають дозволені і заборонені переходи. Ці правила враховують в основному

симетрію молекули, а також електронну симетрію основного і збудженого станів; заборонені переходи, при яких відбувається зміна спіна електрона.

Інтенсивність поглинання, відповідних дозволених переходів, зазвичай висока, молярний коефіцієнт досягає тисяч, а іноді й сотень тисяч одиниць, тоді як для заборонених переходів значення ε становить десятки, рідше - сотні одиниць.

Спектретри для отримання УФ-спектрів мають наступну будову. Як джерело УФ-випромінювання зазвичай застосовується «воднева лампа» (електрична дуга в атмосфері водню при низькому тиску), яка дає практично безперервний спектр випромінювання в області 190-360 нм. Для роботи в видимій області слугує лампа розжарювання з вольфрамовою спіраллю. Випромінювання від джерела потрапляє в монохроматор, що складається з дзеркала, кварцової призми і щілини. Відбиваючись від дзеркала, світло розкладається призмою і потім за допомогою щілини з спектра виділяється вузька область. При обертанні призми спектр переміщається по відношенню до щілини, що дозволяє отримувати промені світла зі строго певною довжиною хвилі, зазвичай з точністю $\pm 0,5$ нм. Монохроматичне випромінювання пропускається через кварцеву кювету, що містить розчин досліджуваної речовини у прозорому для УФ-області розчиннику. Найпоширеніші кювети мають перетин 1×1 см, і для їх заповнення потрібно близько 3 мл розчину. Інтенсивність пройденого через кювету світла вимірюється за допомогою фотоелемента, величина струму якого пропорційна інтенсивності падаючого світла. Струм посилюється і реєструється потенціометром. Порівнюється інтенсивність світлового променя, що пройшов через досліджуваний розчин, і променя, пропущеного через аналогічну кювету з чистим розчинником. Отримана різниця відповідає поглинанню розчиненої досліджуваної речовини. Таке порівняння може бути проведено двома шляхами. При наявності одного світлового променя на його шляху поперемінно ставлять кювету з досліджуваним розчином і з розчинником (кювету порівняння). Спектр будують по точках, поступово вручну налаштовуючи прилад на визначені довжини хвиль. В сучасних реєструючих приладах світловий потік ділиться на два однакових пучка, один з яких проходить через досліджуваний розчин, а інший - через розчинник, причому як порівняння інтенсивностей світлових потоків, що пройшли через кювети, так і безперервна зміна довжин хвиль проводиться автоматично. В тому і іншому випадку отримують УФ-спектр речовини, що представляє собою залежність оптичної густини розчину (D) від довжини хвилі світла, що поглинається:

$$D = \lg (I_0 / I)$$

У точках максимуму молярний коефіцієнт погашення обчислюють за формулою:

$$\varepsilon = D / (C \cdot l)$$

Приклад 1. Після трьох послідовних розведень отриманий розчин, що містить $3,061 \times 10^{-4}$ г циклопентадієну в 9,3721 г гексану (густина гексану 0,6603), оптична густина розчину в кюветі з довжиною оптичного шляху 1 см при λ -макс 240 нм становить 1,1. Обчислити молярний коефіцієнт погашення.

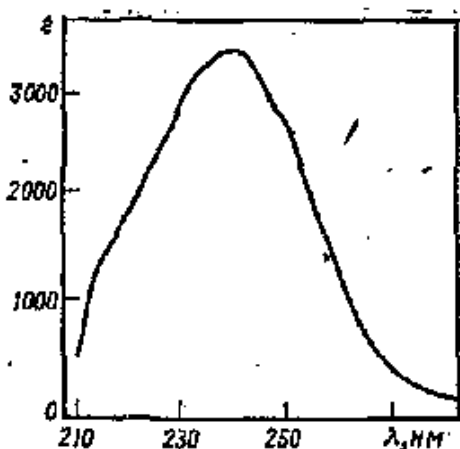
Розв'язок. Визначимо концентрацію розчину (C) в моль/л (молекулярна маса циклопентадієну C_5H_6 дорівнює 66,10):

$$V_{(\text{об'єм розчину})} = 9,3721 / 0,6603 = 14,18 \text{ мл} = 1,418 \cdot 10^{-2} \text{ л}$$

$$C = 3,061 \cdot 10^{-4} / 1,418 \cdot 10^{-2} \cdot 66,1 = 3,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

$$\varepsilon = 1,1 / 3,24 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 3400 \text{ л/(моль} \times \text{см)}$$

Остаточна обробка спектра призводить до залежності мольного коефіцієнта



погашення від довжини хвилі (або частоти). В даний час все частіше користуються шкалою частот (точніше, хвильових чисел), виражених в см^{-1} , так як в цьому випадку енергія лінійно змінюється по осі абсцис. У зв'язку з тим, що значення ε можуть коливатися в дуже широких межах (від десятків до сотень тисяч), криву УФ-спектра часто представляють у вигляді залежності $\lg \varepsilon$ від λ (або від ν). Спектр в більшості випадків являє собою криву з одним пологим максимумом. Велика ширина смуги поглинання обумовлена тим, що крім основ-

них рівнів електронних переходів існують підрівні, пов'язані з коливаннями молекули. Численність таких підрівнів зазвичай призводить до того, що відповідні їм окремі максимуми зливаються в один, який має пологу форму. В окремих випадках, наприклад для ароматичних сполук, за рахунок коливальних підрівнів максимум поглинання представляє собою набір вузьких смуг по обидва боки від основної. У таких випадках прийнято говорити, що максимум має тонку структуру.

Зазвичай УФ-спектр характеризують довжиною хвилі, при якій спостерігається максимум поглинання, і мольним коефіцієнтом погашення в цьому максимумі. Наприклад, спектр циклопентадієну досить точно може бути переданий записом: $\lambda_{\text{макс}}$ (в гексані) 240 нм (ε 3400). УФ-спектр речовини може мати кілька максимумів поглинання, кожен з яких відповідає різним типам електронних переходів. В цьому випадку при цифровому запису спектру перераховуються довжини хвиль максимумів поглинання і в дужках наводяться значення ε , що відповідає даному максимуму. Якщо спектр має відносно складний контур (наприклад, тонка структура будь-якого з максимумів), доцільно наводити безпосередньо малюнок спектра, так як часто його специфічні особливості типові і дозволяють робити певні висновки.

Молярний коефіцієнт погашення для кожної речовини в УФ-області при даній довжині хвилі в одному розчиннику має постійне значення, що визначає оптичну густину розчину при заданій концентрації. Точність вимірювання оптичної густини висока – похибка вимірювання становить, в залежності від конструкції приладу, $\pm 0,2-1\%$ від обумовленої величини.

Отже, вимірюючи оптичну густину розчину при відомому ε , можна з високою точністю визначати концентрацію речовини. Вимірювання не обов'язково проводити при довжині хвилі, що відповідає максимуму поглинання. Таким чином, УФ-спектроскопія дозволяє легко і з високим ступенем точності здійснювати кількісний аналіз розчинів і, в тому числі, спостерігати зміну концентрації речовини в часі. Останнє знаходить широке застосування при дослідженні кінетики хімічних реакцій.

Приклад 2. В УФ-спектрі розчину циклопентадієну в гептані оптична густина при $\lambda_{\text{макс}}$ 240 нм становить 0,83 при довжині світлового шляху 1 см. Визначте концентрацію розчину, якщо молярний коефіцієнт погашення дорівнює 3400 л/(моль \times см).

Розв'язок. Концентрація розчину визначається як

$$C = D / \epsilon l = 0,83 / 3400 \times 1 = 2,442 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л}$$

Як розчинники в УФ-спектроскопії використовуються алкани (гексан, гептан), етанол, вода, рідше – діоксан). Концентрації досліджуваних розчинів (зазвичай 10^{-4} - 10^{-6} моль/л) підбираються так, щоб їх оптична густина перебувала в межах 0,3-0,7, що забезпечує максимальну точність вимірювань. Для отримання таких малих концентрацій з високою точністю використовується метод послідовних розведень зі зважуванням розчинів і розчинника, що дає значно меншу помилку, ніж розведення за об'ємом. Необхідне особливо ретельне очищення розчинників, так як домішка, наприклад, ароматичних сполук в кількості 10^{-5} моль/л робить алкани непридатними для роботи.

Методи очищення розчинників добре відпрацьовані. Найбільш просто (перегонкою) очищується вода - найдоступніший розчинник. Заміна розчинника в окремих випадках може викликати деякі зміни як в положенні смуг (на 2-10 нм), так і в їх інтенсивності (на 10-20%). Як правило, така заміна впливає на спектри полярних речовин і практично не позначається на УФ-спектрах неполярних сполук. Найбільш сильні зміни в спектрах обумовлені хімічною взаємодією речовини з розчинником (зокрема, утворенням водневого зв'язку), а також зміною ступеня дисоціації або співвідношення таутомерних форм речовини. У всіх таких випадках слід перевірити, чи виконується для даного розчину закон Бугера-Ламберта-Бера.

Таким чином, УФ-спектроскопія дозволяє визначити в досліджуваних сполуках угруповання-хромофор і дає можливість для кількісного аналізу речовин, що містять такі угруповання. Цей метод знаходить широке застосування не тільки в лабораторній практиці, але і в хімічній і харчовій промисловості.

Як структурно аналітичний метод УФ-спектроскопія значно менш інформативна в порівнянні з іншими методами і носить в основному емпіричний характер, оскільки залежність між характером поглинання і структурою молекули не має строгого фізико-математичного обґрунтування, що, однак, не заважає широкому використанню методу.

1.2. Основні типи хромофорів

Відсутність в УФ-спектрі досліджуваної речовини максимуму поглинання в області 200-800 нм служить надійним доказом того, що в цій речовині не містяться спряжені дієнові або полієнові системи, ароматичне ядро і карбонільна група. Ця ознака часто є корисною при встановленні структури сполуки, наприклад, дозволяє легко розрізнити ізомери із спряженими і ізольованими подвійними зв'язками, як у випадку, що наводиться:



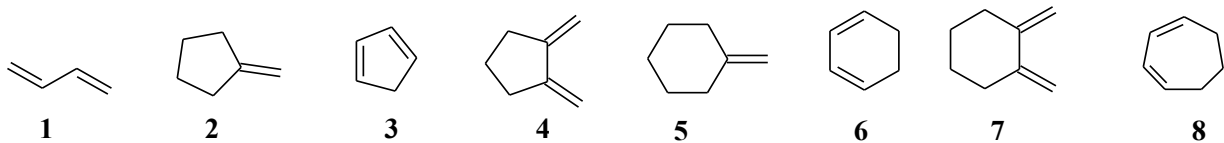
відсутність максимуму
поглинання вище 200 нм



$\lambda_{\text{макс}}$ 258 нм (ϵ 7200)

1.3. Дієнові системи.

Для УФ-спектрів спряжених дієнів характерний максимум дозволеного переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ в області 215-270 нм, причому його положення і інтенсивність поглинання визначаються будовою дієна і практично не залежать від природи розчинника. Максимум зазвичай має форму пологої кривої. Найбільший вплив на УФ-спектр дієну дає конформація дієнкової системи. Параметри УФ-спектрів основних типів дієнових хромофорів представлені в табл. 1.1.



Таблиця 1.1

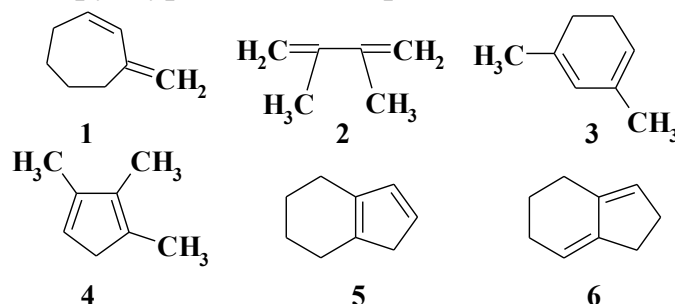
Параметри УФ-спектрів основних типів дієнових хромофорів

Хромофор	Конформація	$\lambda_{\text{макс}}$ нм	ϵ
транс-бута-1,3-дієн (1)	T	217	21000
3-метилєнциклопєнт-1-єн (2)	ЗТ	234	14 000
циклопєнта-1,3-дієн (3)	ЗЦЦ	240	34 00
1,2-димєтилєнциклопєнтан (4)	ЗЦЄ	243	12 000
3-метилєнциклогєкс-1-єн (5)	ЗТ	231	19 800
циклогєкса-1,3-дієн (6)	ЗЦЦ	258	7 200
1,2-димєтилєнциклогєксан (7)	ЗЦЄ	243	12 000
циклогєпта-1,3-дієн (8)	ЗЦЦ	248	76 000

* Т-трансoidна; ЗТ - закріплєна трансoidна; ЗЦЦ - закріплєна цїсoidна внутрїшньo-циклїчна; ЗЦЄ - закріплєнна цїсoidна екзоциклїчна.

Ациклїчні дієни існують практично повністю в трансoidній конформації, що робить її енергетично більш вигідною. У циклічних сполуках конформація дієнкової системи може бути закріплєна. При переході від дієну з двома внутрїшньo-циклїчними подвійними зв'язками до ізомерних дієнів із закріплєною трансoidною системою подвійних зв'язків спостєрїгається гипсохромний зсув максимуму поглинання на 15-20 нм і збільшення мольного коефіцієнта не менше ніж на 10 000-12 000. У найпростїших випадках для ізомерного дієну з іншою конфїгурацією системи подвійних зв'язків УФ-спектр може бути обчислений з використанням поправок для $\lambda_{\text{макс}} \pm 18$ і для $\epsilon \pm 12 000$.

Нижче наведені структури дієнів до прикладів 3-8:



Приклад 3. Розрахуйте передбачувані параметри УФ-спектра для 3-метиленциклогепт-1-ену (дієн 1).

Розв'язок. У табл. знаходимо дані для ізомерного 1-метилциклогепта-1,3-дієна: $\lambda_{\text{макс}}$ 257 нм (ϵ 7600). Для дієна (1) $\lambda_{\text{макс}} = 257 - 18 = 239 \pm 2$ нм; $\epsilon = 7600 + 12000 = 20000 \pm 1000$.

Певний вплив на положення максимуму поглинання в УФ-спектрі спряжених дієнів надають алкільні замісники, що знаходяться при системі подвійних зв'язків, що легко пояснюється ефектом гіперконюгації.

Характер цього впливу визначається правилом Вудворда: введення додаткової алкільної групи поза системою подвійних зв'язків практично не відбивається на положенні максимуму поглинання; наявність додаткової алкільної групи в положенні 1 (або 4) дієнної системи викликає батохромний зсув максимуму поглинання на 7-10 нм, а в положенні 2 (3) - на 3-4 нм (див. табл.). На цій підставі положення максимуму поглинання для багатьох спряжених дієнів може бути розраховано з достатнім ступенем точності (до ± 5 нм). Такий розрахунок проводиться таким чином: в табл. вибирають УФ-спектр незаміщеного дієну даного типу (основного хромофора) і на кожен алкільний замісник в положенні 1 (4) додають по 8 нм, а на кожен замісник в положенні 2 (3) - по 4 нм. П'яти- і шестичленне кільце, що примикає до дієнної системи, розглядається як два алкільних замісника (з введенням тих же поправок). Нижче наводяться приклади таких обчислень.

Приклад 4. Обчислити $\lambda_{\text{макс}}$ для дієну (2).

Розв'язок. Відповідний хромофор - бута-1,3-дієн [табл., (1)]:

$\lambda_{\text{макс}}$ 217 нм. Для дієна (2): $\lambda_{\text{макс}} = 217 + (4 \times 2) = 225$ нм (знайдено: 226 нм).

Приклад 5. Розрахуйте $\lambda_{\text{макс}}$ для дієну (3).

Розв'язок. Відповідний хромофор - циклогекса-1,3-дієн ((табл., (6)):

$\lambda_{\text{макс}}$ 258 нм. Для дієна (3): $\lambda_{\text{макс}} = 258 + 8 + 4 = 270$ нм (знайдено: 265 нм).

Приклад 6. Обчислити $\lambda_{\text{макс}}$ для дієну (4).

Розв'язок. Відповідний хромофор - циклопента-1,3-дієн (табл., (3)):

$\lambda_{\text{макс}}$ 240 нм. Для дієна (4): $\lambda_{\text{макс}} = 240 + 8 + (2-4) = 256$ нм (знайдено: 253 нм).

Приклад 7. Обчислити $\lambda_{\text{макс}}$ для дієну (5).

Розв'язок. Відповідний хромофор - циклопента-1,3-дієн (табл. 2-1, (3)):

$\lambda_{\text{макс}}$ 240 нм. Для дієна (5): $\lambda_{\text{макс}} = 240 + 8 + 4 = 253$ нм (знайдено: 251 нм).

Правило Вудворда точніше виконується для циклічних систем, ніж для ациклічних. Відхилення обчислених значень від знайдених значні для полізаміщених дієнів. У подібних випадках, особливо в дієнах, що містять великі замісники, можливі спотворення стереохімії молекули: вихід дієнної системи з однієї площини (порушення копланарності) і ослаблення взаємодії подвійних зв'язків, що викликає гіпсохромний зсув максимуму поглинання. Порушення копланарності особливо характерно для ациклічних дієнів з огляду на вільне обертання навколо зв'язку $C_2 - C_3$ дієнної системи.

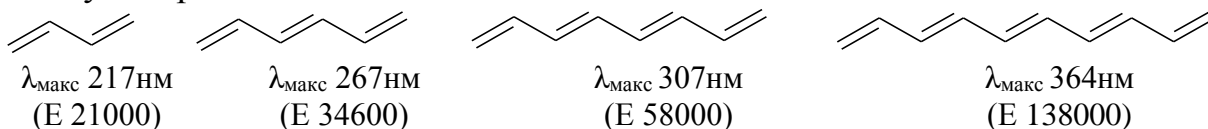
Інші замісники, в тому числі ті, що містять гетероатоми з неподіленими парами електронів, здійснюють на положення максимуму в УФ-спектрі дієну менш

характерний вплив, ніж алкільні групи. Наприклад, в разі бута-1,3-дієну батохромний зсув максимуму становить (в нм): 9 (CH₃), 5 (Cl), 6 (OCH₃), 0 (CH₃COO) і 1 [N(CH₃)₂] за наявності вказаного замісника в положенні 1 дієнової системи.

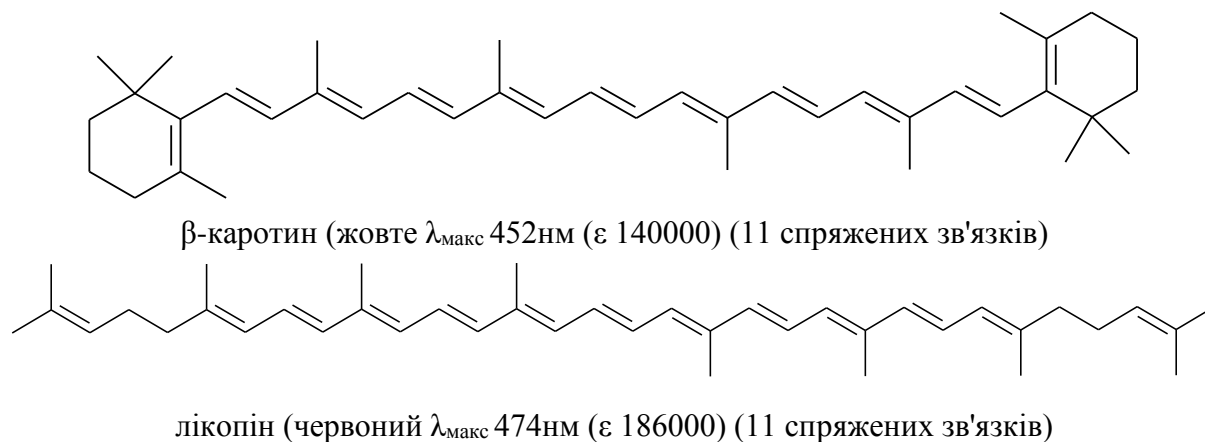
Таким чином, УФ-спектр дозволяє виявити в досліджуваній речовині дієнову систему і зробити певні висновки про її конфігурацію і ступінь заміщення, проте ці висновки є скоріше припущеннями, ніж доказами. Парні подвійний і потрійний зв'язок утворюють хромофор, УФ-спектр якого близький до спектру відповідного дієну.

1.4. Полієнові системи.

Збільшення довжини ланцюга сполуки призводить до батохромного зсуву максимуму поглинання в УФ-спектрі і значного зростання мольного коефіцієнта поглинання. При послідовному подовженні ланцюга сполуки $\lambda_{\text{макс}}$ зміщується приблизно на 50, 40, 30, 25 і далі на 20 нм для кожного додаткового подвійного зв'язку. наприклад:



При великому числі спряжених подвійних зв'язків максимум поглинання потрапляє в видиму область і речовина стає забарвленою як, наприклад, β -каротин, лікопін і подібні структури:



Для полієнів, що містять чотири і більше подвійних зв'язків вдається розрізнити тонку структуру максимуму. Відстань між окремими смугами, що утворюють цей максимум, становить 9-15 нм і відповідає частоті валентних коливань системи подвійних зв'язків в ІЧ-діапазоні.

Інтерпретація УФ-спектрів полієнів, як правило, більш складна, ніж у випадку дієнових систем. Для заміщених полієнів правило Вудворда практично непридатне, так як зміна конфігурації хоча б одного подвійного зв'язку (зокрема, за рахунок явища *цис-транс*-ізомерії) може викликати в спектрі значно більші зміни, ніж поправка на введення додаткових замісників.

Таким чином, за даними УФ-спектра в досліджуваній речовині вдається надійно встановити наявність полієнової системи і орієнтовно визначити число подвійних зв'язків, що знаходяться в спряженні.

Карбонільна група. Для УФ-спектрів насичених альдегідів і кетонів характерна смуга $\lambda_{\text{макс}}$ 275-290 нм, що відповідає $n \rightarrow \pi^*$ -переходу. Перехід є забороненим по симетрії, тому максимум дуже слабкий (ϵ 15-20). Для ациклічних альдегідів ($\lambda_{\text{макс}}$ (в гексані) 290 нм) і ациклічних кетонів ($\lambda_{\text{макс}}$ (в гексані) 279 нм) характер заміщення практично не позначається на положенні смуги. Для циклічних кетонів положення максимуму в значній мірі залежить від розміру циклу ($\lambda_{\text{макс}}$, в гексані):

циклобутанон 280 нм;

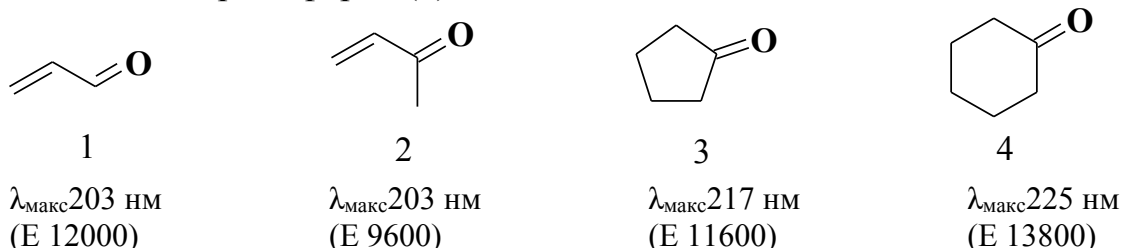
циклопентанон 300 нм;

циклогексанон, циклогептанон 292 нм.

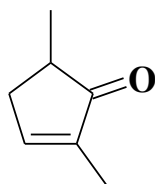
Для альдегідів і кетонів на положення смуги поглинання впливає природа розчинника. У полярних розчинниках і особливо в розчинниках, здатних утворювати з карбонільною групою водневий зв'язок, спостерігається гіпсохромне зміщення максимуму поглинання, так як водневий зв'язок знижує енергетичний рівень n -орбіталі. Середні поправки для визначення положення $\lambda_{\text{макс}}$ при використанні різних розчинників складають (в нм): етанол (0), вода (-7), вуглеводні (+11), діоксан (+5). У кислому середовищі смуга поглинання в УФ-спектрах альдегідів і кетонів повністю зникає, так як неподілена пара атома Оксигену приєднує протон. Це переконливо доводить, що дана смуга відноситься саме до $n \rightarrow \pi^*$ - переходів.

Внаслідок виключно малих значень ϵ для насичених альдегідів і кетонів виникають певні труднощі при ідентифікації карбонільної групи в досліджуваних речовинах і в проведенні кількісного аналізу цих сполук методом УФ-спектроскопії.

В УФ-спектрах α , β -ненасичених альдегідів і кетонів спостерігається інтенсивна смуга переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ і слабка смуга забороненого переходу $n \rightarrow \pi^*$ карбонільної групи. У порівнянні зі спектрами насичених альдегідів і кетонів остання смуга сильно зміщена в довгохвильову область. Введення кожного наступного алкільного заступника до подвійного зв'язку α , β -ненасиченого альдегіду або кетону як в α -, так і в β -положення викликає батохромний зсув максимуму поглинання основного ($n \rightarrow \pi^*$) переходу на ≈ 10 нм. Це дає можливість в найпростіших випадках розрахувати положення основної смуги, враховуючи дані для основних хромофорів (1) - (4):



Приклад 8. Обчисліть $\lambda_{\text{макс}}$ для 2,5-диметилциклопент-2-ен-1-ону



Розв'язок. Відповідний хромофор – циклопентан-1-он (3): $\lambda_{\text{макс}}$ 217 нм. Для кетона: $\lambda_{\text{макс}} = 217 + 10 = 227$ нм (знайдено: 227 нм).

Це правило витримується досить чітко тільки для *транс*-конфігурації ненасичених систем; для УФ-спектрів *цис*-систем можливі суттєві відхилення. Для ациклічних кетонів слід враховувати можливість некопланарності кратних зв'язків, що також позначається на УФ-спектрі.

Інші замісники при подвійному зв'язку α , β -ненасичених альдегідів і кетонів можуть викликати значний батохромний зсув максимуму поглинання смуги $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу; в середньому значення таких зміщень складають (в нм):

32 (CH = C), 32 (OCH₃), 10 (CH₃) і 6 (CH₃COO).

УФ-спектри α , β -ненасичених кетонів настільки ж чутливі до зміни розчинника, як і спектри насичених кетонів. Характер зсуву смуги переходу $n \rightarrow \pi^*$ однаковий з описаним вище для насичених карбонільних сполук. Смуга переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ в більш полярному розчиннику зміщується в бік більш довгих хвиль (до 10 нм) внаслідок того, що в полярному розчиннику більшою мірою проявляється поділ зарядів і, відповідно, полегшується перехід π -електронів в збуджений стан. Таким чином, з ростом полярності розчинника дві смуги поглинання α , β -ненасичених альдегідів і кетонів зміщуються в різні боки - відбувається їх зближення. Прикладом можуть служити УФ-спектри 4-метилпент-3-ен-2-ону (окису мезитилу), отримані в різних розчинниках:



$\lambda_{\text{макс}}$ (в етанолі) 233 нм (ϵ 10600), 310 нм (ϵ 52);

$\lambda_{\text{макс}}$ (в ізооктані) 231 нм (ϵ 11900), 321 нм (ϵ 38).

Таким чином, наявність угруповання α , β -ненасиченого альдегіду або кетону відносно легко визначається за даними УФ-спектра сполуки, при цьому певні припущення можуть бути висловлені про наявність замісників при подвійному зв'язку.

1.5. α, β -Ненасичені карбонові кислоти.

У власне карбонових кислотах смуга $n \rightarrow \pi^*$ переходу карбонільної групи, володіє малою інтенсивністю і розташована в області ≈ 200 нм, що практично непридатна для ідентифікації; наприклад, для оцтової кислоти:

CH₃COOH $\lambda_{\text{макс}}$ (в ізооктані) 204 нм (ϵ 60).

В УФ спектрах α , β -ненасичених кислот проявляється інтенсивний максимум $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу практично в тій самій області; наприклад, для акрилової кислоти:

CH₂=CH-COOH $\lambda_{\text{макс}}$ (в ізооктані) 200 нм (ϵ 10 000)

Введення алкільної групи в α -положення призводить до батохромного зсуву максимуму на ≈ 10 нм, заміщення в β -положенні - на ≈ 5 нм; наявність п'яти-і шестичленних кілець рівнозначно двом алкільним замісникам. На цій підставі, приймаючи за вихідні дані (основний хромофор) спектр акрилової кислоти, можна з достатнім ступенем точності обчислити УФ-спектри найпростіших α , β -ненасичених кислот. Слід відзначити, що УФ-спектри цих сполук в значно меншій мірі, ніж спектри відповідних альдегідів і кетонів, залежать від геометрії молекули і природи розчинника. УФ-спектри естерів, амідів, хлорангідридів і ангідридів α, β -ненасичених карбонових кислот практично не відрізняються від спектрів насичених аліфатичних кислот.

Таким чином, за даними УФ-спектра може бути досить надійно встановлена приналежність досліджуваної речовини до α,β -ненасичених карбонових кислот (або їх похідних) і зроблені певні припущення про характер заміщення при подвійному зв'язку.

1.6. Нітрогрупа.

В УФ-спектрах нітросполук спостерігається інтенсивна смуга поглинання, відповідальна переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ в області, близької до нижньої межі вимірювань ($\lambda_{\text{макс}}$ 200 нм, ϵ 5000), і малоінтенсивна смуга забороненого $n \rightarrow \pi^*$ -переходу при 276-280 нм (ϵ 15-35). Характер замісника практично не впливає на положення смуги. Зі збільшенням полярності розчинника смуга переходу $n \rightarrow \pi^*$ зміщується в короткохвильову область, як у випадку УФ-спектрів карбонільних сполук. Поправка, що враховує вплив застосовуваного розчинника, становить (в нм): вуглеводні (0), діоксан (-5), етанол (-5), вода (-7). Таким чином, УФ-спектри нітросполук мало інформативні.

1.7. Ароматичні системи.

У порівнянні зі спектрами спряжених дієнів і полієнів УФ-спектри ароматичних сполук мають більш складний і тому суто специфічний характер. УФ-спектр незаміщеного бензену [$\lambda_{\text{макс}}$ 200 нм (ϵ 8000), 255 нм (ϵ 200)] представлений на рис. 1.3. Найбільш інтенсивна смуга поглинання, відповідна єдиному дозволеному $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу, знаходиться в області, незручної для вимірювань ($\lambda_{\text{макс}}$ 180 нм). Але для ряду заміщених бензенів і багатоядерних ароматичних сполук ця смуга потрапляє в реєструєму частину спектра; наприклад, в спектрі

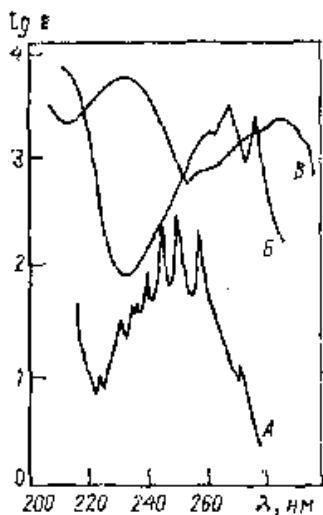


Рис. 1.3. УФ-спектри бензену (А), фенолу (Б), аніліну (В).

біфенілу ця смуга є основною [$\lambda_{\text{макс}}$ (в етанолі) 201 нм (ϵ 46 500), 247 нм (ϵ 17 000)].

Характерною особливістю спектру бензену є тонка структура довгохвильової смуги. У шкалі довжин хвиль відстань між максимумами становить 5-6 нм, а в шкалі хвильових чисел 900 см^{-1} , що відповідає частоті коливання бензольного ядра. В тій чи іншій мірі ця особливість зберігається в спектрах всіх похідних бензену, включаючи бі- і поліядерні. Цей найбільш характерний для ароматичних сполук максимум поглинання відносно мало інтенсивний, оскільки відповідний електронний перехід є забороненим внаслідок втрати симетрії шостого порядку. Ступінь вираженості тонкої структури цієї смуги залежить від характеру розчинника: в полярних розчинниках вона менш виражена, ніж в неполярних.

Введення в бензольне ядро замісників призводить до батохромного зсуву максимуму поглинання. Для замісників, які виявляють в основному індуктивний ефект, цей зсув менш значний (алкіл +6 нм, галоген +9 нм), ніж для замісників, що мають неподільну пару електронів, що взаємодіє з бензольним ядром (ОН і ОСН₃ + 15 нм, NH₂ + 25 нм). Чим більше батохромний зсув довгохвильової смуги

бензольного ядра, тим, як правило, менш виражена її тонка структура. За наявності в бензольному ядрі кількох замісників, особливо різного типу, положення максимуму поглинання в УФ-спектрі практично не піддається прогнозу, але в будь-якому випадку зберігається контур довгохвильової смуги.

Своєрідний характер носять УФ-спектри похідних бензену, в яких ароматичний хромофор знаходиться в спряженні з іншим хромофором. В цьому випадку спектр містить три максимуми (два від ароматичного ядра і один від іншого хромофора), причому всі вони зміщені в довгохвильову область і їх інтенсивність вище, ніж для бензену. Так, для стирену (вінілбензену) [$\lambda_{\text{макс}}$ (в етанолі) 214 нм (ϵ 140000), 244 нм (ϵ 12 000), 282 нм (ϵ 450)] перший з максимумів належить $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходить подвійного зв'язку. В спектрах ацетофенону (метилфенілкетону) [$\lambda_{\text{макс}}$ (в етанолі) 238 нм (ϵ 13000), 278 нм (ϵ 1000), 320 нм (ϵ 40)] і бензальдегіду [$\lambda_{\text{макс}}$ (в етанолі) 241 нм (ϵ 13800), 279 нм (ϵ 1120), 300 нм (ϵ 30)] довгохвильовий максимум відповідає $n \rightarrow \pi^*$ -переходу карбонільної групи. Подібний вид має УФ-спектр нітробензену: $\lambda_{\text{макс}}$ (в етанолі) 250 нм (ϵ 8900), 275 нм (ϵ 1000), 340 нм (ϵ 120).

Кожне додаткове конденсоване ядро зміщує специфічні для ароматичних сполук максимум поглинання в довгохвильову область і підвищує його інтенсивність. Основна смуга $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу потрапляє при цьому в зручну для вимірювання область. Прикладом можуть служити УФ-спектри нафталену [$\lambda_{\text{макс}}$ (в етанолі) 221 нм (ϵ 117000), 275 нм (ϵ 10000), 297 нм (ϵ 650)] і антрацену [$\lambda_{\text{макс}}$ (в етанолі) 251 нм (ϵ 200 000), 365 нм (ϵ 7500)].

Таким чином, наявність в молекулі досліджуваної сполуки бензольного ядра може бути досить надійно встановлено за даними УФ-спектра.

Ароматичні гетероциклічні системи. Подібно бензену, ароматичні гетероциклічні системи з п'ятичленним кільцем в УФ-спектрі мають дві смуги: інтенсивну в короткохвильовій області і малоінтенсивну - в довгохвильовій; такий же вигляд має УФ-спектр піридину. Однак при більш високій, порівняно зі спектром бензолу, інтенсивності довгохвильової смуги її тонка структура практично зникає. Перехід $n \rightarrow \pi^*$ в спектрах п'ятичленних гетероциклів практично не проявляється, тому що неподілені пари електронів гетероатома беруть участь в утворенні ароматичного секстету електронів. В УФ-спектрі піридину довгохвильову смугу відносять до $n \rightarrow \pi^*$ -переходу.

УФ-спектри основних гетероциклічних сполук представлені нижче:

$\lambda_{\text{макс}}$ нм (в гексані):

фуран 200 (ϵ 10000), 252 (ϵ 1); тіофен 235 (ϵ 4500); пірол 210 (ϵ 15000), 350 (ϵ 300); піридин 195 (ϵ 7500), 250 (ϵ 2000).

Зміна положення максимумів при заміщенні близька до бензену. Таким чином, УФ-спектри ароматичних гетероциклічних сполук близькі за характером до спектру бензену.

Можливості методу:

- доказ наявності в досліджуваній речовині груп-хромофорів - спряжених дієнової, полієнової і ароматичної систем, а також карбонільної групи або їх відсутність;

- в найпростіших випадках можливість встановлення типу хромофора, довжини ланцюга сполуки, числа алкільних груп при хромофорі;
- кількісний аналіз, включаючи реєстрацію зміни концентрацій розчинів у часі.

Обмеження методу:

- обмеженість рамок застосування, так як багато типів органічних сполук не мають максимуму поглинання в досліджуваній області;
- порівняно малі можливості при вирішенні структурно-аналітичних завдань;
- в ряді випадків сильний вплив природи розчинника на характер спектру і можливість відхилень від закону Бугера - Ламберта - Бера;
- фотохімічна ізомеризація речовин в процесі роботи (наприклад, *цис-транс*-ізомеризація в дієнових і полієнових системах).

Таблиця 1.2.

УФ-спектри основних класів органічних сполук в області 200 – 800 нм

Число максимумів	Характер максимумів нм (ε)		Висновок про структуру
0	-	-	Відсутність хромоформних груп (спряжених систем з кратних зв'язків, а також ароматичних систем і груп С=О и NO ₂)
1	200- 225 (10 000-15 000)	-	α,β-Ненасичена карбонова кислота або її похідні
	215-235 (10 000-20 000)	-	Ациклічний дієн або циклічний дієн з закріпленою трансойдною конфігурацією подвійних зв'язків
	240-270 (3 000-8 000)	-	Цисоїдний дієн
	275-290 (15-25)	-	Насичений альдегід або кетон
	270-370 (50 000-150 000)*	-	Полієн з 3-6 спряженими подвійними зв'язками
2	400-470 (150 000-180 000)**	-	Полієн з 7-12 спряженими подвійними зв'язками
	200-230 (7 000-9 000)	260-280 (200-300)	Одноядерне похідне бензола
	200 (500)	276-280 (20)	α,β-Ненасичений альдегід або кетон
	200-230 (12 000-20 000)	320-340 (20-40)	Нітросполуки
3	***	***	Ароматичне ядро, спряжене з додатковим хромофором, або багатоядерна ароматична сполука

* Починається тонка структура смуги.

** Смуга має тонку структуру.

*** Положення максимумів коливається в широких межах в залежності від типу системи; загальним показником є наявність трьох максимумів

РОЗДІЛ II. ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЯ

2.1. 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 дозволяло уникнути зсуву показів у часі. Останнє призвело до створення двопробних 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 граткові коливання кристалів, а також, дозволяли більш точно інтерпретувати 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.

2.1. 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: О–Н, N–Н, С–Н, S–Н.
2. $2500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Область валентних коливань кратних зв'язків: С=C, С=O, С=N, С≡C, С≡N.
3. $1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$. Область валентних коливань простих зв'язків: С–С, С–N, С–O і деформаційних коливань простих зв'язків: С–Н, О–Н, N–Н. 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. 2.1).

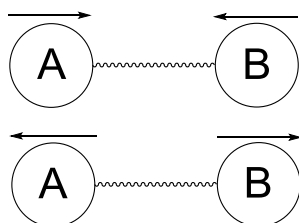
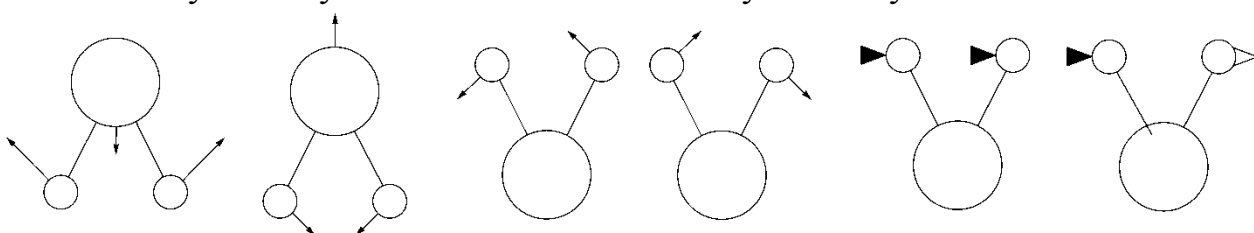


Рис. 2.1. Механічні моделі двоатомної молекули (рис. 1 а, б).

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. 2.2). 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.



a *б* *в* *г*

Рис. 2.2. 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. 2.3).

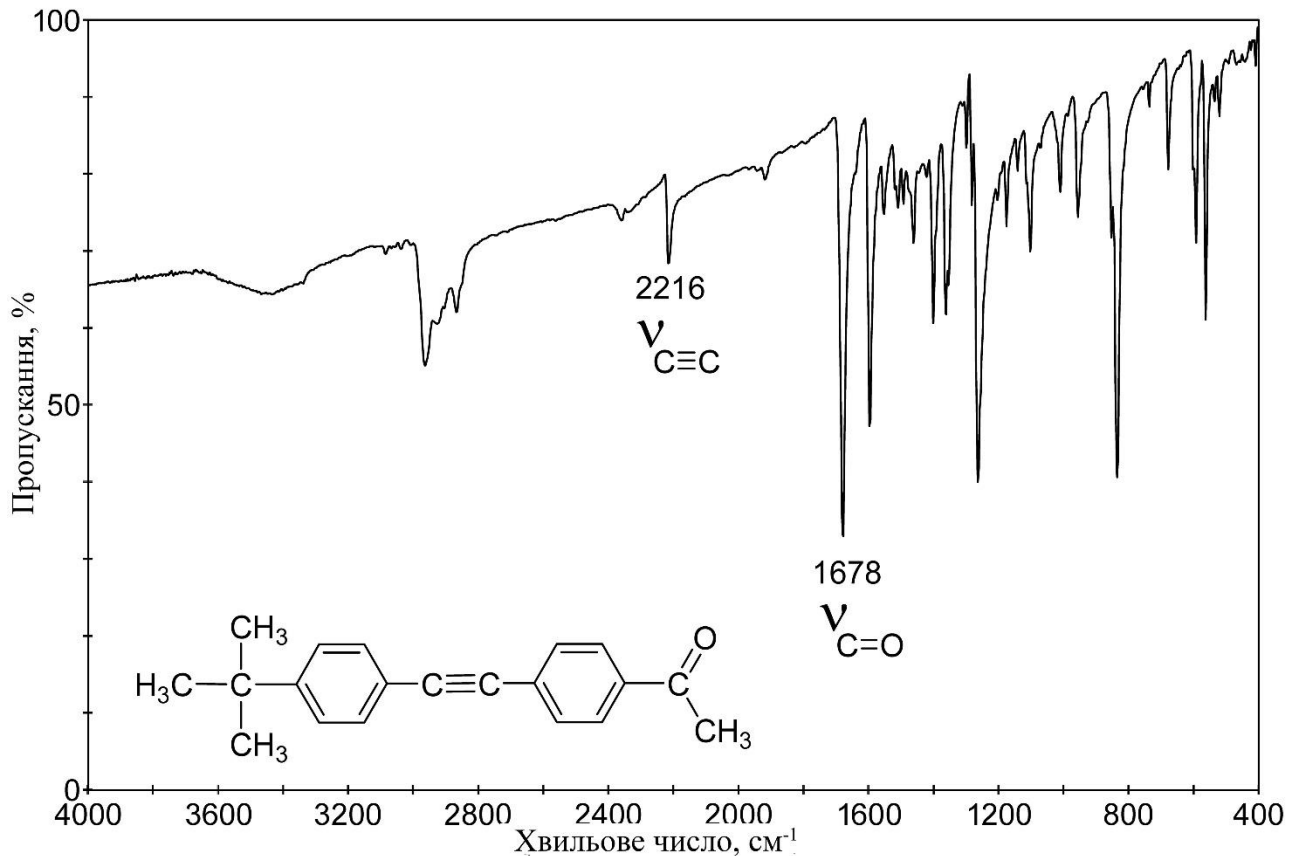


Рис. 2.3. Приклади ІЧ-спектру

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.

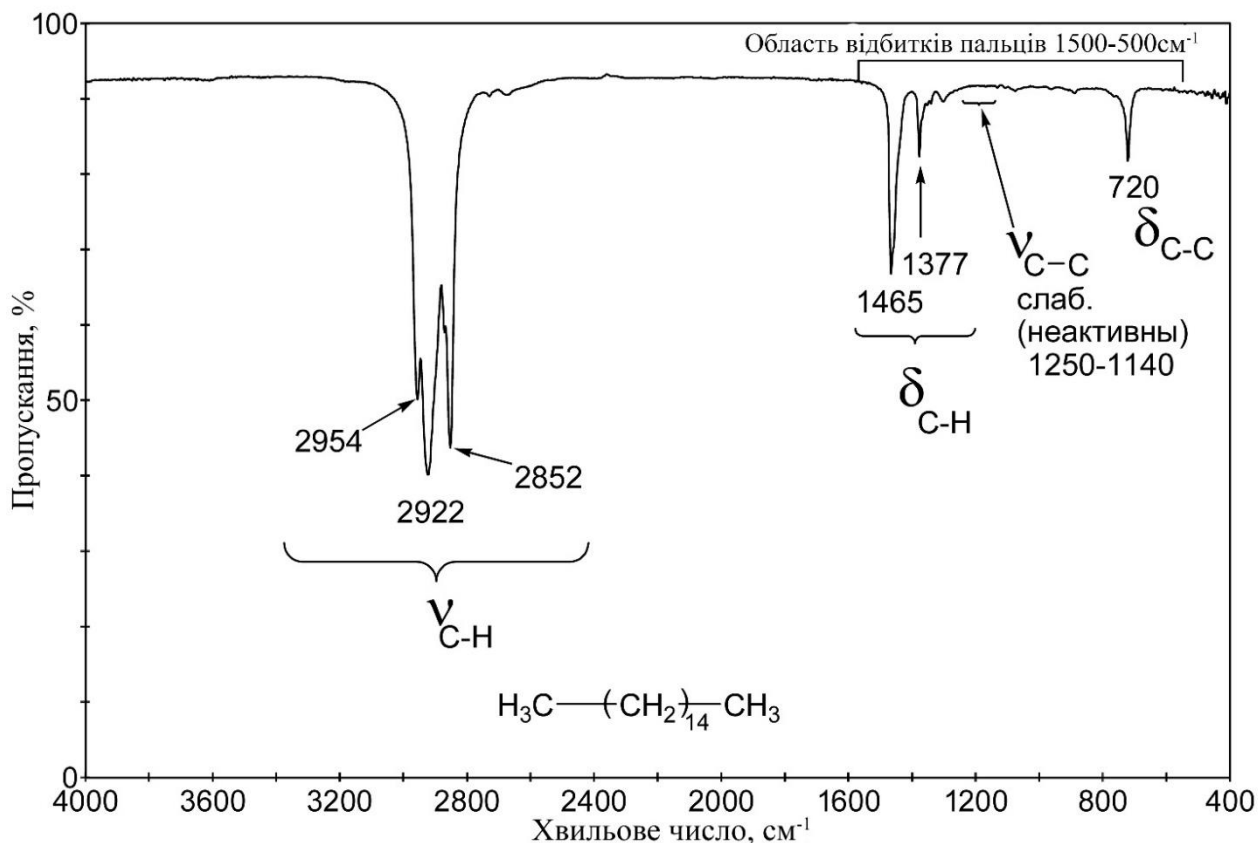


Рис. 2.4. Інфрачервоний спектр органічної речовини.

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 виливу всієї молекули (кожна група атомів має свою індивідуальну частоту поглинання). Серед них можна відмітити С–Н, О–Н, N–H, C=O, C=C, C≡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. 2.4).

"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. 2.5).

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.

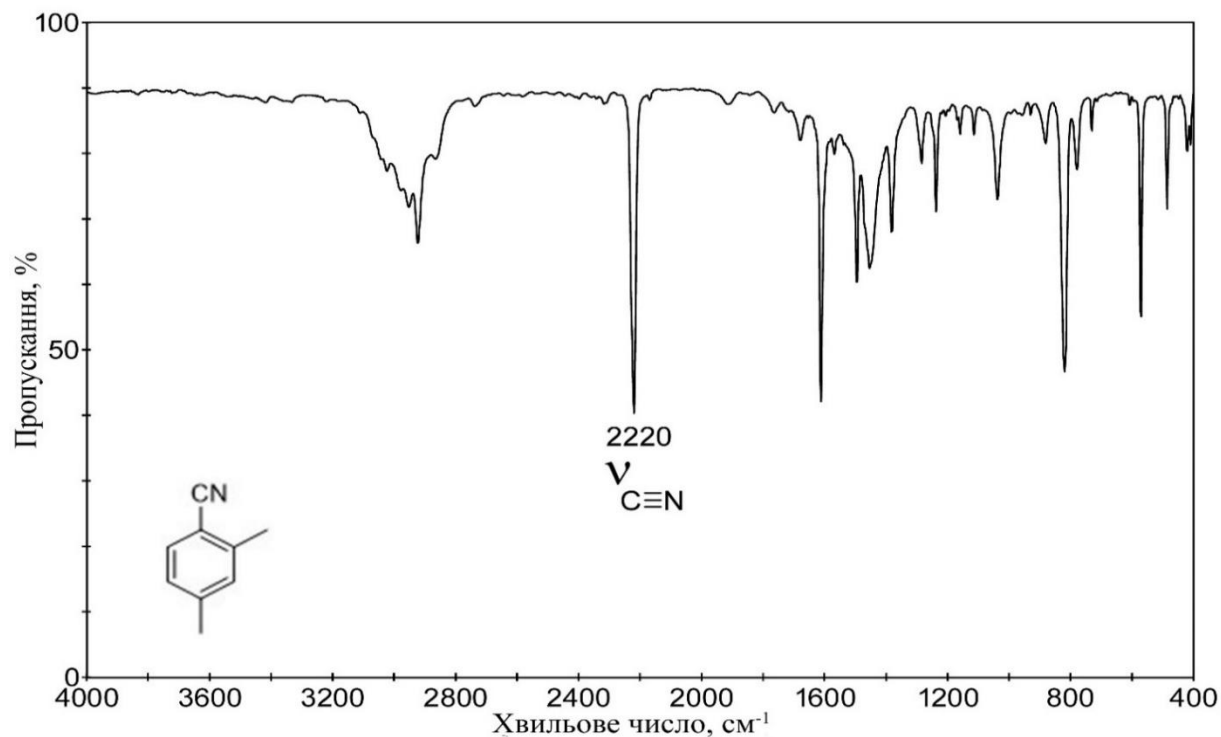


Рис. 2.5. Основні характеристичні смуги поглинання, см^{-1}

2.2. Інструментальне обладнання

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

2.2.1. Диспергуючі спектрометри

Як диспергуючий пристрій використовують призми із матеріалу, дисперсія якого відповідає певному ІЧ-діапазону і дифракційні ґратки. Зазвичай для середнього ІЧ-діапазону ($400-5000 \text{ см}^{-1}$) застосовують призми з монокристалів KBr , NaCl і LiF . Останнім часом призми знаходять незначне застосування і практично витіснені дифракційними ґратками. Принципова схема двопроменевого скануючого ІЧ-спектрометра наведена на (рис.2.6).

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

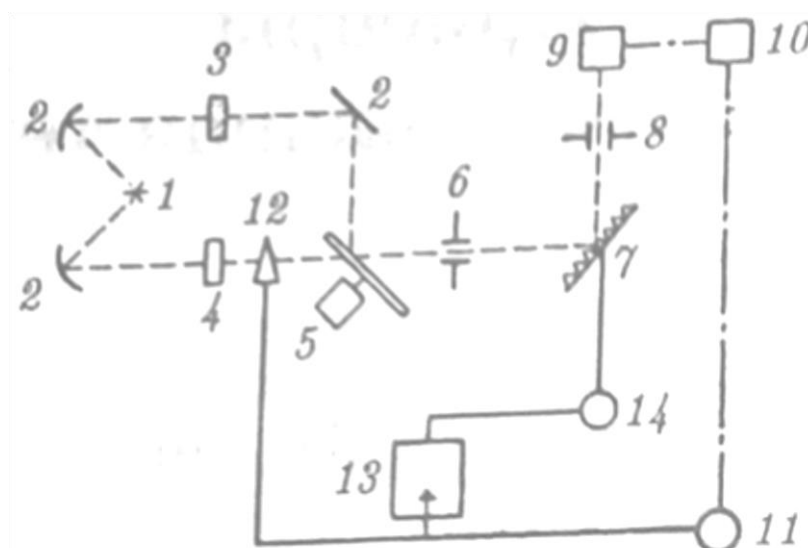


Рис. 2.6. Блок-схема двопробового скануючого ІЧ-спектрометра: 1 – джерело ІЧ-випромінювання; 2 – система дзеркал; 3 – робочий пучок і зразок; 4 – пучок порівняння і компенсатор фону; 5 – переривник-модулятор; 6 – вхідна щілина монохроматора; 7 – диспергуючий елемент (дифракційна решітка або призма з 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).

2.2.2. Монохроматори

Важливою частиною скануючих спектрометрів є монохроматор. Як диспергуючий пристрій в ньому є призма з прозорих в ІЧ-області матеріалів (табл. 2.1) 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 2.1

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 визнача- ється ступенем чистоти матеріалу
20	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ поліетилен	20–200	1,52	дуже м'який, смуга погли- нання 720 см^{-1}
21	C (алмаз, тип II)	0,7–1000		надміцний, іс- нують смуги поглинання

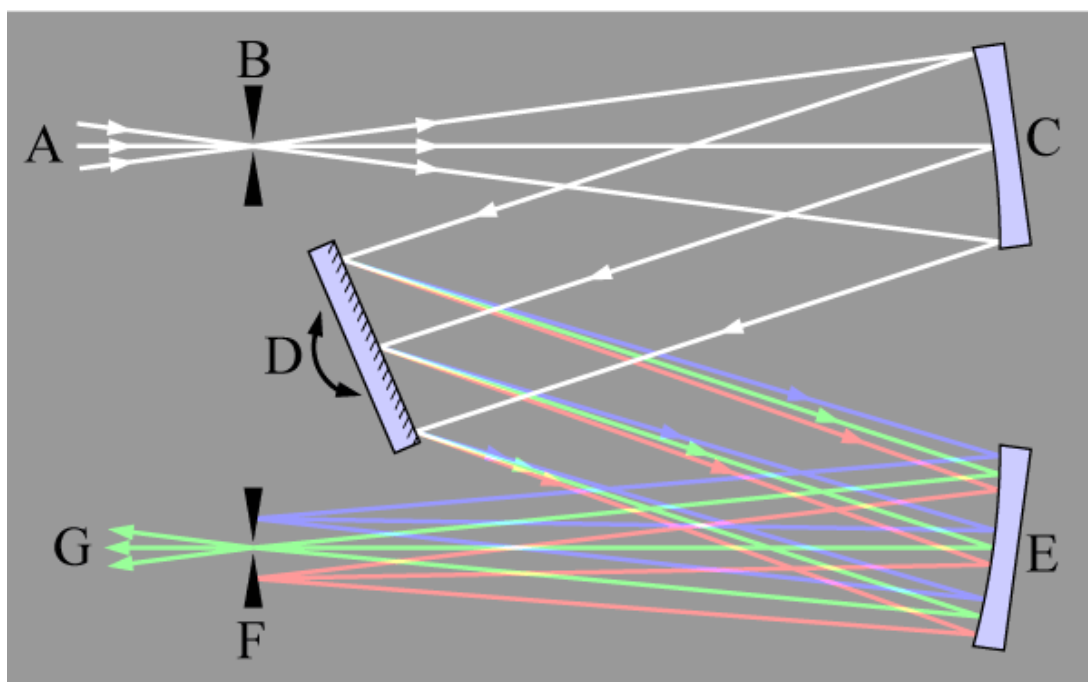


Рис. 2.7. Схема та принцип дії монохроматора

Випромінювання від джерела А проходить через вхідну щілину В, яка знаходиться у фокусі коліматорного об'єктива 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'єктива Е. Вихідна щілинка 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 B і диспергуючою здатністю (дисперсією) ґратки; ділянка спектру диспергуючого пучка, сфокусована дзеркалом E на щілину F, визначається кутом повороту дифракційної ґратки D; обертання дифракційної ґратки D приводить до розгортки (сканування) 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 вимірній довжині хвилі.

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

Чим вужча 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.

2.2.3. 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 рухомим 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. Посилений сигнал надходить на вхід комп'ютера, який здійснює Фур'є-перетворення інтерферограми і одержується спектр поглинання досліджуваного зразка.

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.

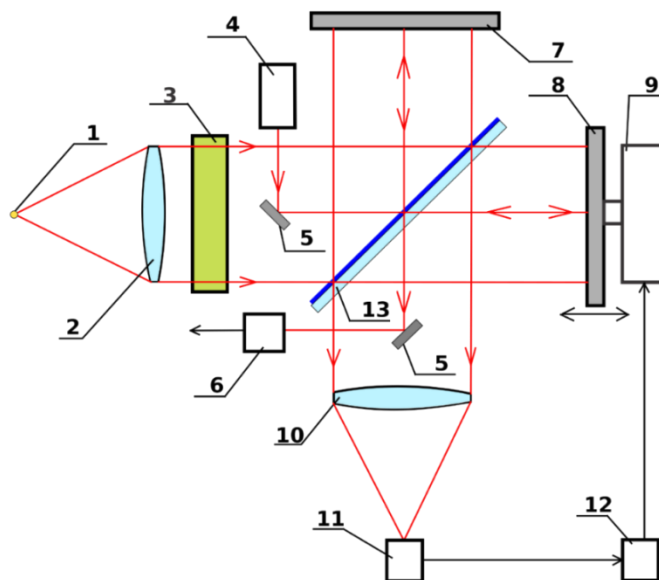


Рис. 2.8. Схема оптичного Фур'є-спектрометра (інтерферометр Майкельсона, в якому одне із дзеркал є рухомим, що дозволяє варіювати різницю ходу променів. Зміщення дзеркала відбувається за допомогою механічного приводу, який контролюється ПК:) 1 – Джерело білого світла чи досліджуване джерело; 2 – Лінза коліатора; 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.

На (рис. 2.8) 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, видозміненій 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 ПЧ-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:

– вигреш 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 роздільную 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.

2.3. 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 бромиду KBr або натрій хлориду NaCl – матеріалів, які не поглинають ІЧ-випромінювання в досліджуваному діапазоні. ІЧ-спектри реєструють як залежність пропускання ІЧ-випромінювання (%) від хвильового числа $\nu = 1/\lambda$ (см^{-1}). Тому максимума піків поглинання, ІЧ-випромінювання напрямлені до низу.

Інфрачервоні спектри для структурного аналізу переважно знімають в інтервалі частот між $\nu = 4000\text{--}667$ см^{-1} (діапазоні довжин хвиль $\lambda = 2,5\text{--}15$ мкм), але довгохвильовий кінець спектру, у випадку необхідності, може бути продовжений до $\nu = 400$ см^{-1} ($\lambda = 25$ мкм) на приладах, укомплектованих призмиами із калій бромиду, і, навіть, до $\nu = 200$ см^{-1} ($\lambda = 50$ мкм) на спектрофотометрах, які укомплектовані призмиами із цезій бромиду 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 гідрохлоридів 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 $\nu = 625\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ загальноприйняте використання CCl_4 або C_2Cl_4 при $1330\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ і CS_2 за $\nu=625\text{-}1333 \text{ см}^{-1}$. 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 $\nu=1000\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ та *n*-гептан у ділянці $\nu=250\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$.

Іншими розчинниками, що застосовуються в більш обмежених спектральних ділянках, NCCl_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 $\nu=263\text{-}625 \text{ см}^{-1}$ 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 віконець 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 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 $\nu=833\text{-}1538 \text{ см}^{-1}$. 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, додаваючи 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 г/10 см³ у кюветі товщиною 0,1 мм в інтервалі $\nu = 625-4000$ см⁻¹. Такі сильно поглинаючі речовини, як флуор і силіційорганічні сполуки, розводять до 0,2 г/10 см³ для одержання спектру в ділянці $\nu = 625-1333$ см⁻¹. Вищі концентрації і товщини кювети придатні у разі необхідності отримати ІЧ-спектри в ділянці нижче $\nu=600$ 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 мм) не тільки важко виготовляти, але й заповнювати і спорожнювати, в той час як кювети товщиною 0,2 мм можуть приводити до дуже великого поглинання розчинника (зручним компромісом виявляється кювети товщиною 0,1 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 «втирається» 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 порошоків, 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 карбиду кремнія, нагріті до $950\text{ }^\circ\text{C}$ дають ІЧ-випромінювання в діапазоні $5000 - 400\text{ см}^{-1}$.

2.4. 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 спектроскопії 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 досліджуванних 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 коливання 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 враховувати, що кювети для ІЧ-спектроскопії, які виготовлені з KBr і NaCl , чутливі до дії вологи і, з часом, виходять з ладу (рис. 2.9).

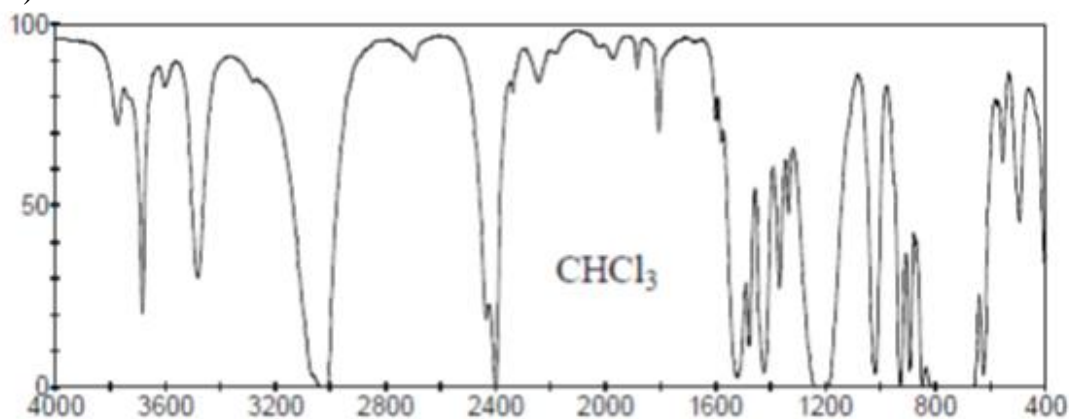
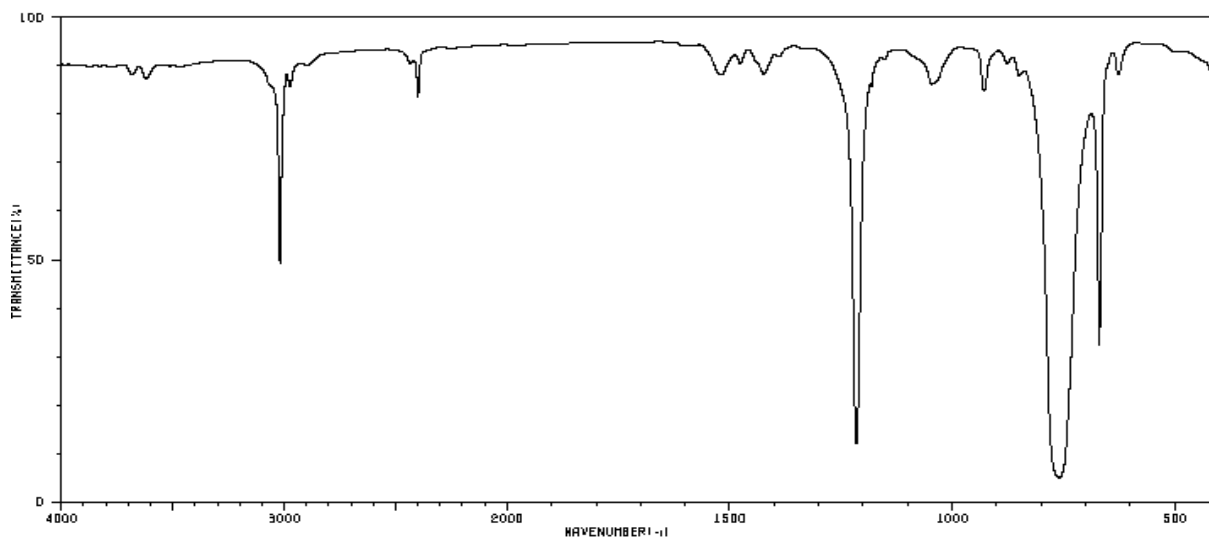
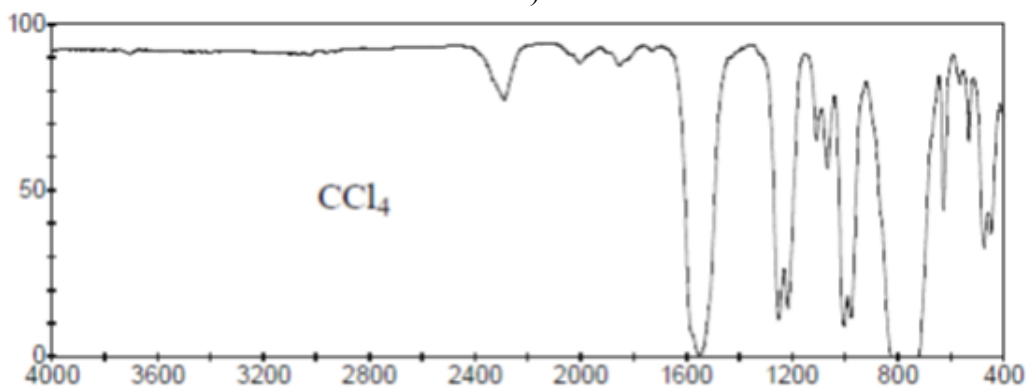


Рис. 8. Хвильове число. 1см

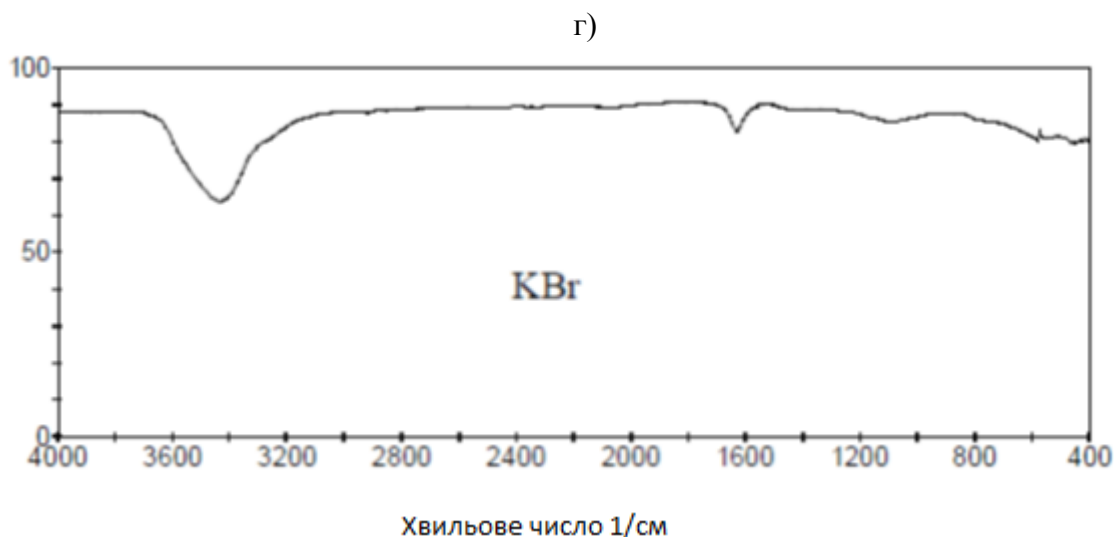
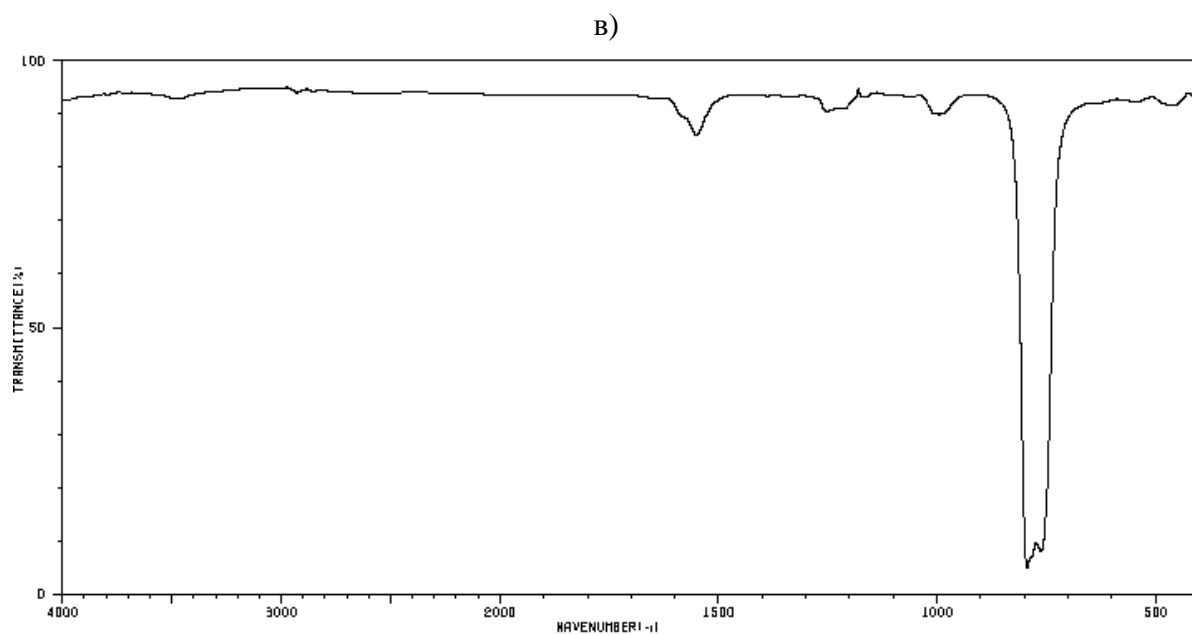
а)



б)



Хвильове число $1/\text{см}$



д)

Рис. 2.9. ІЧ-спектри CHCl_3 (а, б), CCl_4 (в, г), які зареєстровані в кюветі товщиною 1мм, та ІЧ-спектр таблетки KBr (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 =CH_2 , =C-H частота дорівнює $3060 - 3095 \text{ см}^{-1}$, при наявності радикала =CH-R $3010 - 3040 \text{ см}^{-1}$, а при наявності C=C – від 1640 до 1680 см^{-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.

Смуги позаплощинних деформаційних коливань $1000 - 650 \text{ см}^{-1}$ є характеристичними і інтенсивними.

В ІЧ-спектрі алкінів наявність потрійного зв'язку ідентифікується за появою смуги поглинання від 3200 до 3300 см^{-1} і від 2100 до 2300 см^{-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. 2.10, 2.11).

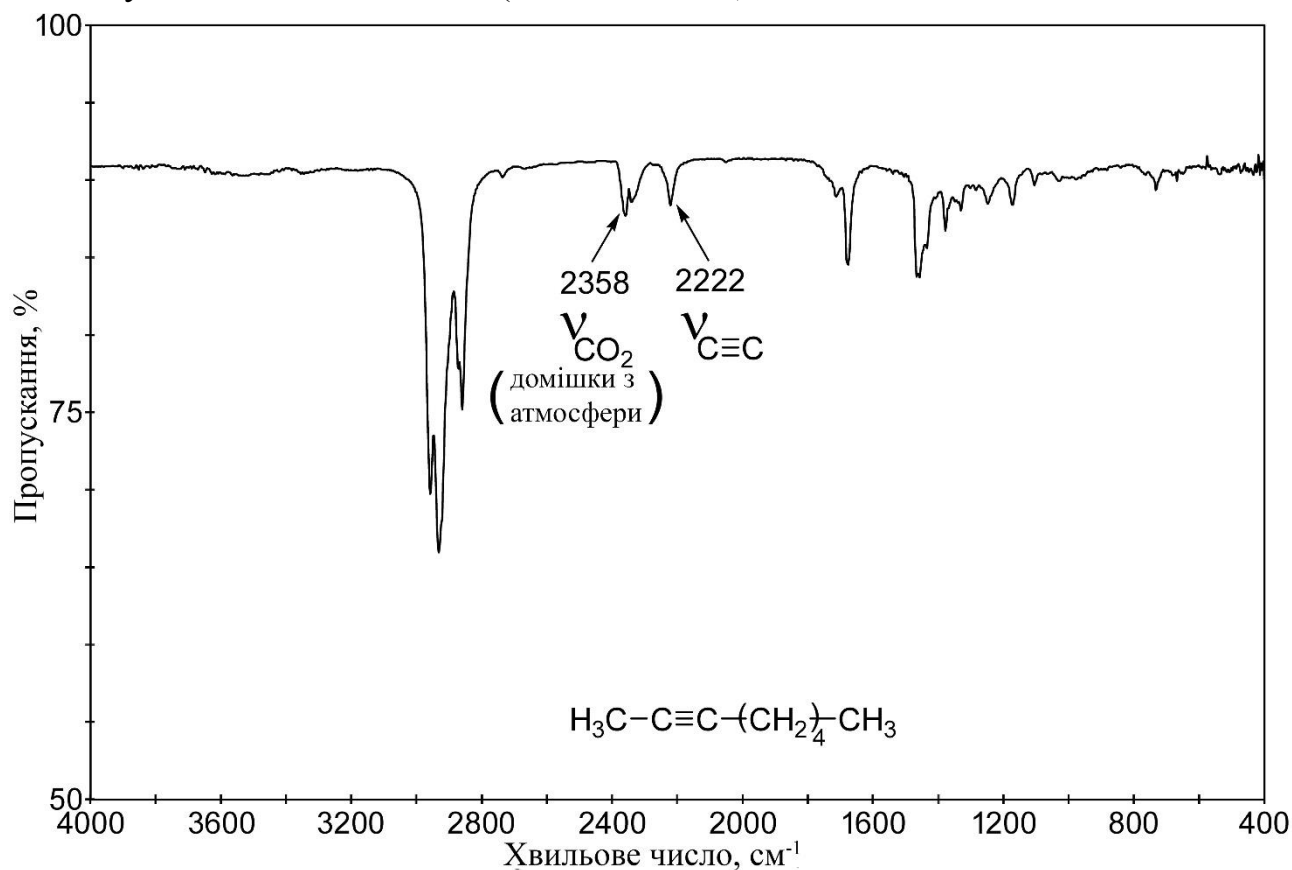


Рис. 2.10. ІЧ-спектри потрійного зв'язку в дизаміщених алкінах

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 см^{-1} . Коливанням С–С зв'язків ароматичного кільця відповідають чотири смуги поглинання $1600, 1580, 1500, 1450 \text{ см}^{-1}$. Характеристична смуга на 1580 см^{-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 см^{-1} . Це найбільш інтенсивні смуги поглинання. За кількістю і положенням смуг в цій області можна визначити тип заміщення бензольного кільця (Рис. 2.12).

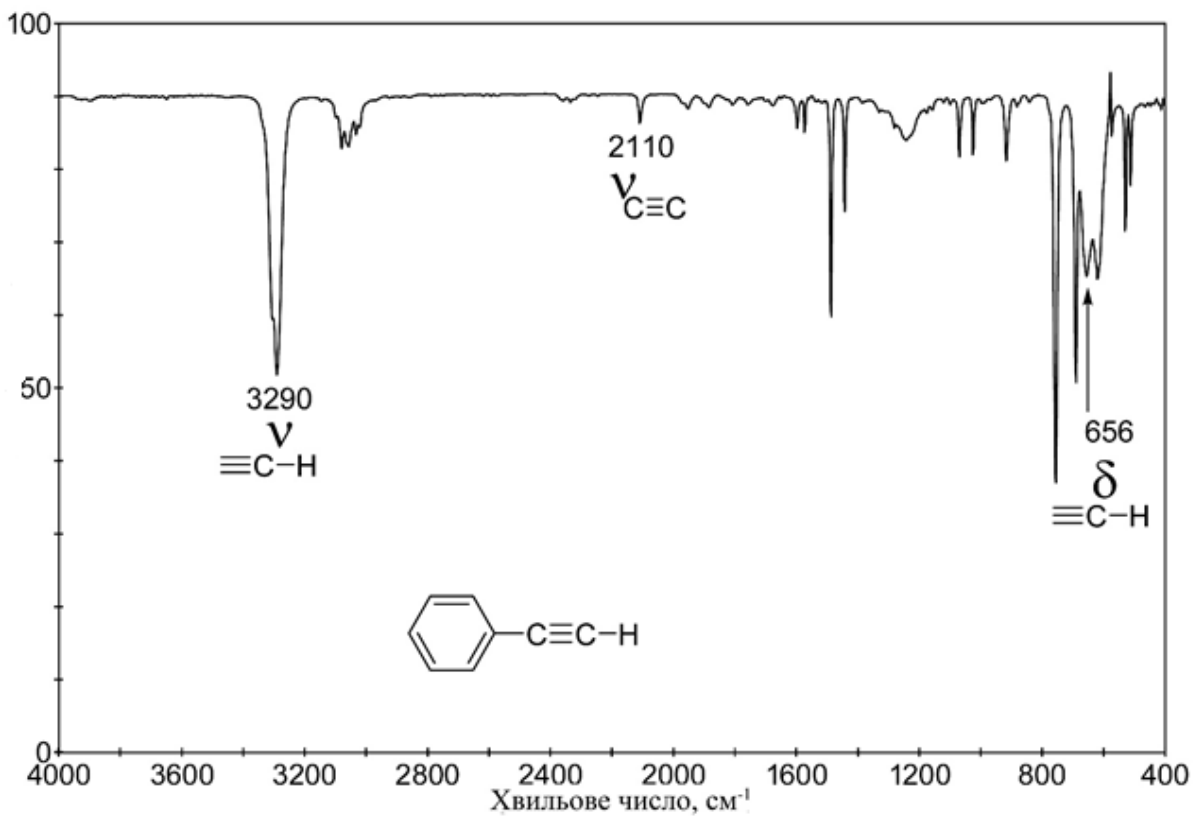


Рис. 2.11. ІЧ-спектри потрійного зв'язку при кінцевому розташуванні

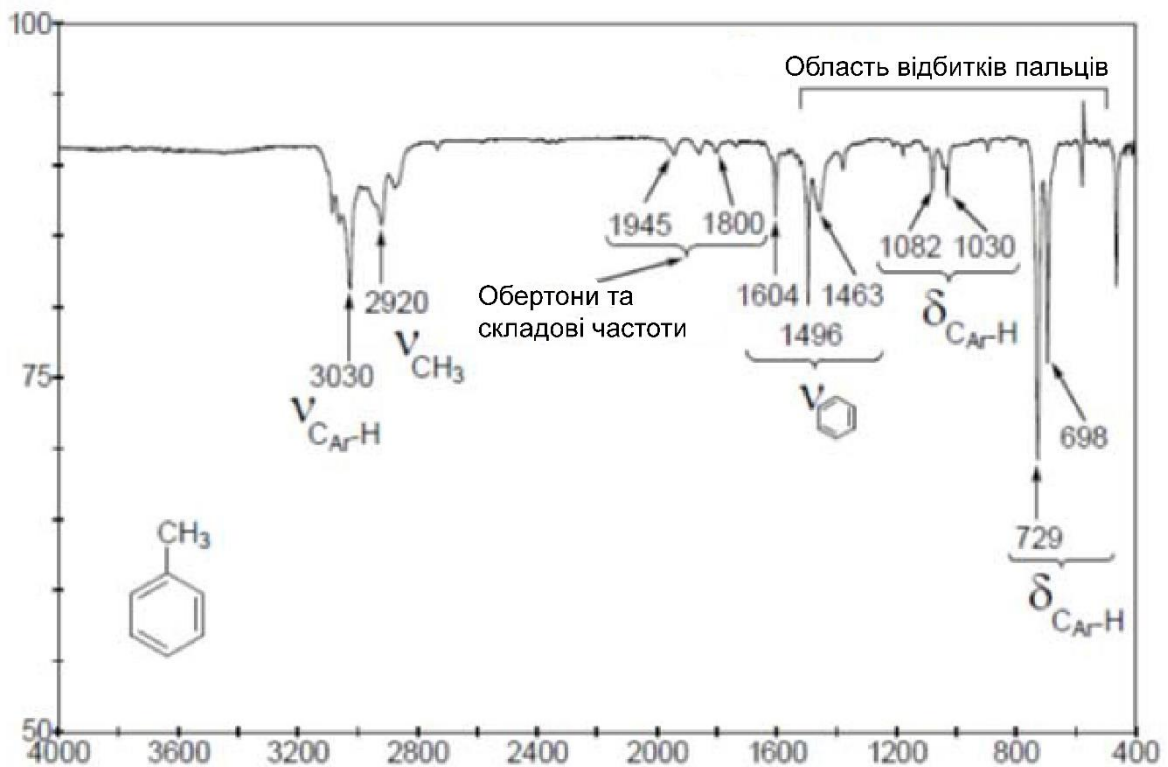


Рис. 2.12. ІЧ-спектри ароматичних сполук

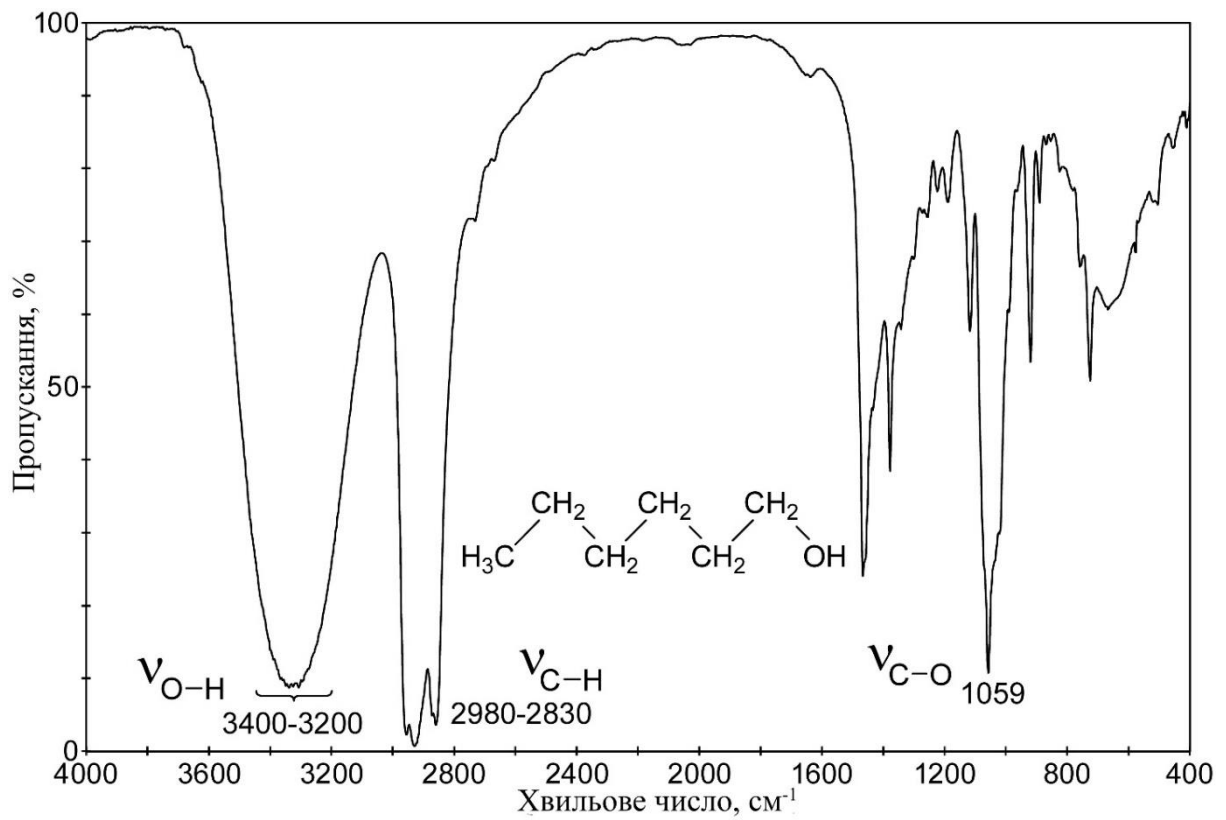


Рис. 2.13. ІЧ-спектр аліфатичного спирту

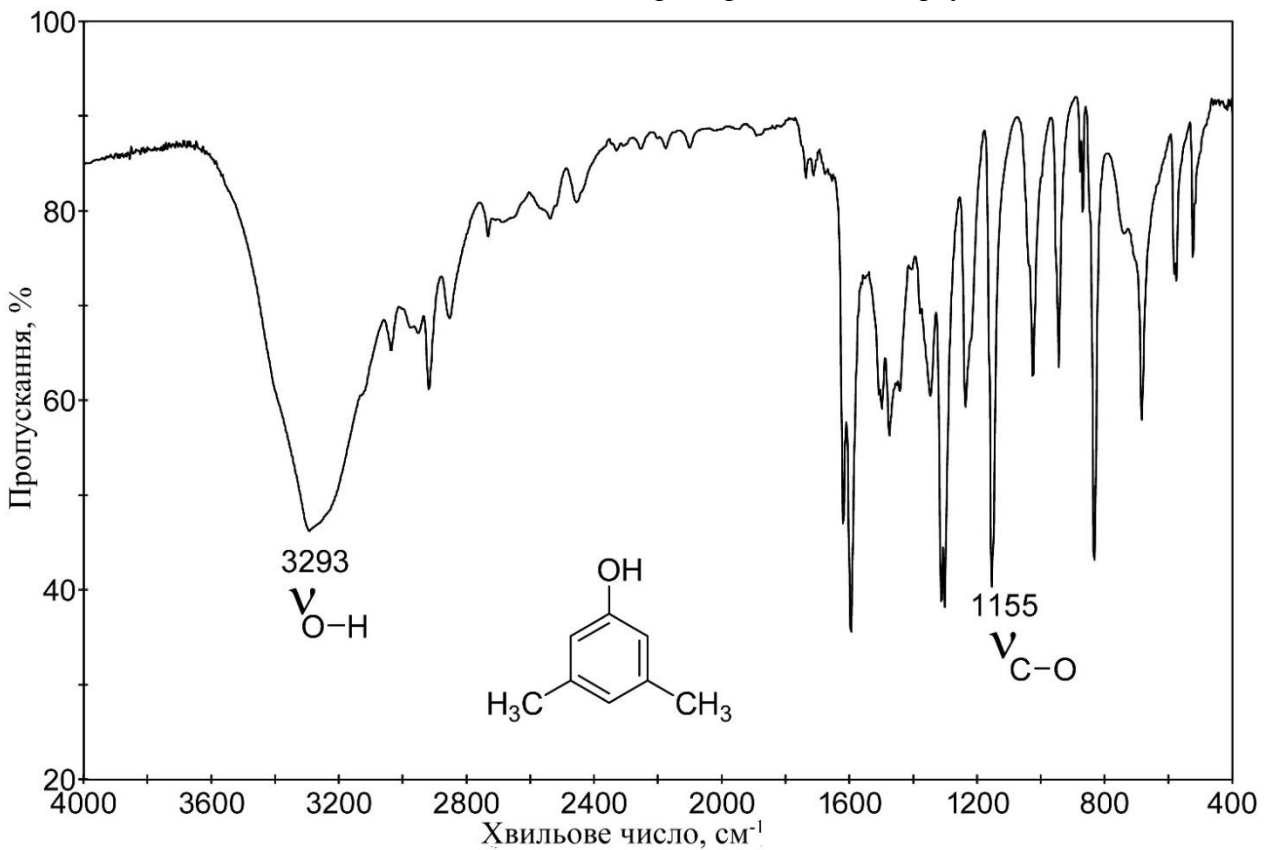


Рис. 2.14. ІЧ-спектри фенолу

Характерними смугами спиртів і фенолів є смуги валентних і деформаційних коливань зв'язків O–H і валентні коливання зв'язків C–O. Смуга валентних коливань гідроксигруп 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 cm^{-1} (Рис.2.13).

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 cm^{-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 cm^{-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 cm^{-1} , Часто маскуються смугами інших груп і для ідентифікації спиртів і фенолів мають дещо менше значення (Рис. 2.14).

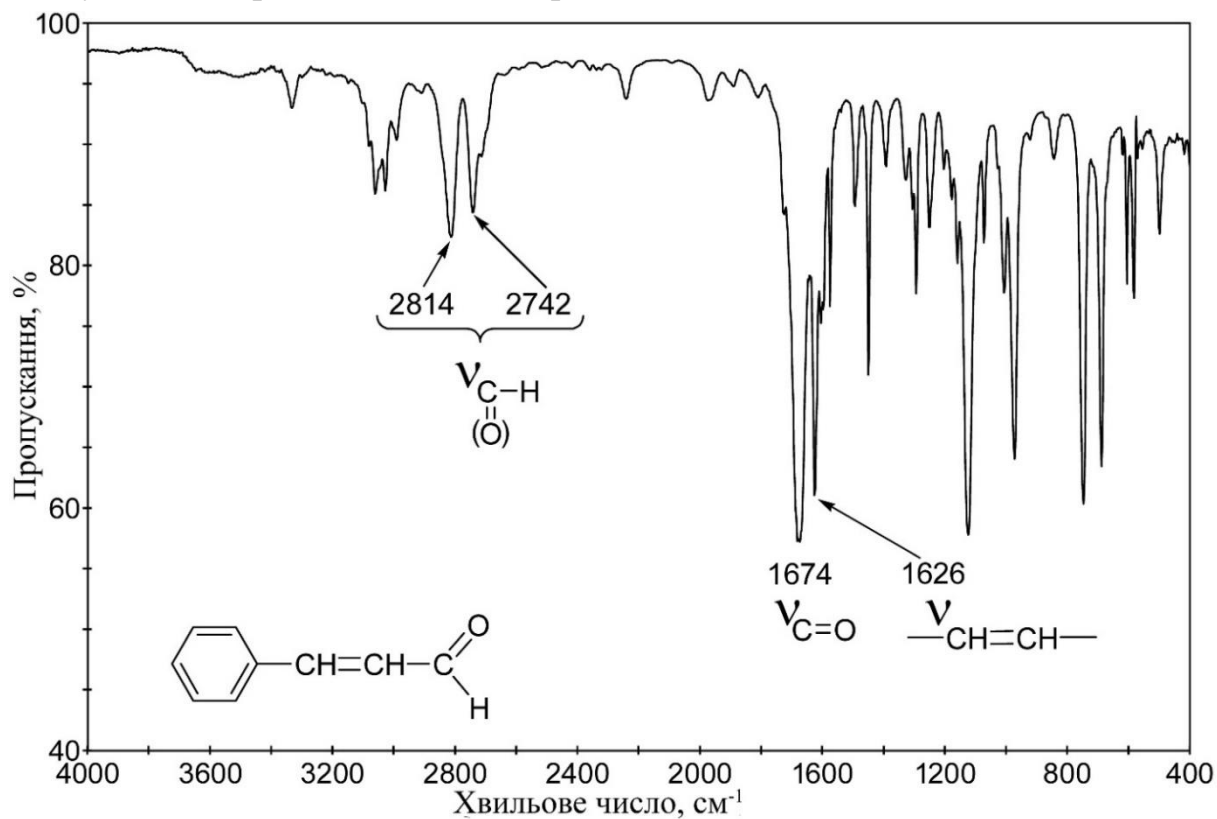
Для етерів характеристичними є смуги, обумовлені валентними коливаннями зв'язків системи С–О–С. Діалкінові і циклічні етери мають в ІЧ-діапазоні інтенсивну і широку смугу асиметричних валентних коливань (від 1150 до 1085 cm^{-1}). Смуга симетричних валентних коливань слабка і не має істотного значення 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 cm^{-1} , у кетонів 1715 cm^{-1} . Якщо карбонільна група пов'язана зі зв'язком С=C або ароматичної системою, максимум смуги поглинання зміщується в низькочастотну область: у ароматичних альдегідів– від 1715 до 1695 cm^{-1} , у алкіларилкетонів – 1690 cm^{-1} у діарілкетонів– 1665 cm^{-1} . Дві смуги слабкої інтенсивності в області від 2720 до 2690 cm^{-1} і від 2830 до 2810 cm^{-1} відповідають валентним коливанням зв'язку С–Н альдегідів (Рис. 1.15).

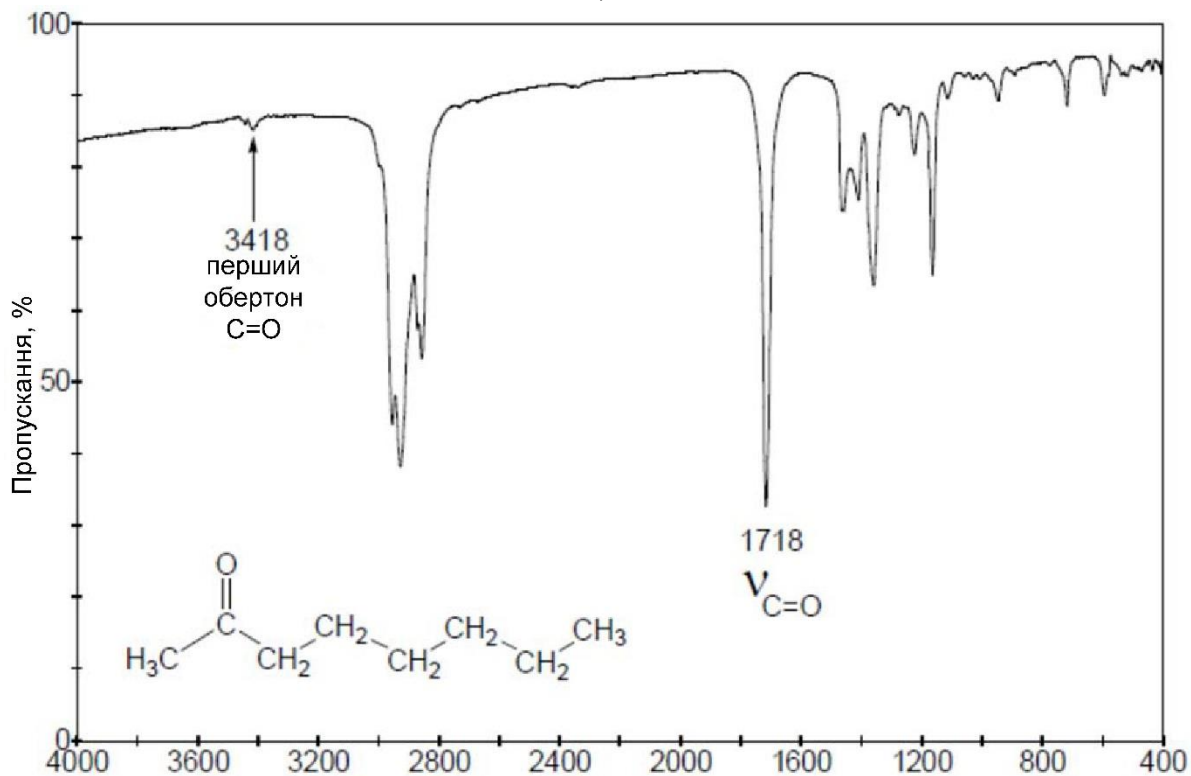
Для карбонових кислот і їх функціональних похідних проявляється інтенсивні смуги поглинання в області від 1900 до 1600 cm^{-1} , що обумовлені валентними коливаннями зв'язку С=О. На наявність смуг і їх інтенсивність впливає атомна вага атомів, пов'язаних з карбоксильною групою. Великий вплив на частоту коливань зв'язку С=О надають внутрішньо- і міжмолекулярні водневі зв'язки, координація молекул, електростатичні взаємодії (Рис. 2.16).

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 спо-

стерігається 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. 2.15. 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 см^{-1} , викликана валентними коливаннями ОН групи, що бере участь в утворенні водневого зв'язку. У мономерах смуга поглинання не зв'язаної гідроксильної групи значно вузче і становить від 3650 до 3500 см^{-1} .

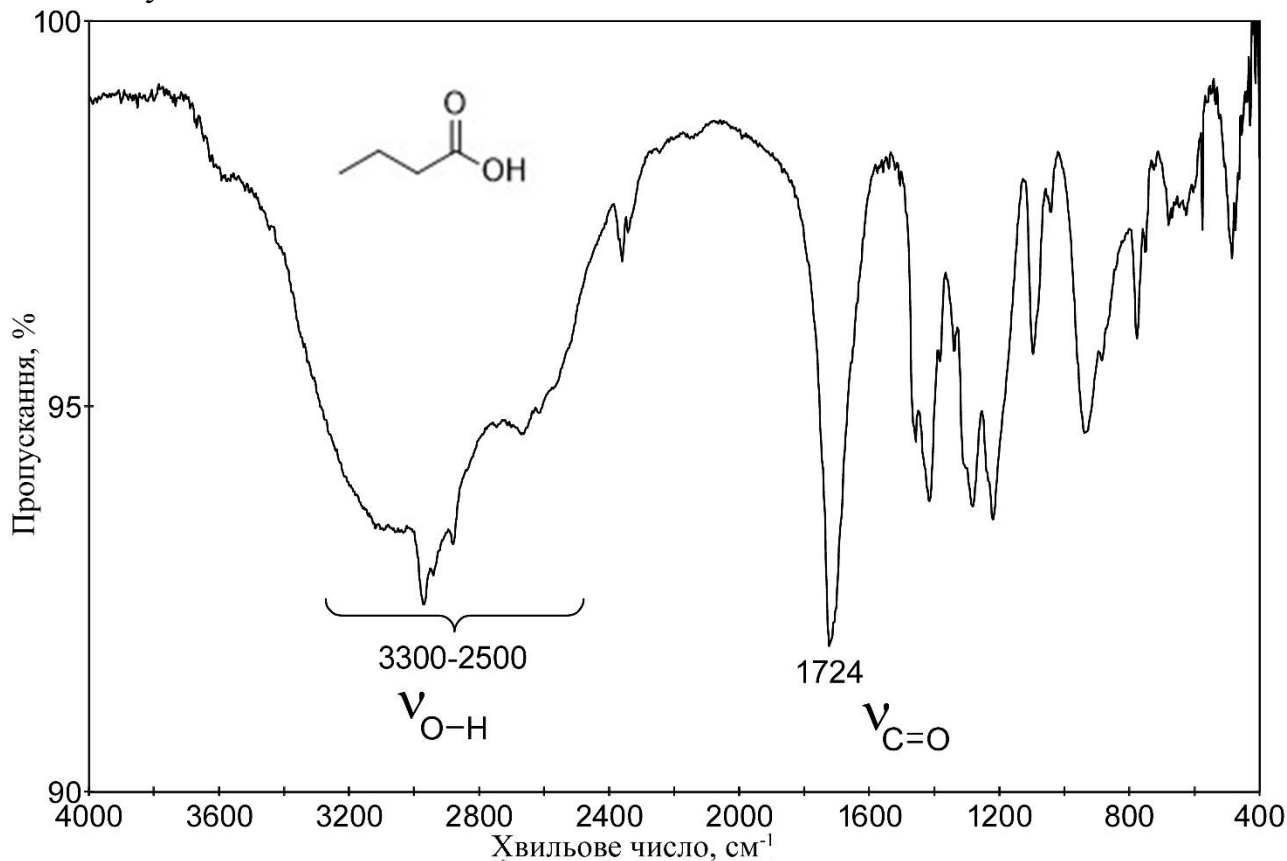


Рис. 2.16. ІЧ-спектр карбонових кислот

В ІЧ-спектрах естерів є характерна інтенсивна широка смуга в області від 1300 до 1050 см^{-1} , що обумовлена коливаннями угруповання С–О–С (рис. 2.17а,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 см^{-1} (асиметричні) і від 1450 до 1400 см^{-1} (симетричні).

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

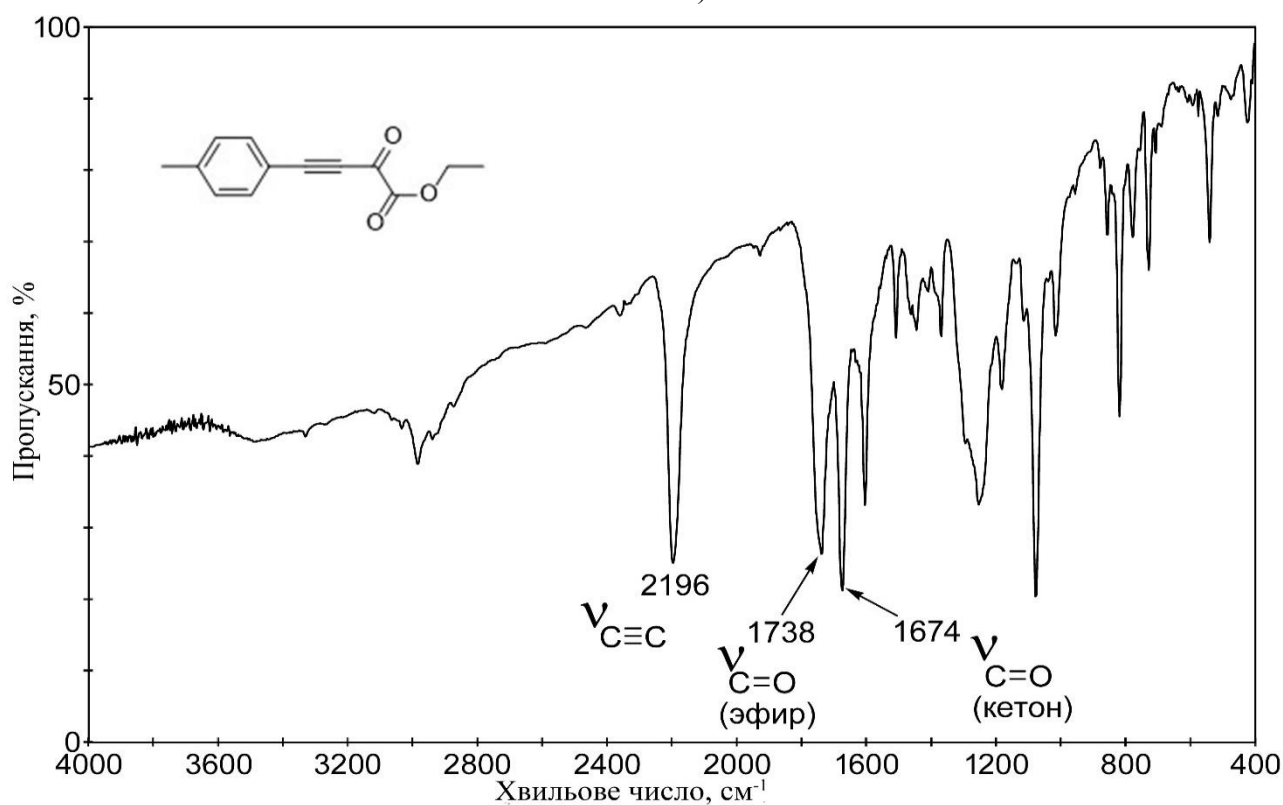
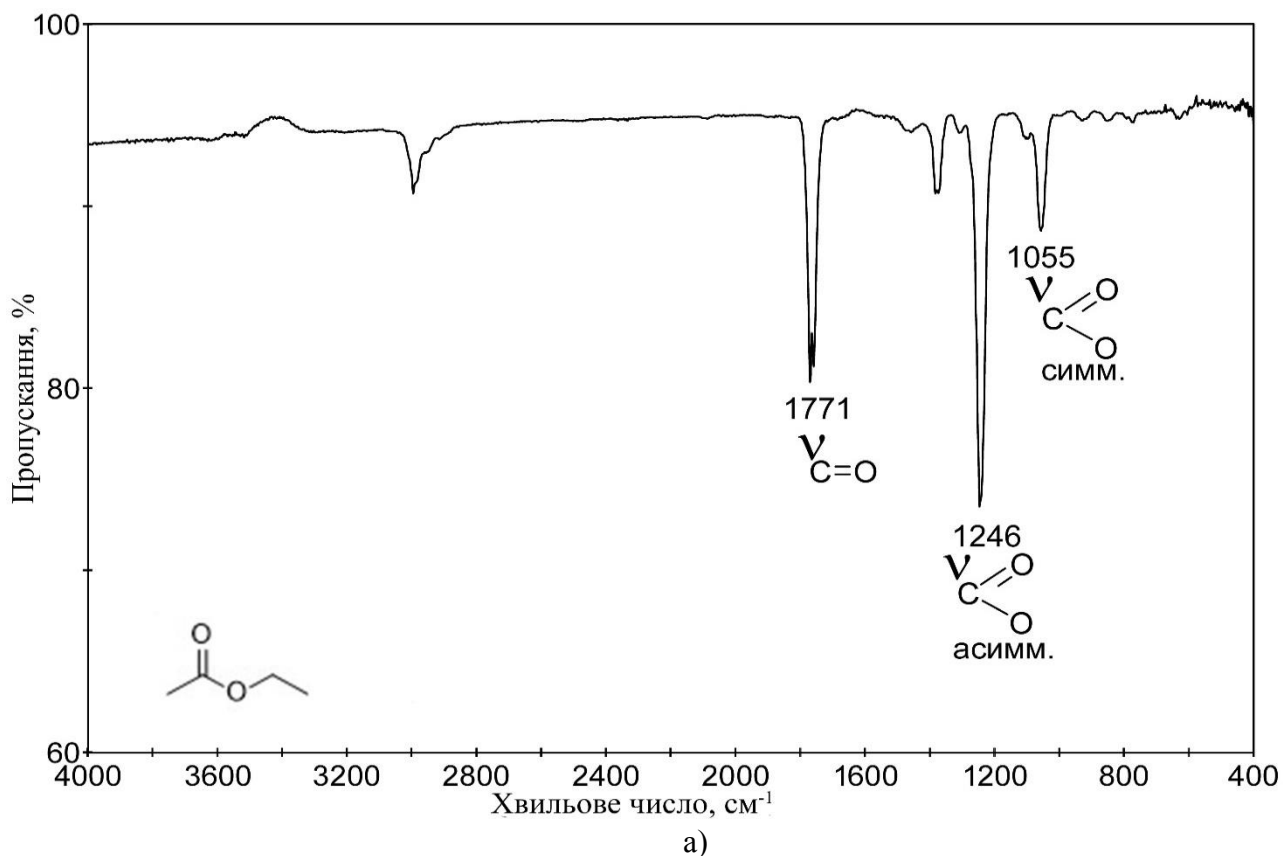


Рис. 2.17. а, б. ІЧ-спектри естерів

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. 2.18).

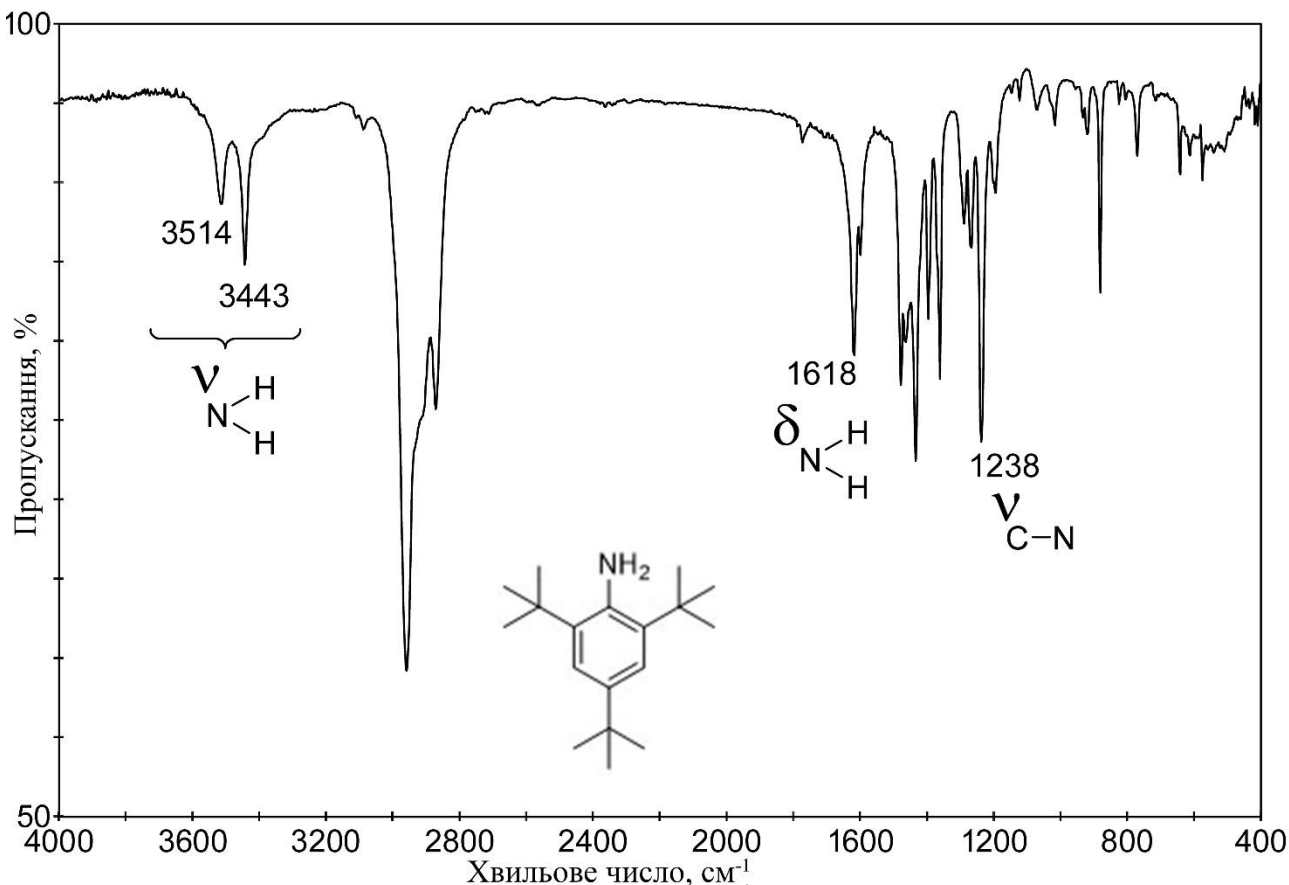


Рис. 2.18. ІЧ-спектр ароматичних амінів

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

см⁻¹. Ароматичні нітросполуки характеризуються інтенсивною смугою валентних коливань C–N в інтервалі від 870 до 840 см⁻¹ (Рис. 2.20).

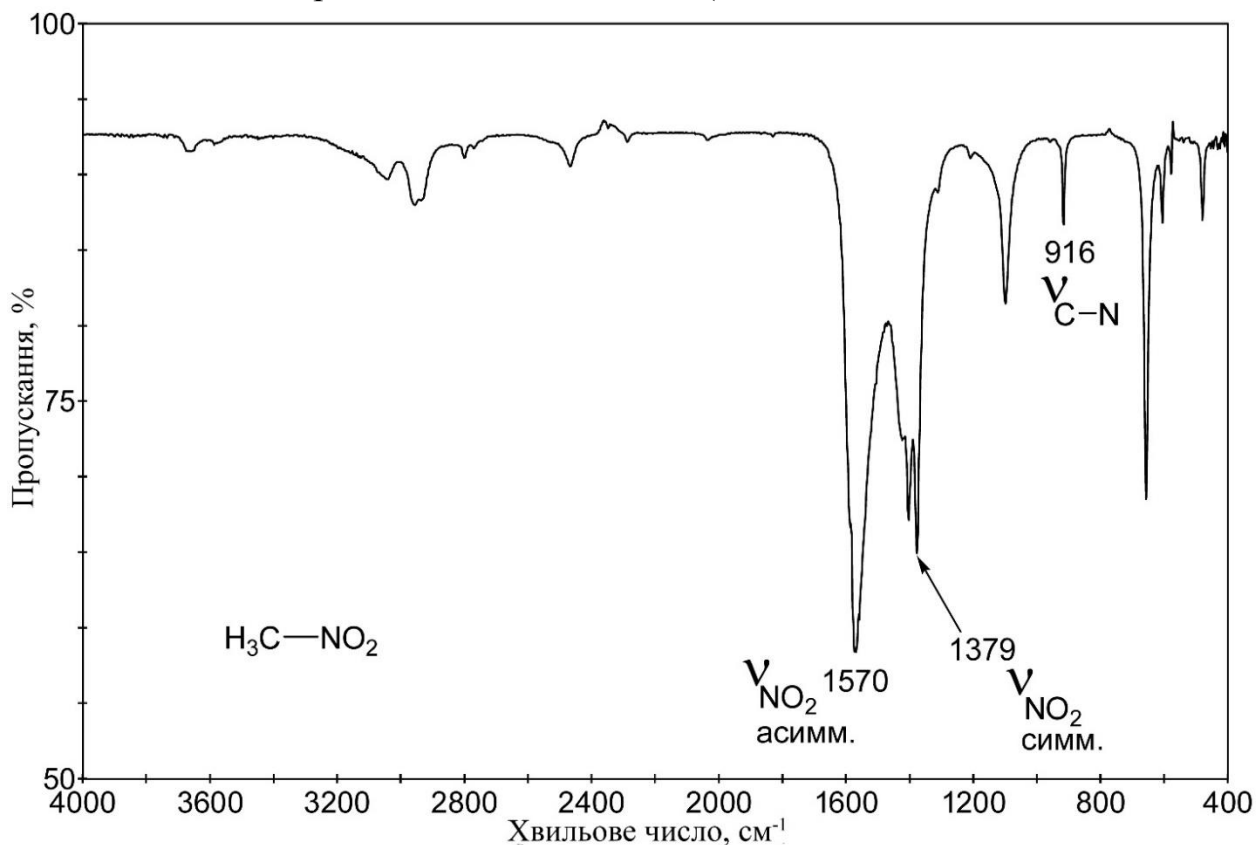


Рис. 2.19. ІЧ-спектри Нітрогену

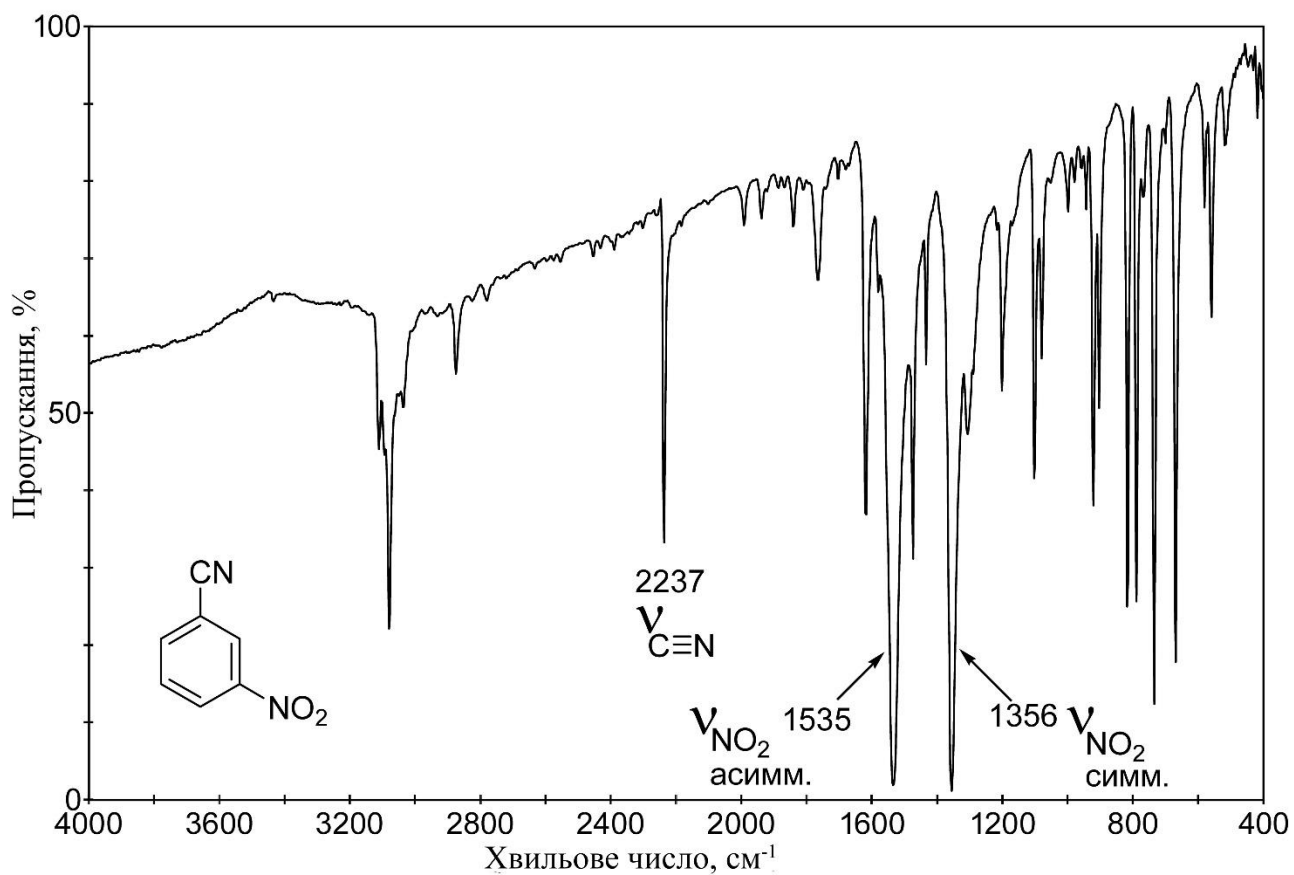


Рис. 2.20. ІЧ-спектр ароматичного нітропохідного

2.5. 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 ІІІ. ЯМР ^1H - ТА ^{13}C -СПЕКТРОСКОПІЯ

3.1. 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 апаратурним 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.

3.2. 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.

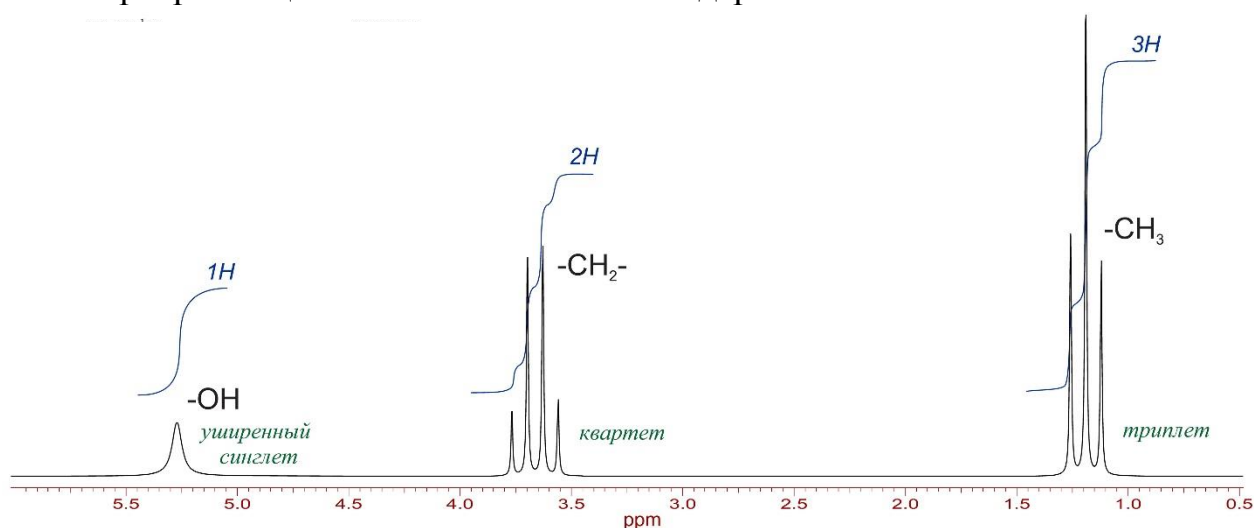


Рис. 3.1. Спектр ЯМР ^1H етилового спирту

Одні і ті ж ядра атомів в різних середовищах в молекулі показують різні сигнали ЯМР. Відмінність такого сигналу ЯМР від сигналу стандартного речовини дозволяє визначити так званий хімічний зсув, який обумовлений хімічною будовою досліджуваного речовини. Методами ЯМР можливо визначати 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.

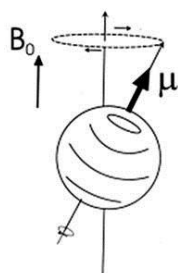


Рис. 3.2. Схема виникнення магнітних властивостей ядра

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 співвідношенням:

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

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

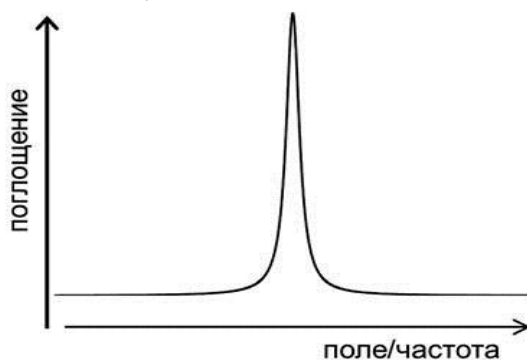


Рис. 2.3. Схема найпростішого спектру магнітного резонансу

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 дезекранірованих) 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 3.1 Деякі магнітно-активні ядра

Ядро	Природний вміст	Чутливість		Спін	Діапазон хімічних зсувів, м.д.	Стандарт	Лармова 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	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	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_2O	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_3PO_4	121.44

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

стандарти:

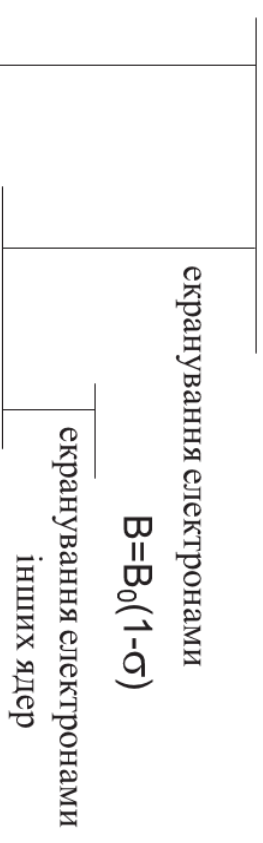
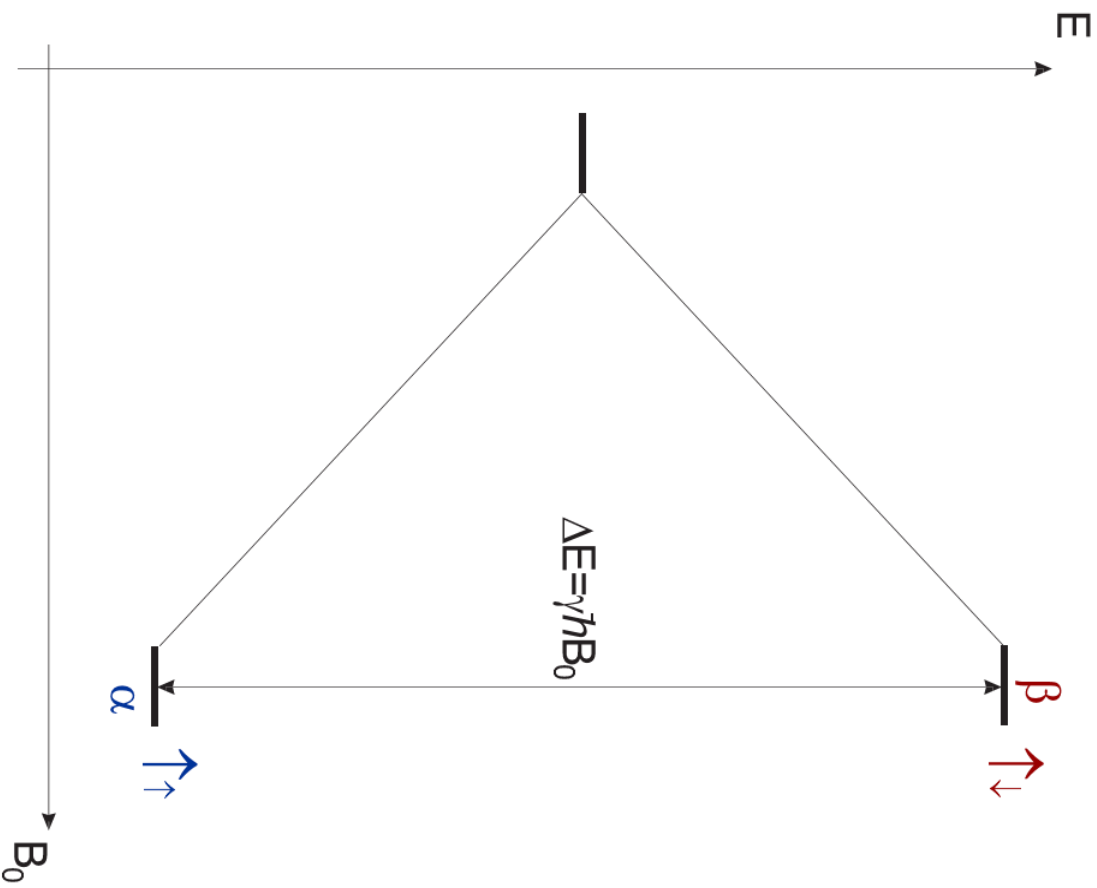
DSS $\text{Me}_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3\text{H}$:

зовнішні, внутрішні, SR

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

спінові стани ядра

з гіромагнітним відношенням γ :



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

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

Одиниці вимірювання м.д. (=ppm)

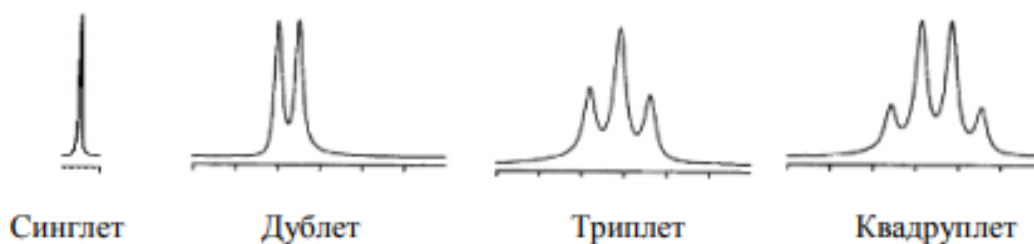


Рис.3.4. Різновиди сигналів у спектрі ЯМР

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 3.2.

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 певної 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 спин-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 слабе 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 атому Карбону спостерігається при переході від sp^3 -стану атому 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 спинами;
- г) Константи спин-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 куму-

ленових сполук дають зміщенняв ще більш слабкому полі. Хімічні зсуви атомів Карбону і протонів при потрійному зв'язку мають проміжні значення між показниками, що характерні для етенових та алканових атомів Карбону.

3.3. 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.

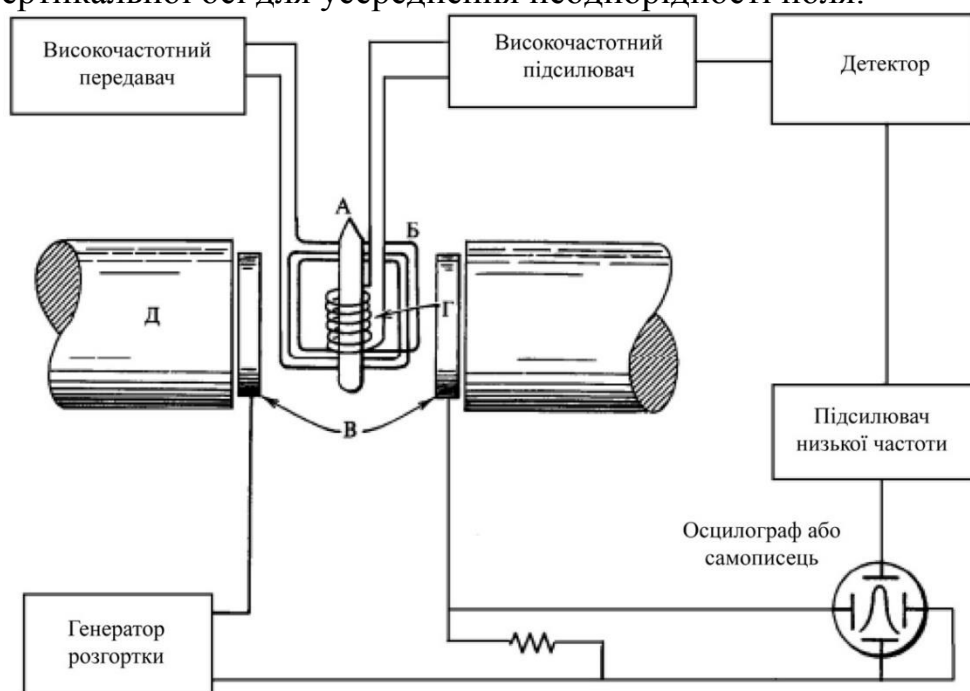


Рис.3.5. Принципова схема спектрометра ЯМР безперервного типу. Ампула перпендикулярна осі з магніту: А – ампула, Б – котушка передавача, В – котушки розгортки, Г – котушка приймача, Д – магніт.

Спектрометр ЯМР стаціонарного типу (рис. 3.5) 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 3.6) 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. Приймна 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.

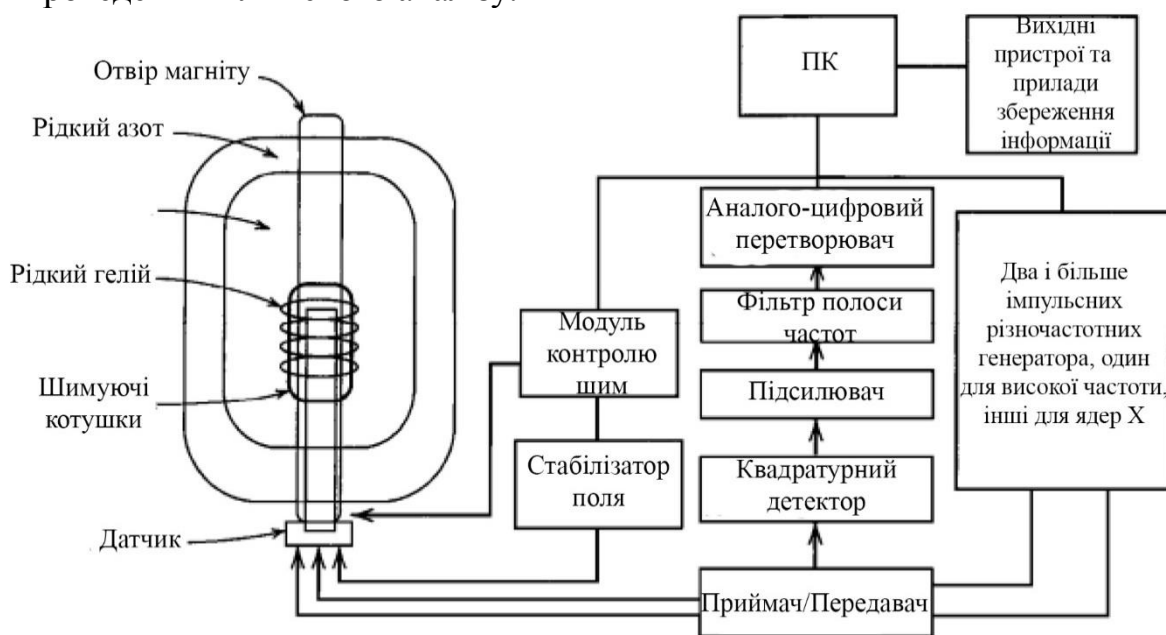


Рис.2.6. Принципова схема спектрометра ЯМР з перетворенням Фур'є і надпровідниммагнітом.

Таким чином, «ідеальний» розчинник повинен бути апротонним, інертним, низькокипящим 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 шпатель і наповнювачів колонок, мастила і пластифікатори (зокрема, фталати). Розчинники для ЯМР слід зберігати в екзикаторах. 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.

3.4. 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.

3.5. 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.

Сpektри **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 замісників протони кільця стають нееквівалентними, що призводить до значного ускладнення спектра.

У **алкенів** вільні 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 -гібризованому 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_3I , 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

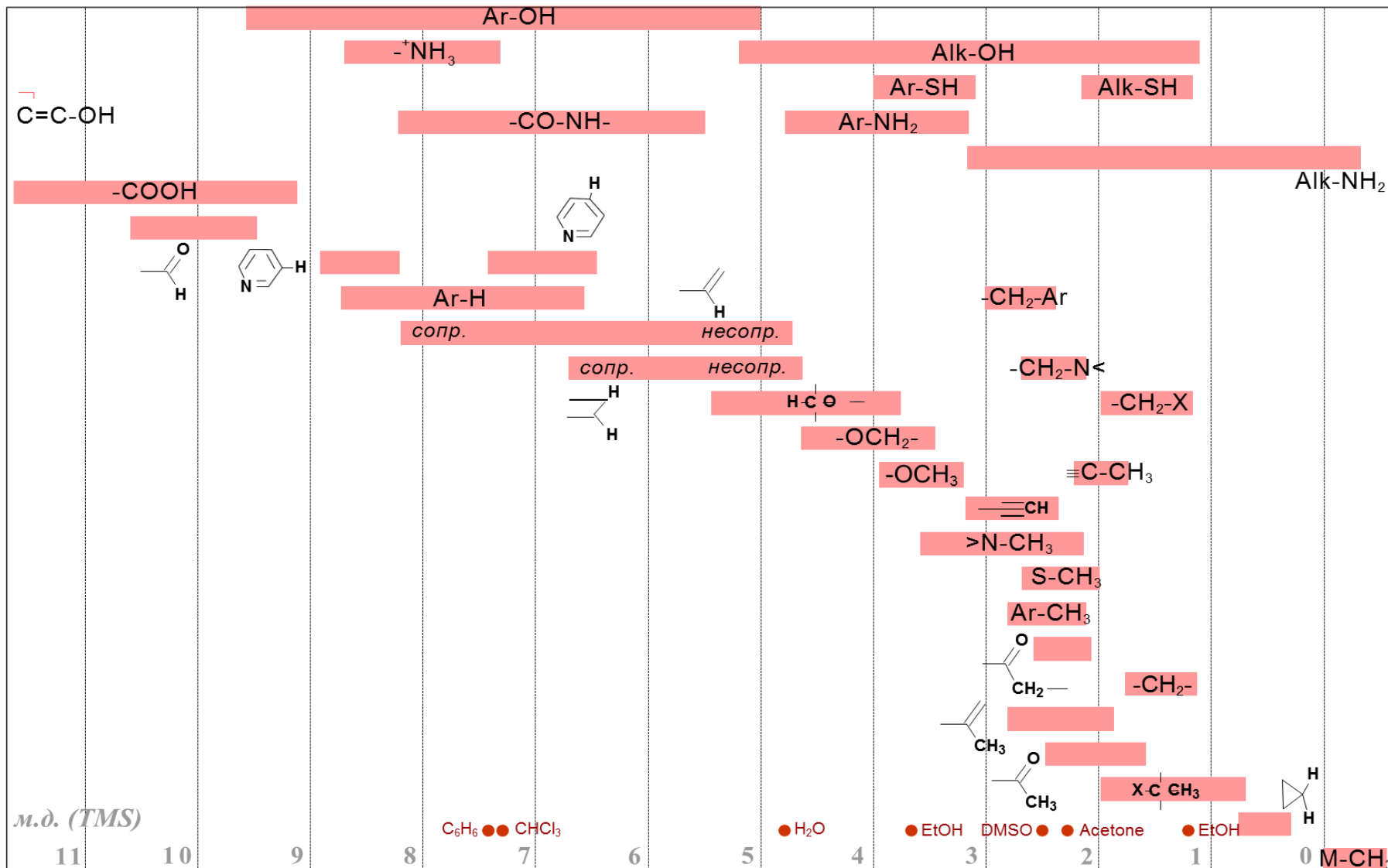


Рис.3.7. Хімічні зсуви ¹H для різних характерних груп

Таблиця 3.3.

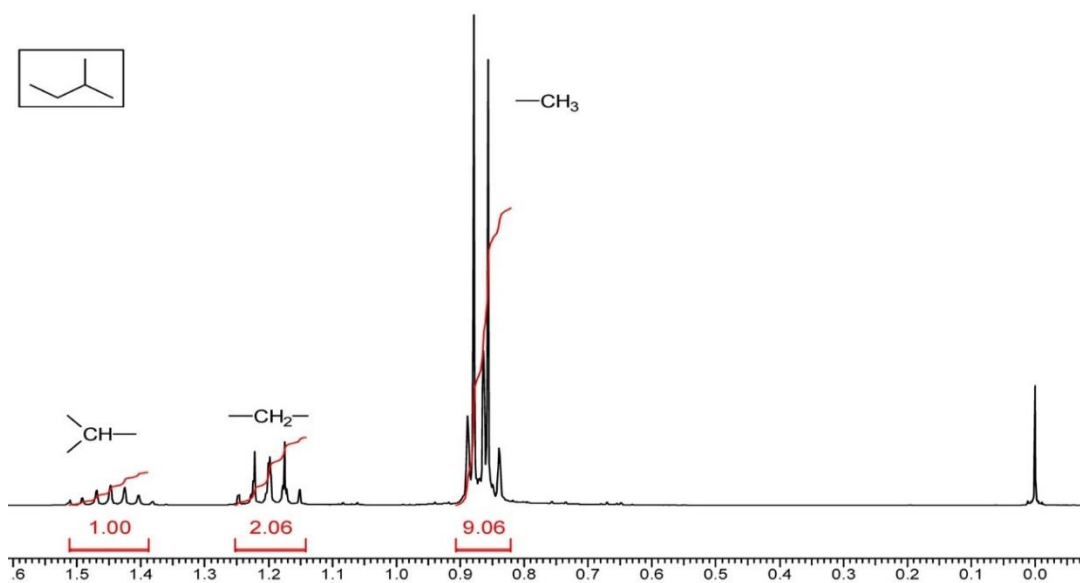
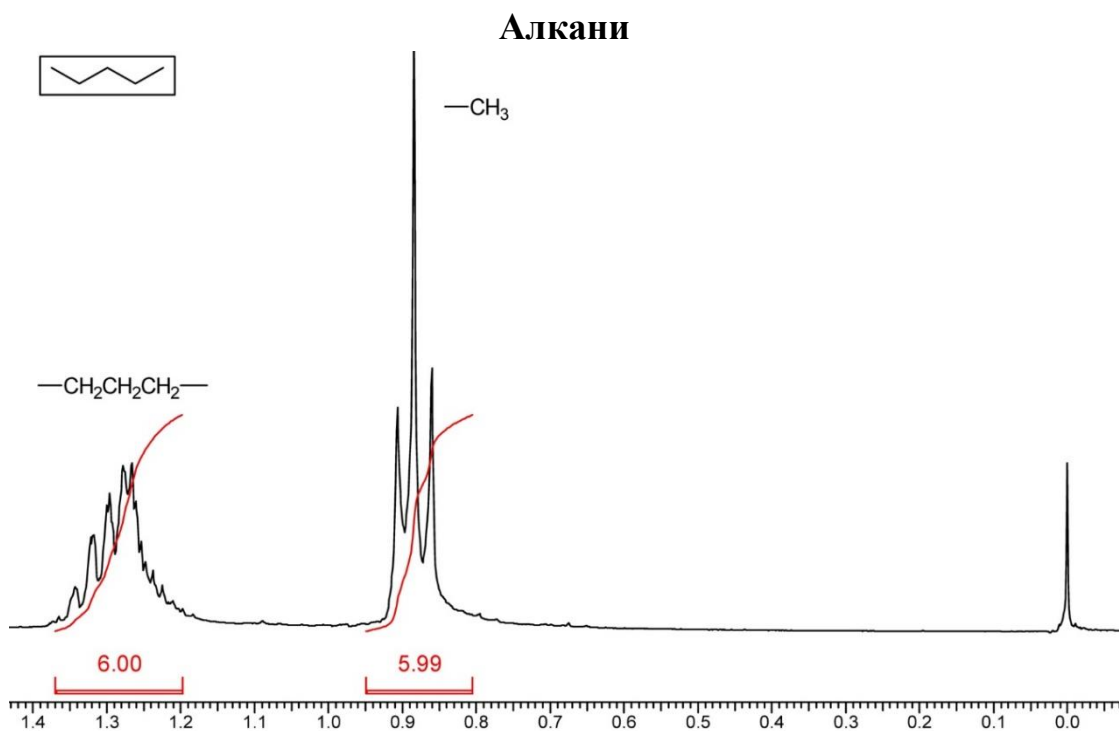
Розчинники, які застосовуються в ЯМР

Розчинник	$t_{пл.},$ С°	$t_{кип.},$ С°	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

обмін, спостерігається у вигляді розширеного синглету в інтервалі 0,5–4,5 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.



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 (ССВ CH_2CH_3). Сигнал при 1.28 м.д. може належати $-\text{CH}_2-$ і/або $>\text{CH}-$ фрагментам.

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

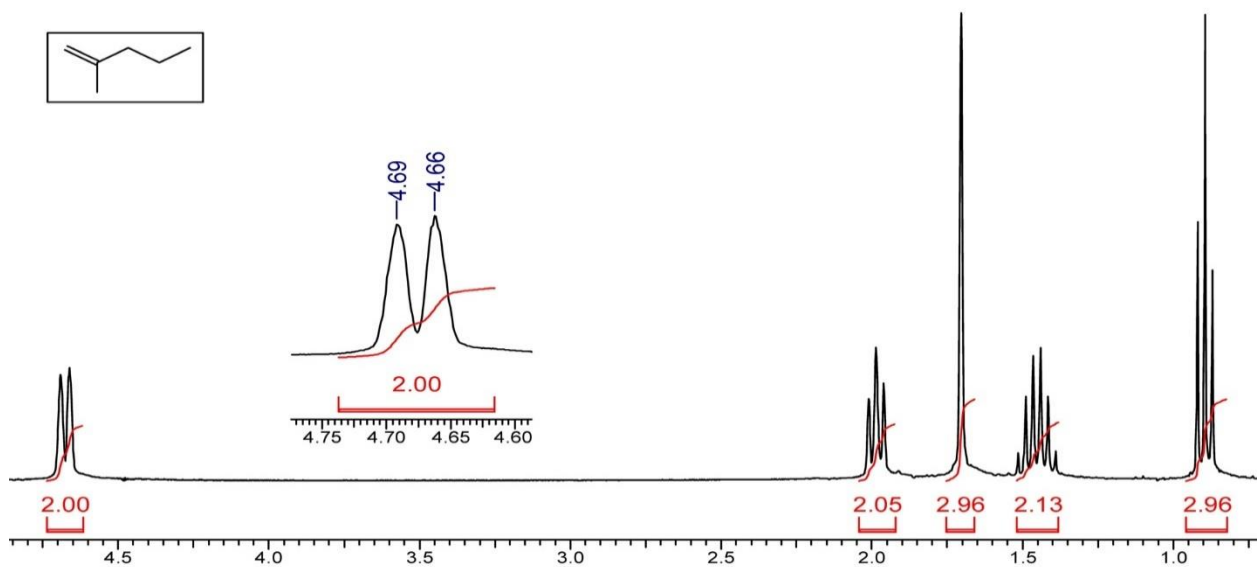


Рис.3.10. Спектр ЯМР ¹H 2-метилпент-1-ену

У спектрах алкенів спостерігаються сигнали при 4.69 м.д. і 4.66 м.д. (2H), які характерні для термінальних протонів подвійного зв'язку, =CH₂. Крім того, молекула містить метильну групу, зв'язану 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).

Алкіни

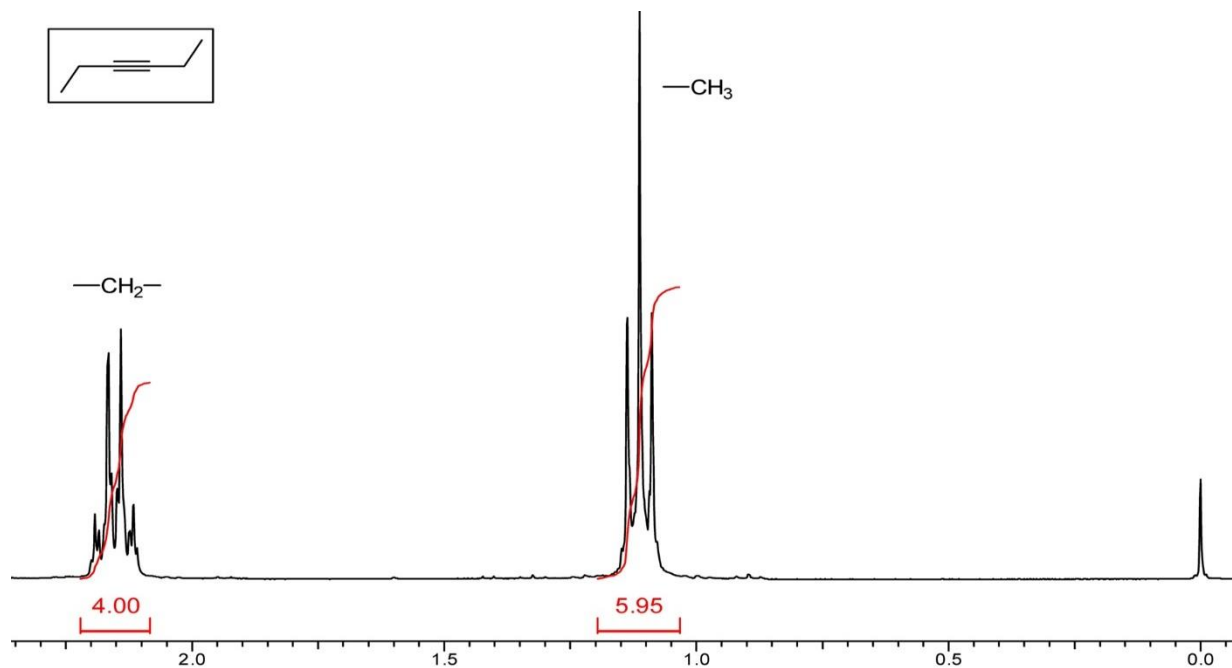


Рис.3.11. Спектр ЯМР ¹H гекс-3-іну

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.

Циклоалкани

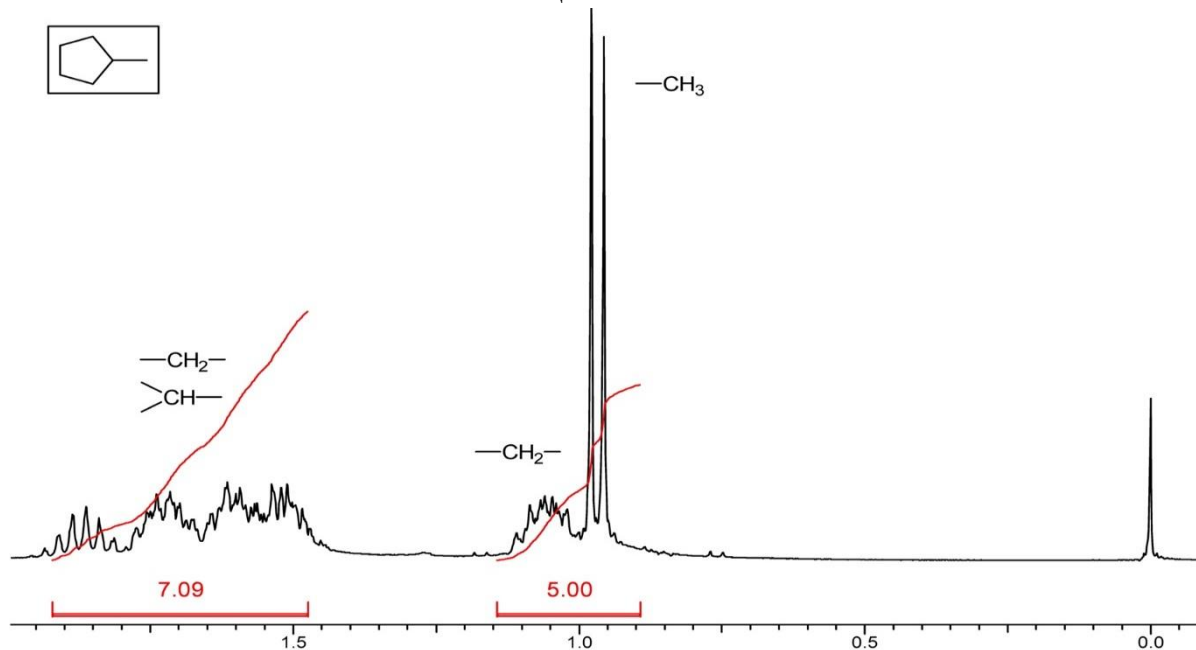


Рис.3.12. Спектр ЯМР ^1H 1-метилциклопентану

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

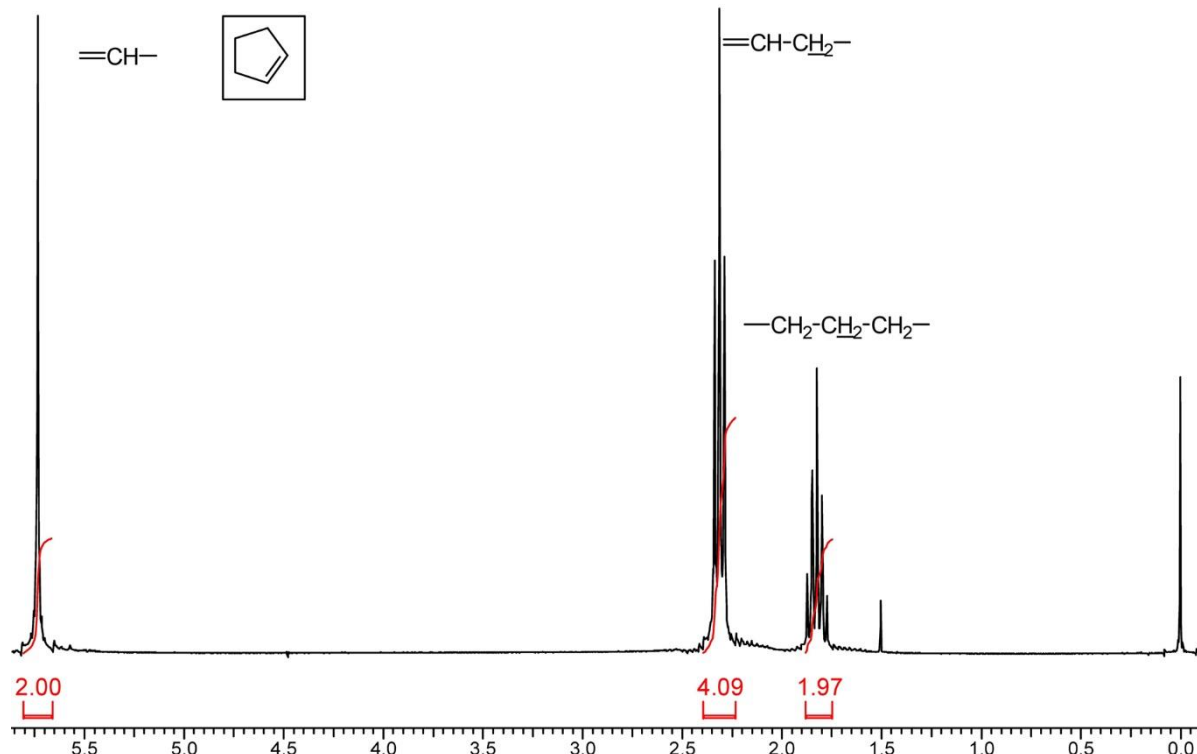


Рис.3.13. Спектр ЯМР ^1H циклопентену

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

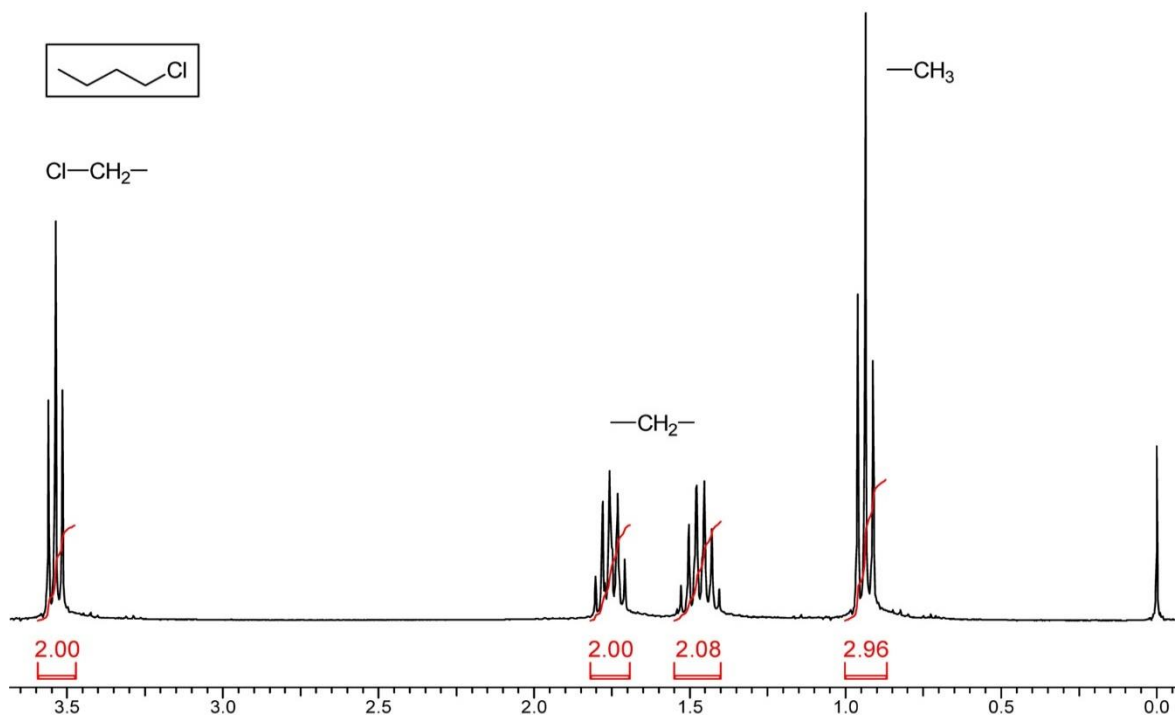


Рис.3.14. Спектр ЯМР ^1H 1-хлоробутану

У спектрі спостерігаються сигнали при 3.55 м.д. (триплет, 2H), 1.75 (мультиплет, 2H), 1.45 (мультиплет, 2H) і 0.92 (триплет, 3H) – сигнали, які відповідають *n*-бутильній групі. У слабкому полі спостерігається сигнал CH_2 -групи, яка зв'язана з атомом Cl.

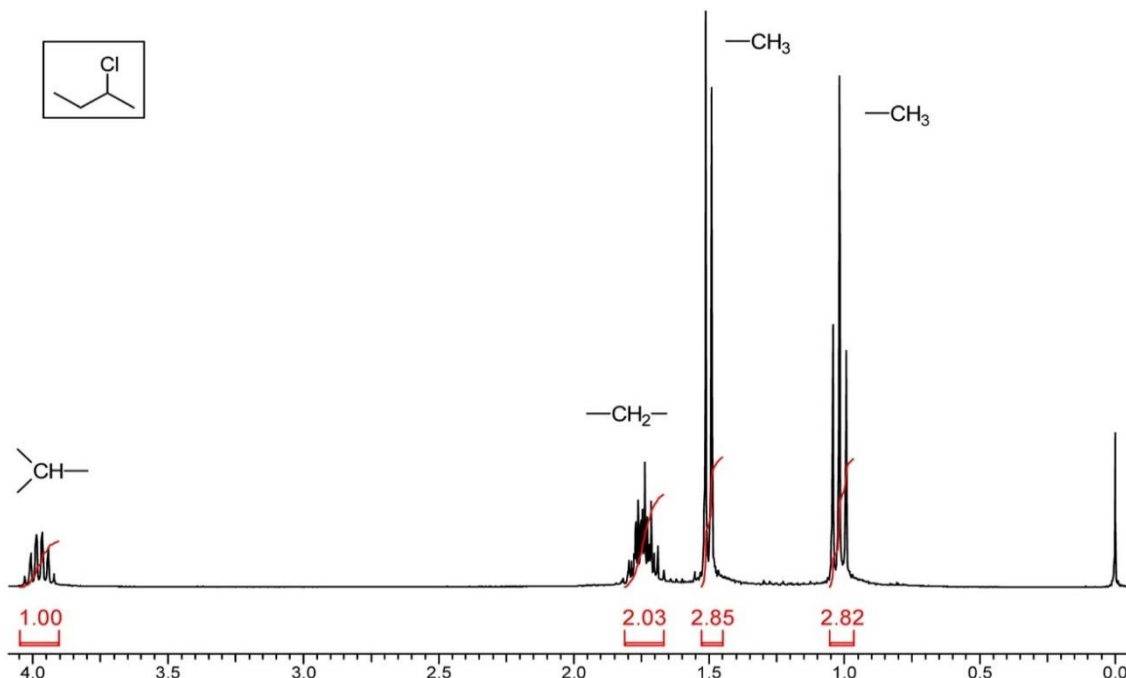


Рис.3.15. Спектр ЯМР ^1H 2-хлоробутану

У спектрі спостерігаються сигнали при 3.95 м.д. (мультиплет, 2H), 1.73 (мультиплет, 2H), 1.49 (дублет, 2H) і 1.00 (триплет, 3H). Це свідчить про те, що поряд з однією метильною групою розміщена група $>\text{CH}-$, з іншою – CH_2 .

Спирти

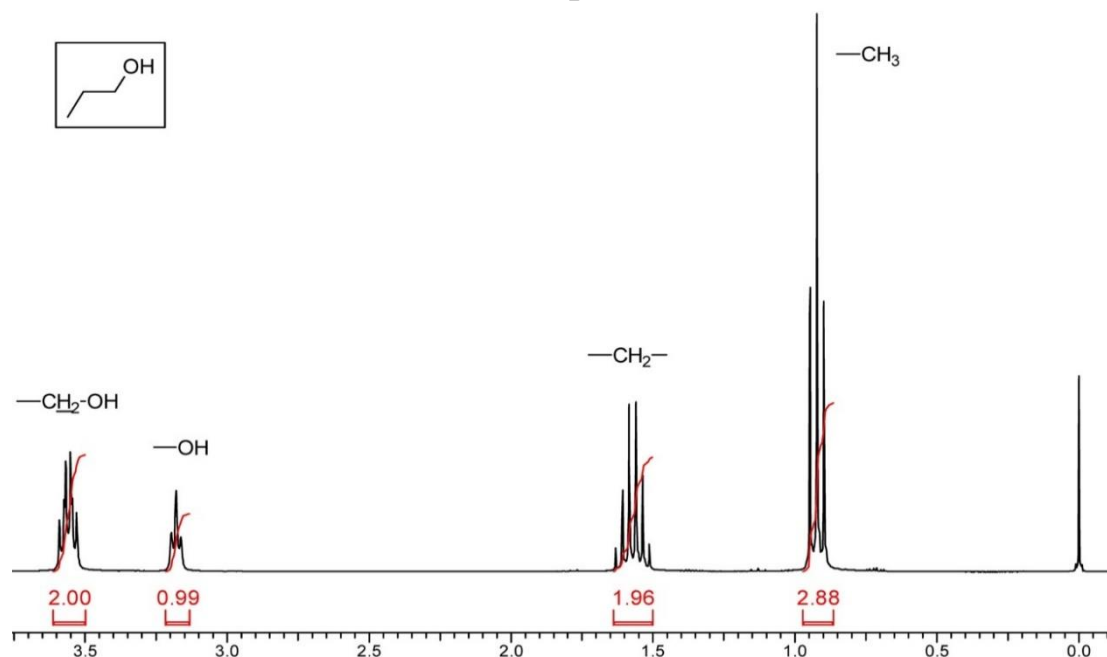


Рис.3.16. Спектр ЯМР ¹Н пропан-1-олу

Спектр містить наступні сигнали: при 3.55 м.д. (м., 2Н) - очевидно, сигнал CH_2 -групи, яка зв'язана з атомом О; 3.4 м.д. (т., 1Н) - сигнал -OH - групи; 1.55 м.д. (м., 2Н) - CH_2 -група і 0.90 м.д. (т., 3Н) - метильна група поряд з CH_2 .

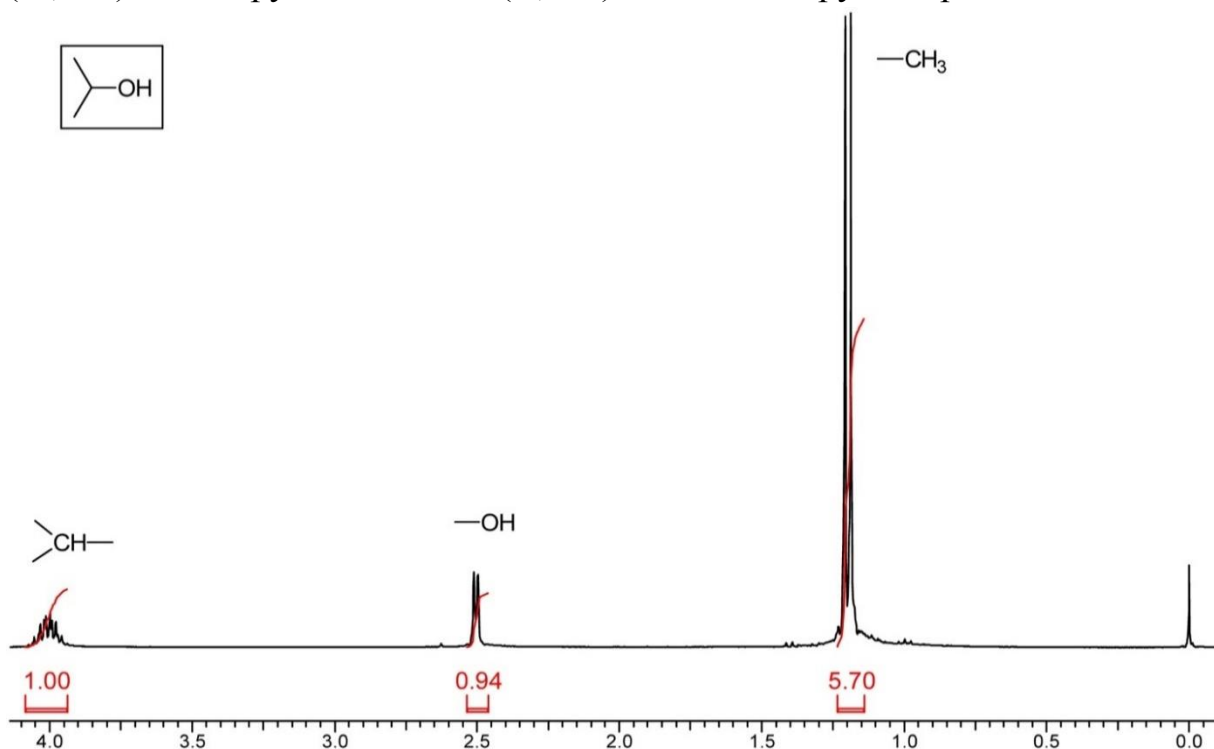


Рис.3.17. Спектр ЯМР ¹Н пропан-2-олу

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

Етери

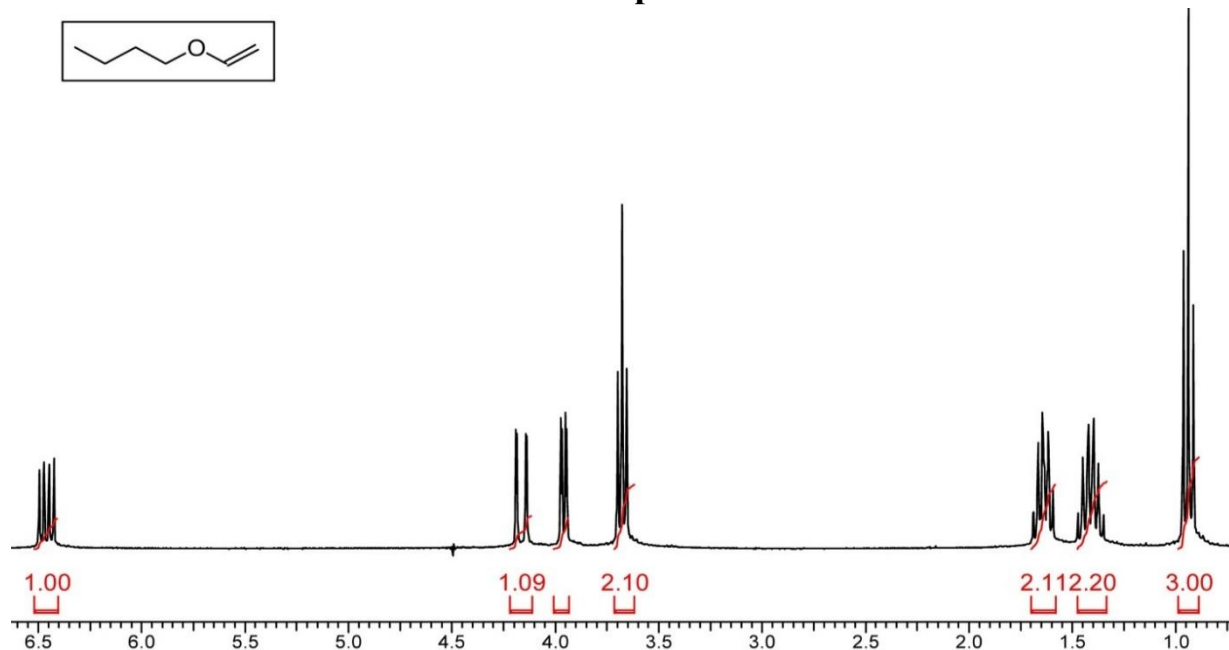


Рис.3.18. Спектр ЯМР ^1H вінілбутилового етеру

На спектрі етеру спостерігаються характерні сигнали АХУ-системи вінільної групи, а також зв'язані між собою сигнали трьох CH_2 і CH_3 - груп. Сигнал $-\text{OH}$ -груп відсутній.

Аміни

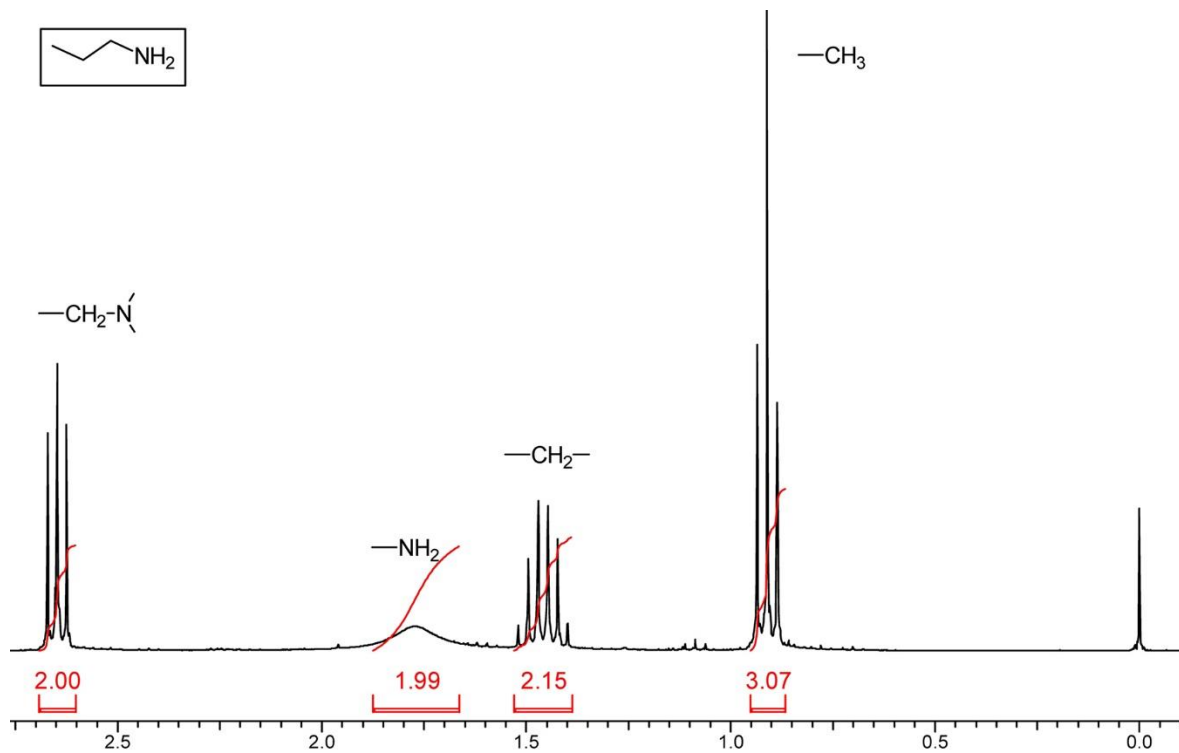


Рис.3.19. Спектр ЯМР ^1H пропан-1-аміну

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.

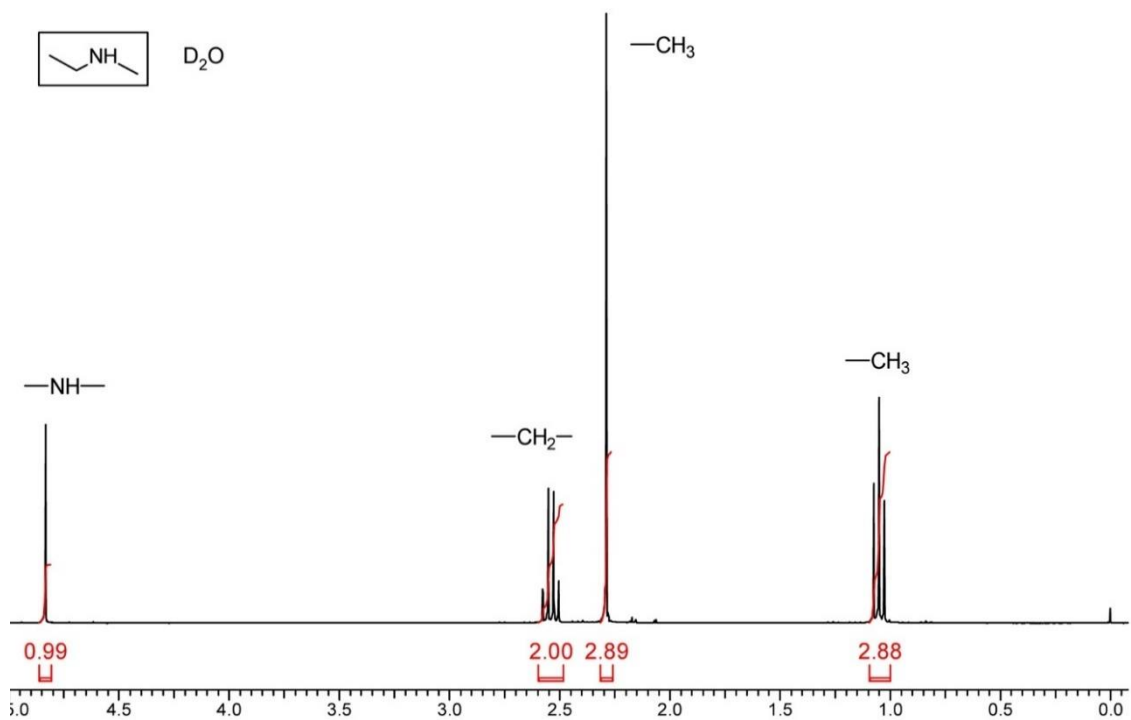


Рис.3.20. Спектр ЯМР ^1H N-метилетан-1-аміну

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, 2Н і триплет, 3Н) та ізольованої метильної групи.

Альдегіди та кетони

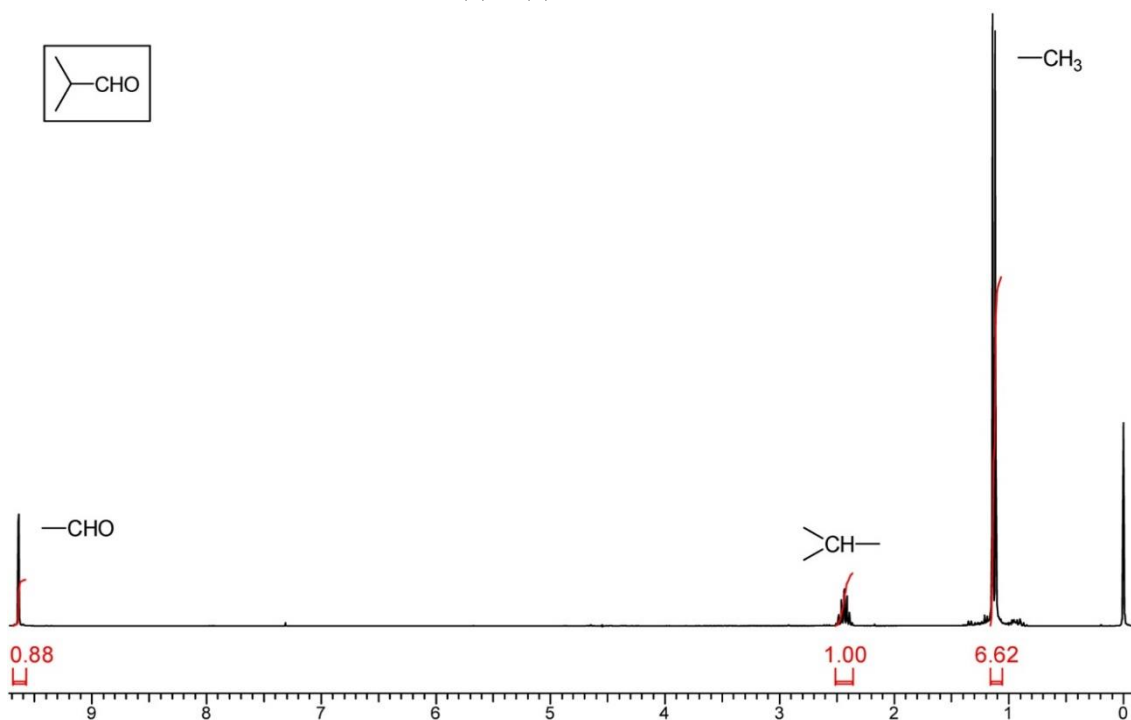


Рис.3.21. Спектр ЯМР ^1H ізобутаналю

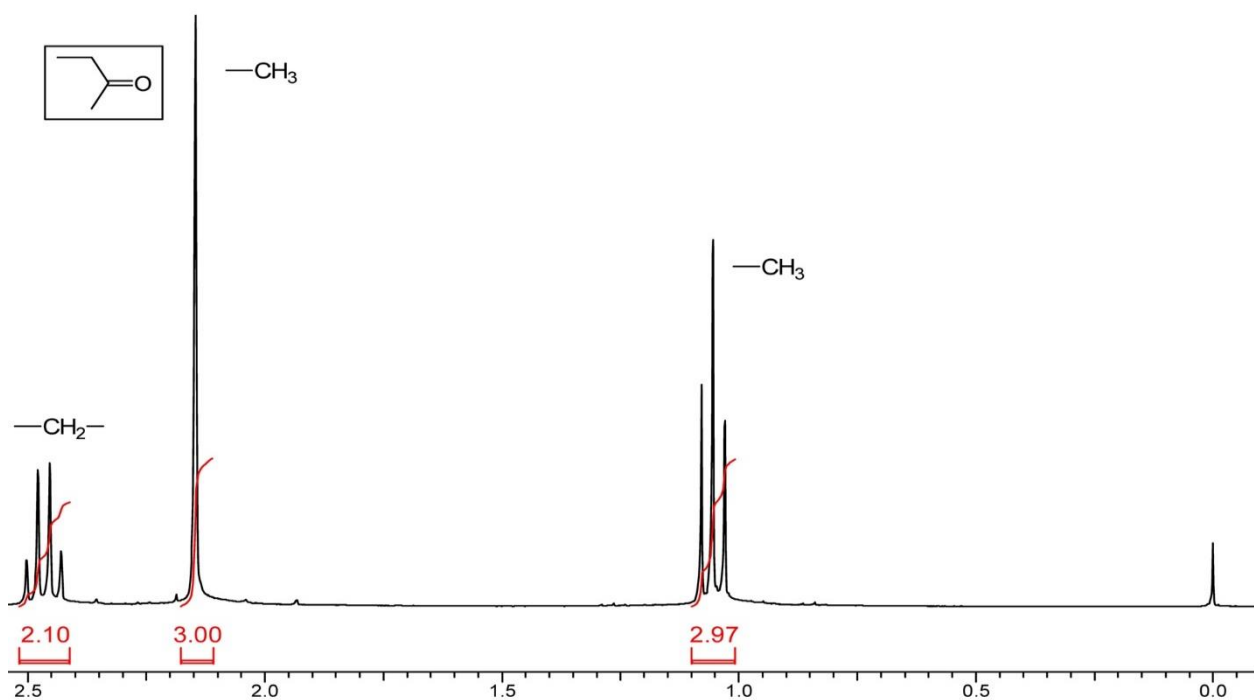


Рис.3.22. Спектр ЯМР ^1H бутан-2-ону

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.

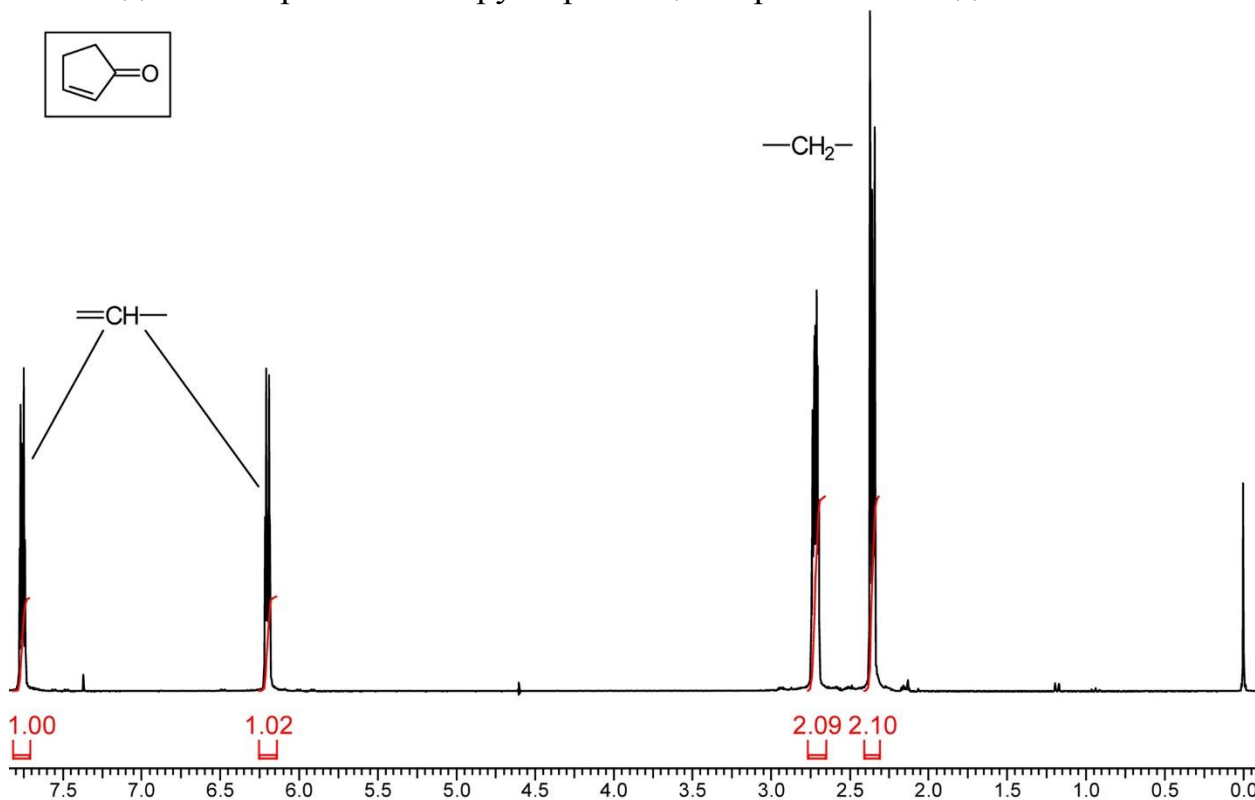


Рис.3.23. Спектр ЯМР ^1H циклопент-1-ен-3-ону

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

Карбонові кислоти та їх похідні

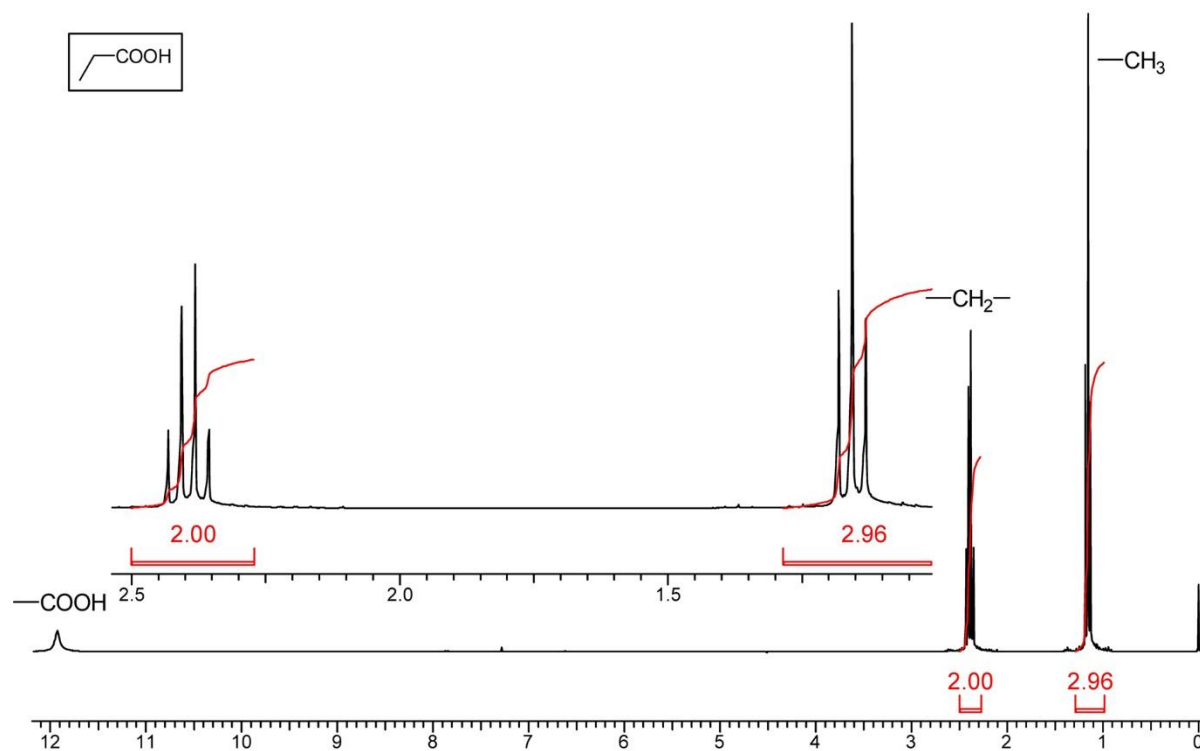


Рис.3.24. Спектр ЯМР ^1H пропанової кислоти

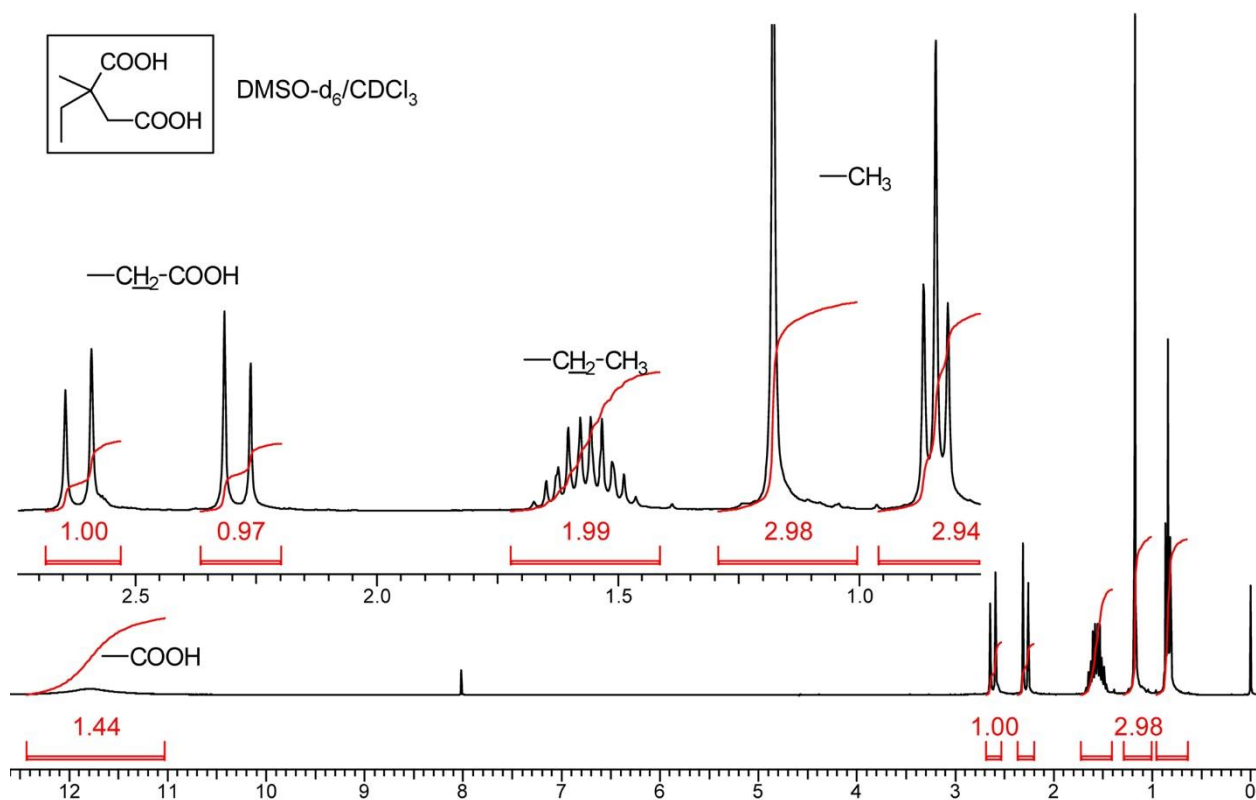


Рис.3.25. Спектр ЯМР ^1H 2-етил-2-метилбурштинової кислоти

У спектрах карбонових кислот є сигнал $-\text{COOH}$, розміщений при δ 11-13. Для більшості випадків цей сигнал є сильно розширеним.

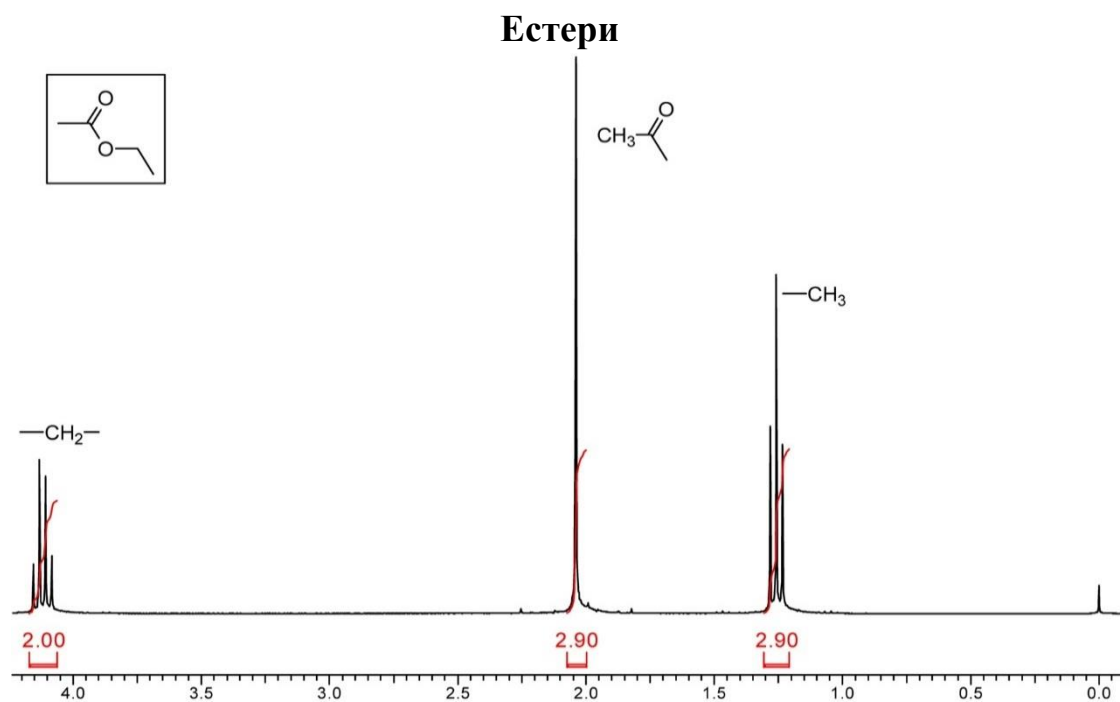


Рис.3.26. Спектр ЯМР ^1H етилацетату

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.

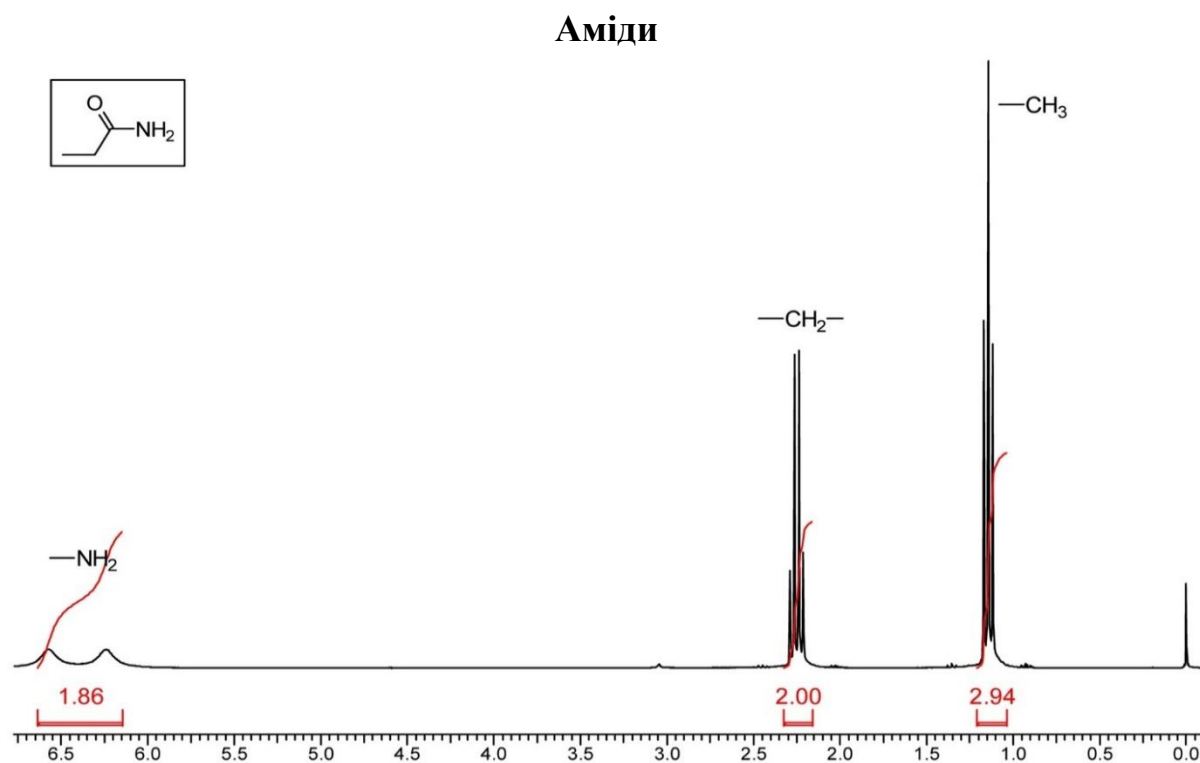


Рис.3.27. Спектр ЯМР ^1H аміду пропанової кислоти

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

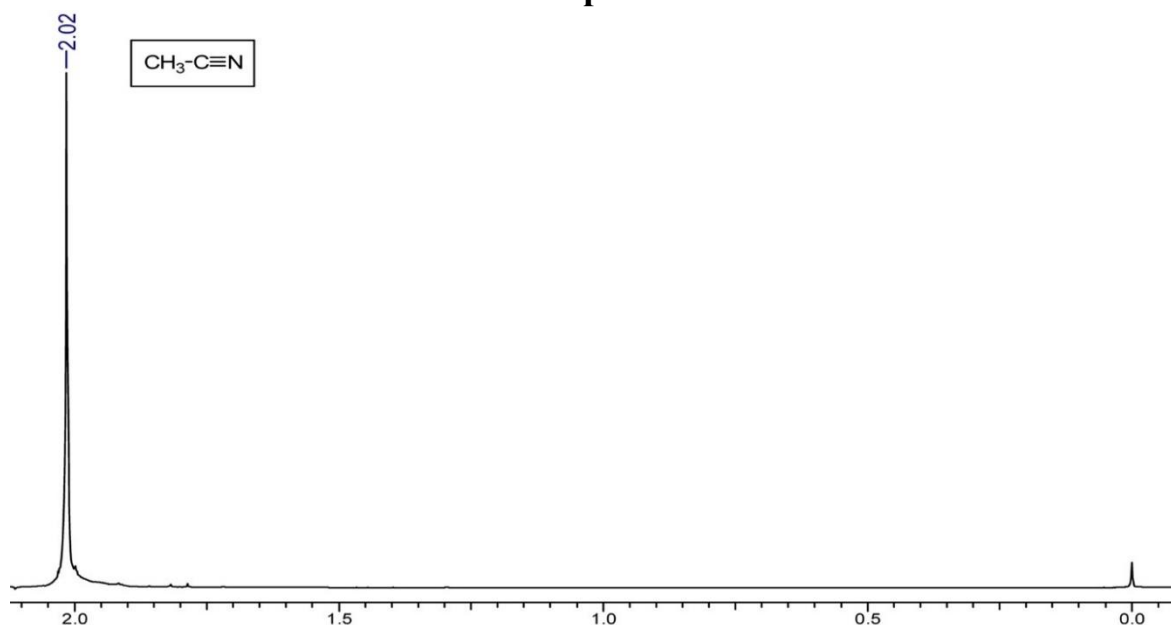


Рис.3.28. Спектр ЯМР ^1H ацетонітрилу

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

Ароматичні сполуки

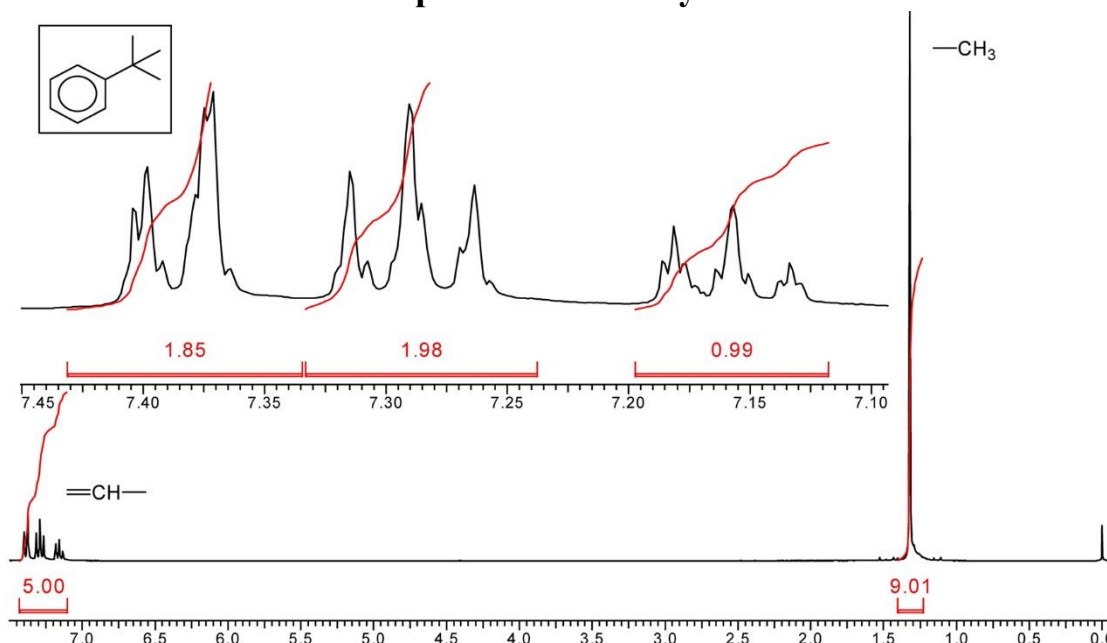


Рис.3.29. Спектр ЯМР ^1H *трет*-бутилбензену

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 C_6H_5 : 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.

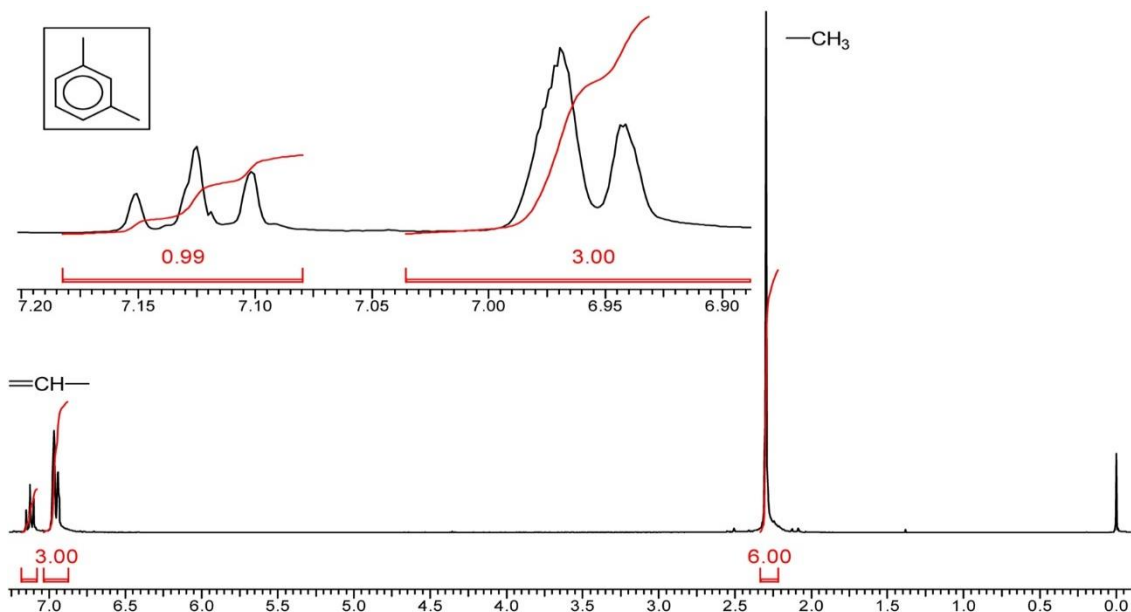


Рис.3.30. Спектр ЯМР ^1H *m*-ксилену

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

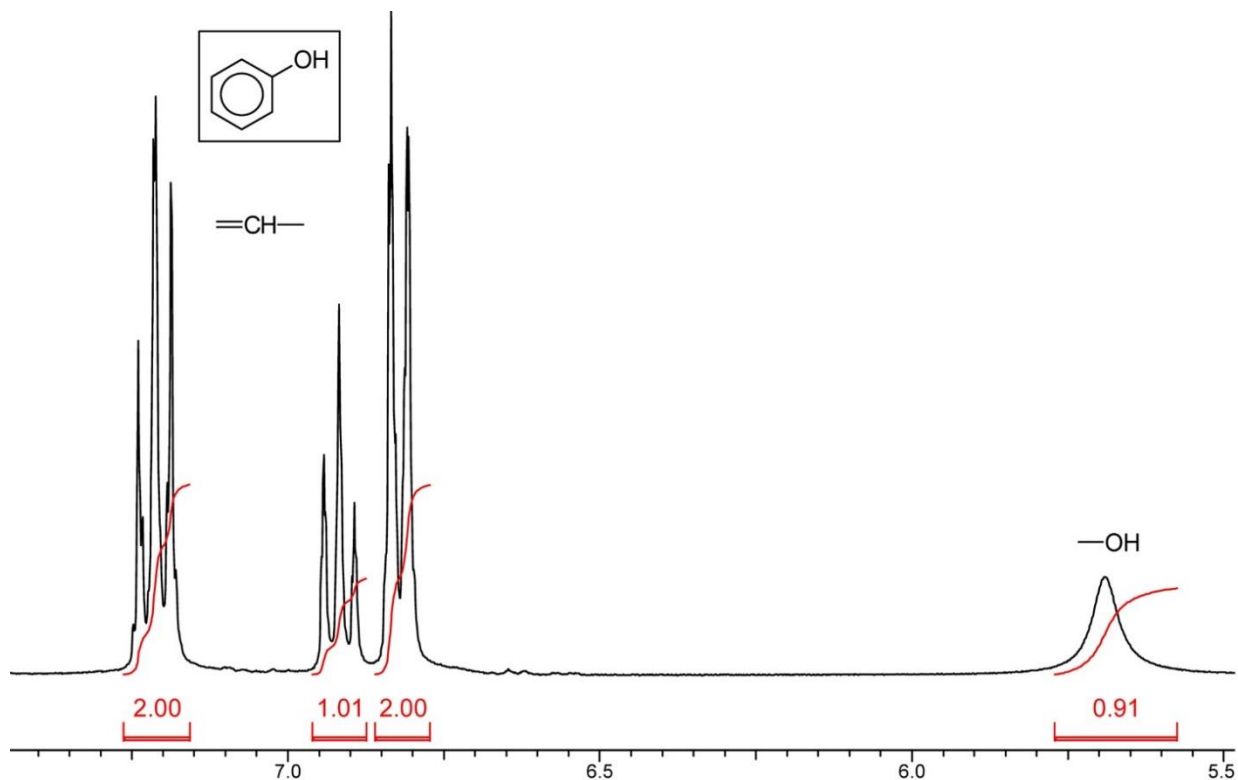


Рис.3.31. Спектр ЯМР ^1H фенолу

У спектрах фенолів сигнали $-\text{OH}$ розміщені в більш слабкому полі, ніж у спиртах. Величина хімічного зсуву $-\text{OH}$ залежить від природи розчинника: якщо у CDCl_3 сигнал при 5.5–6 м.д., у $\text{DMSO}-d_6$ – зсувається в слабке поле.

Ароматичні аміни

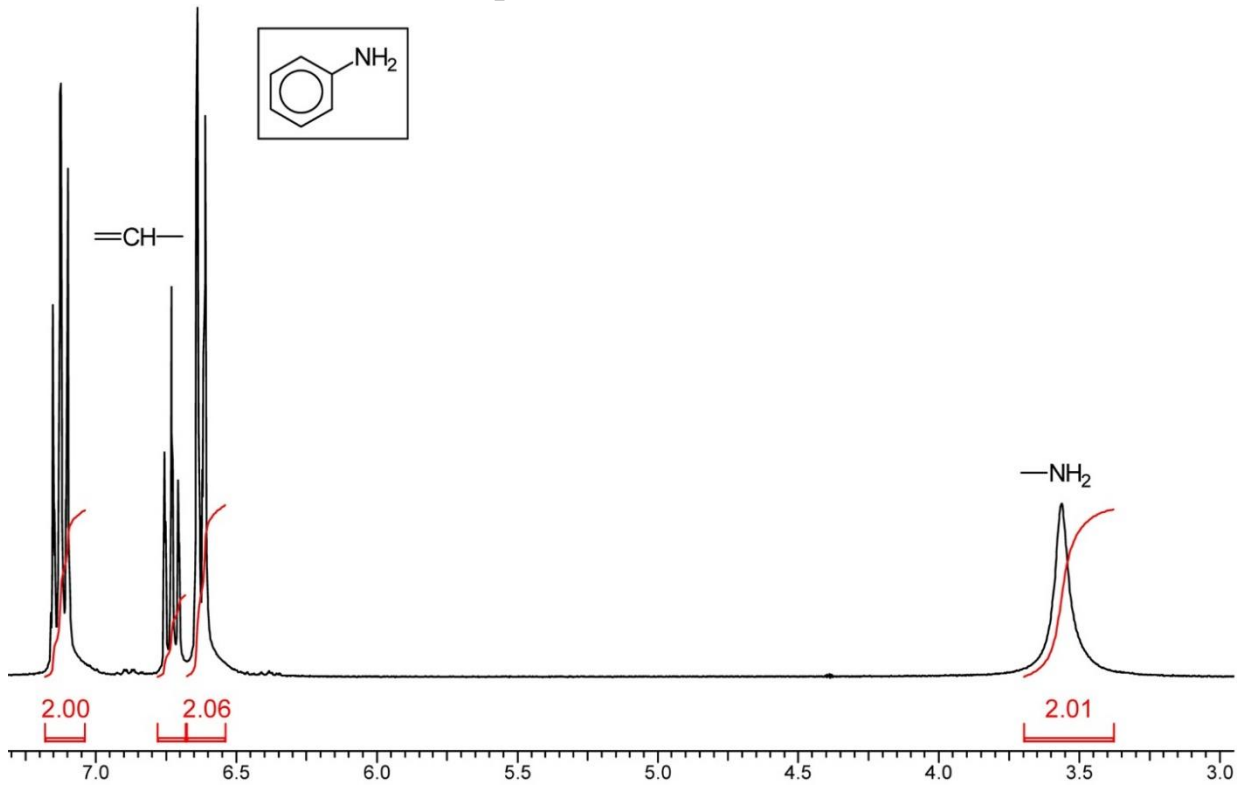


Рис.3.32. Спектр ЯМР ¹H аніліну

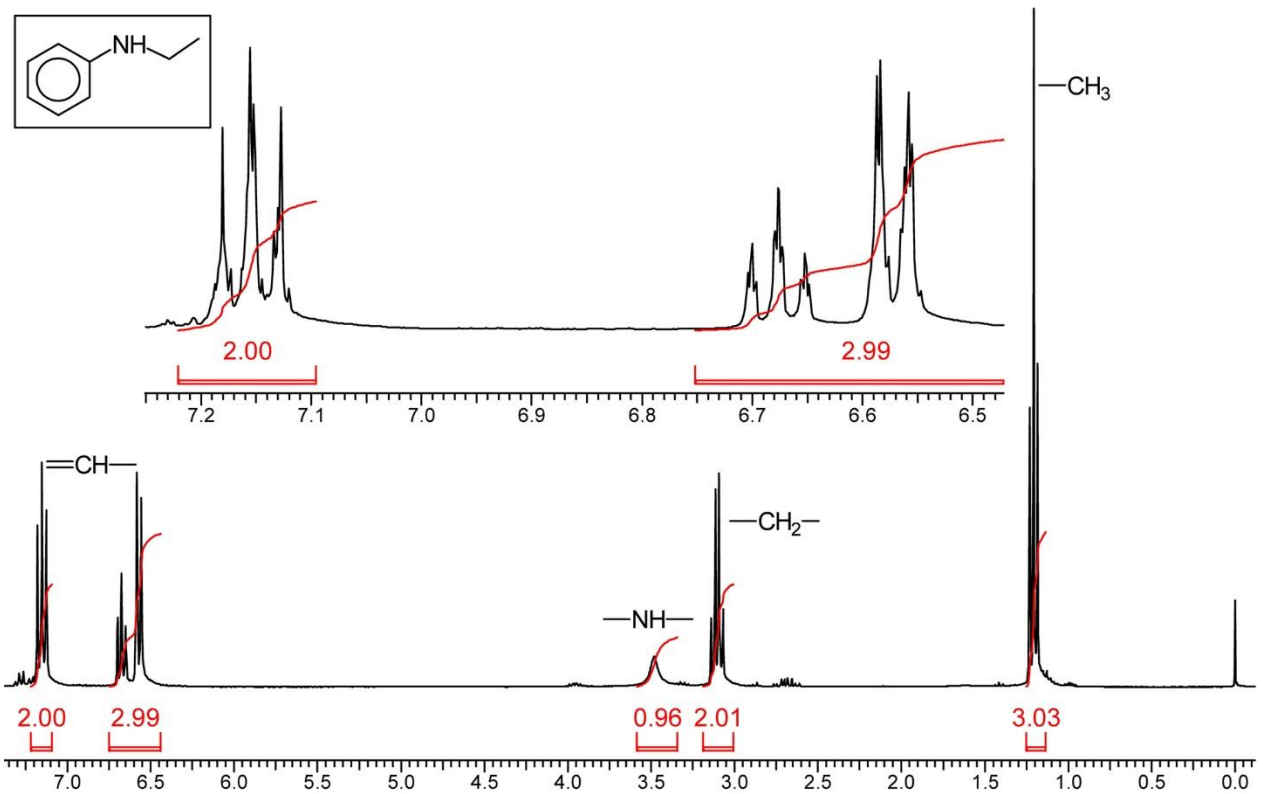


Рис.3.33. Спектр ЯМР ¹H N-етиланіліну

У спектрах ароматичних амінів сигнали -NH₂ групи розміщені в області 3-4 м.д. Інших характерних сигналів не знайдено.

Ароматичні альдегіди

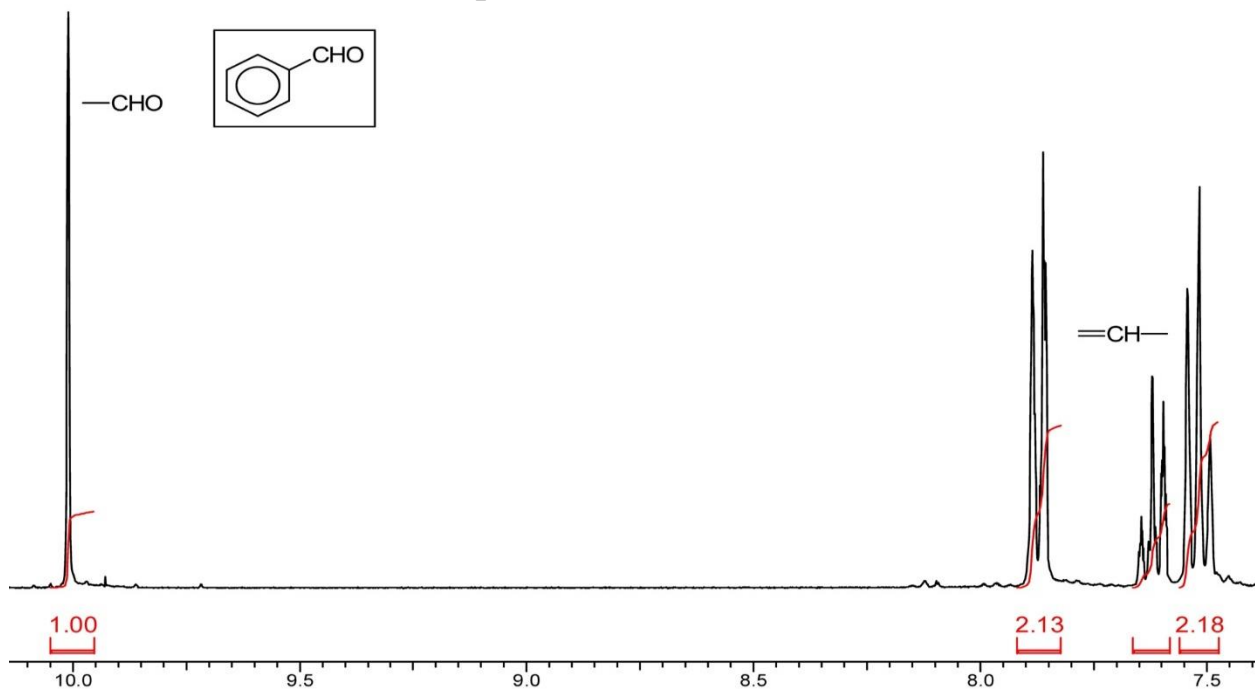


Рис.3.34. Спектр ЯМР ^1H бензальдегіду

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

Ароматичні кислоти

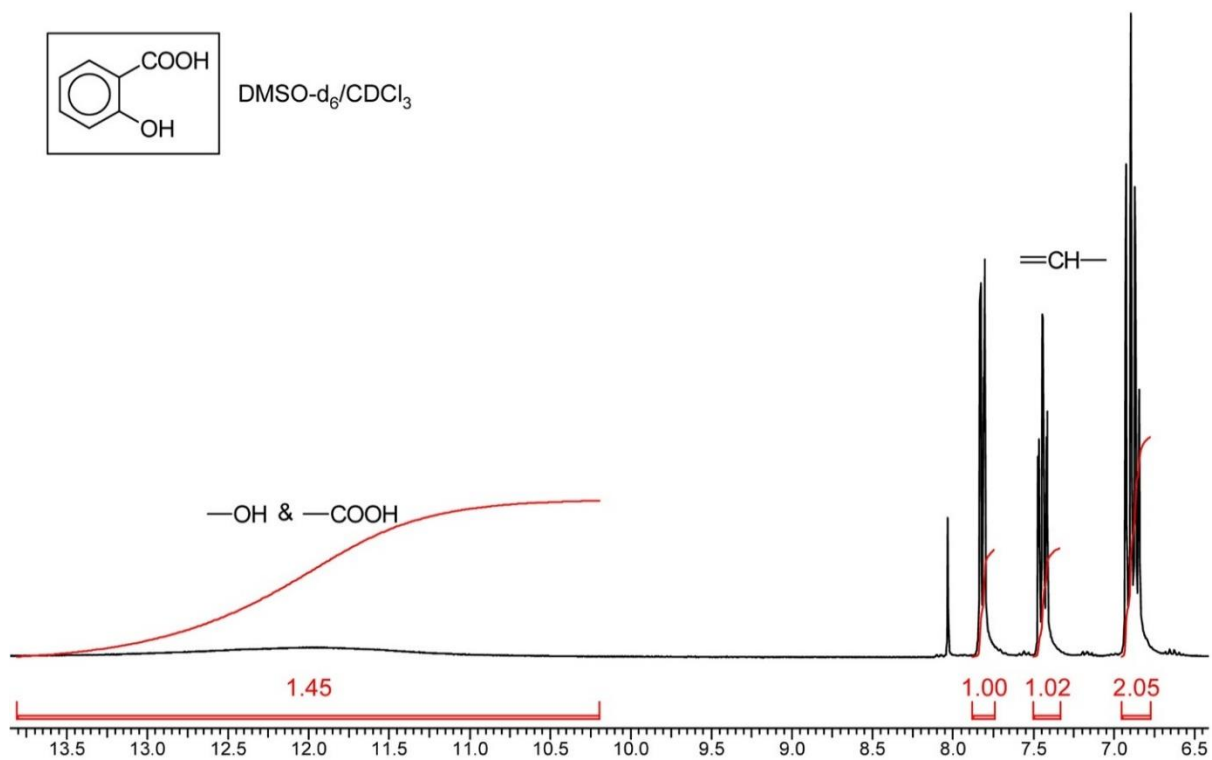


Рис.3.35. Спектр ЯМР ^1H саліцилової кислоти

Сигнал $-\text{COOH}$ ароматичних кислот спостерігають при ~ 12 м.д. Якщо кислота містить $-\text{OH}$ або $-\text{NH}_2$ (NH) групу, в спектрі спостерігається спільний для цих груп сильно розширений сигнал.

Гетероциклічні сполуки

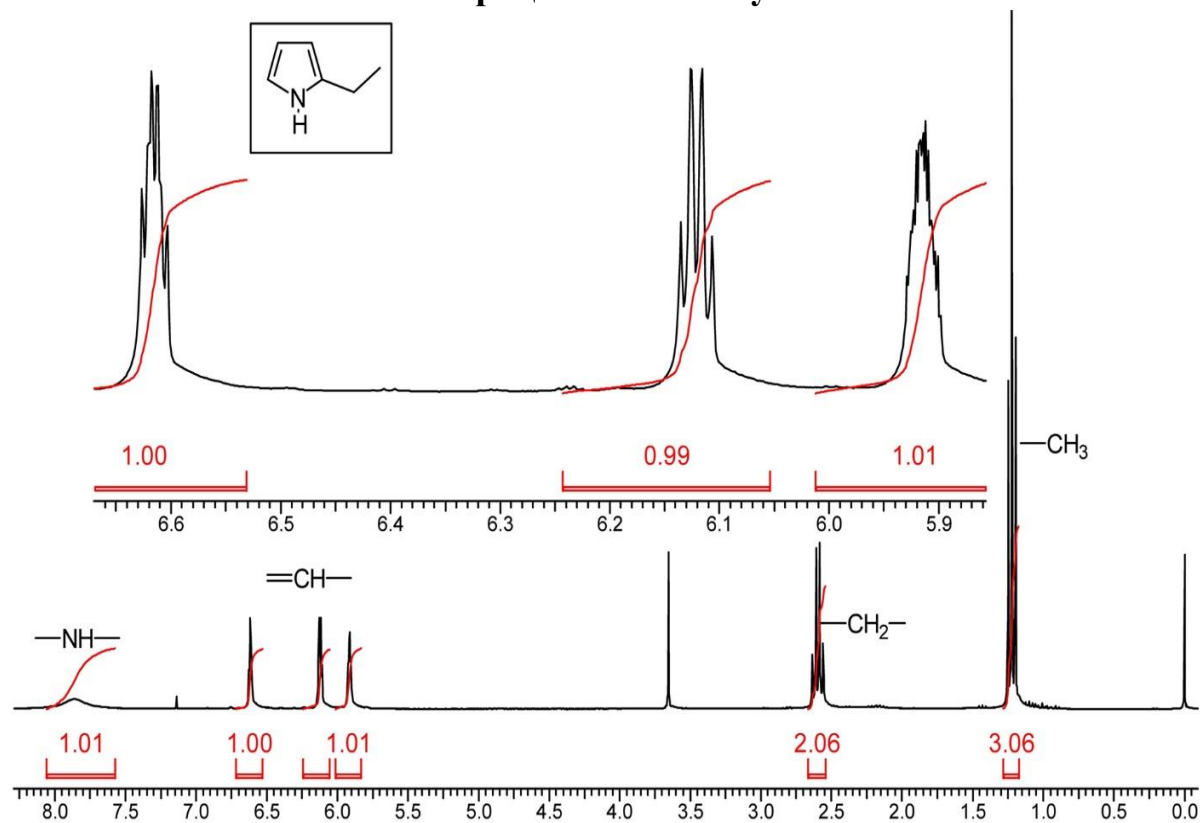


Рис.3.36. Спектр ЯМР ^1H 2-етилпіролу

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

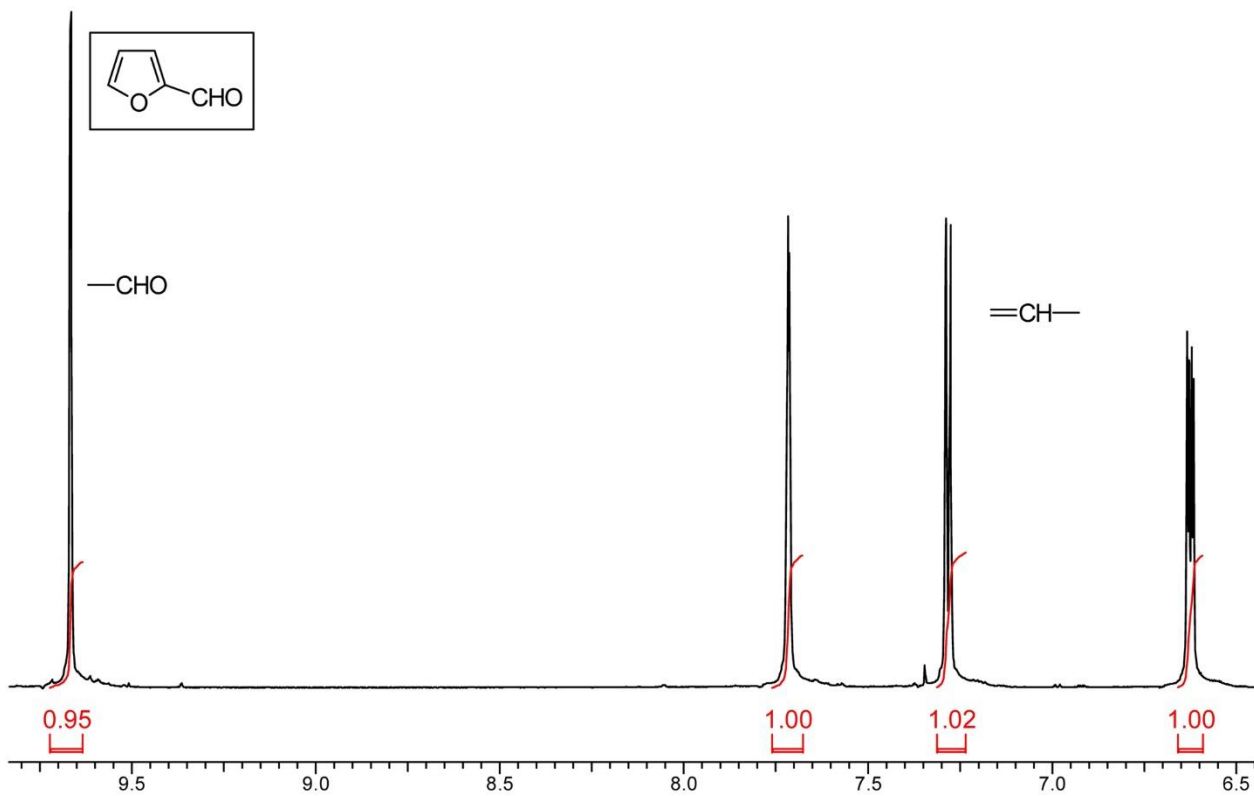


Рис.3.37. Спектр ЯМР ^1H фурфуролу

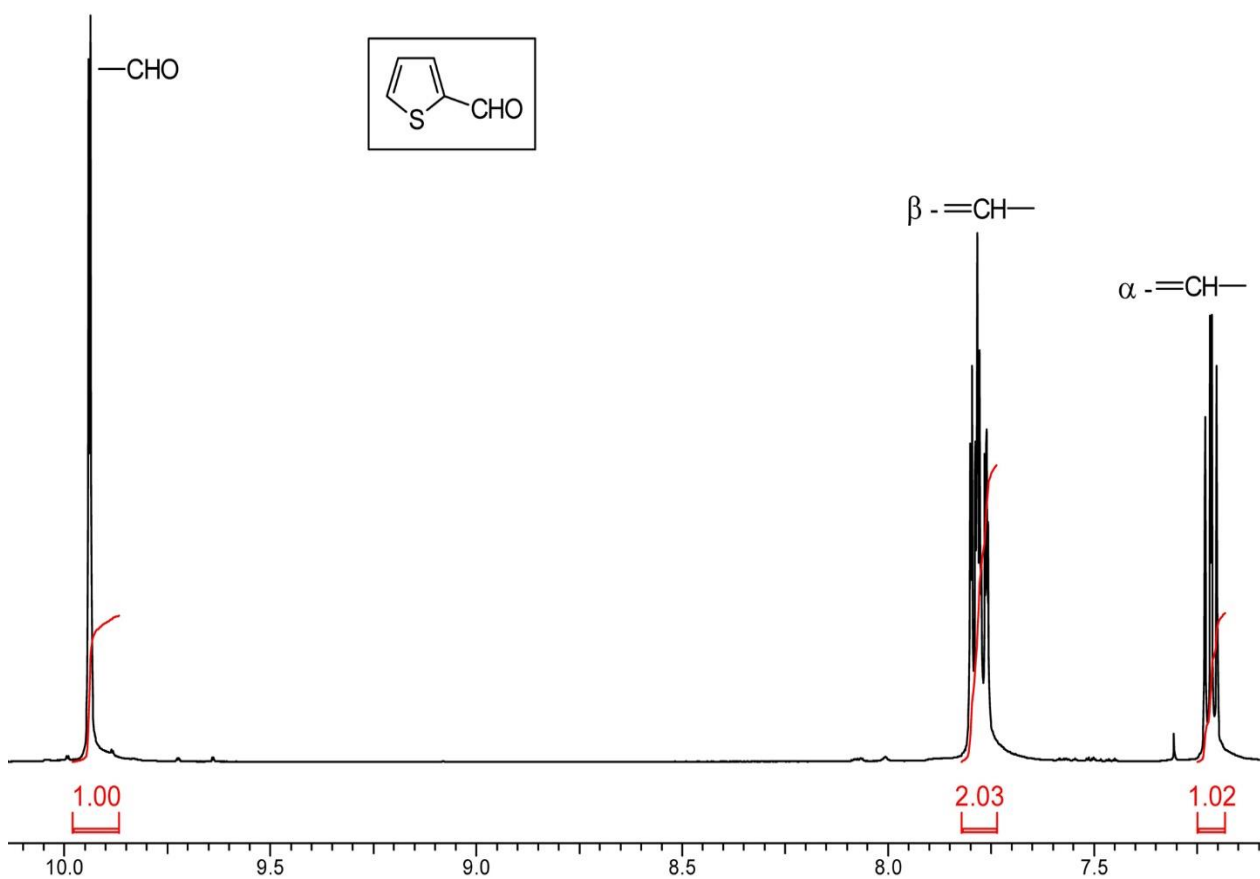


Рис.3.38. Спектр ЯМР ^1H 2-формілтіоцену

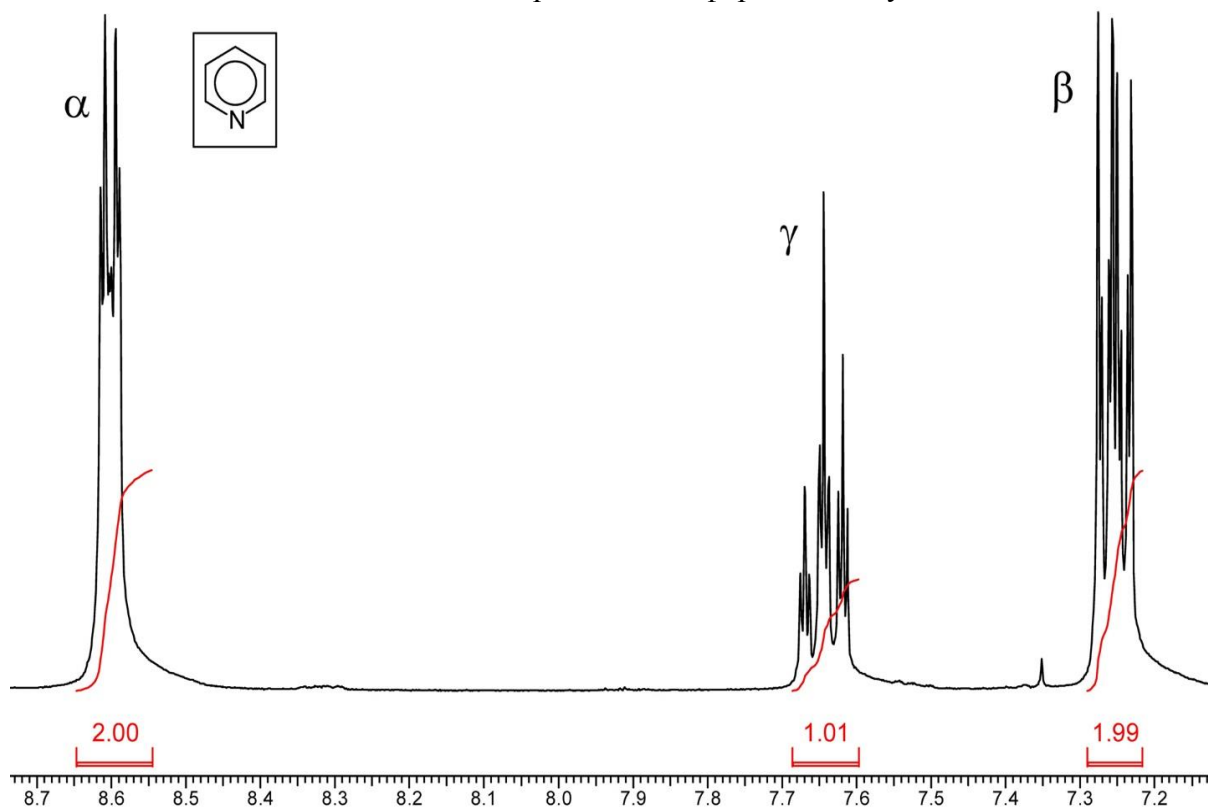


Рис.3.39. Спектр ЯМР ^1H піридину

3.6. Визначення ступеня чистоти лікарських препаратів

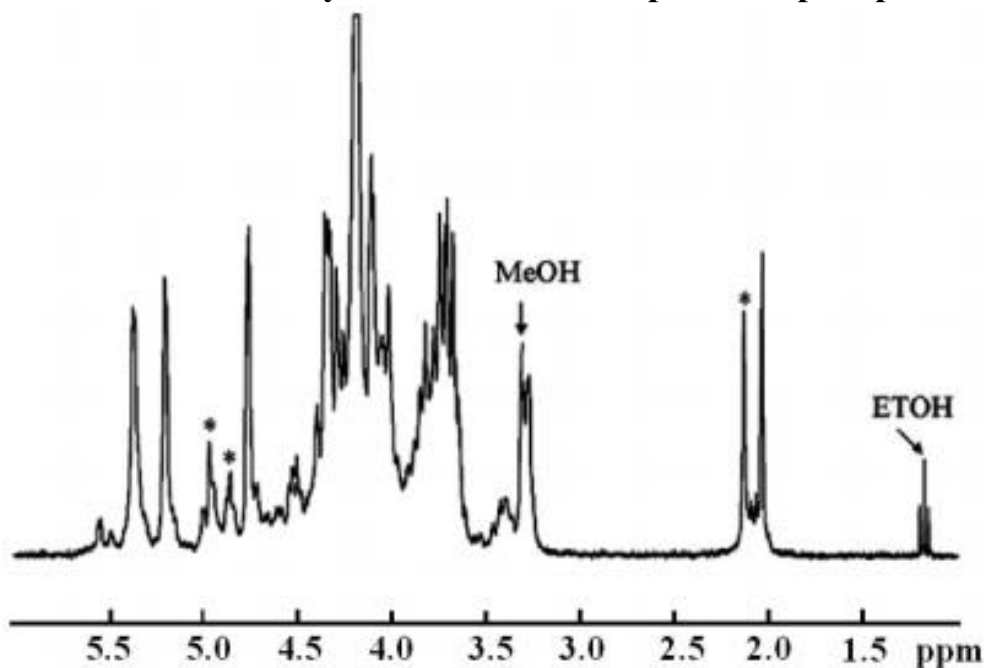


Рис.3.40. Спектр ЯМР ^1H забрудненого гепарину

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 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.

3.7. 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 (CDCl₃, дейтероацетон тощо).

Таблиця 3.4

Хімічні зсуви ¹³C розчинників, які використовують у ЯМР ¹³C спектроскопії

Сполука	δ _C , м.д.	Сполука	δ _C , м.д.
Тетрагідрофуран- <i>d</i> ₈	25,2; 67,4(C-O)	1,4-Діоксан- <i>d</i> ₈	66,5
Ацетонітрил- <i>d</i> ₃	1,3(CH ₃); 118,2(CN)	Нітрометан- <i>d</i> ₃	60,5
Етанова кислота- <i>d</i> ₄	20,2(CH ₃); 178,4(CO ₂ H)	Дихлорметан- <i>d</i> ₂	53,1
Ацетон- <i>d</i> ₆	29,8(CH ₃); 206,5(CO)	Хлороформ- <i>d</i>	77,0
Диметилсульфоксид- <i>d</i> ₆	39,7	Бензен- <i>d</i> ₆	128,0
Диметилформамід- <i>d</i> ₇	30,1; 35,2; 167,7(CO)	Піридин- <i>d</i> ₅	123,5(C-3,5); 135,5(C-4); 149,2(C-2,6)
Метанол- <i>d</i> ₄	49,0	Етанол- <i>d</i> 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 ¹³C 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 ¹³C 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 3.5

Параметри для розрахунку хімічних зсувів ¹³C
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°(3°) ²	-1,1
1°(4°)	-3,4
2°(3°)	-2,5
2°(4°)	-7,2
3°(2°)	-3,7
3°(3°)	-9,5
4°(1°)	-1,5
4°(2°)	-8,4

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

²Позначення 1°(3°) вказує на сусідство первинного атома Карбону з третинним; 1°(4°) – 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.

Таблиця 3.6

Хімічні зсуви ¹³C 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 $=CH_2$ -групи дають сигнали в більш сильних полях у порівнянні з внутрішніми $=CH$ -групами, а сигнали фрагментів (*Z*) $-CH=CH-$ знаходяться в більш сильних полях у порівнянні з їх (*E*) -аналогами.

Центральний атом Карбону ($=C=$) в алкілзаміщених аленах характеризується сигналом в області від 200 до 215 м.д., в той час як кінцеві атоми Карбону в групі $C=C=C$ - 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 $=CH_2$ -груп етиленових вуглеводнів і $=CH$ -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 $C\equiv C$, зміщені на 5-15 м.д. в бік сильного поля щодо зсувів відповідних алканів. Кінцева група $\equiv CH$ дає сигнал, який сильно зміщений вправо в порівнянні з внутрішньою групою $\equiv CR$. 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 Броду та Йоду виникає "ефект важкого атома". Наприклад, у міру збільшення числа атомів Броду 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 йодетану в циклогексані сигнал С-1 йодетану має зсув $-6,6$ м.д., а в ДМФА цей же сигнал спостерігається при $-0,4$ м.д.

Хімічні зсуви ^{13}C

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

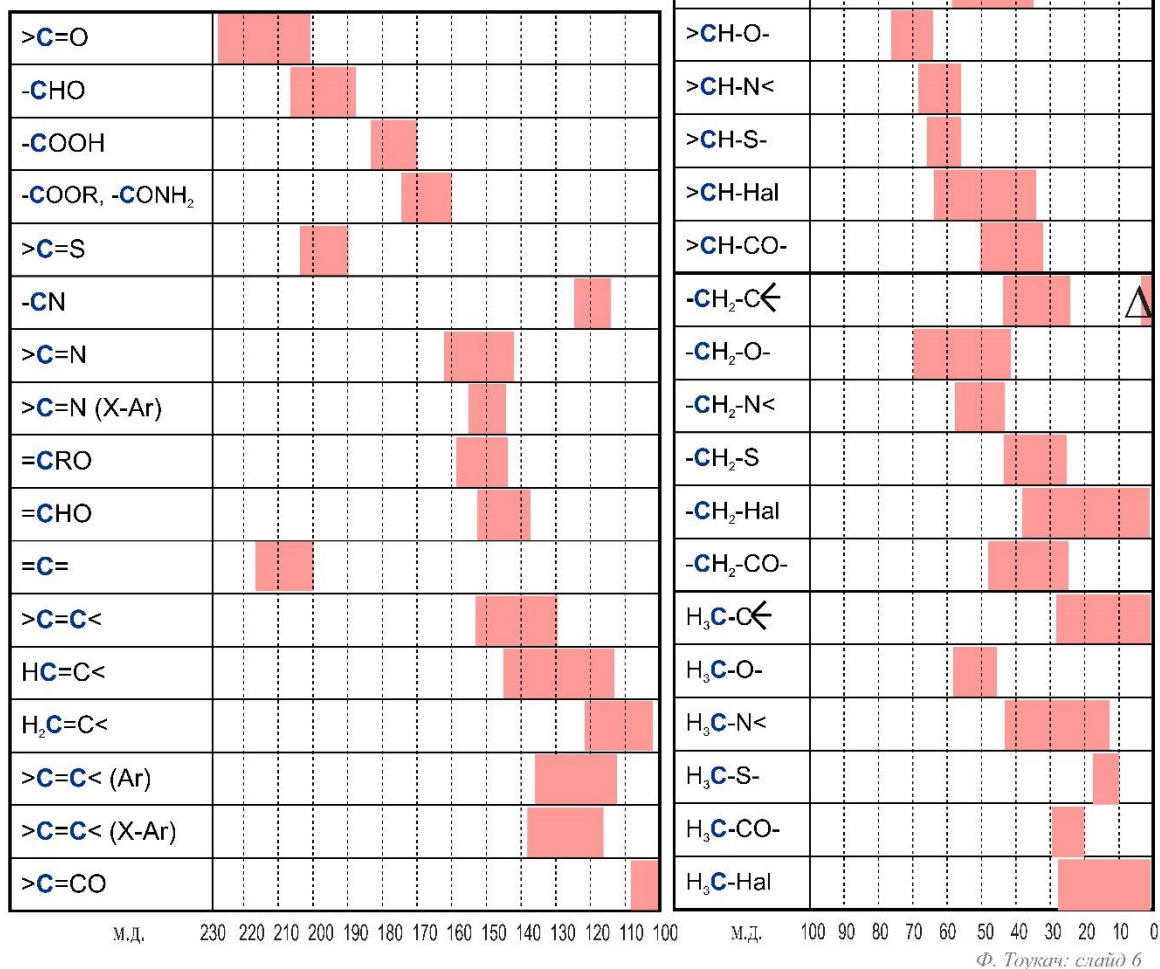


Рис.2.41. Хімічні зсуви ^{13}C

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 ОСН₃ групу.

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

Алкільні атоми Карбону в алкіларилових 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.

Сигнал альдегідної та кетонної груп у слабкому полі спектра спостерігається більше 190 м.д., а також центрального атома в аленах (=C=). Інтенсивність сигналу Карбону в альдегідах в 2-3 р. більша, ніж у кетонах або аленах. Заміна СН₃-групи в ацетоні або ацетальдегід на фенільну групу викликає зміщення сигналу групи С=О вправо (в ацетофеноні С=О-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 СН₂-групи в алканах на С=О-групу викликає зміщення сигналу α -атому Карбону вліво (приблизно від 10 до 14 м.д.), а β -атома Карбону - вправо (для ациклічних сполук приблизно на кілька м. д.). У спектрі ЯМР ¹³С, без придушення спін-спінової взаємодії з протонами, сигналом формальдегіду є дублет.

Групи С=О 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 С=О. В області спектру з δ_C від 160 до 190 м.д. знаходяться сигнали С=N-групи азотистих похідних кетонів, С=О-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 С- α приблизно на 30 м.д., атому С- β - на 11 м.д. і атому С- γ - зменшує на 4,0 м.д. у порівнянні з аналогічними сигналами алканів. N-алкілування призводить до збільшення зсуву сигналу атому Карбону С- α в слабкі поля.

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

Таблица 3.7

Інтервали хімічних зсувів атомів Карбону ^{13}C

i	Група	Хімічний зсув, δ_{C} , м.д.
Алкани	$-\text{CH}_3$	від 6 до 30
	$-\text{CH}_2-$	від 15 до 55
	$-\text{CH}-$ 	
	$-\text{C}-$ 	
Алкени	$=\text{CH}_2$	від 100 до 115
	$=\text{CH}-$ $=\text{C}-$ 	від 123 до 153
	$=\text{C}-$ 	
Алкілбензени	$=\text{CH}-$	від 120 до 130
	$=\text{C}-$ 	від 135 до 150
Аллени	$=\text{CH}_2$	від 72 до 80
	$=\text{CH}-$ $=\text{C}-$ 	від 84 до 114
	$=\text{C}-$ 	
		$=\text{C}=\text{C}=\text{C}$
Алкіни	$\equiv\text{CH}$	від 66 до 81
	$\equiv\text{C}-$	від 80 до 90
Альдегіди та кетони	$-\text{HC}=\text{O}$	від 191 до 220
	$-\text{C}=\text{O}$ 	
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

3.8. Зразки спектрів ЯМР ^{13}C Алкани

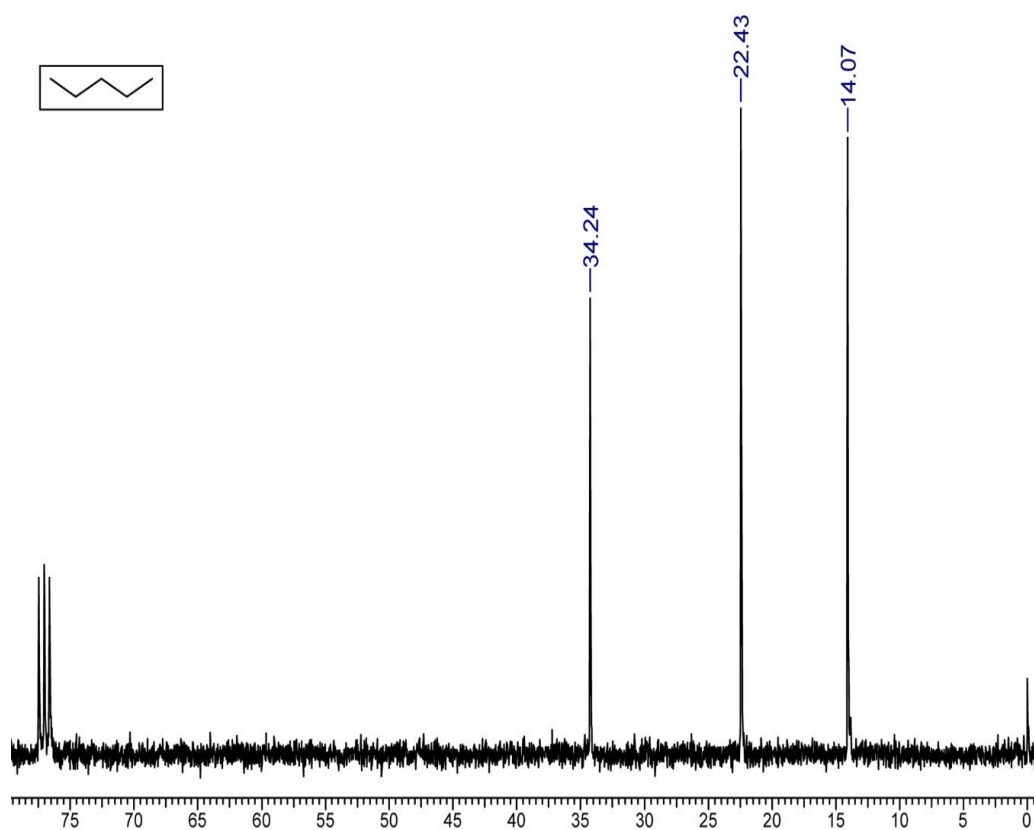


Рис.3.42. Спектр ЯМР ^{13}C пентану

У спектрі спостерігаються сигнали трьох різних атомів С при 34,2, 22,4 і 14,1 м.д., тобто в області насичених атомів С.

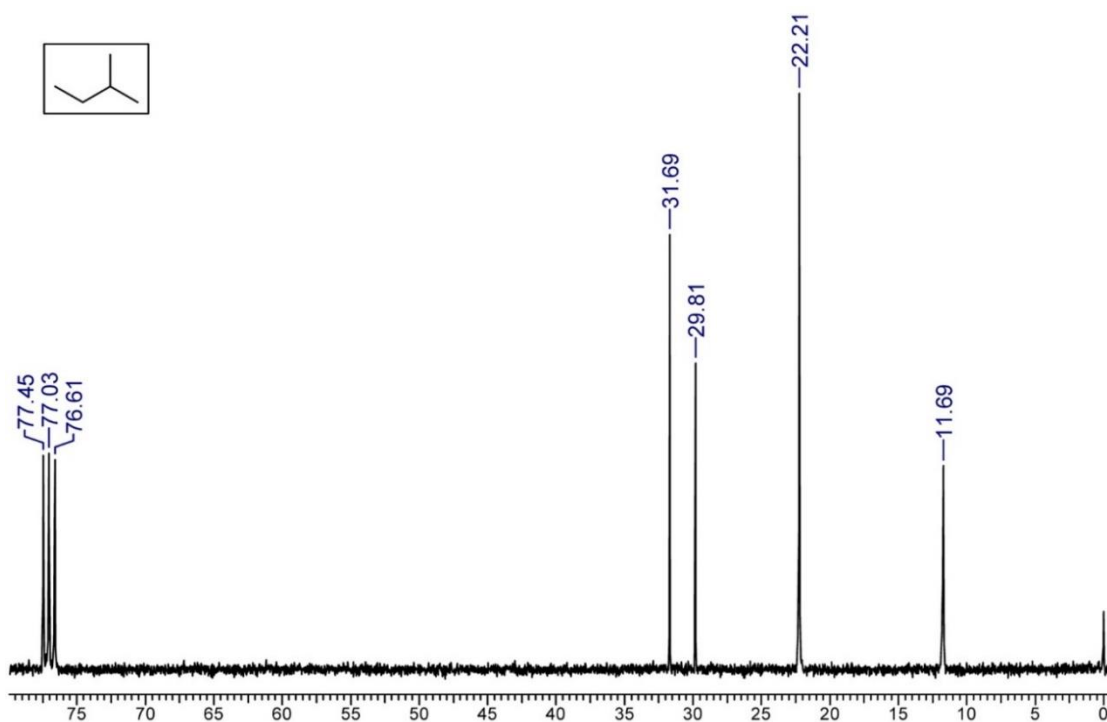


Рис.3.43. Спектр ЯМР ^{13}C 2-метилбутану

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

Алкени

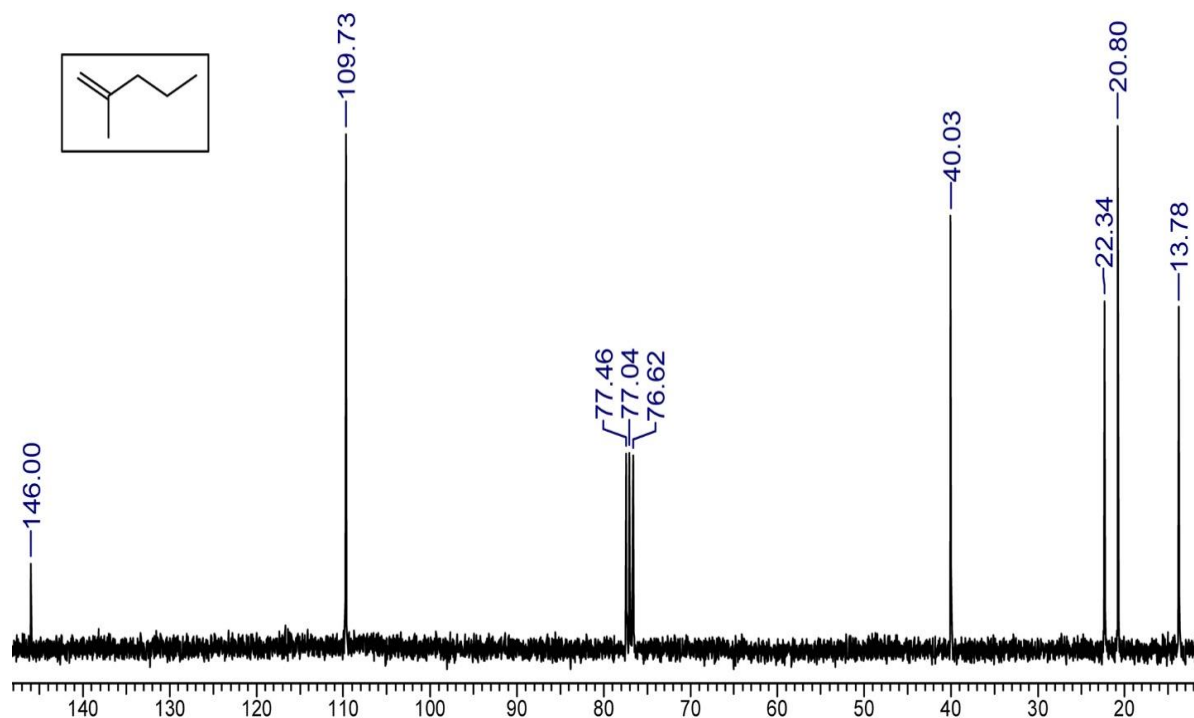


Рис.3.44. Спектр ЯМР ¹³С 2-метилпент-1-єну

У спектрі реєструються сигнали при 146 (=C<) і 109.7 (=CH₂), а також при 40, 22.3, 20.8 і 13.8 (насичені С).

Алкіни

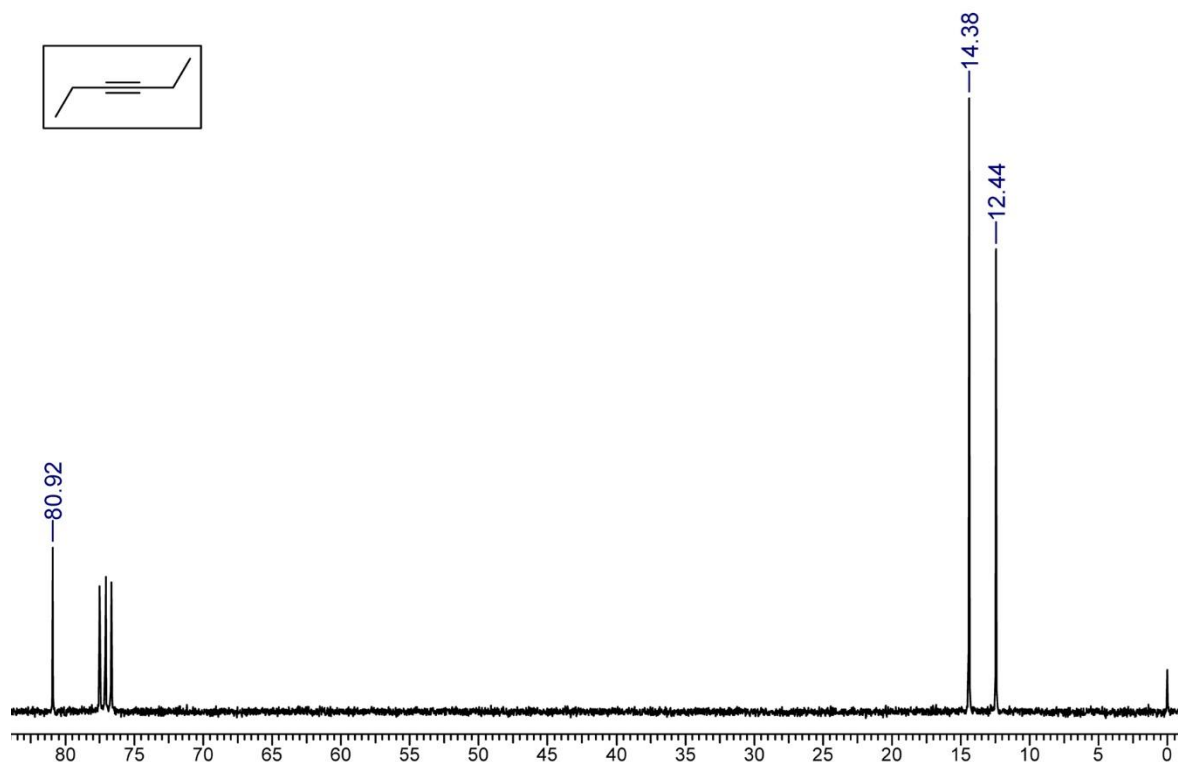


Рис.3.45. Спектр ЯМР ¹³С гекс-3-їну

На спектрі видно, що молекула симетрична – наявно лише 3 сигнали: при 80.9 м.д. (–C≡C–), 14.4 і 12.4 м.д (насичені атоми Н).

Циклоалкани

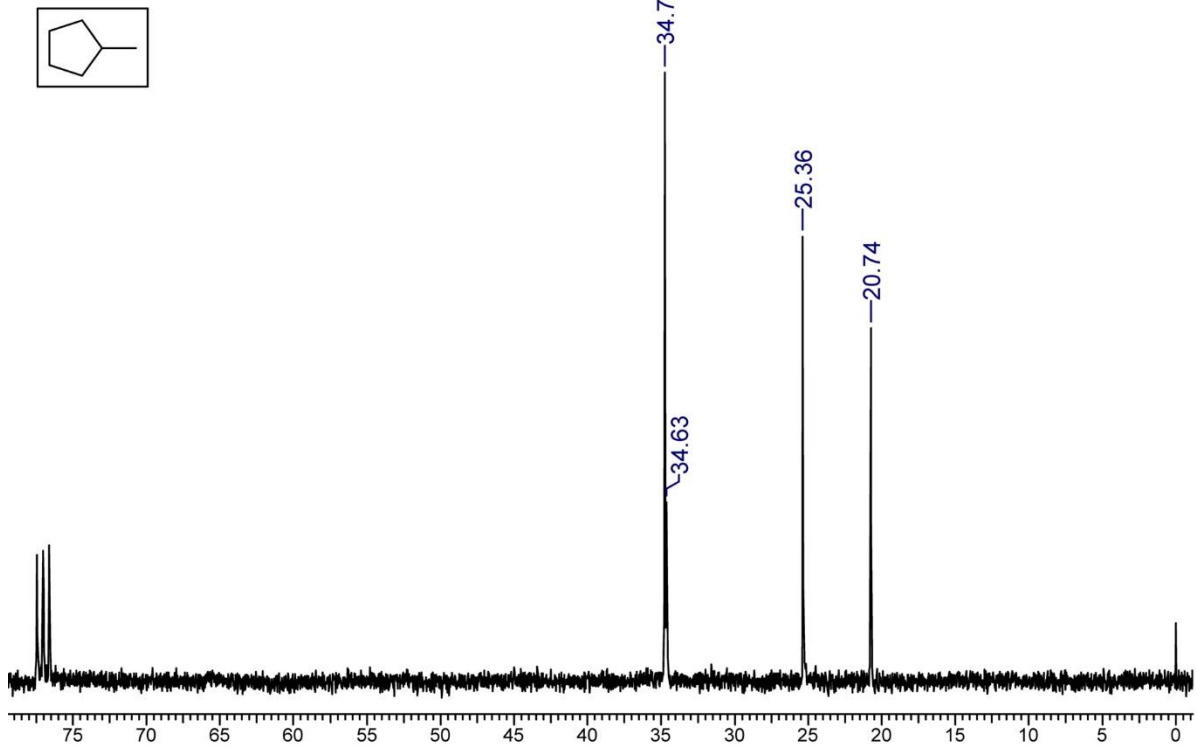


Рис.3.46. Спектр ЯМР ^{13}C 1-метилциклопентану

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

Циклоалкени

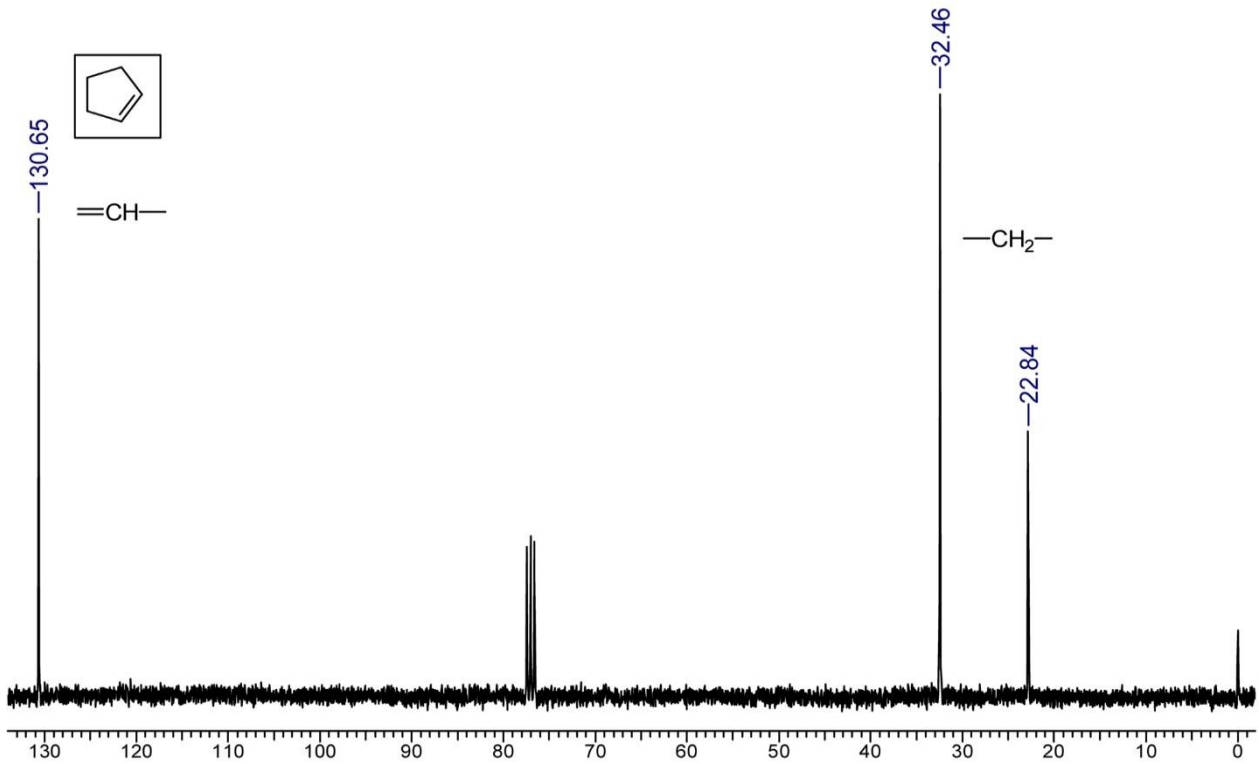


Рис.3.47. Спектр ЯМР ^{13}C циклопентену

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

Галогеналкани

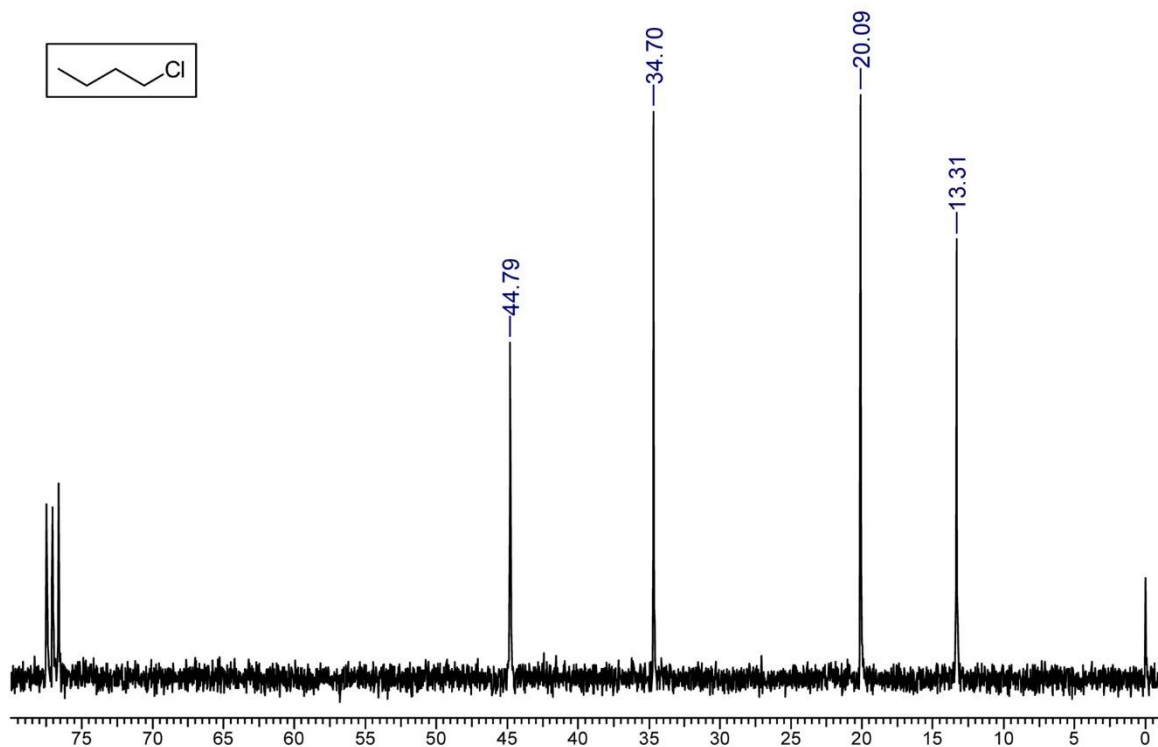


Рис.3.48. Спектр ЯМР ^{13}C 1-хлоробутану

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

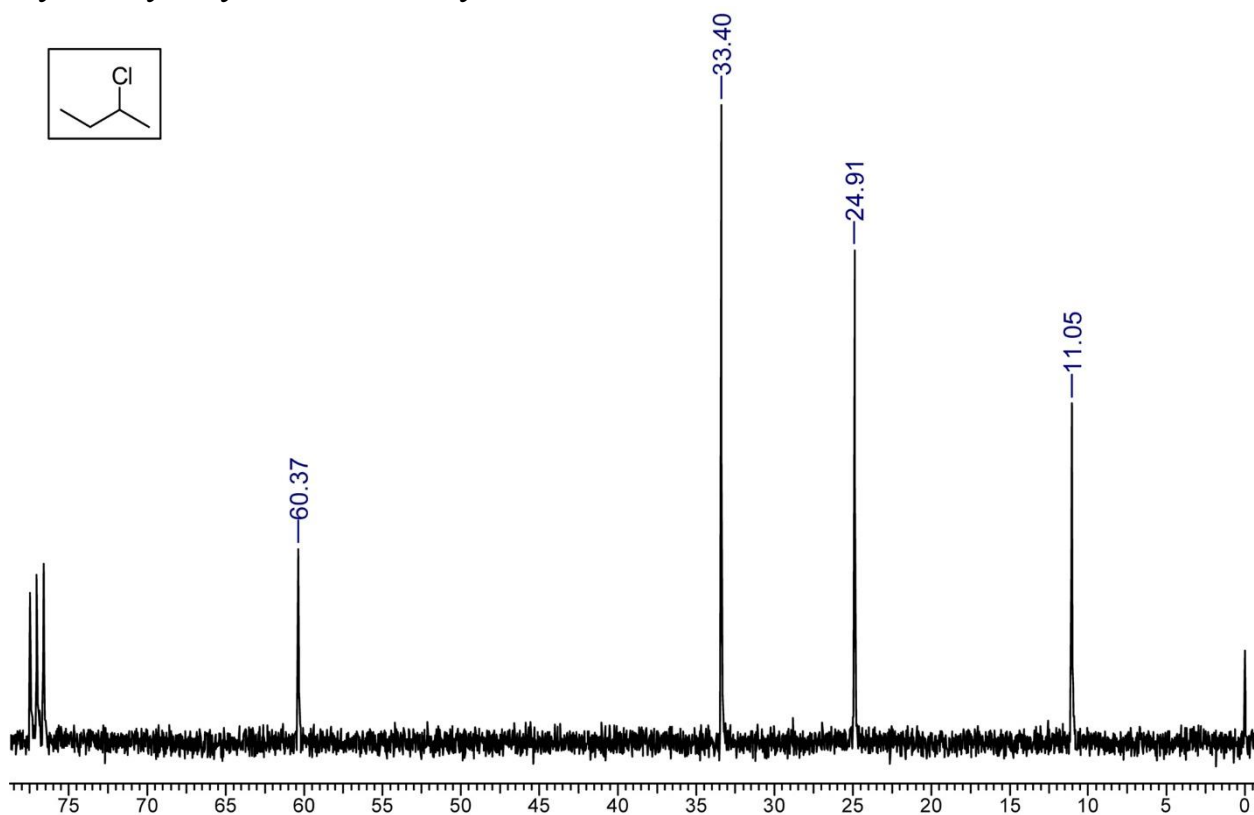


Рис.3.49. Спектр ЯМР ^{13}C 2-хлоробутану

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

Спирти

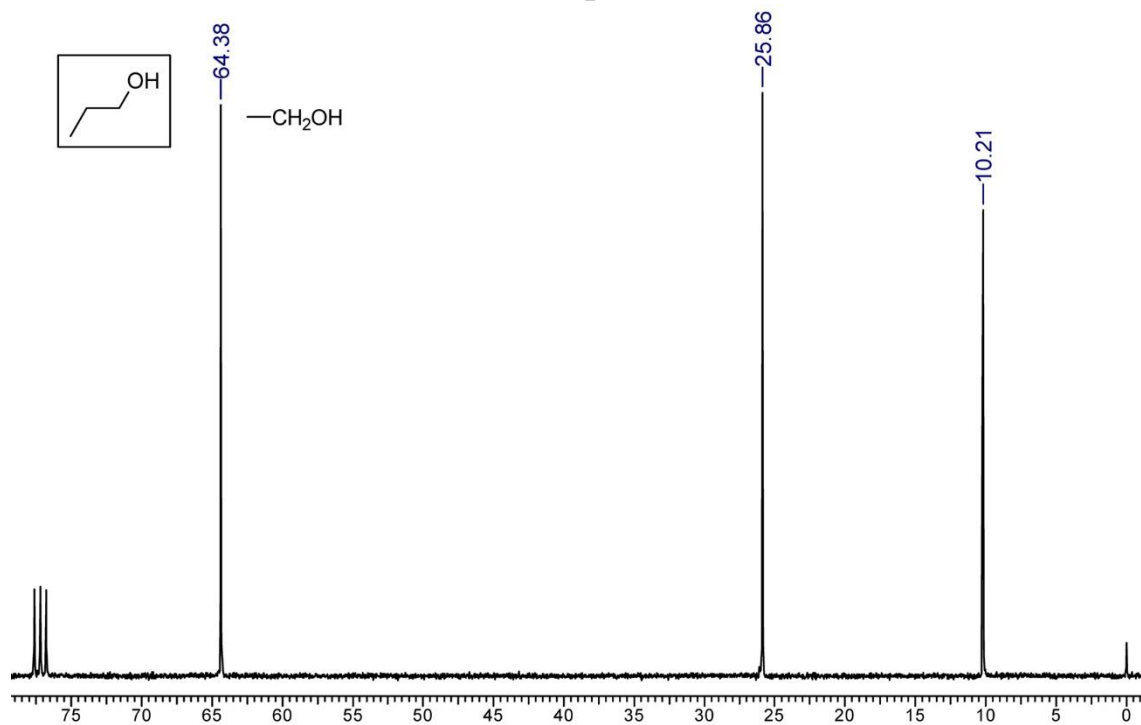


Рис.3.50. Спектр ЯМР ^{13}C пропан-1-олу

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

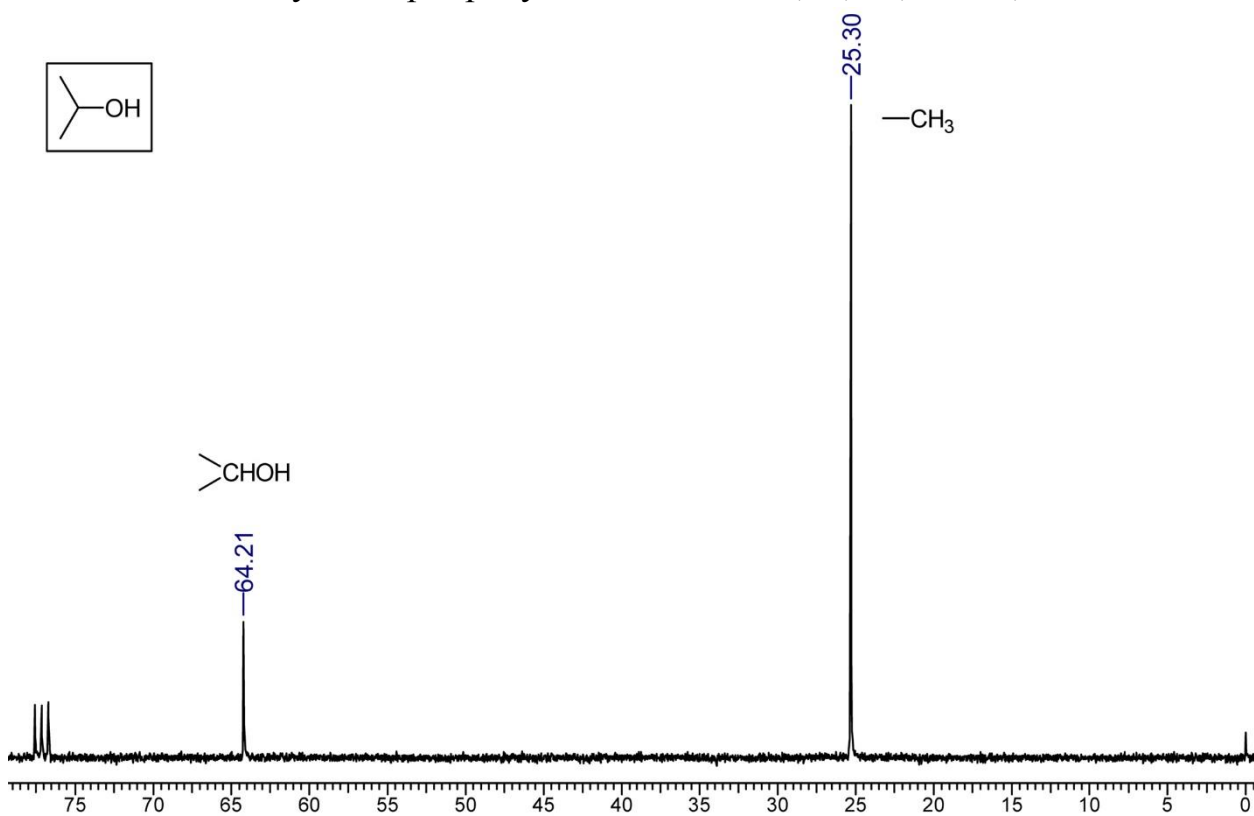


Рис.3.51. Спектр ЯМР ^{13}C пропан-2-олу

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

Етери

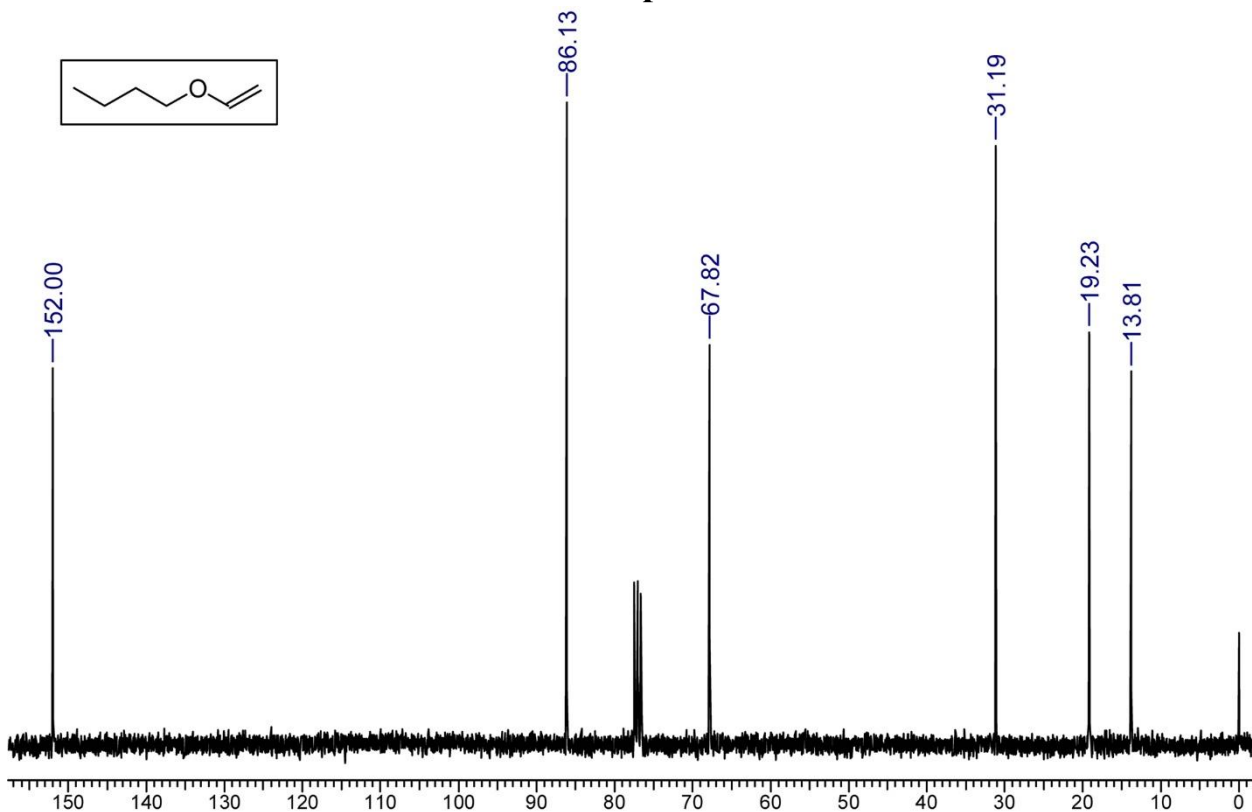


Рис.3.52. Спектр ЯМР ^{13}C вінілбутилового етеру

На спектрі видно сигнали, що відповідають формулі естеру.

Аміни

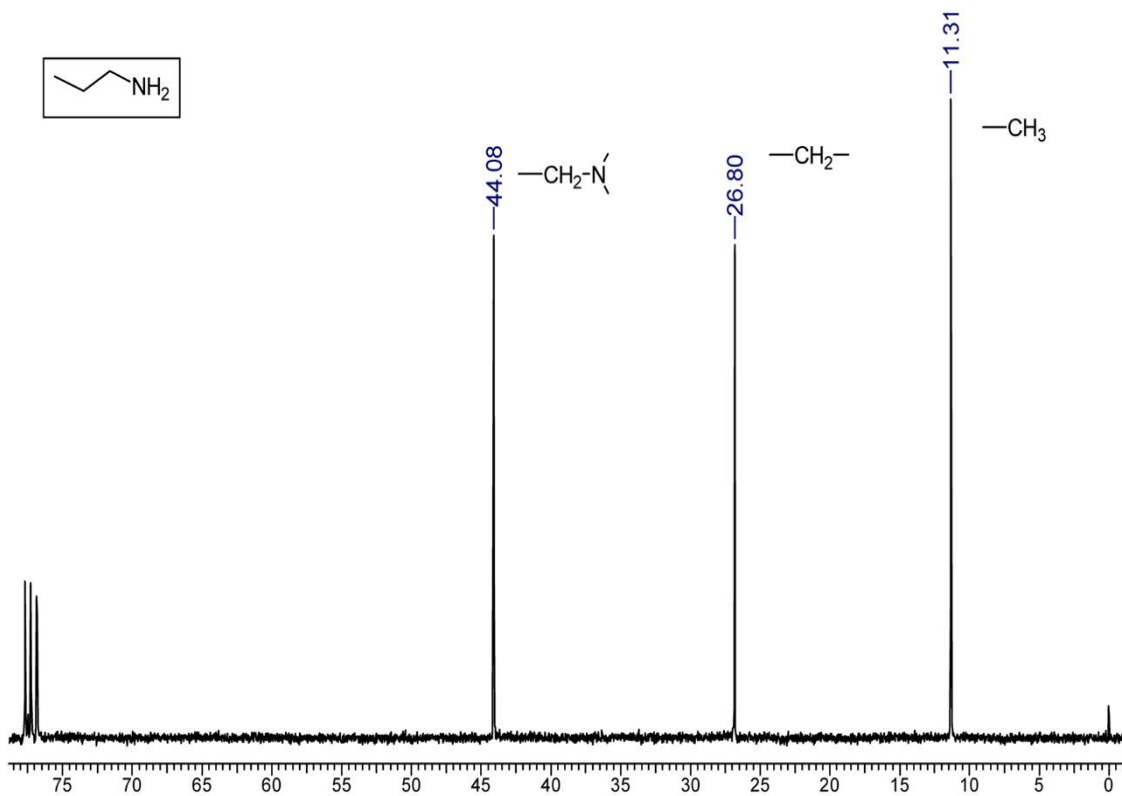


Рис.3.53. Спектр ЯМР ^{13}C пропан-1-аміну

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.

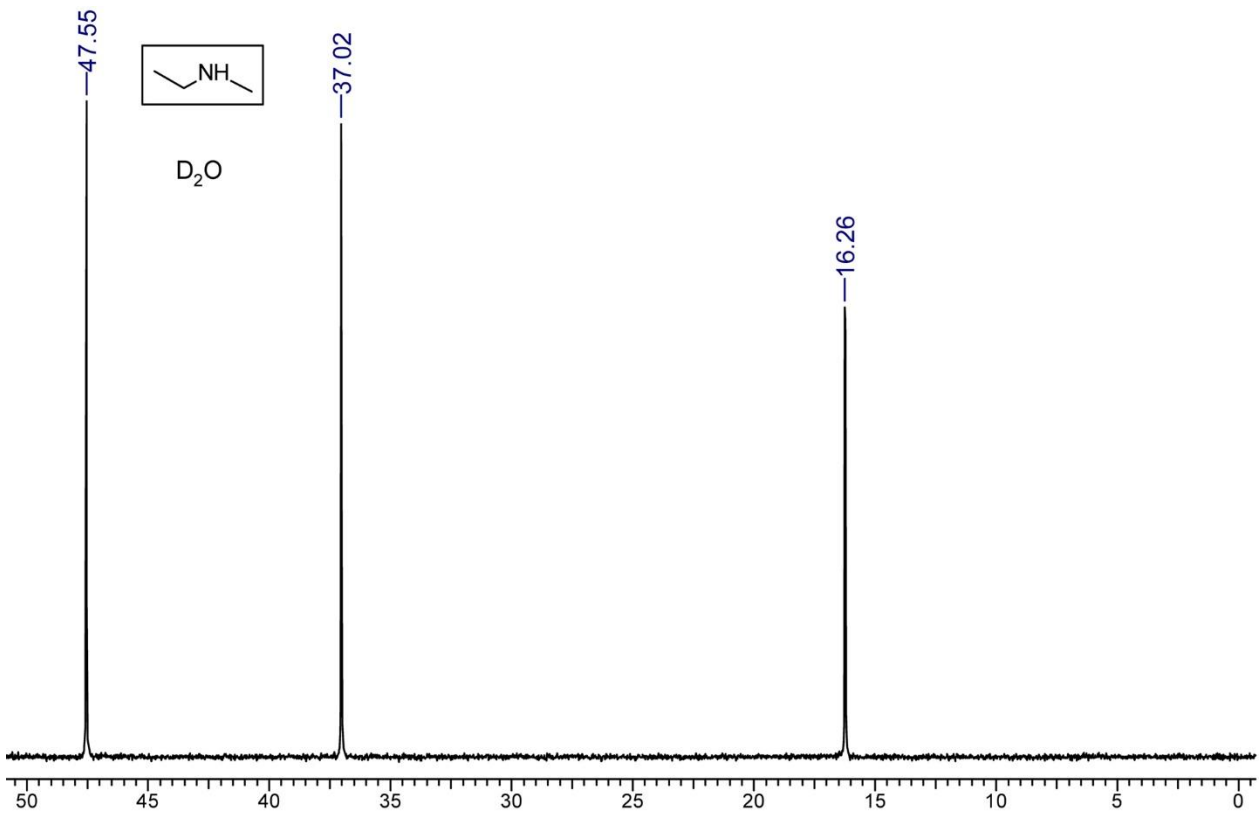


Рис.3.54. Спектр ЯМР ^{13}C N-метилетан-1-аміну

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

Альдегіди та кетони

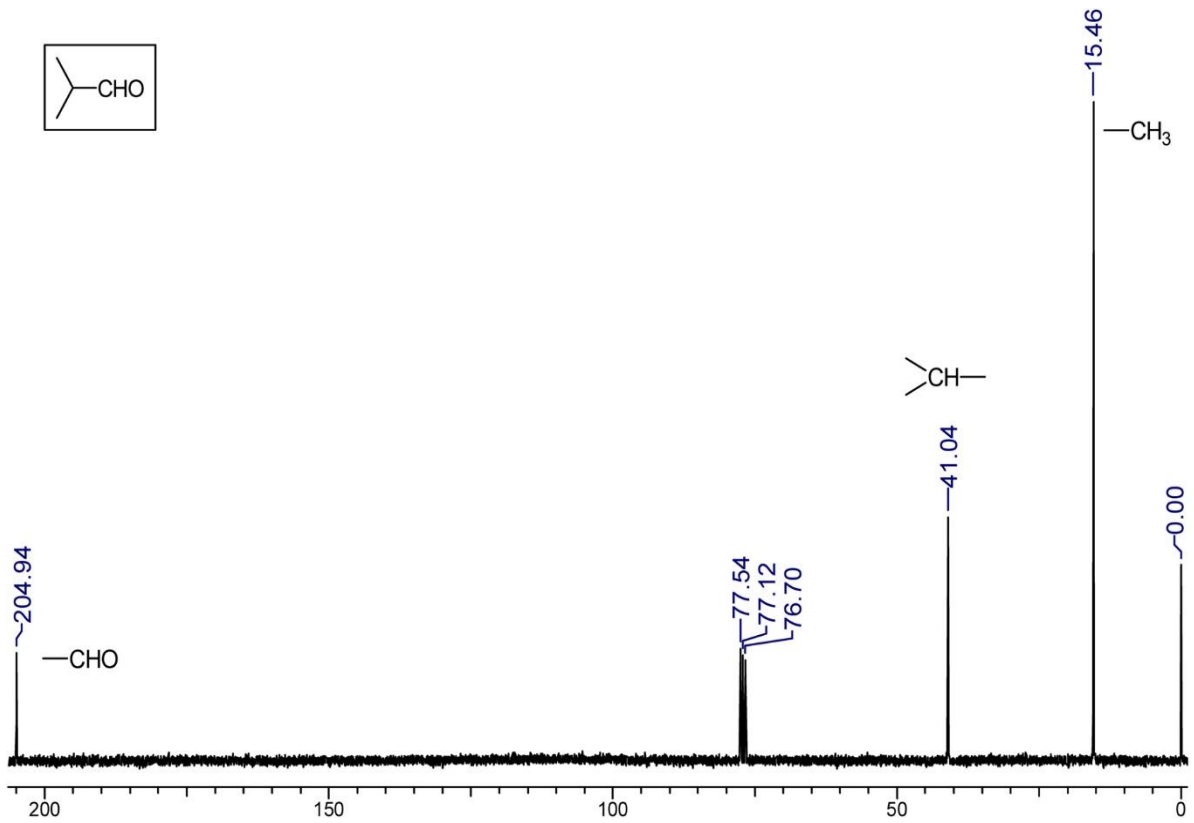


Рис.3.55. Спектр ЯМР ^{13}C ізобутаналю

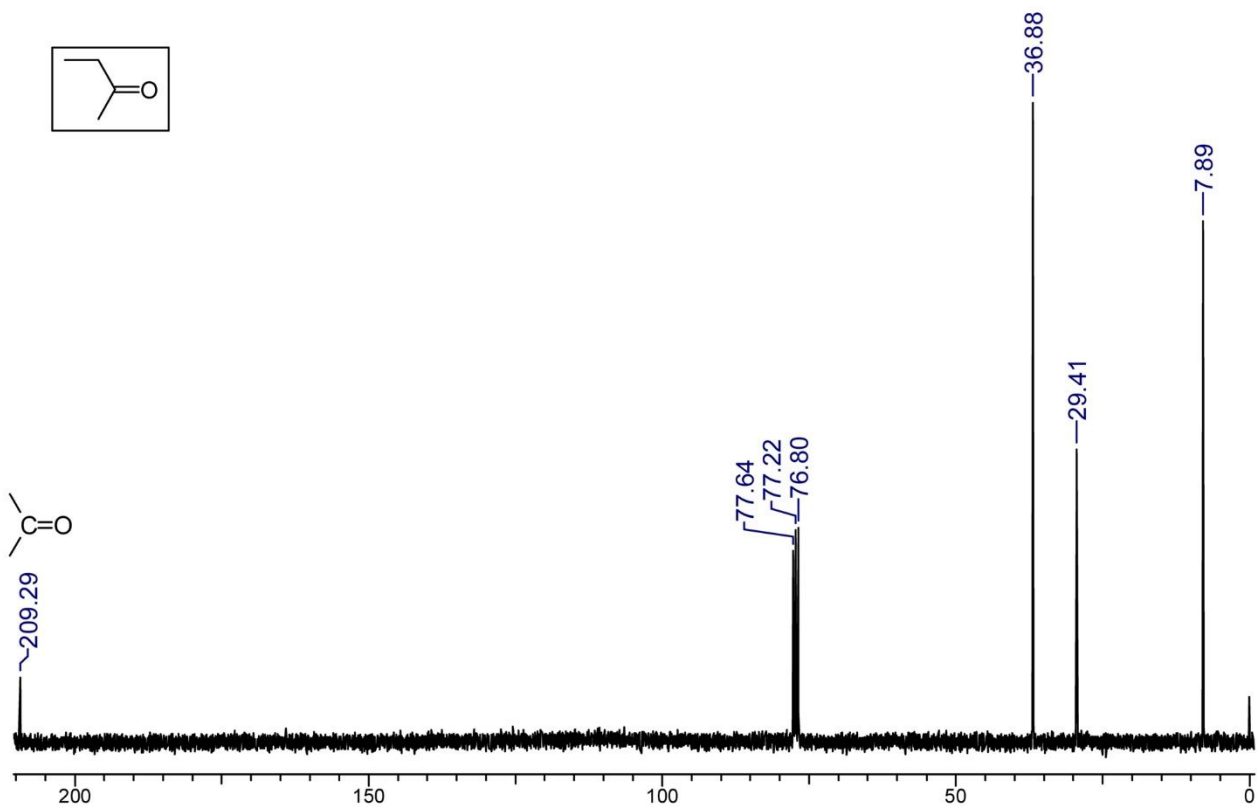


Рис.3.56. Спектр ЯМР ^{13}C бутан-2-ону

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

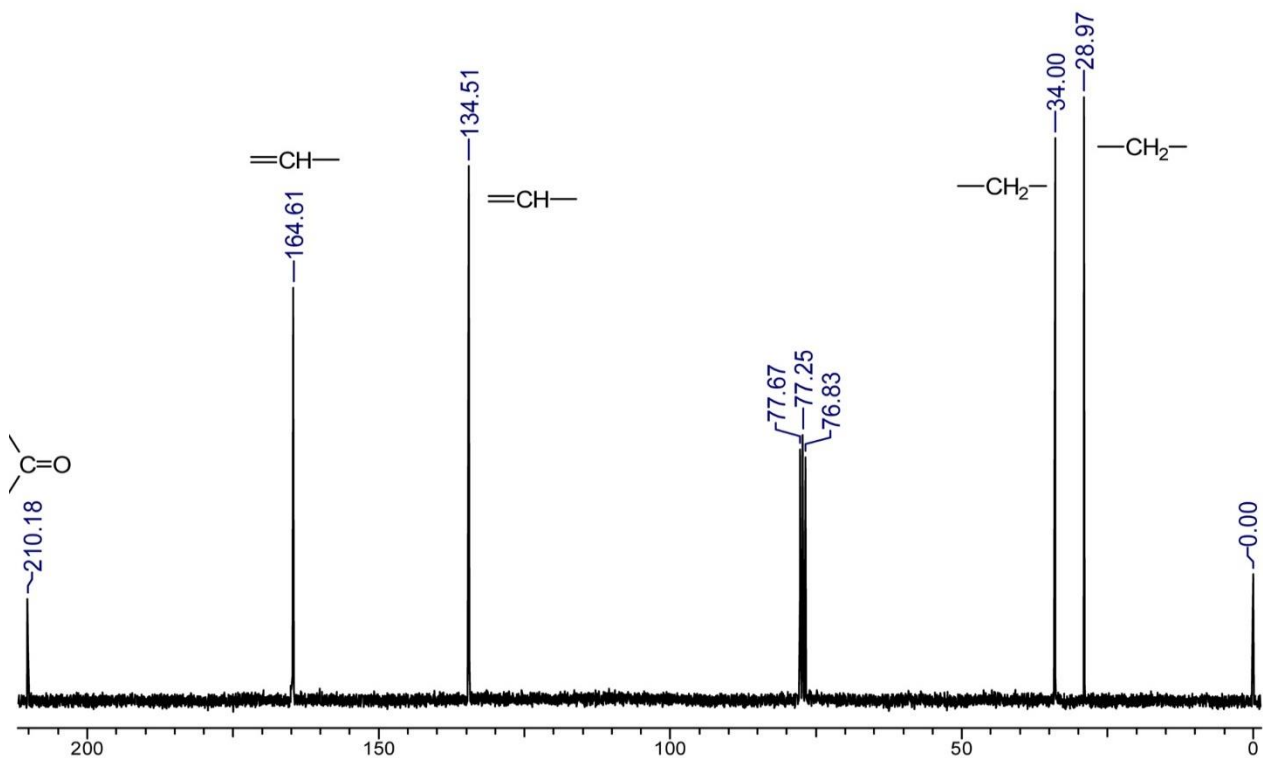


Рис.3.57. Спектр ЯМР ^{13}C циклопент-1-ен-3-ону

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

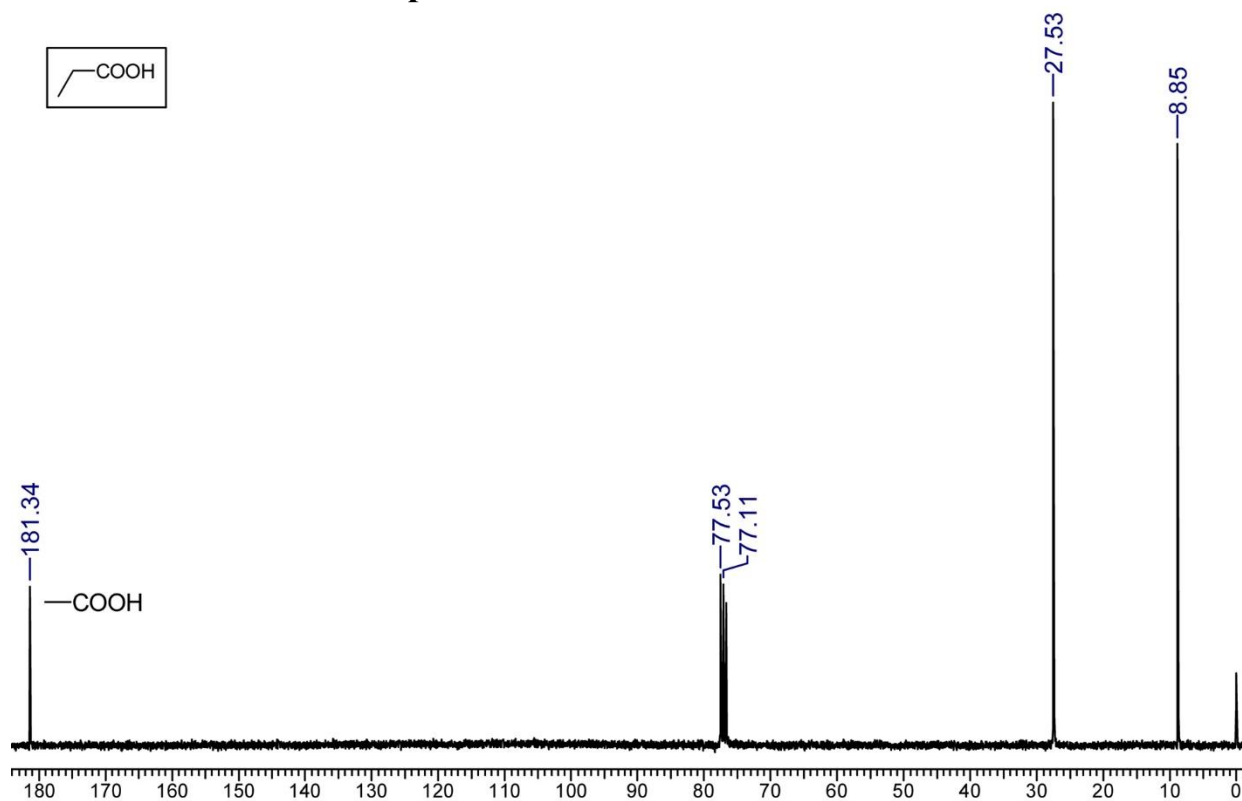


Рис.3.58. Спектр ЯМР ¹³С пропанової кислоти

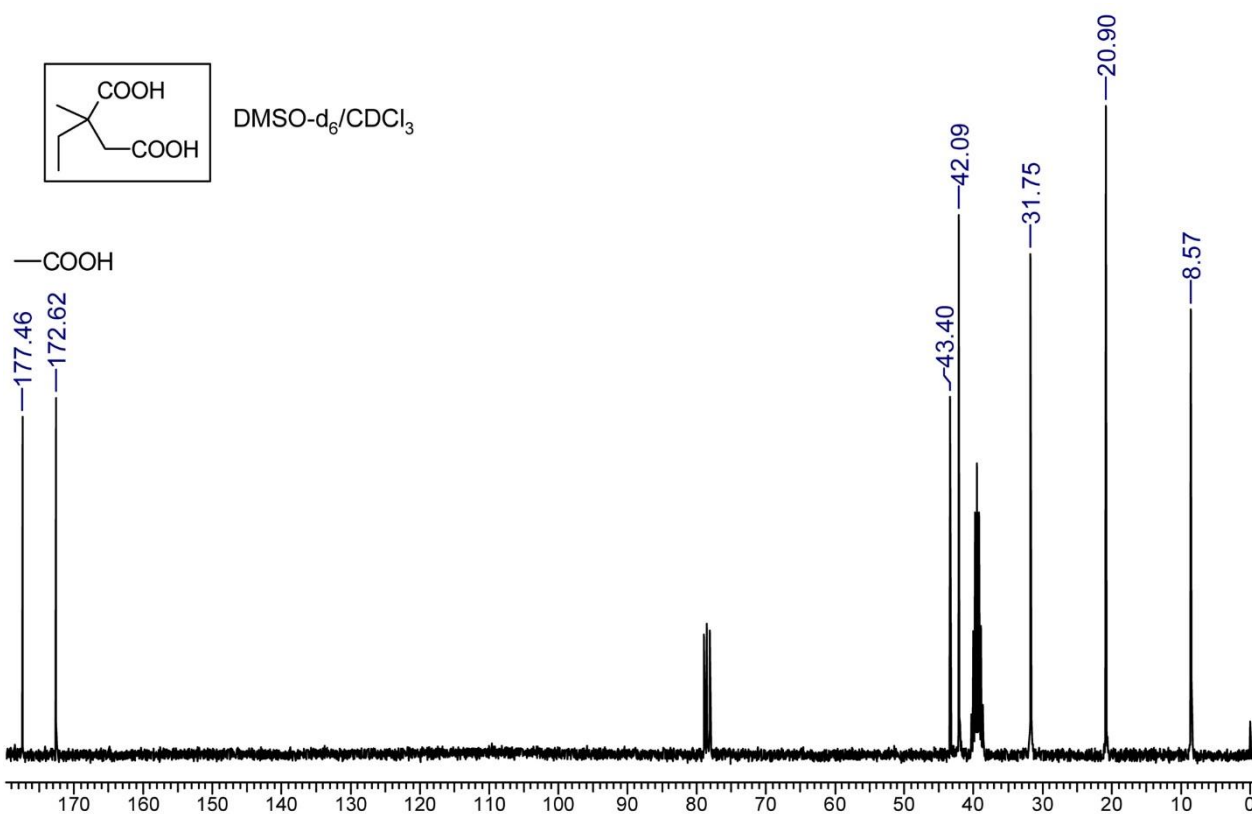


Рис.3.59. Спектр ЯМР ¹³С 2-етил-2-метилбурштинової кислоти

У спектрах сигнал –COOH розміщений при 170-190 м.д., тобто дещо правіше, ніж сигнали карбонільної групи альдегідів та кетонів.

Естери

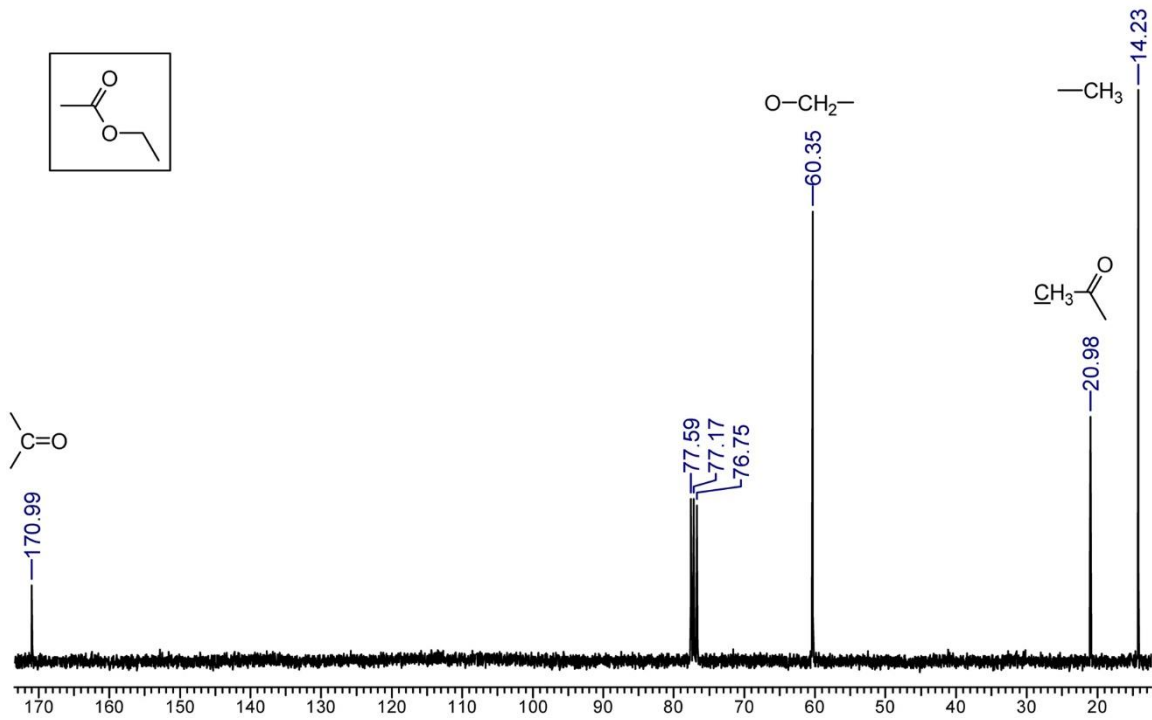


Рис.3.60. Спектр ЯМР ¹³C етилацетату

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

Аміди

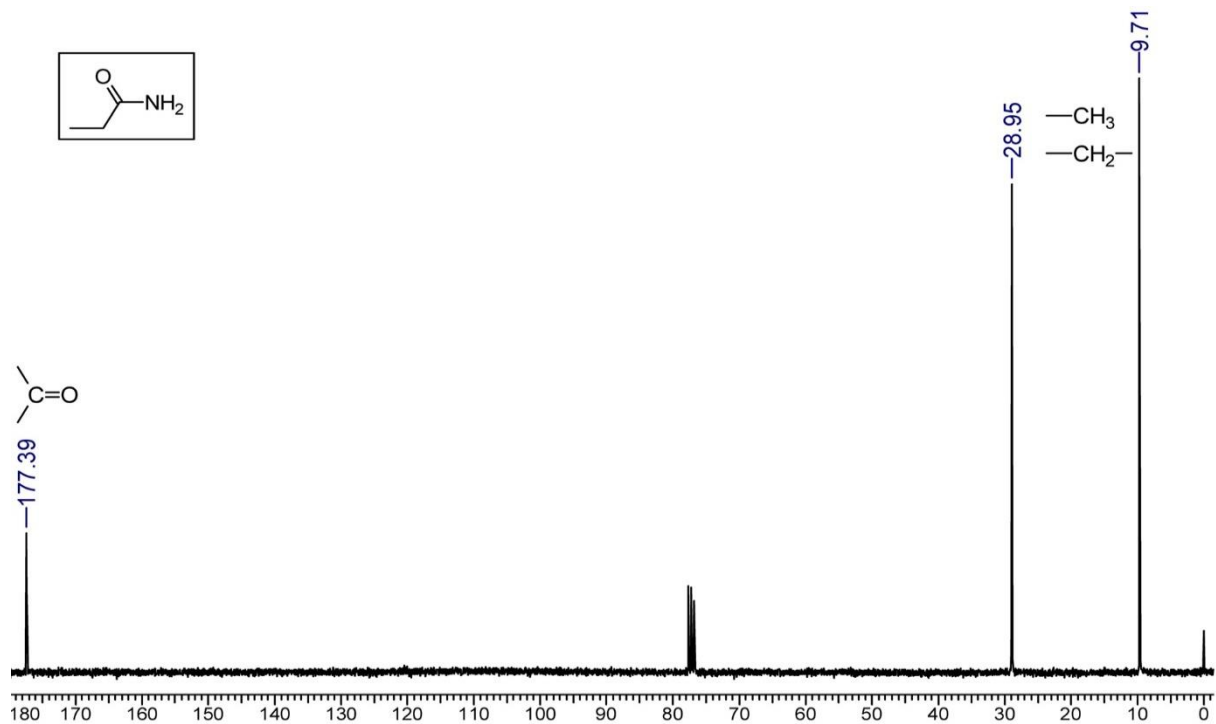


Рис.3.61. Спектр ЯМР ¹³C аміду пропанової кислоти

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

Нітрили

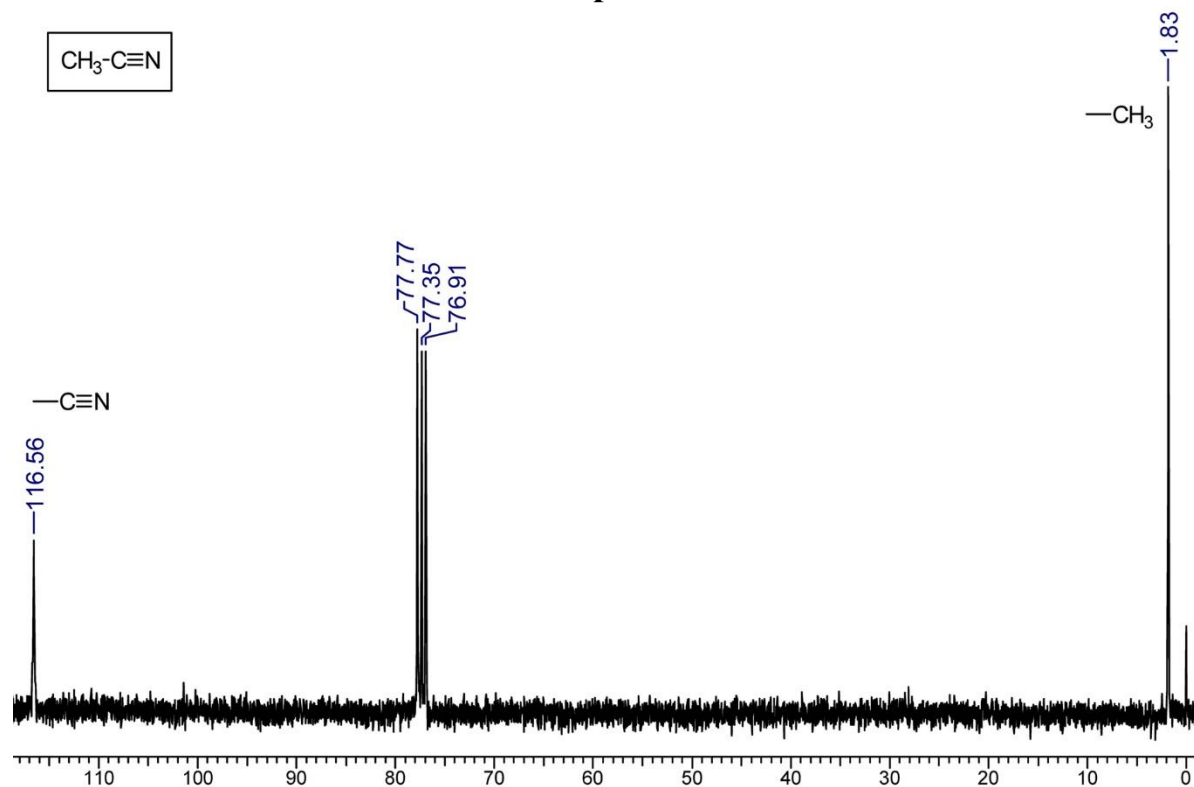


Рис.3.62. Спектр ЯМР ^{13}C ацетонітрилу

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

Ароматичні сполуки

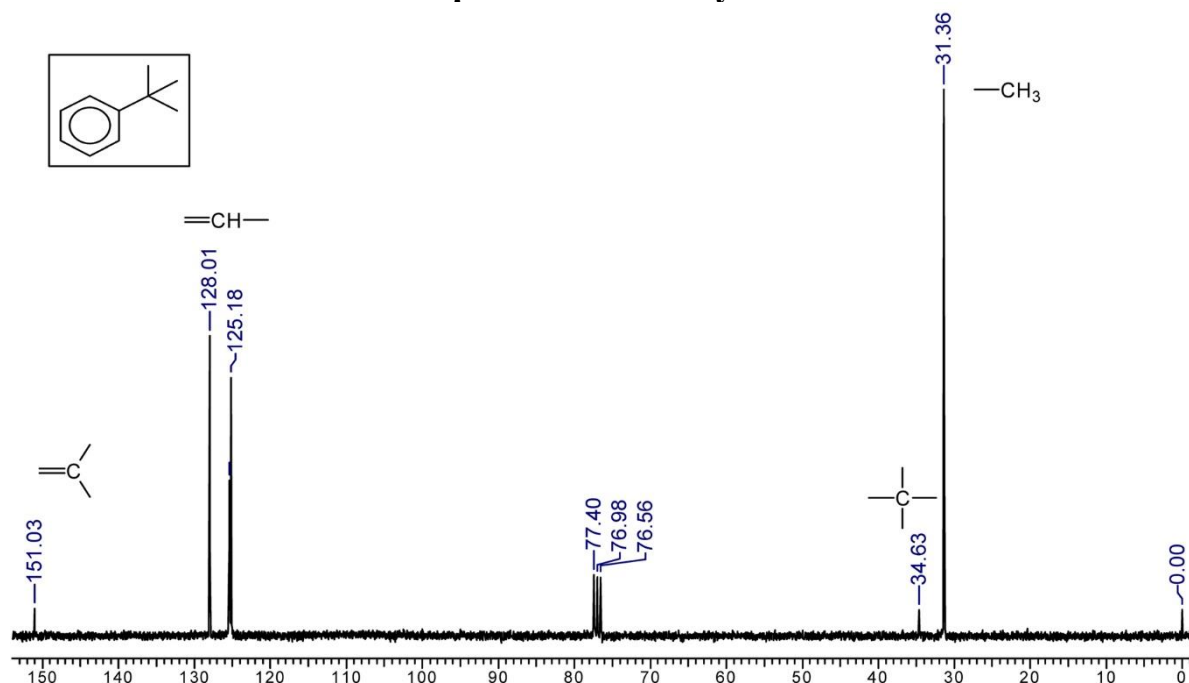


Рис3.63. Спектр ЯМР ^{13}C *tert*-бутилбензену

У спектрі видно малоінтенсивний сигнал при 161.0 м.д. ($>\text{CH}=\text{C}<$) і 3 сигнали $-\text{CH}=\text{C}<$ при 128.0, 125.4 (погано видно) і 125.2. Сигнал при 34.6 відповідає атому $>\text{C}<$, а при 31.4 – $-\text{CH}_3$.

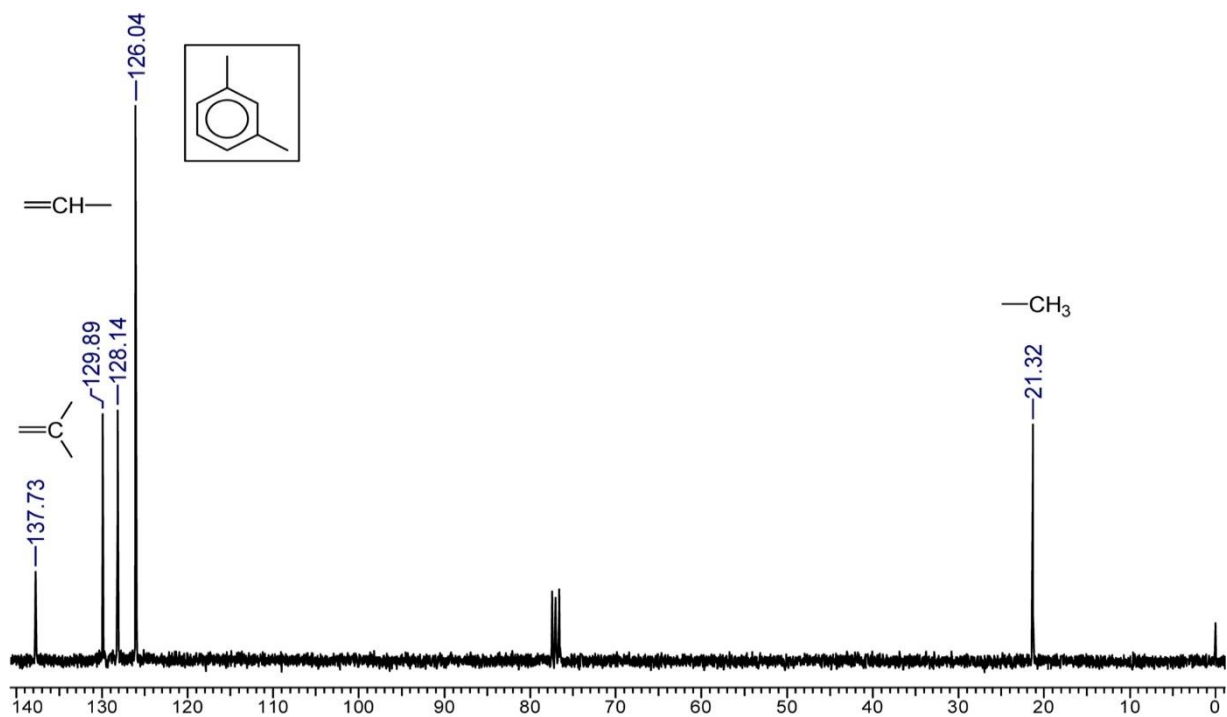


Рис.3.64. Спектр ЯМР ^{13}C *m*-ксилену

Будова *мета*-ксилолу підтверджується спектром – 1 сигнал при 137.7 м.д. ($>\text{CH}=\text{}$) і 3 сигнали $-\text{CH}=\text{}$ при 129.9, 128.1 і 126.0, а також сигнал $-\text{CH}_3$ при 12.3 м.д.

Феноли

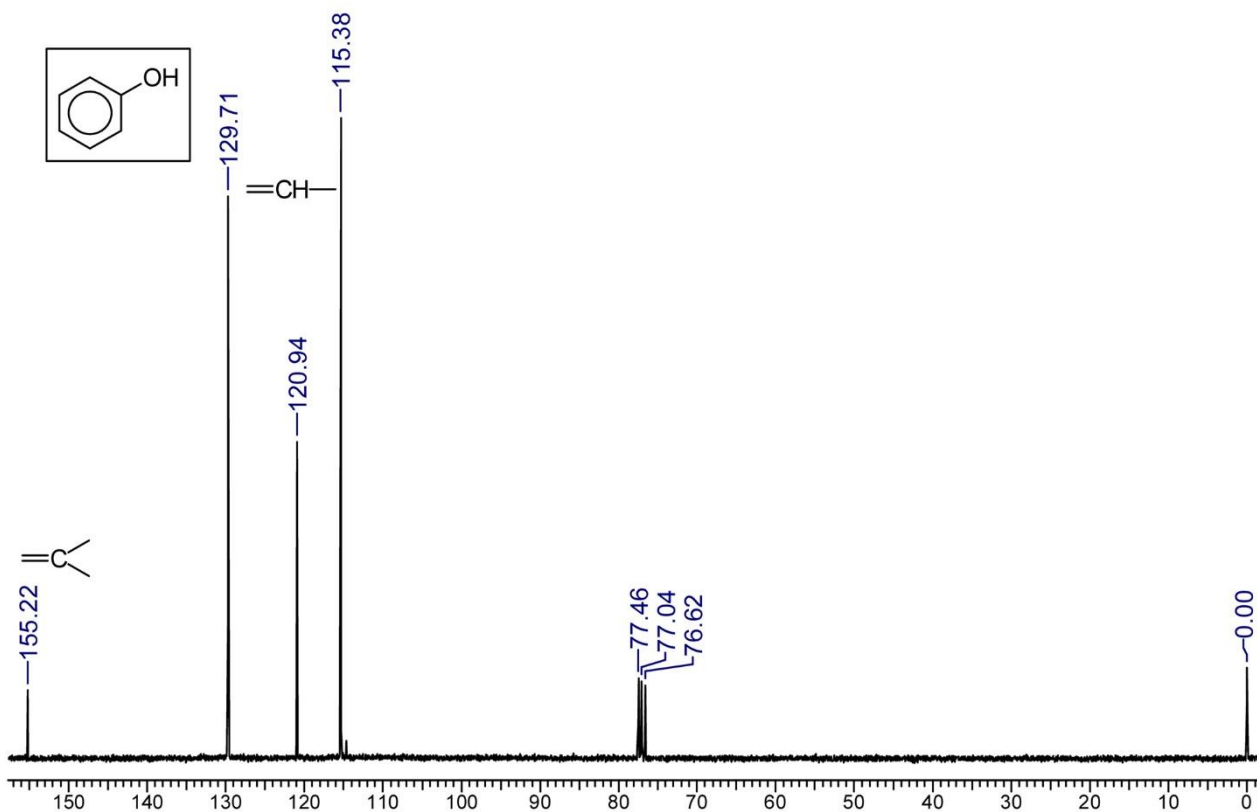


Рис.3.65. Спектр ЯМР ^{13}C фенолу

В спектрах фенолів присутні сигнали $=\text{C}<$ групи при 155,22 м.д та $=\text{CH}-$ групи при 116,38 м.д.

Ароматичні аміни

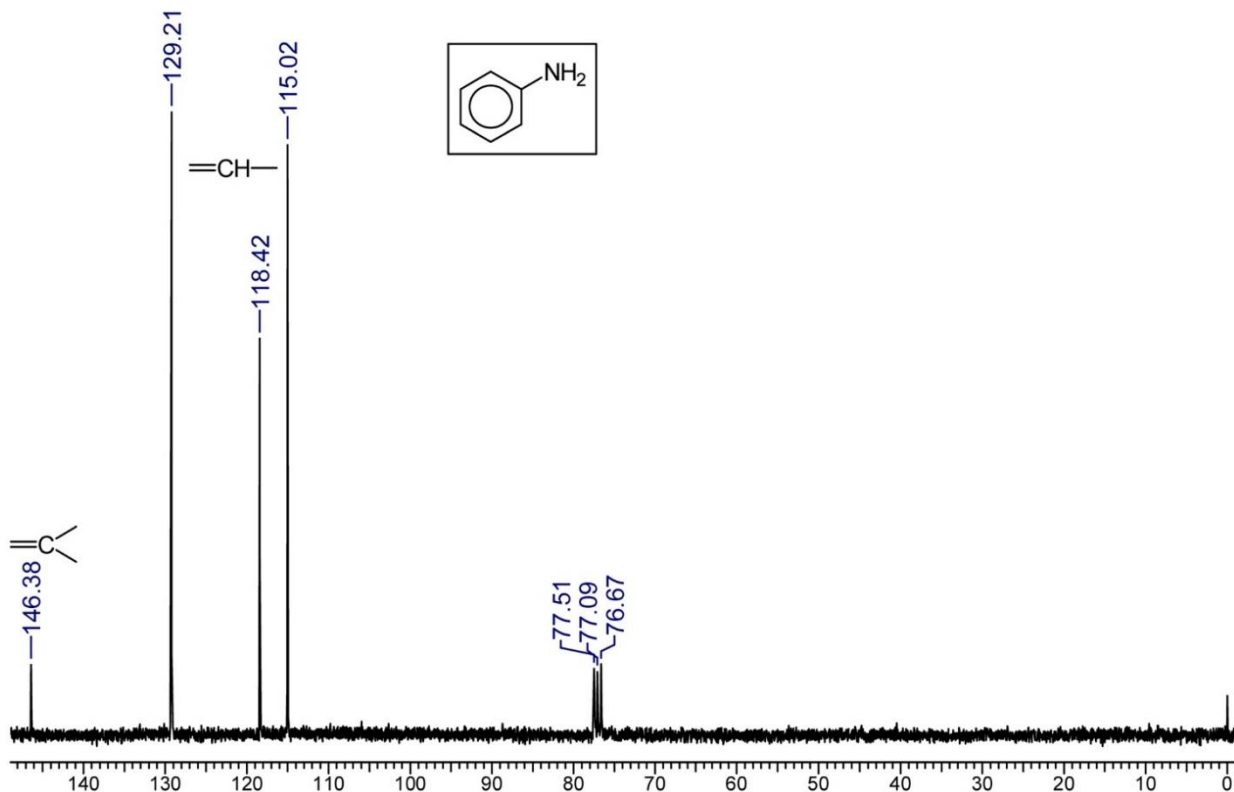


Рис.3.66. Спектр ЯМР ^{13}C аніліну

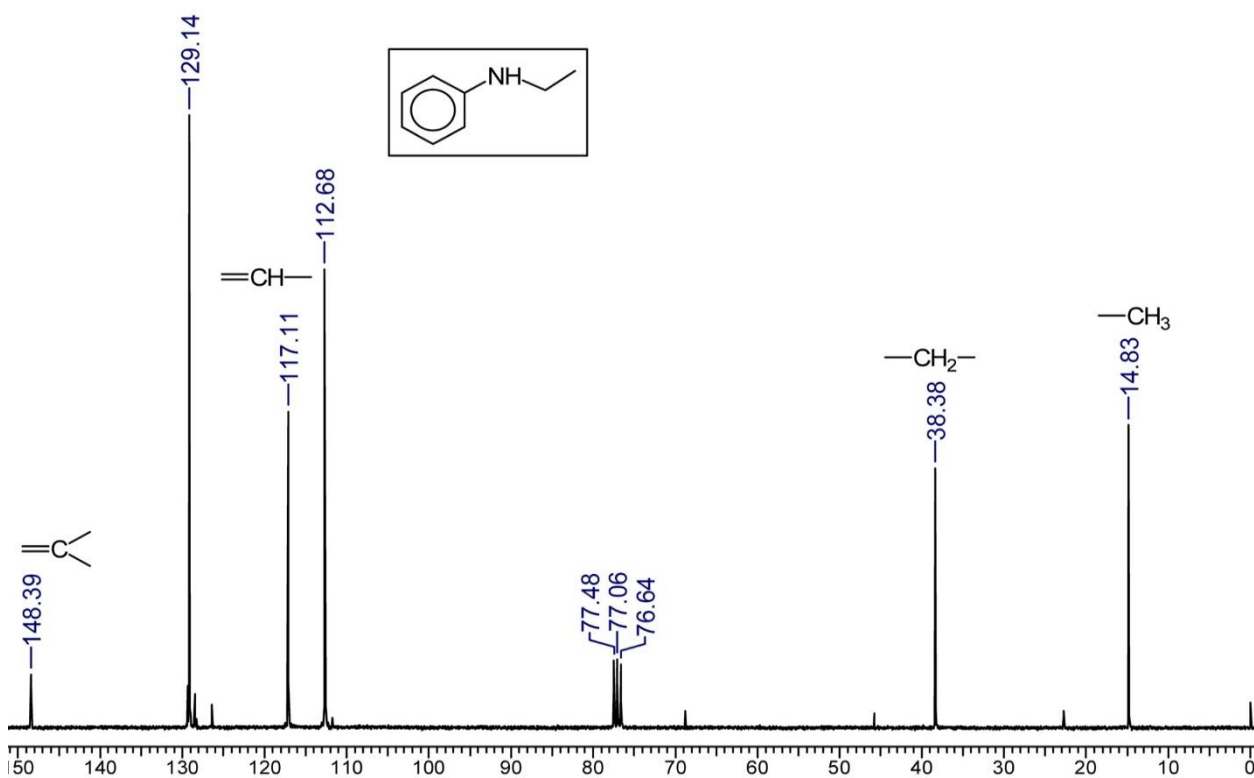


Рис.3.67. Спектр ЯМР ^{13}C N-етиланіліну

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

Ароматичні альдегіди

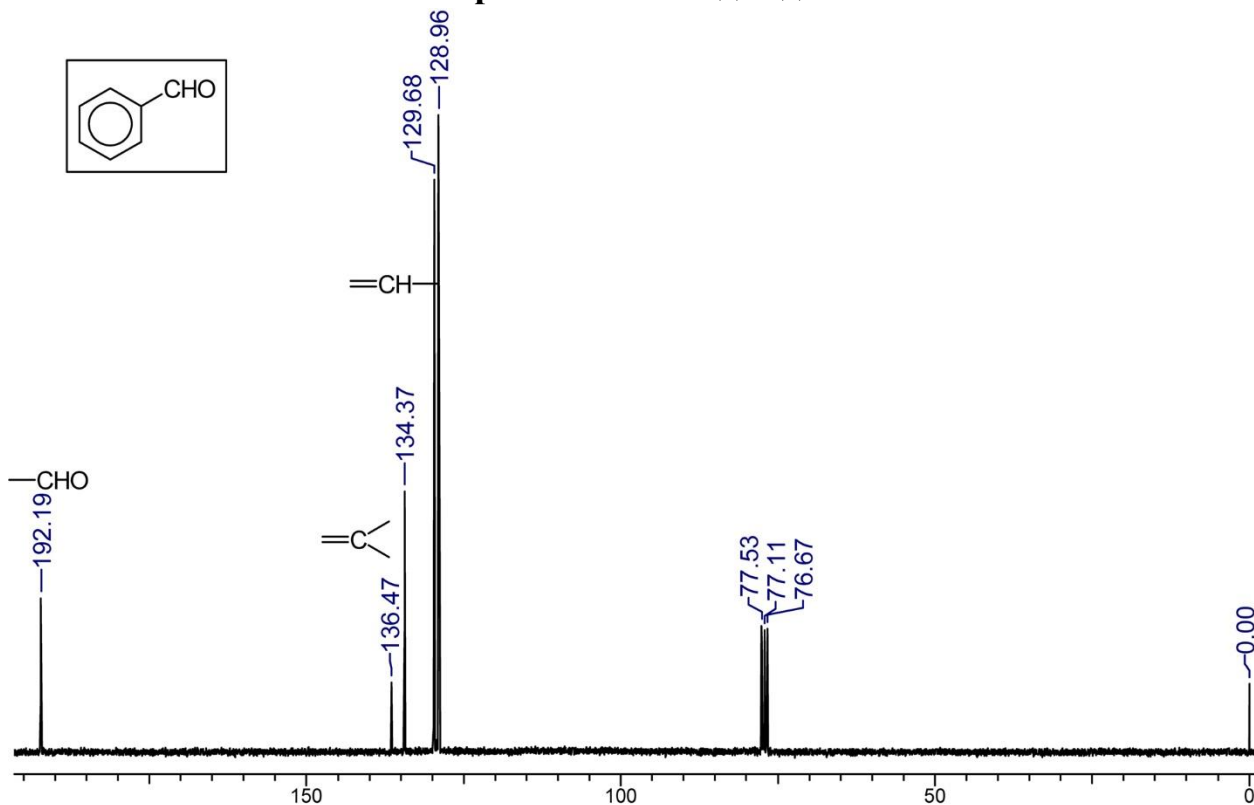


Рис.3.68. Спектр ЯМР ¹³С бензальдегіду

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

Ароматичні кислоти

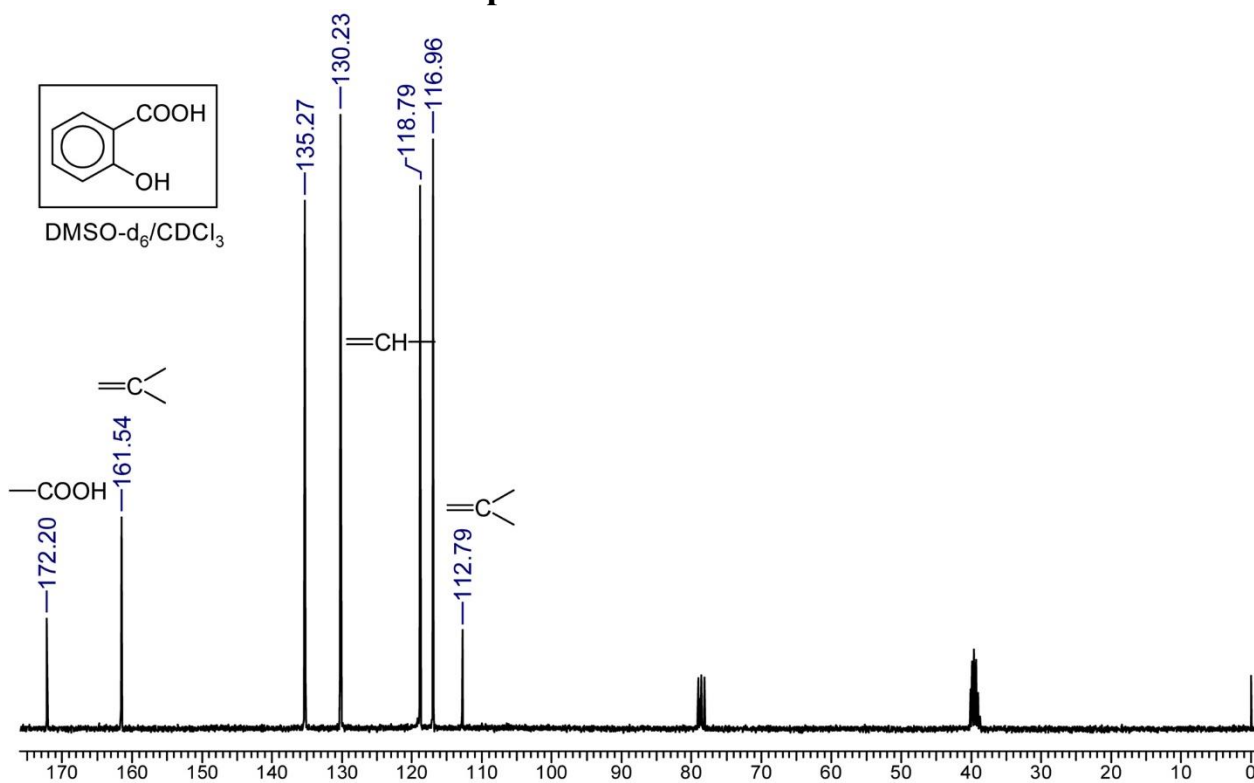


Рис.3.69. Спектр ЯМР ¹³С саліцилової кислоти

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

Гетероциклічні сполуки

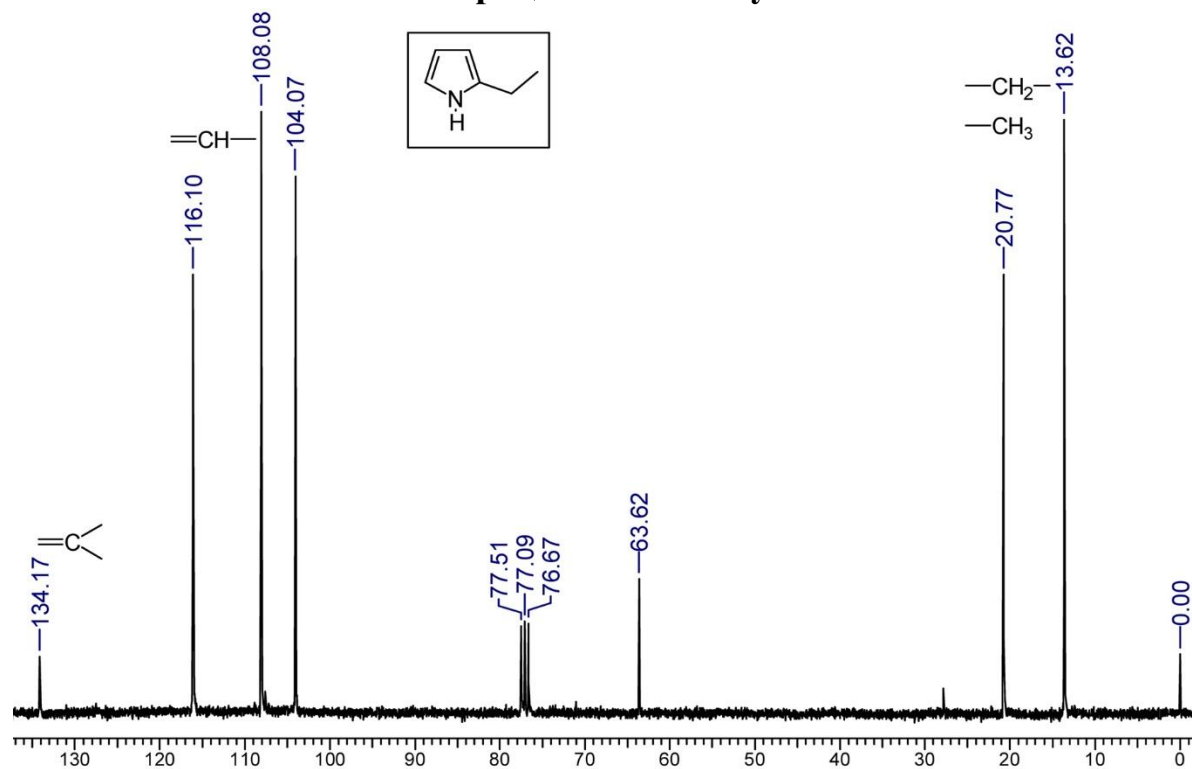


Рис.3.70. Спектр ЯМР ¹³С 2-етилпіролу

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

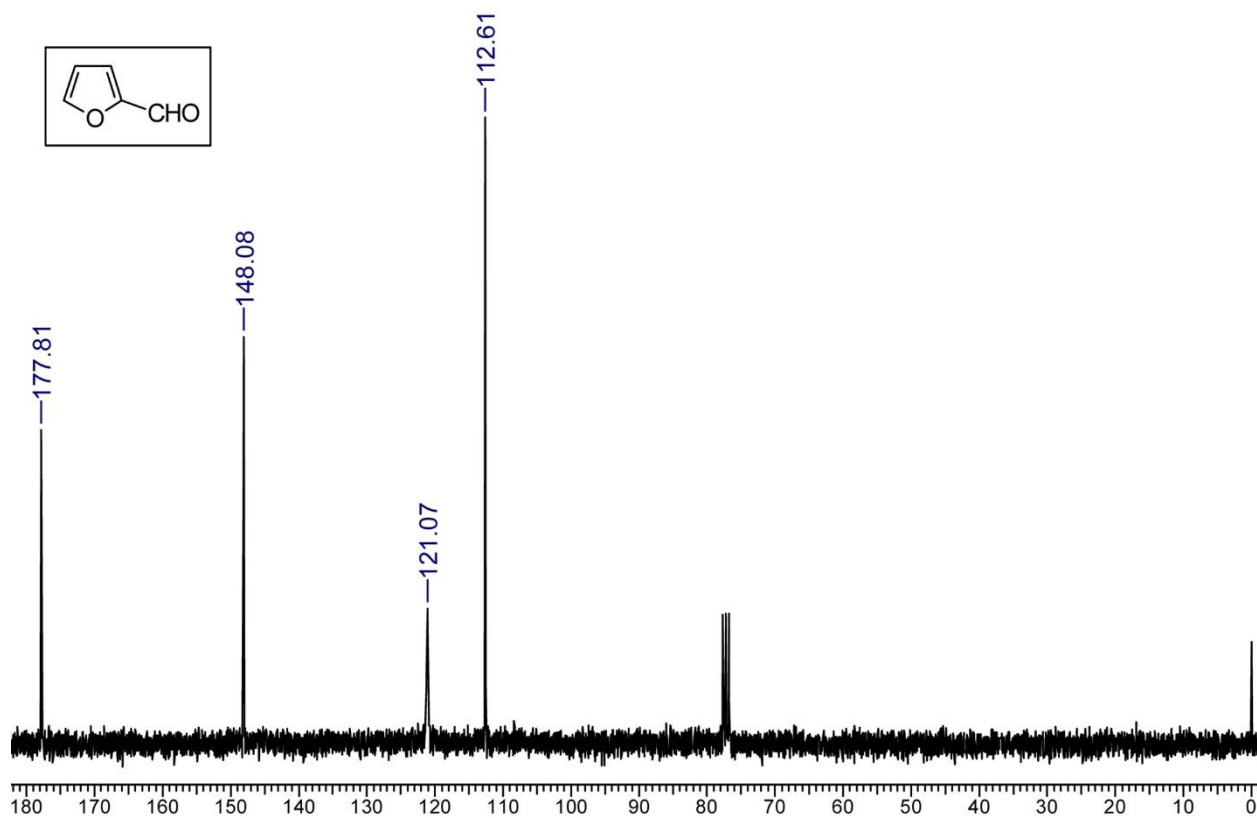


Рис.3.71. Спектр ЯМР ¹³С фурфуролу

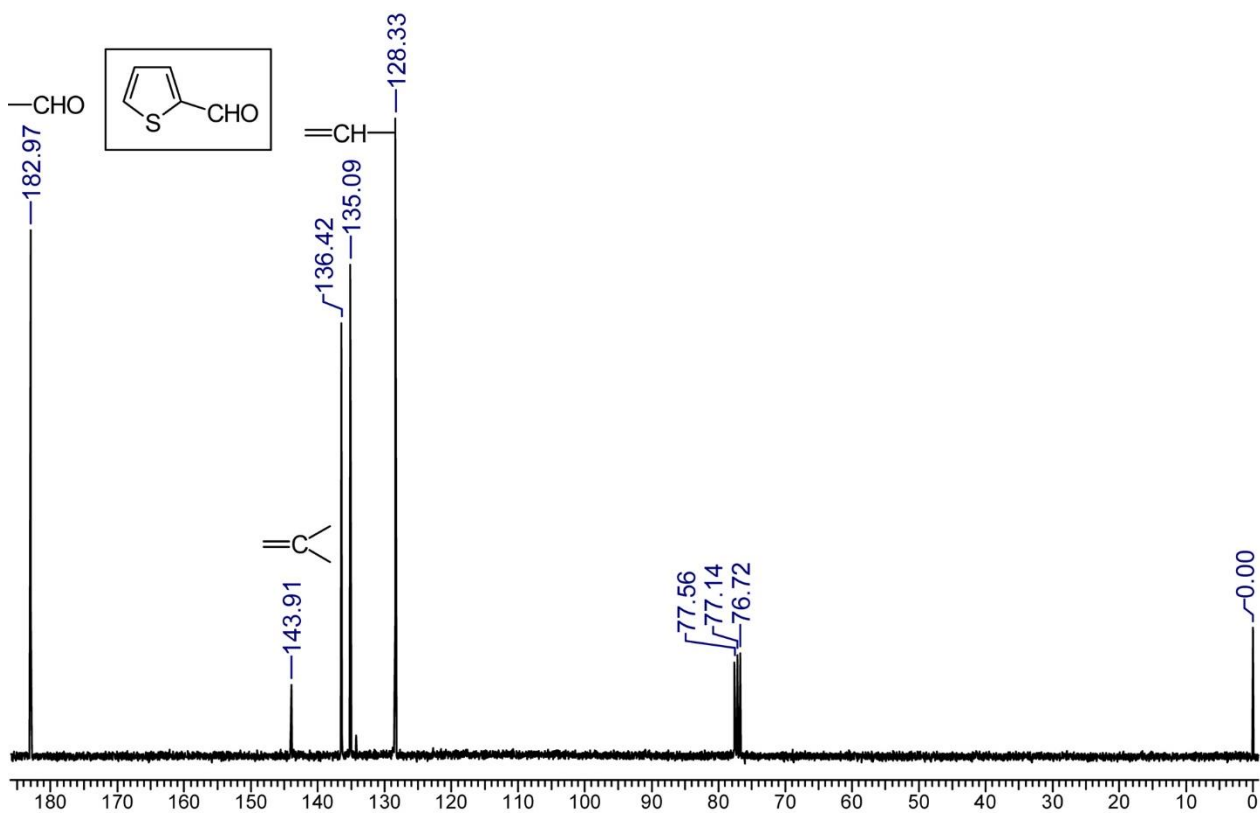


Рис.3.72. Спектр ЯМР ^{13}C 2-формілтіофену

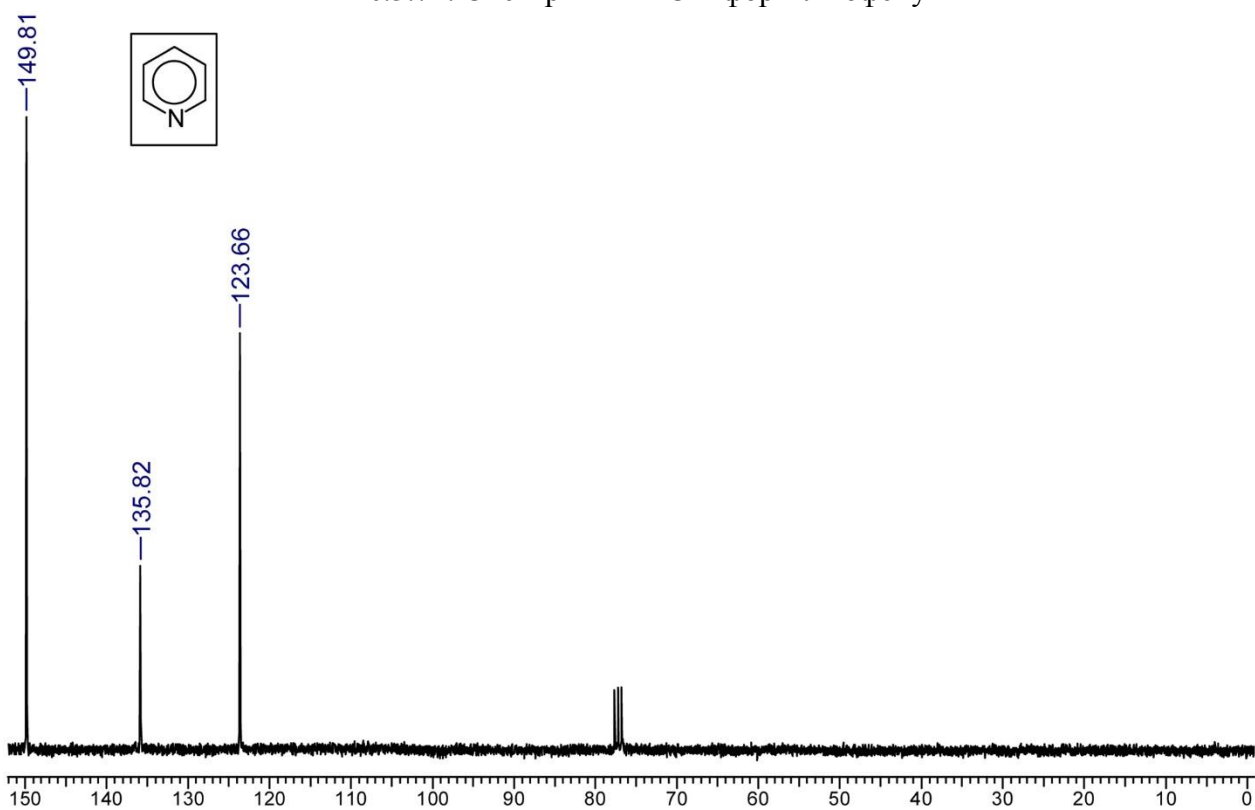


Рис.3.73. Спектр ЯМР ^{13}C піридину

3.9. 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.

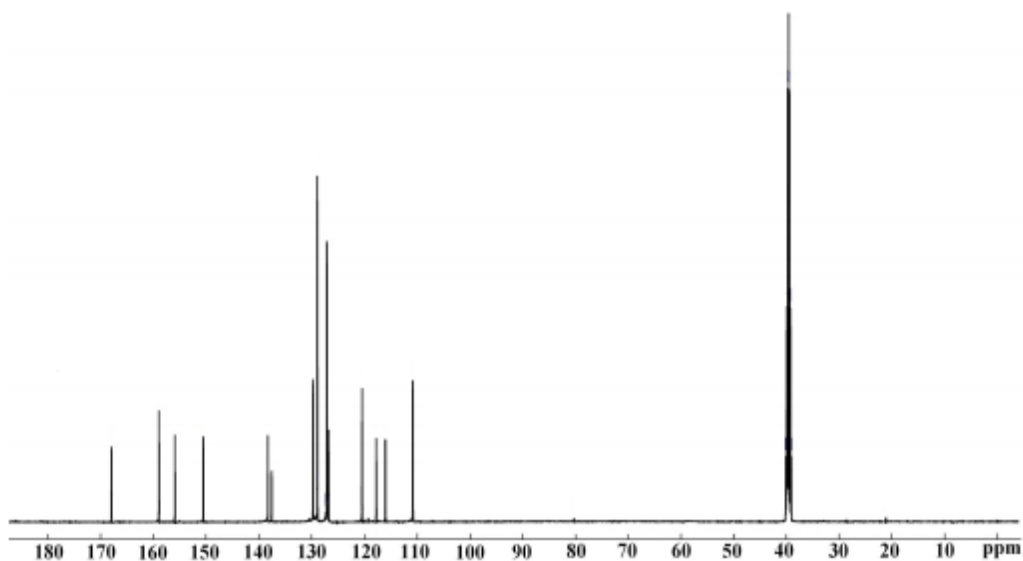
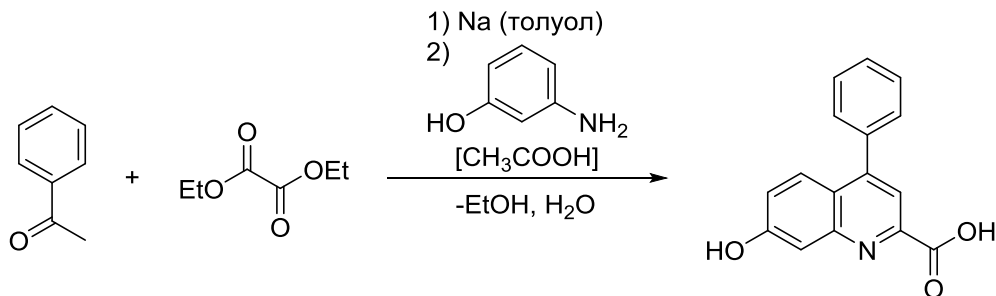


Рис. 3.74. Спектр ЯМР ¹³C 7-гідрокси-4-фенілхінолін-2-карбонової кислоти

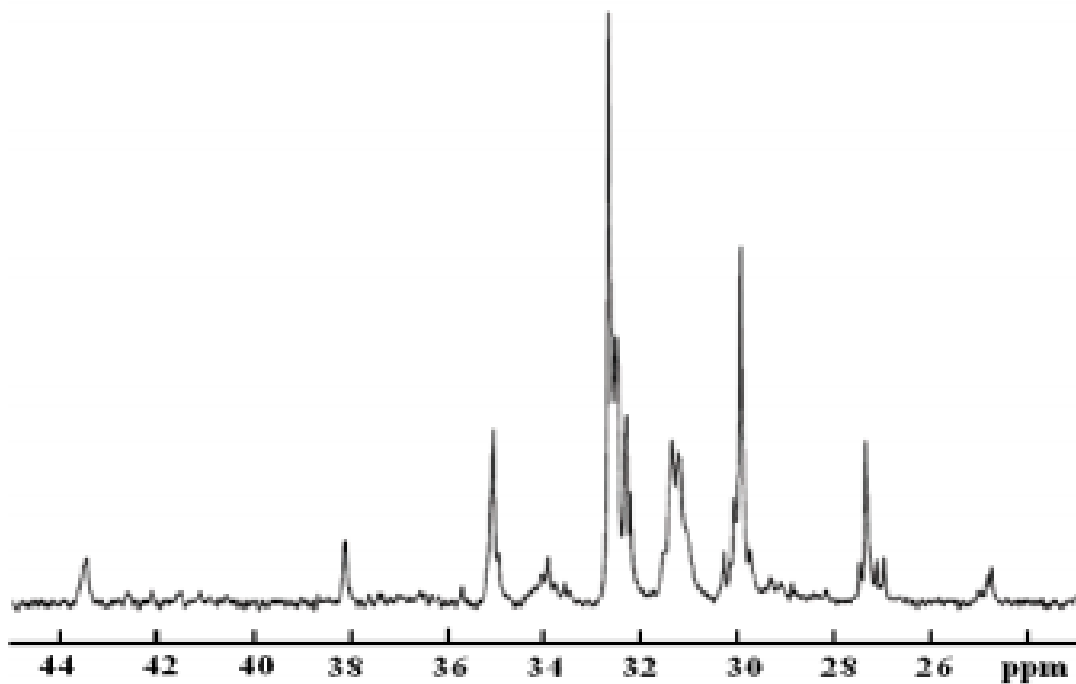


Рис. 2.75 Фрагмент спектру ЯМР ¹³C для бутадієн-нітрильного каучуку

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.

3.10. 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 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)

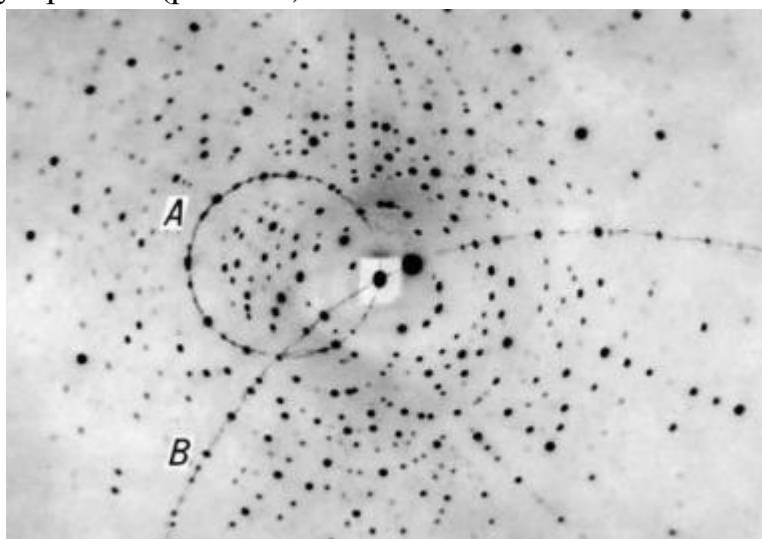


Рис. 4.1. Лауєграми довольного встановленого монокристала берилу
(Тонкими лініями показані зональні криві)

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 використовувати дифракцію рентгенівських променів для дослідження структури полікристалічних матеріалів.

У 1938р. французький кристалограф А. Гиньє 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 $2d$.

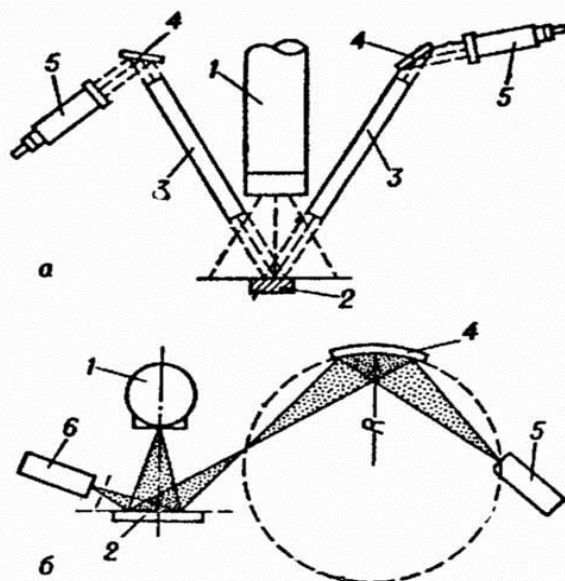


Рис 4.2. Схема рентгенівського багатоканального флуоресцентного спектрометра з плоским (а) і вигнутим (б) кристалами: 1 - рентгенівська трубка; 2 - аналізований зразок; 3 - діафрагма Соллера; 4 - плоский і вигнутий (радіус - $2R$) кристал - аналізатори; 5 - детектор випромінювання; 6 - так званий монітор, 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 у 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 званий, порядок відображення, позитивне ціле число. Схематично процес відображено на рис. 4.3)

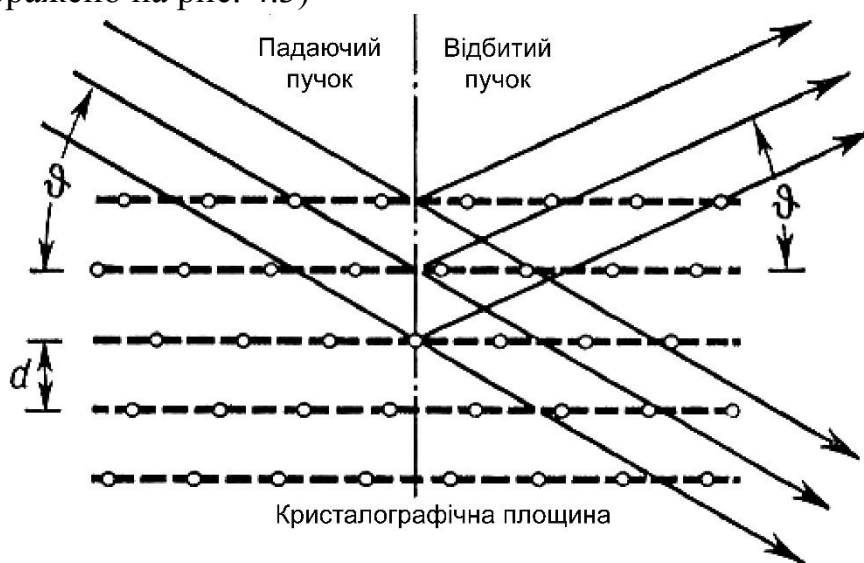


Рис. 4.3. Схема роботи рентгенівської камери.

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 камери, 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 гоніометричного 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 спектральної лінії елемента за допомогою амплітудного аналізатора.

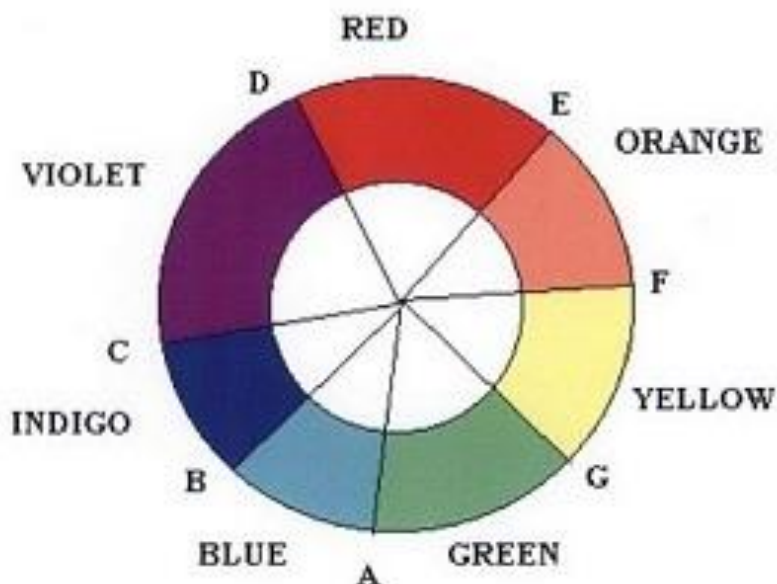
Важливим методом рентгеноспектрального аналізу є аналіз мікрооб'ємів речовини.

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 орбіталі (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 ІК-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.

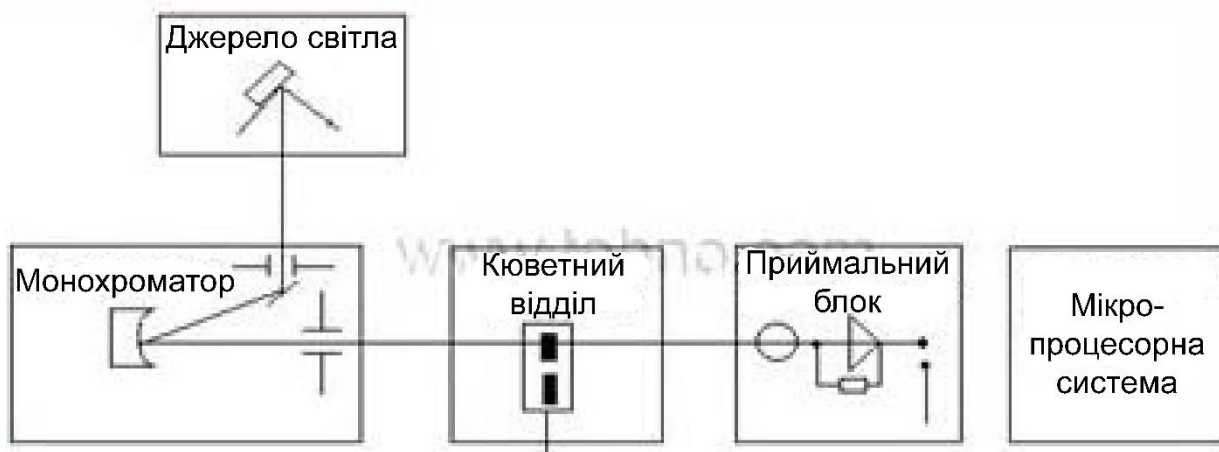
Застосування ІЧ-спектроскопії в аналізі лікарських засобів ІЧ-спектроскопія використовується:

- при встановленні структуринових 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 пофарбованої 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 зміни 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.

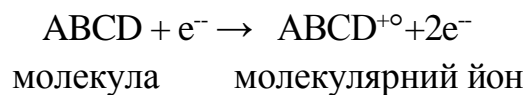
Крива фотометричного титрування являє собою графік залежності виправленої оптичної щільності від обсягу титранту. Якщо умовибрані правильно, крива складається з двох прямолінійних ділянок з різним нахилом: один з них відповідає початку титрування, інший - продовження за точкою еквівалентності. Поблизу 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.

РОЗДІЛ VI. МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ

6.1. Природа і отримання мас-спектрів

Даний метод принципово відрізняється від розглянутих вище спектроскопічних методів, в основі яких лежить поглинання електромагнітних коливань. Структурна мас-спектрометрія заснована на руйнуванні органічної молекули під дією електронного удару і реєстрації маси утворених уламків. Припустимо, що через пари речовини проходить потік електронів, енергію яких можна поступово збільшувати. Якщо ця енергія досягне певного рівня, то при зіткненні електрона з молекулою може статися відрив («вибивання») з неї електрона з утворенням молекулярного йона $M^{+\circ}$.



Найменша енергія бомбардуючих (іонізуючих) електронів, при якій можливе утворення з даної молекули йона, називається енергією (або, менш вдало, «потенціалом») іонізації речовини (U_e). Енергія іонізації є мірою міцності, з якою молекула утримує найменш сильно зв'язаний з нею електрон, отже, чим міцніше зв'язок електронів з молекулою речовини, тим вище енергія іонізації. Як правило, для органічних молекул енергія іонізації становить 9-12 еВ (для циклогексану ≈ 10 еВ, для бензену ≈ 9 еВ).

Якщо енергія іонізуючих електронів значно перевищує енергію іонізації, молекулярний йон, що утворюється, отримує надлишкову енергію, якої може виявитися досить для розриву в ньому зв'язків. В результаті такого розриву відбувається розпад молекулярного йона на частинки меншої маси (фрагменти). Такий процес називається фрагментацією. У практиці мас-спектрометрії використовуються електрони з енергією 30-100 еВ, що набагато перевищує енергію іонізації і забезпечує фрагментацію молекулярного йона.

Реальна структура йонів, що утворюються під електронним ударом, в переважній більшості випадків не встановлена. Для зображення будови фрагментів зазвичай використовуються стандартні структурні символи органічної хімії. Незважаючи на умовність такого зображення і, в основному, емпіричний характер закономірностей фрагментації, вимірювання маси утворених уламків і їх відносної кількості дозволяє отримати цінну інформацію про будову органічних сполук.

Для отримання мас-спектра пари речовини невеликими кількостями за допомогою спеціальної системи вводяться в іонізаційну камеру, де підтримується глибокий вакуум (залишковий тиск близько 10⁻⁶ мм рт. ст.). Молекули речовини

бомбардуються потоком електронів, випромінюваних розпеченим катодом. Різниця потенціалів між катодом і анодом прискорює електрони до певного рівня енергії (наприклад, до 30 ± 2 еВ). Утворені йони виштовхуються з іонізаційної камери незначною різницею потенціалів. Одержуваний потік йонів прискорюється, фокусується сильним електричним полем і потрапляє в магнітне поле. В результаті бомбардування молекул речовини електронами утворюються частинки, що мають позитивний або негативний заряд, а також нейтральні частинки. При проходженні потоку частинок через магнітне поле нейтральні частинки не змінюють напрямки, а позитивні і негативні відхиляються в різні боки. Величини відхилення іонів пропорційні заряду і обернено пропорційні їх масі, іншими словами, обернено пропорційні масі, що припадає на одиницю заряду (m/z). У звичайній мас-спектрометрії прийнято реєструвати тільки частинки, що мають позитивний заряд. З огляду на що заряд частинки, як правило, дорівнює одиниці, величина m/z еквівалентна масі йона.

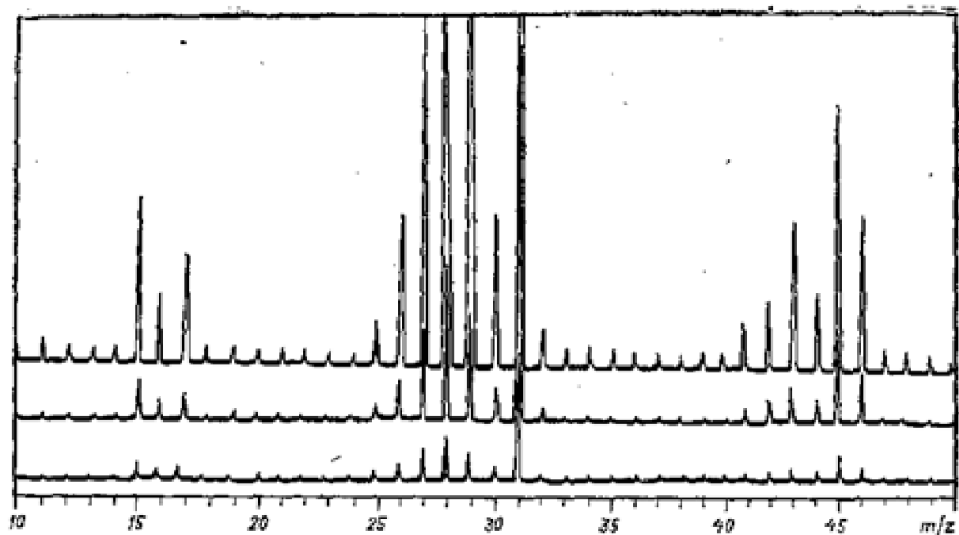


Рис. 6.1. Мас-спектр етанолу (фотозапис) (100°C 30 еВ).

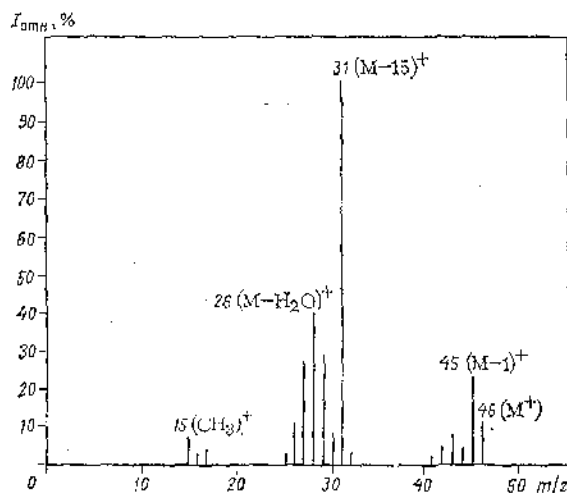


Рис. 6.2. Мас-спектр етанолу (100°C , 30 еВ) в обробленому вигляді.

Якщо на виході йонів з магнітного поля встановити реєструючий пристрій, то частинки, що розрізняються значеннями m/z , будуть давати роздільні сигнали. Інтенсивність сигналів буде пропорційна кількості частинок з даними значенням m/z . Аналіз йонів, за величиною m/z зазвичай проводиться при змінній напруженості магнітного поля; йони поступово фокусуються в щілину колектора, де реєструючий пристрій проводить запис утворених електричних імпульсів.

Запис спектра може бути проведено за допомогою дзеркального гальванометра на фотопапері. Зазвичай запис проводиться при різній чутливості гальванометра. Інтенсивність сигналів визначається як їх висота, виражена в мм.

Висота піку з максимальною інтенсивністю приймається за 100%, інтенсивність інших піків перераховується пропорційно і виражається у відсотках. Для піків малої величини визначають відносну інтенсивність шляхом перерахунку за шкалою більшої чутливості. Як правило, піки, інтенсивність яких менше 3% (рідше-1%), не беруться до уваги. Мас-спектр прийнято зображати у вигляді набору відрізків прямих ліній, довжина яких пропорційна інтенсивності піків, вираженої в відсотках. У сучасних приладах обробка інтенсивності електричних імпульсів, що відповідають пікам з різними значеннями m/z , проводиться за допомогою комп'ютера, який видає результати вимірювань у вигляді двох віддрукованих колонок цифр: m/z і відносної інтенсивності (інтенсивність максимального піку приймається за 1000). Для етанолу, наприклад, мас-спектр якого представлений на рис. 6.1 і 6.2, прилад з реєструючим пристроєм такого типу видасть наступний запис:

m/z	15	28	31	45	46
I	92	402	1000	250	120

До такого ж виду, природньо, легко може бути приведений і результат, отриманий при фотозапису, і, відповідно, навпаки. Однак спектр у вигляді малюнка більш наочний і зручний для розшифровки, особливо при малому досвіді. Іноді мас-спектри наводяться в такому записі: вказують значення m/z , а поруч у дужках - відносну інтенсивність у відсотках, наприклад:

C_2H_5OH - мас-спектр (m/z): 15 (9), 28 (40), 31 (100), 45 (25), 46 (12).

З ростом m/z різниця у відхиленні магнітним полем частинок, що розрізняються на одну атомну одиницю маси, зменшується. У зв'язку з цим важливою характеристикою мас-спектрометрів є їх роздільна здатність (R), яка визначає максимальну масу йонів, що розрізняються на одну атомну одиницю маси, для якої прилад розділяє піки не менше ніж на 90%:

$$R = M / \Delta M$$

де M -максимальна маса, для якої перекриття піків менше 10%;

ΔM - одна атомна одиниця маси.

Стандартні прилади мають $R \approx 5000/1$. Спеціальні прилади з подвійним фокусуванням потоку іонів за допомогою електричного і магнітного поля дозволяють досягти $R \approx 10000/1 - 100000/1$. Такі прилади здатні вловити різницю в молекулярній масі іонів до 0,0001.

Високі значення роздільної здатності не відповідають реальним значенням молекулярної маси речовин, для яких може бути отриманий мас-спектр. Суттєвим обмеженням є зниження летючості сполук з ростом молекулярної маси. Як правило, отримання мас-спектрів сполук з молекулярною масою понад 500 важко.

Загальний характер мас-спектра залежить від типу приладу і умов експерименту, особливо від енергії іонізуючих електронів. Для спектрів сумішей речовин з різною летючість співвідношення інтенсивностей піків окремих компонентів може змінюватися в часі відповідно до зміни їх відносних концентрацій в процесі напуску в іонізаційну камеру; це співвідношення залежить також від температури. Мас-спектрометрія, особливо в поєднанні з хроматографією, - один з найбільш інформативних методів дослідження структури речовини. Для отримання мас-спектра потрібно мізерно мала кількість речовини - близько 1 мкг.

6.2. Молекулярний йон

Максимальне значення m/z в спектрі однорідної речовини може мати молекулярний йон ($M^{+\circ}$), маса якого дорівнює молекулярній масі досліджуваної сполуки. Частинка, утворена з молекули під електронним ударом, є катіон-радикалом, що містить непарне число електронів. Ця частка містить або один одноелектронний зв'язок або лише один з електронів неподіленої пари при гетероатомі.

Інтенсивність піку молекулярного йона $M^{+\circ}$ тим вище, чим цей йон стабільніший. У свою чергу, чим вигідніше утворення уламкових йонів, тобто. чим вони і утворювані одночасно з ними нейтральні частинки стійкіші, тим нижче інтенсивність піку $M^{+\circ}$. Відносна стабільність молекулярного йону пов'язана зі стабільністю відповідної молекули. Розпад молекулярного йону здійснюється завжди значно легше, так як він менш стабільний в порівнянні з вихідною молекулою. З ростом довжини і особливо розгалуженості ланцюга радикала збільшується число можливих напрямів розпаду молекулярного йона і відповідно зменшується інтенсивність його піку. Значення $I_{\text{відн}}$ варіюють в широких межах від значної (для ароматичних сполук і денів) до зникаючо малого (для спиртів і сильно розгалужених алканів). Так, в спектрах бензену і нафталену основним сигналом є $M^{+\circ}$, тоді як для вищих аліфатичних спиртів пік молекулярного йона виявити не вдається. За відносною величиною піку молекулярного йона можна орієнтовно судити про клас сполук, до якого належить досліджувана речовина.

За молекулярною масою $M^{+\circ}$, точніше, за молекулярною формулою можна визначити «показник ненасиченості» молекули за Гідрогеном, тобто число пар

атомів Гідрогену, які повинні бути видалені з формули відповідної ациклічної сполуки, щоб отримати формулу даної сполуки. Цей показник є сумою числа наявних у молекулі подвійних зв'язків і циклів, а також подвоєного числа потрійних зв'язків.

«Азотне правило». Значення молекулярної маси M^{+o} дає можливість визначити в молекулі непарне число атомів Нітрогену, так як в цьому випадку молекулярна маса сполуки непарна (наприклад, CH_3NH_2 - m/z 31). Для молекул, що мають парне число атомів азоту, а також не містять цього елемента, значення молекулярної маси завжди парне.

Ізотопний склад. На структуру мас-спектра впливає ізотопний склад елементів. Більшість елементів неоднорідні за ізотопним складом. Зокрема, Карбон складається з атомів ^{12}C і ^{13}C в співвідношенні 108:1. Отже, в мас-спектрах крім основного піка M^{+o} (тільки ^{12}C) з'являється пік $(M+1)^{+o}$ (^{13}C). З ростом числа С-атомів в молекулі інтенсивність піку $(M+1)^{+o}$ росте пропорційно збільшенню ймовірності появи атома ^{13}C . Так, якщо для сполуки, що містить один атом Карбону, співвідношення $[M]:[M+1] = 100:1,2$, то для речовини, що має 20 вуглецевих атомів, воно дорівнює 100:22,4. Співвідношення $[M]:[M+1]$ дозволяє для простих молекул орієнтовно оцінити число атомів Карбону в молекулі (збільшення інтенсивності піку $(M+1)^{+o}$ приблизно на одиницю з ростом вуглеводневого ланцюга на кожен С-атом). Нехай, наприклад, іону M^{+o} відповідає іон $(M+1)^{+o}$ інтенсивність якого менше в 10 разів; тоді можна припустити, що досліджувана сполука містить близько 9-10 атомів Карбону.

З інших елементів, ізотопний склад яких суттєво позначається на «малюнку» мас-спектра, слід назвати хлор і бром. Хлор складається з двох ізотопів ^{35}Cl і ^{37}Cl (3:1). Значить, піку молекулярного іона, який містить один атом хлору, відповідає пік $(M+2)^{+o}$ втричі меншої інтенсивності. Таке ж розщеплення на два піки з співвідношенням інтенсивностей 3:1 спостерігатиметься і для всіх фрагментів, що містять один атом хлору. Бром містить два ізотопи - ^{79}Br і ^{81}Br - в рівних кількостях. Відповідно в сполуках, що містять один атом бромовмісний фрагмент (а також бромовмісні фрагменти) буде представляти собою два піки M^{+o} і $(M+2)^{+o}$ рівної інтенсивності. Характерне розщеплення спостерігається для M^{+o} і фрагментів, що містять два атоми хлору

$$[M] : [M+2] : [M+4] = 9,5 : 6 : 1$$

і для фрагментів з двома атомами бромовмісний

$$[M] : [M+2] : [M+4] = 1 : 2 : 1$$

Звідси за характером розщеплення молекулярного іона може бути визначено кількість атомів хлору і бромовмісний в досліджуваній молекулі.

Ряд елементів (наприклад, фтор, йод, фосфор) складаються тільки з одного ізотопу. Для інших традиційних для органічних сполук елементів (Оксиген, Нітроген) вплив ізотопного їх складу на мас-спектр незначний, за винятком Сульфуру. Так, при наявності одного атома Оксигену пік $(M+2)^{+o}$ зростає на $\approx 0,2\%$;

атом Нітрогену дає збільшення піку $(M+1)^{\circ}$ на $\approx 0,4\%$; атом Сульфуру дає зростання піку $(M+1)^{\circ}$ на $\approx 0,8\%$ і піку $(M+2)^{\circ}$ на $4,5\%$.

Крім того, атомні маси елементів (крім ^{12}C) мають не цілочисельні значення: ^1H - 1,0078; ^{16}O -15,9949; ^{14}N - 14,0031 і т.д. Для одного і того ж цілого значення масового числа при різному елементному складі іона точна маса буде різною. Наприклад, фрагмент з m/z 28 може бути складений з наступних наборів атомів: C_2H_4 , CO і CH_2N . Точні значення мас для перерахованих складів будуть рівні:

$^{12}\text{C}_2$	24,0000	^{12}C	12,0000	^{12}C	12,0000
$^1\text{H}_4$	4,0312	^{16}O	15,9949	$^1\text{H}_2$	2,0156
				^{14}N	14,0031
	28,032		27,9949		28,0187

Якщо мас-спектрометр має високу роздільну здатність і здатний зафіксувати наведені відмінності в масах, то по точному значенню маси йона може бути визначена його молекулярна формула. Аналіз точного значення масових чисел в мас-спектрах високої роздільної здатності проводиться автоматично за допомогою комп'ютера. Результат видається у вигляді колонки цифр; наприклад, для наведених нижче фрагментів

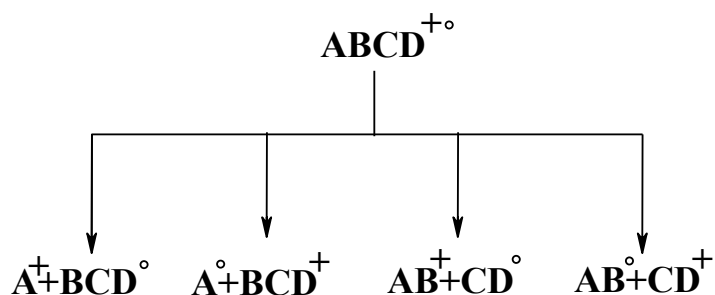
	^{12}C	^1H	^{16}O	^{14}N
27,9949	1	0	1	0
28,0061	0	0	0	2
28,0312	2	4	0	0
28,0187	1	2	0	1

Мас-спектрометрія з високою роздільною здатністю завдяки можливості визначення елементного складу як молекулярного йона, так і утворюються з нього фрагментів в даний час набуває все більшого поширення.

6.3. Основні напрямки фрагментації

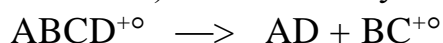
При надлишку енергії іонізуючих електронів молекулярний йон може розщеплюватися на частинки меншої маси, що - мають позитивний заряд, і нейтральну частку. Відомі два основних типи фрагментації молекулярного йона - дисоціація і перегруповання.

Дисоціація є простий розпад молекулярного йона зі збереженням послідовності зв'язків. В результаті процесу утворюються катіон і радикал (нейтральна частинка).



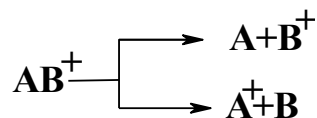
Дисоціація вуглеводнів і оксигеновмісних сполук призводить до фрагментів з непарними значеннями m/z .

Перегрупування супроводжується зміною послідовності зв'язків, в результаті чого утворюється новий катіон-радикал меншої маси і нейтральна (як правило, невелика) стійка молекула (H_2O , CO , CO_2 і т.д.).



Дисоціація вуглеводнів і оксигеновмісних сполук призводить до фрагменту з парних значенням m/z .

Якщо утворені з молекулярного іона осколкові йони мають енергію, достатню для розриву в них зв'язків, може статися подальша фрагментація. Такій фрагментації можуть піддаватися йони, що виникають як при дисоціації, так і при перегрупуванні:



Головні напрямки фрагментації визначаються основними правилами.

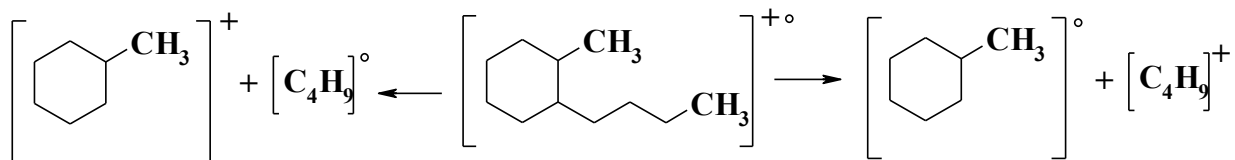
а) Розпад молекулярного йона і інших йонів легше протікає зі зв'язків, які мають меншу енергію розриву. Так, енергія зв'язку С-С менше енергії зв'язку С-Н; відповідно в алканах (як і взагалі в вуглеводневих ланцюгах) фрагментація здійснюється шляхом розриву С-С-зв'язків.

б) Інтенсивність осколкових йонів пов'язана з їхньою стабільністю, тобто здатністю розподілити надлишкову енергію і делокалізувати позитивний заряд. При розриві зв'язку в катіон-радикалі або катіоні утворюються дві частки, інтенсивність піку кожної з яких в спектрі відповідає ймовірності переходу позитивного заряду до даної частці. Позитивний заряд легше локалізується на частці, що має меншу енергію іонізації, тобто на частці, що утворює більш стабільний катіон.

У зв'язку з тим, що третинний катіон стабільніший, ніж вторинний, а вторинний більш стійкий, ніж первинний, розщеплення вуглеводневих ланцюгів відбувається переважно в місцях розгалужень. Якщо одночасно можуть утворюватися йони, що мають позитивний заряд при третинному і вторинному атомах Карбону, то інтенсивність піку, відповідного третинному катіону, значно вище. Той же принцип зберігається при розриві зв'язку між третинним і первинним, а також

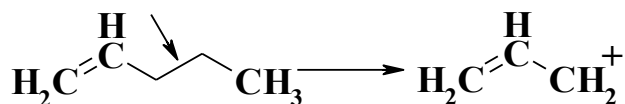
вторинним і первинним С-атомами. У насичених циклічних системах основним типом розпаду є відрив замісника від циклу.

в) При двох можливих варіантах одного і того ж типу розриву, наприклад при відриві різних алкільних груп від одного циклу, легше відбувається відщеплення замісника з великим числом С-атомів. При цьому в мас-спектрі досить інтенсивними сигналами проявляються йони того і іншого фрагмента.

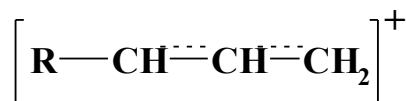


Велика стабільність катіонів або радикалів обумовлена великими можливостями для делокалізації заряду або неспареного електрона.

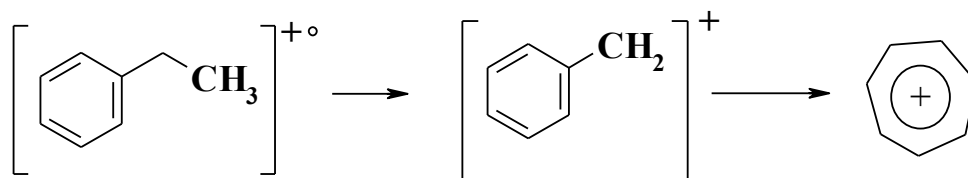
г) У ненасичених або ароматичних системах карбоновий ланцюг переважно розривається згідно з правилом «β-розриву» (в β-положенні до подвійного зв'язку або ароматичного ядра), наприклад:



Мабуть, алкени утворюють при цьому стійкий алільний катіон

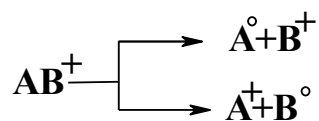


Передбачається, що розрив такого типу в ароматичних системах призводить до стабільного катіону тропілію (або відповідних його похідних):



При декількох можливих напрямках β-розриву (два і більше замісники при ароматичному ядрі або при подвійному зв'язку) переважаючим є той, в якому здійснюється відрив більшого замісника (див. правило «в»).

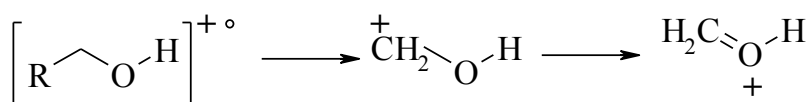
д) Зв'язки С-Х, С-О і С-N розщеплюються легше, ніж зв'язку С-С, але інтенсивний пік, відповідний відщепленню гетероатома, присутній тільки в спектрах галогенопохідних:



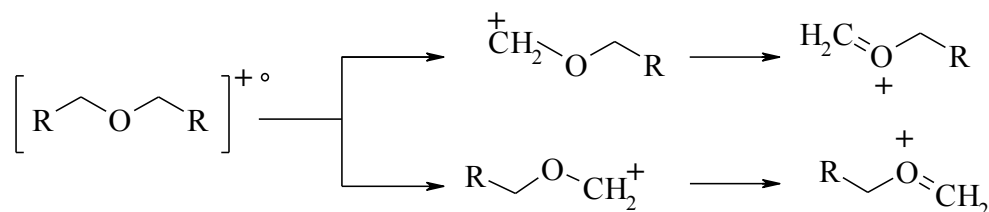
При легкому розриві зв'язків С-О і С-N позитивний заряд переважно локалізується на гетероатомі і пік, відповідний відриву гетероатома, наприклад пік йона (М-ОН)⁺ або (М-NH₂)⁺, в мас-спектрах практично не проявляється.

У той же час розрив відносно слабких зв'язків O-H і N-H призводить до появи в спектрах піків (M-1)⁺, інтенсивність яких, як правило, невелика, так як в таких сполуках легко здійснюються інші типи розпаду. Відповідно, якщо в результаті розпаду йона утворюються два фрагмента, з яких один містить гетероатом, а інший такого атома не містить, заряд переважно локалізується на фрагменті, що містить гетероатом. Отже, такий фрагмент виявляється в спектрі значно інтенсивнішим піком.

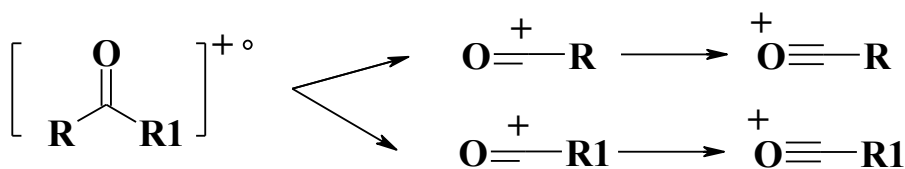
е) У сполуках, що містять гетероатом (зокрема, O або N), розрив зв'язку C-C найбільш легко здійснюється в α-положенні до атома Карбону, зв'язаного з гетероатомом, так як в цьому випадку позитивний заряд легко локалізується на гетероатомі, ймовірно, приводячи до систем оксонієвого або амонієвого типу, наприклад в спиртах:



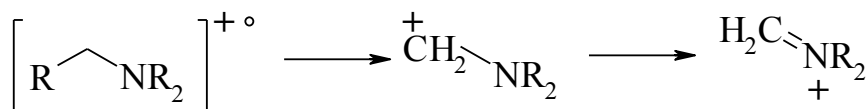
в етерах:



в альдегідах і кетонах:



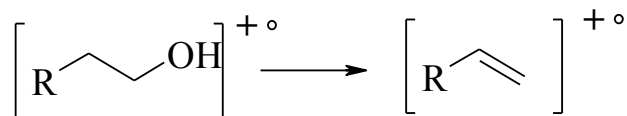
в амінах:



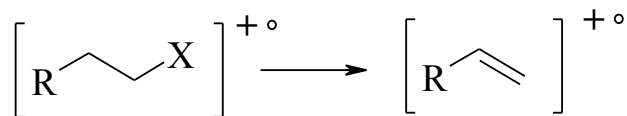
Як правило, в перерахованих класах сполук зазначений напрямок фрагментації є основним. Якщо α-розрив можливий за двома напрямками, з відщепленням двох розрізняються вуглеводневих радикалів, то більш ймовірним є відщеплення більшого радикала.

ж) Якщо досліджувана речовина здатна до внутрішньомолекулярних реакцій, то в умовах електронного удару має місце фрагментація за типом перегрупування. Найбільш характерні з таких перегрупувань:

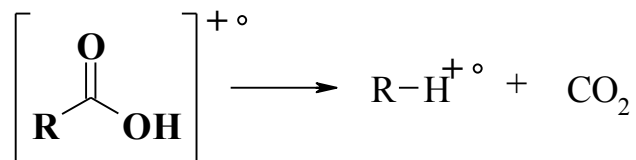
дегідратація спиртів *(M - H₂O)₊:



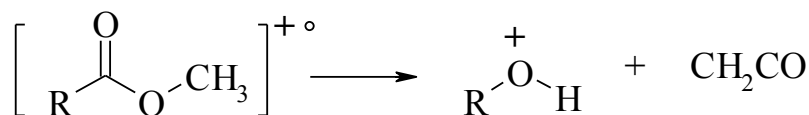
відщеплення гідрогенгалогенідів від галогеналканів (M - HX) +:



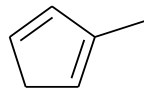
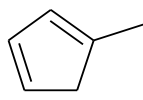
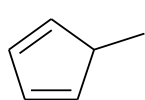
декарбоксілювання карбонових кислот (M-CO₂)⁺:



відщеплення кетена і його похідних від складних ефірів (M - C₂H₂O)⁺:



В умовах електронного удару легко здійснюється ізомеризація речовин, зокрема переміщення подвійних зв'язків в алкенів і особливо легко в дієнах. Це обумовлює велику схожість їх мас-спектрів, що спостерігається, наприклад, для ізомерних алкілциклопентадієнів. Так, мас-спектри 5, 1 і 2-метилциклопентадієнів абсолютно однакові, оскільки ці дієни легко перетворюються один в одного внаслідок

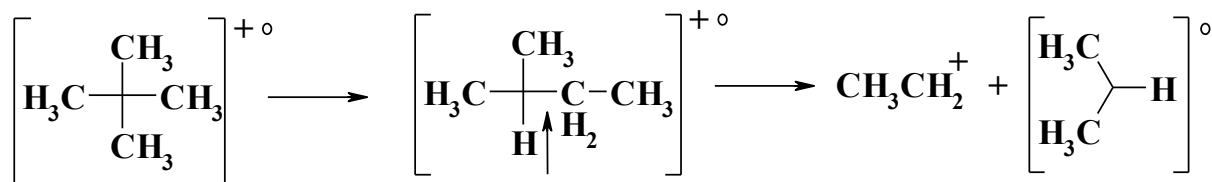


реакції

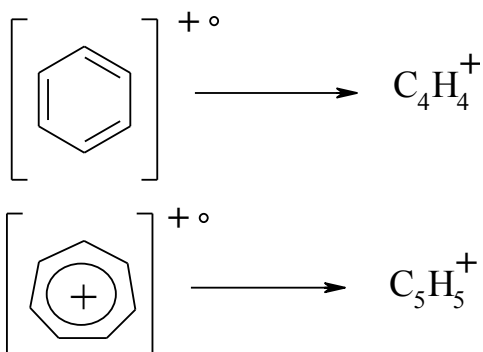
1,5-зсуву

Гідрогену.

Ще один вид ізомеризації алканів під дією електронного удару – переміщення алкільних груп. В результаті спектри ізомерних алканів мають більше схожості, ніж відмінностей. Цим же обумовлений і той факт, що в мас-спектрах з'являються іноді сигнали «несподіваних» іонів, наприклад:



з) Для циклічних сполук початковий розрив зв'язку в молекулярному йоні не утворює фрагмента, маса якого відрізняється від початкового M⁺. Наступний розрив призводить, як правило, до вивільнення з ланцюга двох C-атомів у вигляді C₂H₂ (M-26)⁺, C₂H₄ (M-28)⁺ або C₂H₅ (M-29)⁺, наприклад:



Часто такий другий розрив супроводжується переміщенням атома Гідрогену.

Як правило, фрагментація молекулярного іона протікає одночасно за кількома напрямками. Слід враховувати також, що в функціональних похідних вуглеводнів після розпаду, обумовленого наявністю функціональної групи, здійснюється також фрагментація вуглеводневого ланцюга. Закономірності цієї фрагментації ті ж, що і для відповідних вуглеводнів.

Ступінь фрагментації значно залежить від енергії іонізуючих електронів, так що мас-спектри сполук можуть значно відрізнитися, маючи в своєму складі від вкрай малого набору піків (для спектрів простих стійких сполук) до складного набору численних піків.

Можливості методу:

- визначення молекулярної маси сполуки;
- встановлення будови речовини за характером фрагментів;
- кількісний аналіз сумішей, включаючи визначення мікродомішок;
- визначення ступеня чистоти речовини;
- визначення ізотопного складу речовини, наприклад кількості атомів дейтерію в молекулі міченої органічної сполуки.

Обмеження методу:

- складність отримання спектрів речовин з великою молекулярною масою (вище 500);
- неможливість розрізнити ізомери положення подвійних зв'язків;
- складність виявлення в ряді випадків піку молекулярного іона в зв'язку з малою його інтенсивністю.

РОЗДІЛ VII. ПРОГРАМНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДЛЯ ОБРОБКИ СПЕКТРІВ

7.1. Загальні підходи до обробки спектрів ЯМР.

При проведенні експерименту зразок опромінюють радіочастотним полем з діапазоном частот, які визначають на початок експерименту, відповідно досліджуваному ядру. Залежно від свого хімічного оточення, ядра поглинають певну резонансну частоту, переходячи в збуджений за ядерним спіном стан і набувають поперечної намагніченості. З відключенням радіочастотного поля спіни ядер поступово повертаються (релаксують) до основного стану. Саме зміну поперечної намагніченості реєструє спектрометр ЯМР. Величина поперечної намагніченості змінюється з часом у зв'язку з осциляцією ядерного спіну одночасно навколо осей постійного та змінного магнітного полів (гармонічна функція) та з релаксацією спіну (зменшення амплітуди). Результати експерименту ЯМР видається спектрометром у вигляді спаду вільної індукції – FID¹ (рис. 7.1). В результаті FID є набором затухаючих гармонійних функцій, частота яких залежить від резонансних частот ядер.

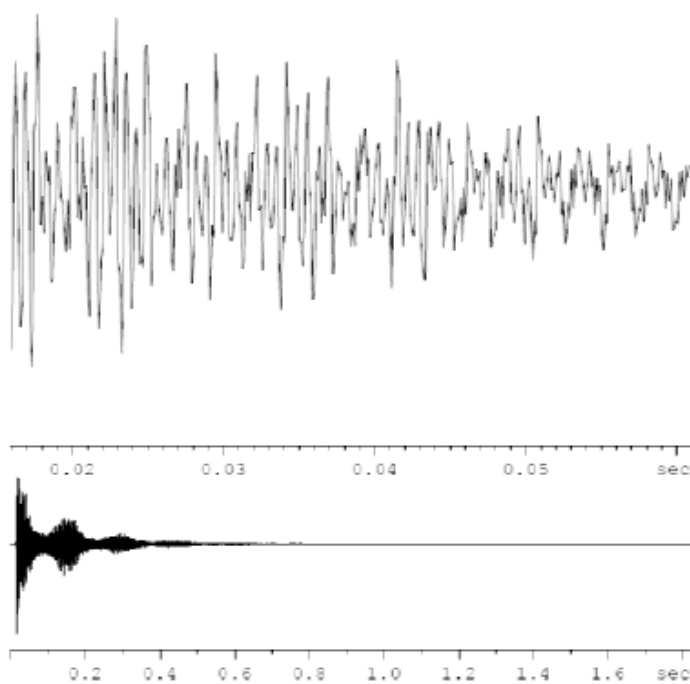


Рис. 7.1. Спад вільної індукції (FID)

Резонансна частота ядра змінюється залежно від тієї, яку створює магніт ЯМР. Тому, якщо використовувати частотну (Гц) шкалу, то стає складно порівнювати спектри, отримані на спектрометрах із різною робочою частотою. Тому у спектроскопії ЯМР використовують власну безрозмірну шкалу, положення сигналу в якій (хімічний зсув) вимірюють в мільйонних частках (м.ч. або ppm), яку розраховують за формулою: $\text{ppm} = (\nu - \nu_0)/H$, де ν - резонансна частота сигналу, ν_0 - резонансна частота стандарту, H - робоча частота спектрометра.

Загальний підхід до обробки отриманого FID включає в себе декілька стадій. У першій стадії обробки спектру редагують спад вільної індукції FID. Дана процедура не є обов'язковою, але дозволяє отримати більш якісний спектр: зменшити шуми та ширину ліній, злагодити лінії тощо. Для цього використовують ряд математичних операцій: трапецеїдальне множення (TM)², експоненціальне

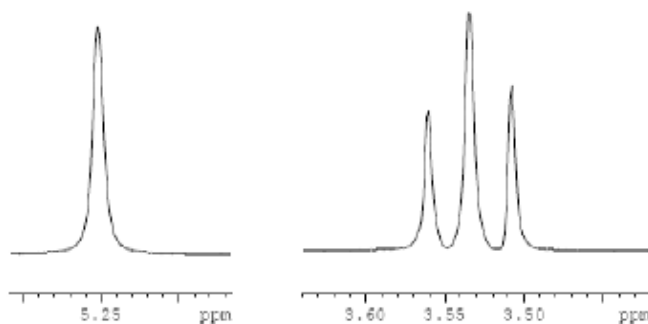


Рис. 7.2. Правильна форма лінії сигналу.

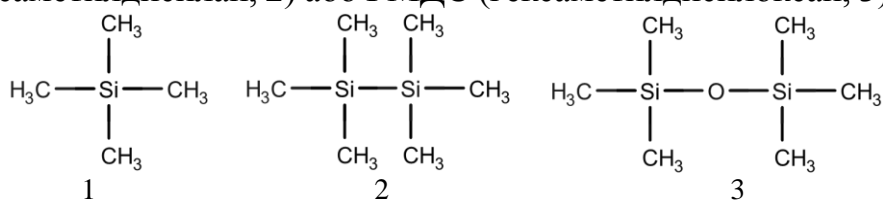
¹ FID (англ. Free Induction Decay) – спад вільної індукції

² TM (англ. Trapezoidal Multiplication) - трапецеїдальне перетворення

множення (EM)³, гауссове перетворення (GM)⁴, збільшення кількості точок у спектрі (GB)⁵, лінійне передбачення спаду (LB)⁶ тощо.

Далі перетворенням Фур'є (FT)⁷ розкладають спад вільної індукції на складові його гармоніки і отримують спектр не у часовій, а у частотній шкалі.

Наступний крок – виправлення фази спектра. У крайньому випадку, спад вільної індукції триває довго, тому утворюється дуже вузька лінія (δ-функція). За реальних умов, за рахунок релаксації спінів спад триває певний час, а лінія в частотному поданні має симетричну лоренцову форму. Тому виправляють форми лінії так, щоб вона набула симетричної форми (рис. 7.2). Для коректного інтегрування сигналів, після виправлення фази, виставляють базову (нульову) лінію. Далі калібрують спектр: виставляють величини хімічного зсуву, щодо яких вимірюють хімічні зсуви сигналів. Як нуль для спектрів ¹H і ¹³C прийнято ТМС (тетраметилсилан, 1), ГМС (гексаметилдисилан, 2) або ГМДС (гексаметилдисилоксан, 3).



Як внутрішній стандарт використовують хімічні зсуви розчинників. При описі спектрів обов'язково вказується, щодо якого сигналу проводили калібрування.

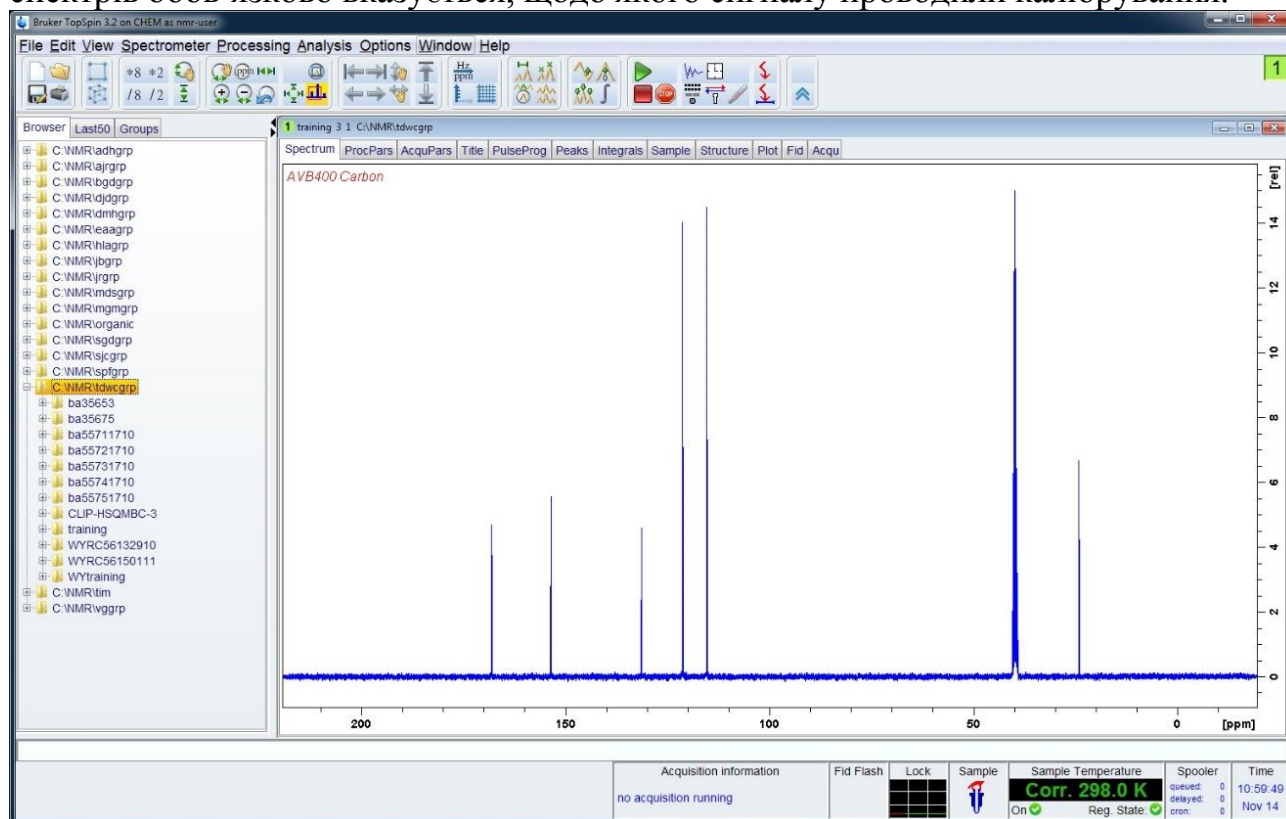


Рис. 7.3. Головне вікно TOPSPIN.

Після виправлення базової лінії, проводять інтегрування сигналів. Площа піку

³ EM (англ. Exponential Multiplication) – експоненційне множення

⁴ GM (англ. Gaussian Multiplication) - гаусове перетворення

⁵ GB (англ. Line broadening factor) – фактор розширення лінії.

⁶ LB (англ. Line broadening factor) – фактор розширення лінії

⁷ FT (англ. Fourier Transform) - перетворення Фур'є

є добутком висоти сигналу на півширину (ширина сигналу на половині висоти). Залежно від умов проведення експерименту, за співвідношенням інтегральних величин сигналів можна зробити висновок щодо співвідношення кількості ядер тієї чи іншої типу. Наприклад, у молекулі етанолу $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ми маємо три групи протонів: метильну, метиленову та гідрокси-групу з різною кількістю протонів у кожній. Тому у спектрі ^1H ЯМР реєструють три сигнали із співвідношенням площ 3:2:1. Як правило, така залежність завжди виконується в протонних спектрах.

Останньою стадією обробки – є відбір та підпис положення сигналів.

7.2. Взаємодія з програмою

Взаємодію з програмою обробки спектрів ЯМР здійснюють або за допомогою клавіатурних команд, або за вибором спадаючих меню та піктограм маніпулятором типу «миша». Використання меню позбавляє від необхідності запам'ятовувати команди і дозволяє переглядати доступні параметри. На рис. 7.3 показано основне вікно TOPSPIN. Інші вікна з'являються на різних етапах, відображаючи інші функції, такі як дисплей блокування або регулювання температури, а також іншу інформацію (таблиці параметрів, список пікового вибору тощо).

Основні області дисплея включають:

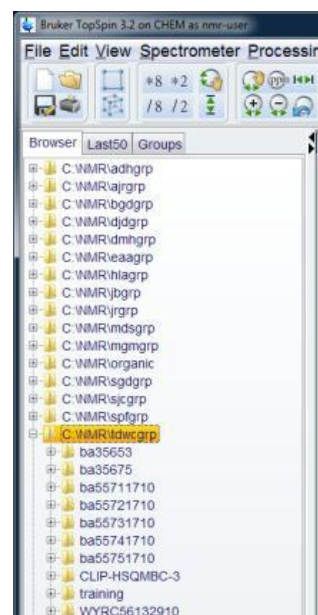
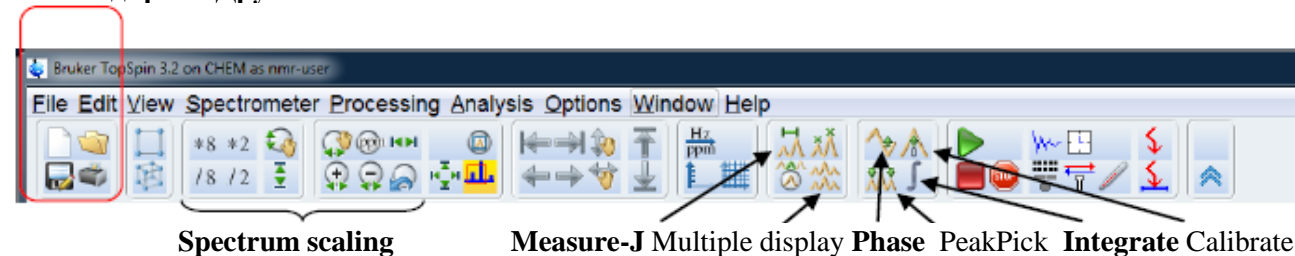
Спадаючі меню:



Найбільш поширені команди можна знайти меню, але для більшості операцій легше безпосередньо вводити команди.

Панелі значків: Деякі корисні функції вказані нижче.

Нове/Відкрити/Друк



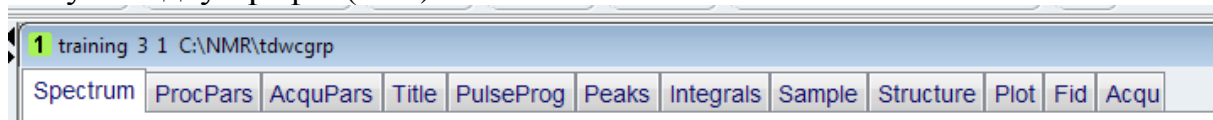
Спектральне вікно: використовують для відображення FID і спектрів.

Вікно браузера: емулює меню провідника Windows і забезпечує доступ до даних.

Дані зберігають у групових папках і можуть бути передані у відкрите вікно спектру за допомогою “drag&drop”. Крім того, щоб відкрити набір даних в окремому вікні TOPSPIN, на панелі браузера правою кнопкою миші вибирають **Display in New Window** (Показати у новому вікні). У верхньому правому куті TOPSPIN показано маленькі кольорові квадрати, кожен з яких вказує на набір даних або дисплей. Переміщення між вікнами здійснюють вибираючи різні квадрати; кілька вікон можна відобразити за допомогою параметрів меню *Window* → *Arrange* (Вікно → Упорядкувати).

Командний рядок: розташований у нижній частині вікна і відображає всі записи команд клавіатури. Під цим часто з'являється довідкова стрічка, яка пояснює дію значка, на який наведено мишу.

Ідентифікатор. показує набір даних, який використовують для взаємодії з обробленими даними. У середині цього є вкладки, за допомогою яких можна відобразити таблиці параметрів (**Parameters**), вікно заголовків (**Title window**), списки піків (**Peak lists**), інтегральний список (**Integral list**) тощо, а також головну інтерактивну вкладку Графік (**Plot**).



7.3. Збір даних

7.3.1. Визначення наборів даних

Дані, які згенеровані спектрометром, автоматично зберігаються на диску. Тому завжди необхідно визначити групу та назву для набору даних, оскільки існує ймовірність перезапису попереднього набору даних. Будь-який набір даних ідентифікується п'ятьма параметрами:

а) Назва зразка (NAME): будь-яке ім'я для ідентифікації зразка.

б) Номер експерименту (EXPNO): ідентифікує raw дані, тобто «сирі» дані. Це означає, що можна провести декілька експериментів з однаковою назвою зразка, кожен із яких ідентифікується унікальним номером.

с) Номер обробки (PROCNO): ідентифікує оброблену версію наведених вище вихідних даних, дозволяє обробляти «сирі» дані кількома способами та зберігати їх під унікальним номером. Наприклад, ви можете трансформувати FID з покращенням роздільної здатності або без і зберегти два результати з різними PROCNO і порівняти їх.

д) Папка даних (DIR): папка групових даних.

е) Користувач (USER): ім'я для входу в групу. Прикладом ідентифікації даних може бути:

NAME	EXPNO	PROCNO	DIR	USER
камфора	1	1	C:\NMR	tdwcgroup
камфора	2	1	C:\NMR	tdwcgroup
камфора	2	2	C:\NMR	tdwcgroup

Щоб визначити поточний набір даних, використовують команду **new** (або **edc**) і заповнюють таблицю. На цьому етапі не заповнюють введення розчинника, експерименту чи заголовку.

7.3.2. Читання та редагування параметрів

7.3.2.1 Групи параметрів

Параметри зберігаються в окремих категоріях та можуть бути завантажені одночасно командою **rpar**. Дана команда відтворить таблицю доступних наборів параметрів. Наприклад, можна вибрати набір параметрів (наприклад, h1acq...) для власного експерименту та зонду. Слід відмітити, що інший зонд використовуватиме інші параметри, і список може бути обмежено зондом командою **rpar *xyz**, де

хуз – трибуквенний код зонду. Тому вибравши власний набір параметрів, а натискають **Copy all** (Копіювати все).

Параметри можна переглядати та редагувати за допомогою команд **eda** (**edit acquisition** – редагувати отримання; вкладка **AcquPars**) і **edp** (**edit processing** – обробка редагування; вкладка **ProcPars**). На цьому етапі необхідно вказати на два різних класи параметрів; **Set parameters** (Параметри набору) — які вводять для використання під час отримання, обробки тощо. **Status parameters** (Параметри стану) стосуються отриманих або оброблених даних, і їх можна побачити, вибравши піктограму **S** у вікнах параметрів. Наприклад, якщо встановити початкові параметри для отримання 64 сканувань, але були зупинені після отримання 32 сканування. У таблиці **AcquPars** все ще буде вказано 64 сканування, як і параметр **ns** (кількість сканувань). Проте в таблиці стану буде показано **ns** як 32, тобто фактична кількість сканувань для набору даних.

7.3.2.2 Важливі параметри збору даних

Збір даних виконується за допомогою “pulse program” (імпульсної програми). Тому необхідно вказати параметри для спектральної області, яку вивчають, а також для імпульсів, потужностей і затримок, які використовує програма імпульсів.

Pulprog: Програма імпульсу. Базові значення програми "zg30" або "zg60", які є простими підпрограмами імпульсів з використанням імпульсу спостереження 30° або 60° відповідно.

Nucleus Ядро: Ядро, яке досліджують (¹H).

DI: Затримка релаксації між скануваннями.

P1: Ширина імпульсу 90°.

Затримка, довжина імпульсів і потужності занесено у таблиці, і їх можна побачити, натиснувши відповідні кнопки «Редагувати», які відобразить таблицю всіх затримок, потужностей тощо.

PL1: Ослаблення потужності імпульсу передавача, що визначається або у ватах (Вт), або як ослаблення потужності щодо вихідної потужності 1 Вт (дБ). Вихідна потужність повністю керована і повинна бути встановлена на високі значення для імпульсу. Це значення також впливає на величину P1.

SFO1: Частота передавача в МГц. Можна встановити зміщення частоти (O1 в герцах або O1P в ppm).; ця частота знаходиться в центрі спектрального вікна.

SW: визначає загальну спектральну ширину в ppm. **SWH** є еквівалентним параметром у герцах. Зазвичай 12 ppm для ¹H.

TD: Розмір даних Time Domain data size у часовій області (тобто кількість точок даних у FID). Зазвичай 32 тис.

NS: Кількість сканувань, які потрібно отримати.

DS: Кількість фіктивних сканувань перед збором даних. Зазвичай 2-4 для отримання стаціонарного режиму.

RG: Підсилення приймача.

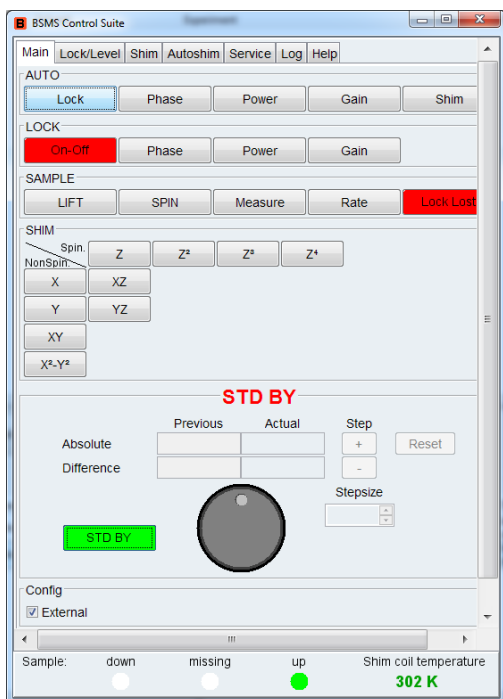


Рис. 7.4. Інтерактивна панель *bsmsdisp* із блокуванням та прокладками

Більшість із цих параметрів у стандартних наборах зазвичай не потрібно змінювати. Корисним способом перевірки встановлених параметрів є використання команди *ased* (іконка імпульсу на вкладці **AcquPars**), яка відобразить зменшену таблицю значень параметрів, необхідних для заданої програми імпульсів. Їх можна редагувати у цій таблиці, якщо це необхідно.

7.3.3. Замикання і прокладка

Спочатку необхідно відкрити відповідний комплект прокладок командою *rsh*. Щоб зафіксувати зразок, наприклад хлороформу, вводять команду *lock cdcl3* (або просто *lock*). У відкритому вікні буде представлено список розчинників; вибирають один, і процедура блокування продовжиться. Для відображення дисплея блокування, вводять команду *lockdisp*. Потужність

блокування, коефіцієнт посилення та фаза повинні автоматично встановитись.

Shimming (оптимізація магнітного поля) використовує автоматизовані процедури градієнтної прокладки, які можуть виконуватися за допомогою команди *tshim*. Ручне налаштування зразків використовує взаємодію програмного забезпечення за допомогою миші (або командою *bsmsdisp*; див. рис. 7.4).

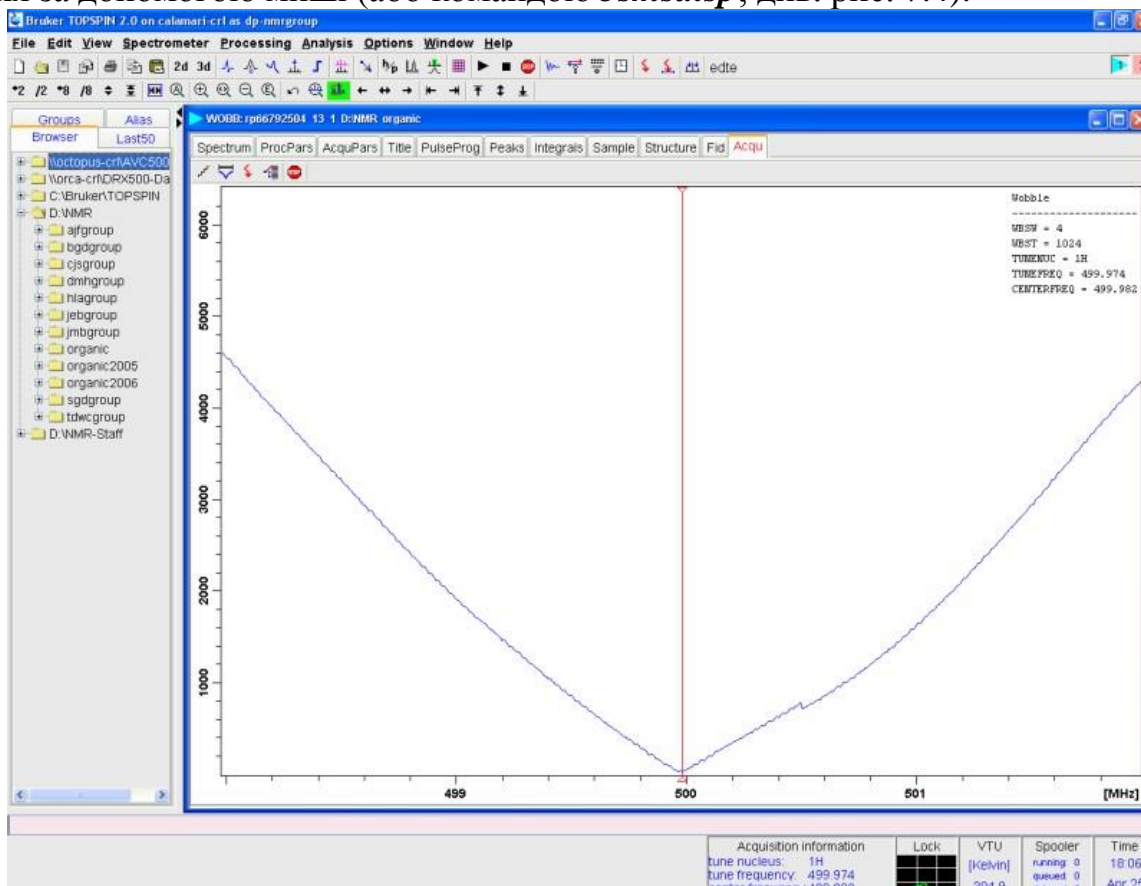


Рис. 7.5: Відповідь налаштування *atma* добре налаштованого та узгодженого зонда.

7.3.4. Налаштування зонда

Перед отриманням даних зонд необхідно налаштувати, щоб оптимізувати його роботу на необхідній частоті (подібно налаштуванню радіо для отримання найкращого прийому). Перш ніж налаштувати зонд, необхідно встановити параметри збору даних і вставити зразок. Процес налаштування автоматизований і виконується командою *atma* (automatic tune and match). Через деякий час, по завершенню процесу, на екрані з'явиться вікно (рис. 7.5).

7.3.5. Отримання даних

Далі встановлюють коефіцієнт посилення приймача (коефіцієнт посилення сигналу), і це досягається автоматизованою послідовністю. Введіть *rga* і зачекайте кілька хвилин, доки в нижній частині екрана не з'явиться повідомлення про **завершення rga**. Для початку збору даних вводять команду *zg*; у вікні стану відображається кількість сканувань, фактична кількість сканувань на момент та час, що залишився до кінця експерименту. Для зупинки отримання даних використовують команду *halt*, яка в кінці поточного сканування збереже дані на диск та дозволить їх обробку. Команда *stop* або за допомогою значку *stop* отримання даних припиняється негайно без збереження отриманих даних. Якщо є необхідність обробити та перевірити вже отримані дані без зупинки процесу їх отримання, наприклад, щоб перевірити відношення сигнал/шум, то необхідно перемістити дані із оперативної пам'яті ПК на жорсткий диск, де вони зберігаються під час отримання. Для цього використовують команду передачі: *tr*. Потім можна обробити дані.

7.4. Обробка даних

Параметри, які визначають обробку даних, можна переглянути на вкладці **ProcPars** (або командою *edp*), яка представить їх у вигляді таблиці.

7.4.1 Від FID до спектру

7.4.1.1 Перетворення Фур'є

Щоб отримати основний спектр із необроблених даних, необхідно трансформувати їх перетворенням Фур'є командою *ft*. Спектр зберігається з номером обробки, визначеним за допомогою команди *edc*, а необроблений FID також залишається на диску без змін.

7.4.1.2. Віконні функції

Користувач може використовувати відповідну віконну функцію щодо даних перед перетворенням, наприклад, для підвищення чутливості або роздільної здатності. Підвищення чутливості контролюється параметром *lb*, який визначає розширення лінії в герцах. Щоб підвищити чутливість вводять команду *em* (експоненціальне множення), а потім команду *ft*. Більш зручним способом є використання команди *ef*, яка виконує як експоненційне множення, так і перетворення Фур'є. Для покращення роздільної здатності вводять команду *lb* (цього разу як від'ємне число, оскільки необхідне звуження рядка) і *gb*, що визначає точку, в якій віконна функція досягає свого максимального значення (значення повинні бути між 0 і 1). Аналогічно, команда *gm* виконує звуження, а *gf* виконує як звуження, так і перетворення.

7.4.2. Маніпуляції зі спектром

Основні маніпуляції зі спектром виконують за допомогою кнопок із піктограмами, показаних вище. Натискання правої кнопки миші у вікні **Spectrum** відкриває ряд опцій; **Display properties** (Властивості дисплея) дозволяє вмикати/вимикати вбудований дисплей, вибір піків на спектрі.

7.4.3. Фазова корекція

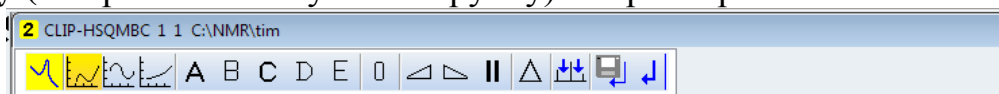
Дану процедуру можна виконати як автоматично та і вручну. Автоматична корекція виконується за командою *apk*, а подальші коригування можуть бути виконані вручну. Щоб увійти до процедури корекції використовують піктограму фази, і у вікні спектру з'явиться нова панель значків.



За замовчуванням найбільший пік вибирають як опорну точку для фазування, але його можна перевизначити, помістивши курсор на відповідний пік на одному краю спектра, за допомогою правою клавіші миші та вибрати **Set Pivot Point** (Встановити точку опори). Потім наводять курсор на піктограму **0**, утримуючи ліву кнопку миші та перетягують, щоб виправити фазу опорного піку, а потім повторить процес для значка **1** і виправляють всі інші піки в спектрі. Далі за допомогою піктограми **Save and Return** (Зберегти та повернути) (символ диска та стрілки) зберігають дані нової фази. Пізніше спектри можна обробити ідентично за допомогою команд *pk* або *fp* (*ft* і *pk*), щоб отримати дані.

7.4.4. Корекція базової лінії

Дану процедуру можна виконати як автоматично так і вручну. Автоматична поліноміальна корекція виконується за допомогою команди *abs* і є достатньою для більшості випадків (слід відмітити, що це та сама команда, що й для виконання автоматичного інтегрування; щоб виконати корекцію базової лінії без відновлення нового інтегрального списку, використовують команду *abs n*). Ручний режим вводиться за допомогою команди *bas*, далі вибирають **Correct baseline manually** (Виправити базову лінію вручну) з параметрів.



Режим за замовчуванням – це п'ятифункціональний поліном (від А до Е на кнопках). На лінії, яка являє собою нуль базової лінії, і мета у тому, щоб ця лінія точно відповідала базовій лінії спектру, регулюючи коефіцієнти за допомогою перетягування кожного з них. Це починається з А (лінійного зміщення) і проходить до Е, причому кожна з них викликає кривизну лінії на частотах, що знаходяться праворуч від спектру. Далі відображають результат; на цьому етапі можна вносити подальші виправлення в режимі реального часу. Повернення до основного режиму здійснюють за допомогою значку **Save and return** (збереження та повернення).

7.4.5. Калібрування/посилання

Це дозволяє встановити хімічний зсув для будь-якого опорного піку в спектрі. Для цього натискають на значок калібрування та переміщують курсор на спектр.

Курсор наводять на верхню частину опорного піку та вибирають лівою кнопкою миші. В утвореному вікні вводять необхідне посилання.

7.4.6. Вибір піків

Перед вибором піків, можна виправити базову лінію спектру, якщо вона містить спотворення у важливих областях. Автоматичний вибір піків можна виконати за допомогою команди *pps*; список піків можна переглянути на вкладці **Peaks** (Піки). Якщо цього недостатньо, то ручний режим забезпечує більшу гнучкість. Це можна здійснити за допомогою піктограми, показаний нижче жовтим. Тепер можна перетягнути затінене поле на піки, які цікавлять, за винятком тих, які є занадто малими або занадто великими, і все, що в рамці, буде додано до списку піків, а потім **Save and return** (Збереження та повернення).



7.4.7. Інтеграція

Перш ніж почати інтеграцію, необхідно мати чітко сформований спектр, і має бути завершена будь-яка корекція базової лінії (див. вище). Як і при фазовій корекції, інтеграція може виконуватися автоматично або вручну.



Автоматичне інтегрування спектру виконують командою *abs*; ця процедура також виконує поліноміальну корекцію базової лінії на даних перед вибором інтегральних областей, тому зазвичай не потрібно виконувати корекцію базової лінії самостійно. Інтеграли записуються у файл з назвою «intring» і їх можна переглянути на вкладці **Integrals** (Інтегрالی). Для ручної інтеграції використовують піктограму інтеграції. Для створення нових інтегралів визначають відповідні області. Вибирають першу піктограму та перетягують кожну з пікових областей, які необхідно інтегрувати. Для цього, наводять курсор на інтегральну область і правою кнопкою миші, калібрують пікову інтенсивність і зберігають нові області.

7.4.8. Інші особливості

7.4.8.1. Кілька вікон

Досить часто використовують накладання спектрів для їх порівняння (Рис. 7.6). Даний режим можна ввімкнути за допомогою значка кількох вікон, і у вікні браузера з'явиться нова панель, яка містить список відображених спектрів. Дані до поточного спектру додають простим перетягуванням у вікно спектру необхідний набір оброблених даних. Відображені спектри можна масштабувати або переміщувати (або видаляти) незалежно, вибираючи спектр, клацнувши безпосередньо на ньому та за допомогою кнопок масштабування на панелі значків у вікні.

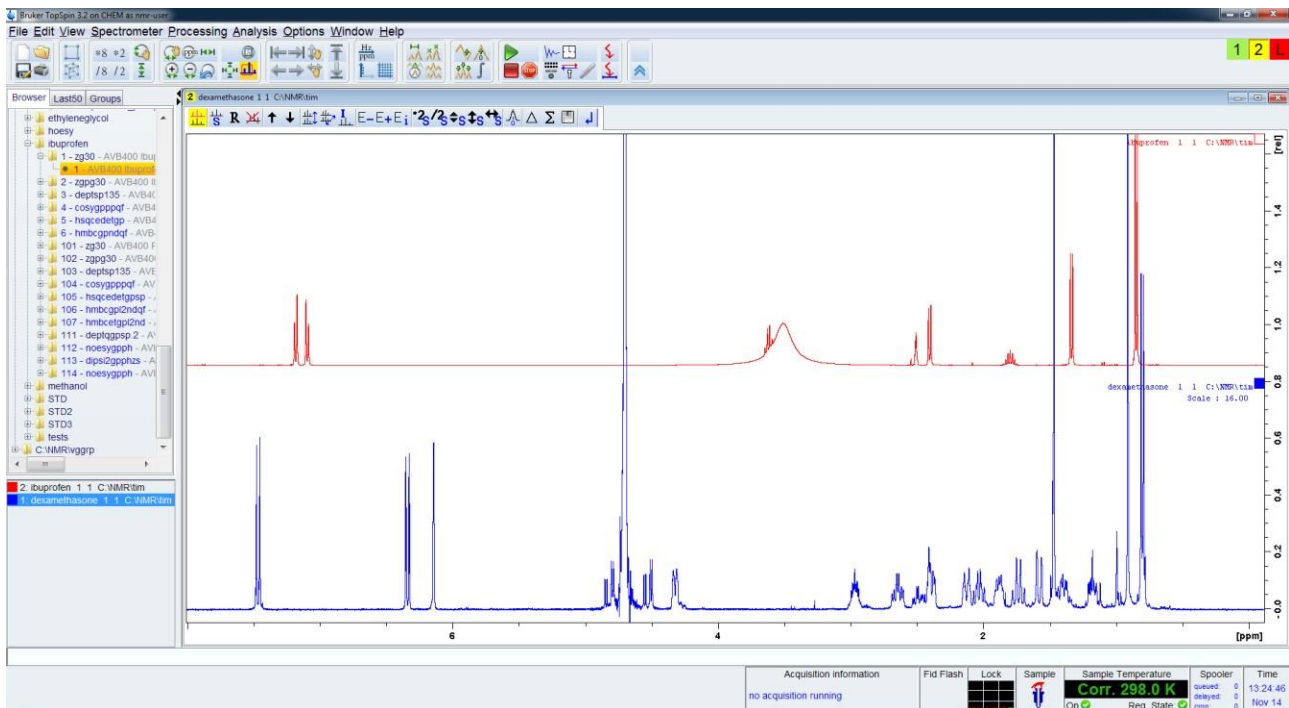


Рис. 7.6. Вікно з кількома вкладками.

7.4.8.2. Вимірювання значень J

Для отримання значення констант зв'язку, спочатку розширюють спектр, щоб показати мультиплет для аналізу, а потім активують піктограму інструменту вимірювання (вона стане зеленою). Лівою клавішею миші, фіксують опорну точку на кількох лініях. Процес повторюють для всього розщеплення, яке необхідно виміряти, а потім за допомогою правої клавіші миші, виходять з цього режиму (або переміщують курсор за межі вікна спектру).

7.4.8.3. Зразок інформації

Як альтернатива вікну заголовка вкладка **Sample** (Зразок) дозволяє записувати відповідну інформацію про досліджуваний зразок і може бути корисним способом перехресного посилання на дані ЯМР з інформацією з лабораторної книги. За бажанням можна додати нові іменовані текстові поля за допомогою значка +.

7.4.8.4. Молекулярні структури

Вкладка **Structure** (Структура) дозволяє зберігати хімічну структуру в наборі даних ЯМР. Це можна здійснити за допомогою інструментів Bruker у вікні або, наприклад, імпортувати як файл mol або pdb. Ця функція є більш прийнятною при використанні TOPSPIN як інструменту обробки на локальних робочих станціях, а не на самих ЯМР-спектрометрах.

7.5. Побудова графіка

Існують два можливих маршрути для створення графіка у TOPSPIN:

- 1) За допомогою інтерактивного редактору графіків на вкладці **Plot** (Графік);
- 2) побудувати напрям спектру, як на рис.7.7.

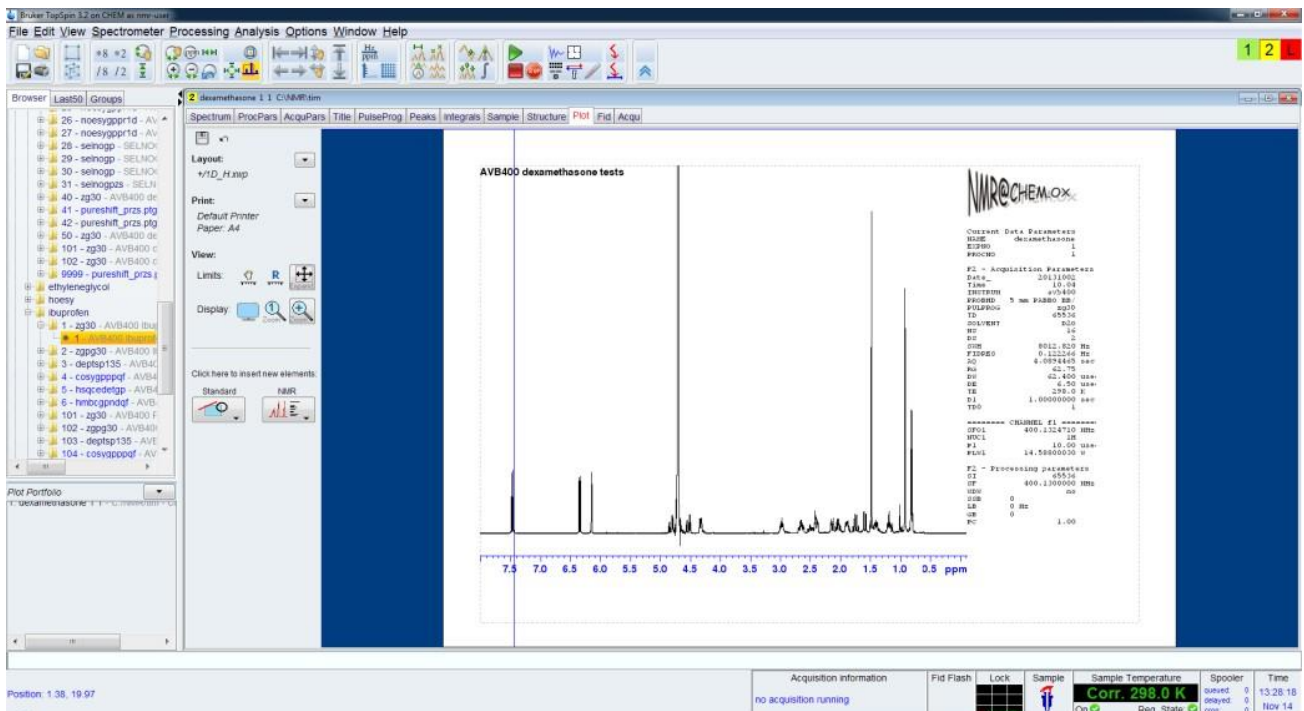


Рис. 7.7. Вкладка **Plot** (Графік) з параметрами **Layout** (Макет) і **Print options** (Друк).

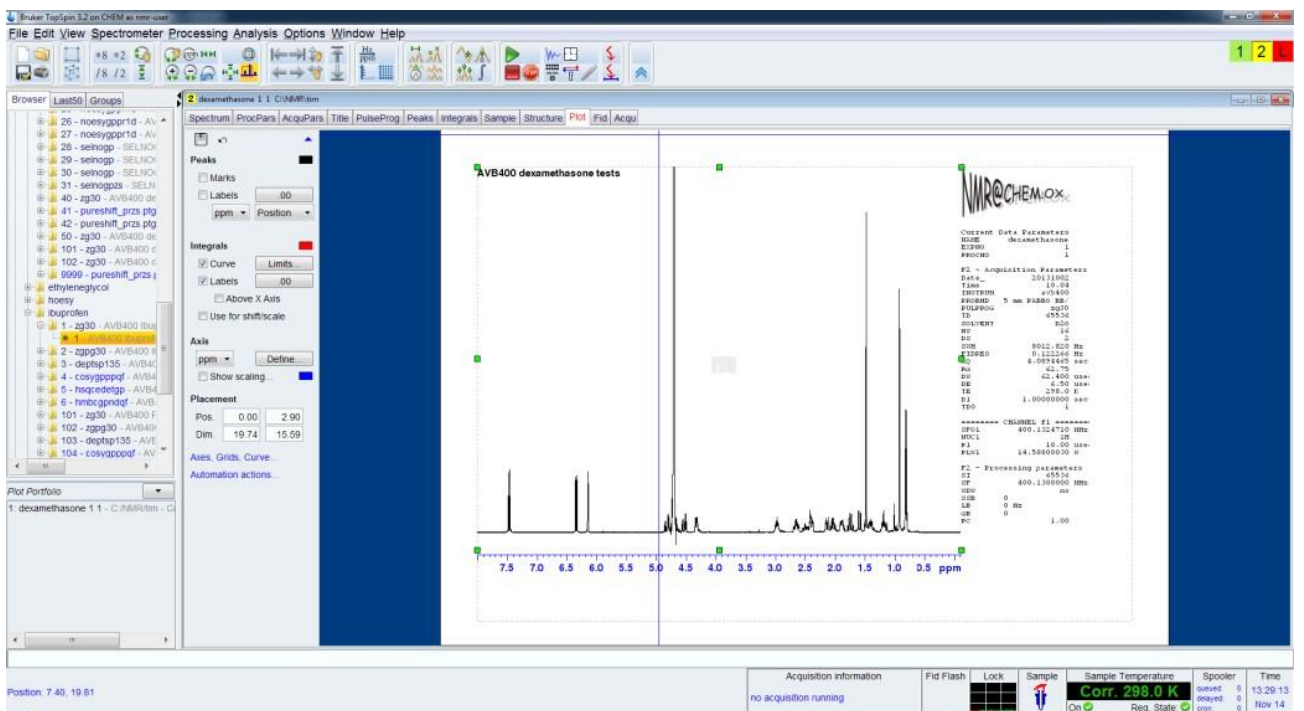


Рис. 7.8. Вкладка **Графік** з параметрами **Вибір піків**, **Інтеграл** і **Вісь**.

Метод 1 забезпечує найбільшу гнучкість і найвищу якість, тоді як метод 2 (активне вікно друку) простий для звичайного виведення. За допомогою піктограми принтера можна відкрити параметри принтера.

Використання вкладки **Plot**, дозволяє редагувати макети, які містять різні графічні елементи на сторінці, список яких можна побачити у спадяючому списку **Layout** у діалоговому вікні на панелі зліва.

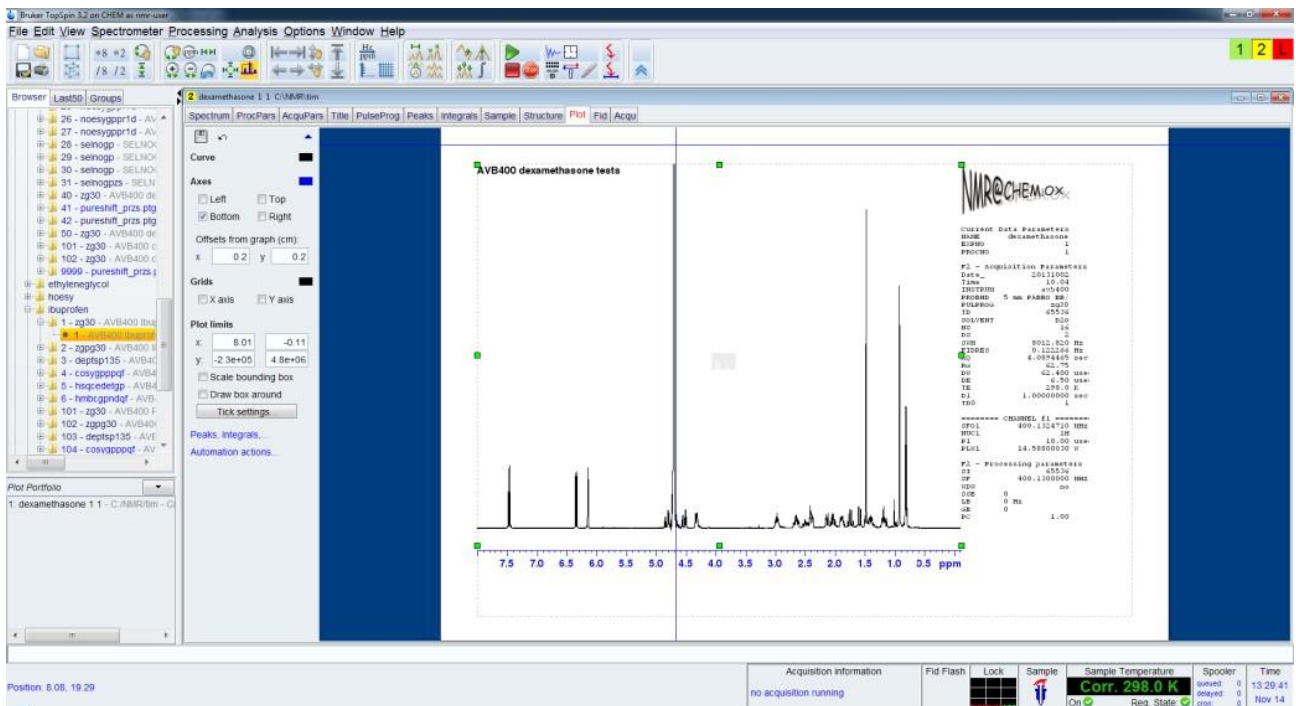


Рис. 7.9. Вкладка **Графік**, де показано визначення межі графіка та інші параметри відображення

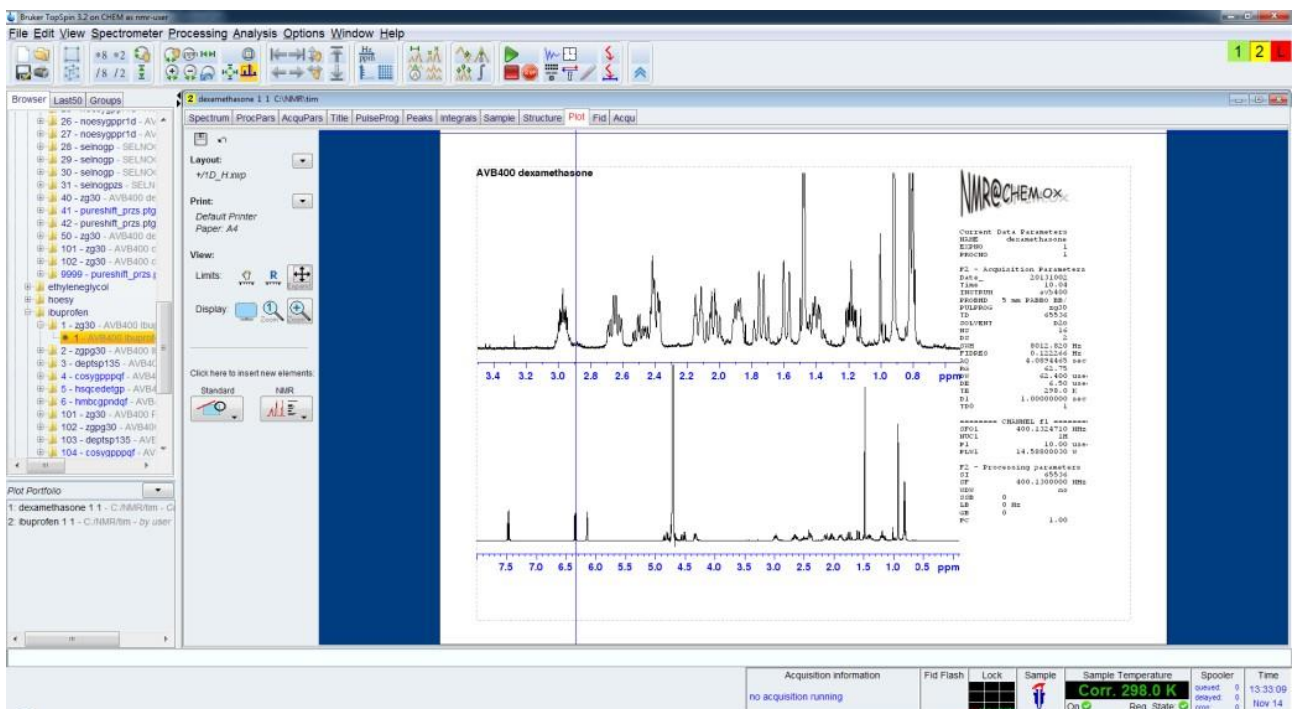


Рис. 7.10. Вкладка **Графік** з кількома параметрами відображення.

Редактор графіків – повністю інтерактивний редактор, який дозволяє розташувати на сторінці кілька графіків, текст, стрілки, написи тощо та має режим роботи, подібний до графічних програм для малювання. Зображення можна експортувати як графічні файли (наприклад, .png, .pdf, .ps, .jpeg). Рисунок, які наведені нижче, ілюструють основні панелі параметрів, які дозволяють редагувати області графіка відповідно типу (спектр, назва, параметри тощо) - кожна область активується клацанням в межах області та позначена зеленими маркерами зміни розміру (рис. 7.8–7.11).

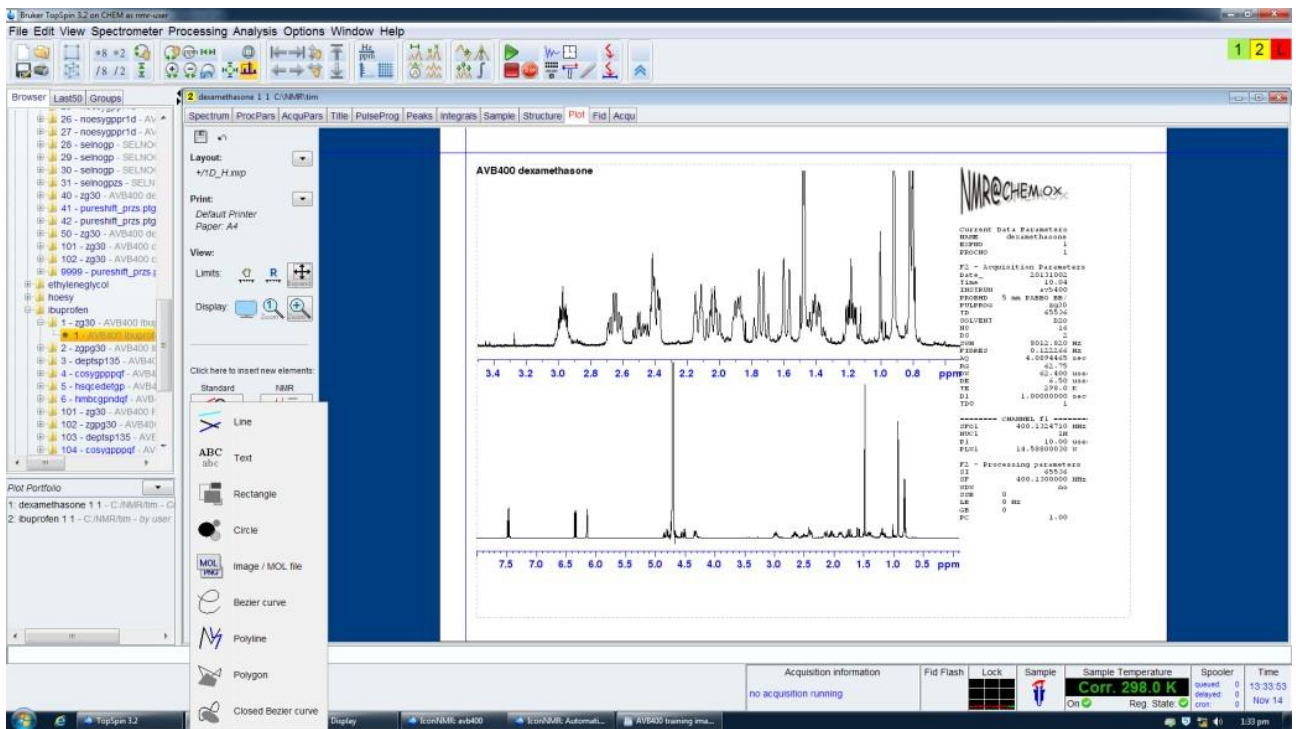


Рис. 7.11. Вкладка **Plot** з параметрами малювання та маркування

Панель у нижньому лівому куті показує вибрані набори даних для кількох параметрів відображення, які можуть бути заповнені перетягуванням даних із браузера.

СПІЛЬНЕ ЗАСТОСУВАННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ МЕТОДІВ

Всі розглянуті вище спектральні методи дають певну інформацію про структуру речовини. Однак кожен з цих методів має певні обмеження, і всі вони, якщо застосовуються окремо, в більшості випадків не дозволяють однозначно встановити будову досліджуваних сполук. Спільне застосування методів розширює їх можливості. Комбінація УФ-, ІЧ-, ПМР і мас-спектрів в переважній більшості випадків дозволяє вирішувати структурно-аналітичні завдання, включаючи встановлення будови складних природних сполук, при мінімальних затратах речовини.

В особливо складних випадках, зокрема при визначенні просторових особливостей молекули, доводиться вдаватися до даних рентгеноструктурного аналізу.

Зазвичай, приступаючи до дослідження будови речовини, мають у своєму розпорядженні так звану «первинною інформацією». Якщо речовина отримано синтетичним шляхом, про це говорить шлях його синтезу. Коло можливих структур різко обмежується даними елементного аналізу або, в сучасному варіанті, мас-спектрометрії високої роздільної здатності.

Іншими словами, перед розглядом спектральних даних брутто-формула речовини відома і, отже, відомий «показник ненасиченості», а також набір гетероатомів, певні функціональні групи.

Запропонувати типову схему вирішення задач по встановленню будови органічних сполук не представляється можливим, тому що кожен раз послідовність логічних висновків, природньо, буде різною.

У найпростіших випадках може бути рекомендовано наступний ланцюг роздумів:

- а) отримати від попередніх даних всю можливу інформацію;
 - б) отримати з даних мас-спектра молекулярну масу; його брутто-формула, за відсутності даних мас-спектра з високою роздільною здатністю, може бути знайдена з даних елементного аналізу;
 - в) за даними УФ-спектра визначити наявність в молекулі системи спряжених подвійних зв'язків, ароматичного ядра і карбонільної групи;
 - г) за даними ІЧ-спектра підтвердити висновки, отримані в пункті «в», і за характеристичними частотами коливань визначити присутні в речовині функціональні групи;
 - д) підтвердити за даними ПМР-спектрів наявність в речовині виявлених функціональних груп і спробувати визначити розташування атомів Гідрогену в молекулі;
 - е) розглядаючи основні напрямки фрагментації в мас-спектрі, визначити основні структурні елементи молекули;
 - ж) сформулювати припущення про структуру речовини (їх може бути декілька);
- з) повторно розглядаючи ІЧ, ПМР- і мас-спектри, перевірити відповідність передбачуваної структури до відповідної інформації.

Задачі та вправи

Задача 1.

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

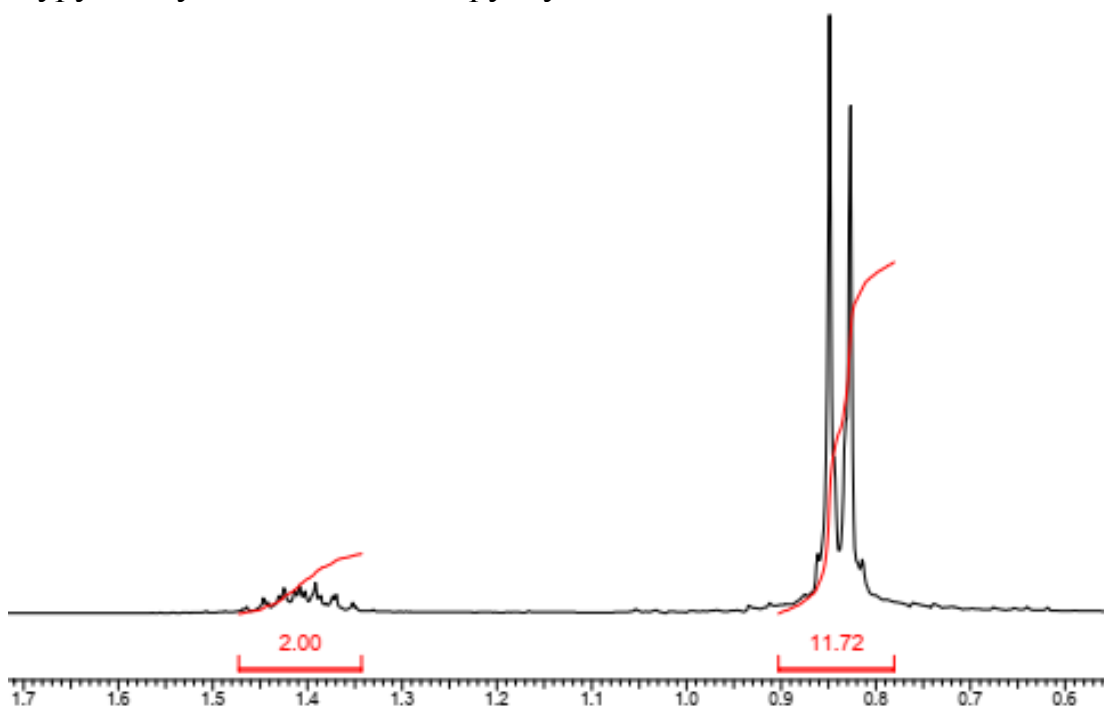


Рис. 1. Спектр 1H ЯМР сполуки А складу C_6H_{14} .

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

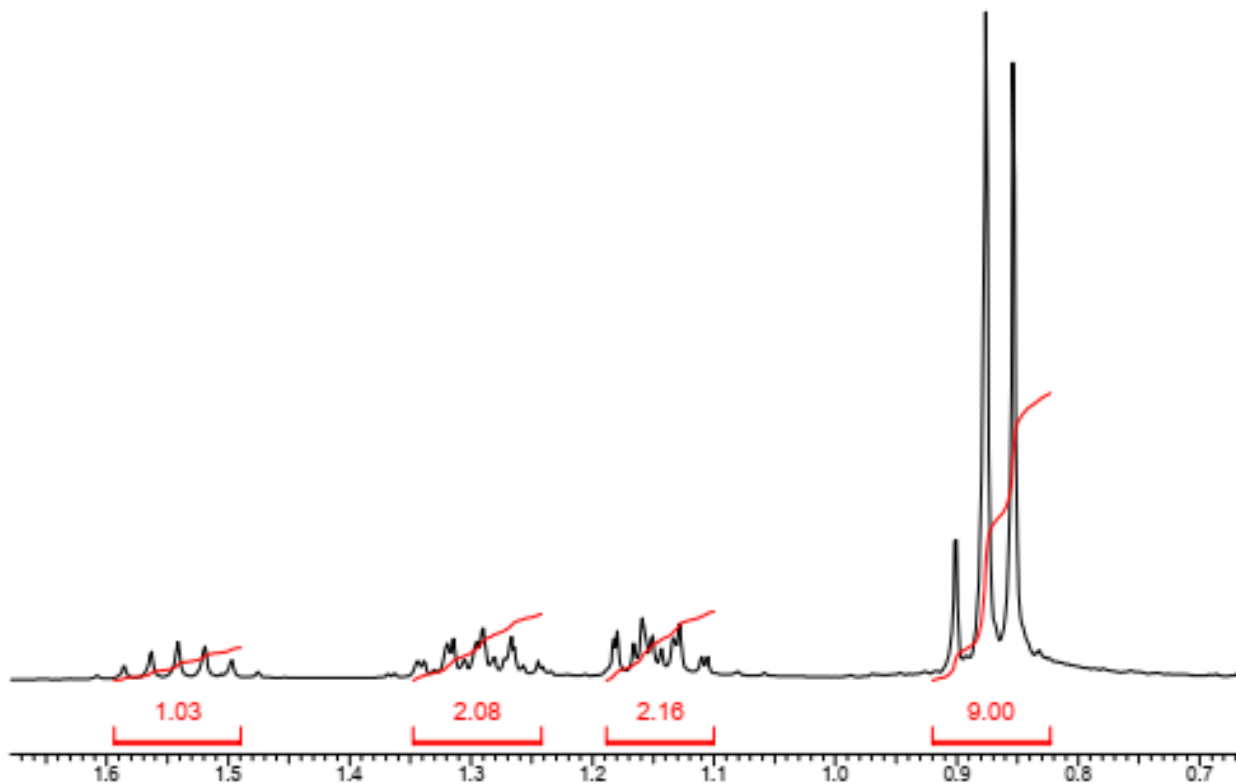


Рис. 2. Спектр 1H ЯМР сполуки Б складу C_6H_{14} .

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.

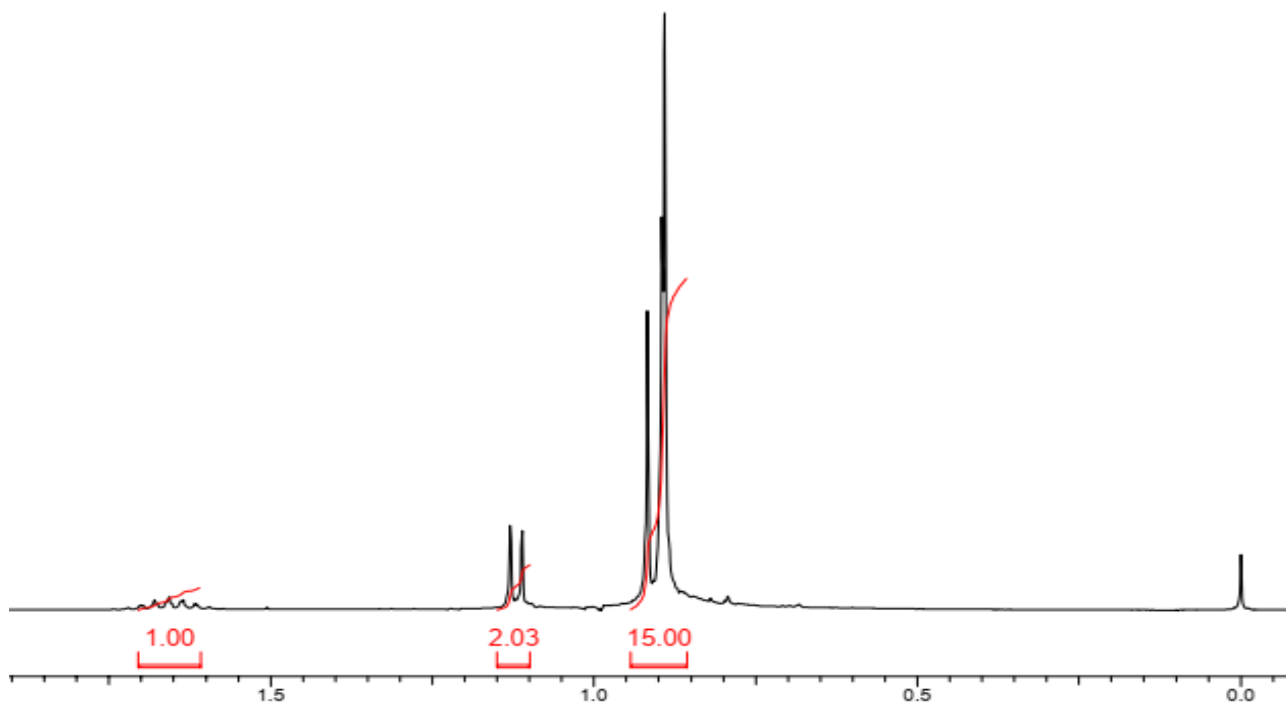


Рис. 3. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_8H_{18} .

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.

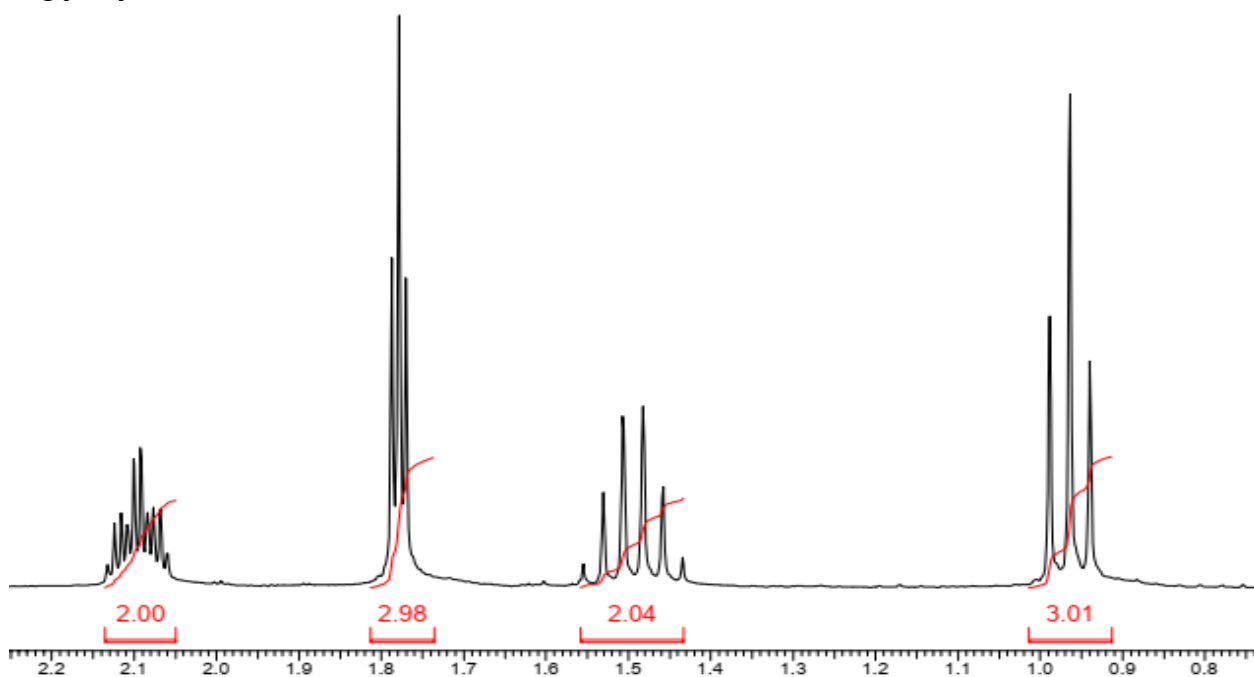


Рис. 4. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_6H_{10} .

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.

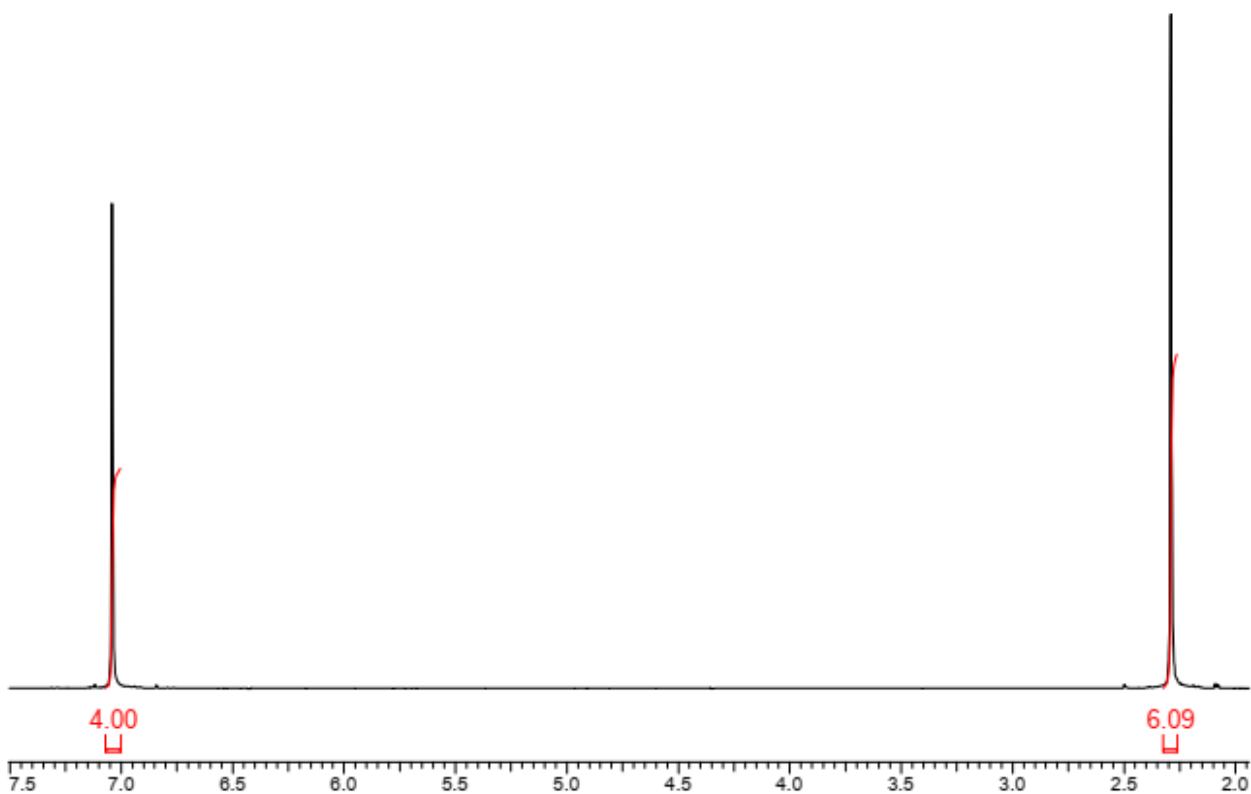


Рис. 5. Спектр 1H ЯМР ізомеру А.



Рис. 6. Спектр 1H ЯМР ізомеру Б.

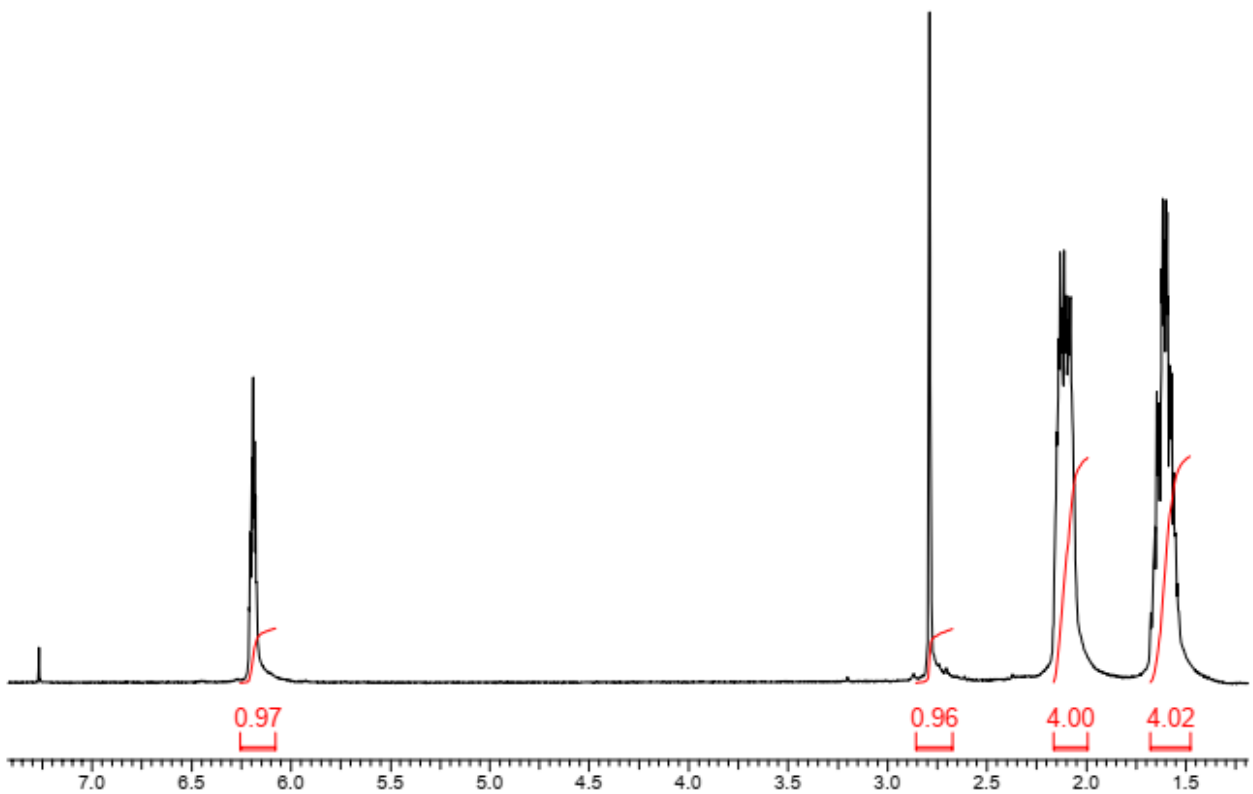


Рис. 7. Спектр ^1H ЯМР ізомеру В.

Задача 5.

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

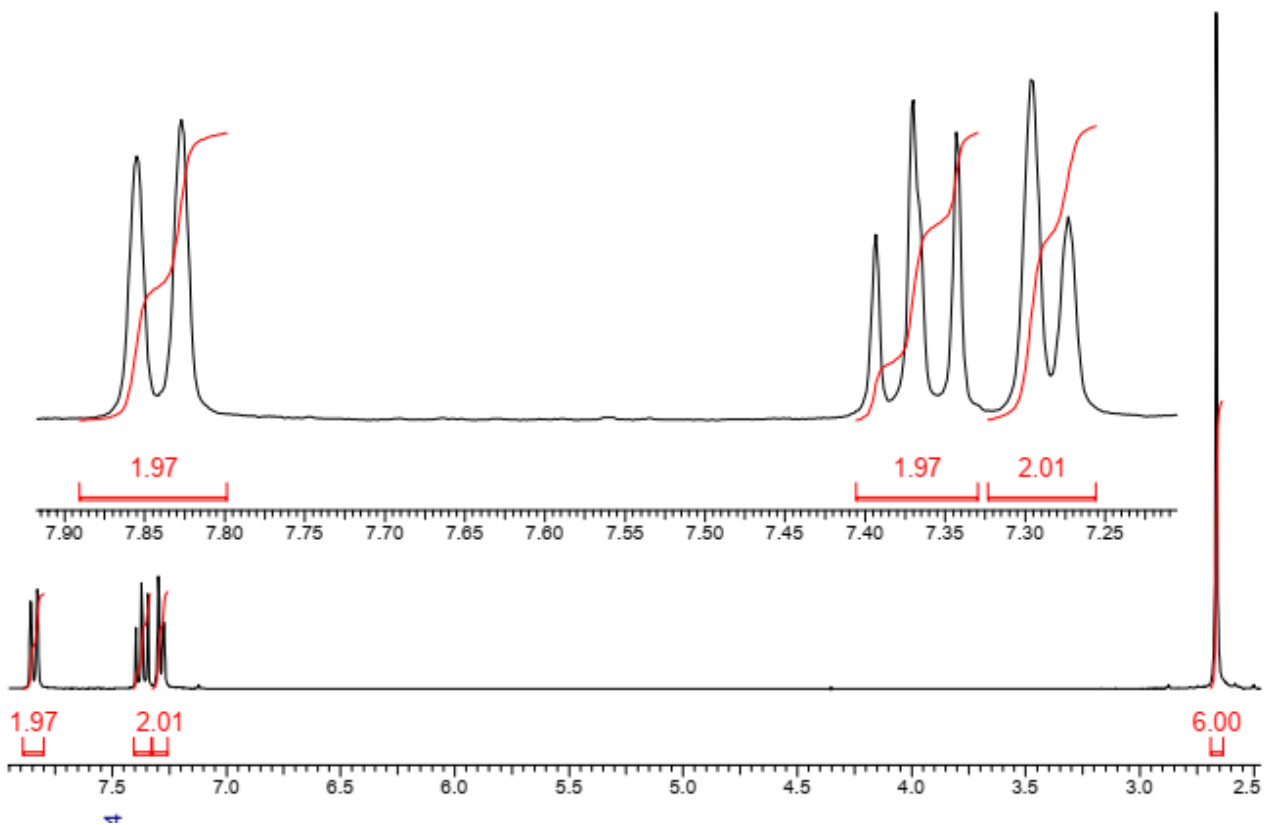


Рис. 8. Спектр ^1H ЯМР ізомеру диметилнафталену А.

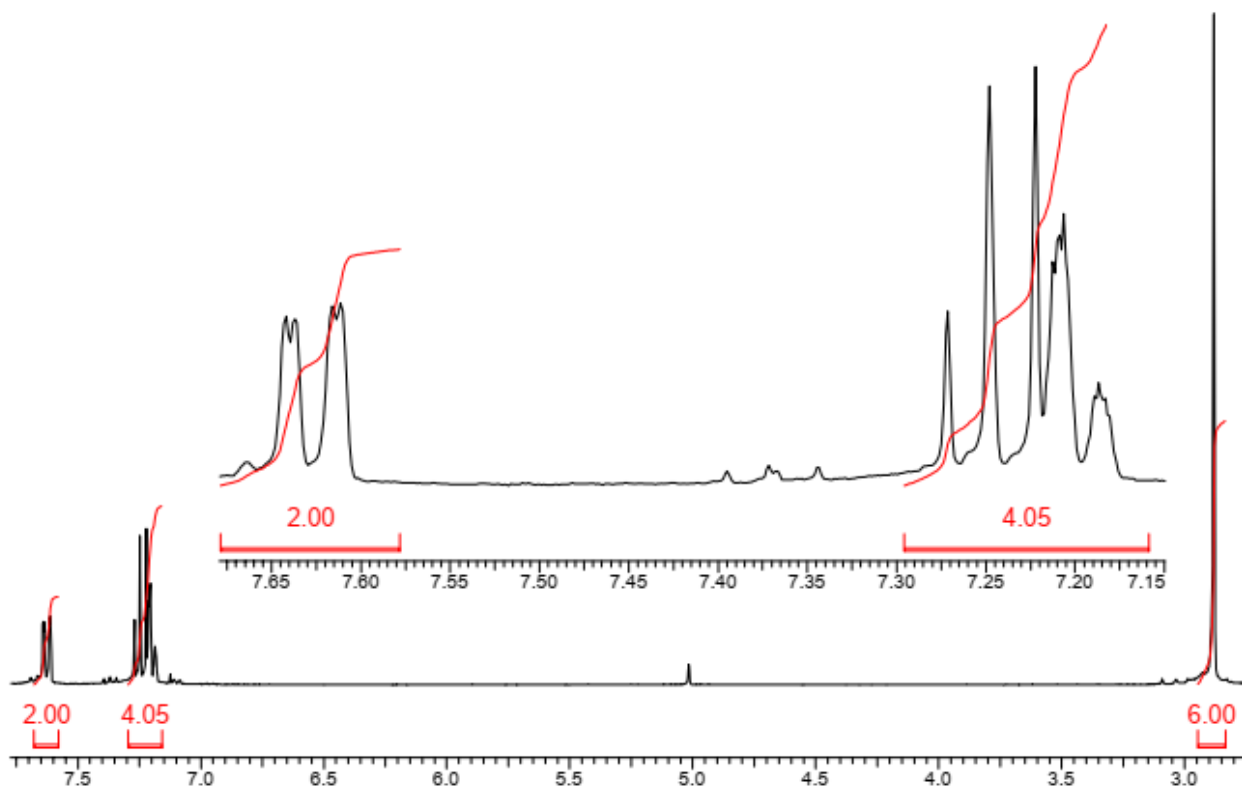


Рис. 9. Спектр ^1H ЯМР ізомеру диметилнафталену Б.

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.

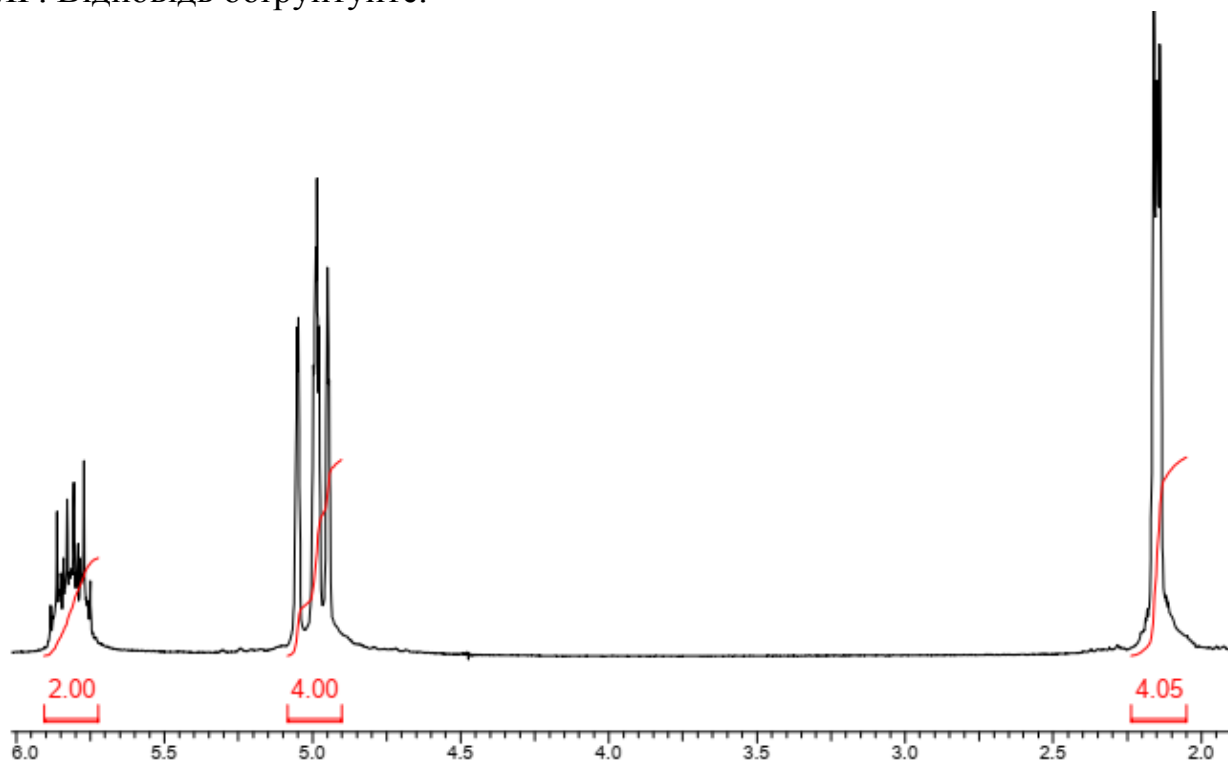


Рис. 10. Спектр ^1H ЯМР ізомеру А.

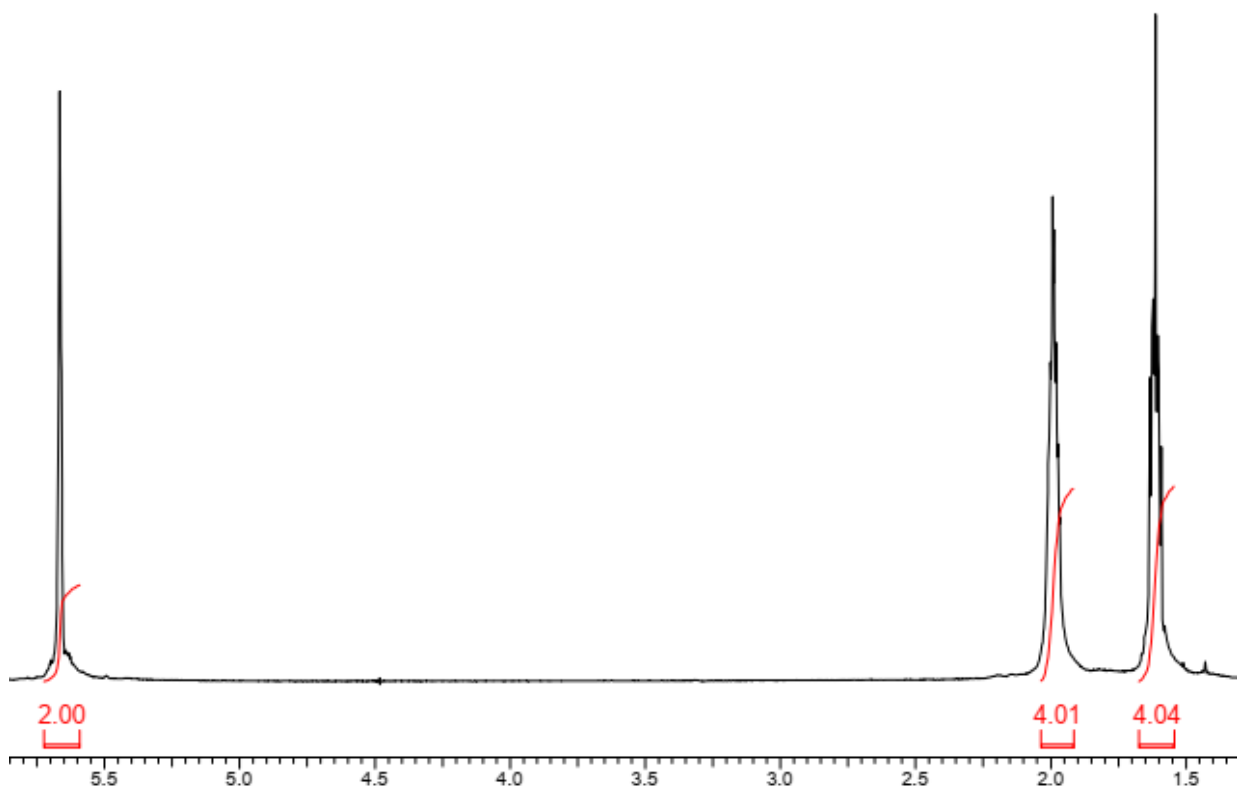


Рис. 11. Спектр ^1H ЯМР ізомеру Б.

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.

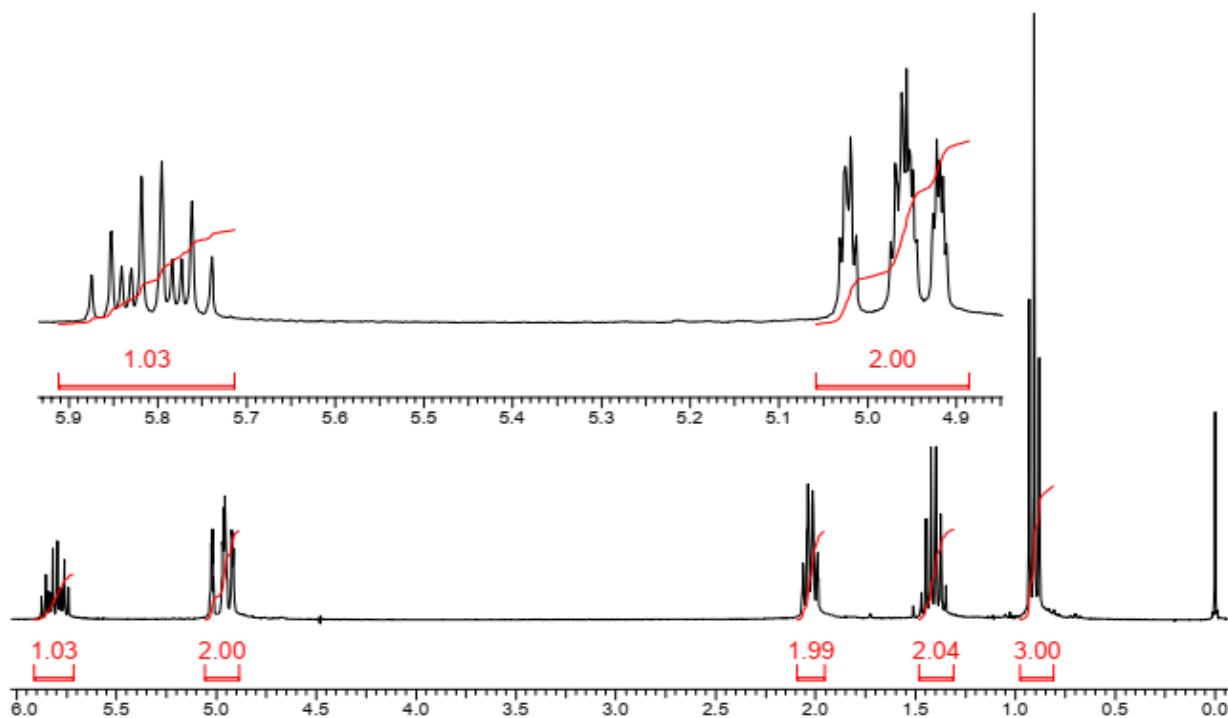


Рис. 12. Спектр ^1H ЯМР сполуки А.

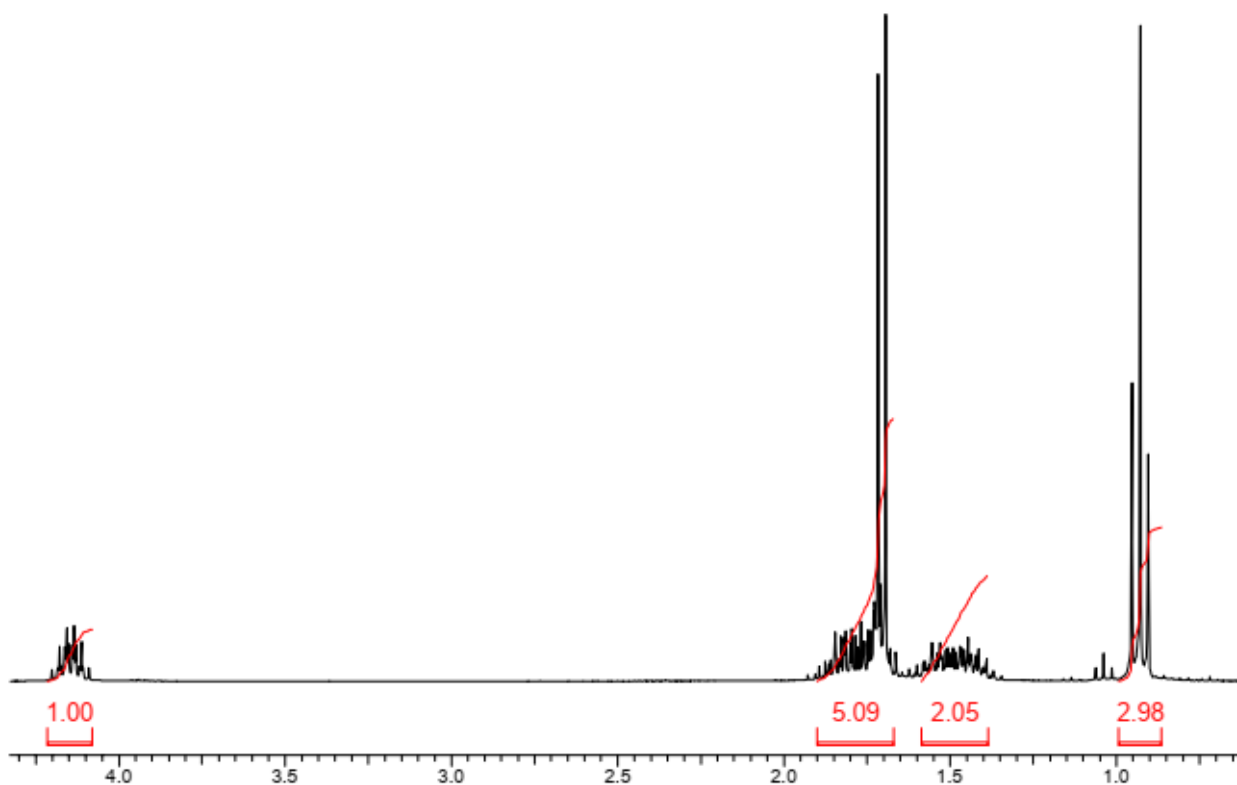


Рис. 13. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

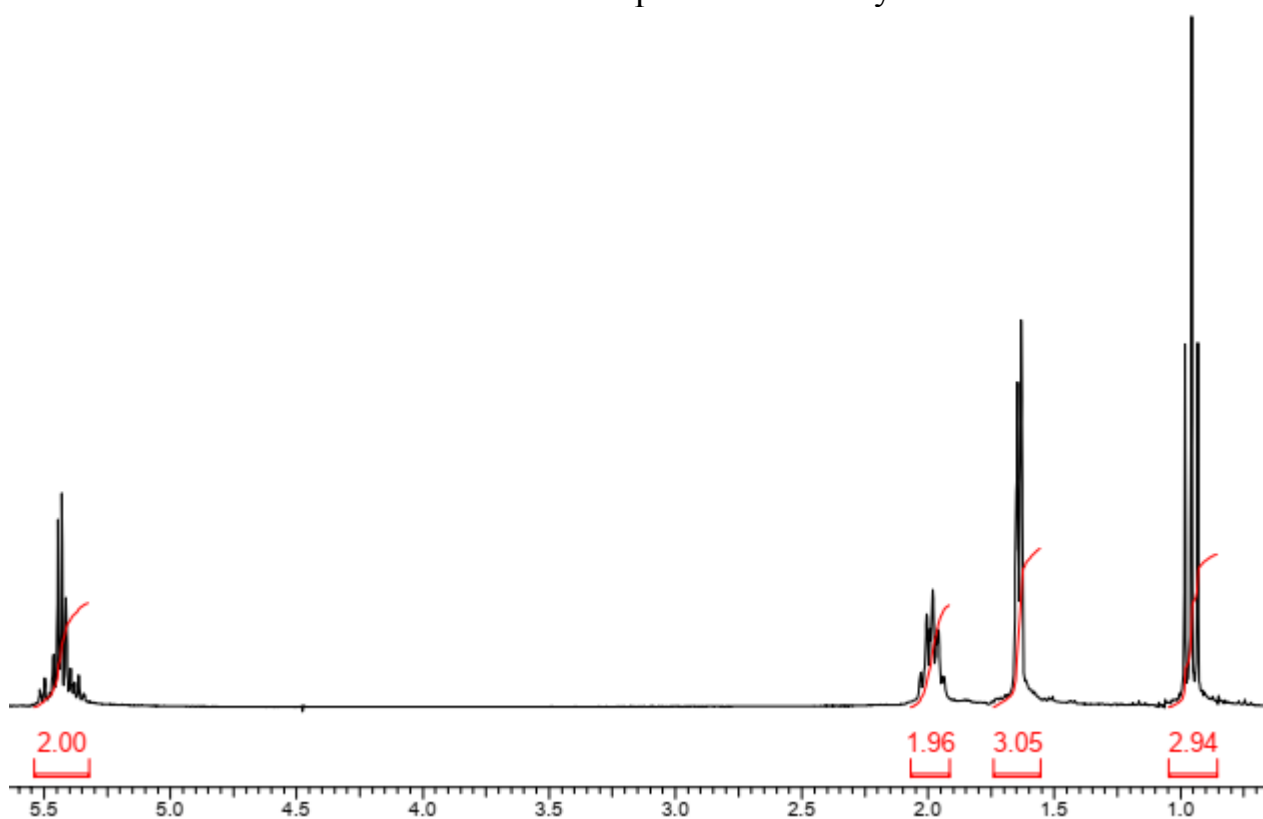


Рис. 14. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

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.

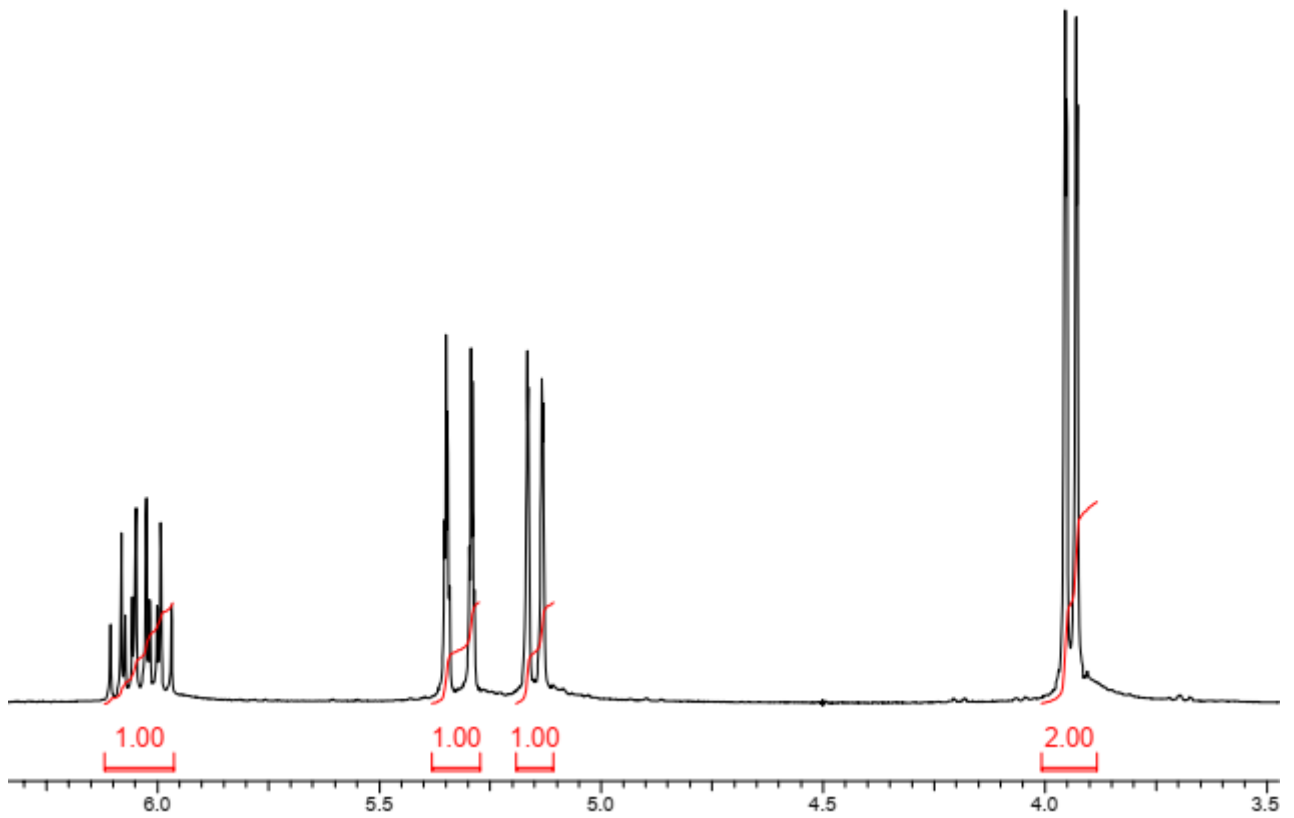


Рис. 15. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

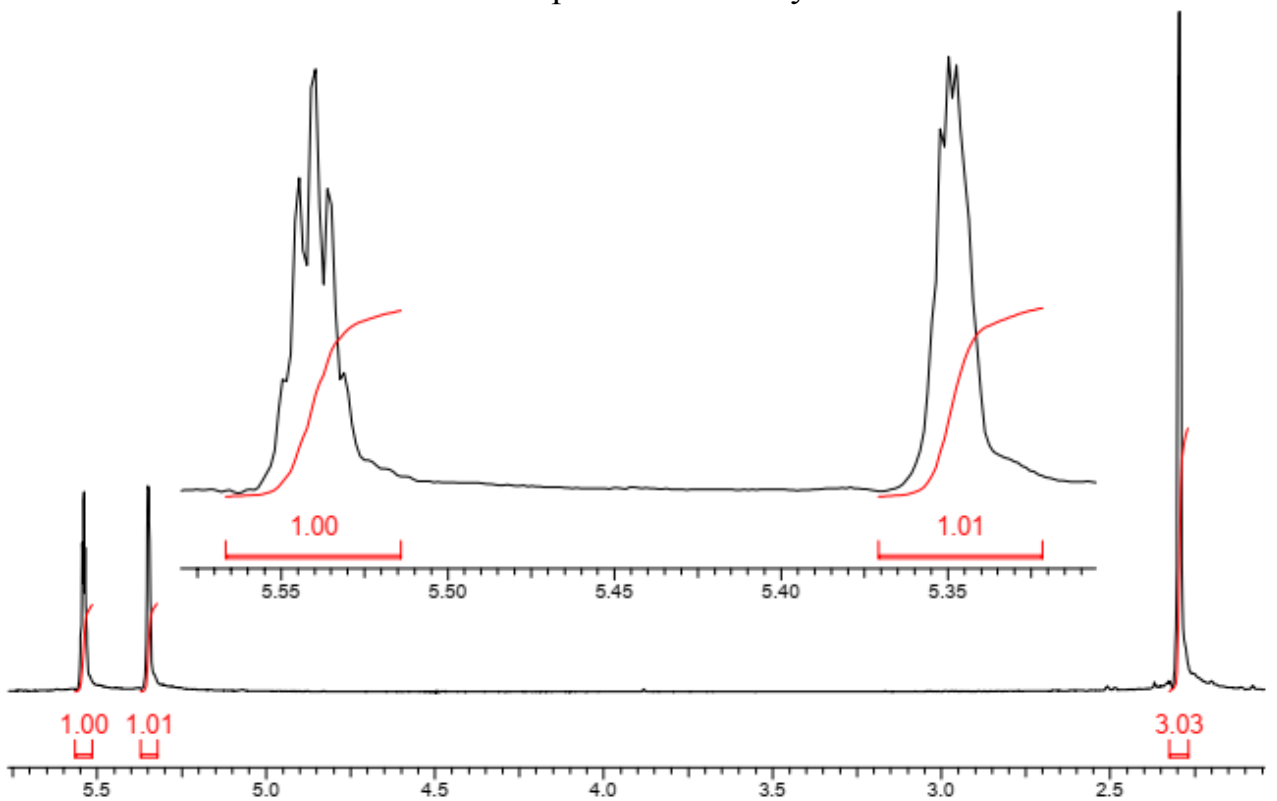


Рис. 16. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

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.

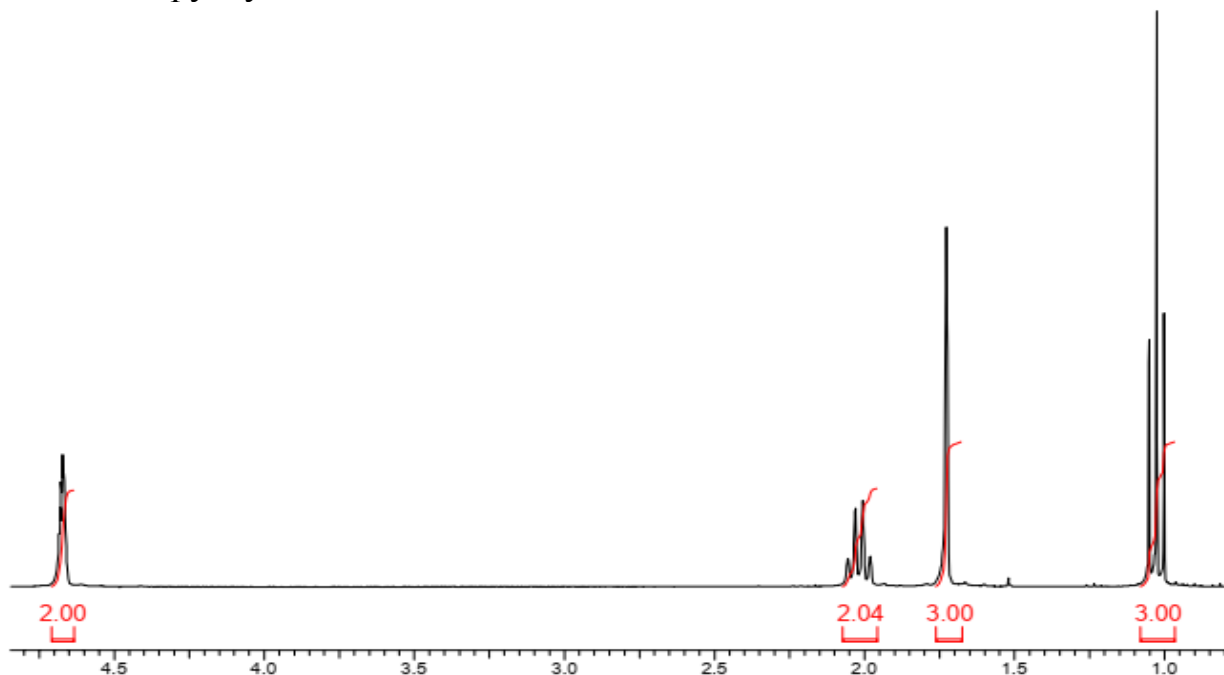


Рис. 17. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

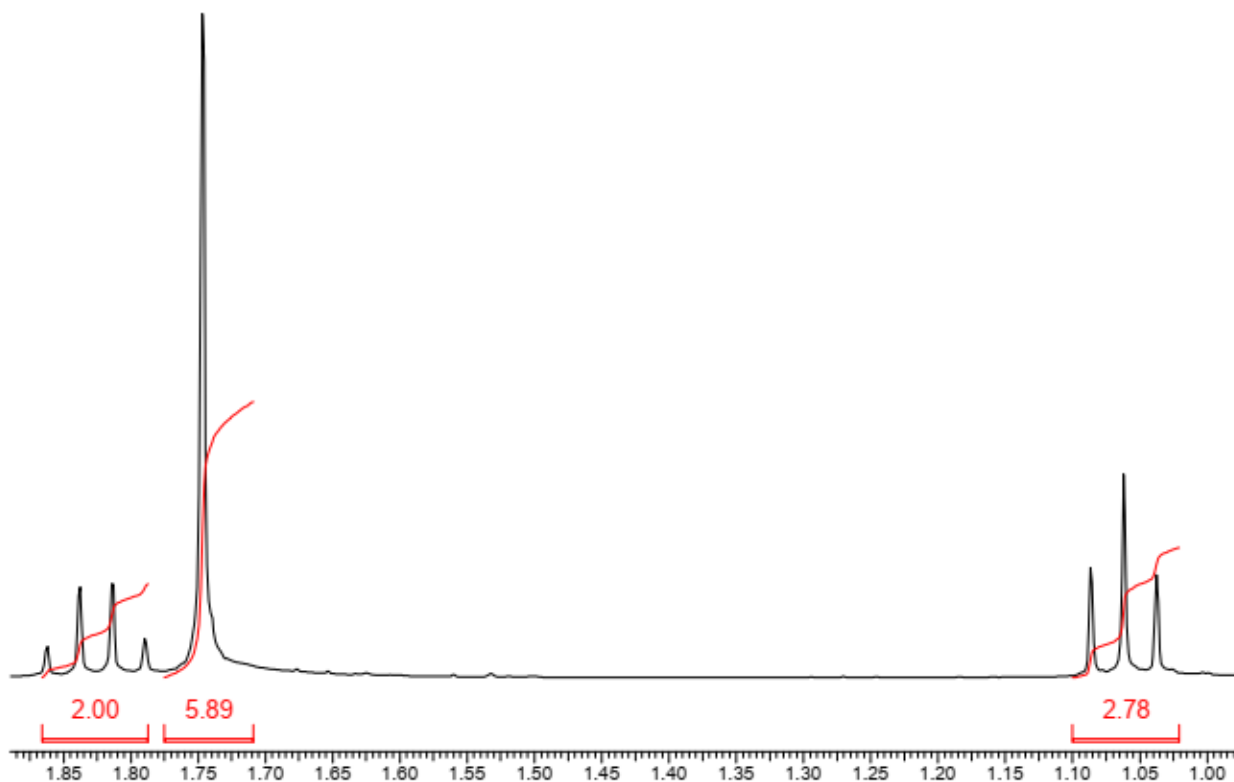


Рис. 18. Спектр 1H ЯМР сполуки В.

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.

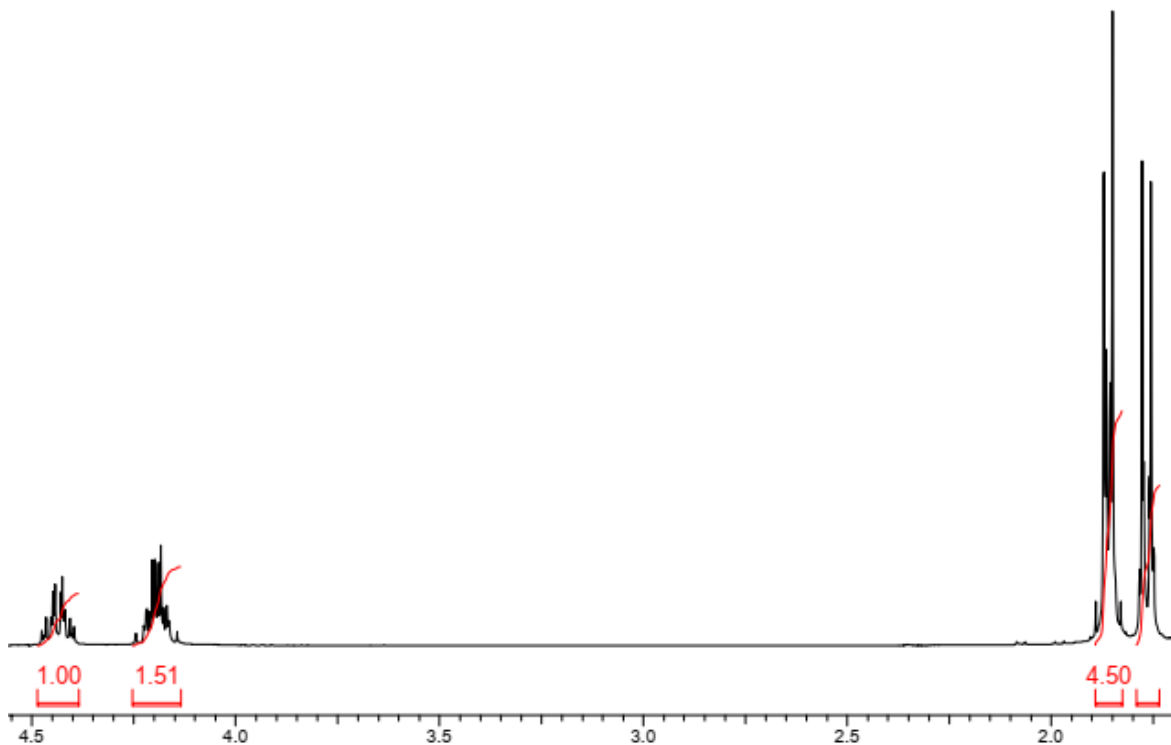


Рис. 19. Спектр 1H ЯМР дибромпохідного Б.

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.

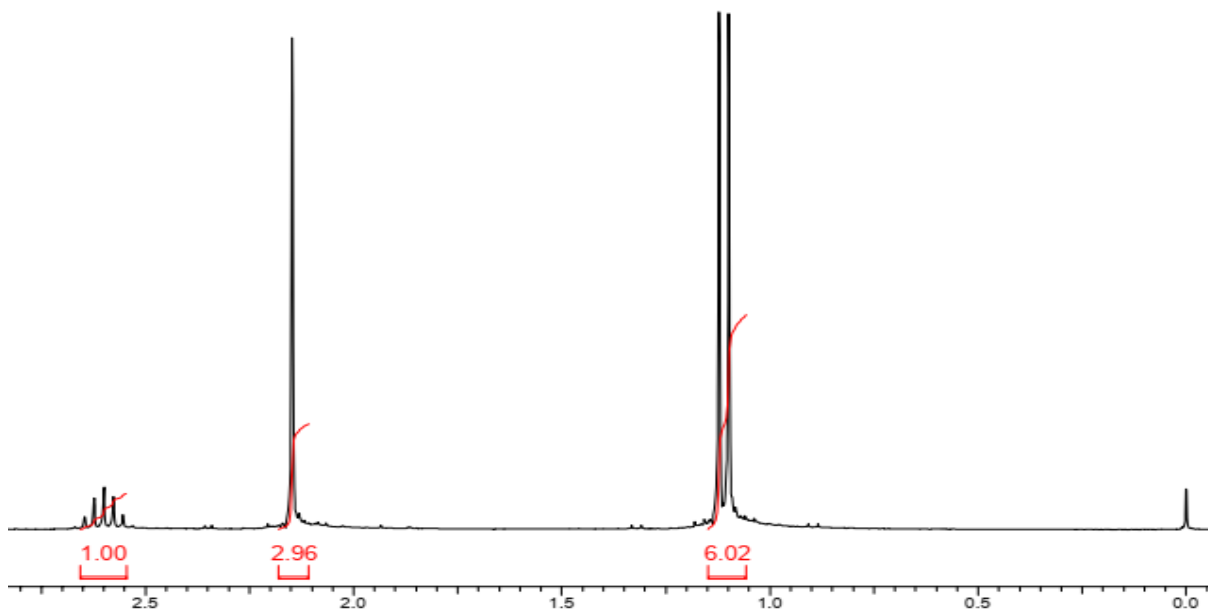


Рис. 20. Спектр 1H ЯМР карбонільної сполуки Б.

Задача 12.

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

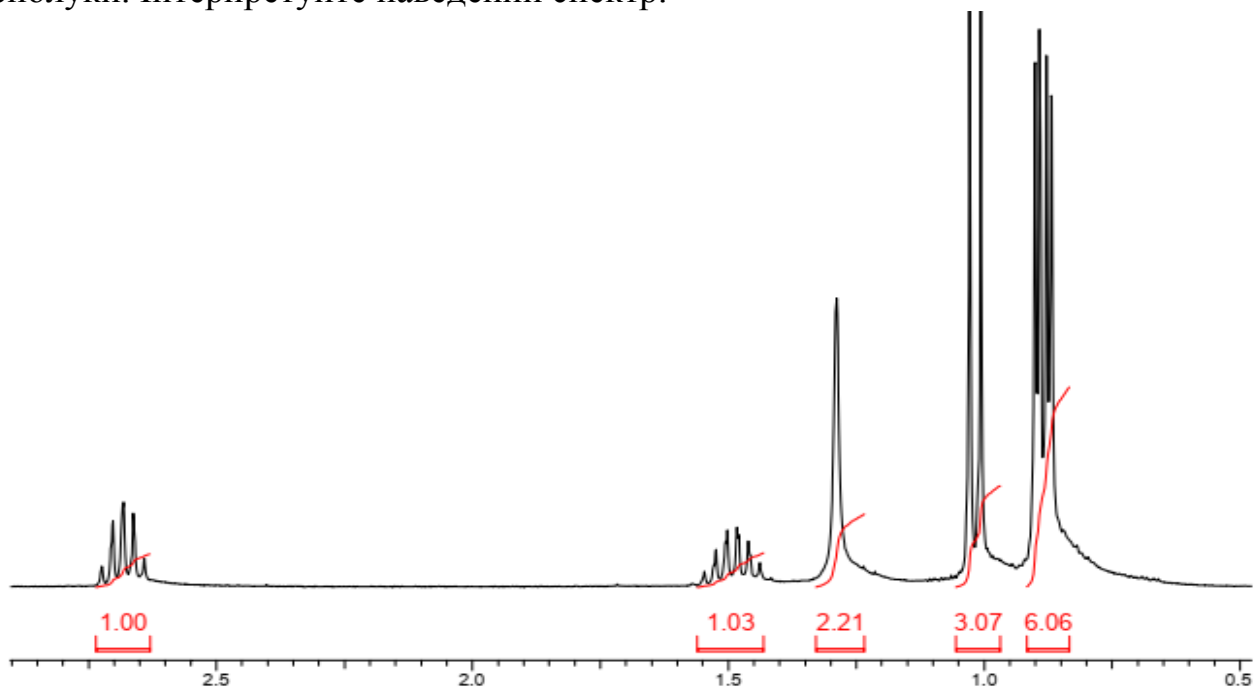


Рис. 21. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_5H_{13}N$.

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.

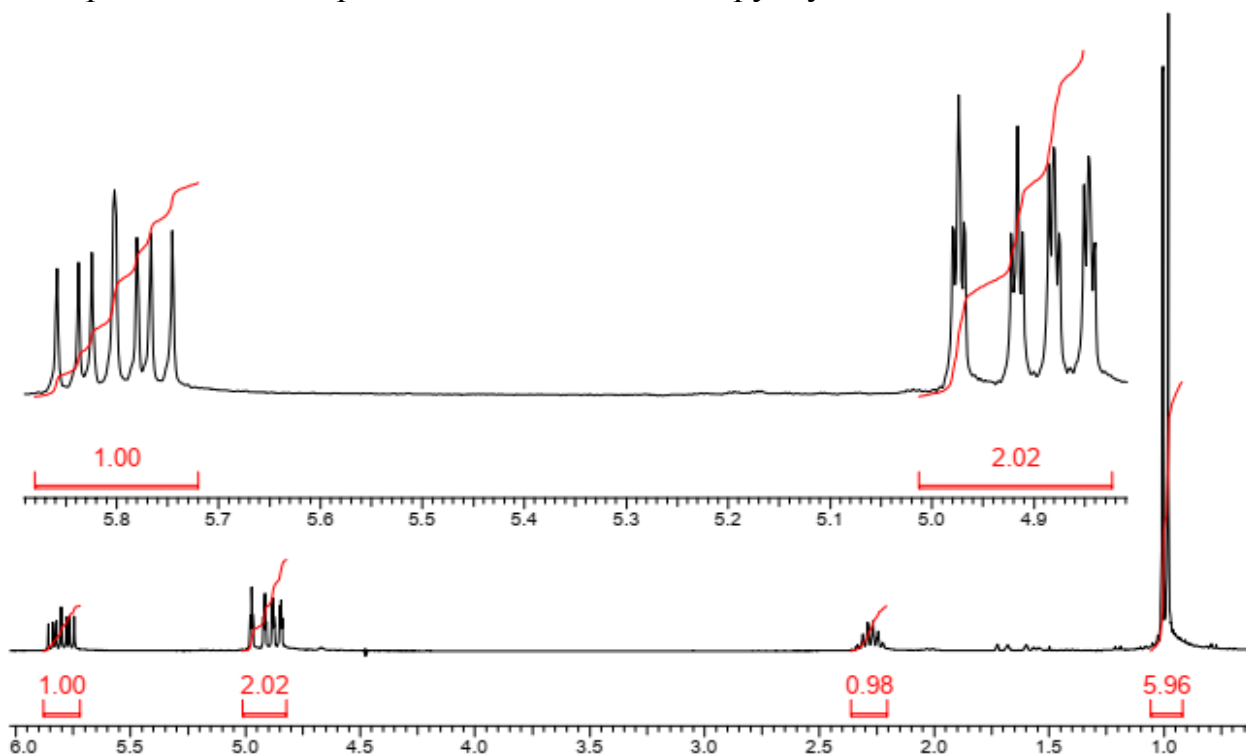


Рис. 22. Спектр 1H ЯМР алкену А.

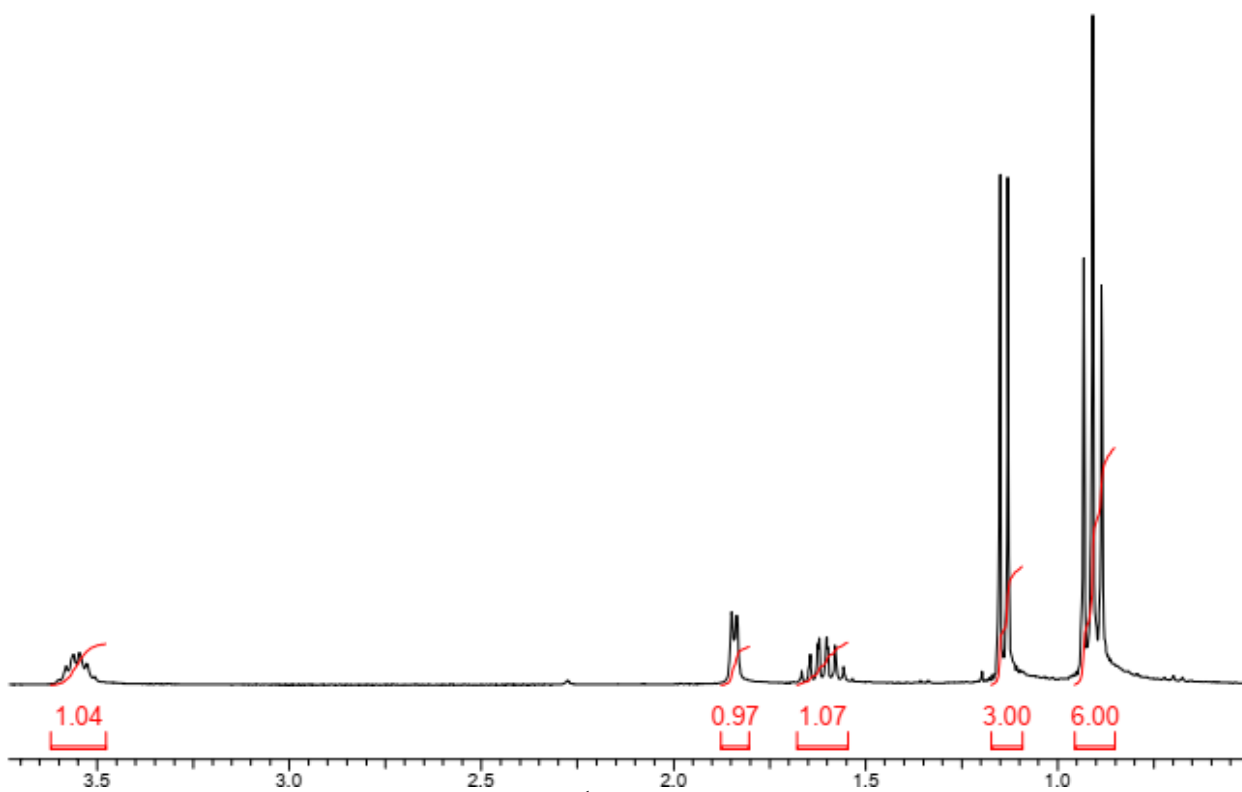


Рис. 23. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

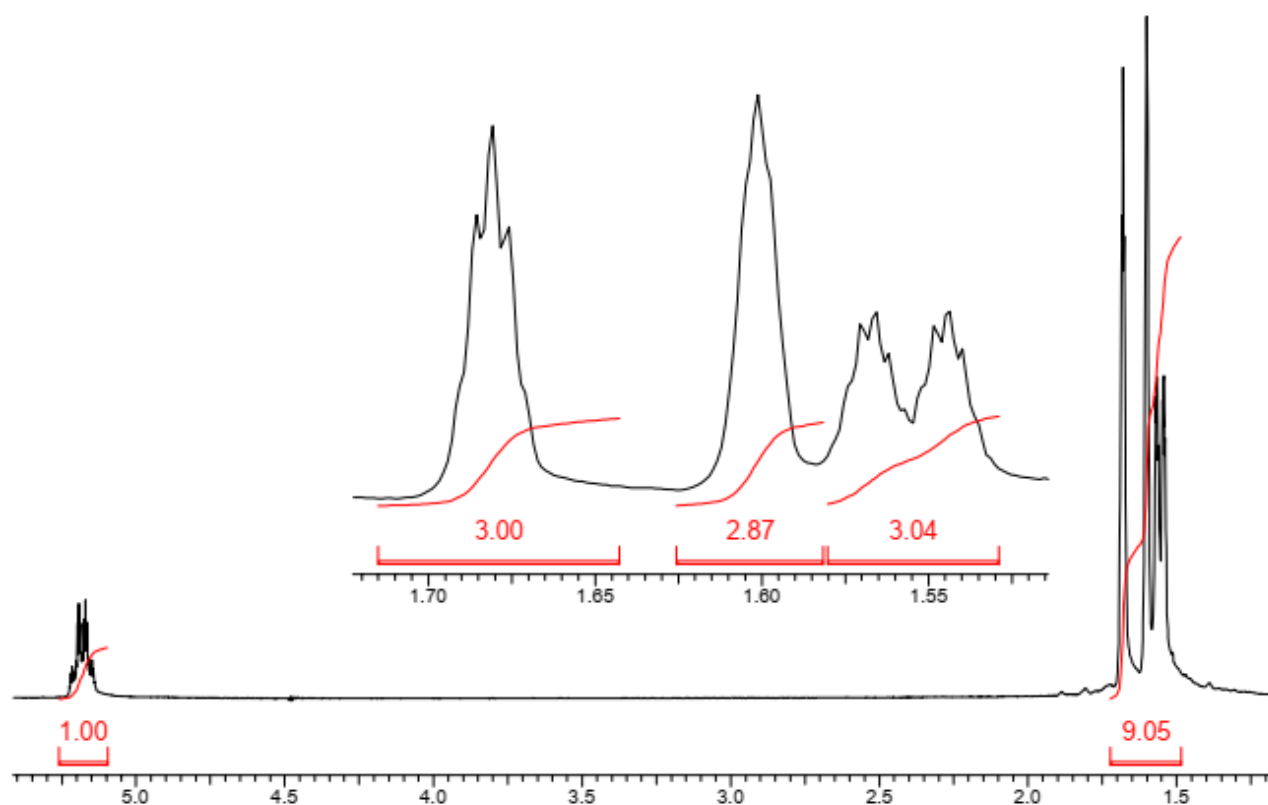


Рис. 24. Спектр ^1H ЯМР сполуки В.

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.

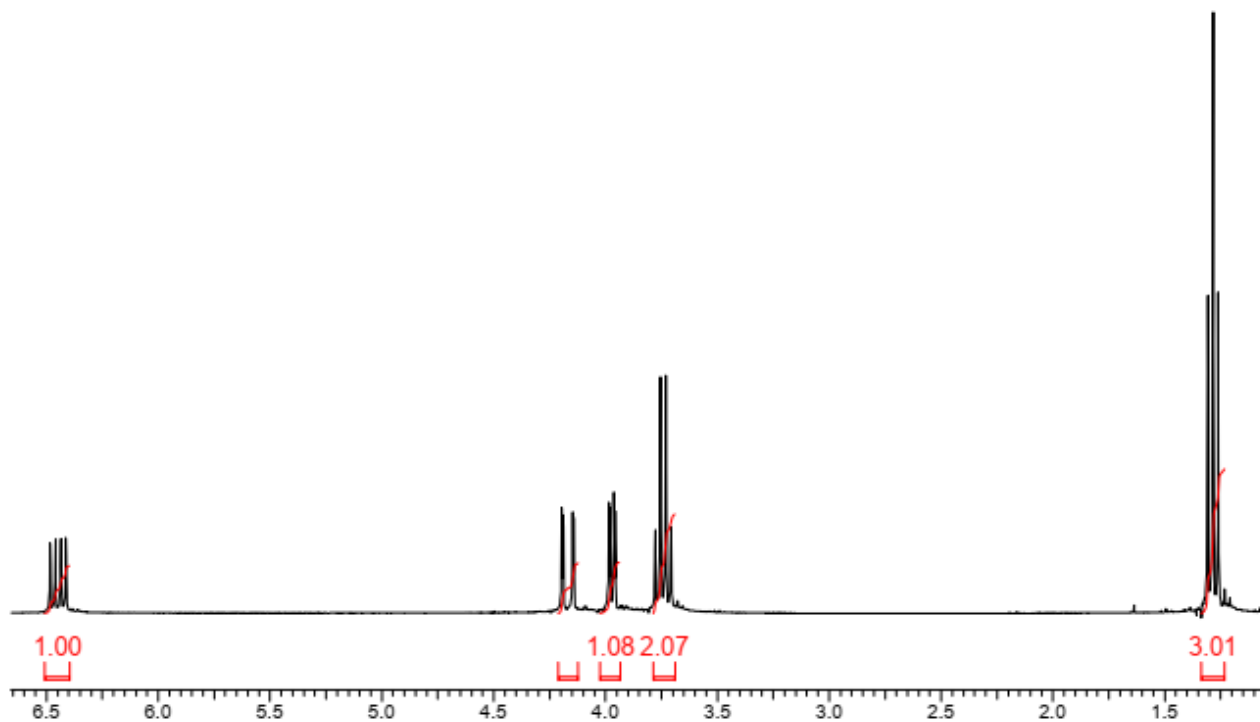


Рис. 25. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

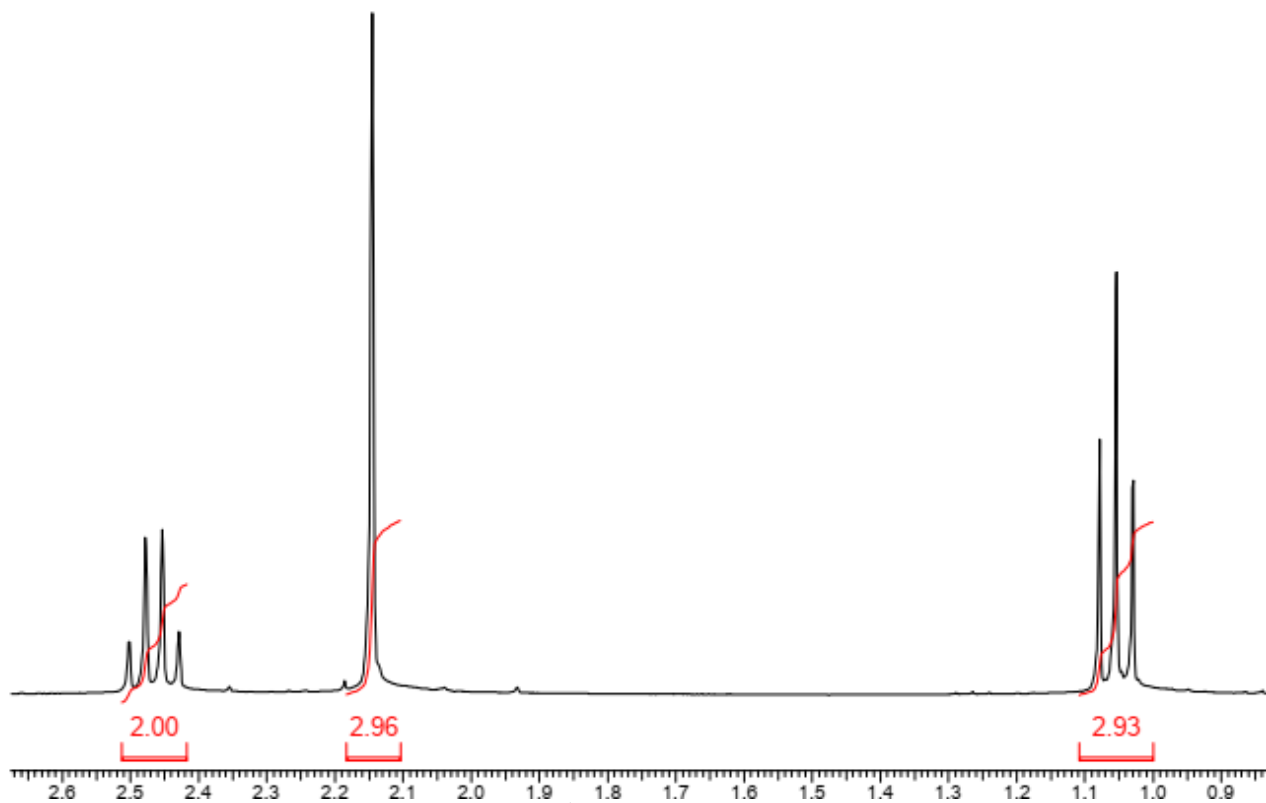


Рис. 26. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

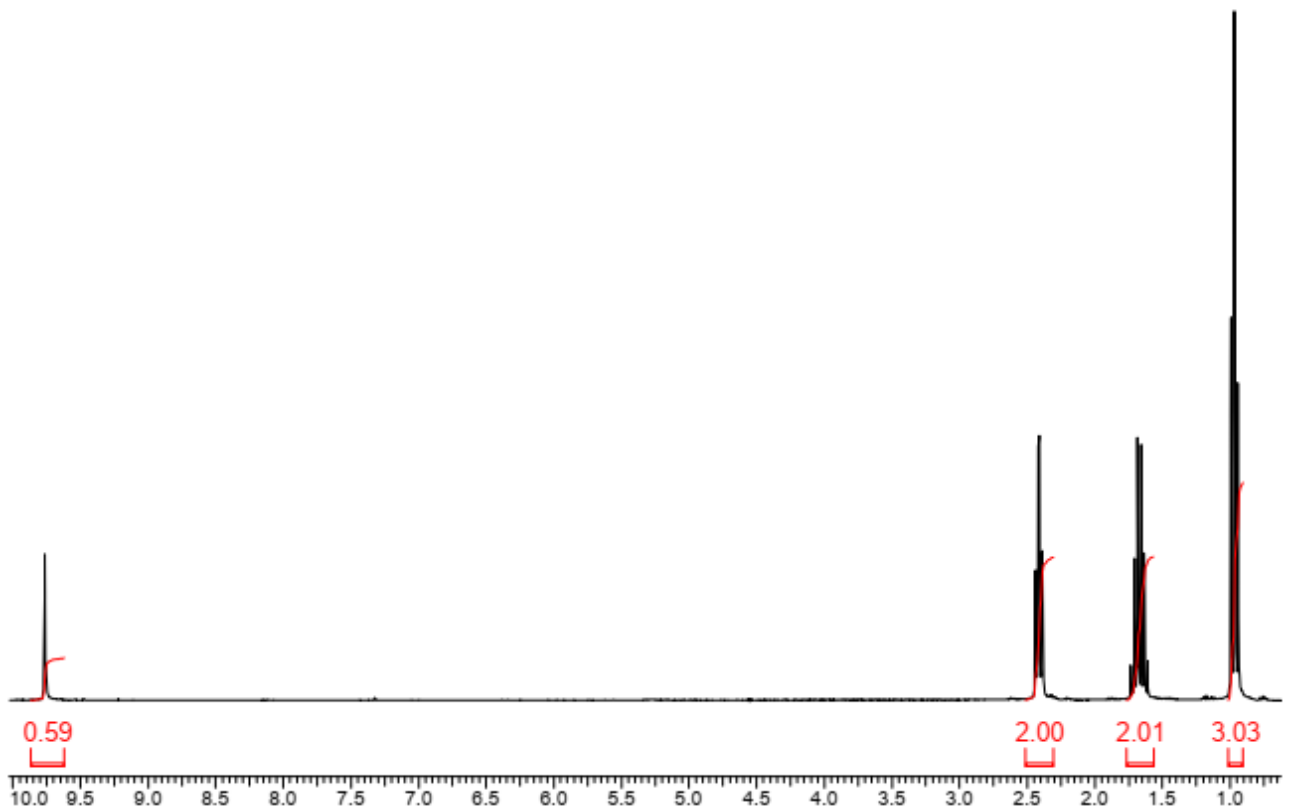


Рис. 27. Спектр ^1H ЯМР сполуки В.

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.

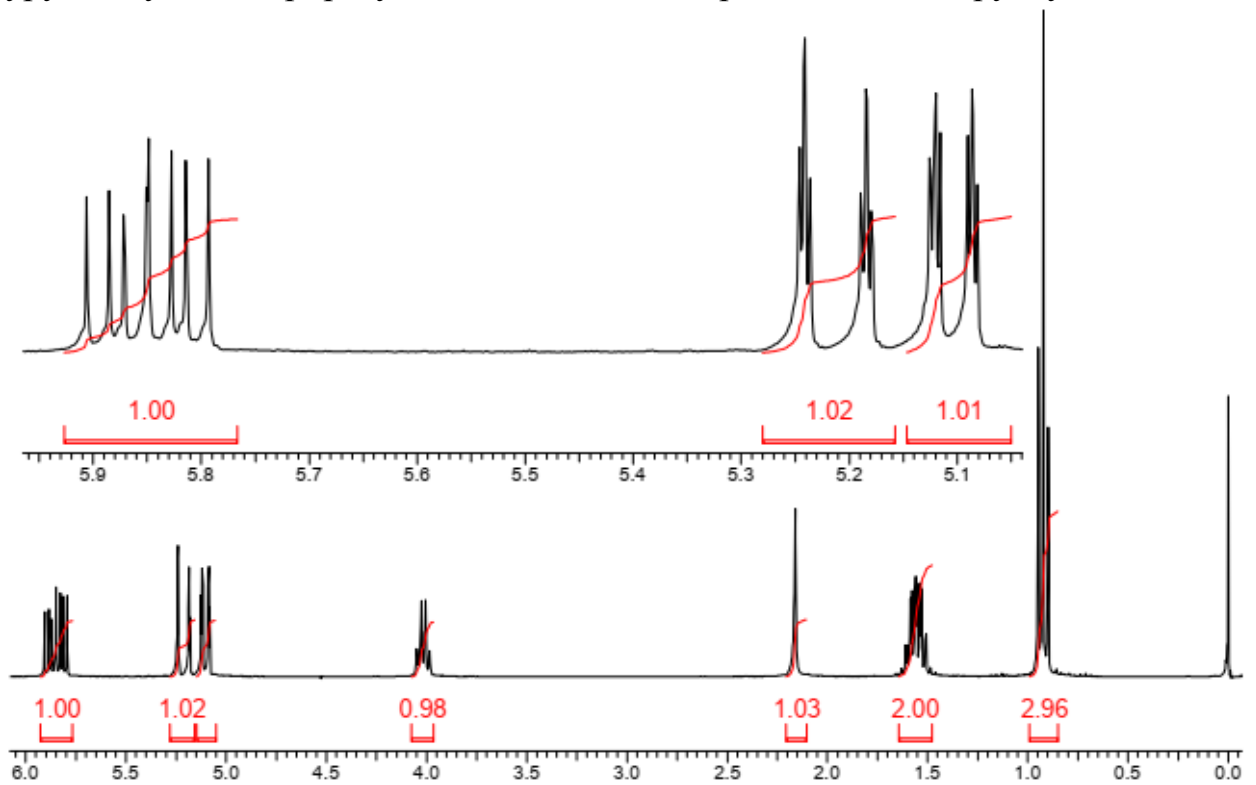


Рис. 28. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$.

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.

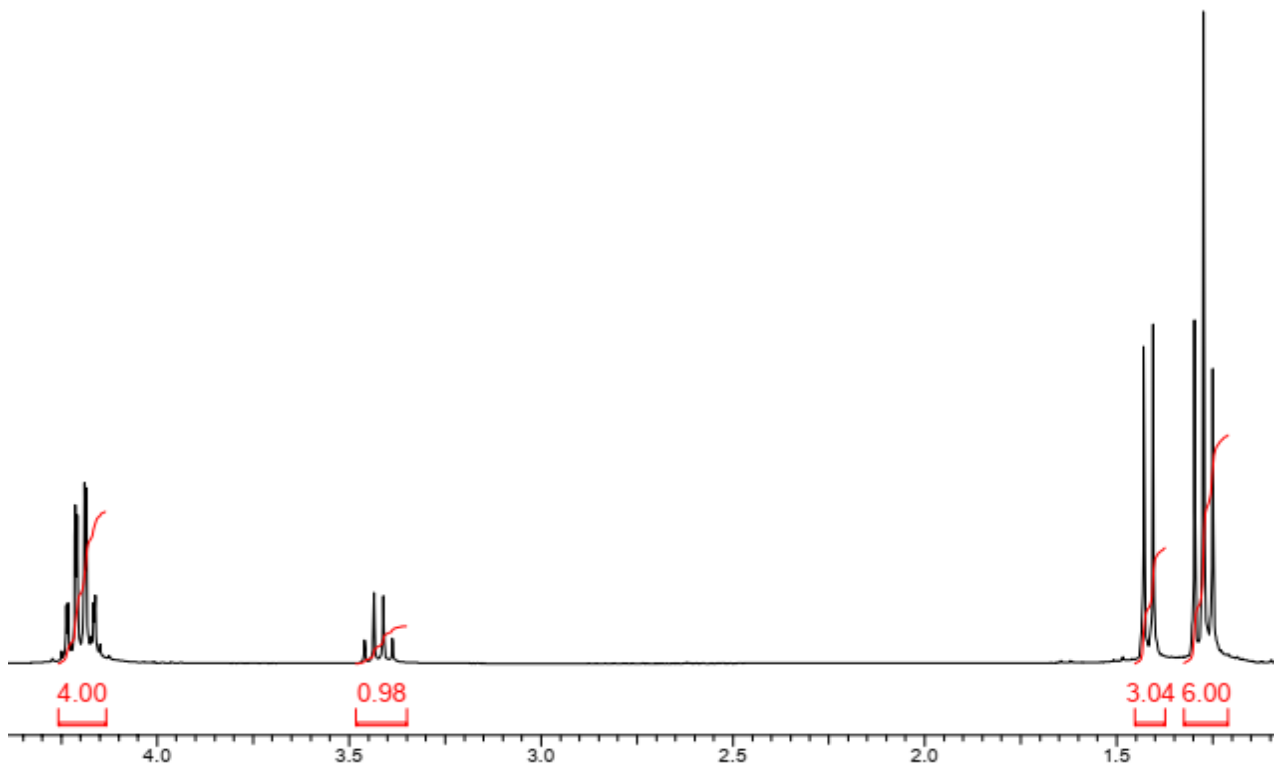


Рис. 29. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

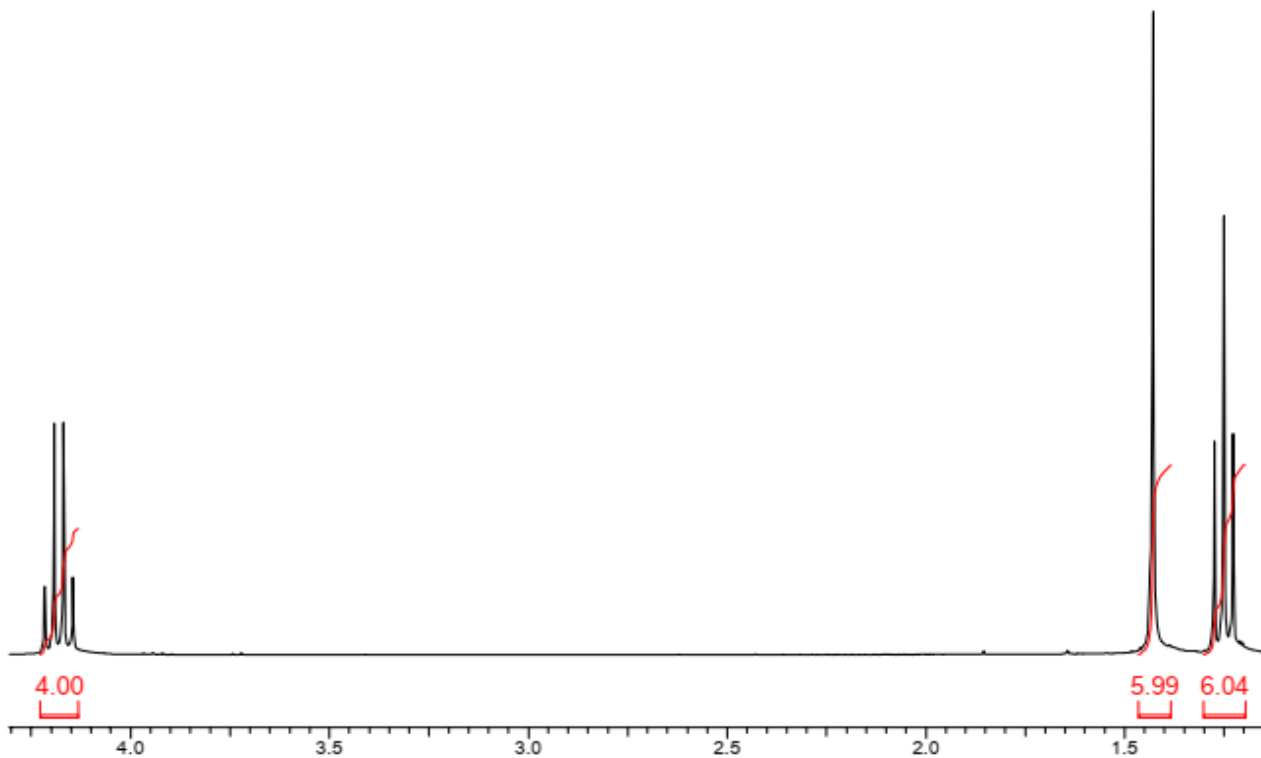


Рис. 30. Спектр 1H ЯМР сполуки В.

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.

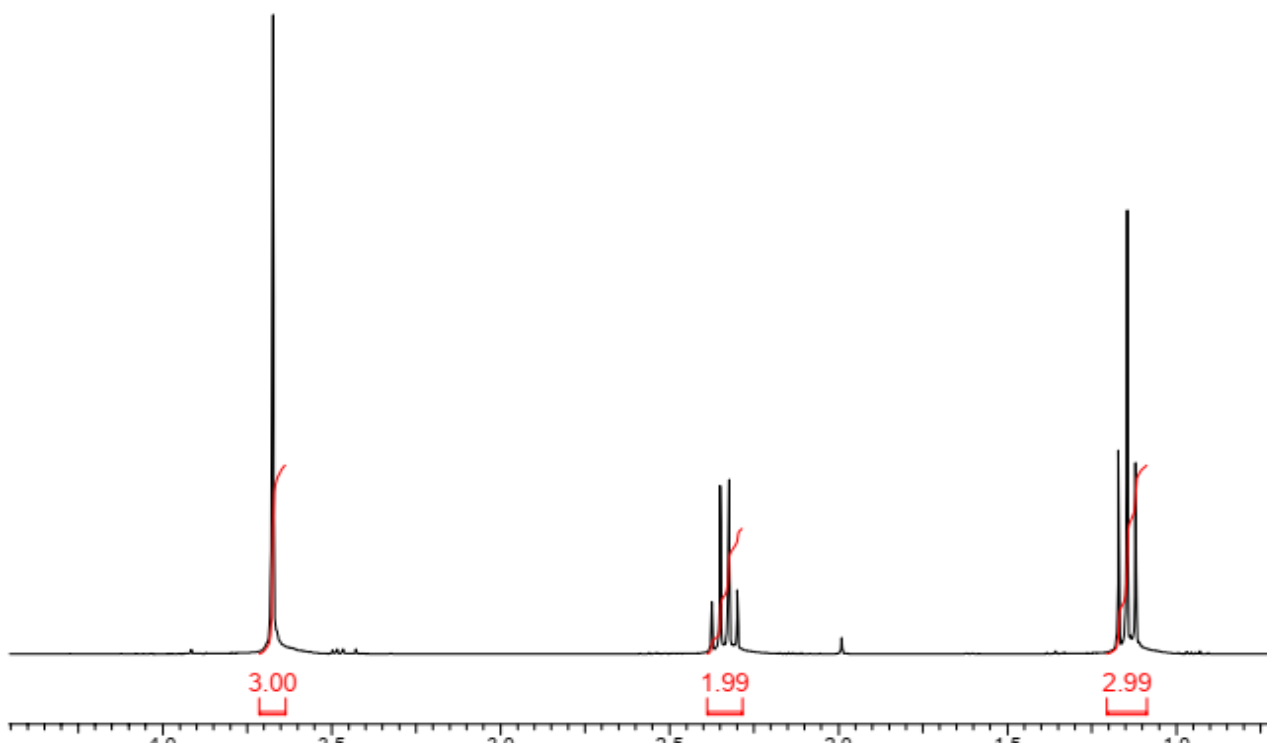


Рис. 31. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

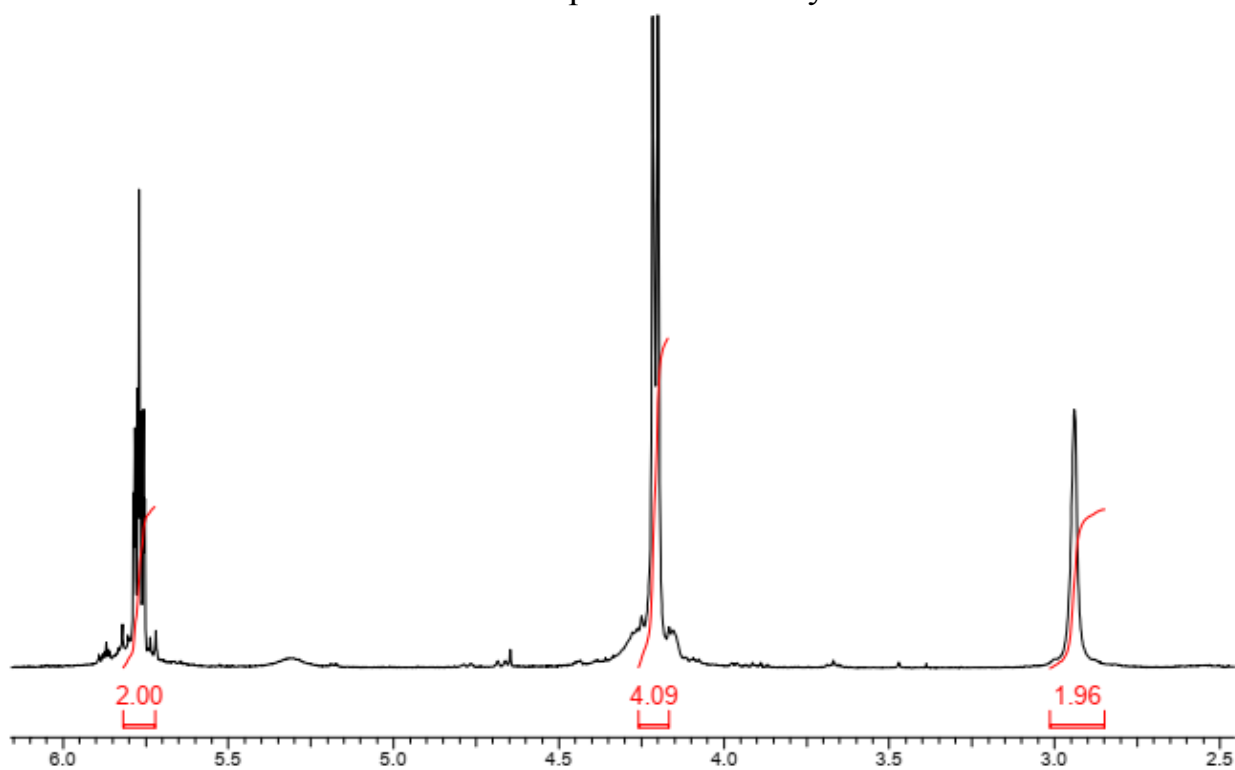


Рис. 32. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

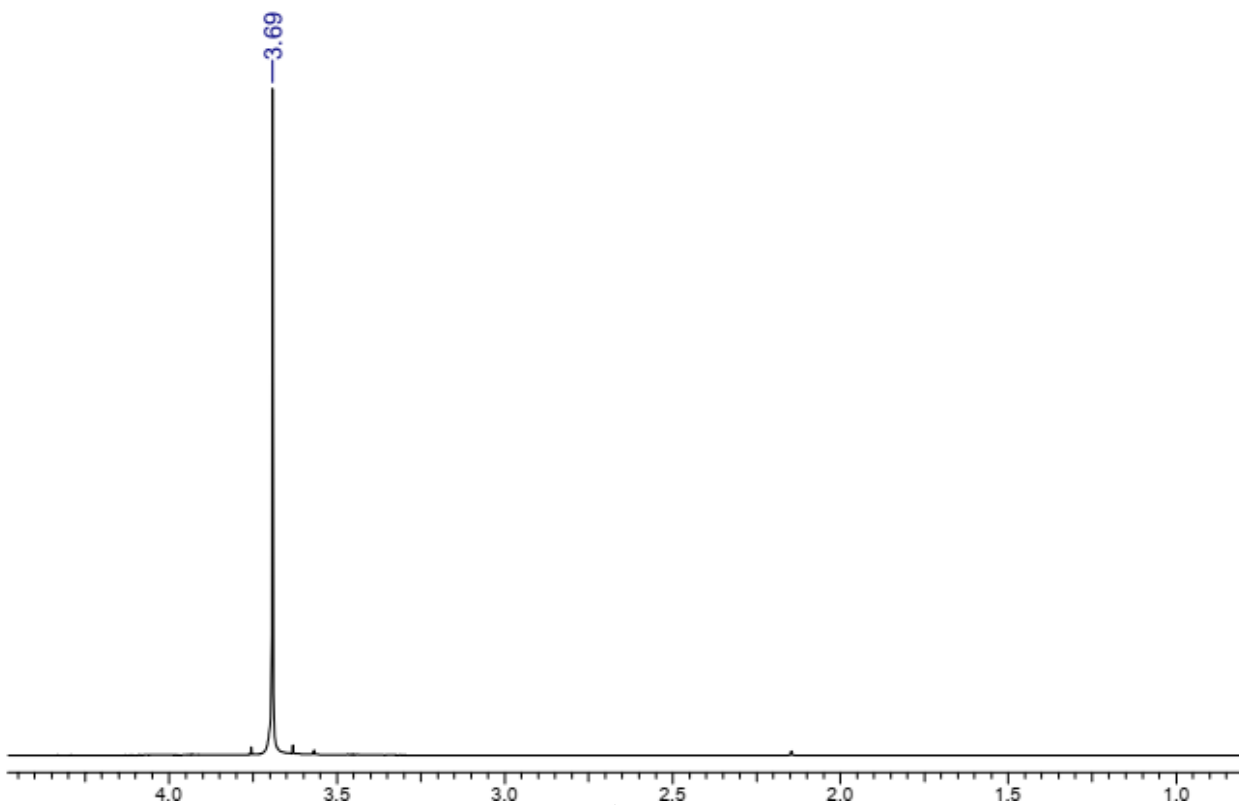


Рис. 33. Спектр ^1H ЯМР сполуки В.

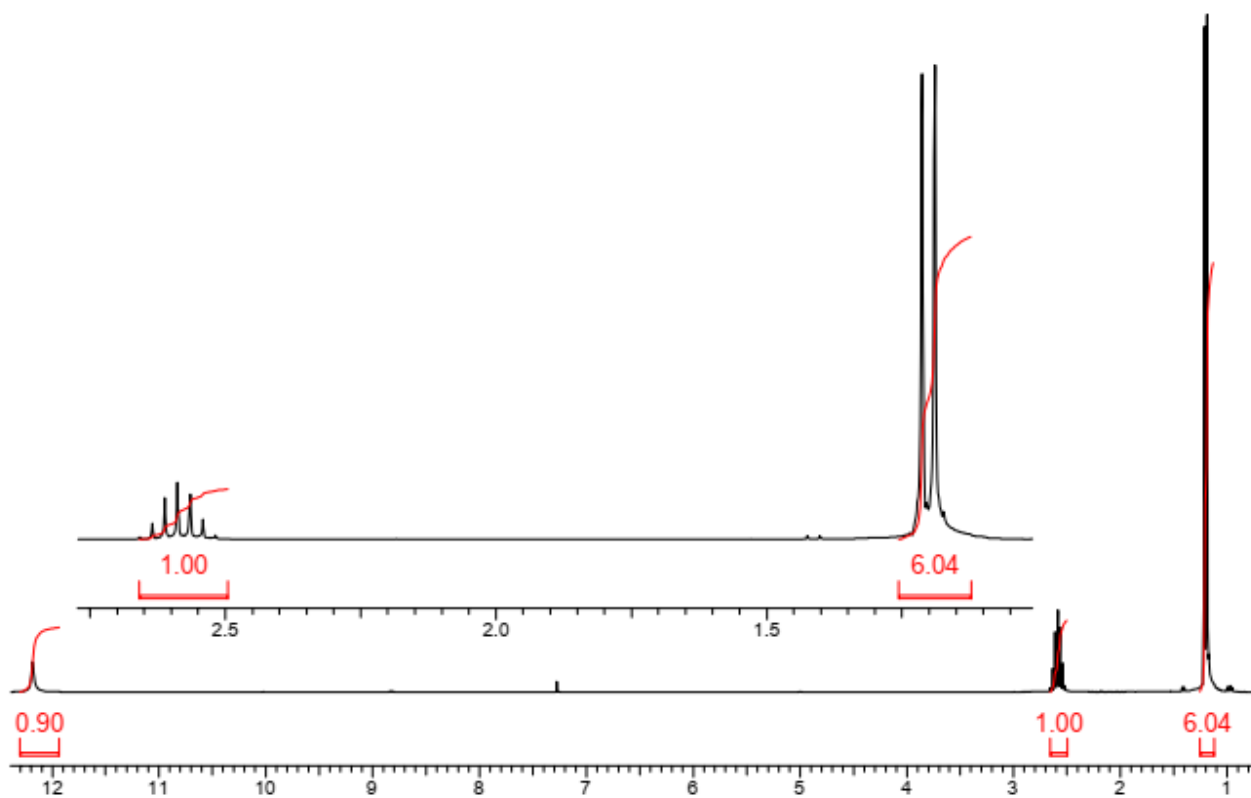


Рис. 34. Спектр ^1H ЯМР сполуки Г.

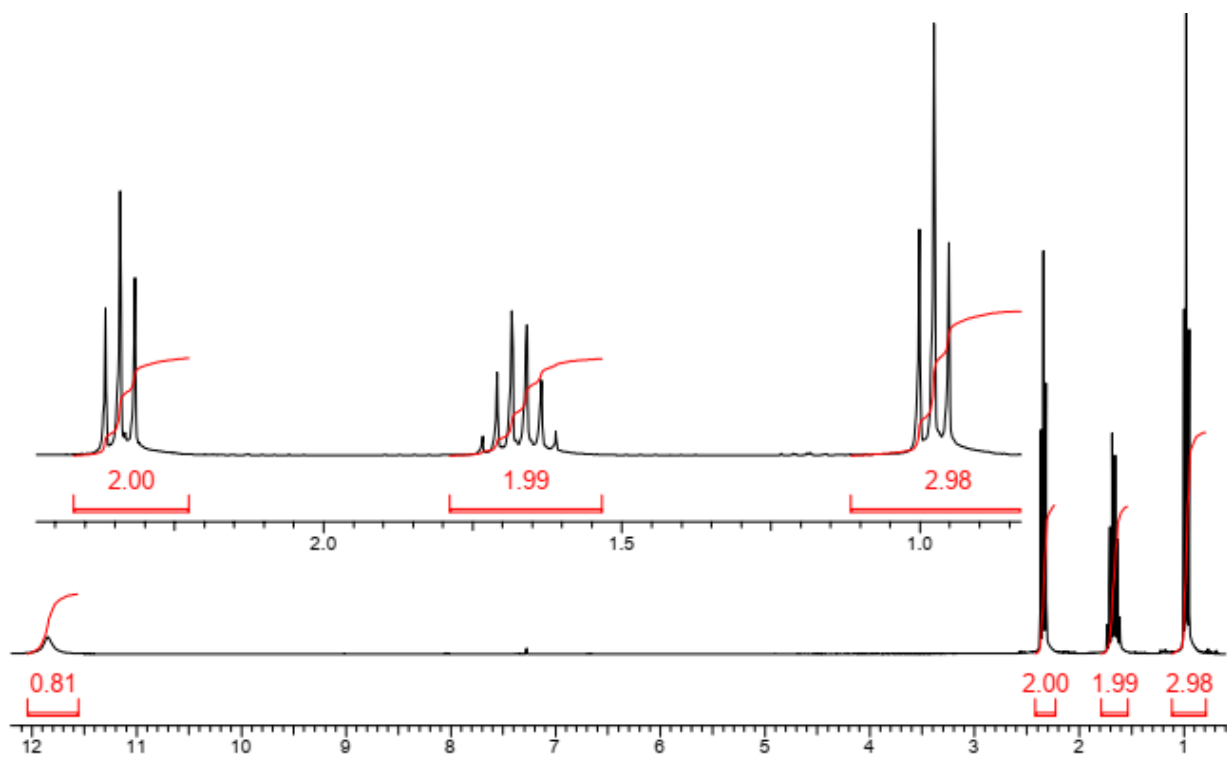


Рис. 35. Спектр ^1H ЯМР сполуки Д.

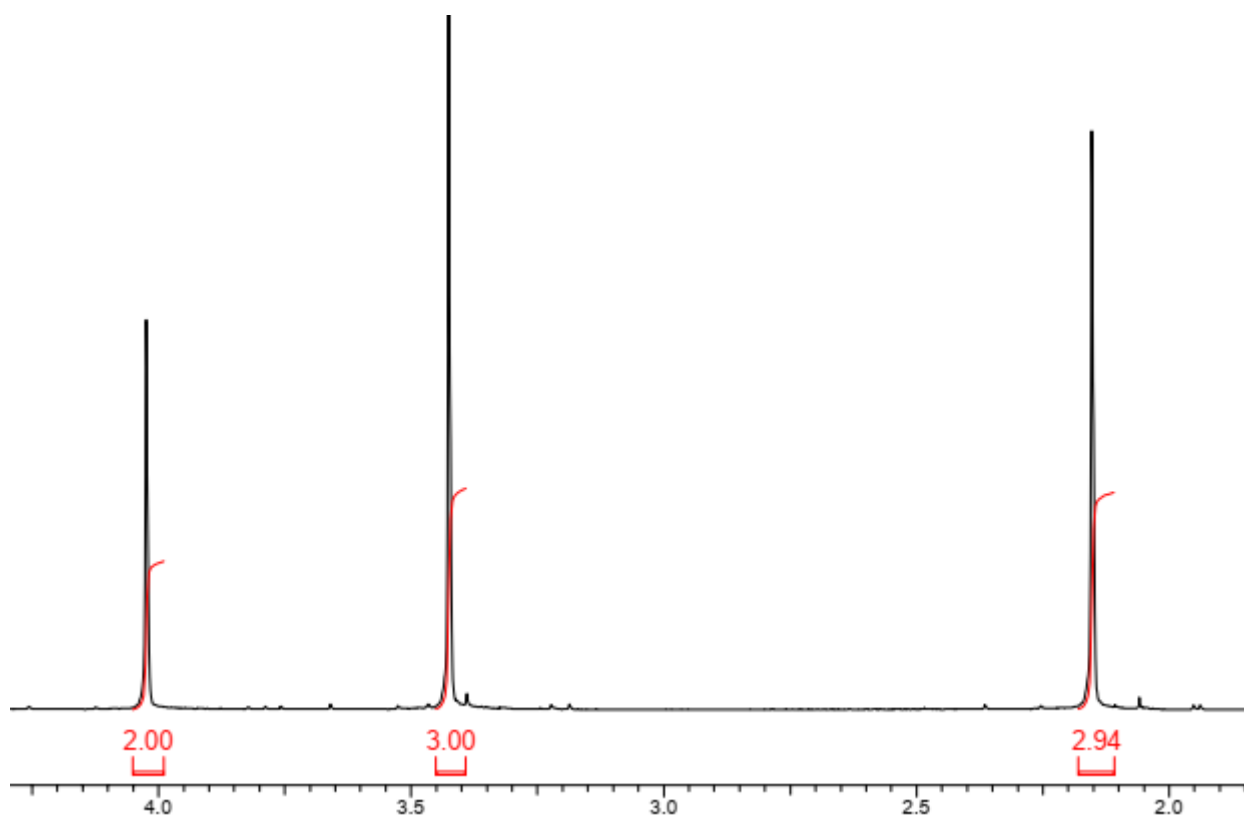


Рис. 36. Спектр ^1H ЯМР сполуки Е.

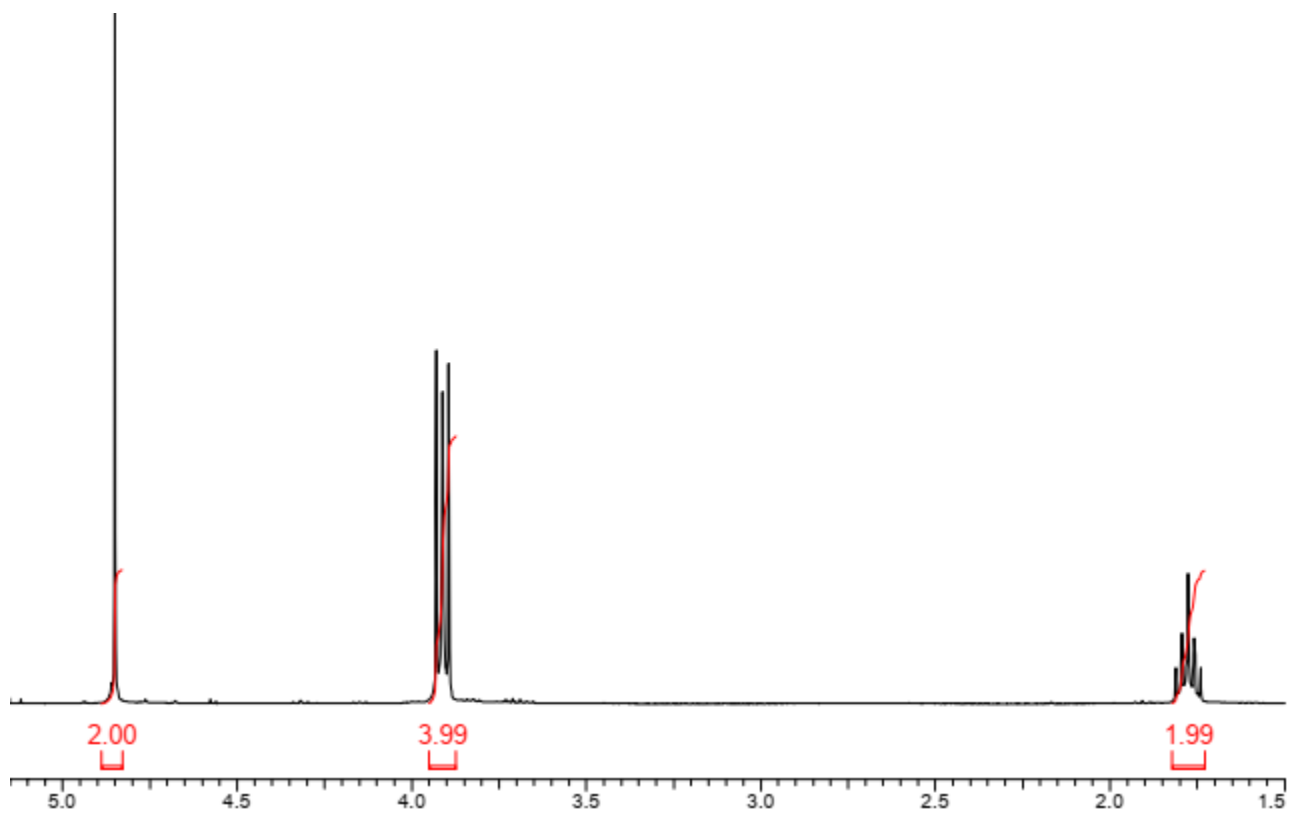


Рис. 37. Спектр ^1H ЯМР сполуки Є.

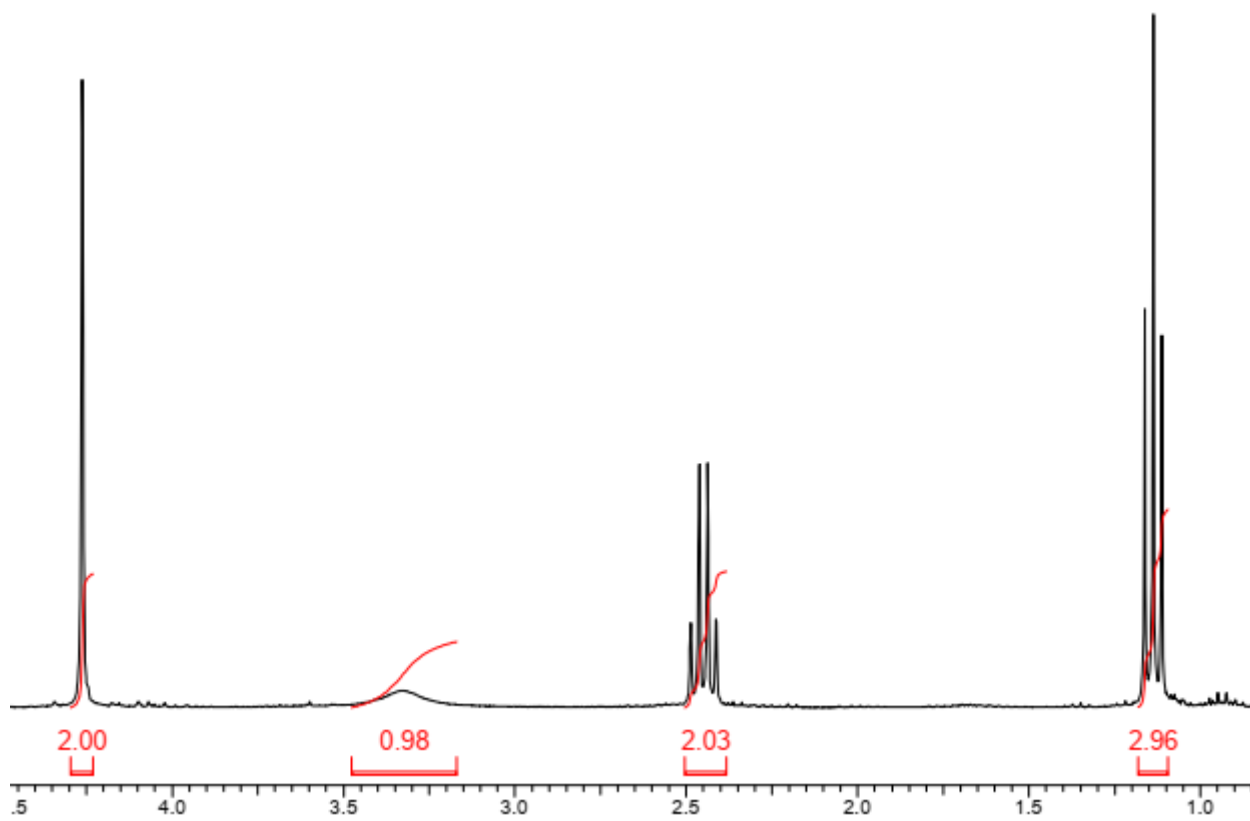


Рис. 38. Спектр ^1H ЯМР сполуки Ж.

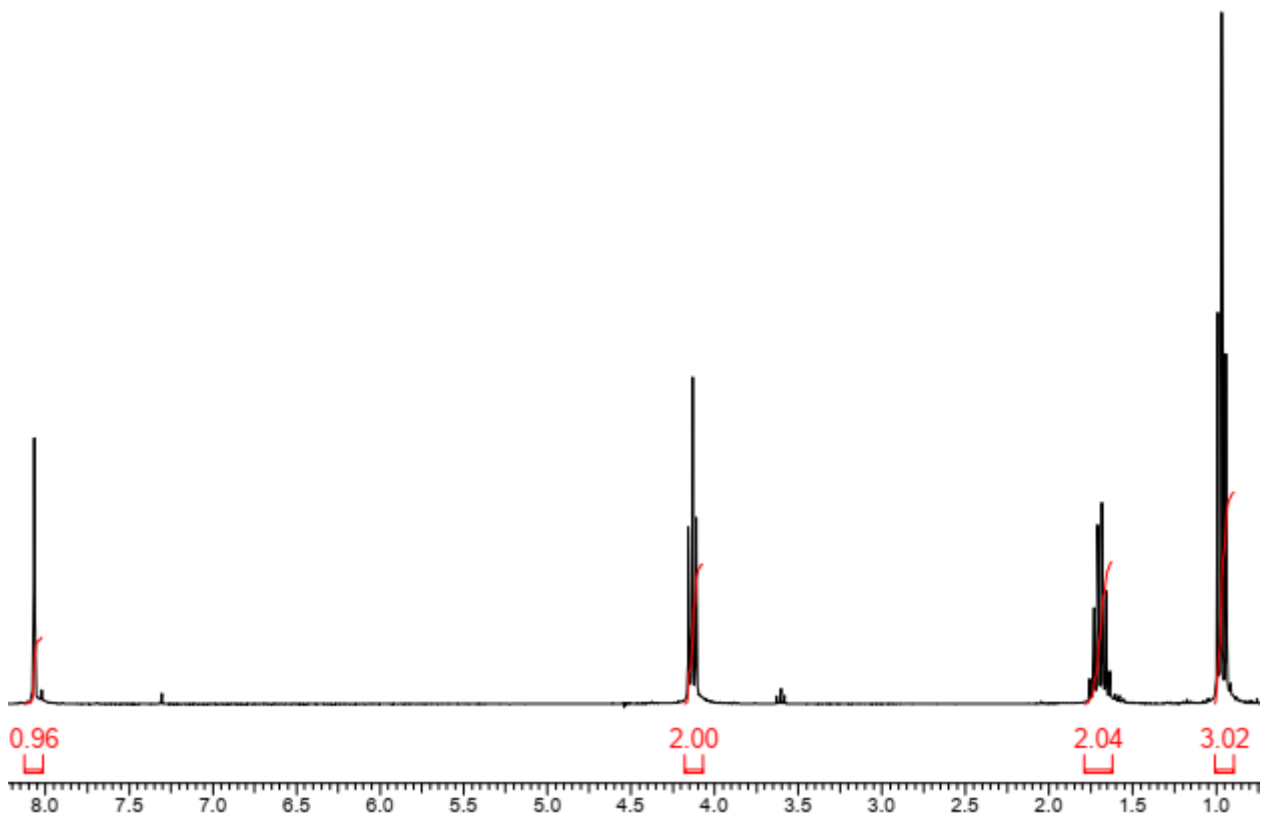


Рис. 39. Спектр ^1H ЯМР сполуки 3.

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.

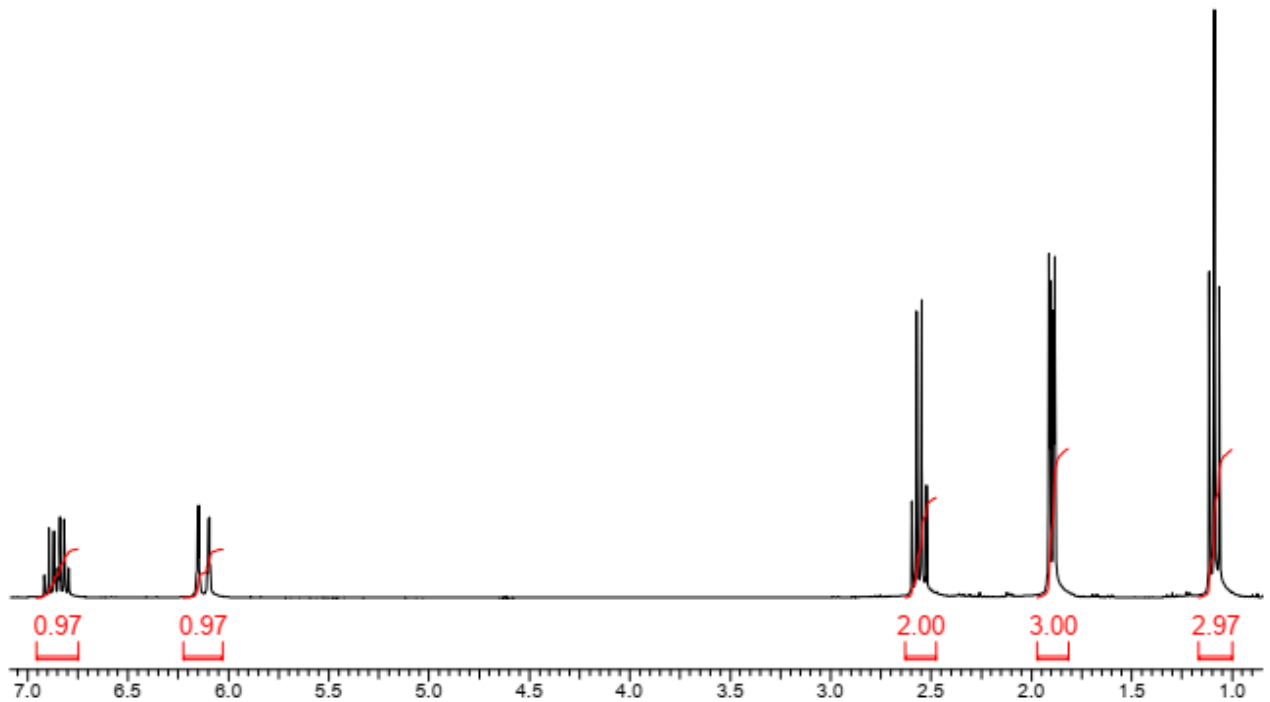


Рис. 40. Спектр ^1H ЯМР продукту кондексації бут-2-ону та етаналю.

Задача 19.

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

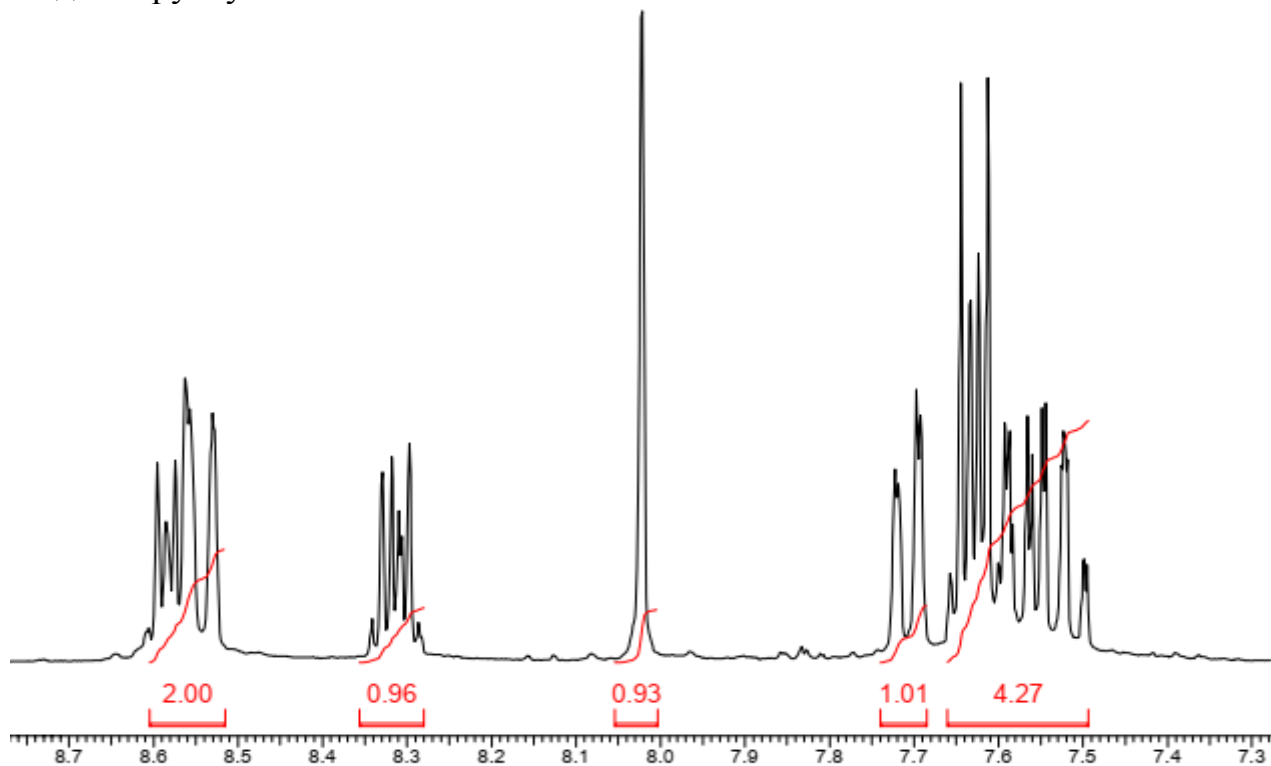


Рис. 41. Спектр ^1H ЯМР сполуки А.

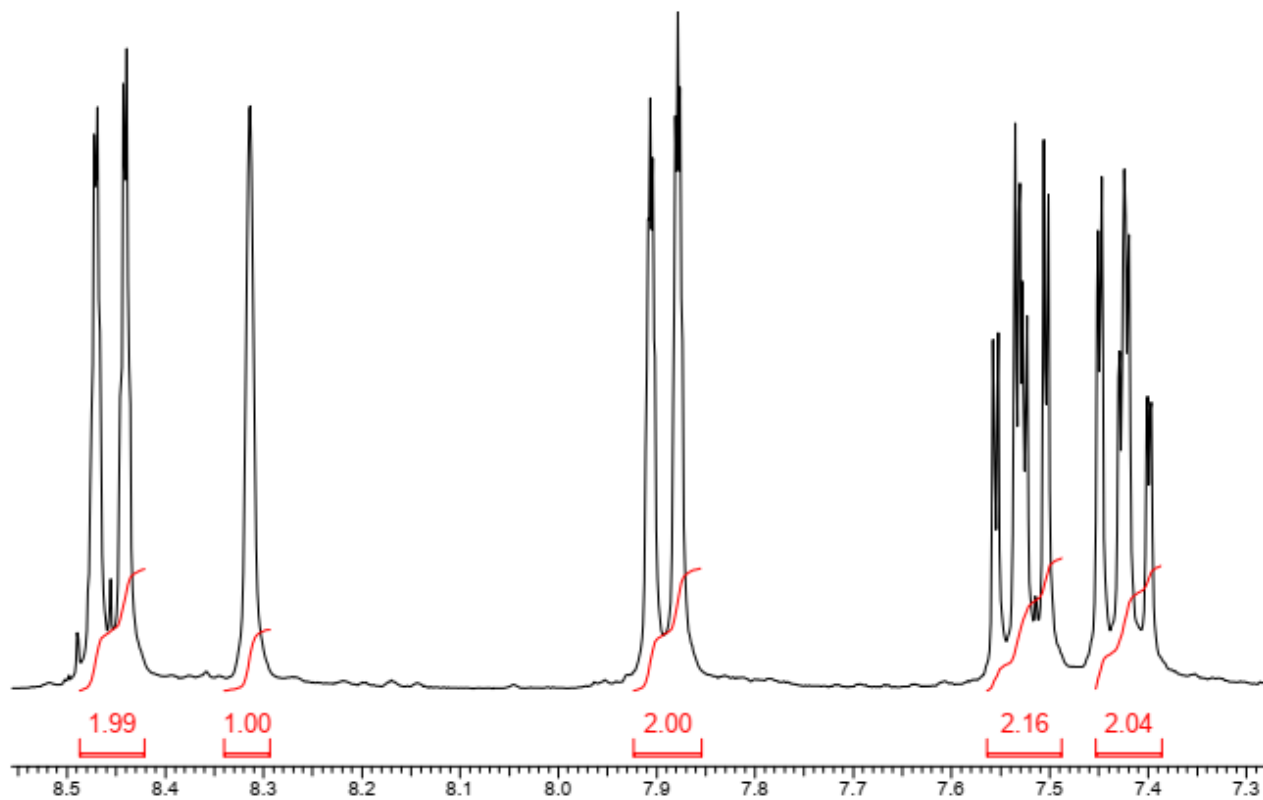


Рис. 42. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

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.

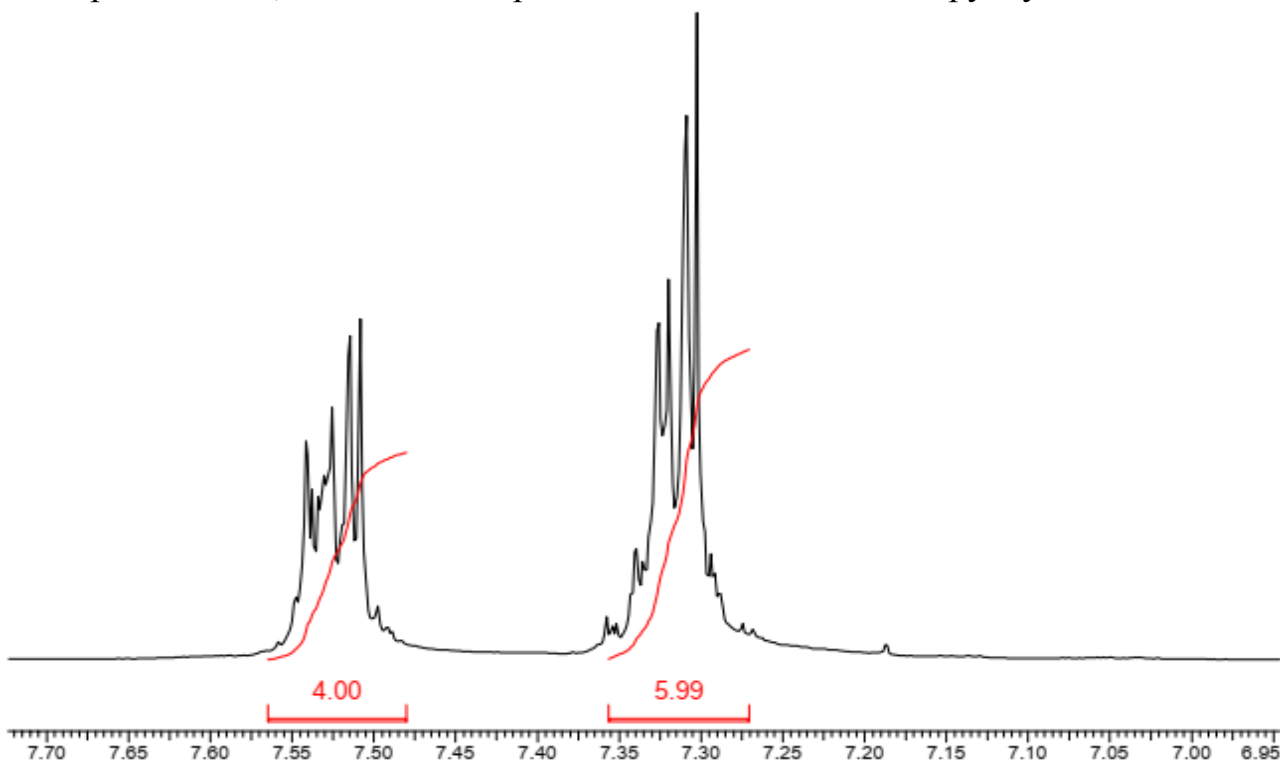


Рис. 43. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

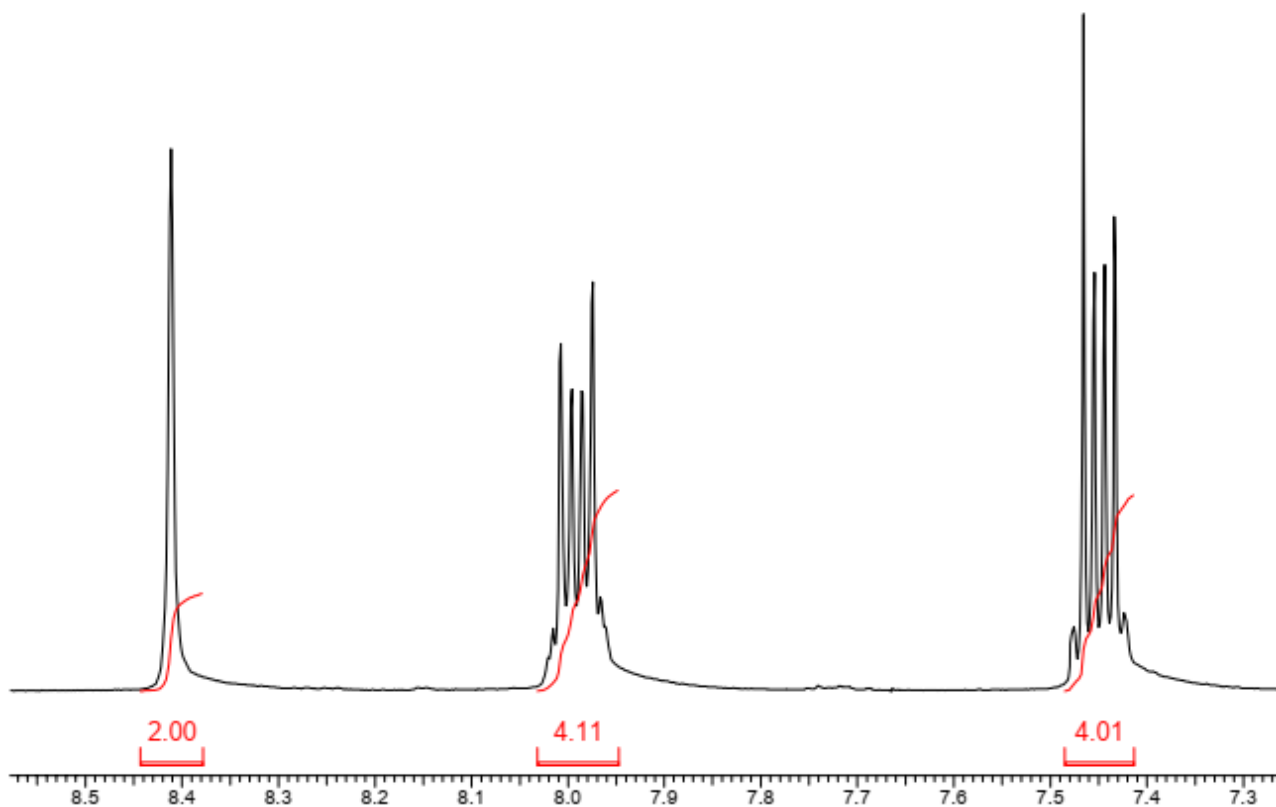


Рис. 44. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

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.

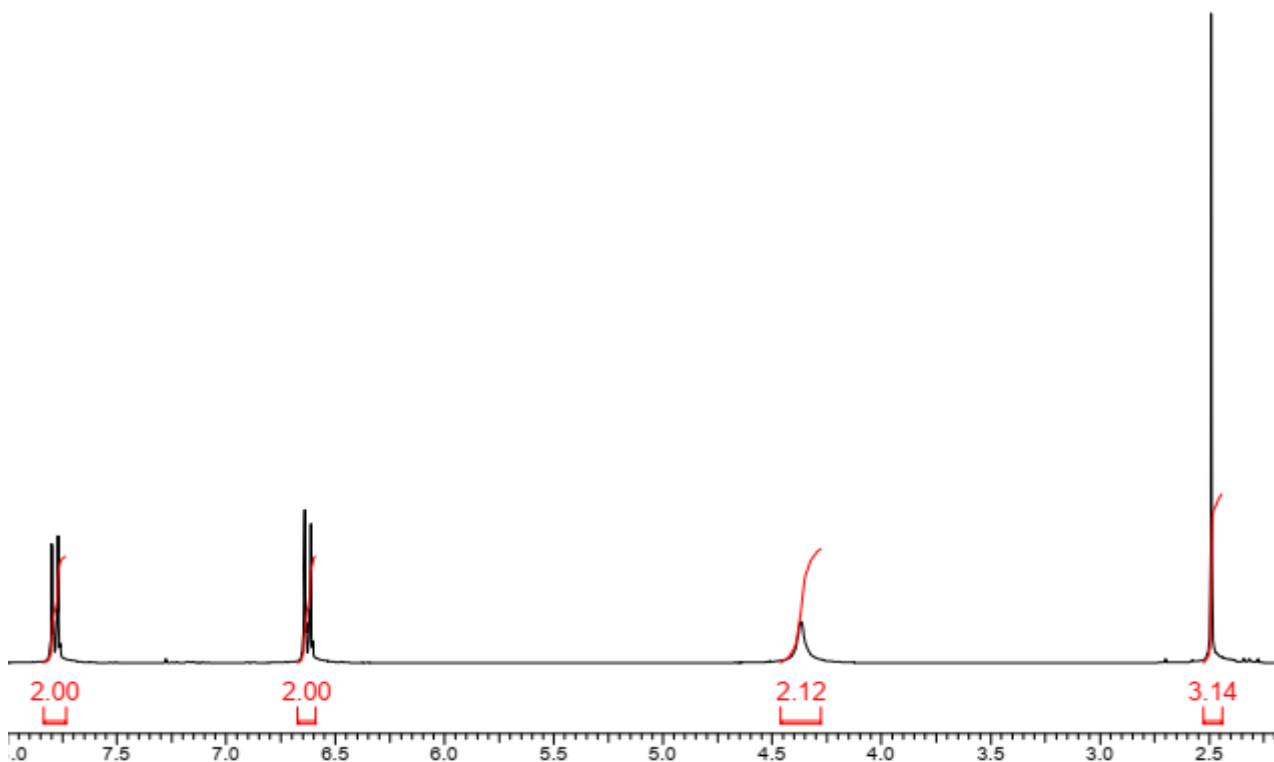


Рис. 45. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

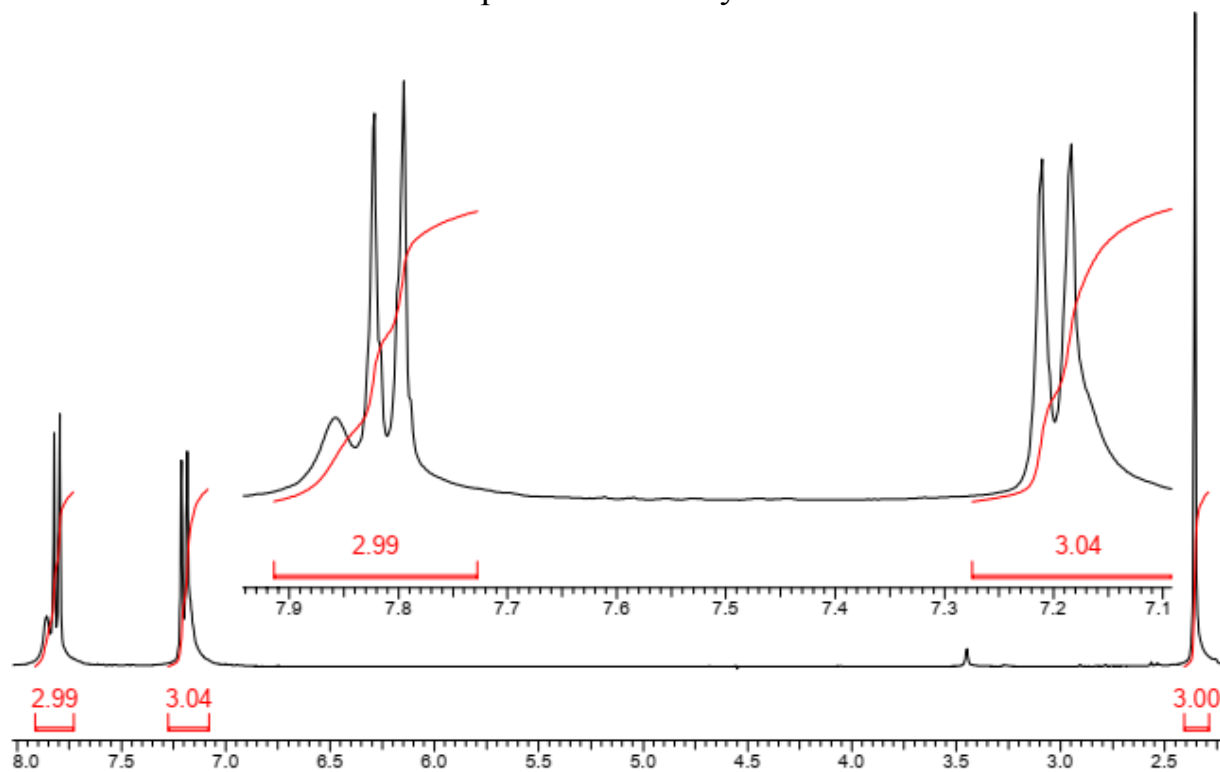


Рис. 46. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

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.

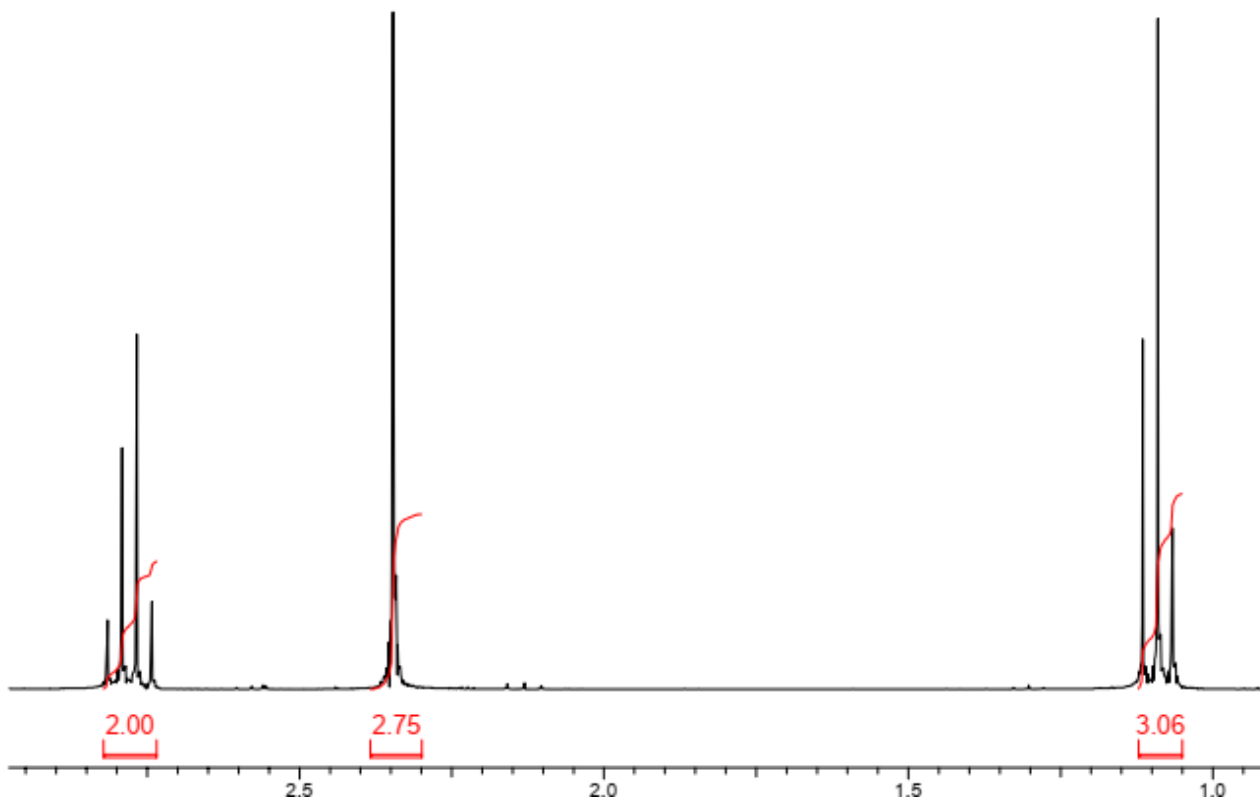


Рис. 47. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

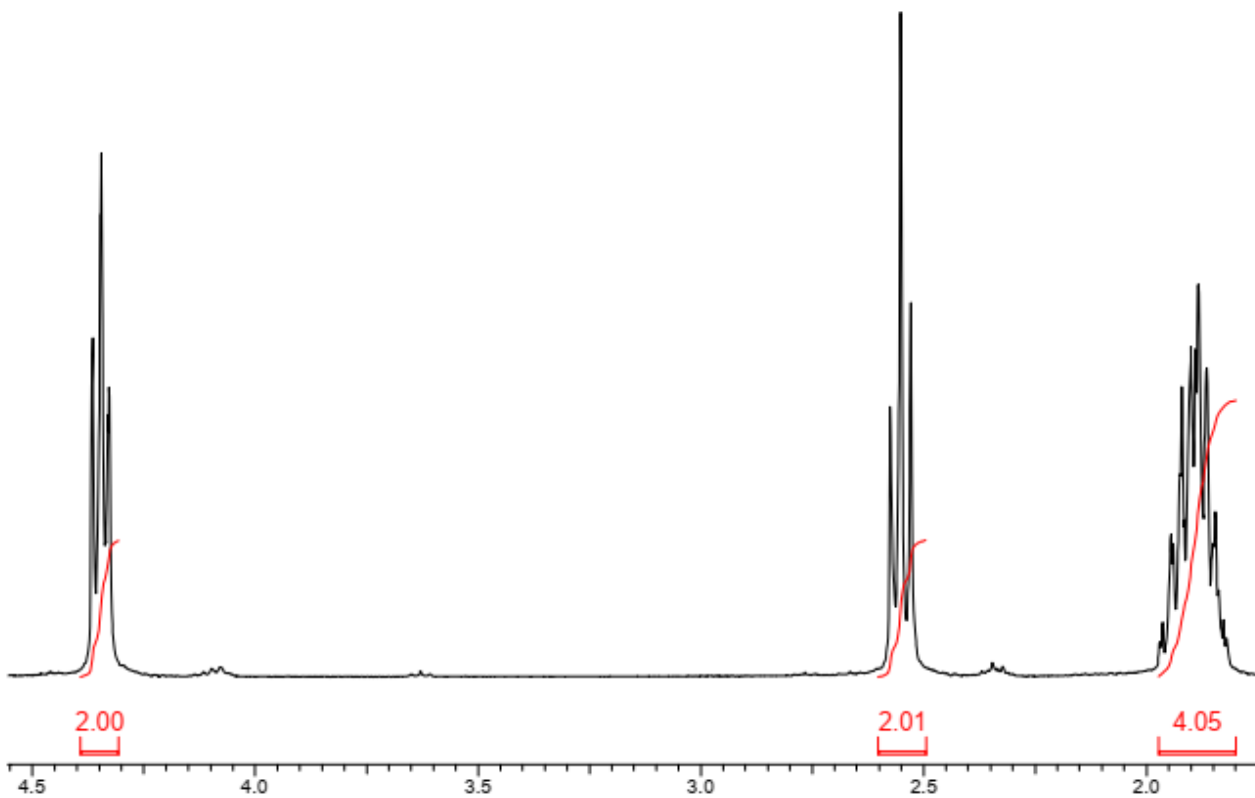


Рис. 48. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

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.

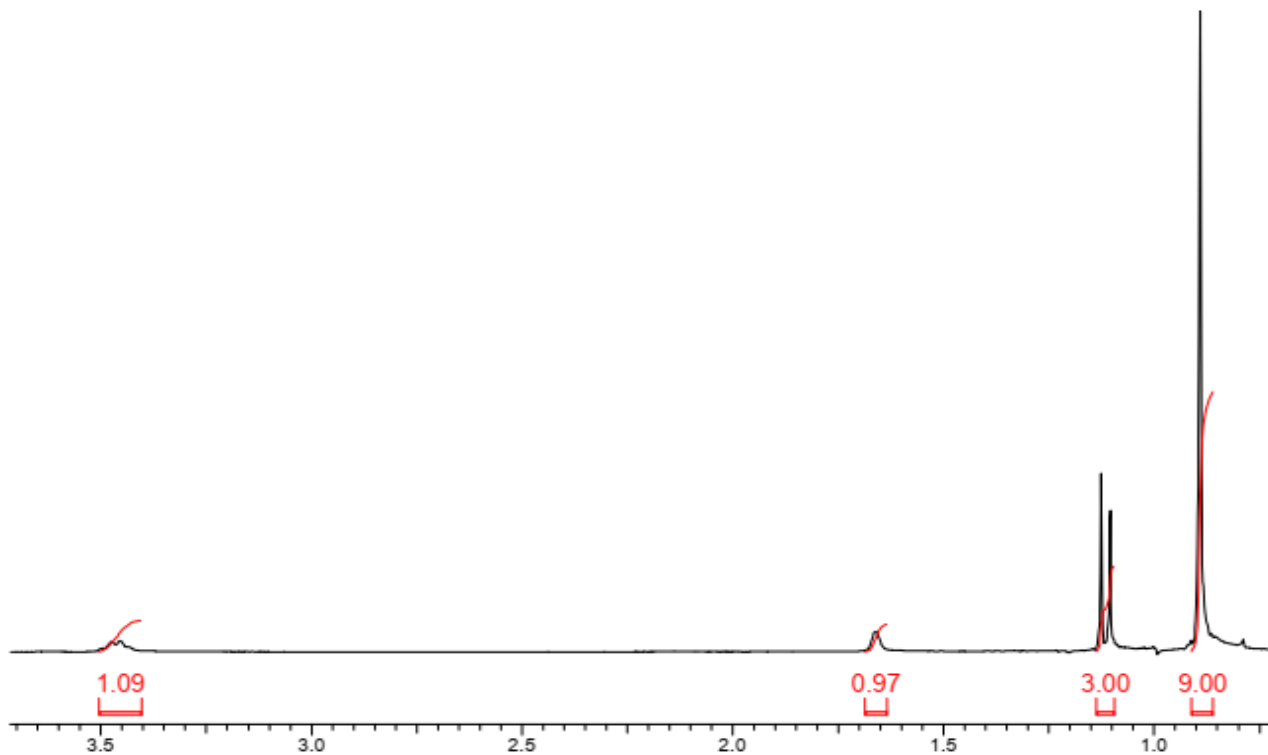


Рис. 49. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

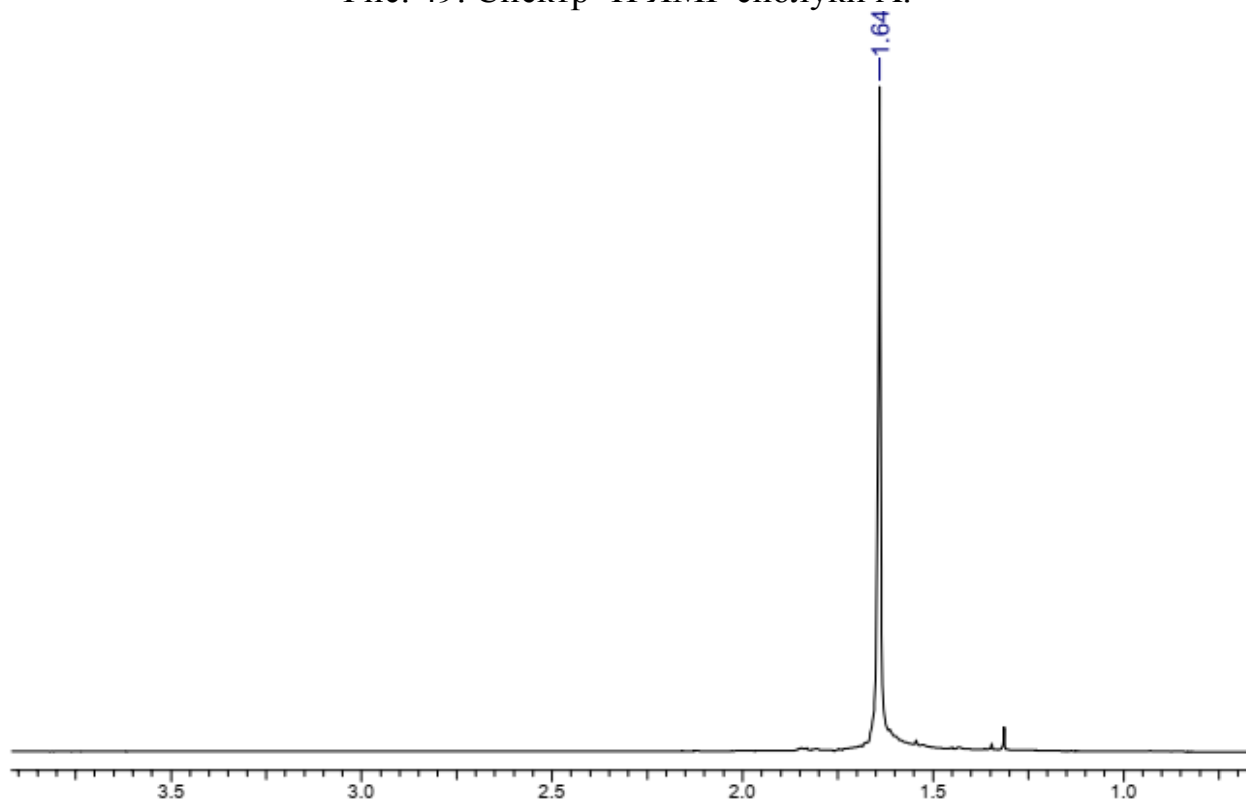


Рис. 50. Спектр 1H ЯМР сполуки Б.

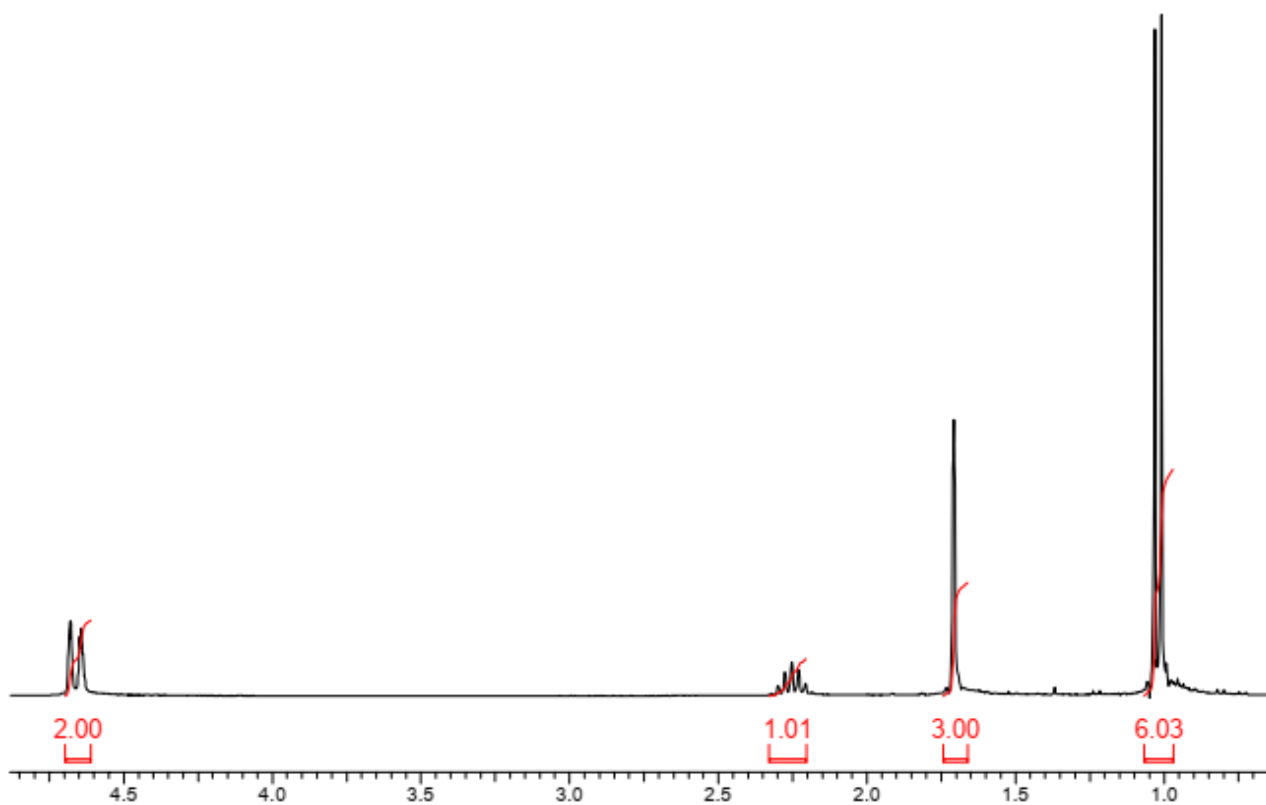


Рис. 51. Спектр ^1H ЯМР сполуки В.

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.

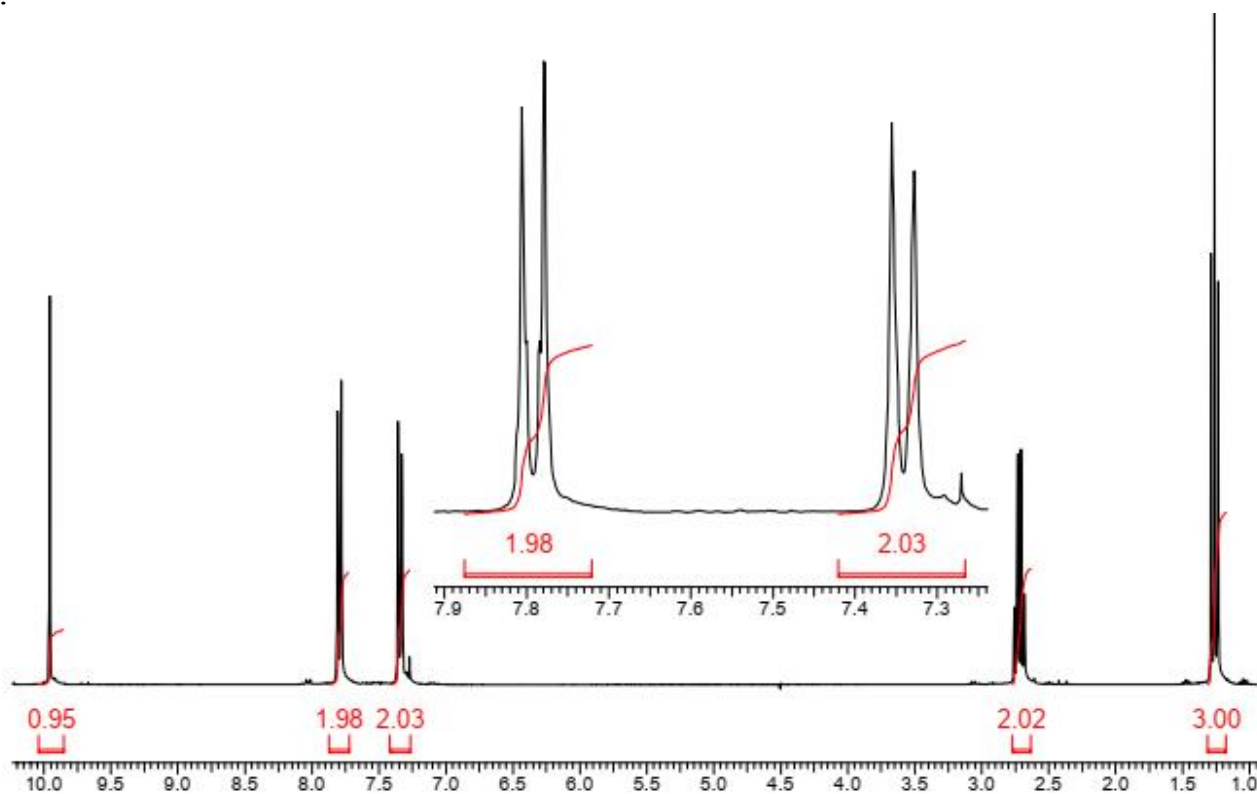


Рис. 52. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$.

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.

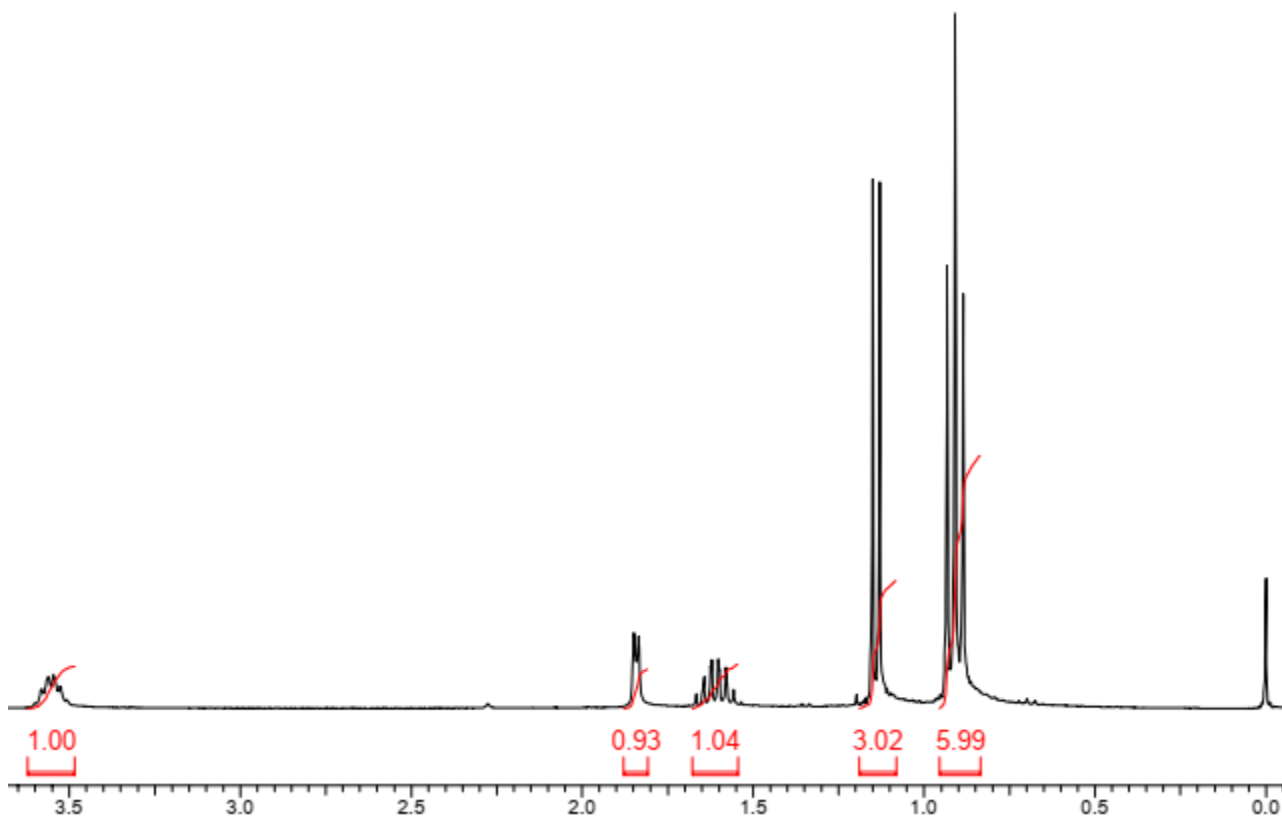


Рис. 53. Спектр 1H ЯМР спирту А.

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.

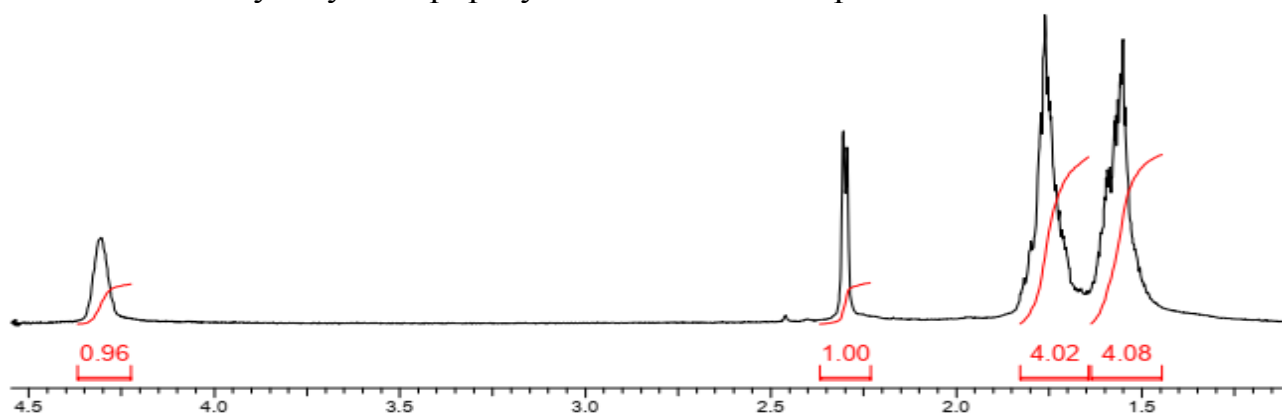


Рис. 54. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

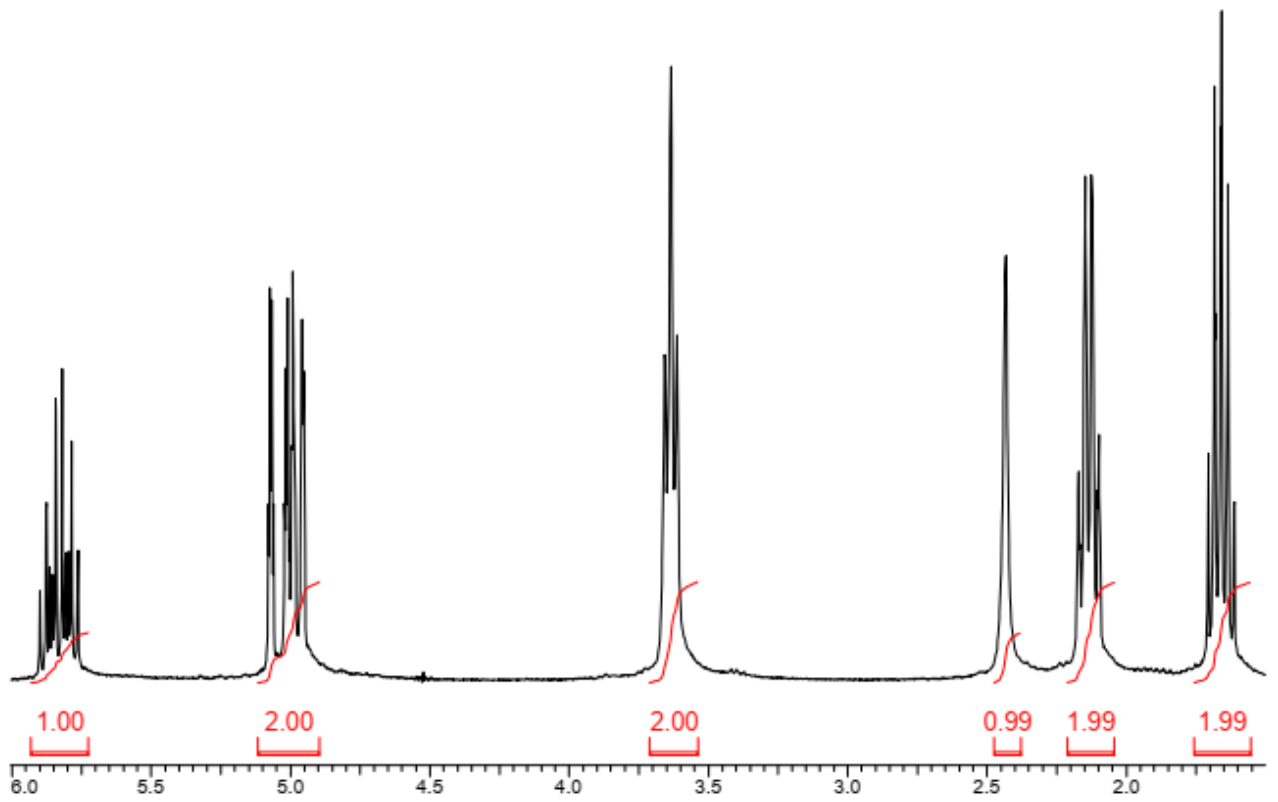


Рис. 55. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

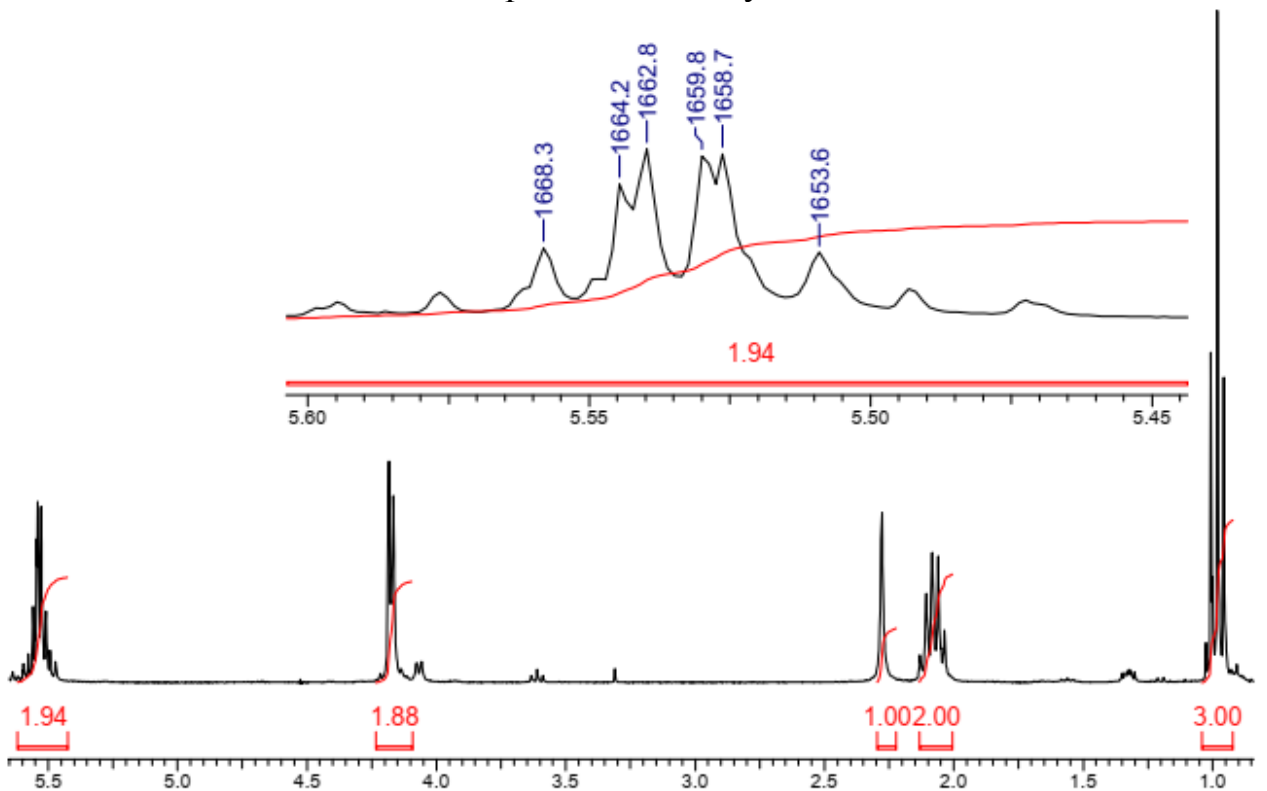


Рис. 56. Спектр ^1H ЯМР сполуки В.

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.

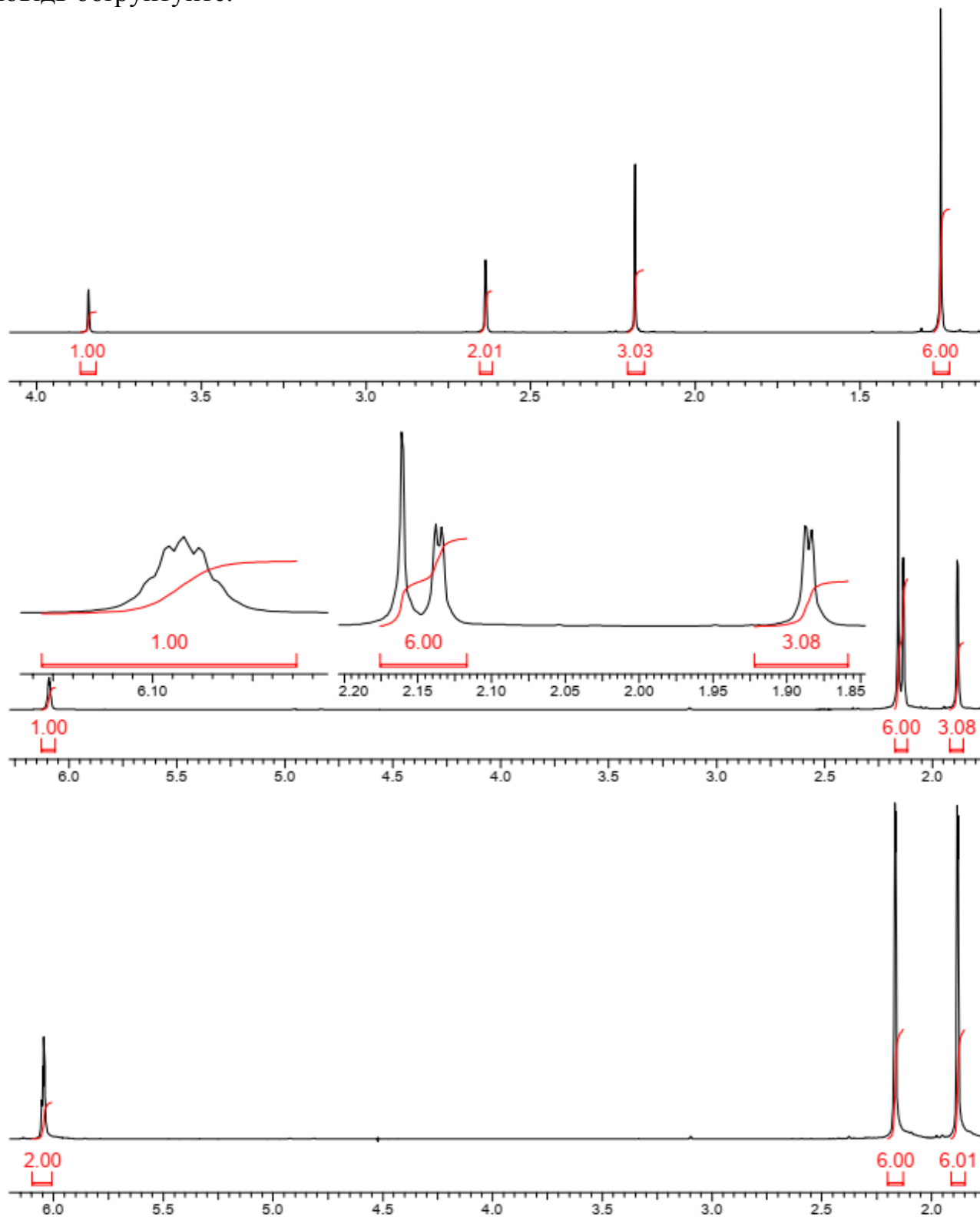


Рис. 57. Спектри 1H ЯМР сполук А-В.

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.

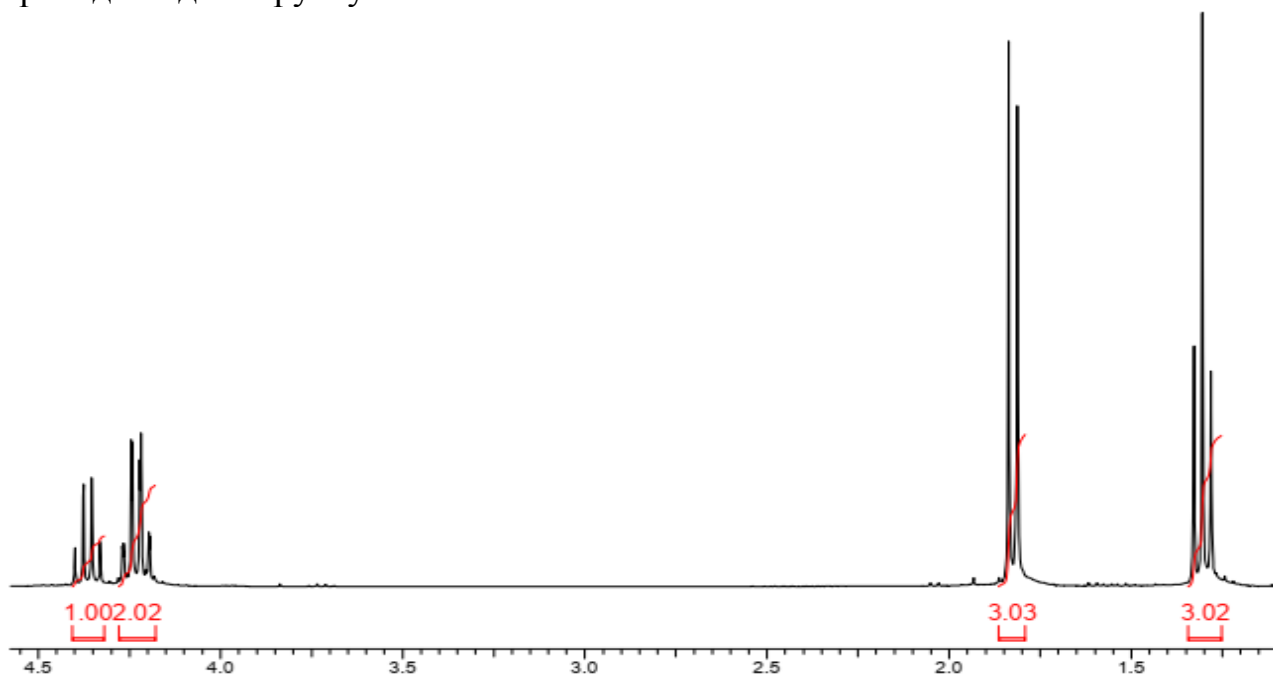


Рис. 58. Спектр 1H ЯМР сполуки $C_5H_9O_2Br$.

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.

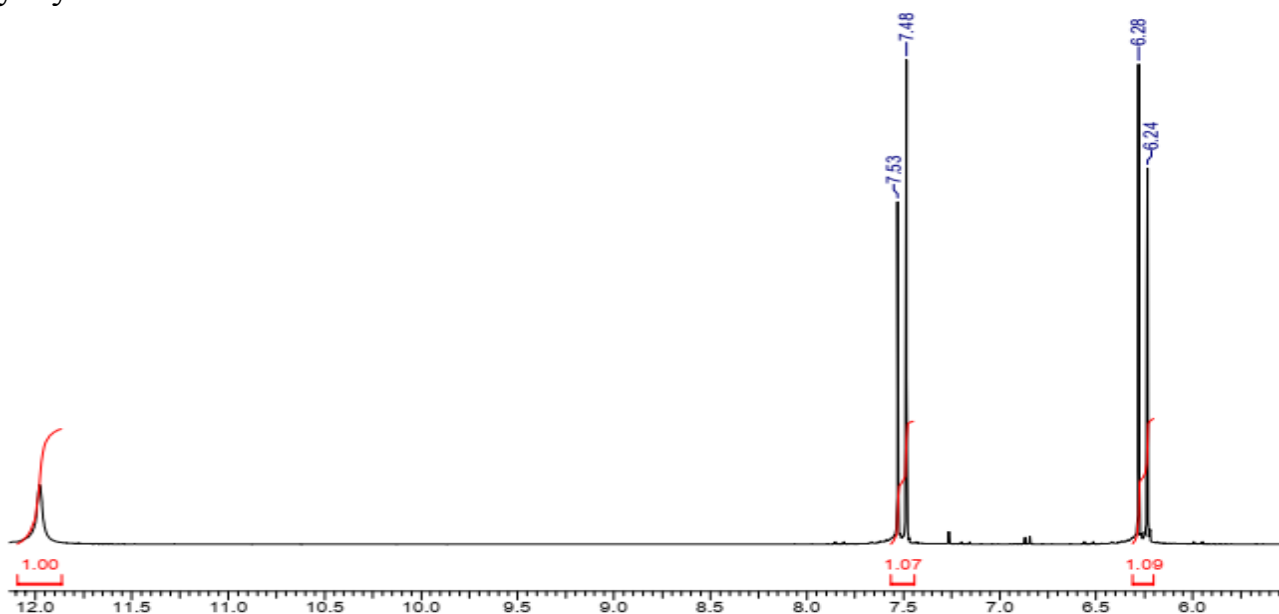


Рис. 59. Спектр 1H ЯМР сполуки А.

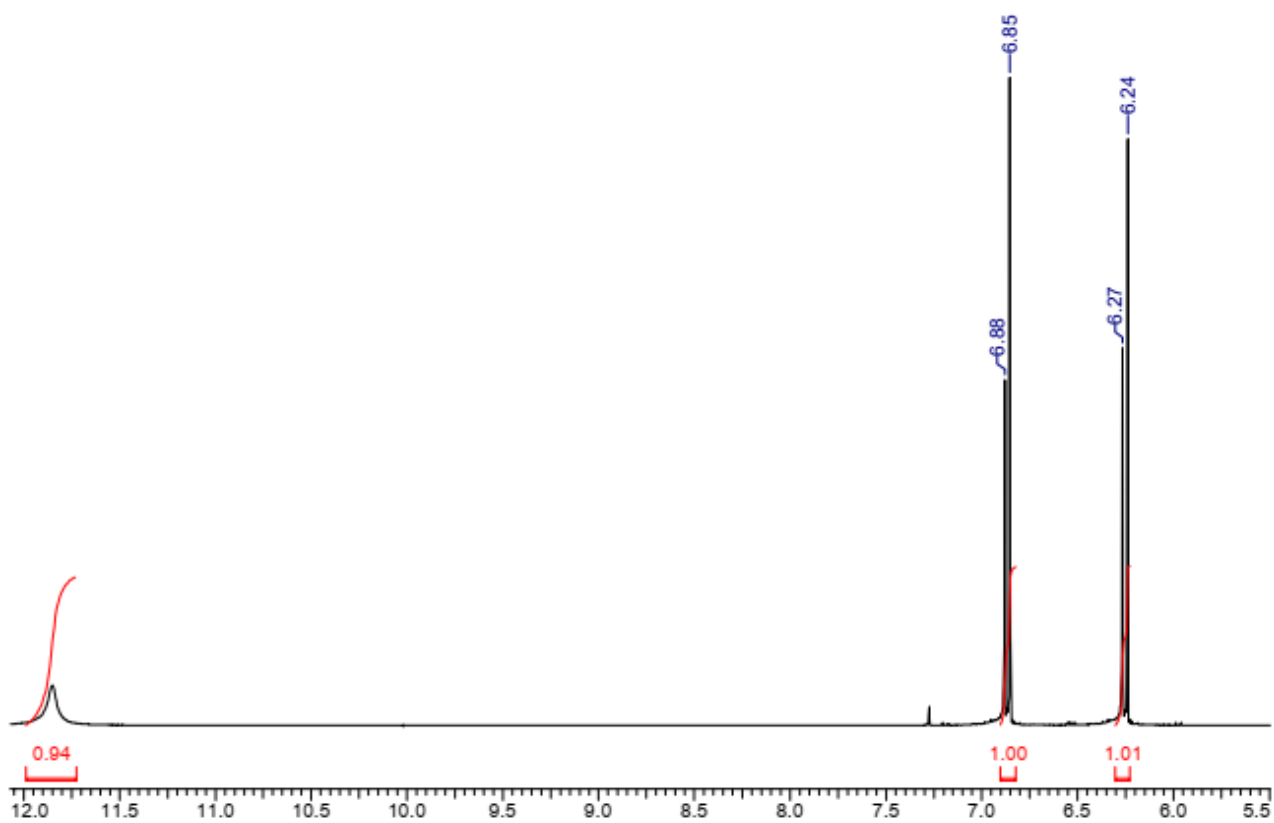


Рис. 60. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

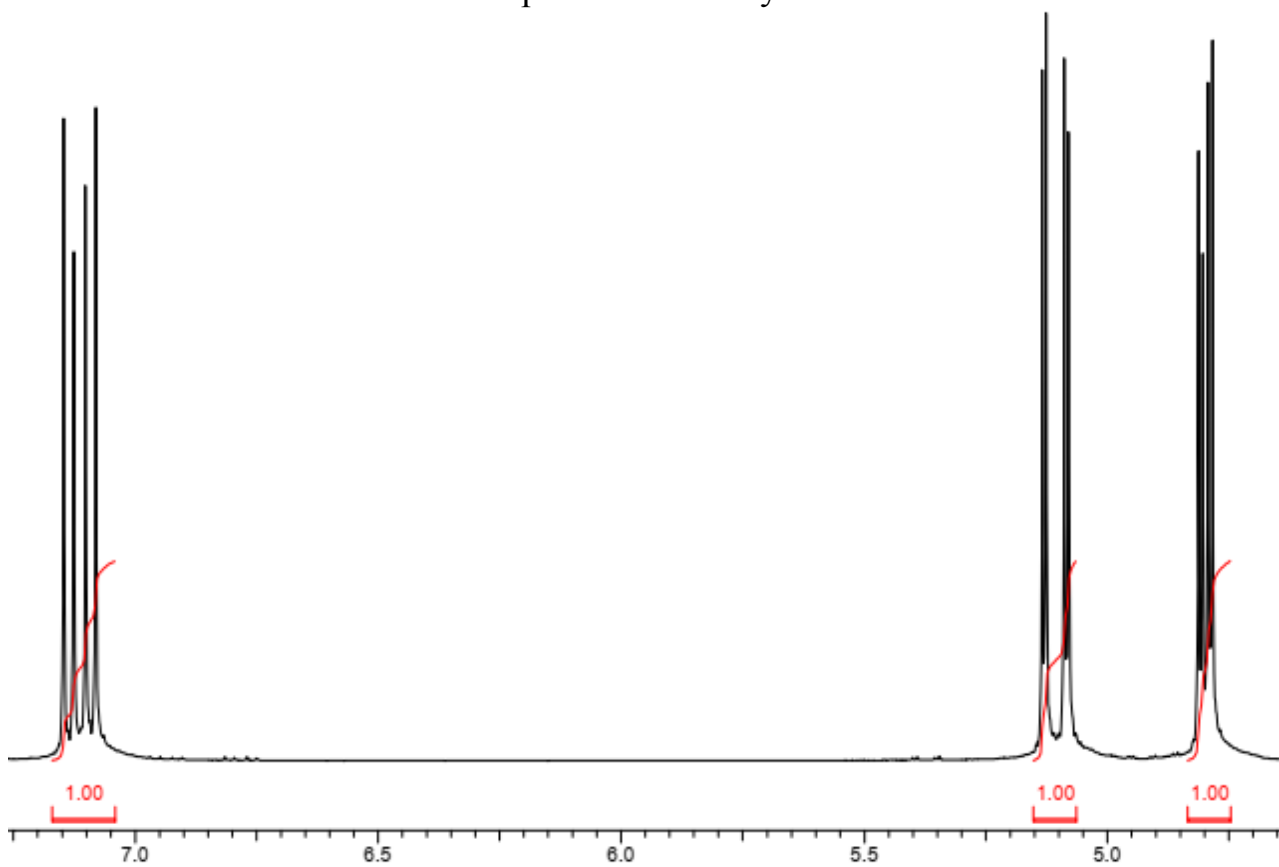


Рис. 61. Спектр ^1H ЯМР сполуки Б.

Задача 29.

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

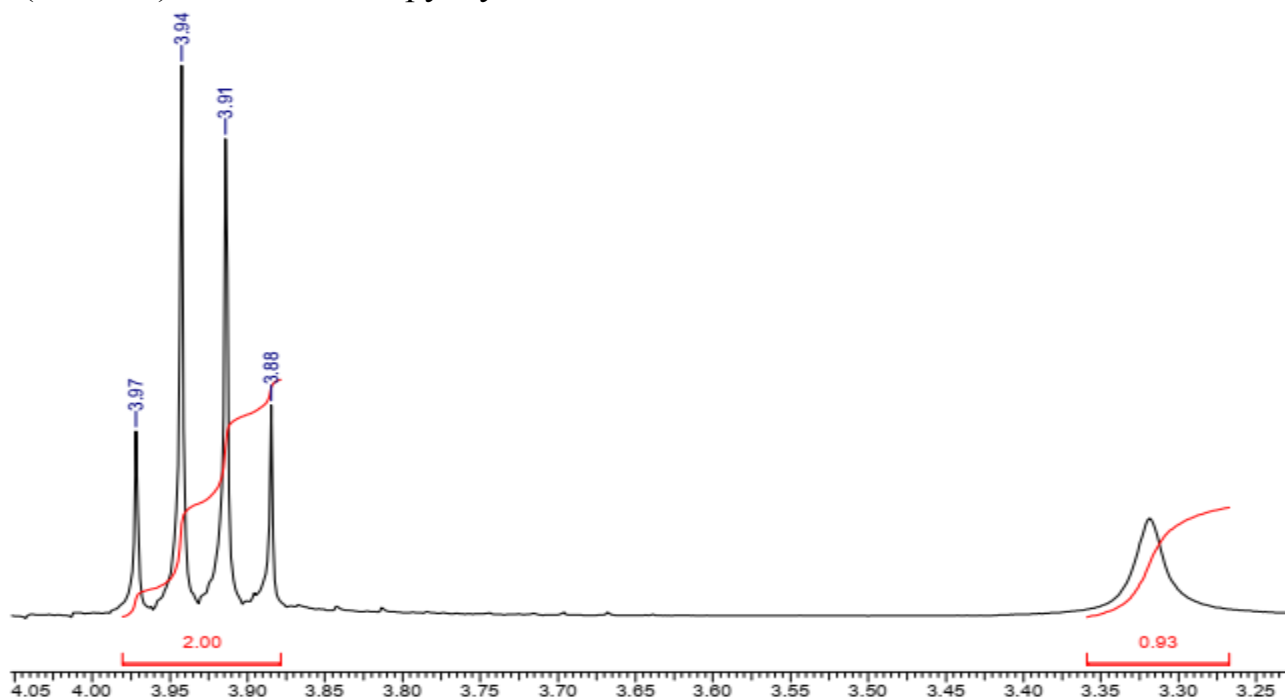


Рис. 62. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_2H_3F_3O$.

Задача 30.

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

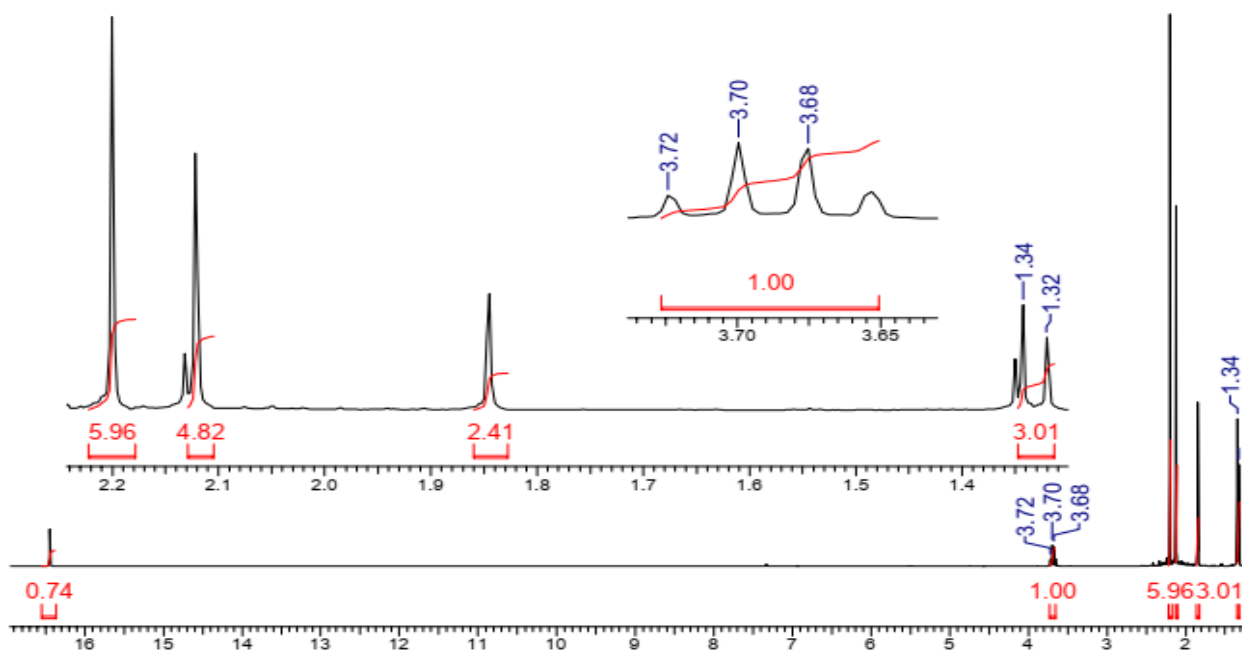


Рис. 63. Спектр 1H ЯМР 3-метилпентан-2,4-діону.

Задача 31.

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

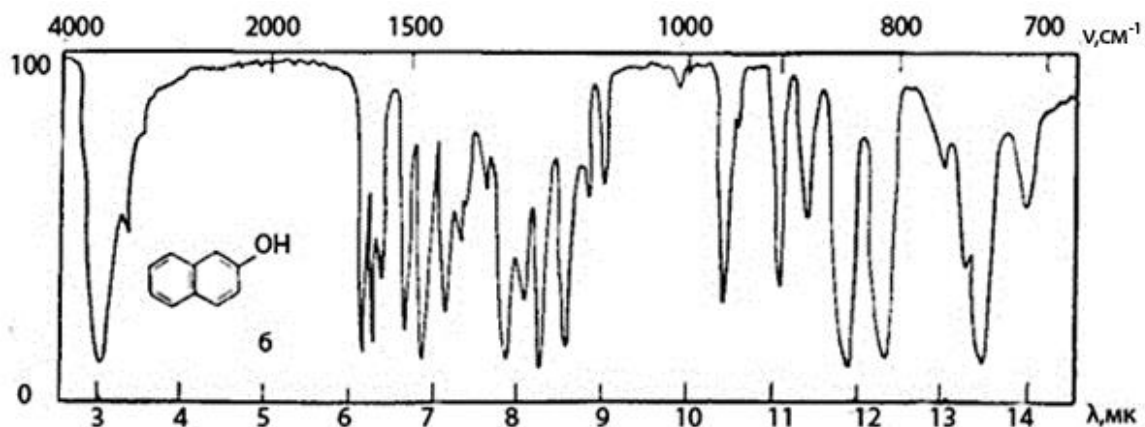
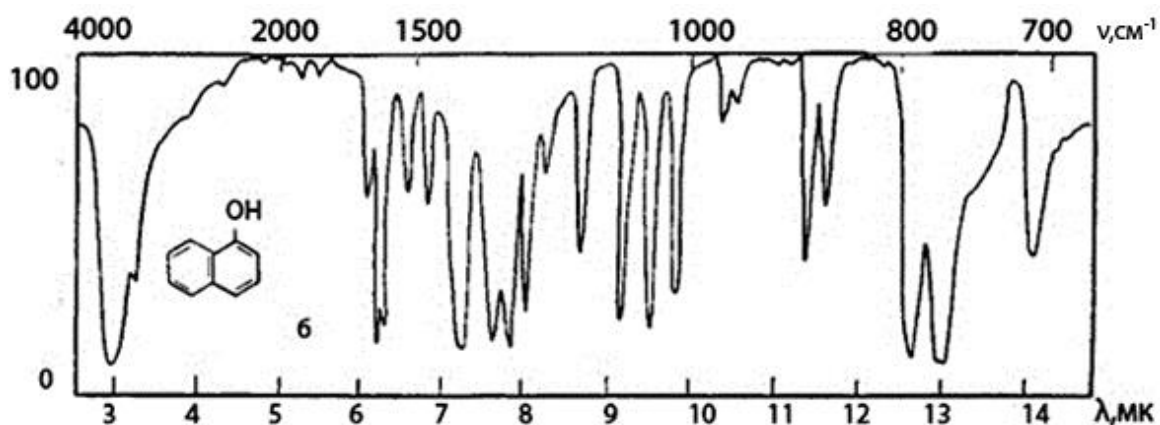
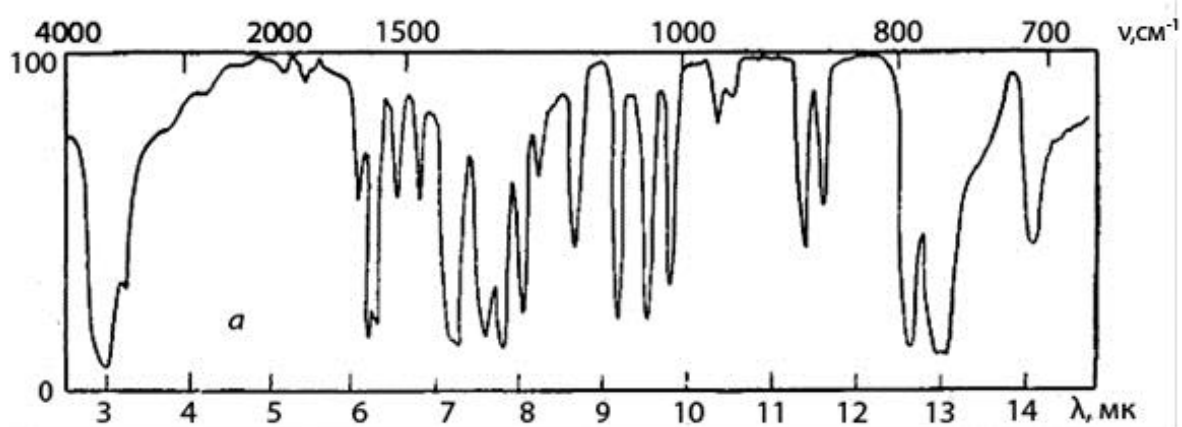


Рис. 64. ІЧ-спектри ізомерних нафтолів.

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.

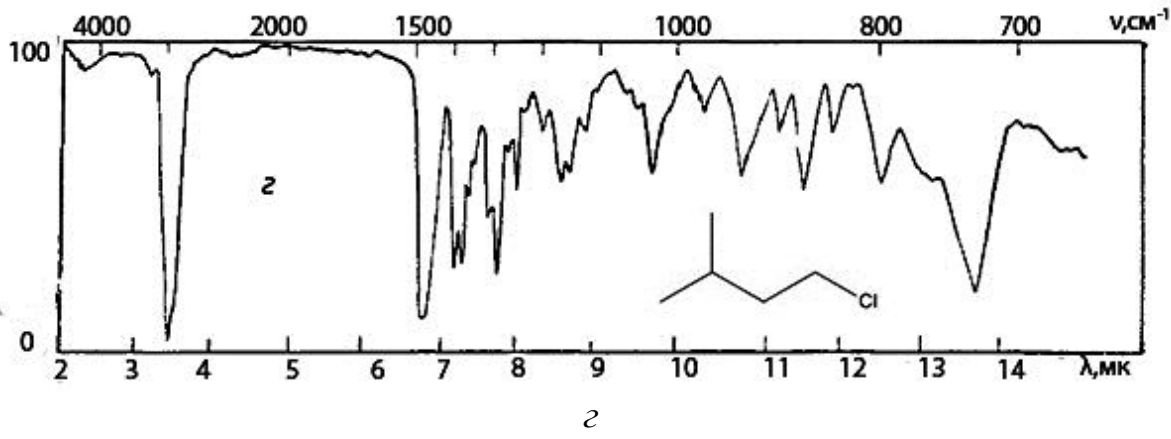
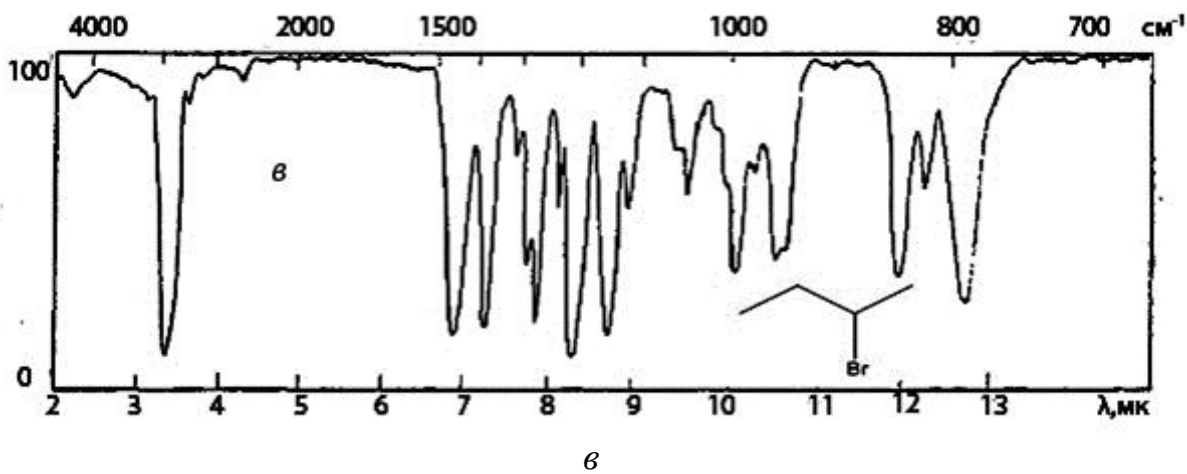
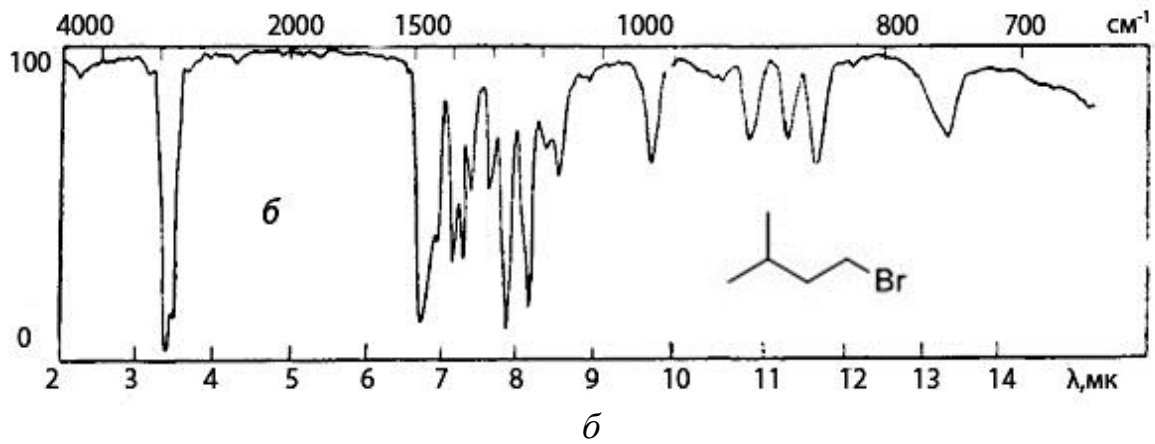
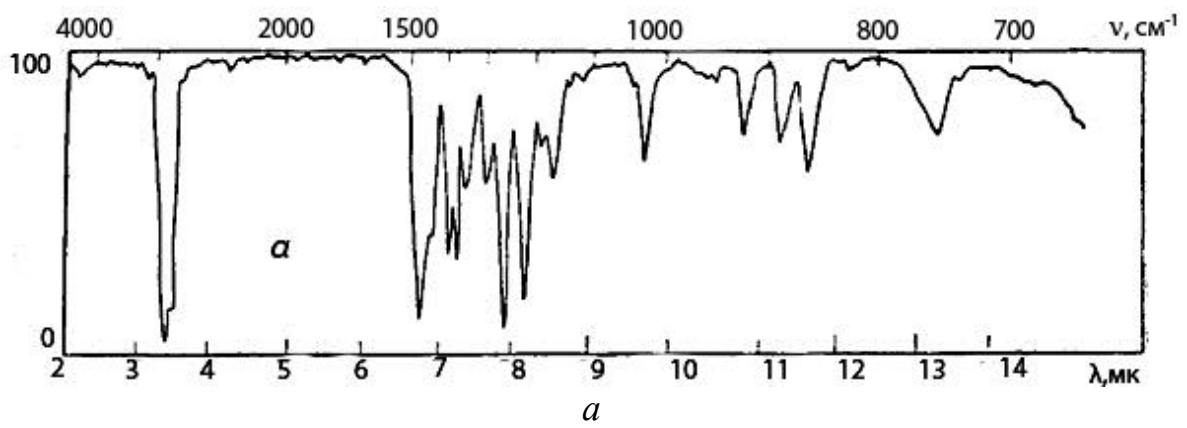
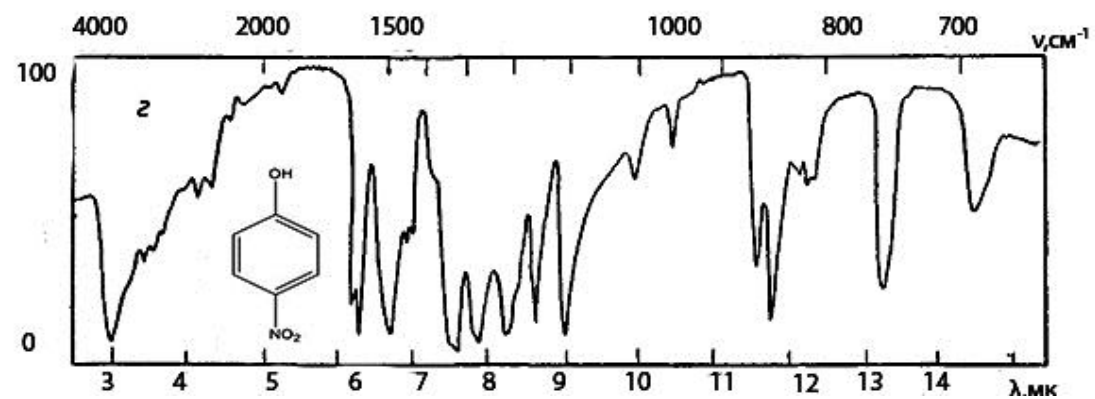
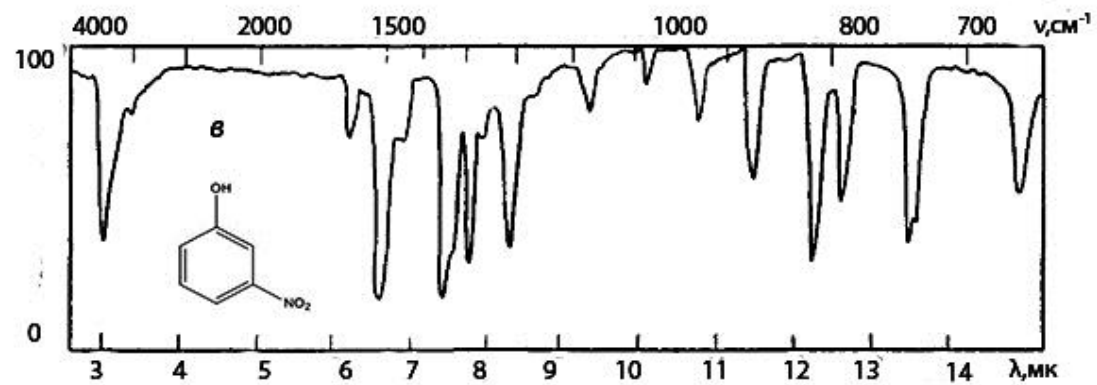
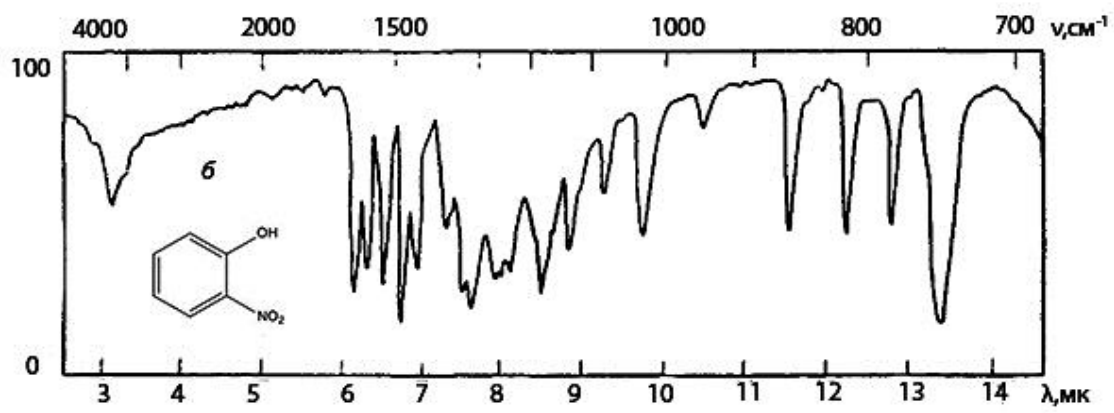
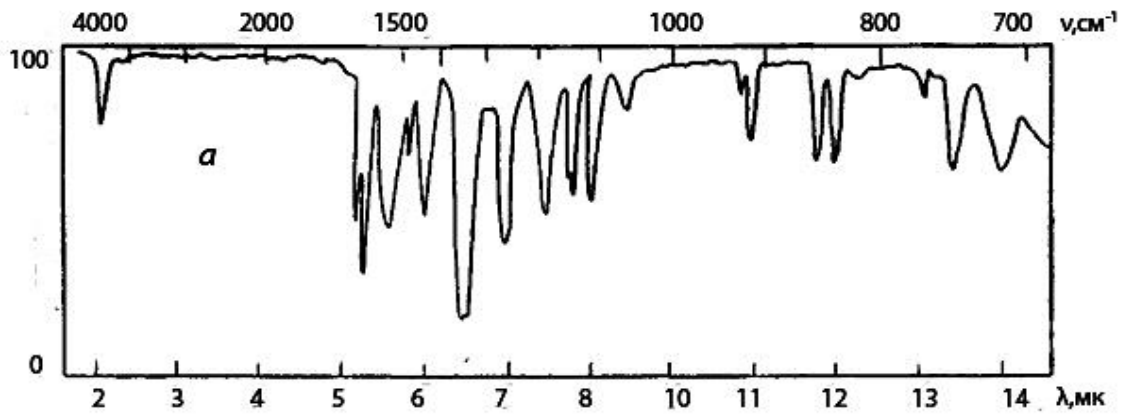


Рис. 65. ІЧ-спектри галогенвуглеводнів.

Задача 33.

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



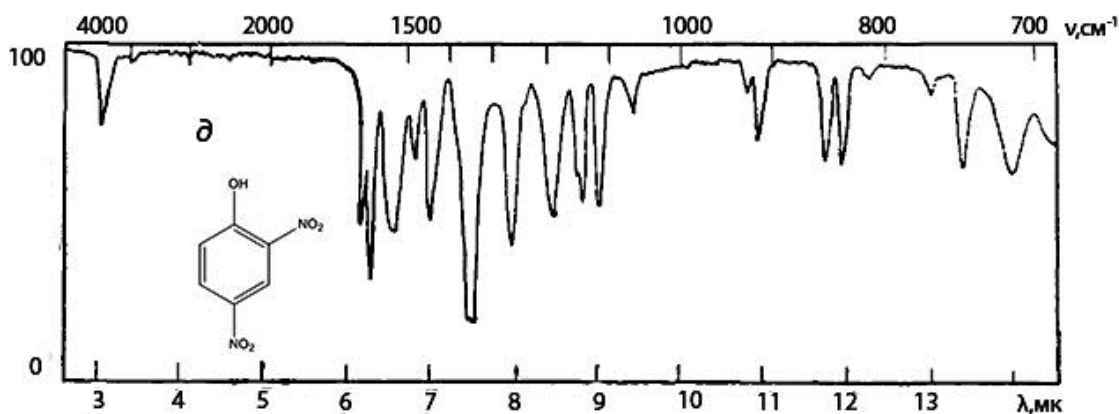


Рис. 66. ІЧ-спектри ізомерних нітрофенолів.

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.

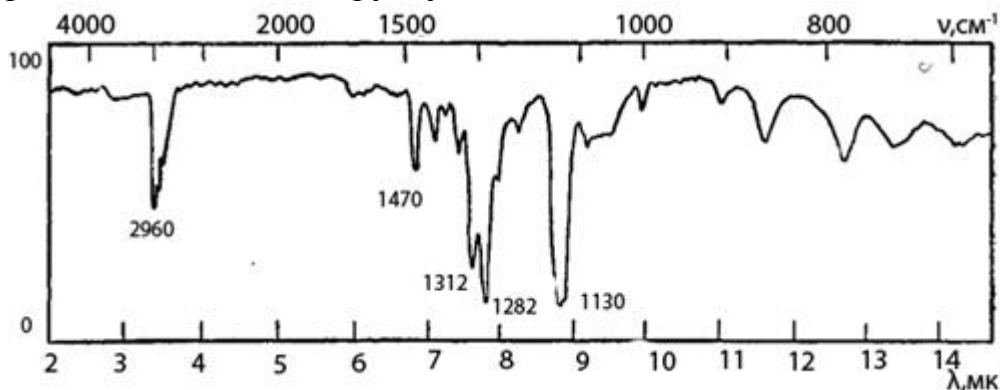


Рис. 67. ІЧ-спектр сполуки складу $C_6H_{11}O_2S$.

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.

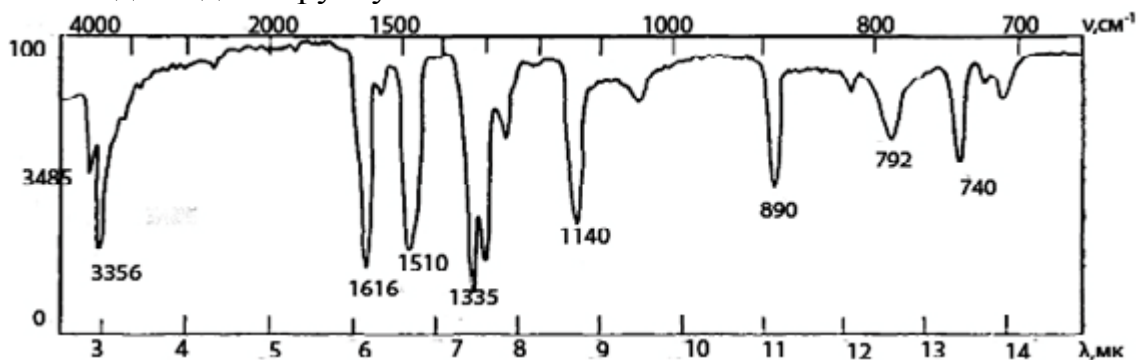


Рис. 68. ІЧ-спектр сполуки складу $C_6H_4Cl_2N_2O_2$.

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.

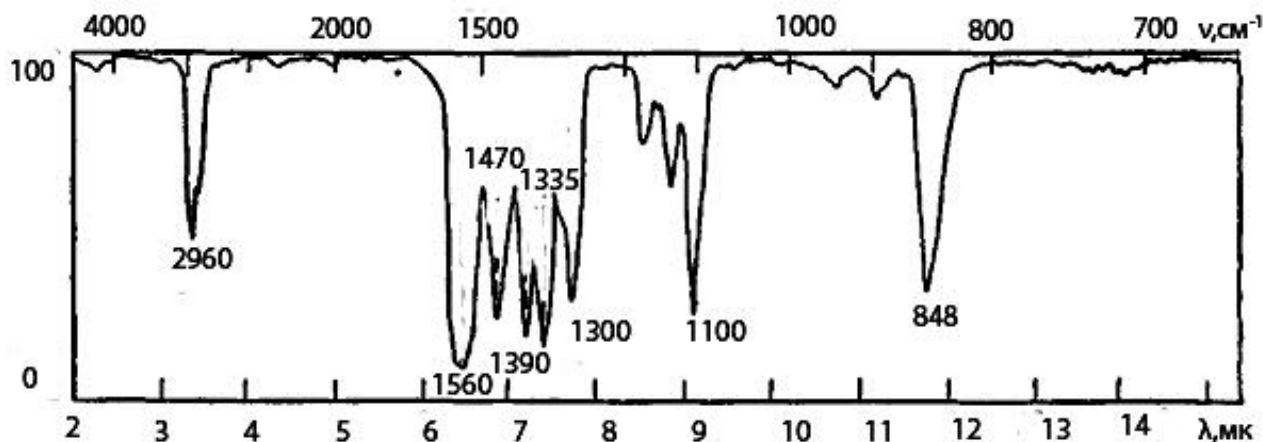


Рис. 69. ІЧ-спектр сполуки складу $C_3H_7O_2N$.

Задача 37.

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

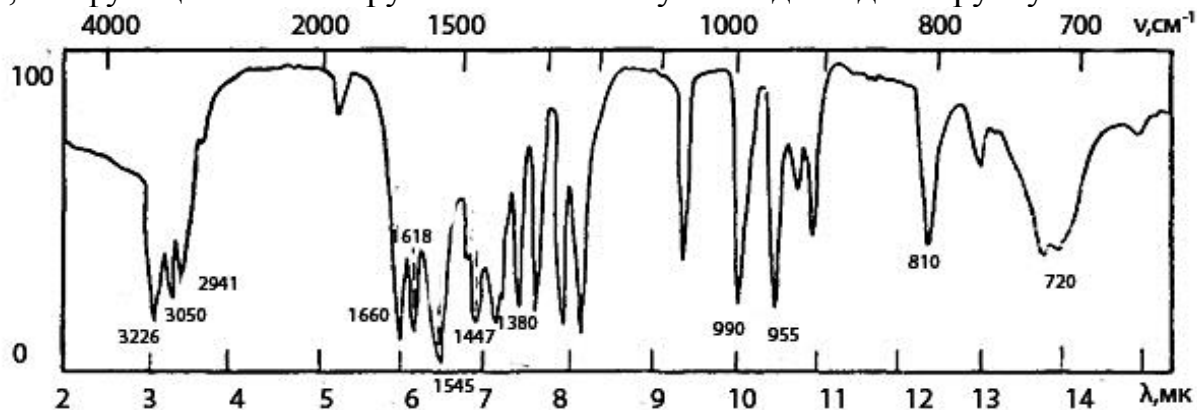


Рис. 70. ІЧ-спектр сполуки складу $C_7H_{13}ON$.

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.

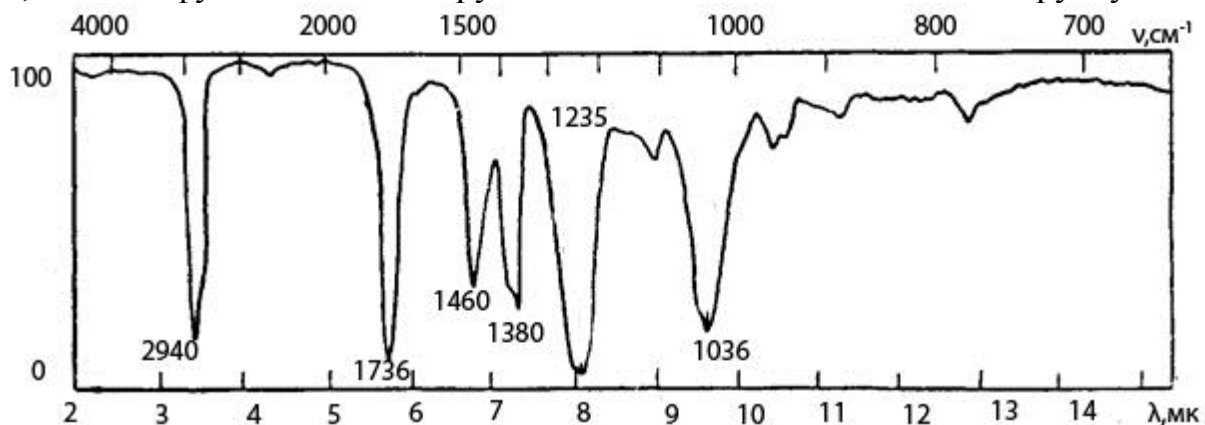


Рис. 71. ІЧ-спектр сполуки складу $C_8H_{16}O_2$.

Задача 39.

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

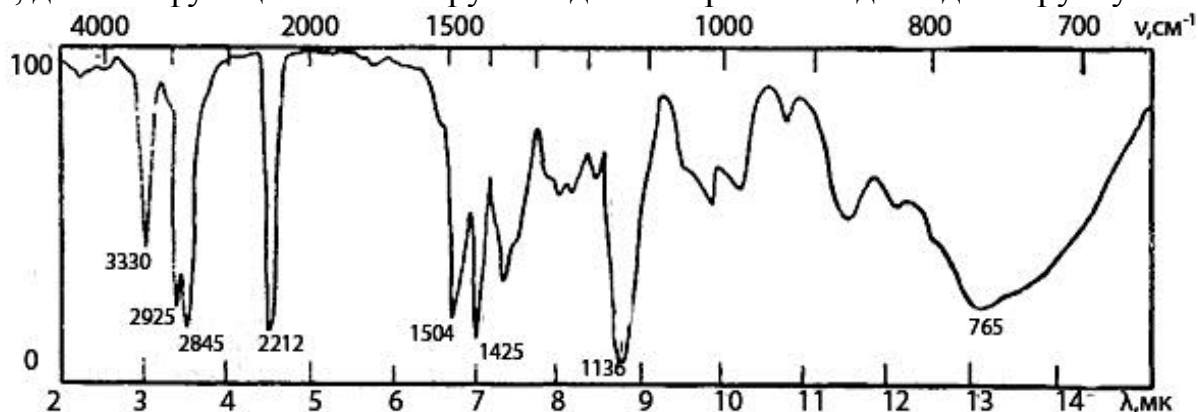


Рис. 72. ІЧ-спектр сполуки складу $C_6H_9N_8$.

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.

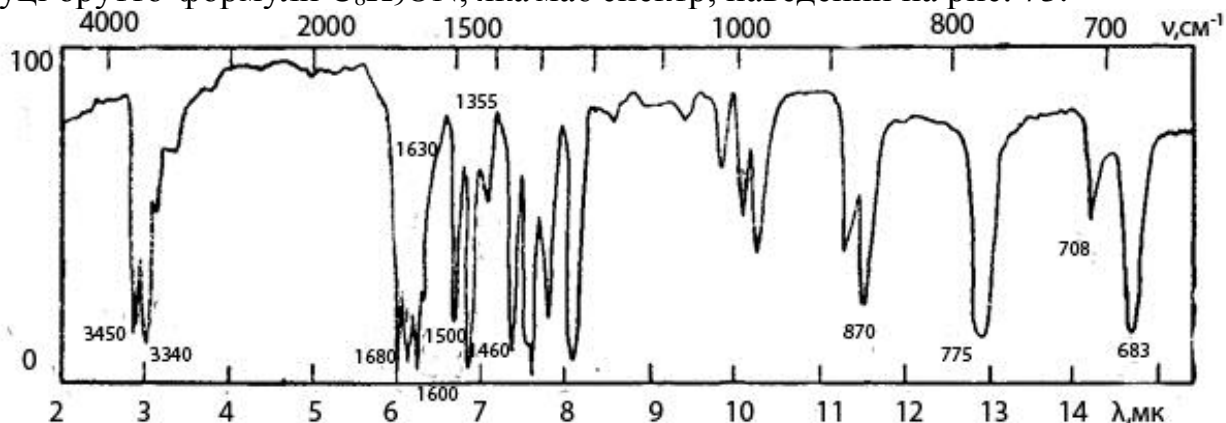


Рис. 73. ІЧ-спектр сполуки складу C_8H_9ON .

Задача 41.

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

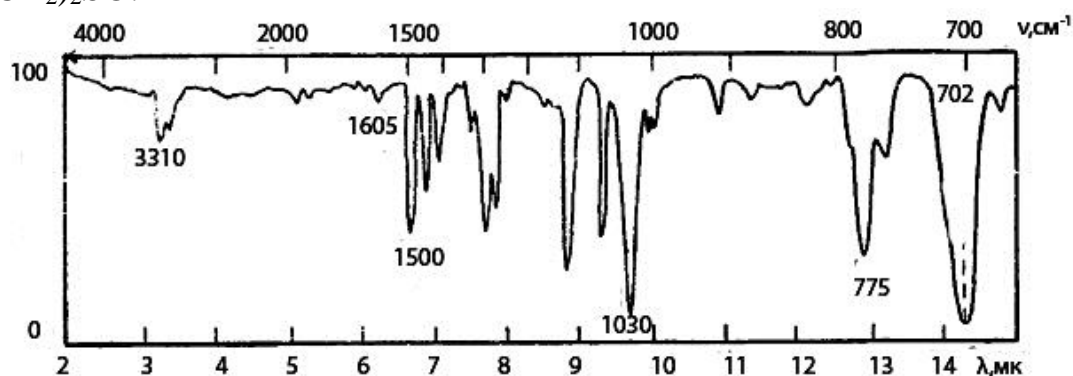


Рис. 74. ІЧ-спектр сполуки, що має формулу $(C_6H_5CH_2)_2SO$.

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.

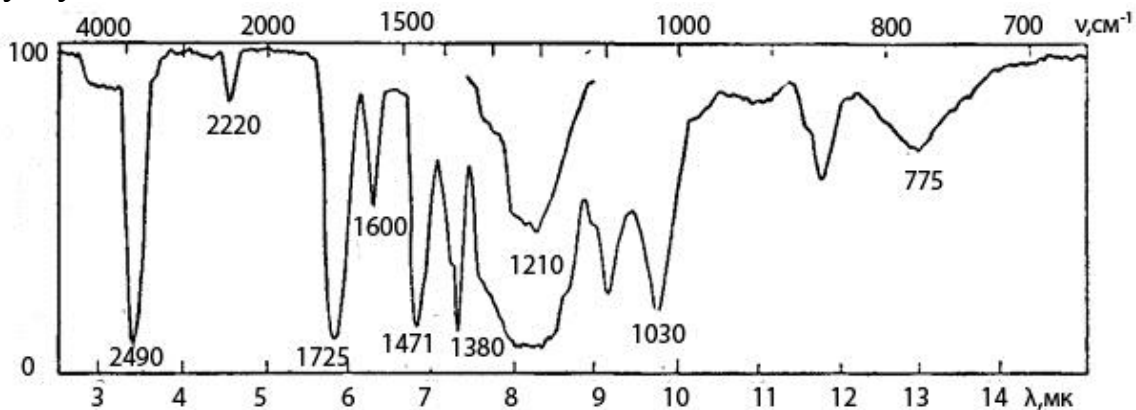


Рис. 75. ІЧ-спектр сполуки складу $C_9H_{13}O_2N$.

Задача 43.

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

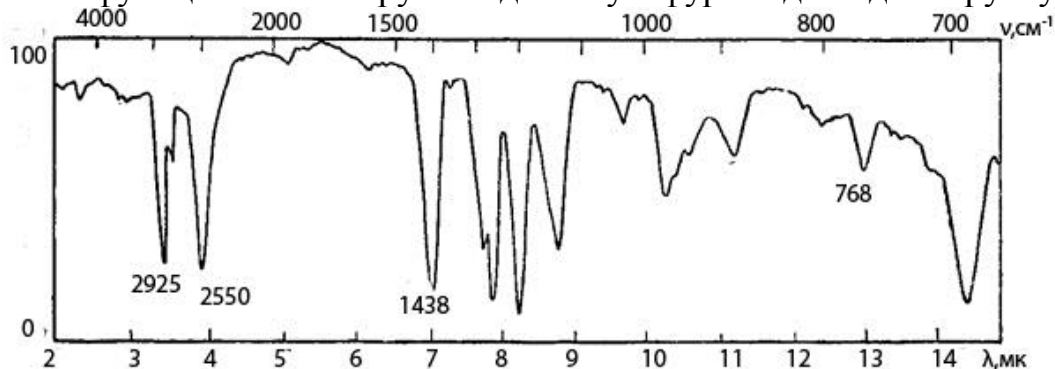


Рис. 76. ІЧ-спектр сполуки складу $C_2H_6S_2$.

Задача 44.

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

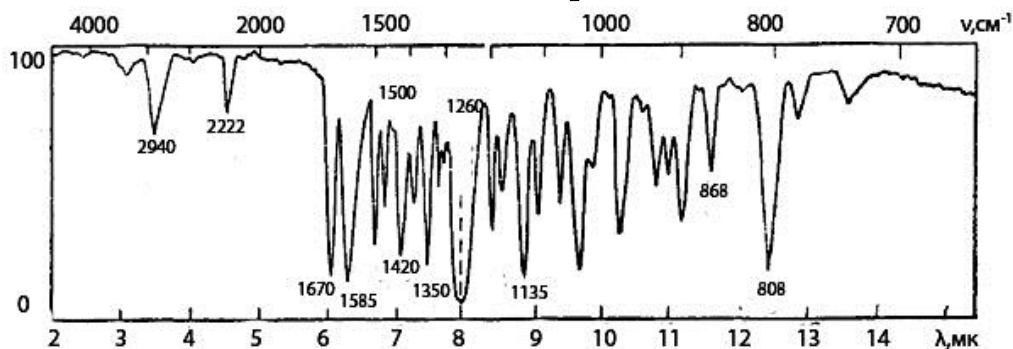
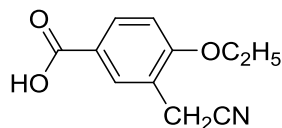


Рис. 77. ІЧ-спектр нітрилу 5-ацетил-2-етоксибенілоцтової кислоти.

Задача 45.

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

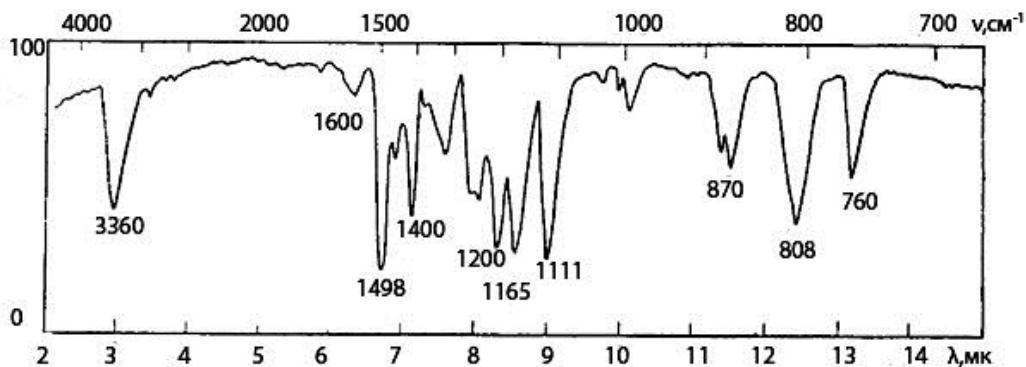


Рис. 78. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_7ClO .

Задача 46.

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

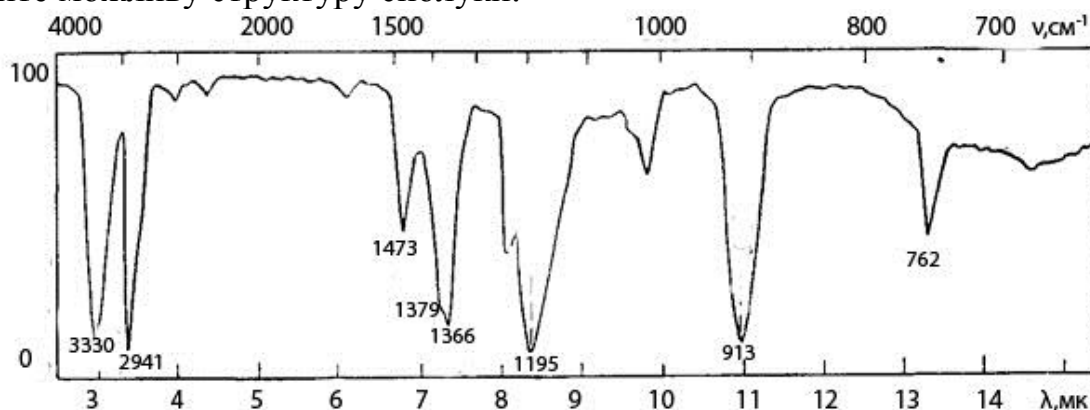


Рис. 79. ІЧ-спектр сполуки, складу $C_4H_{10}O$.

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.

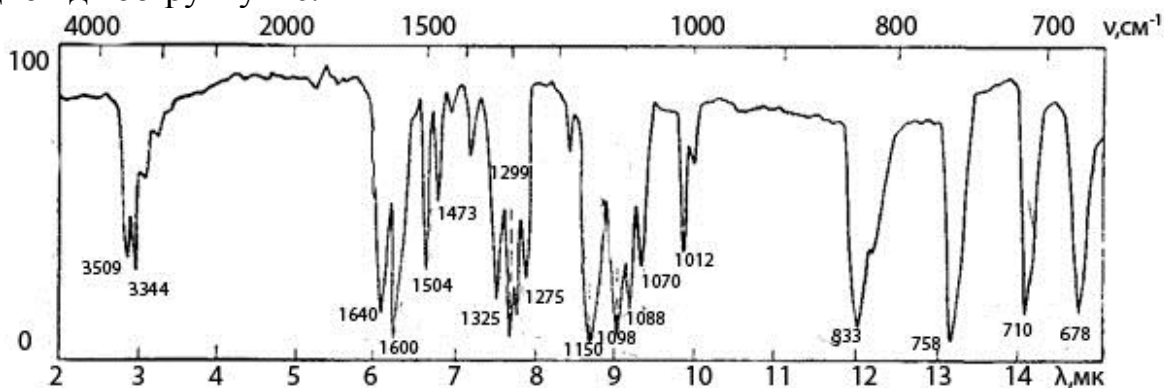


Рис. 80. ІЧ-спектр сполуки складу $C_{12}H_{10}ClO_2NS$.

Задача 48.

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

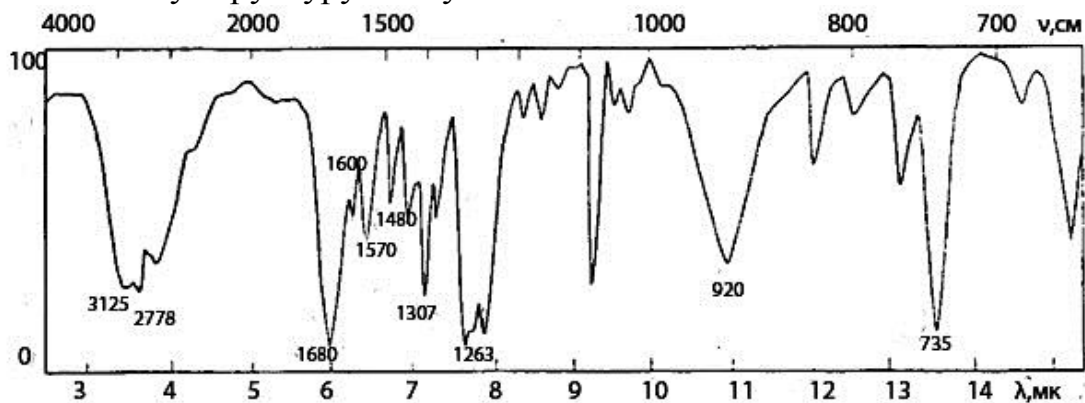


Рис. 81. ІЧ-спектр сполуки складу $C_8H_8O_2$.

Задача 49.

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

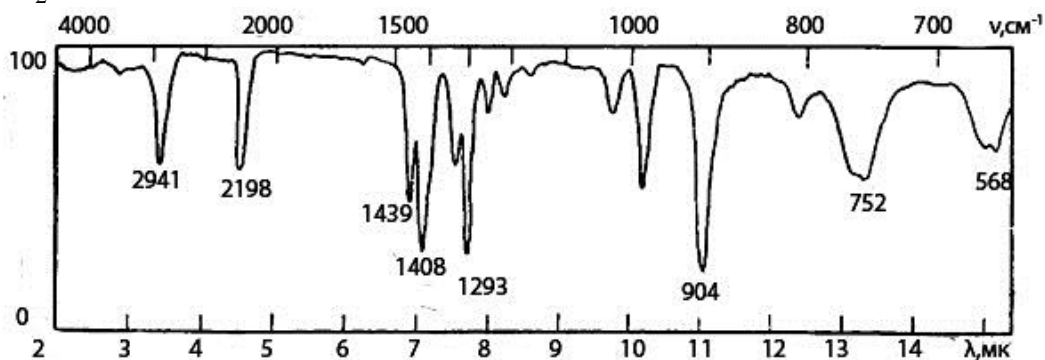


Рис. 82. ІЧ-спектр сполуки, що має формулу $ClCH_2CH_2CN$.

Задача 50.

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

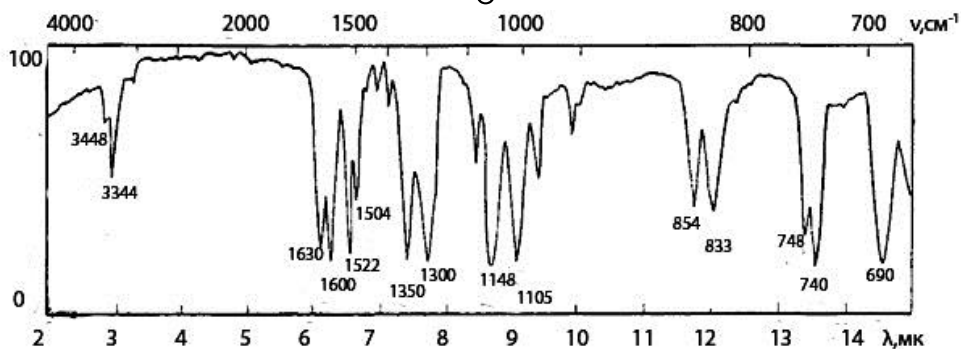
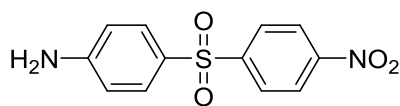


Рис. 83. ІЧ-спектр сполуки складу $C_{12}H_{10}N_2O_4S$.

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.

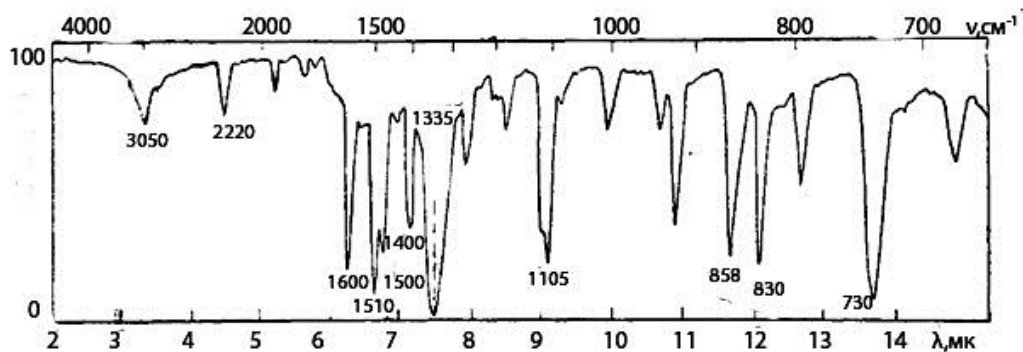


Рис. 84. ІЧ-спектр сполуки складу $C_8H_6O_2N_2$.

Задача 52.

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

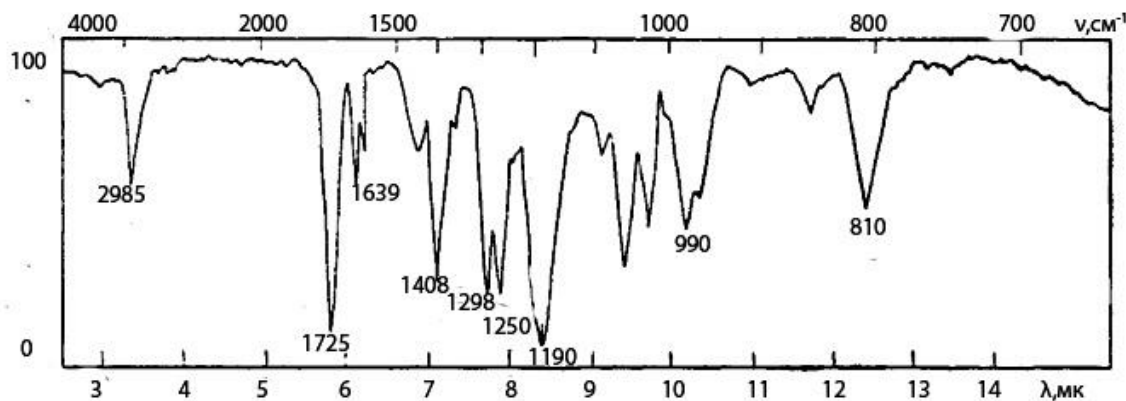


Рис. 85. ІЧ-спектр сполуки складу $C_5H_8O_2$.

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 ?

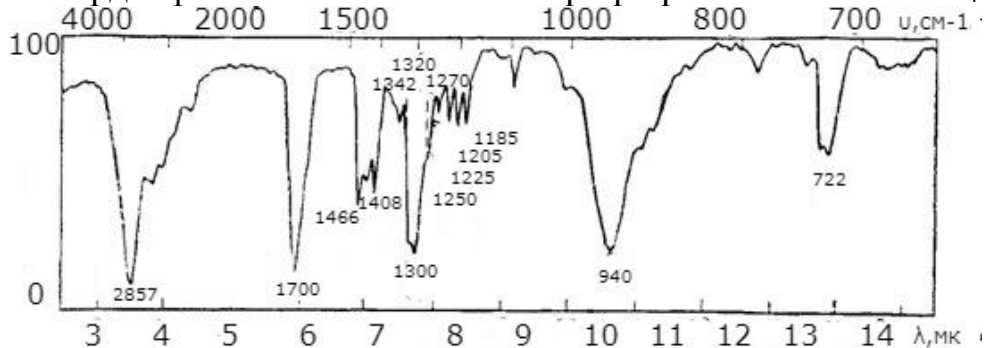


Рис. 86. ІЧ-спектр стеаринової кислоти в твердій фазі.

Задача 54.

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

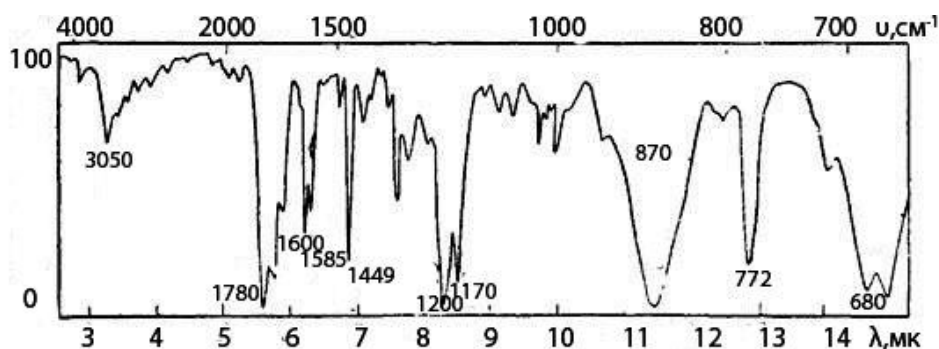


Рис. 87. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_5OCl .

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.

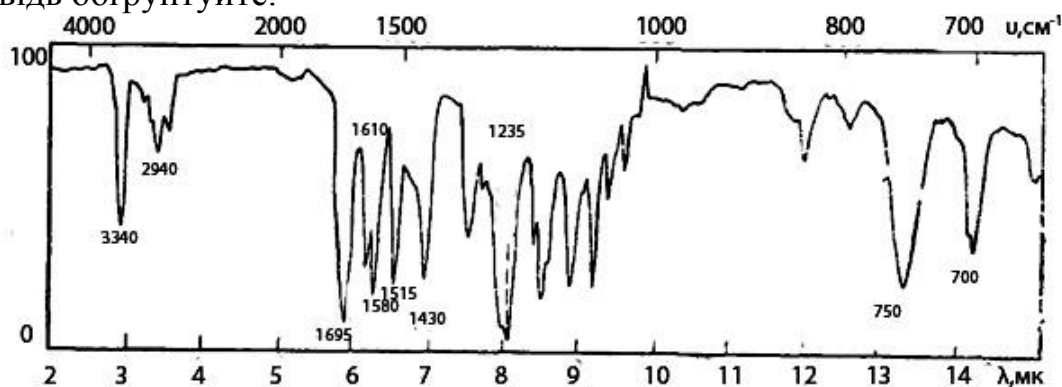


Рис. 88. ІЧ-спектр сполуки складу $C_9H_{11}O_2N$.

Задача 56.

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

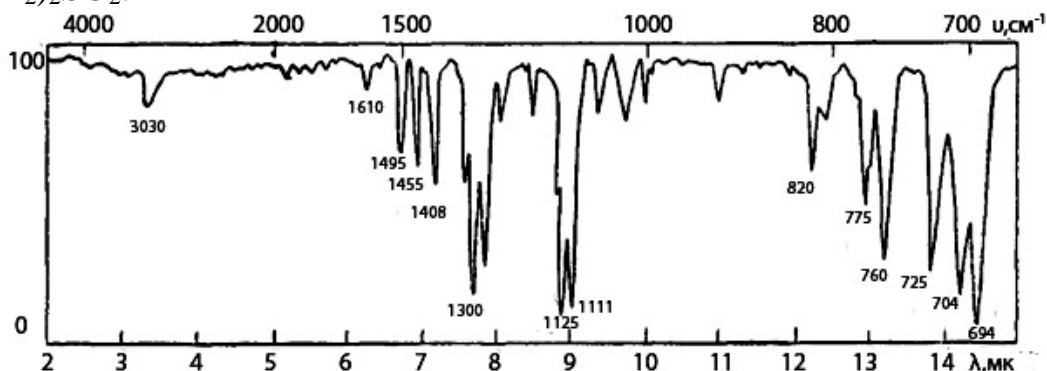


Рис. 89. ІЧ-спектр сполуки, що має формулу $(C_6H_5CH_2)_2SO_2$.

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.

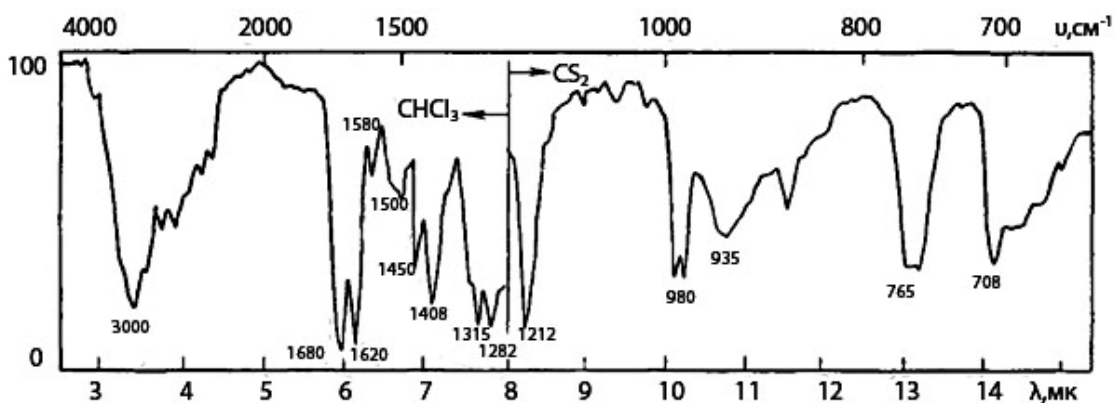
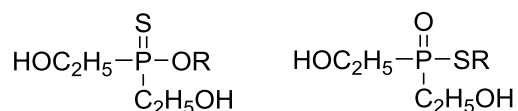


Рис. 90. ІЧ-спектр сполуки складу $C_9H_8O_2$.

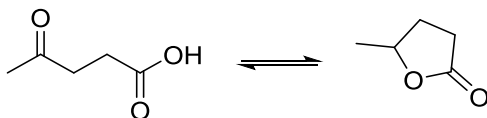
Задача 58.

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.

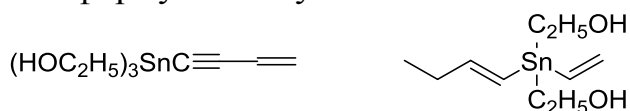
Який продукт утворюється при окисненні диметилсульфіду $(\text{CH}_3)_2\text{S}$: сульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ або сульфон $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, якщо в його ІЧ-спектрі присутні смуги 1320 і 1150 см^{-1} і відсутні в області $1070\text{--}1030\text{ см}^{-1}$?

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} ?

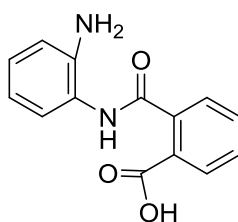
Задача 70.

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?

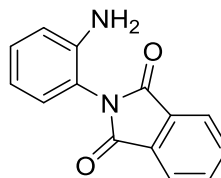
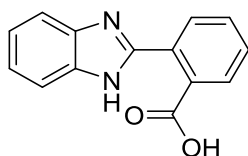
В результаті іншої реакції в спектрі зникають смуги при 2960, 2870, 1465, 1380 cm^{-1} та з'являється широка смуга в області 2700–2600 cm^{-1} та інтенсивна полоса при 1680 cm^{-1} . Яку реакцію було проведено цього разу?

Задача 71

При циклізації аміду



можливо утворення двох продуктів реакції:



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

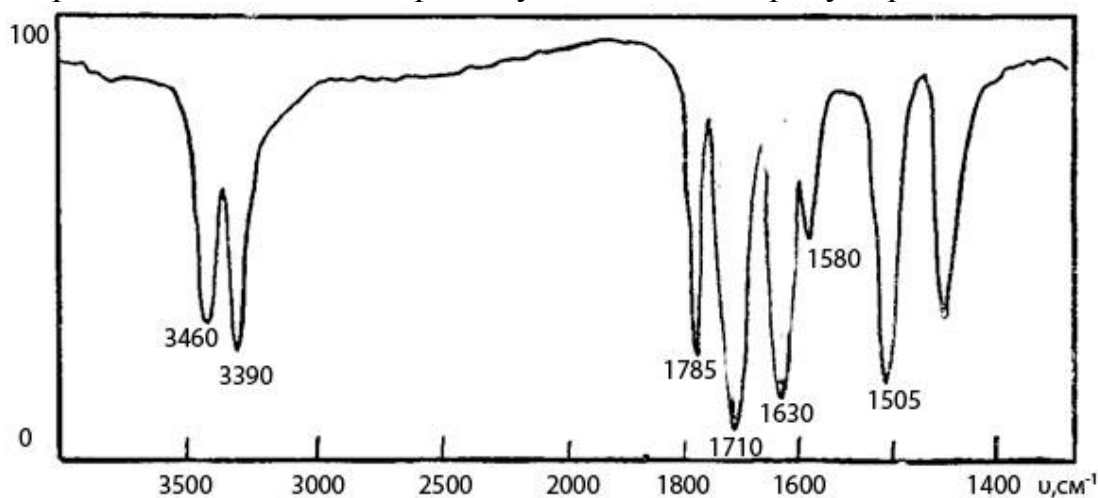
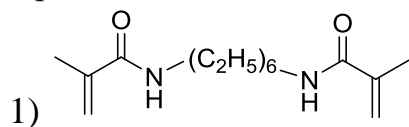


Рис. 91. ІЧ-спектр продукту циклізації.

Задача 72.

При взаємодії гексаметилендіаміну з метакриловою кислотою одержано:



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

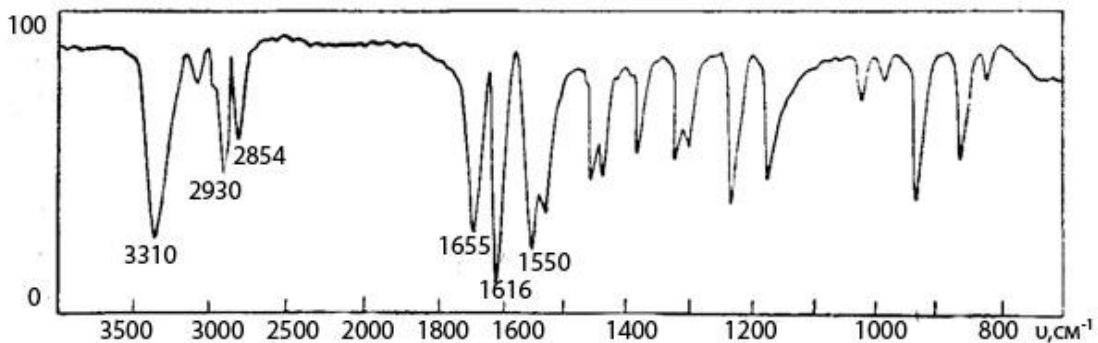
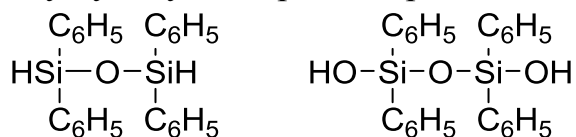


Рис. 92. ІЧ-спектр продукту взаємодії гексаметилендіаміну з метакриловою кислотою.

Задача 73.

Яку будову має кремнійорганічна сполука:



якщо її ІЧ-спектр наведено на рис. 93?

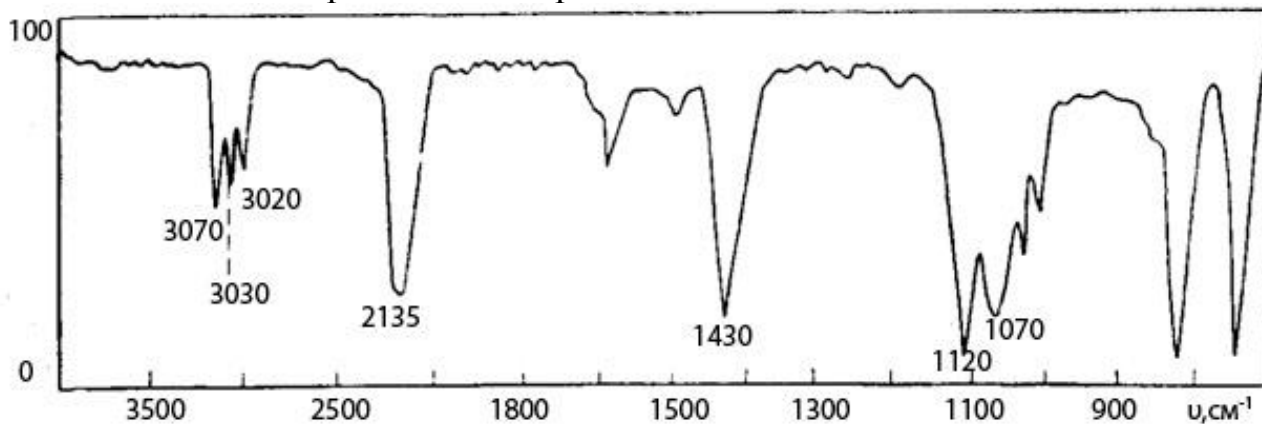


Рис. 93. ІЧ-спектр кремнійорганічної сполуки.

Задача 74.

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

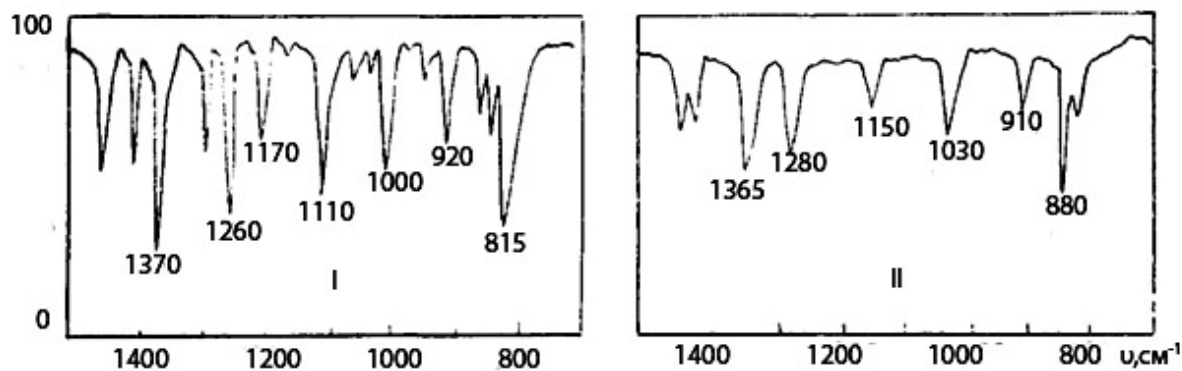
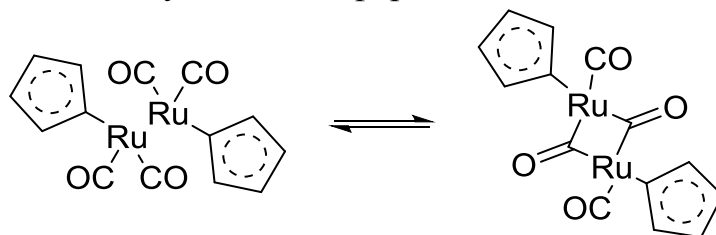


Рис. 94. ІЧ-спектри ізомерів ди-*трет*-бутилфероцену.

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?

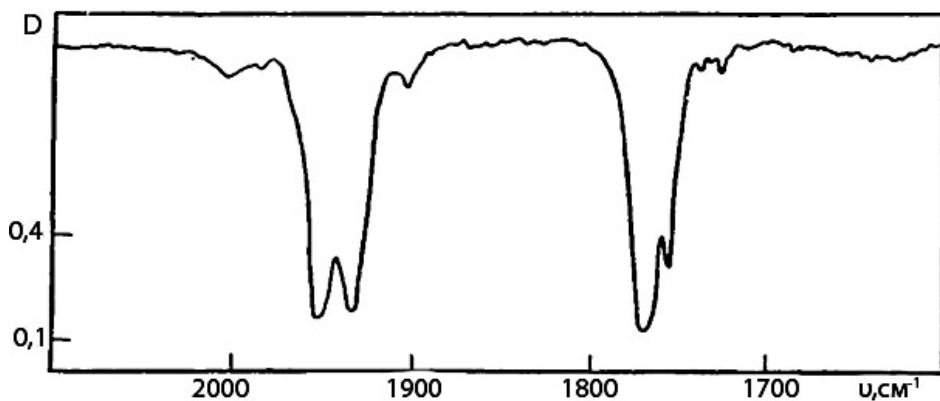


Рис. 95. ІЧ-спектр димеру циклопентадієнілрутенійдикарбонілу.

Задача 76.

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

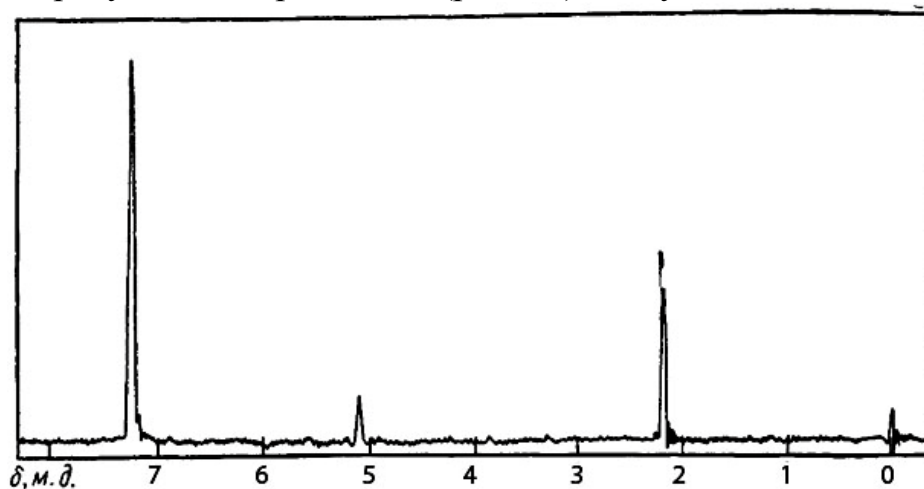


Рис. 96. Спектр ^1H ЯМР сполуки $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOCH}_3$.

Задача 77.

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

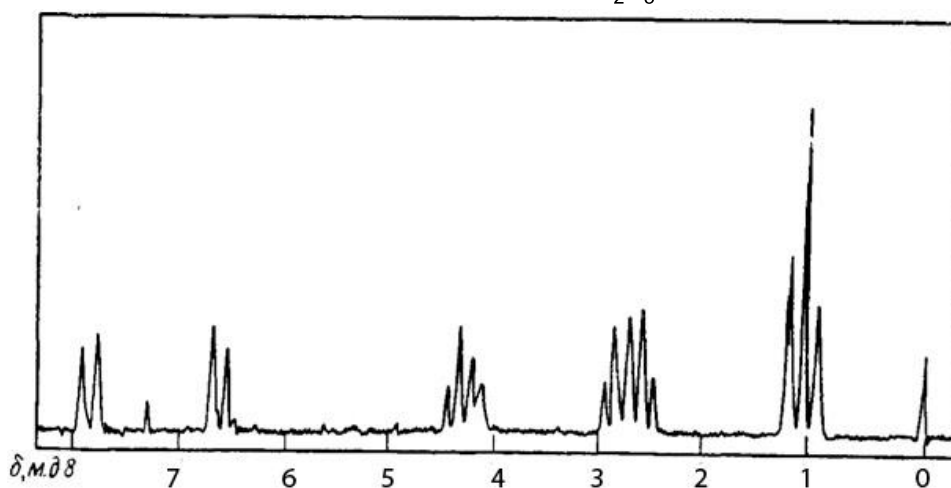
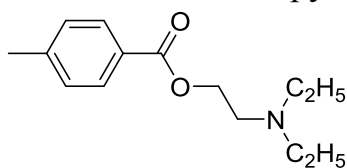


Рис. 97. Спектр ^1H ЯМР 2-(N,N-диетиламіно)етил 4-метилбензоату.

Задача 78.

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

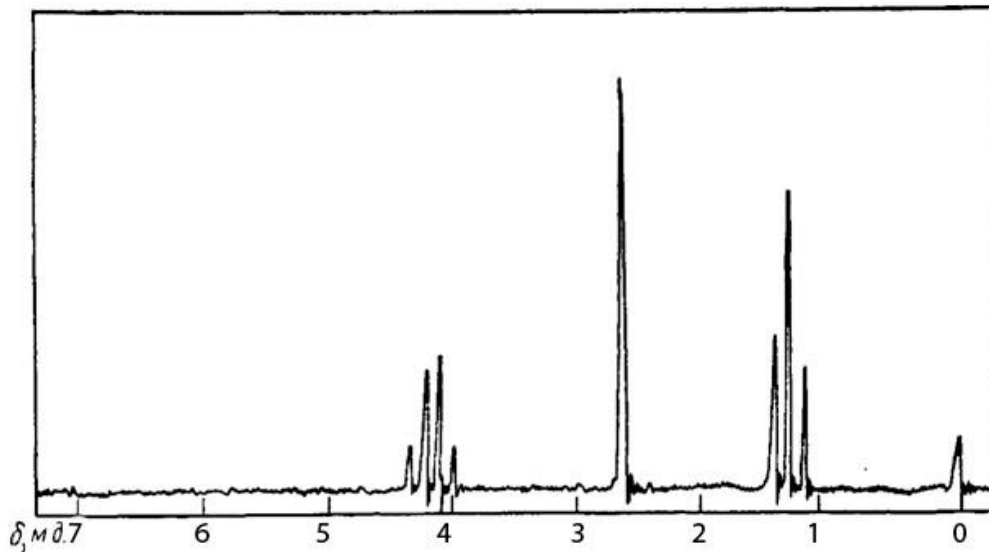


Рис. 98. Спектр ^1H ЯМР диетилового естера бурштинової кислоти.

Задача 79.

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

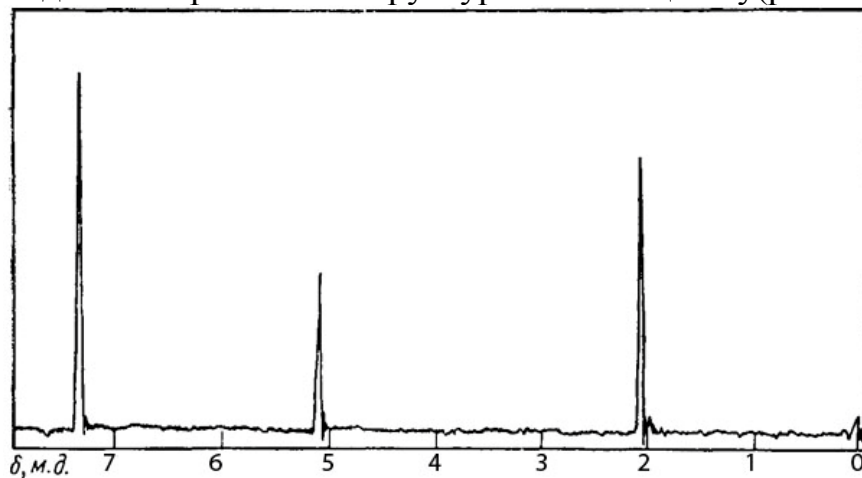


Рис. 99. Спектр ^1H ЯМР бензилацетату.

Задача 80.

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

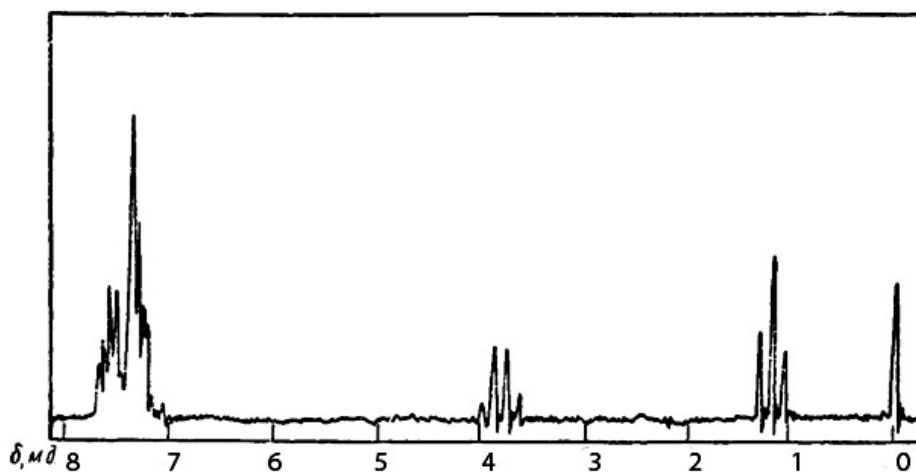


Рис. 100. Спектр ^1H ЯМР $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$.

Задача 81.

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

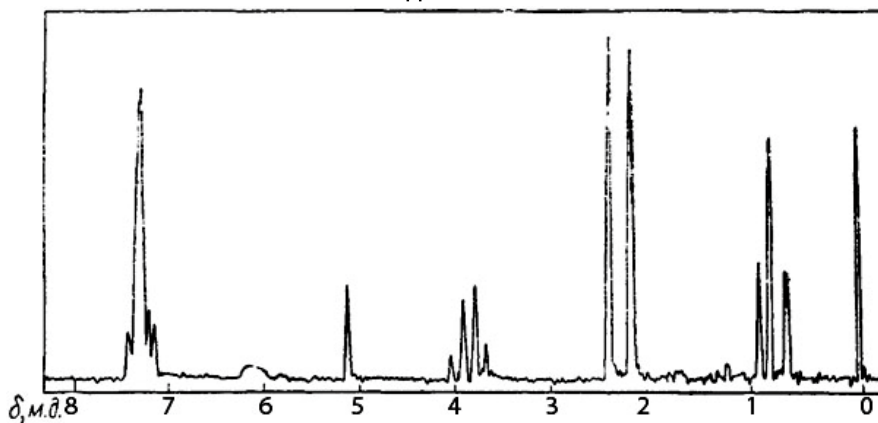
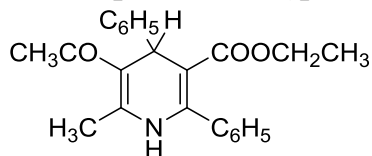


Рис. 101. Спектр ^1H ЯМР похідного 1,4-дигідропіридину.

Задача 82.

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

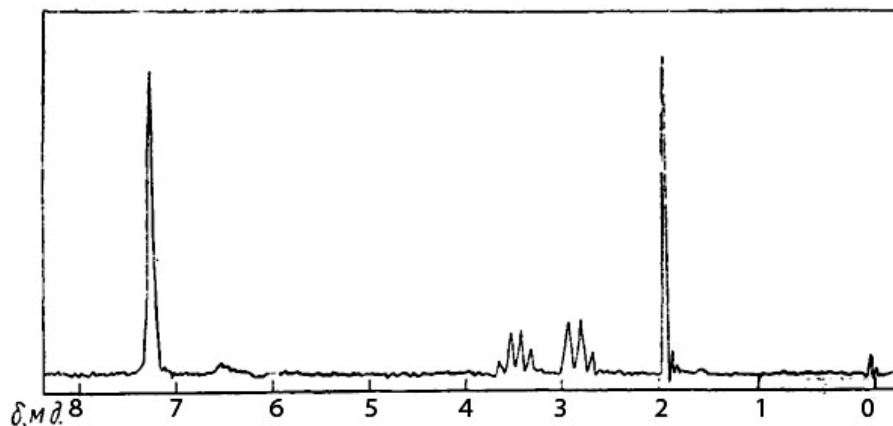


Рис. 102. Спектр ^1H ЯМР $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$.

Задача 83.

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

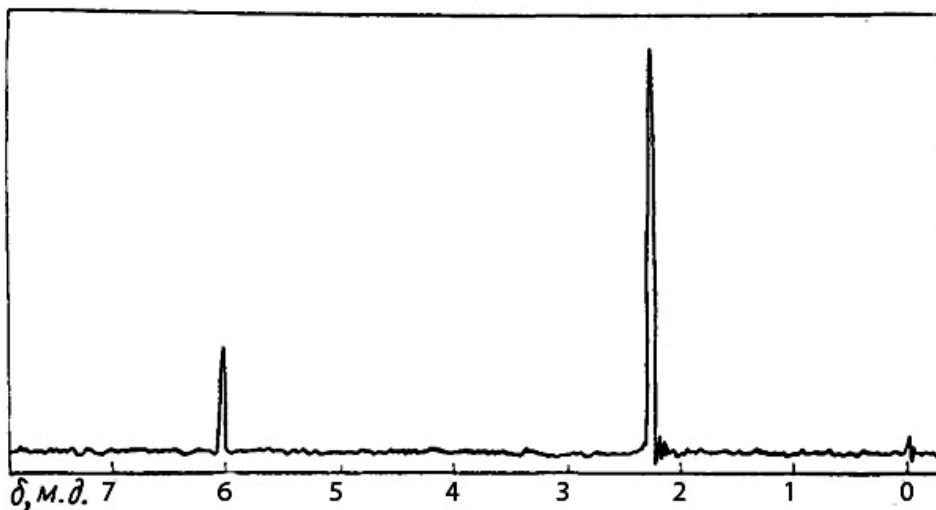
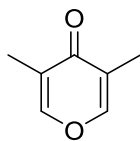


Рис. 103. Спектр ^1H ЯМР 2,5-диметил-1,4-дигідропіран-4-ону.

Задача 84.

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

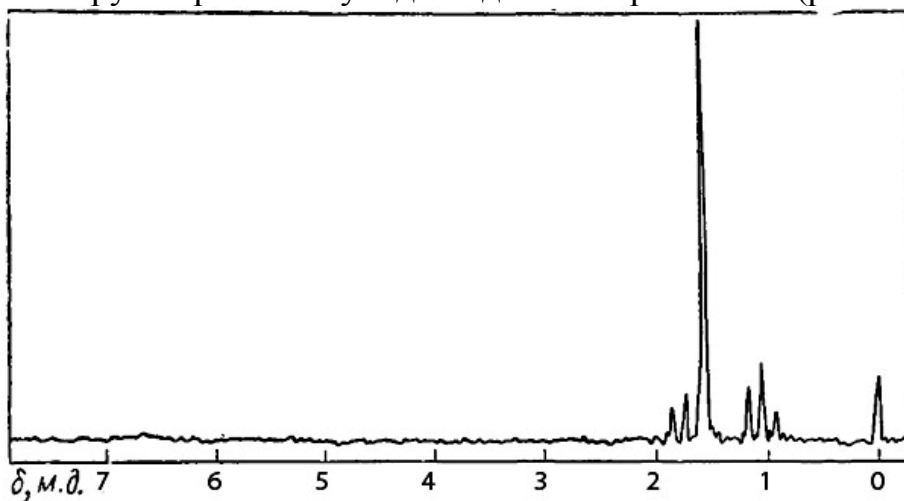


Рис. 104. Спектр ^1H ЯМР ізомеру хлоропентану.

Задача 85.

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

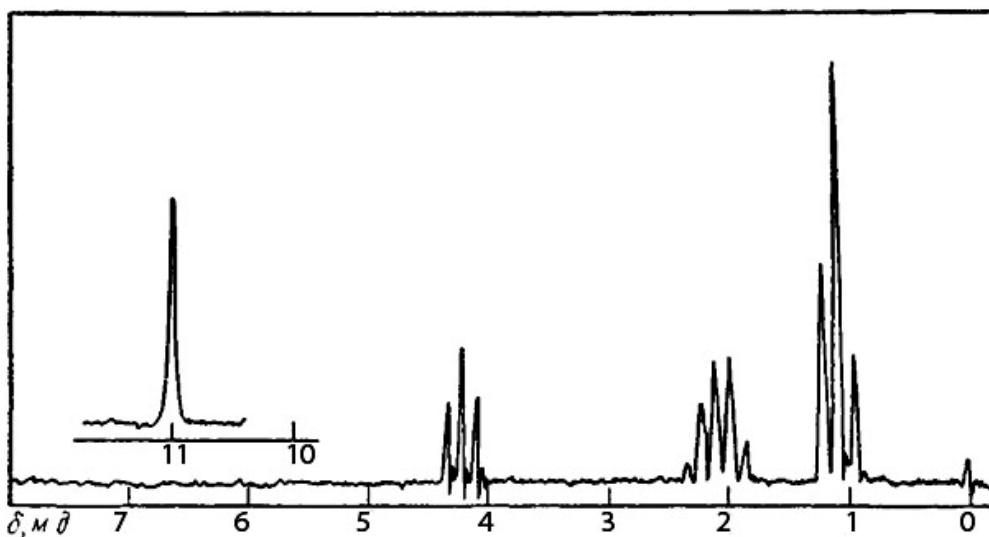


Рис. 105. Спектр ^1H ЯМР кислоти $\text{C}_3\text{H}_6\text{BrCOOH}$.

Задача 86.

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

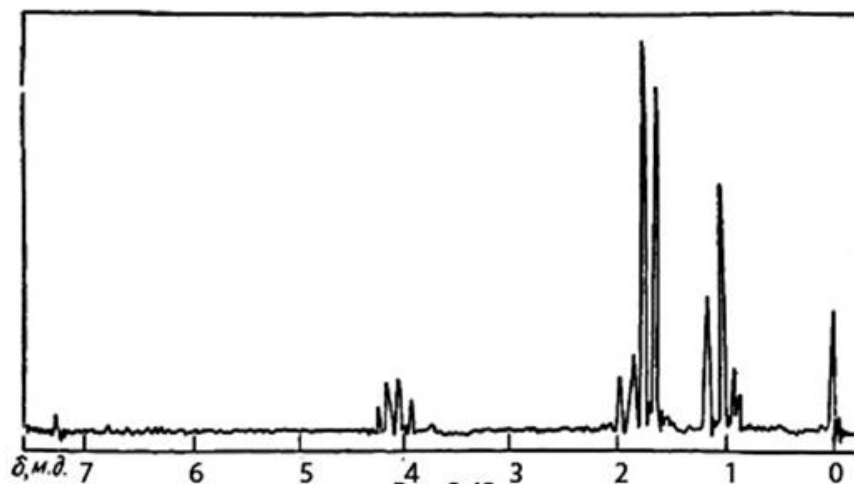


Рис. 106. Спектр ^1H ЯМР ізомеру бромобутану.

Задача 87.

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

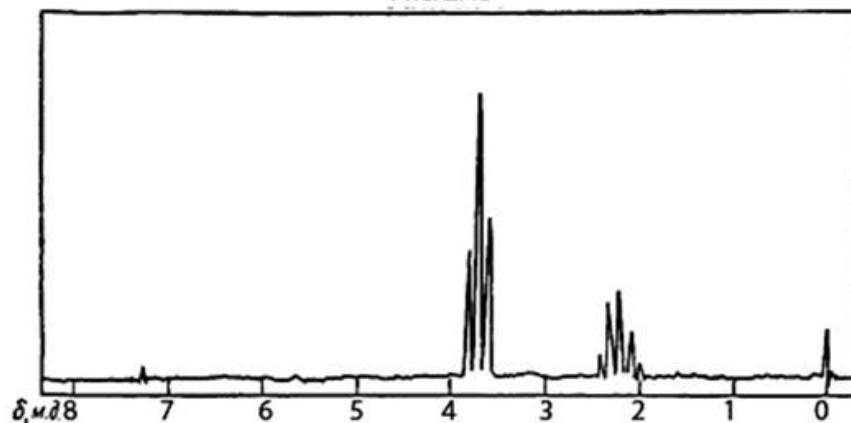


Рис. 107. Спектр ^1H ЯМР ізомеру дихлоропропану.

Задача 88.

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

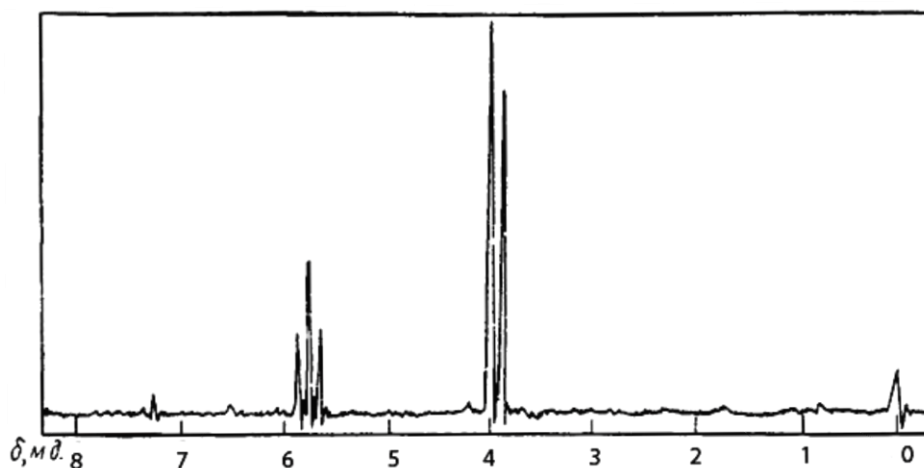


Рис. 108. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$.

Задача 89.

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

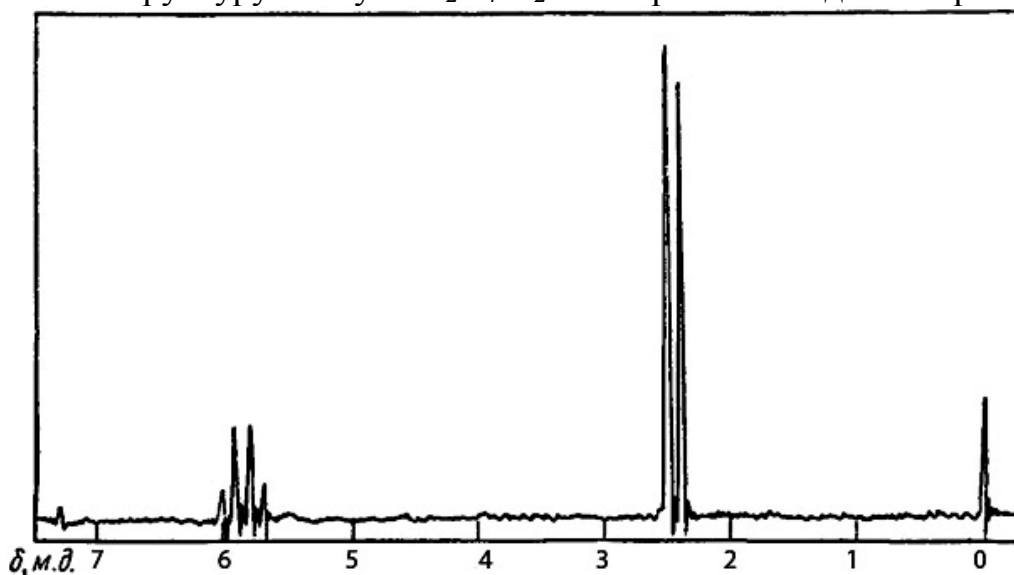


Рис. 109. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$.

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 $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$.

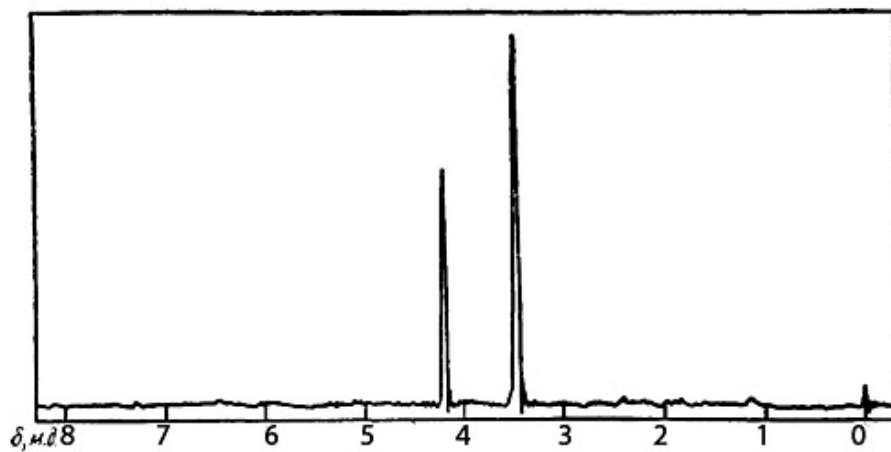


Рис. 110. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_5\text{ON}$.

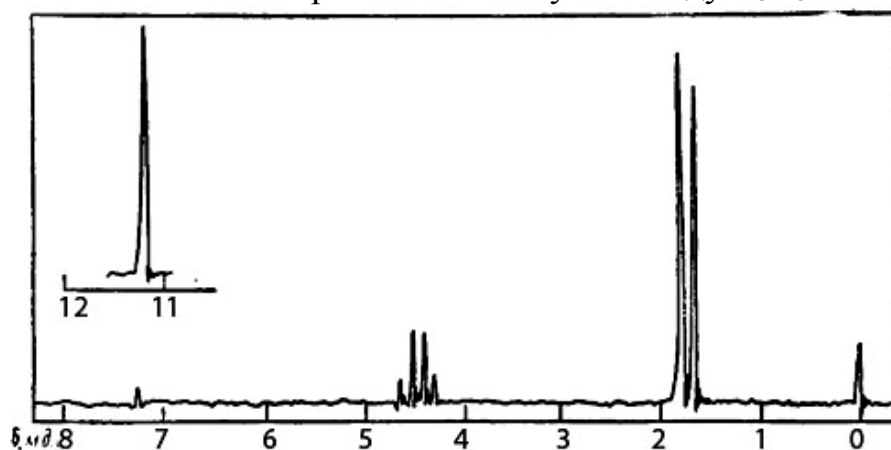


Рис. 111. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$.

Задача 92.

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

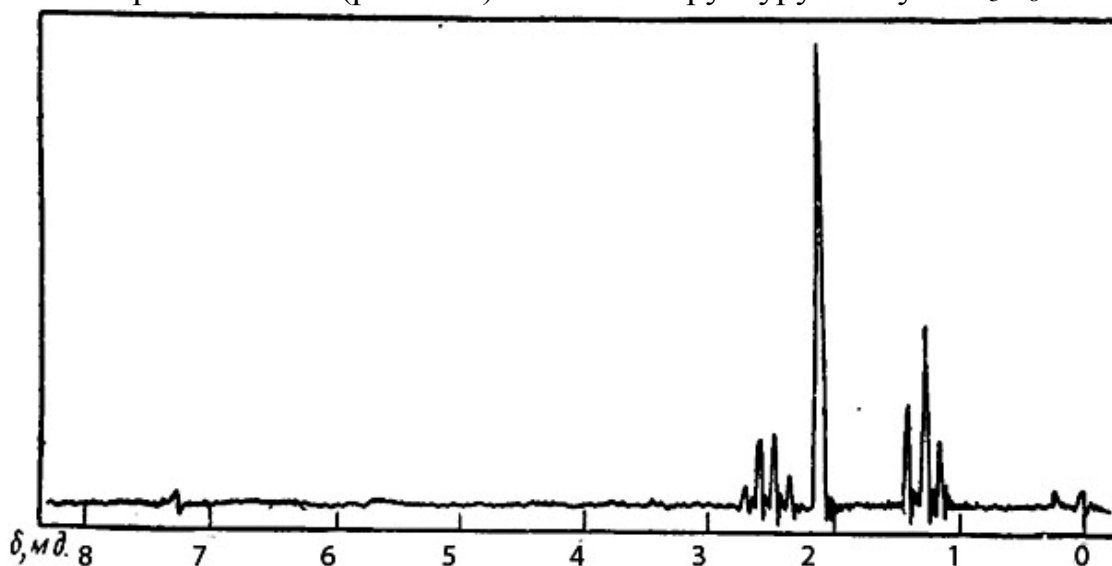


Рис. 112. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_8\text{S}$.

Задача 93.

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

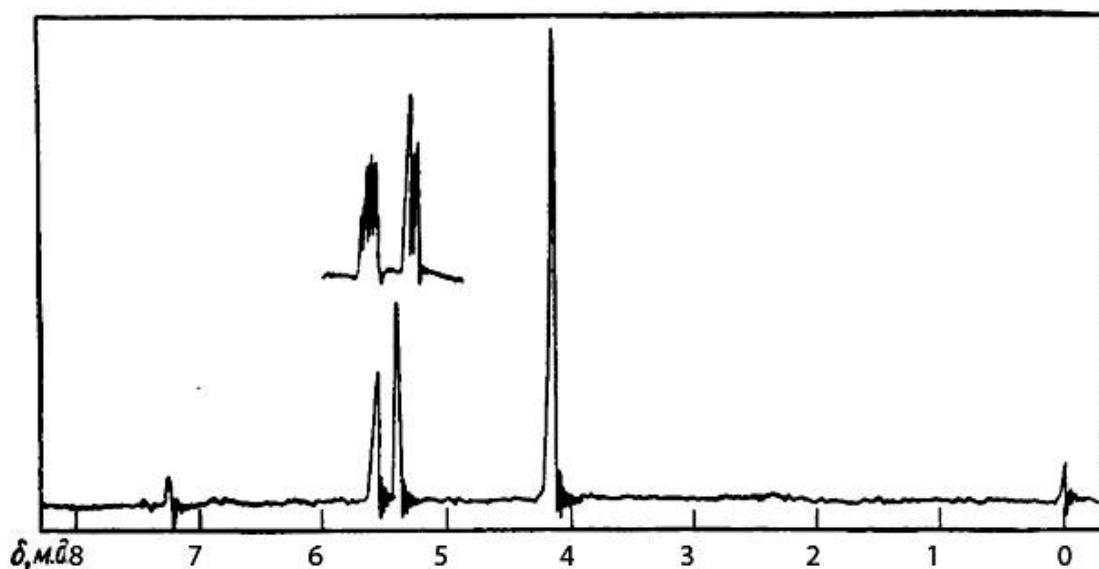


Рис. 113. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$.

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 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$.

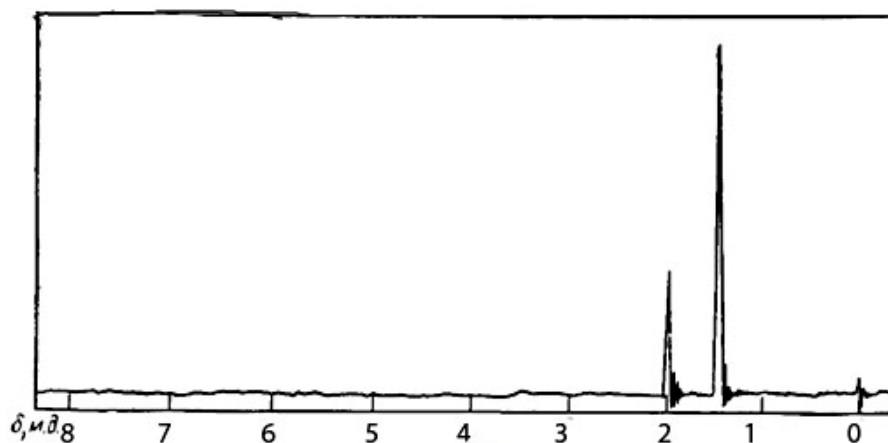


Рис. 114. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

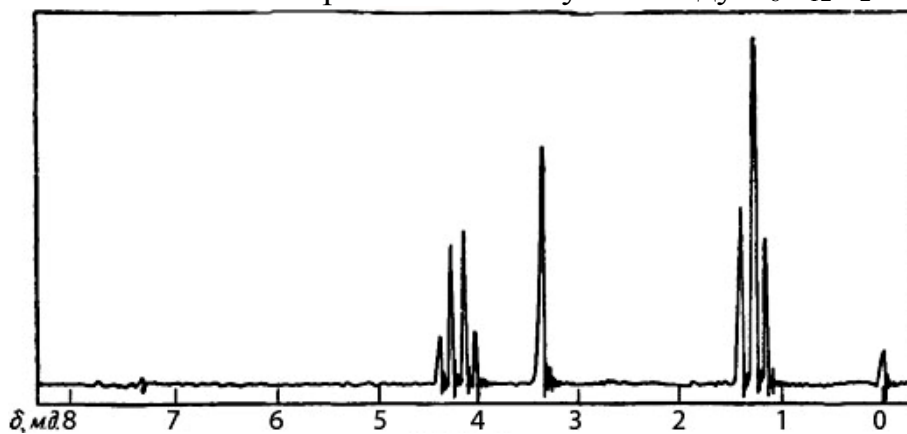


Рис. 115. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$.

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 $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.

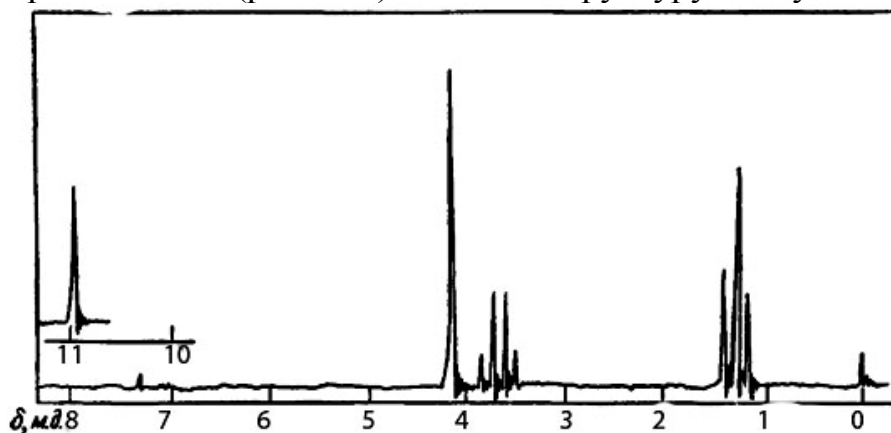


Рис. 116. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$.

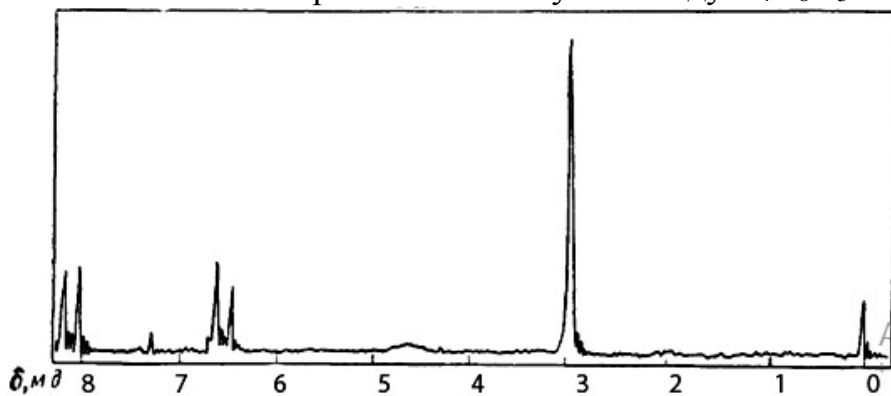


Рис. 117. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.

Задача 98.

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

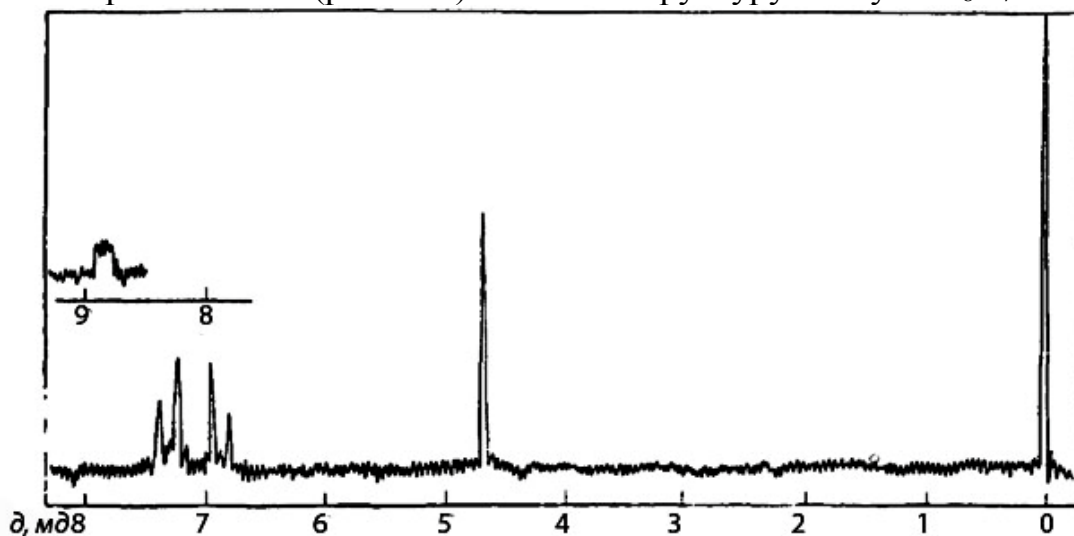


Рис. 118. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}_3$.

Задача 99.

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

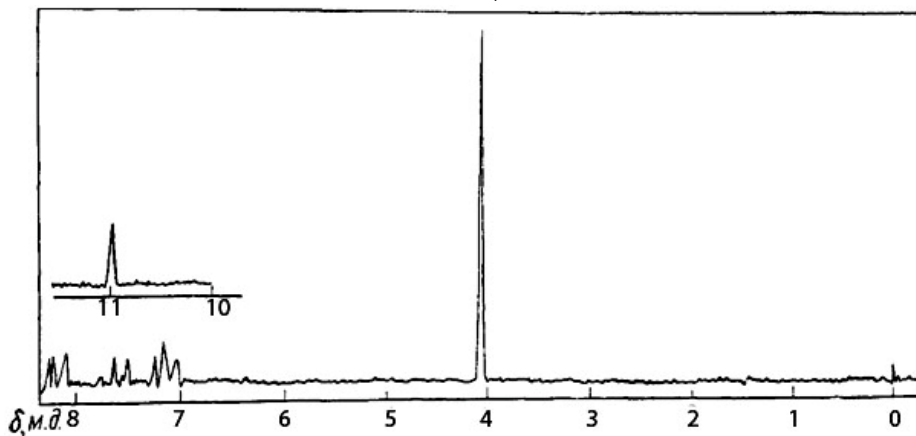
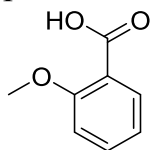


Рис. 119. Спектр ^1H ЯМР 2-метоксибензойної кислоти.

Задача 100.

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

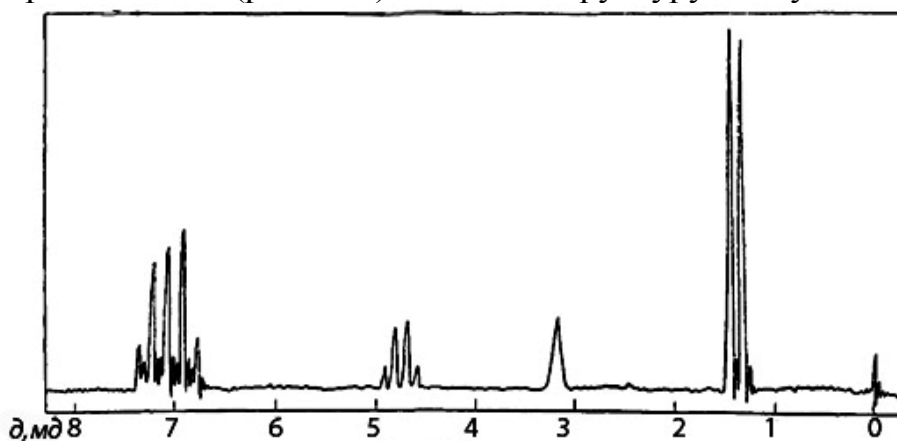


Рис. 120. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_9\text{FO}$.

Задача 101.

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

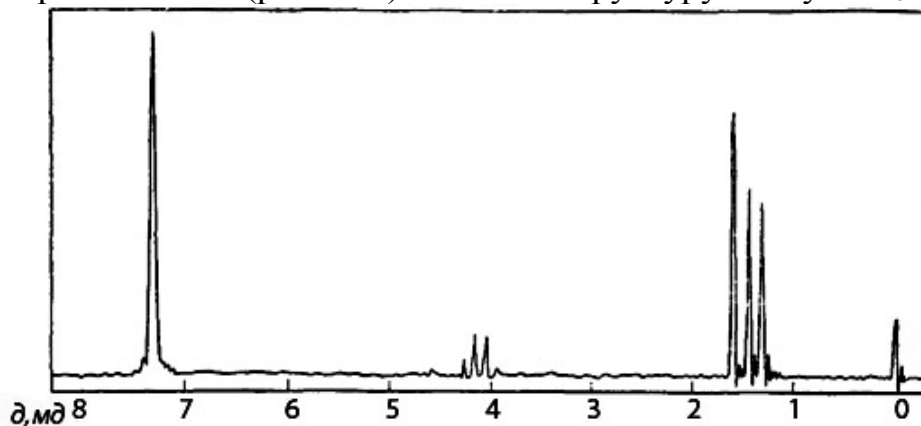


Рис. 121. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$.

Задача 102.

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

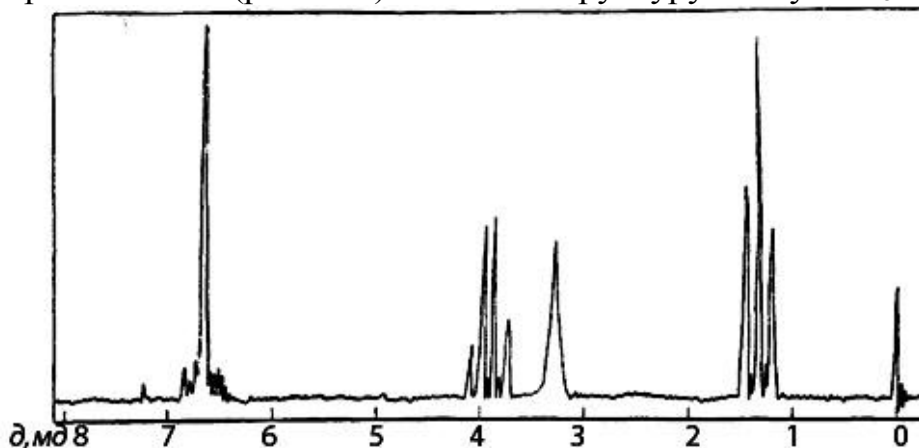


Рис. 122. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$.

Задача 103.

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

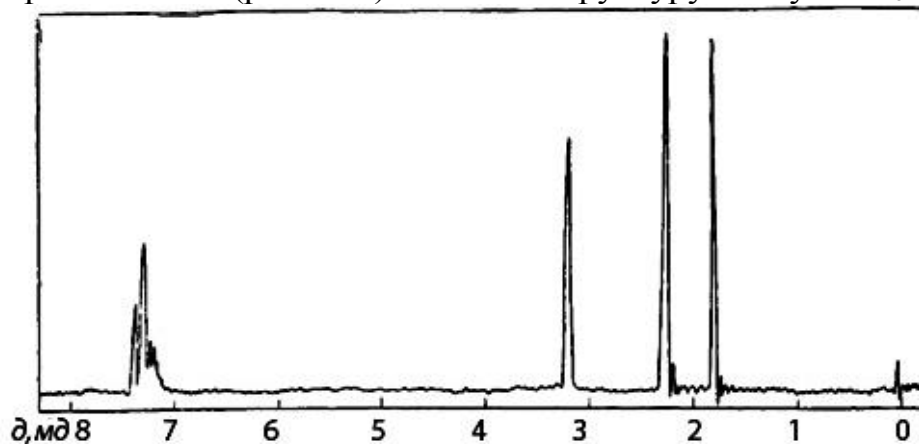


Рис. 123. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$.

Задача 104.

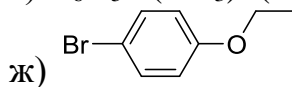
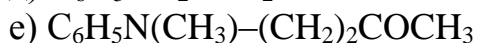
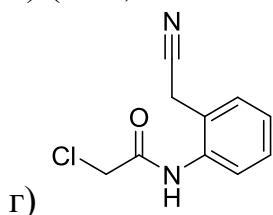
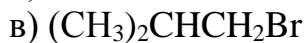
За спектром ^1H ЯМР (рис. 124) визначте структуру сполуки $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$.



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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{COCH}_3$?

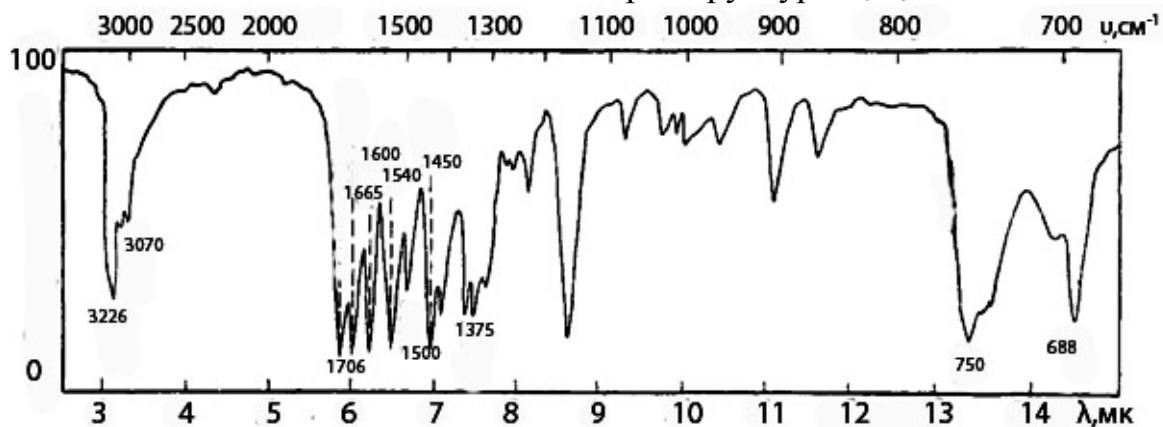


Рис. 125. ІЧ-спектр сполуки $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{COCH}_3$.

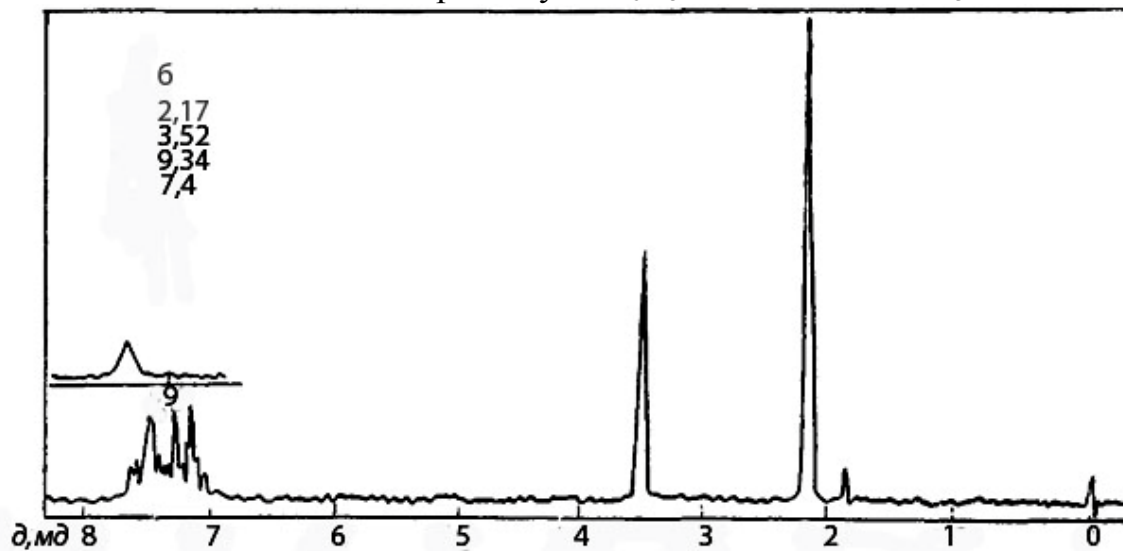


Рис. 126. Спектр ^1H ЯМР сполуки $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_2\text{COCH}_3$.

Задача 107.

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

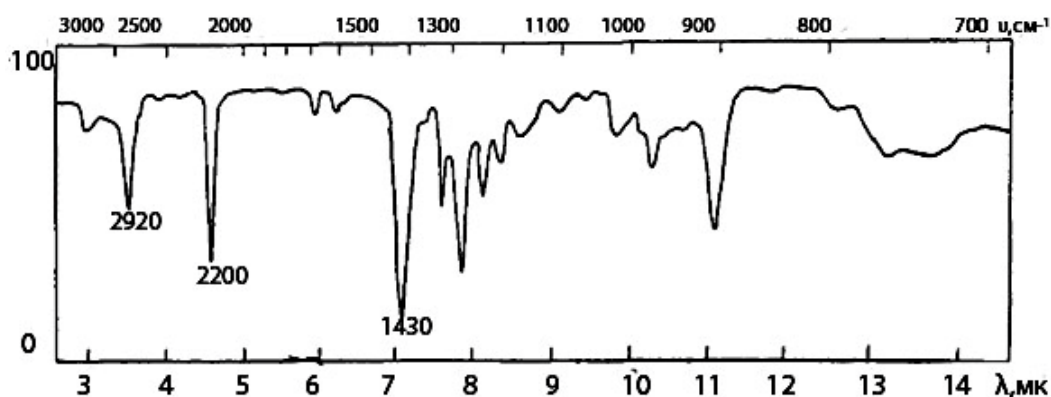


Рис. 127. ІЧ-спектр сполуки $(\text{CNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$.

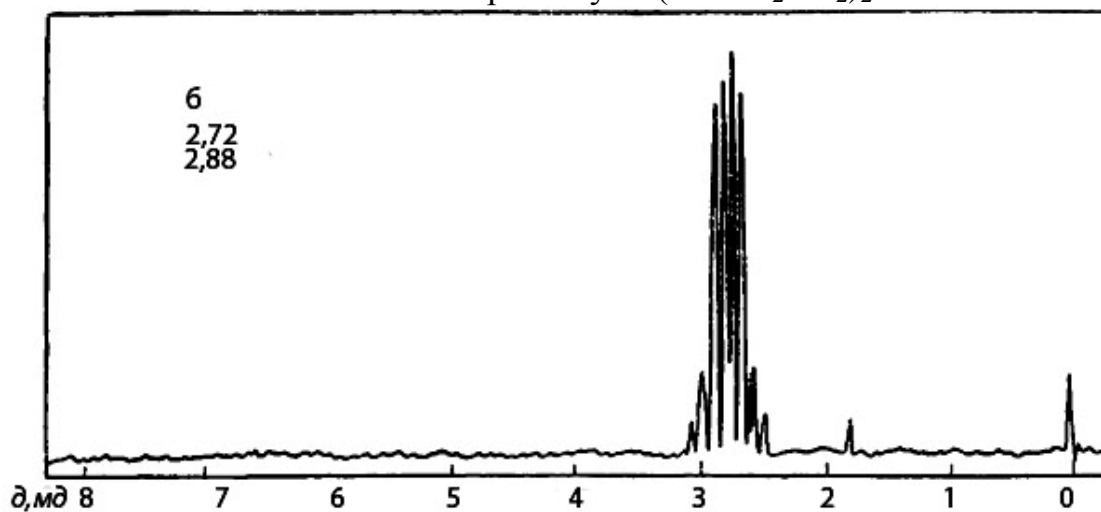


Рис. 128. Спектр ^1H ЯМР сполуки $(\text{CNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$.

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.

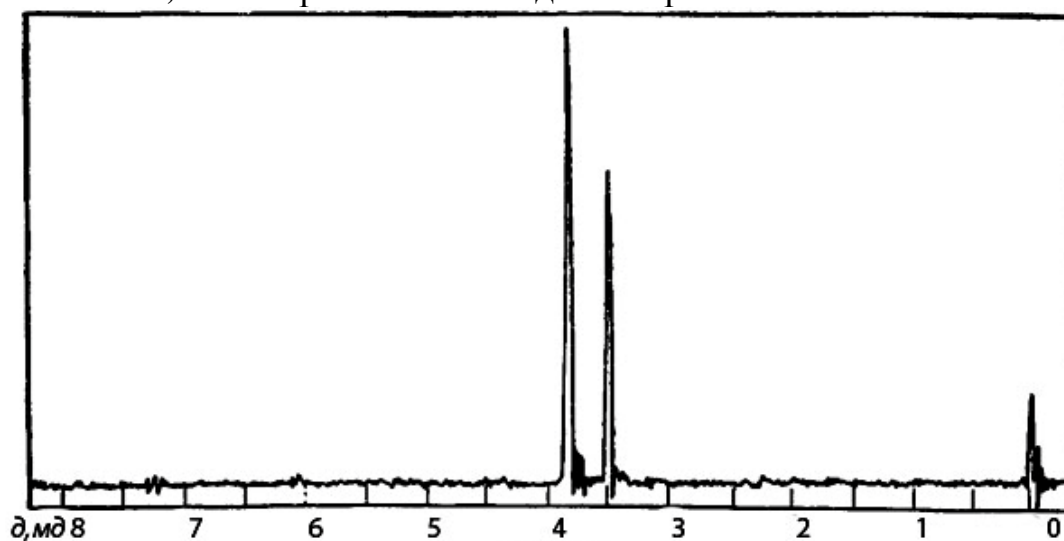


Рис. 129. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}_2$.

Задача 109.

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

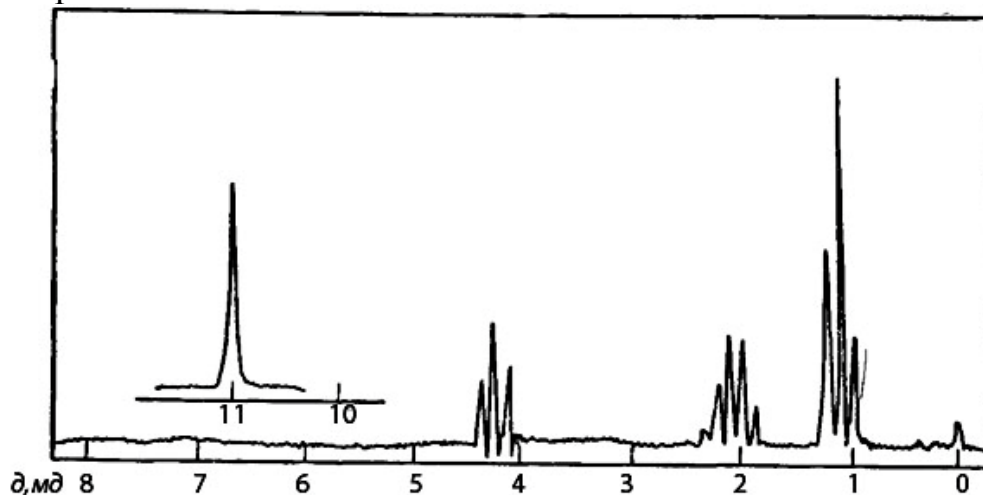


Рис. 130. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_4H_7BrO_2$.

Задача 110.

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

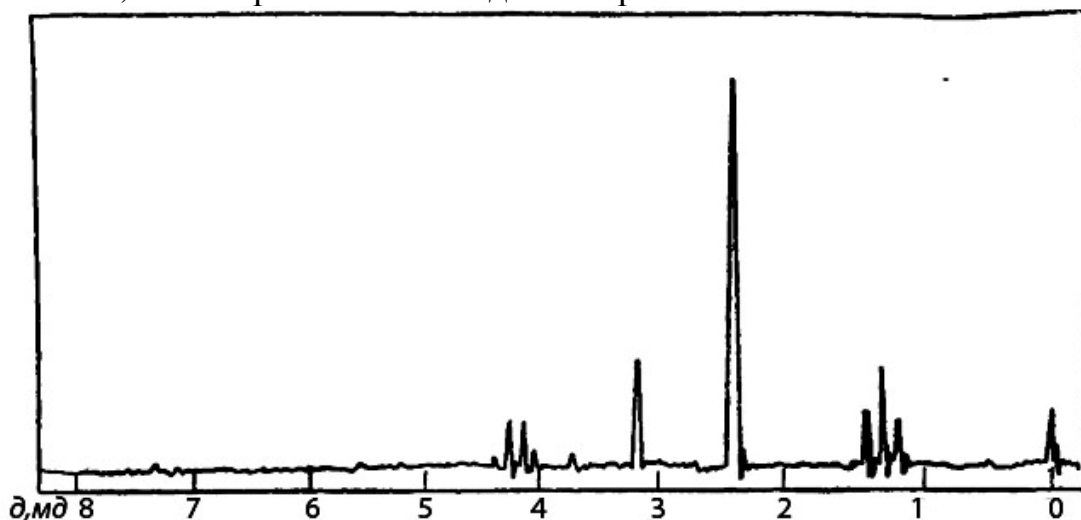
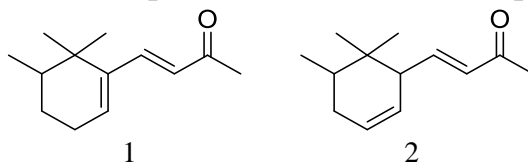


Рис. 131. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_6H_{13}NO_2$.

Задача 111.

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



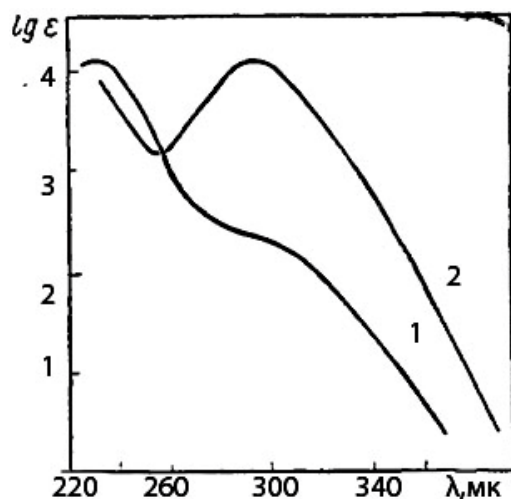


Рис. 132. УФ-спектр α -ірону (1) та β -ірону (2).

Задача 112.

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

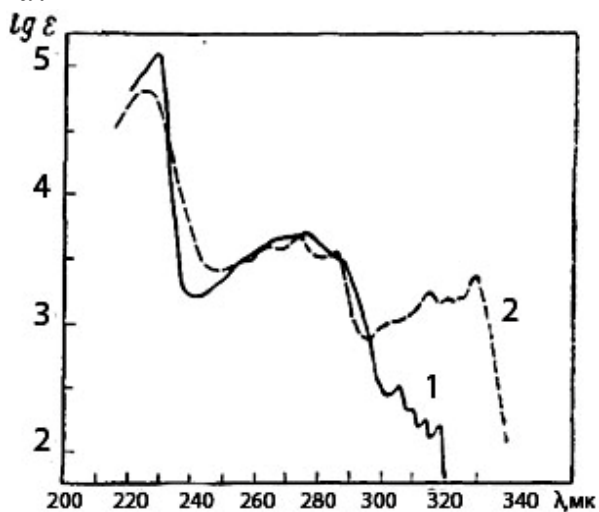
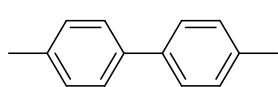


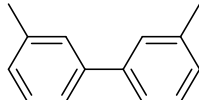
Рис. 133. УФ-спектри β -нафтолу и 2-нафтїлкарбінолу.

Задача 113.

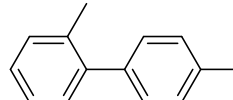
Поясніть відмінність в спектрах (рис. 134) диметилдифенїлів:



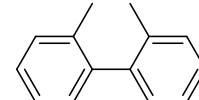
1



2



3



4

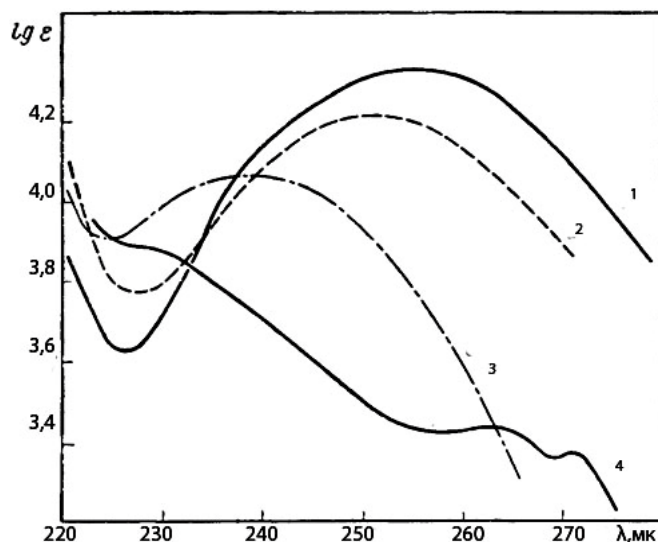


Рис. 134. УФ-спектри ізомерних диметилдифенілів.

Задача 114.

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

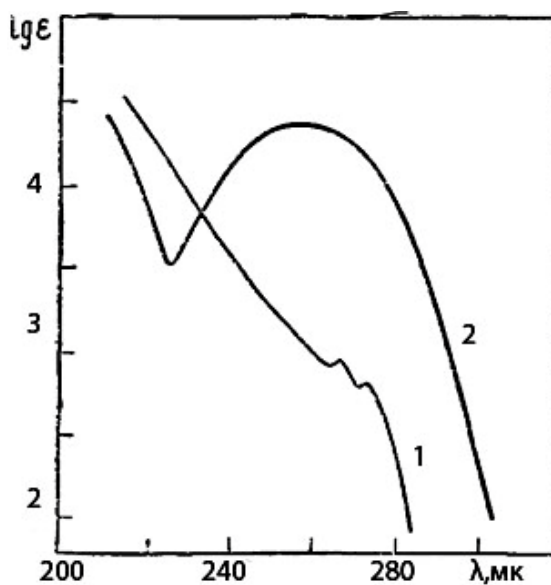


Рис. 135. УФ-спектри ізомерних 2,2'-дихлородифенілу та 1,4'-дихлородифенілу.

Задача 115.

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

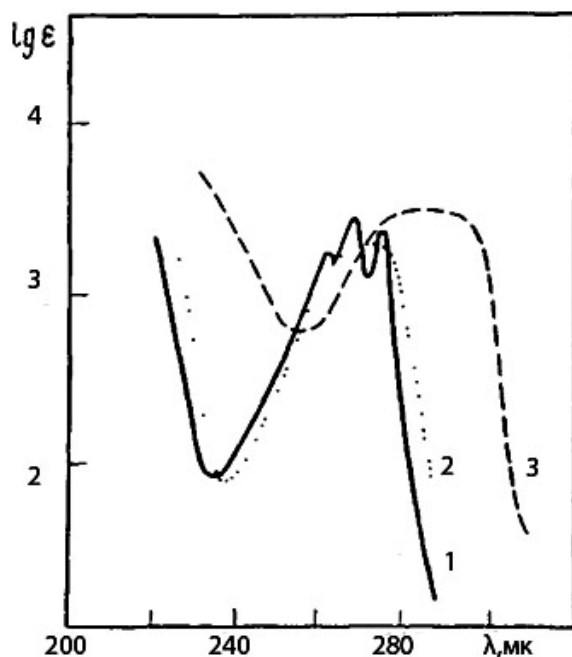


Рис. 136. УФ-спектри фенолу в розчині гексану, спирту та лугу.

Задача 116.

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

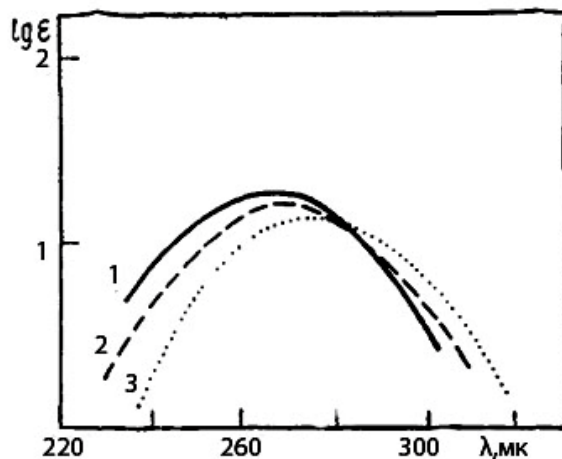


Рис. 137. УФ-спектри ацетону в розчині гексану, етанолу та воді.

Задача 117.

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

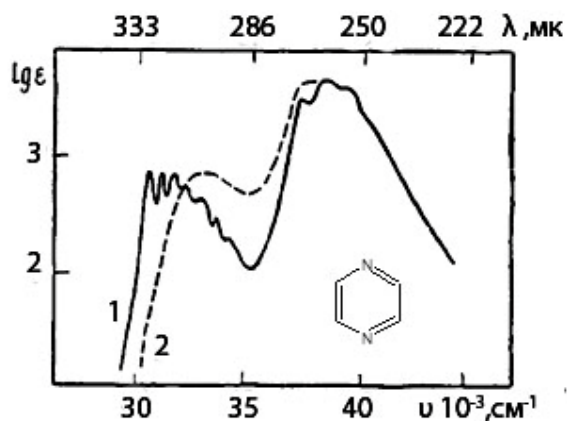


Рис. 138. УФ-спектри піразину в розчині циклогексану та воді.

Задача 118.

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

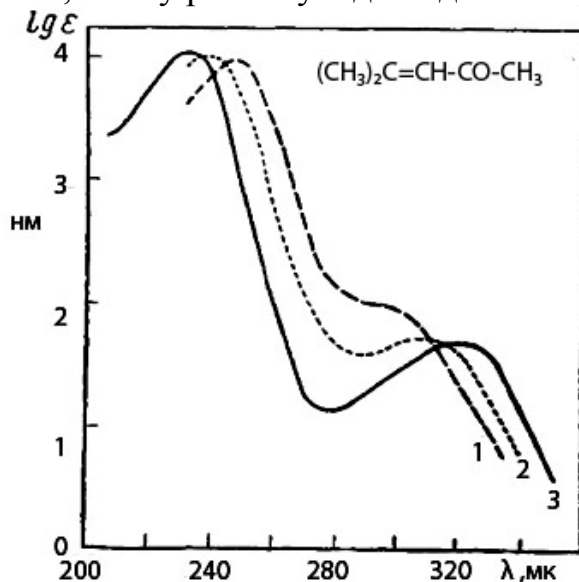


Рис. 139. УФ-спектри окису мезитилу в розчині гексану, етанолу та воді.

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.

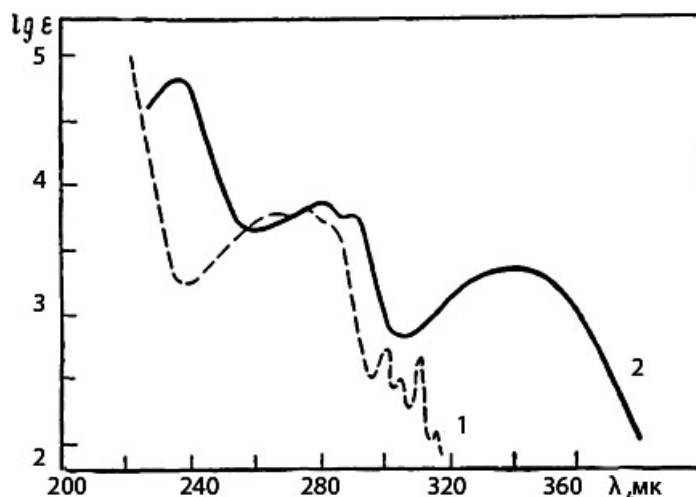


Рис. 140. УФ-спектри α -нафтіламіну в розчині етанолу та в кислому водно-спиртовому розчині.

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.

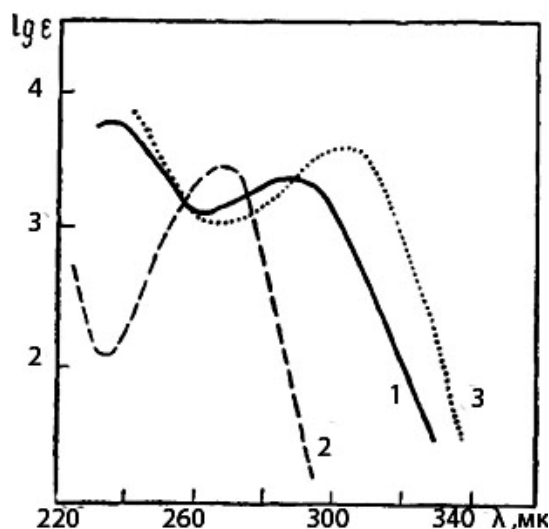


Рис. 141. УФ-спектри о-амінофенолу в розчині етанолу, кислому та лужному водному розчині.

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?

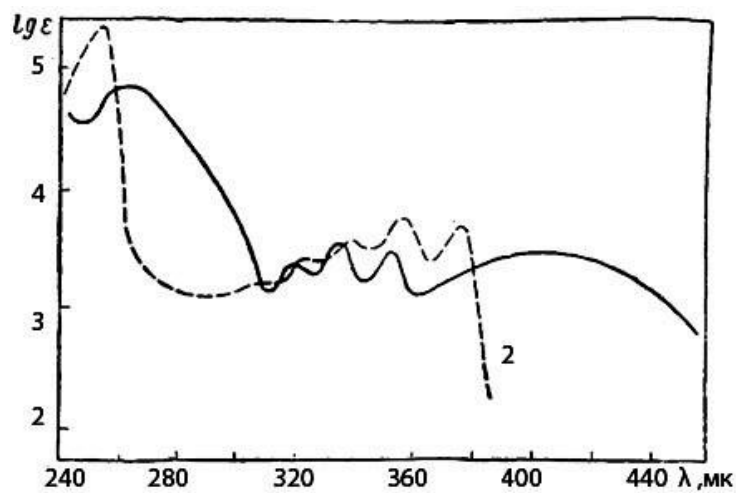


Рис. 142. УФ-спектри 2-аміноантрацену.

Задача 122.

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

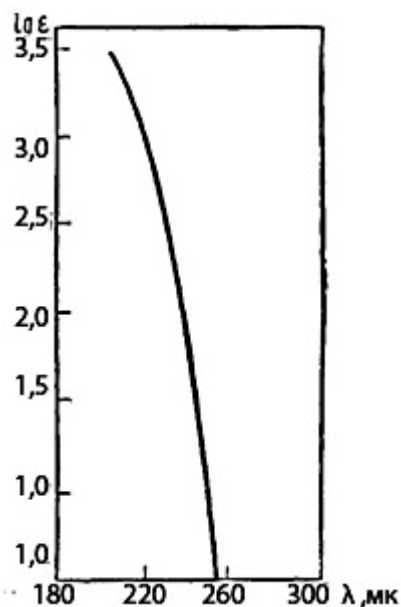


Рис. 143. УФ-спектр вінілацетату $\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3$.

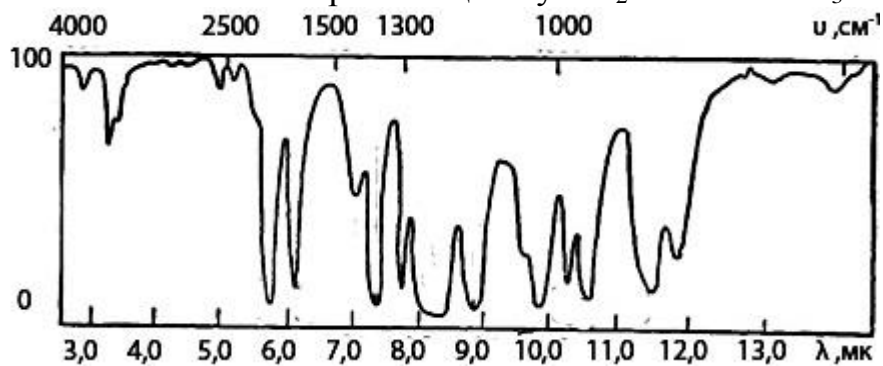


Рис. 144. ІЧ-спектр вінілацетату $\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3$.

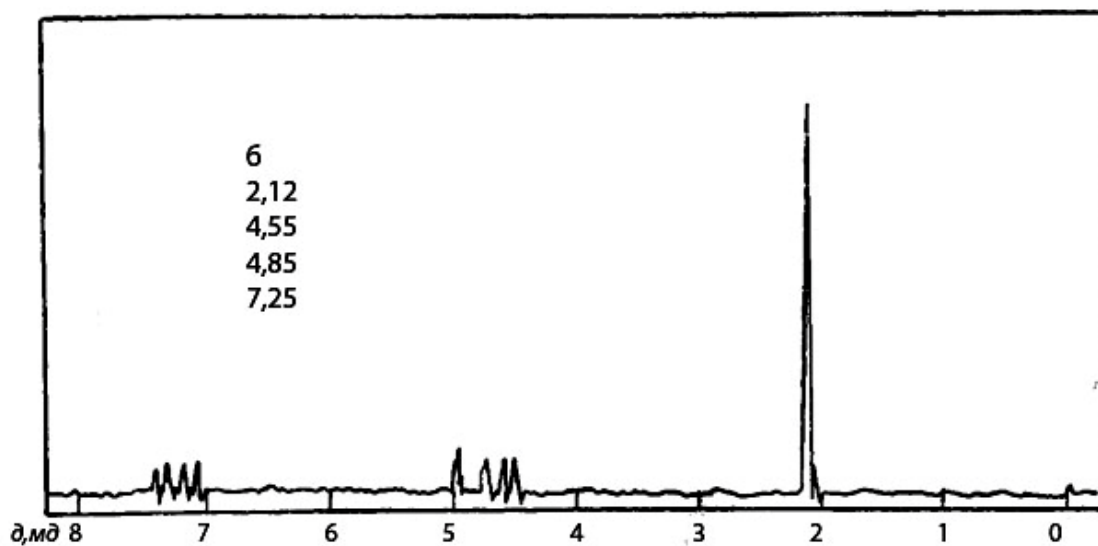


Рис. 145. Спектр ^1H ЯМР вінілацетату $\text{CH}_2=\text{CHOOCCH}_3$.

Задача 123.

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

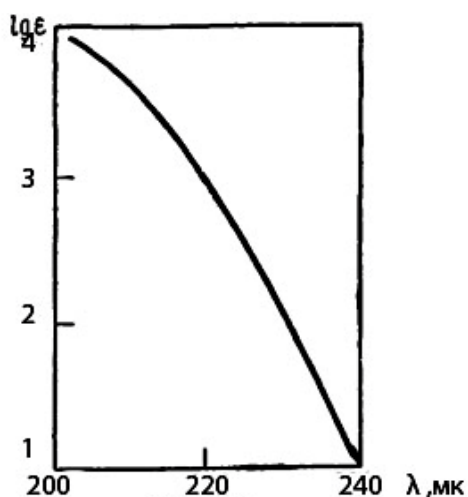


Рис. 146. УФ-спектр N,N-диметилацетаміду.

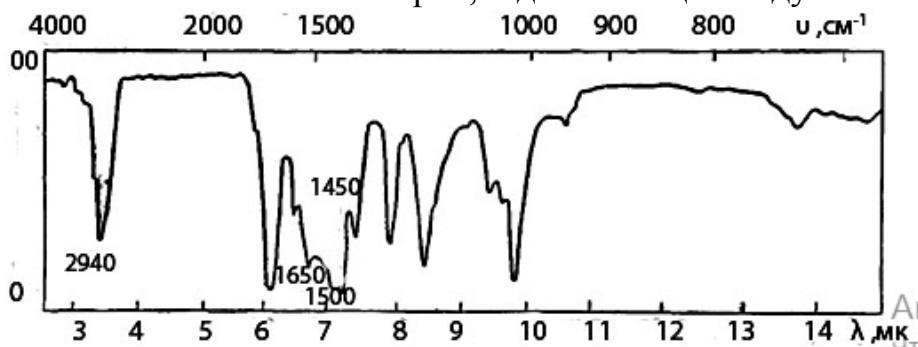


Рис. 147. ІЧ-спектр N,N-диметилацетаміду.

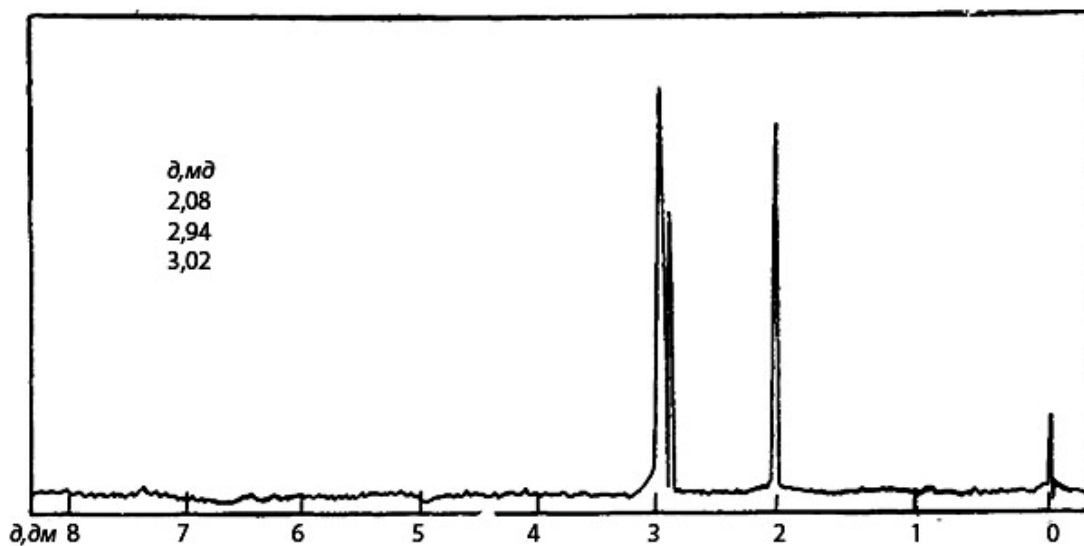


Рис. 148. Спектр ^1H ЯМР N,N-диметилацетаміду.

Задача 124.

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

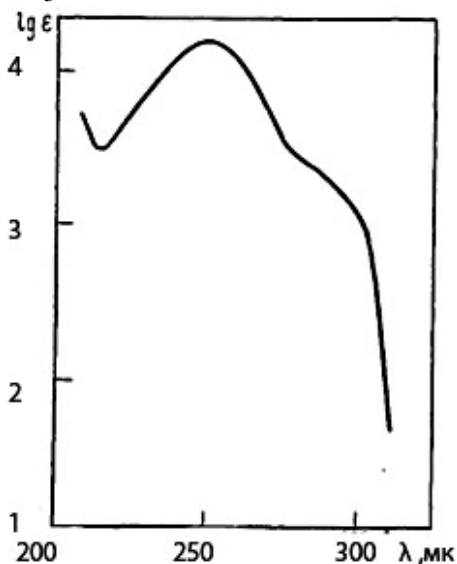


Рис. 149. УФ-спектр фенацетину.

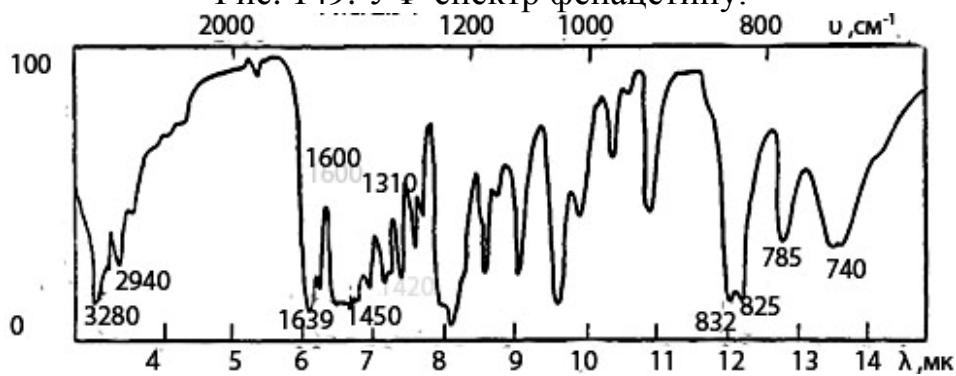


Рис. 150. ІЧ-спектр фенацетину.

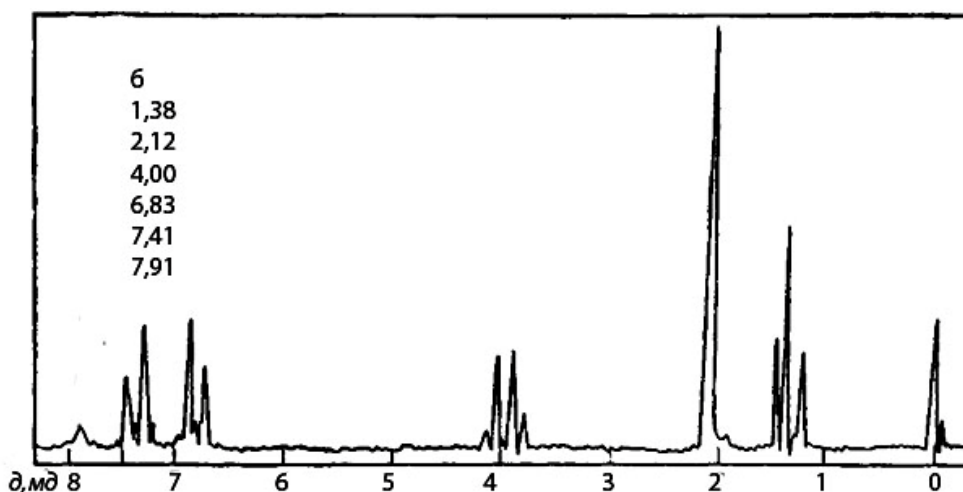


Рис. 151. Спектр ^1H ЯМР фенацетину.

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.

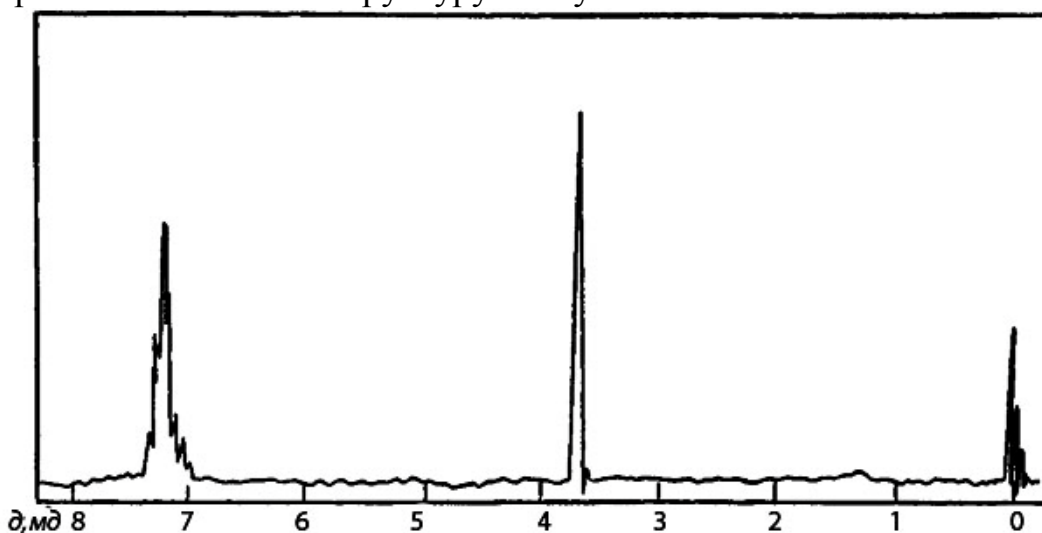


Рис. 152. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$.

Задача 126.

Розчин діізоамілдисульфїду $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{S}]_2$ 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.

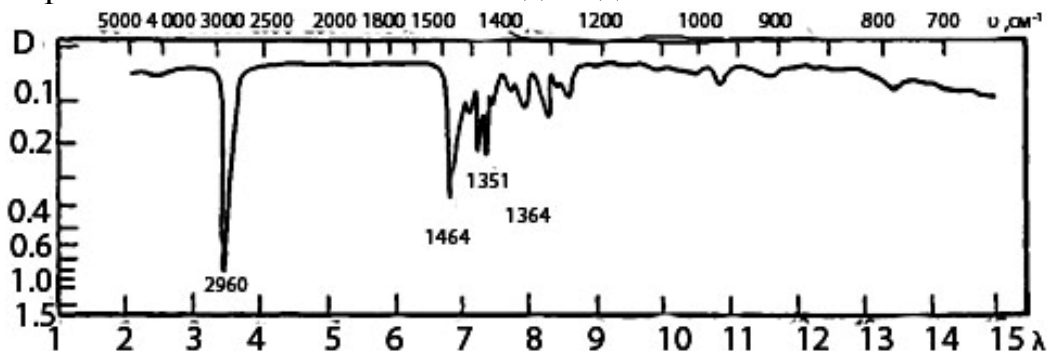


Рис. 153. ІЧ-спектр діізоамілдисульфїду.

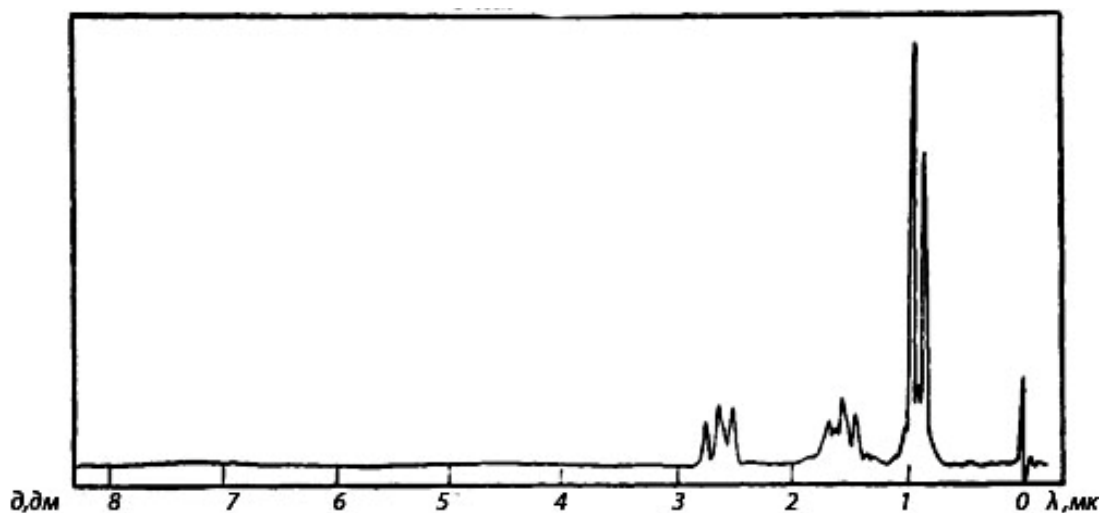


Рис. 154. Спектр ^1H ЯМР дізоамілдисульфїду.

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.

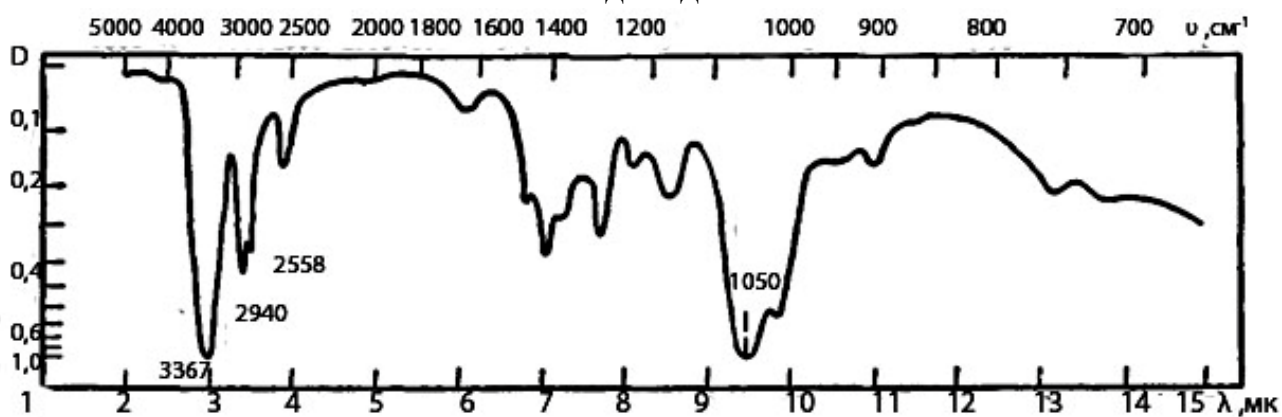


Рис. 155. ІЧ-спектр 2-меркаптоетанолу $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$.

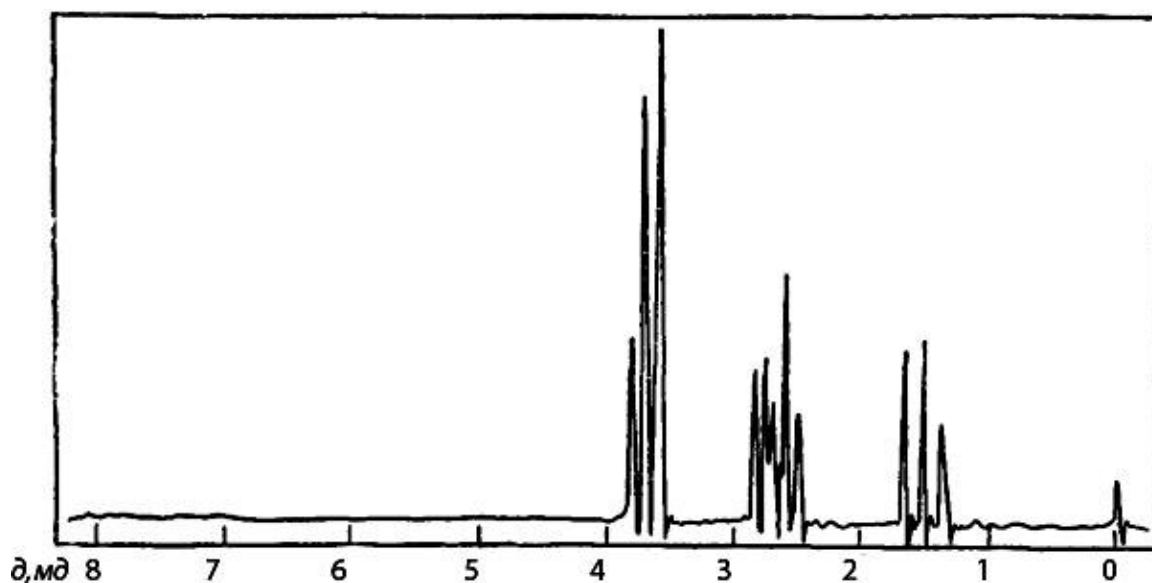


Рис. 156. Спектр ^1H ЯМР 2-меркаптоетанолу $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$.

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 ($\lg \epsilon = 1,5$).

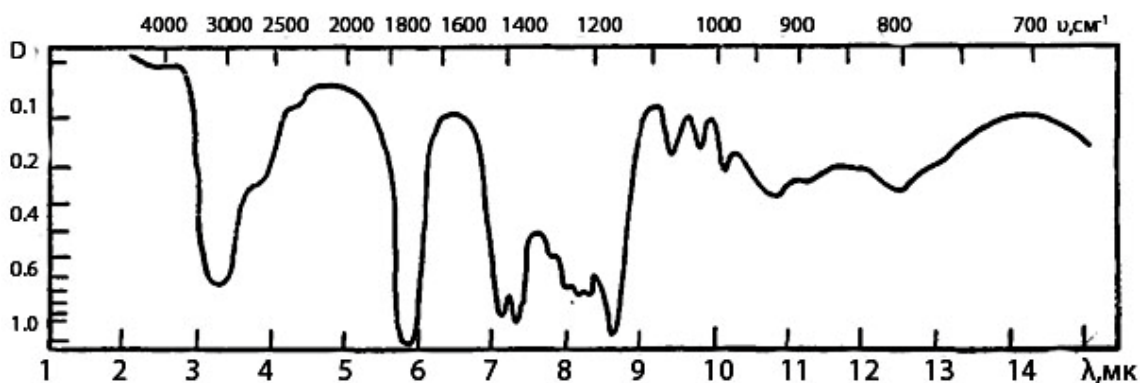


Рис. 157. ІЧ-спектр левулінової кислоти.

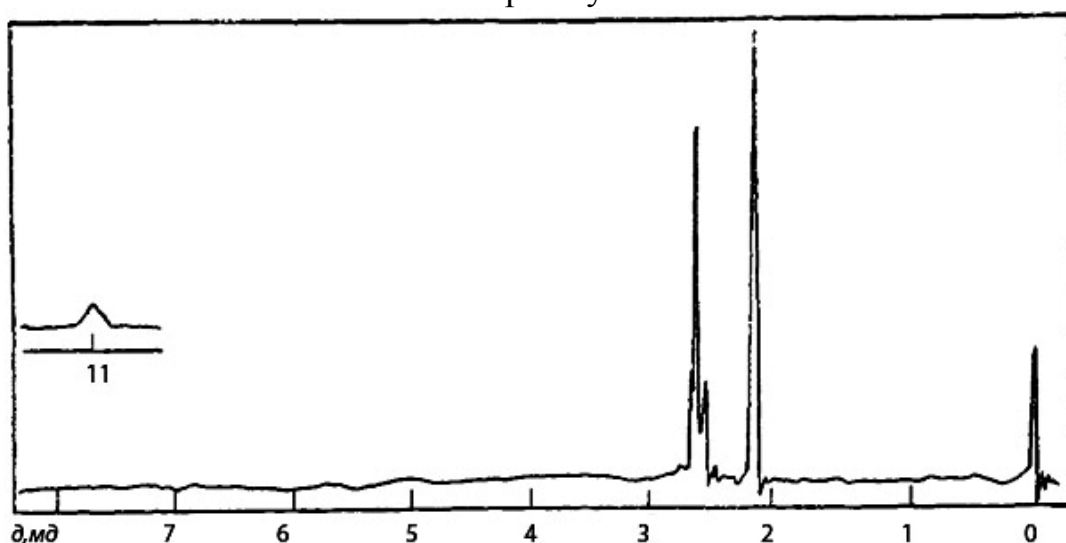


Рис. 158. Спектр ¹H ЯМР левулінової кислоти.

Задача 129.

В УФ-спектрі гептанового альдегіду $C_6H_{13}CHO$ 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.

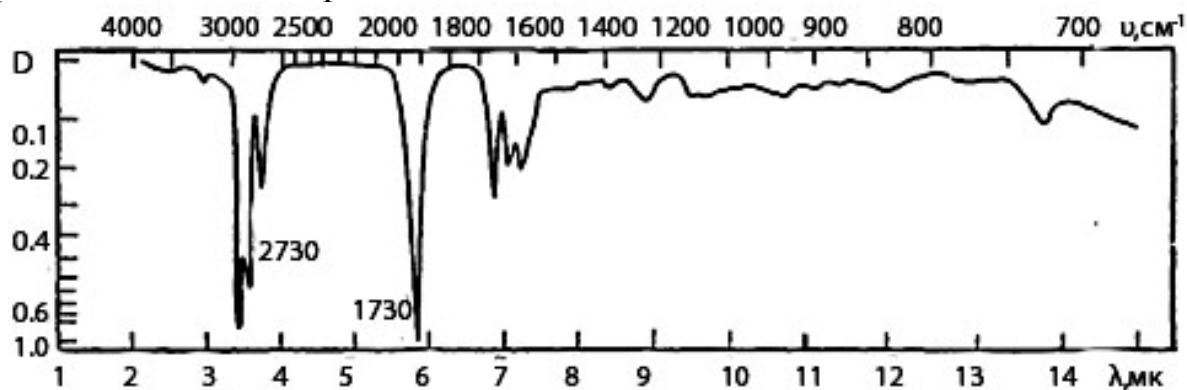


Рис. 159. ІЧ-спектр гептанового альдегіду.

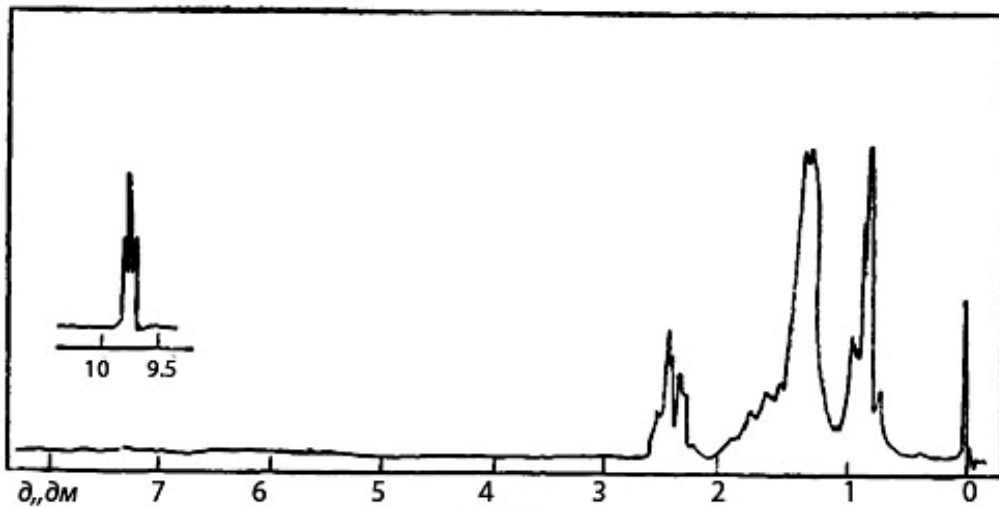


Рис. 160. Спектр ^1H ЯМР гептанового альдегіду.

Задача 130.

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

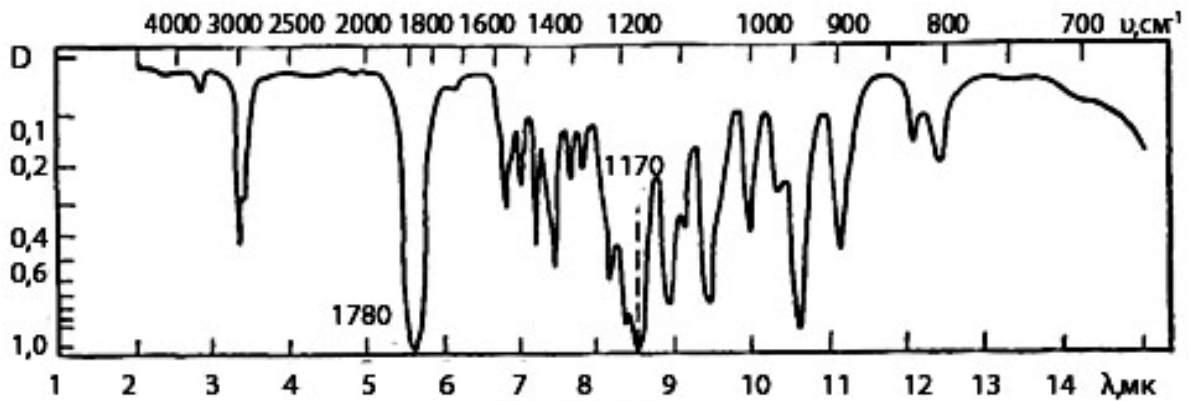


Рис. 161. ІЧ-спектр γ -валеролактону.

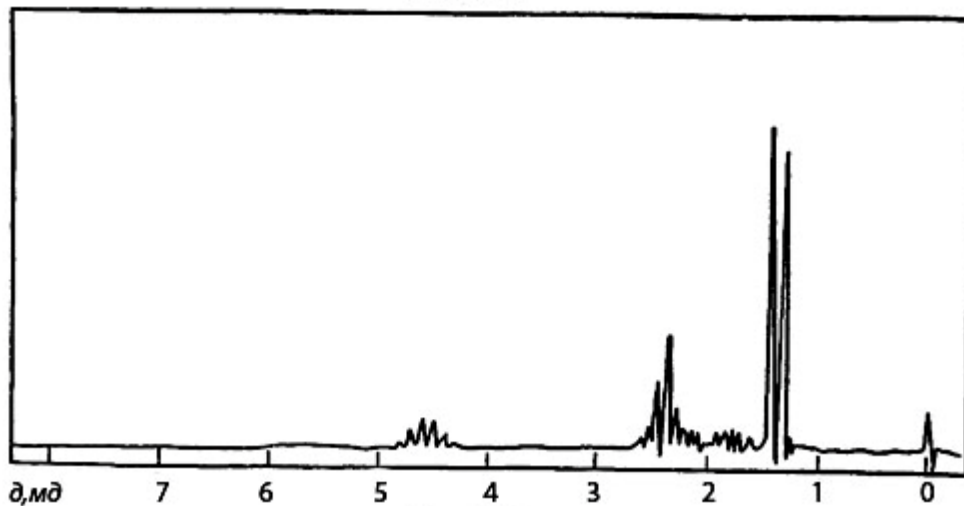


Рис. 162. Спектр ^1H ЯМР γ -валеролактону.

Задача 131.

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

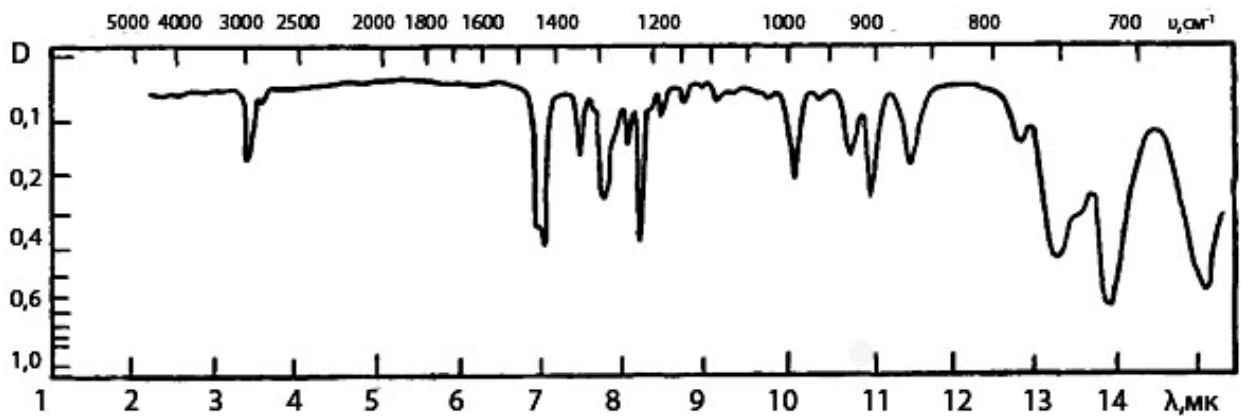


Рис. 161. ІЧ-спектр 1,2,3-трихлоропропану.

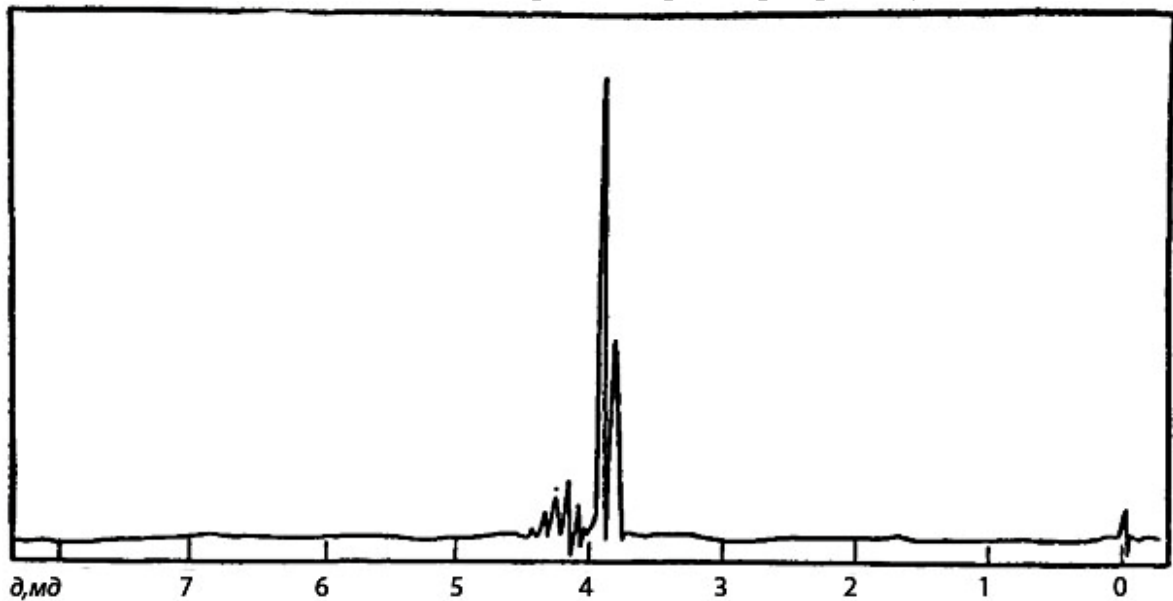


Рис. 162. Спектр ¹H ЯМР 1,2,3-трихлоропропану.

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.

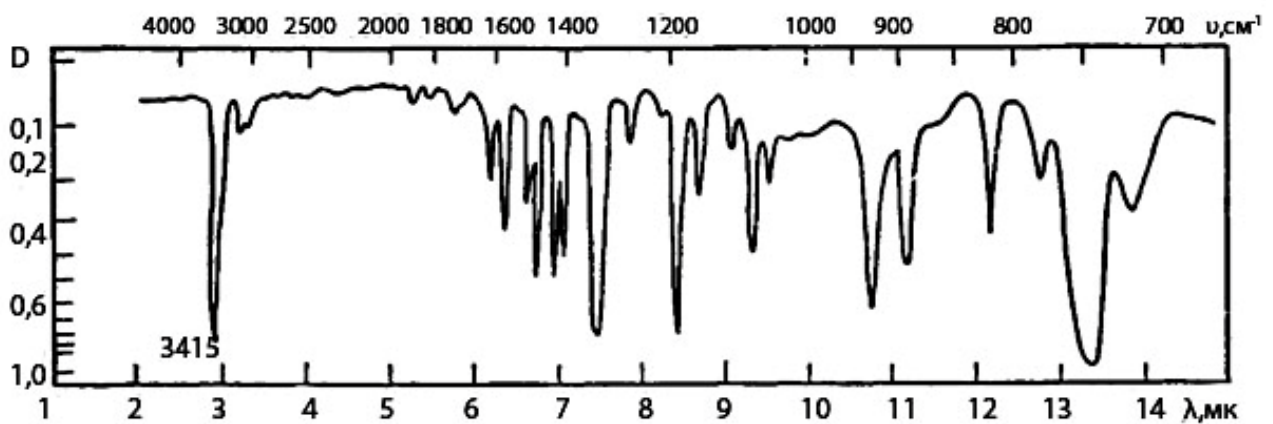


Рис. 163. ІЧ-спектр 4-хлороіндолу.

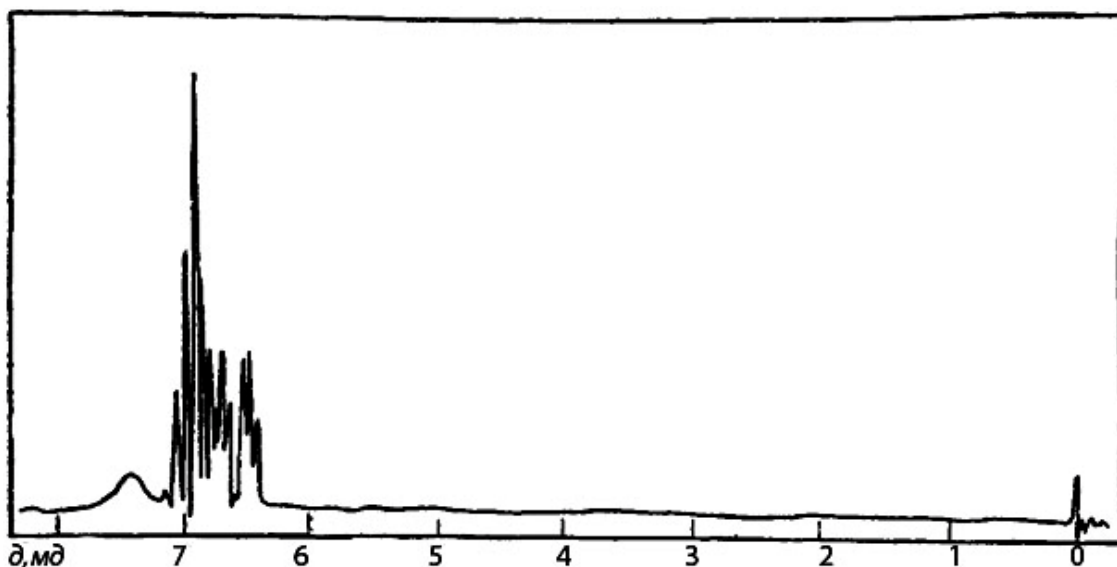


Рис. 164. Спектр ^1H ЯМР 4-хлороіндолу.

Задача 133.

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

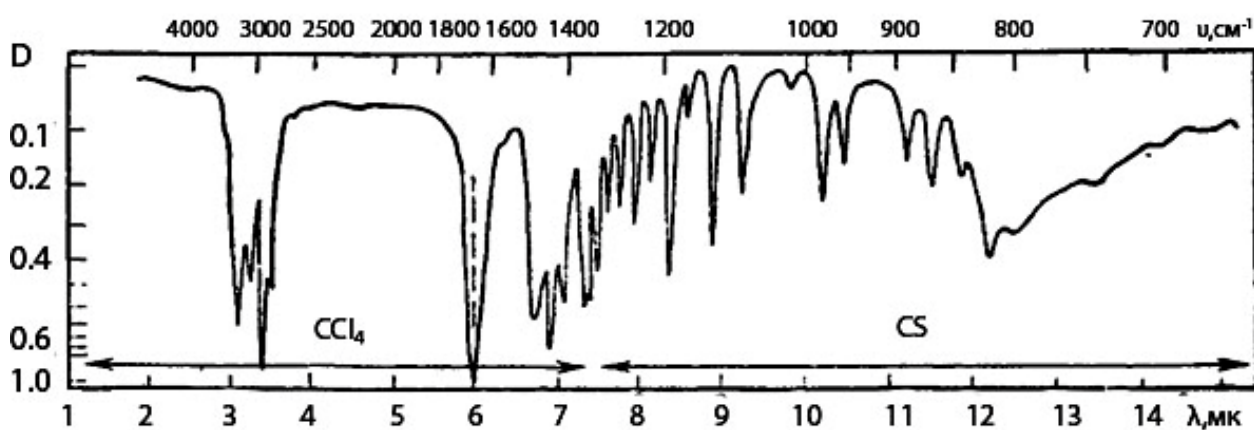


Рис. 165. ІЧ-спектр ϵ -капролактаму.

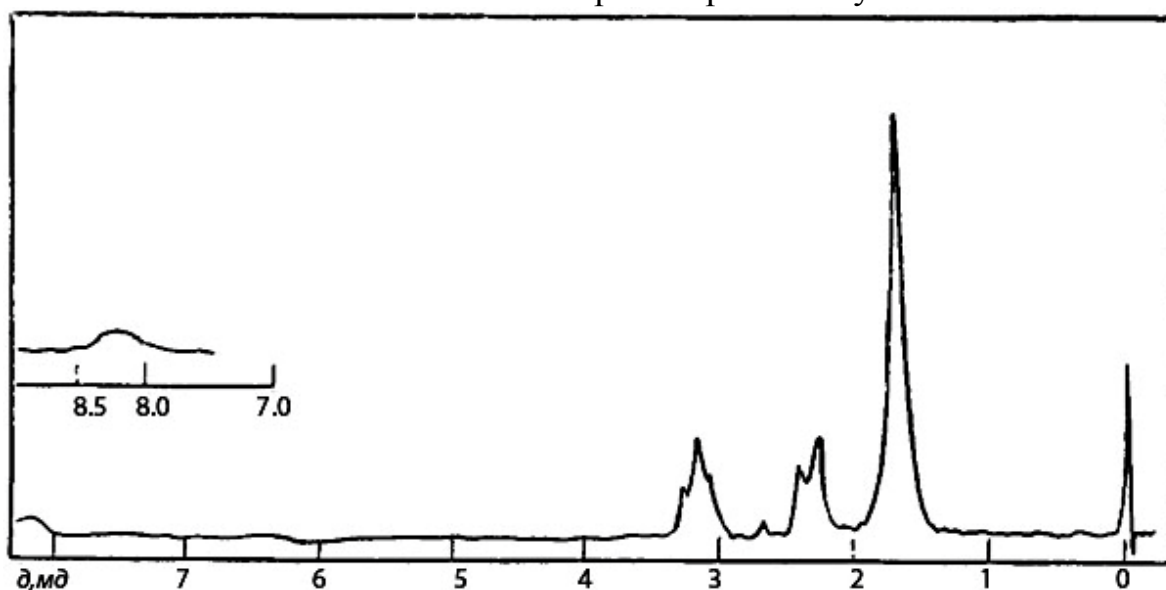


Рис. 166. Спектр ^1H ЯМР ϵ -капролактаму.

Задача 134.

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

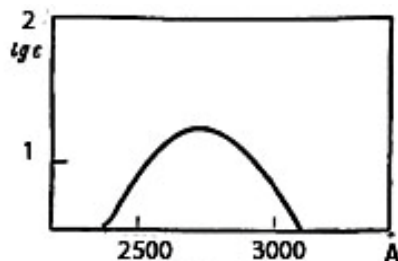


Рис. 167. УФ-спектр сполуки складу C_4H_8O .

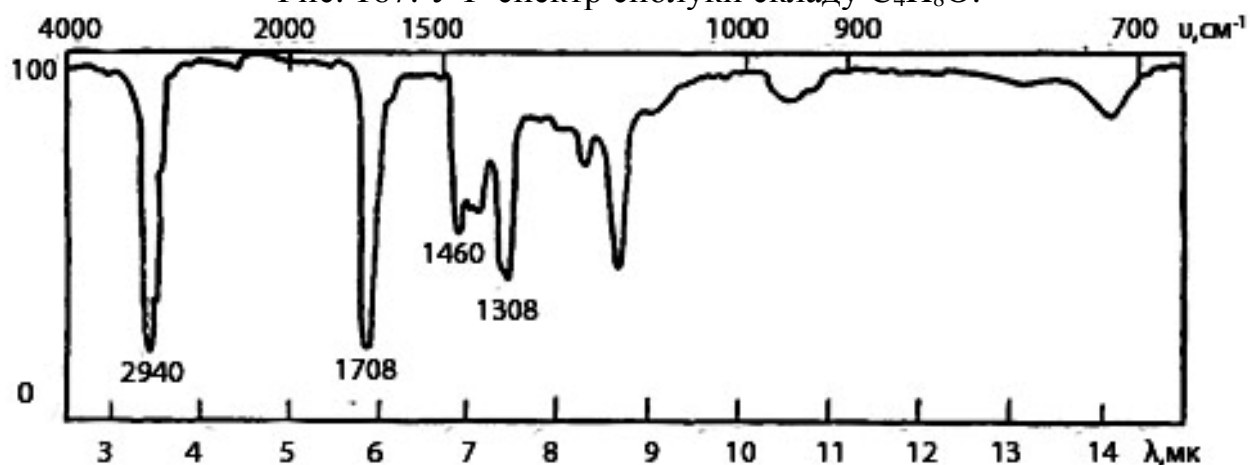


Рис. 168. ІЧ-спектр сполуки складу C_4H_8O .

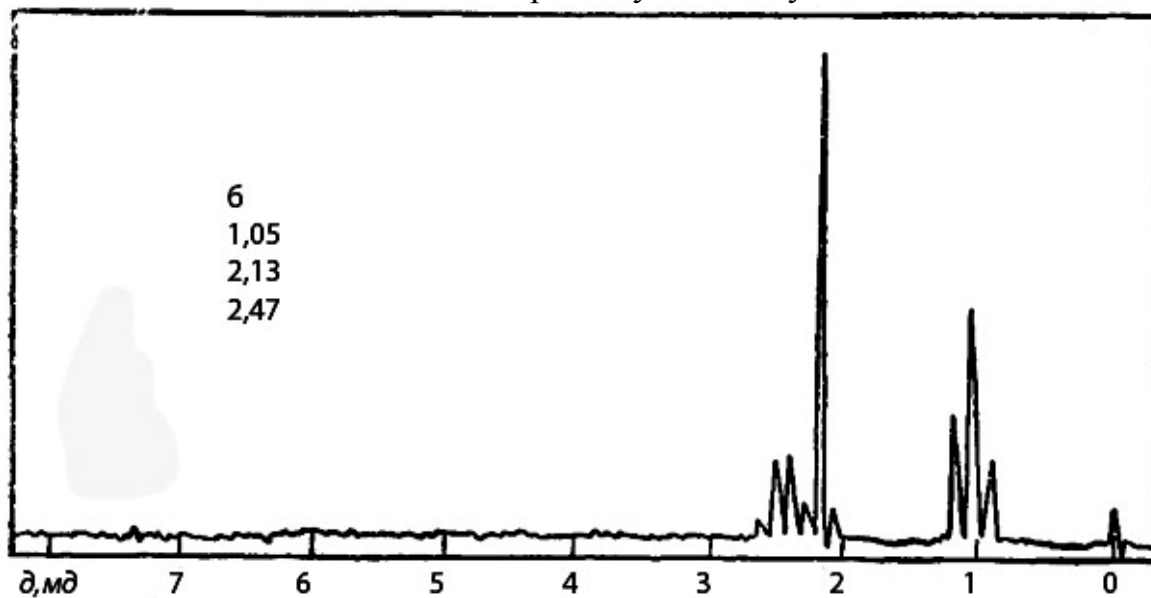


Рис. 169. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_4H_8O .

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.

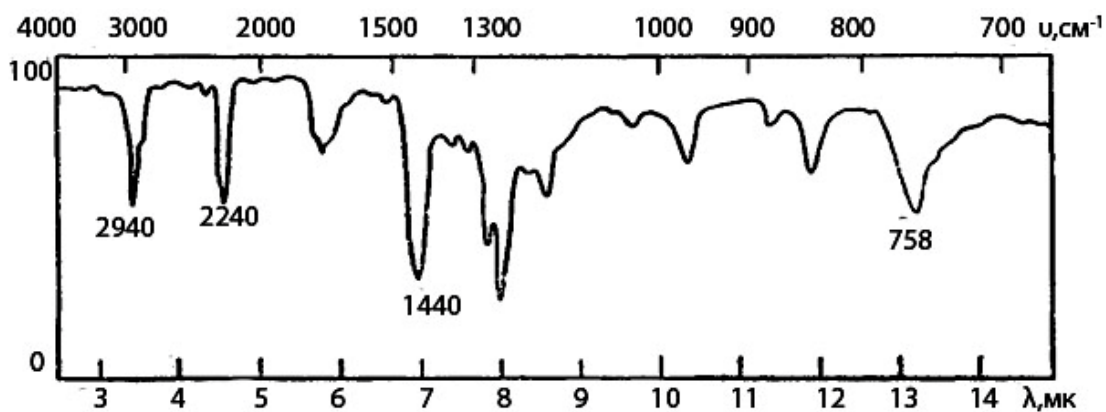


Рис. 170. ІЧ-спектр сполуки складу C_4H_6BrN .

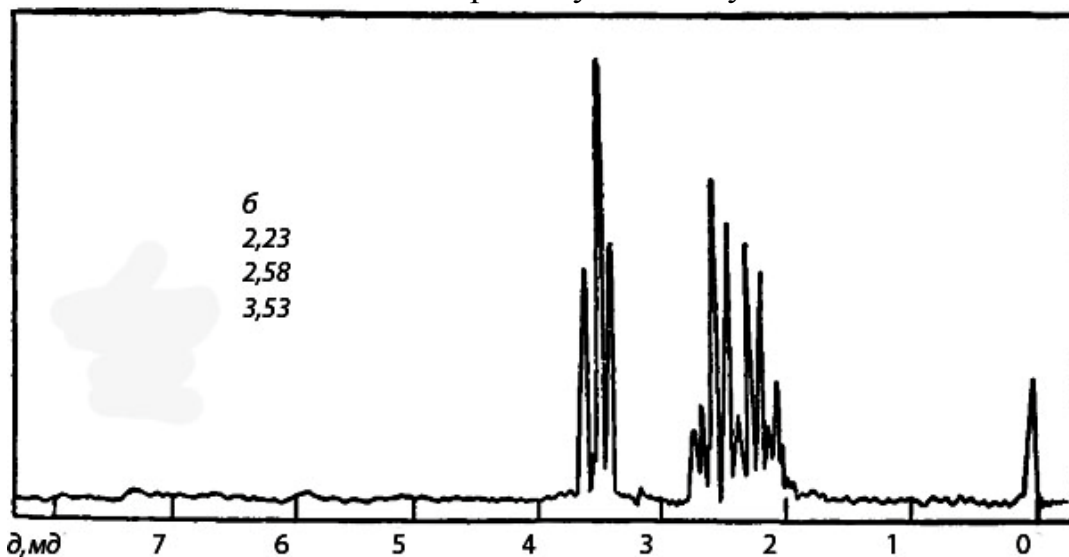


Рис. 171. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_4H_6BrN .

Задача 136.

Сполука C_3H_8O не має поглинання в УФ-області. Використовуючи ІЧ- та ПМР-спектри (рис. 172, рідинна плівка, 173) визначте будову сполуки.

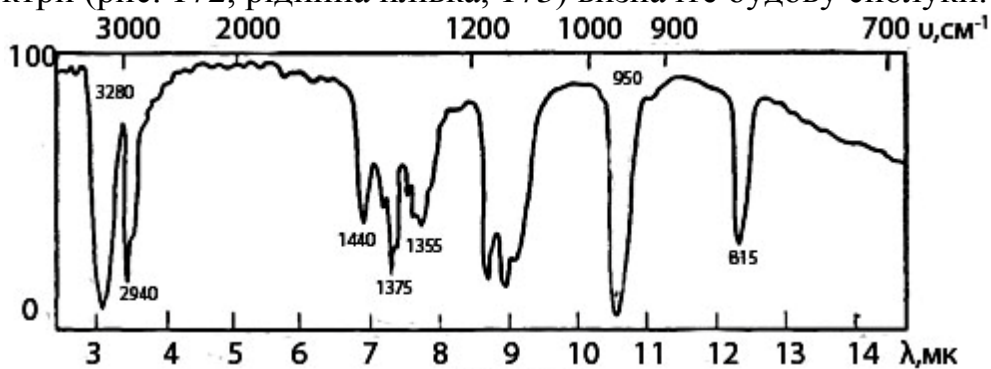


Рис. 172. ІЧ-спектр сполуки складу C_3H_8O .

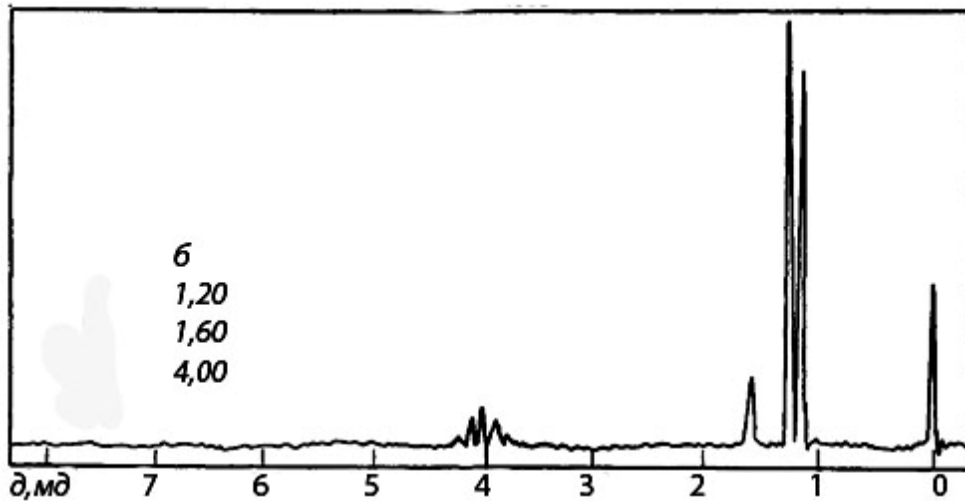


Рис. 173. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

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.

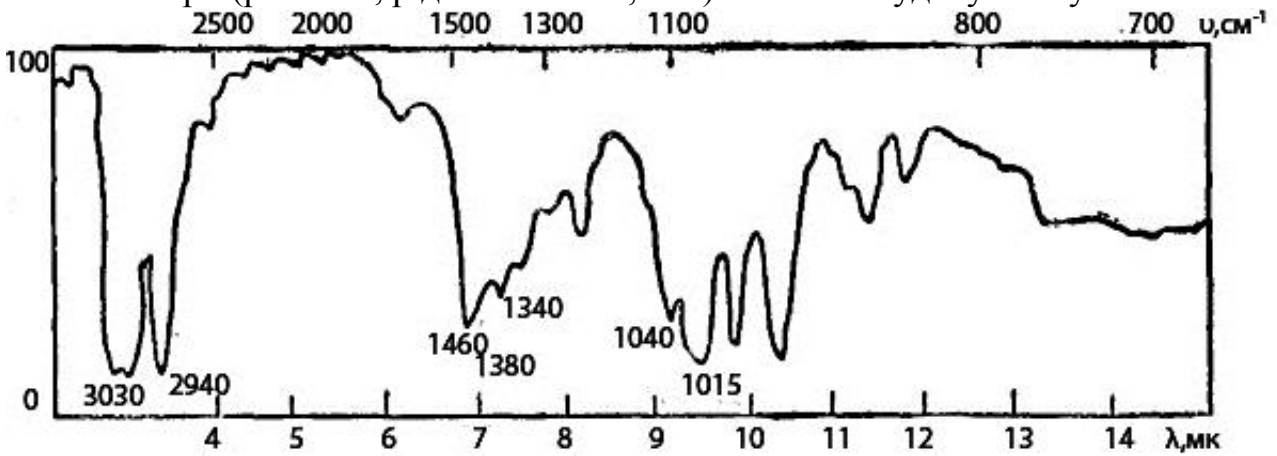


Рис. 174. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

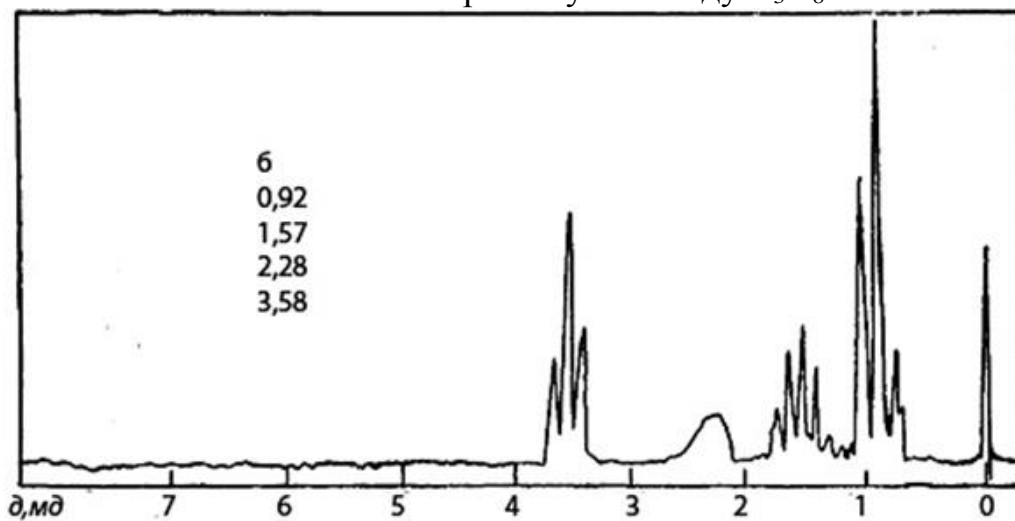


Рис. 175. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$.

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 ($\lg \epsilon = 1,34$). Її ІЧ- та ПМР-спектри наведені на рис. 176 (рідинна плівка) та 177. Визначте структурну формулу сполуки.

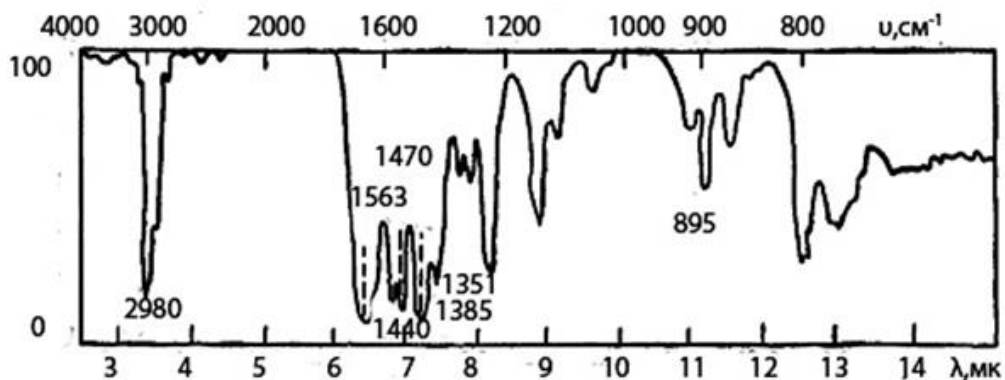


Рис. 176. ІЧ-спектр сполуки складу $C_3H_7O_2N$.

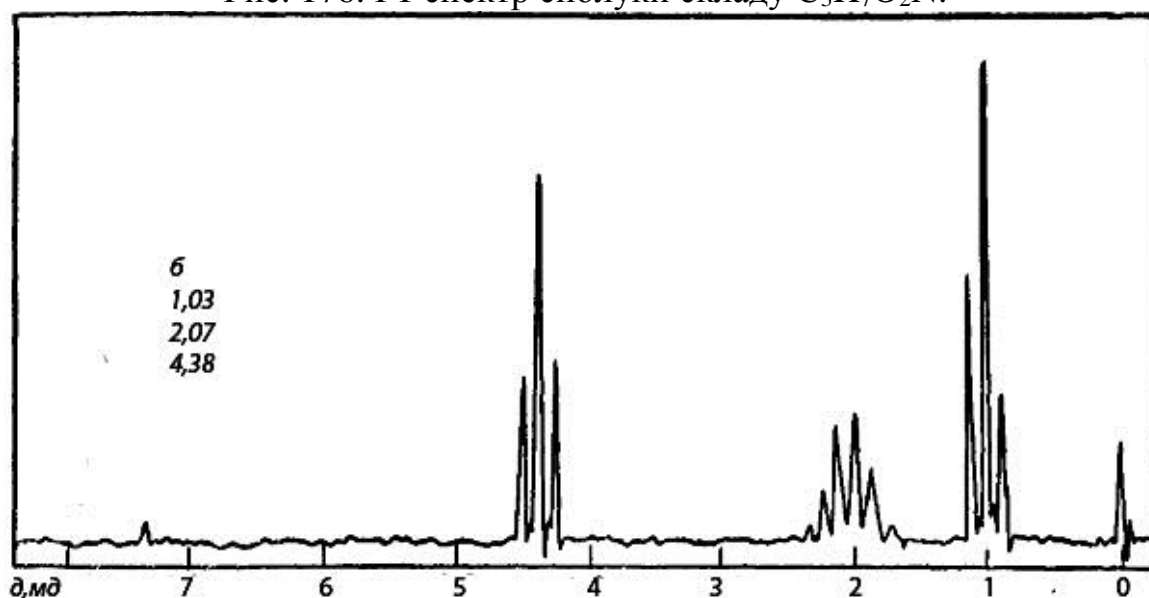


Рис. 177. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_3H_7O_2N$.

Задача 139.

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

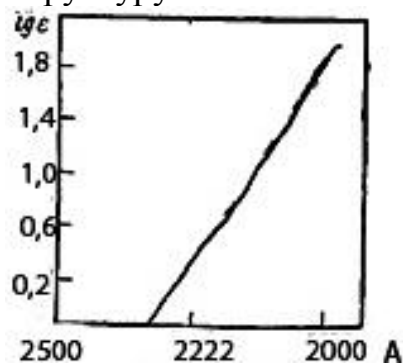


Рис. 178. УФ-спектр сполуки складу C_4H_7N .

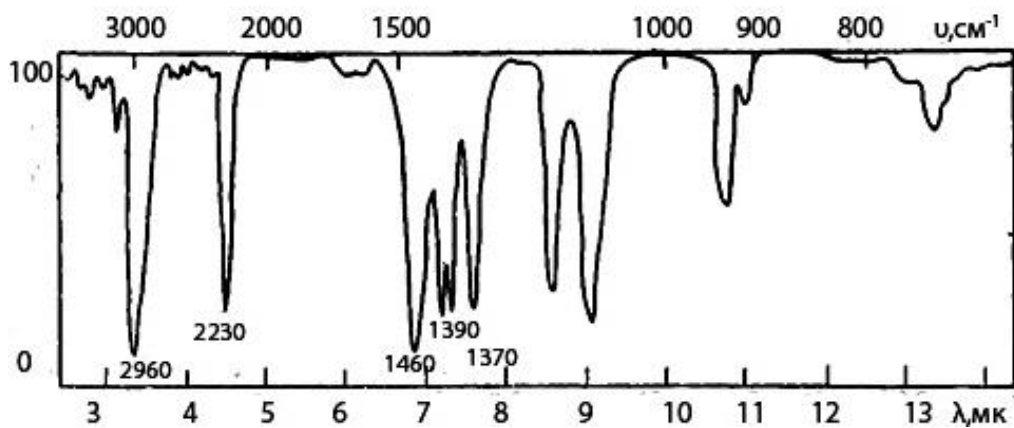


Рис. 179. ІЧ-спектр сполуки складу C_4H_7N .

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.

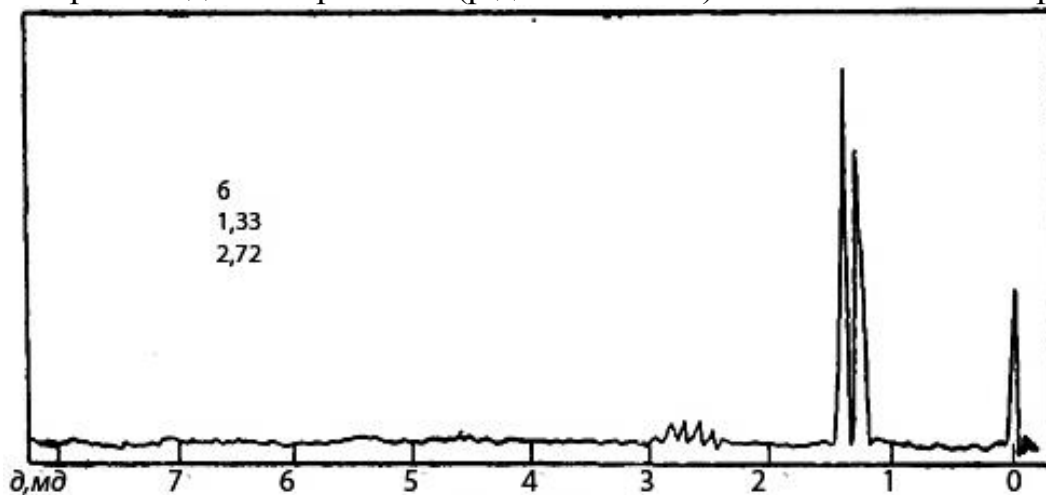


Рис. 180. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_4H_7N .

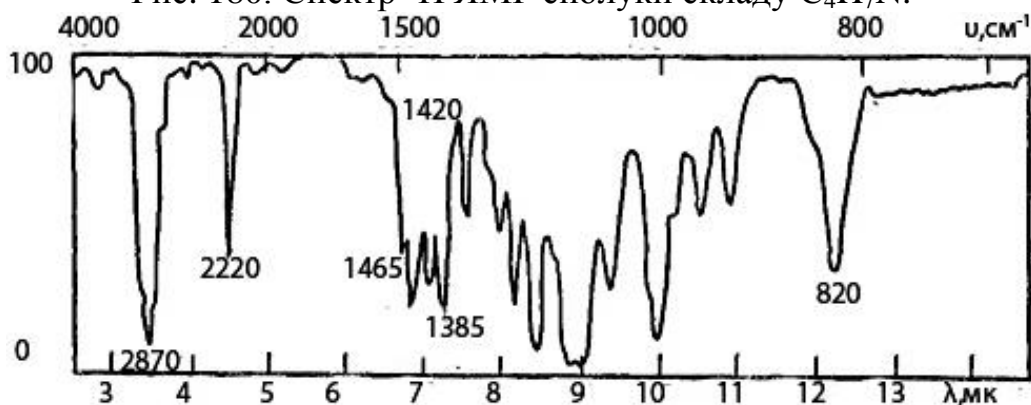
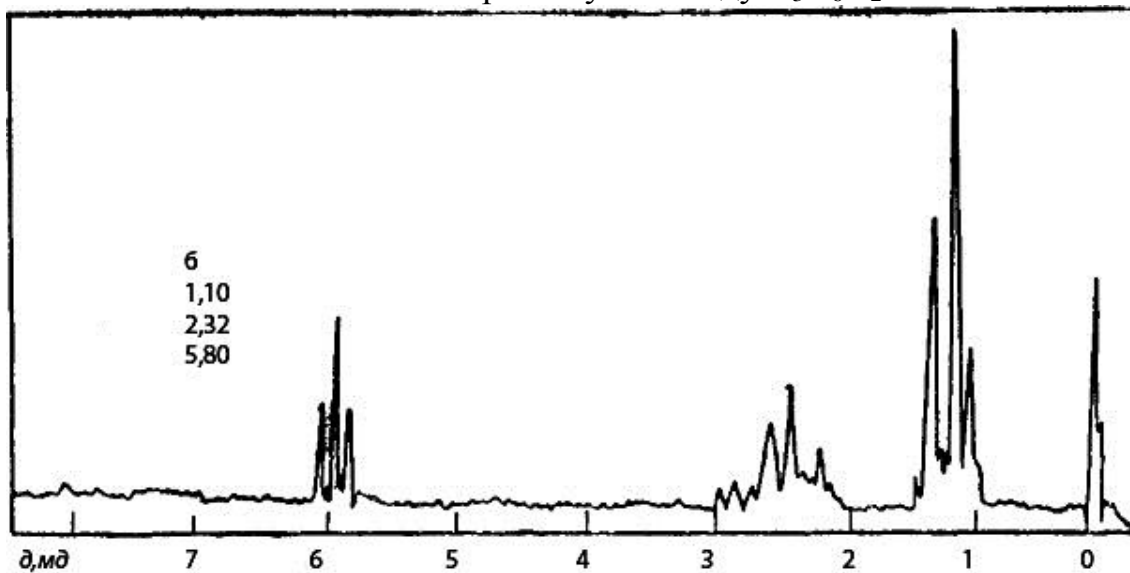
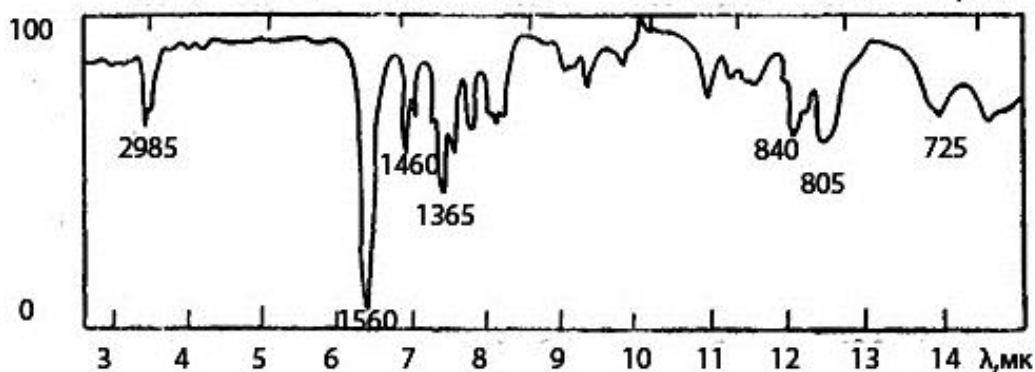
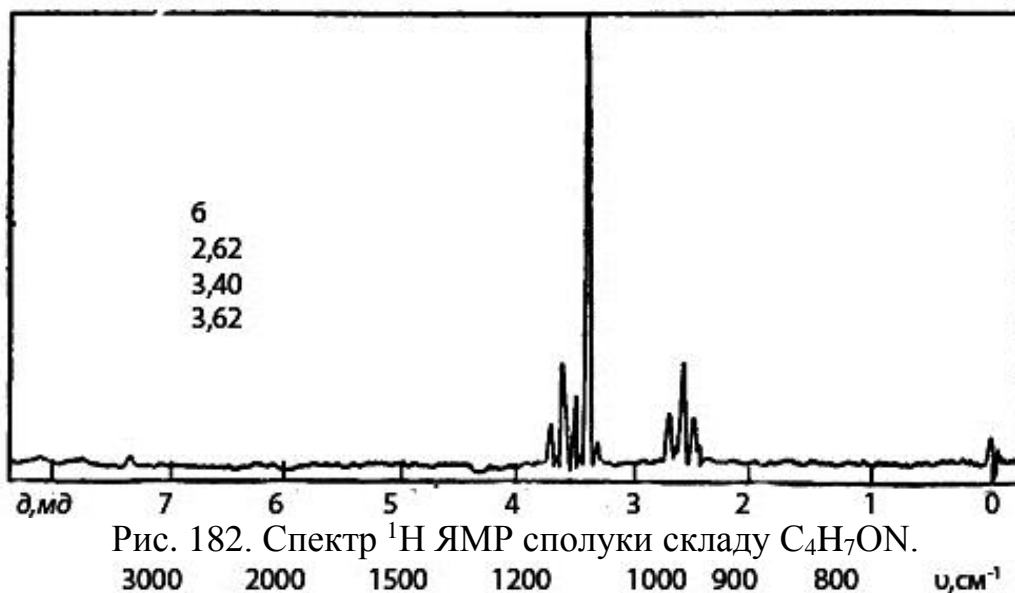


Рис. 181. ІЧ-спектр сполуки складу C_4H_7ON .

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 $\lambda_{\text{макс}} = 280$ нм ($I_{\text{ге}} = 1,48$). Визначте її структуру.



Задача 142.

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

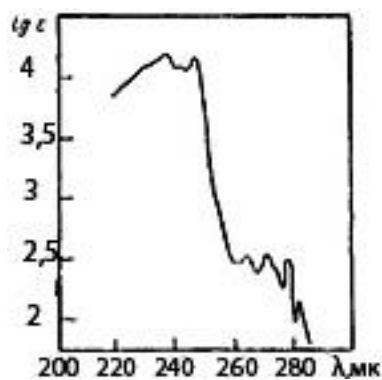


Рис. 185. УФ-спектр сполуки складу C_8H_6 .

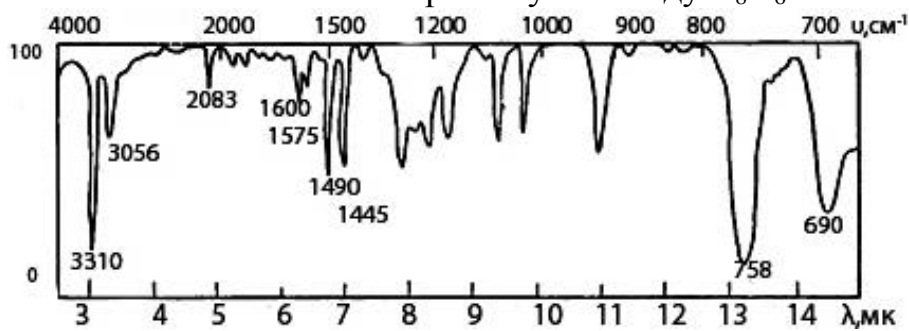


Рис. 186. ІЧ-спектр сполуки складу C_8H_6 .



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.

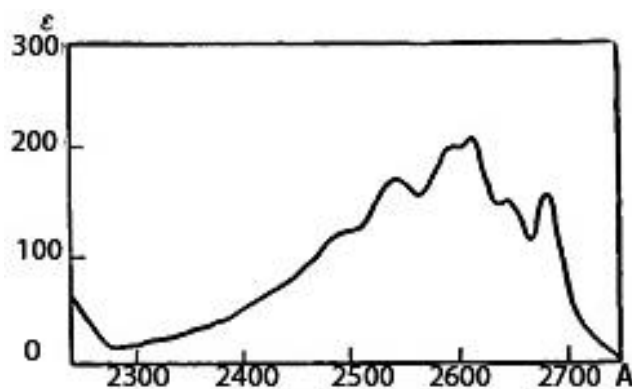


Рис. 188. УФ-спектр сполуки складу C_8H_{10} .

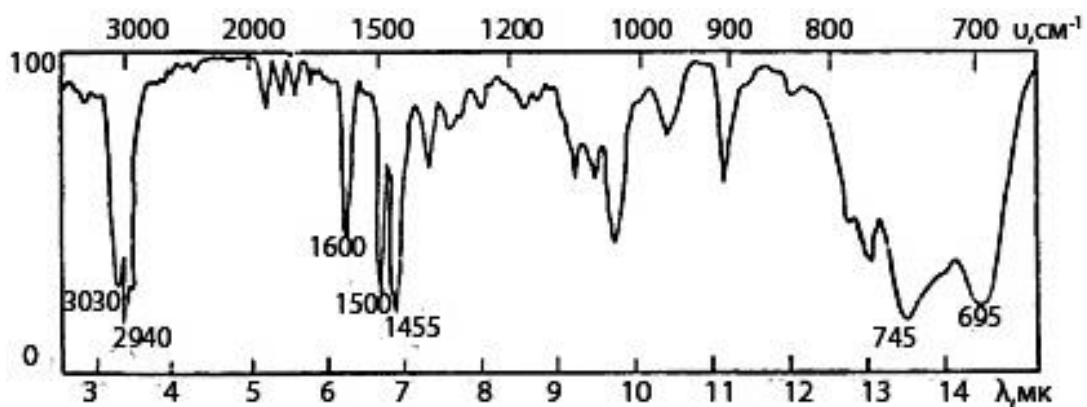


Рис. 189. ІЧ-спектр сполуки складу C_8H_{10} .

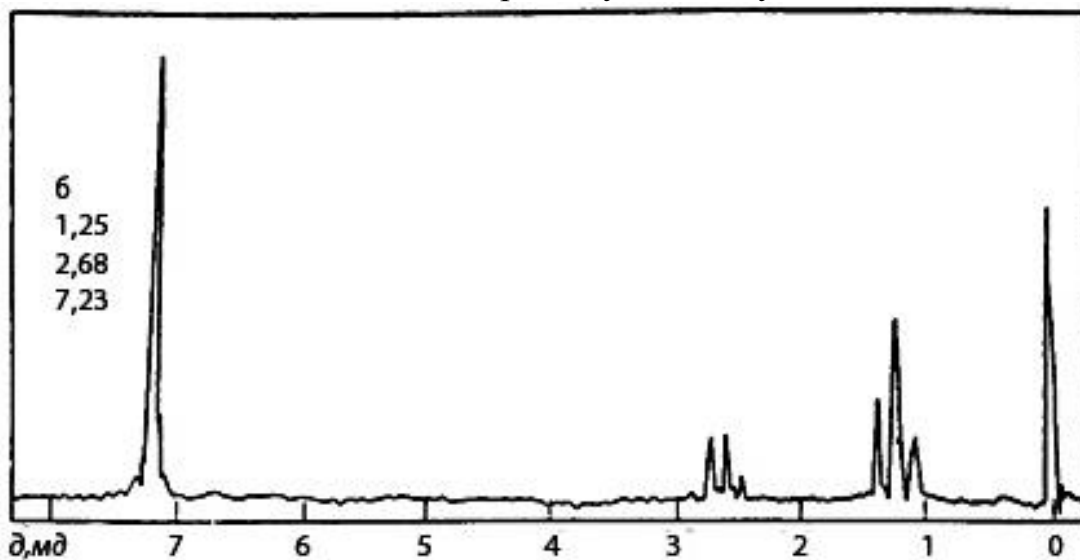


Рис. 190. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_8H_{10} .

Задача 144.

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

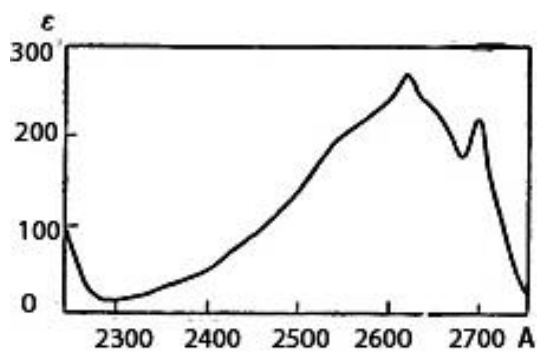


Рис. 191. УФ-спектр сполуки складу C_8H_{10} .

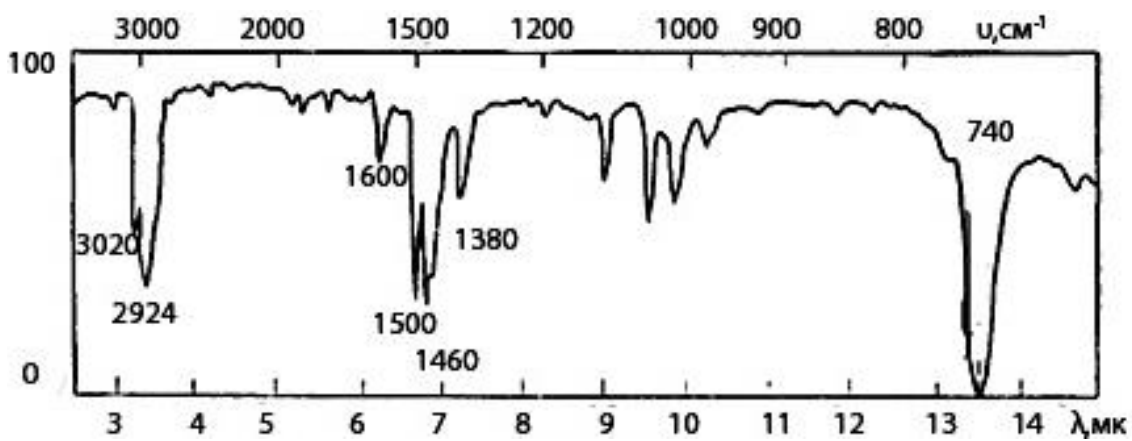


Рис. 192. ІЧ-спектр сполуки складу C_8H_{10} .

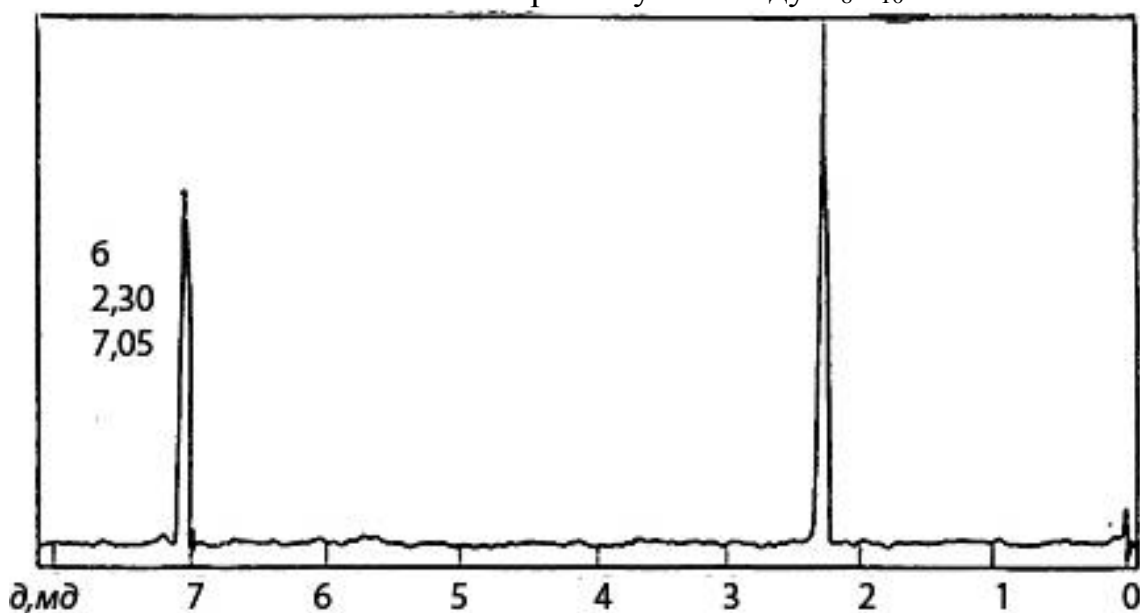


Рис. 193. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_8H_{10} .

Задача 145.

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

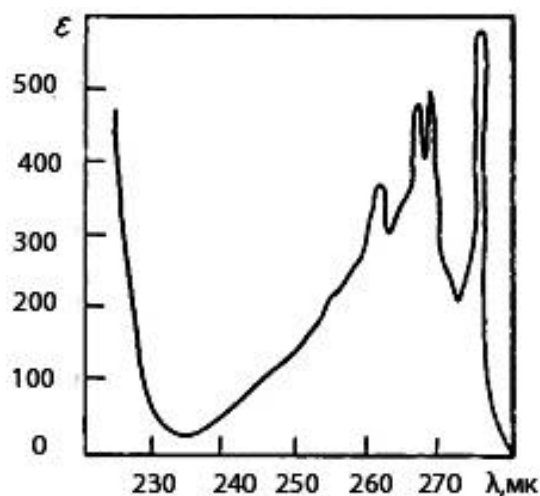


Рис. 194. УФ-спектр сполуки складу C_8H_{10} .

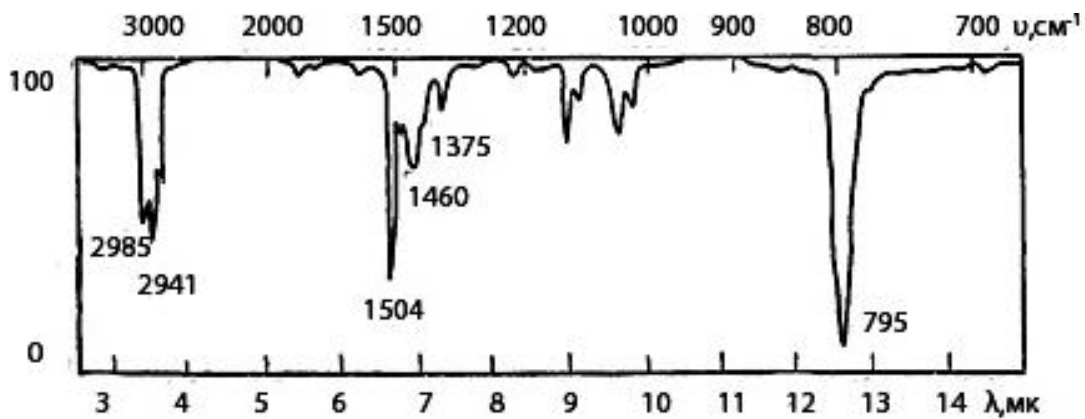


Рис. 195. ІЧ-спектр сполуки складу C_8H_{10} .

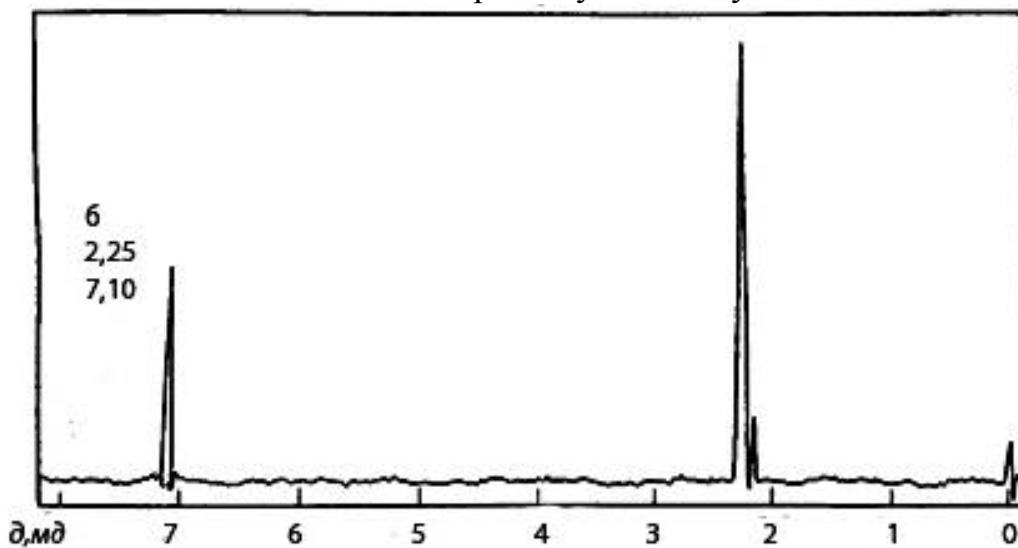


Рис. 196. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_8H_{10} .

Задача 146.

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

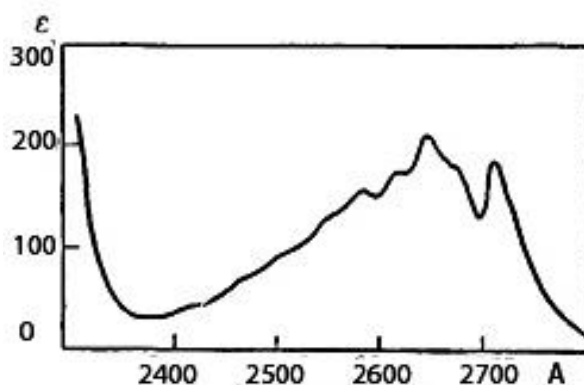


Рис. 197. УФ-спектр сполуки складу C_9H_{12} .

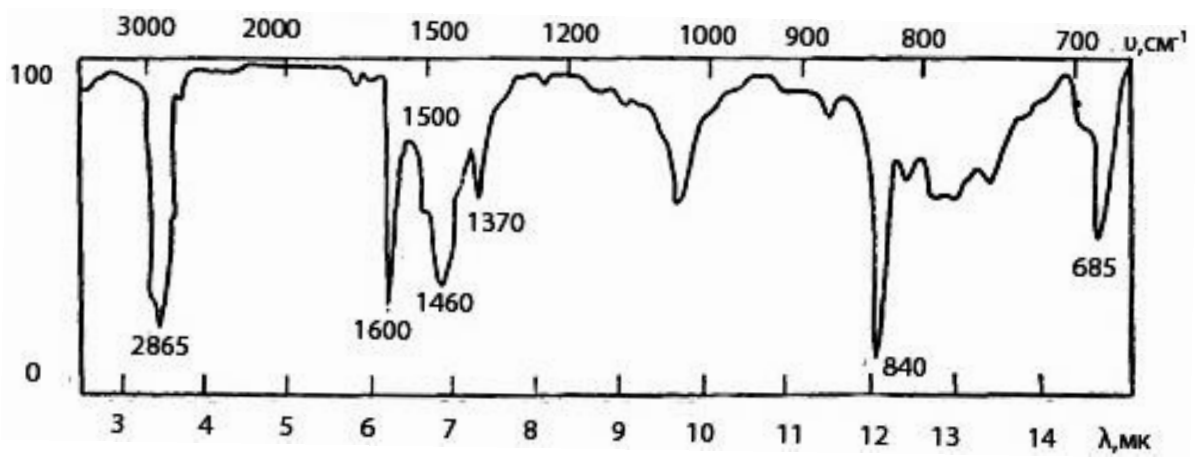


Рис. 198. ІЧ-спектр сполуки складу C_9H_{12} .

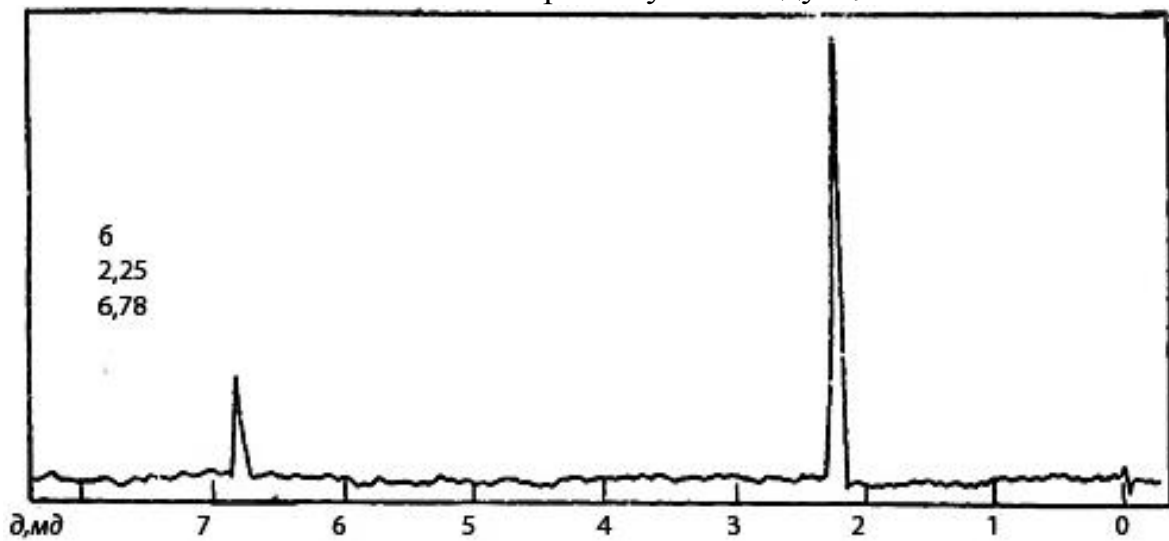


Рис. 199. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_9H_{12} .

Задача 147.

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

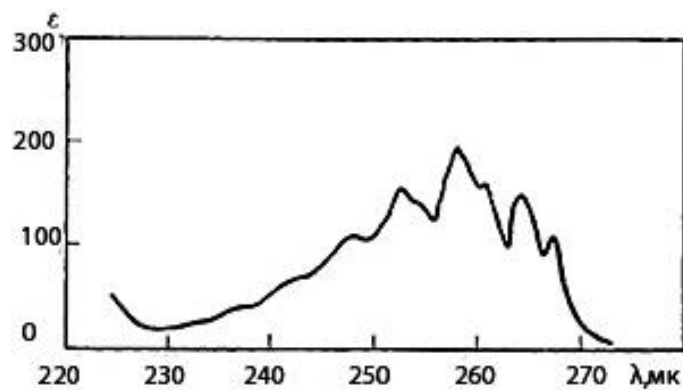


Рис. 200. УФ-спектр сполуки складу $C_{11}H_{16}$.

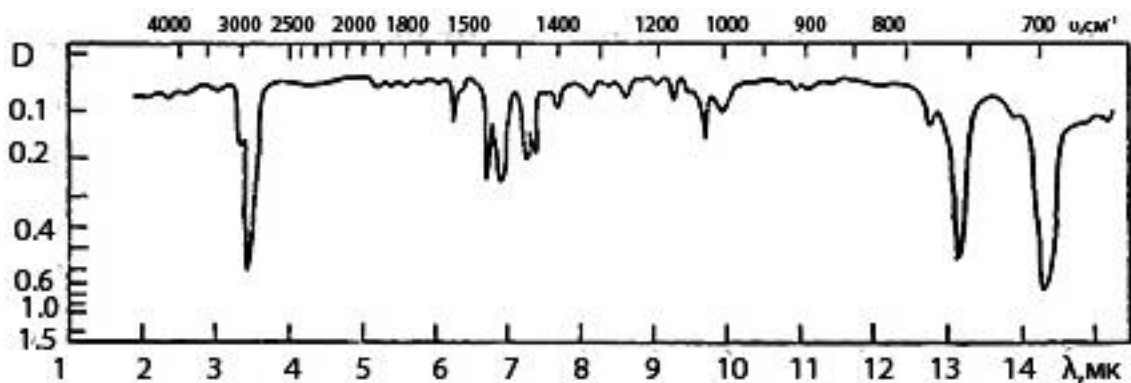


Рис. 201. ІЧ-спектр сполуки складу $C_{11}H_{16}$.

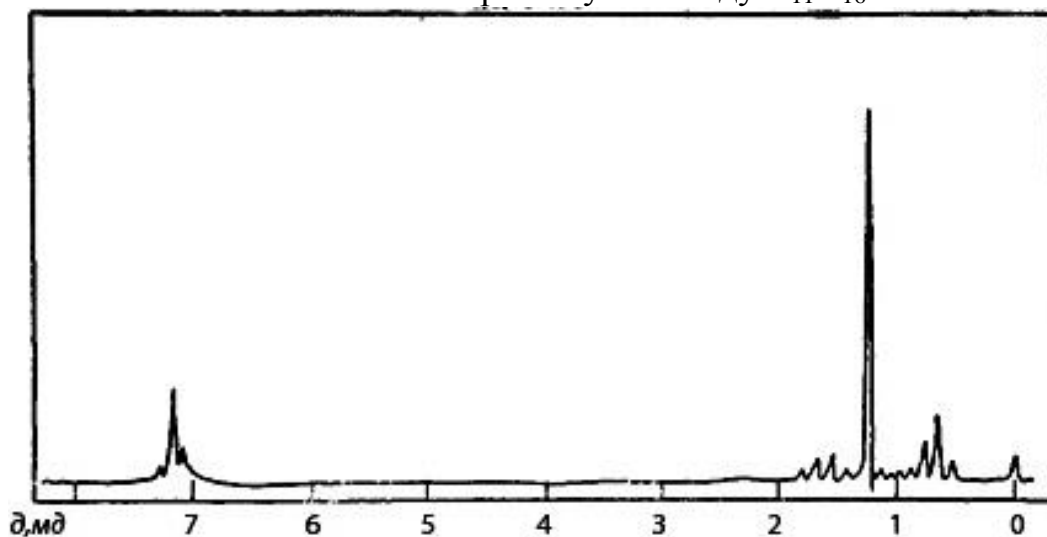


Рис. 202. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_{11}H_{16}$.

Задача 148.

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

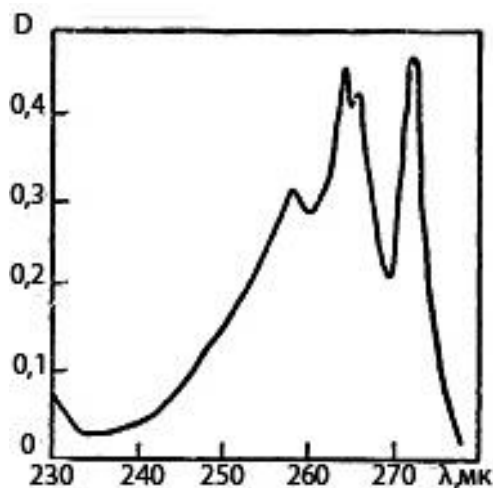


Рис. 203. УФ-спектр сполуки складу $C_{10}H_{14}$.

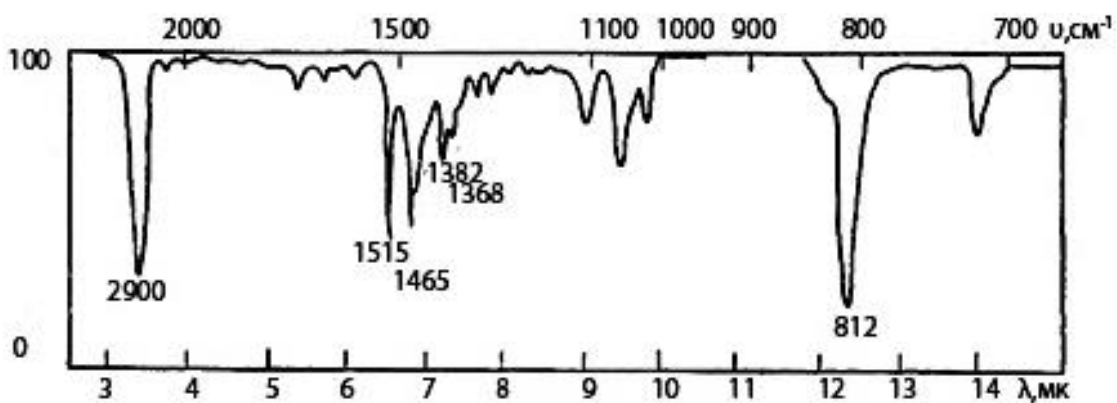


Рис. 204. ІЧ-спектр сполуки складу $C_{10}H_{14}$.

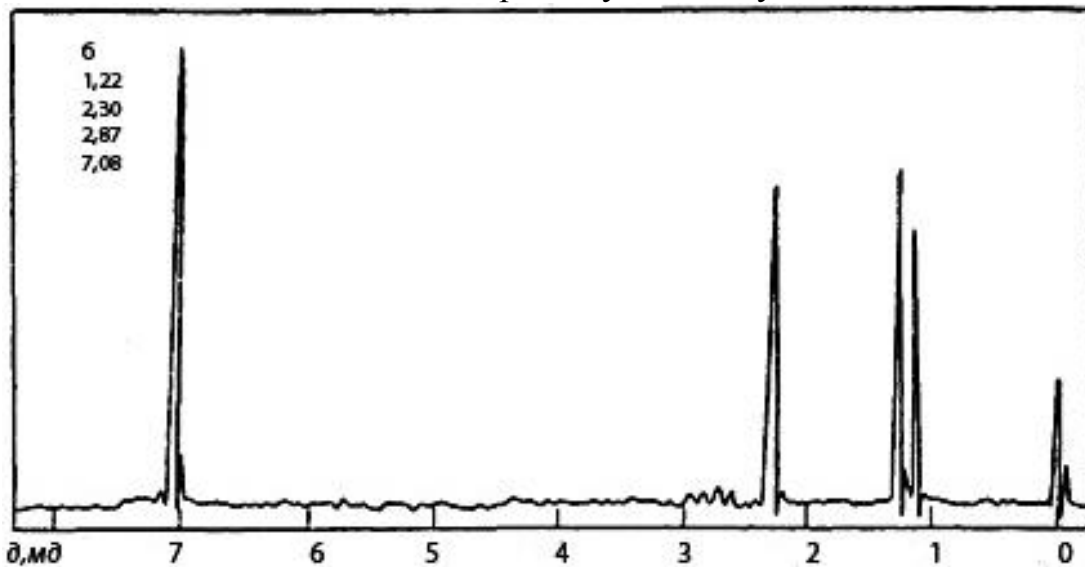


Рис. 205. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_{10}H_{14}$.

Задача 149.

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

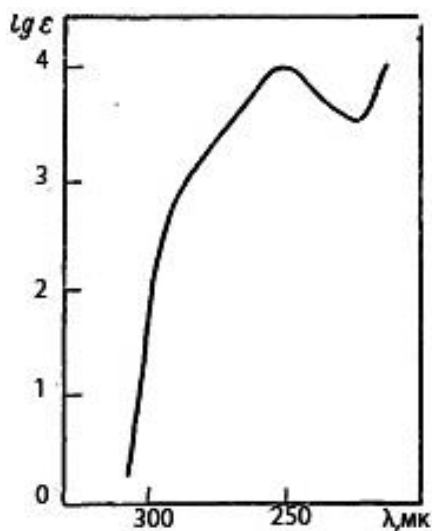


Рис. 206. УФ-спектр сполуки складу C_7H_8S .

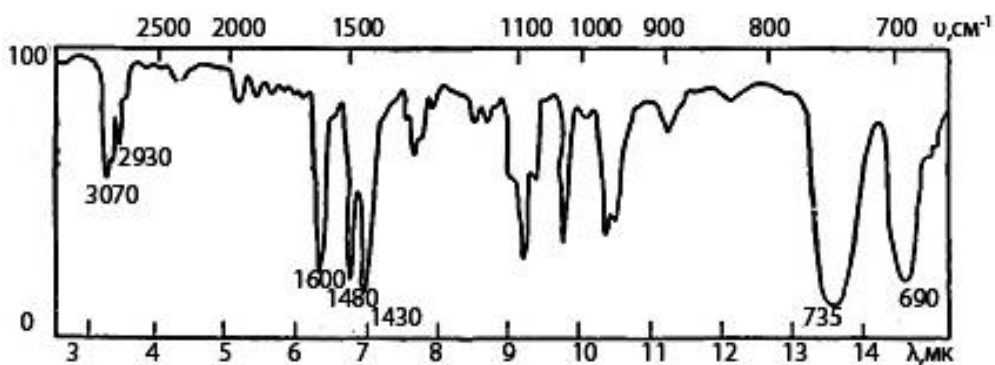


Рис. 207. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_8S .

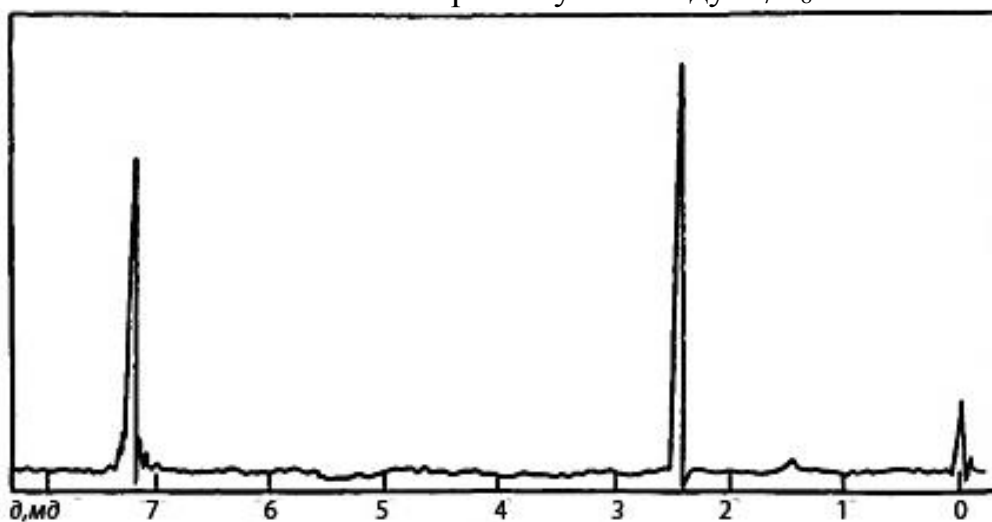


Рис. 208. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_7H_8S .

Задача 150.

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

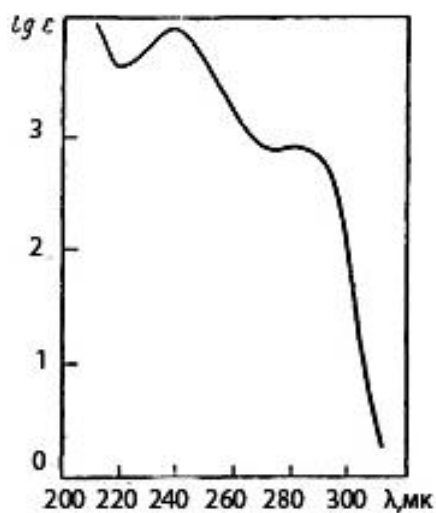


Рис. 209. УФ-спектр сполуки складу C_7H_8S .

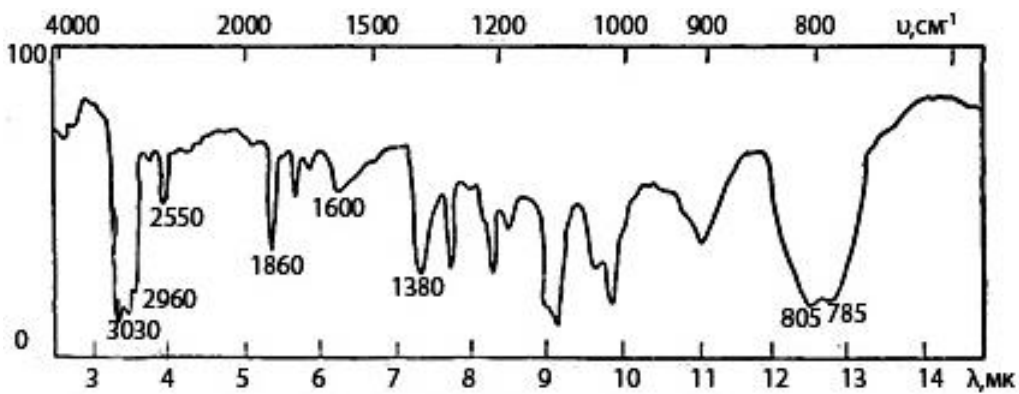


Рис. 210. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_8S .

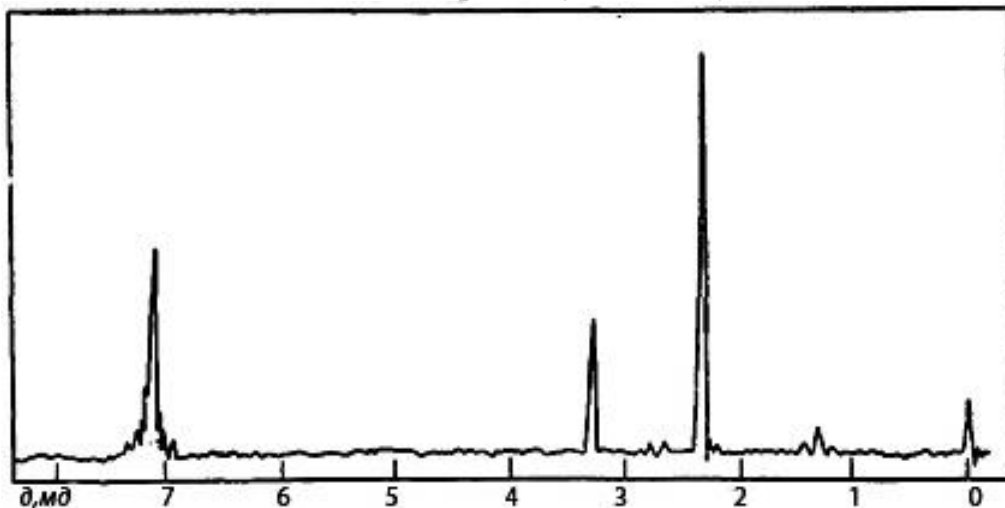


Рис. 211. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_7H_8S .

Задача 151.

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

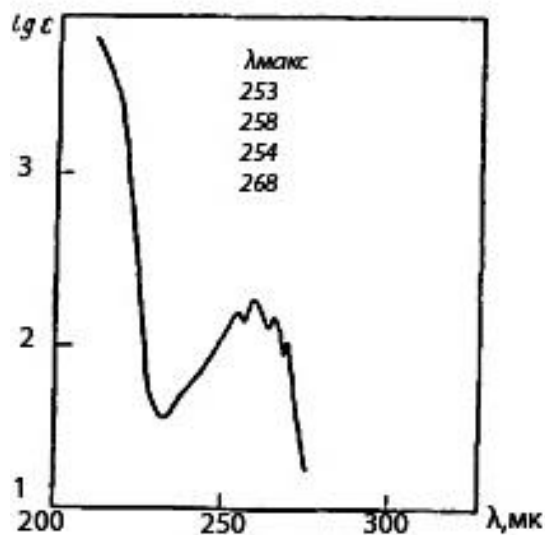


Рис. 212. УФ-спектр сполуки складу C_7H_8O .

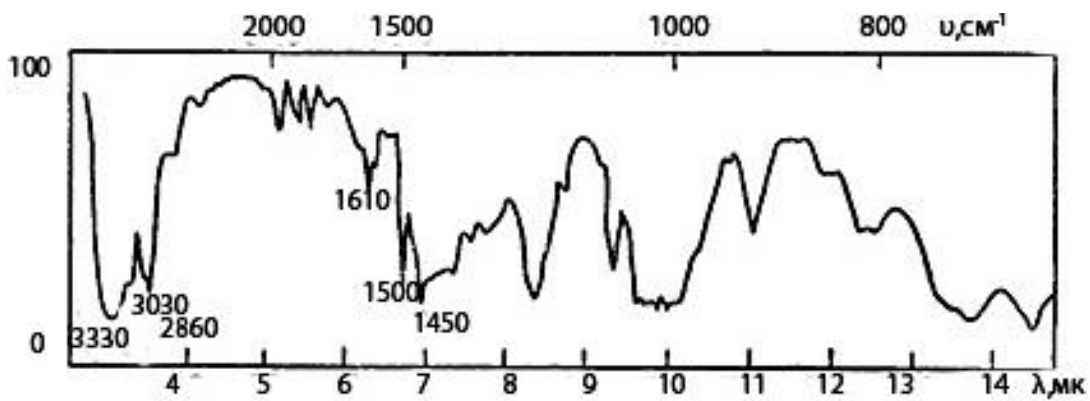


Рис. 213. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_8O .

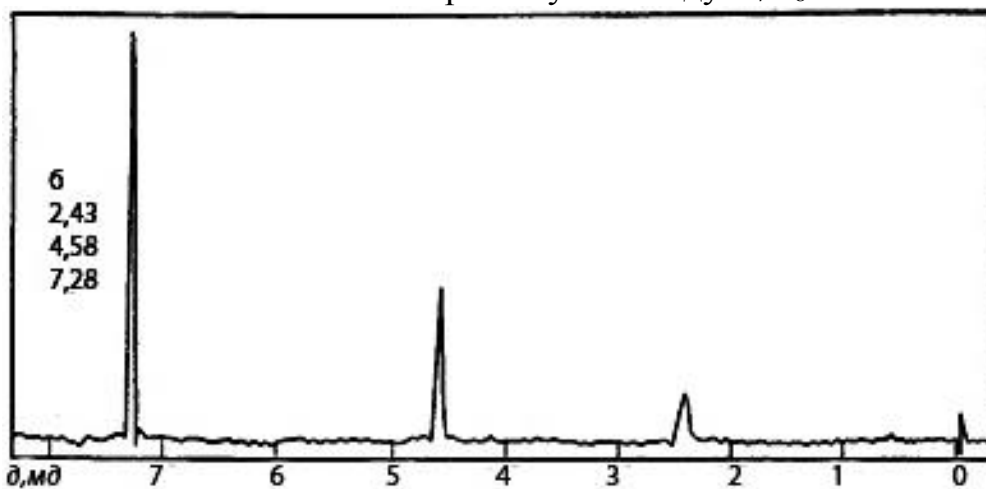


Рис. 214. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_7H_8O .

Задача 152.

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

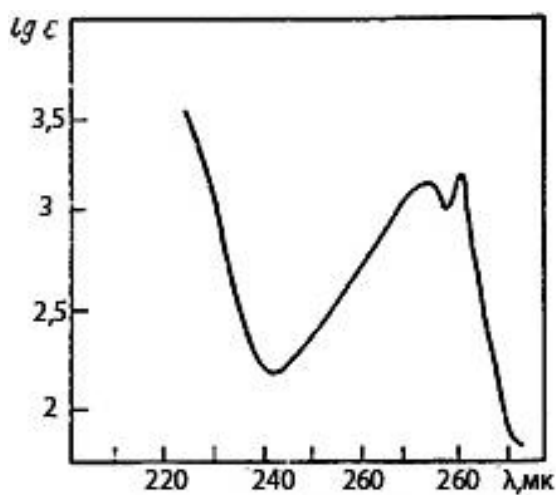


Рис. 215. УФ-спектр сполуки складу C_7H_8O .

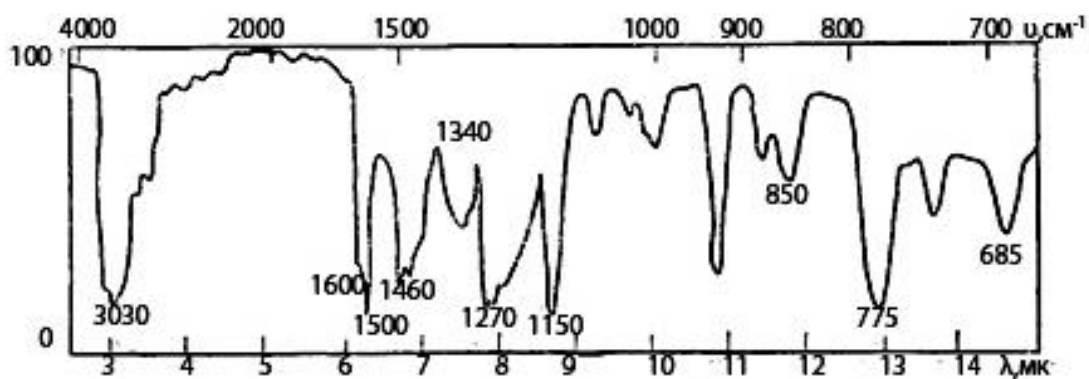


Рис. 216. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_8O .

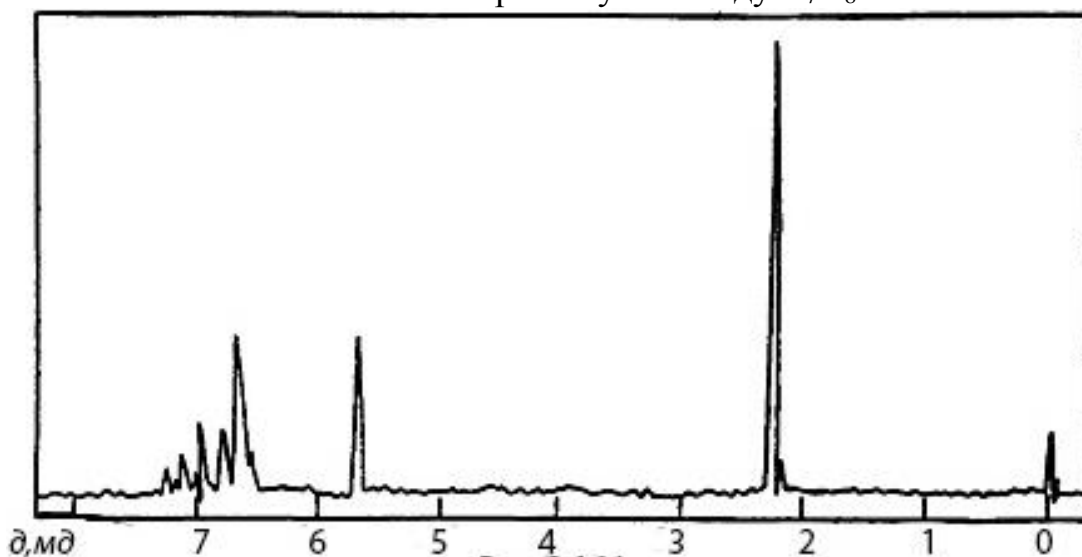


Рис. 217. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_7H_8O .

Задача 153.

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

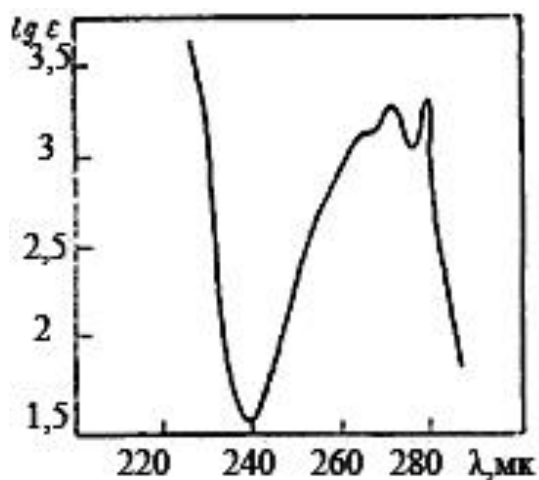


Рис. 218. УФ-спектр сполуки складу C_7H_8O .

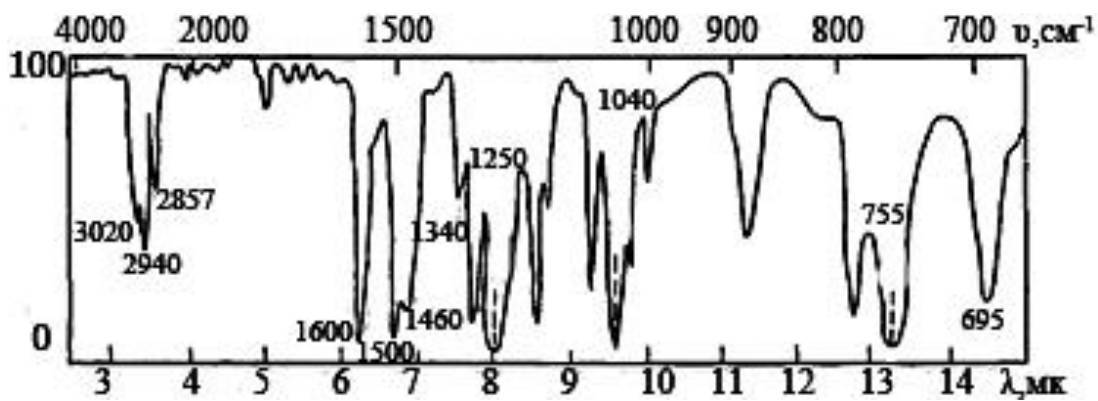


Рис. 219. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_8O .



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.

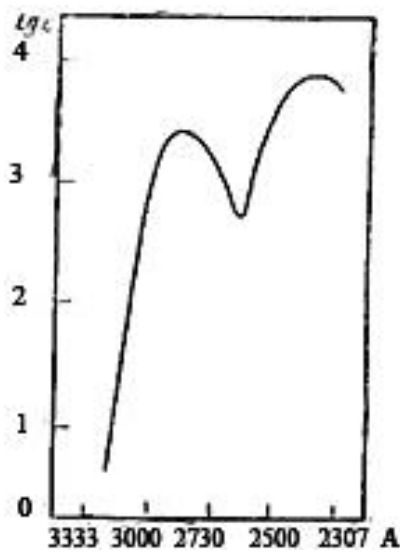


Рис. 221. УФ-спектр сполуки складу C_7H_9ON .

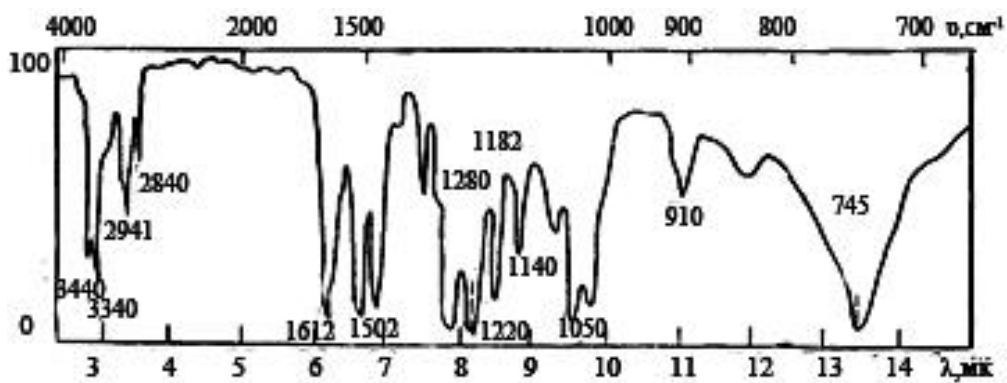


Рис. 222. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_9ON .

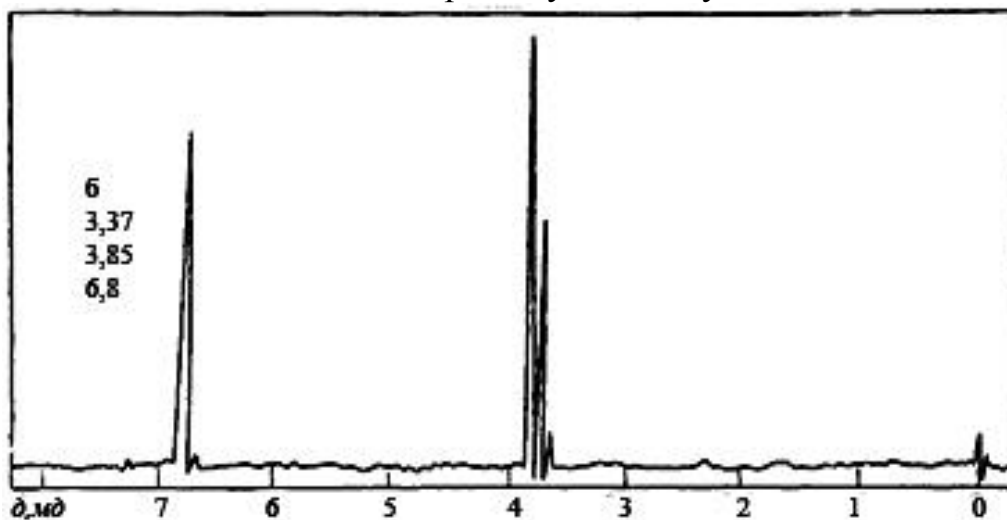


Рис. 223. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_7H_9ON .

Задача 155.

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

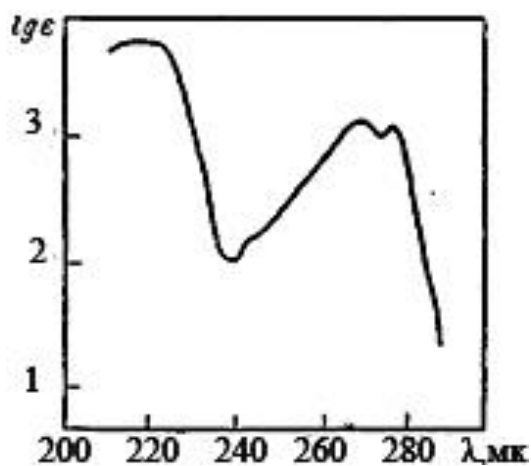


Рис. 224. УФ-спектр сполуки складу $C_8H_{10}O_2$.

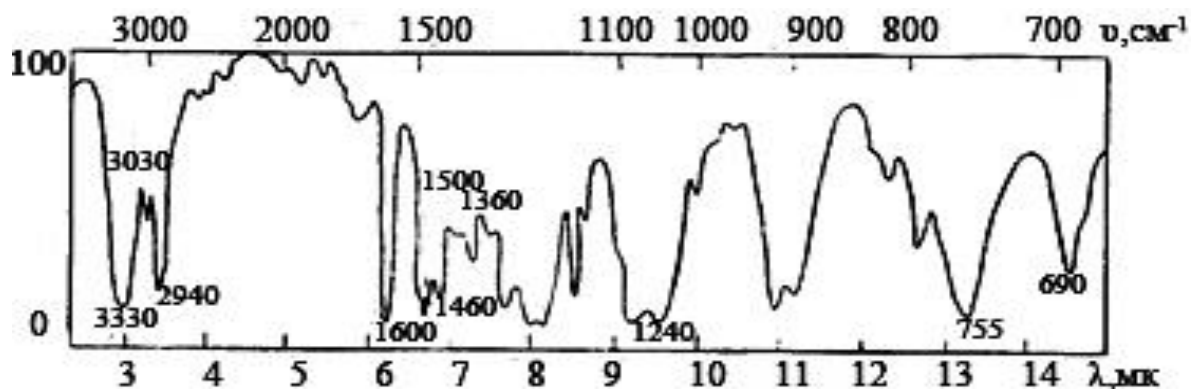


Рис. 225. ІЧ-спектр сполуки складу $C_8H_{10}O_2$.

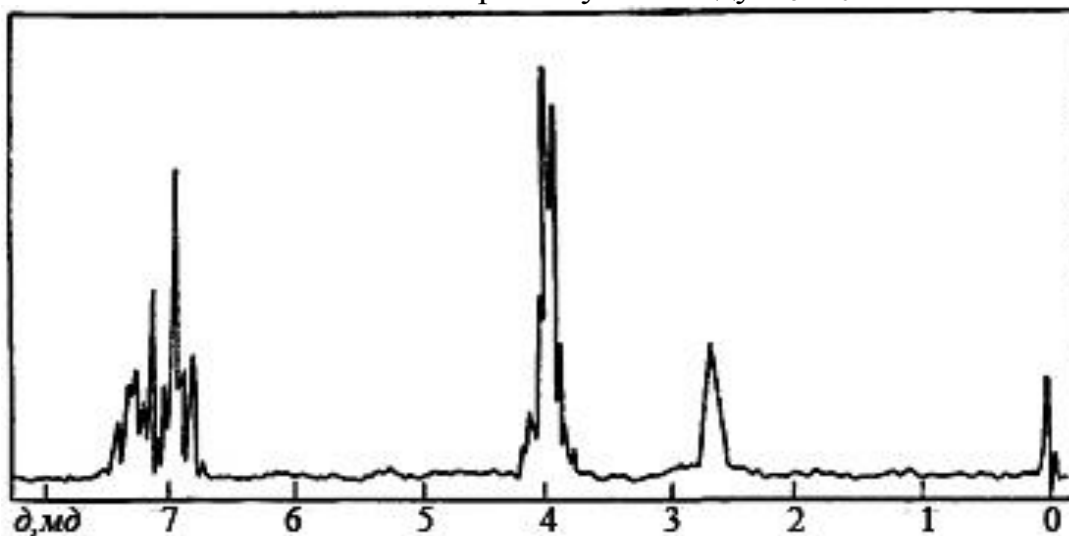


Рис. 226. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_8H_{10}O_2$.

Задача 156.

Визначте структурну формулу сполуки C_8H_9OCl , спектри якої наведено на рис. 227-229.

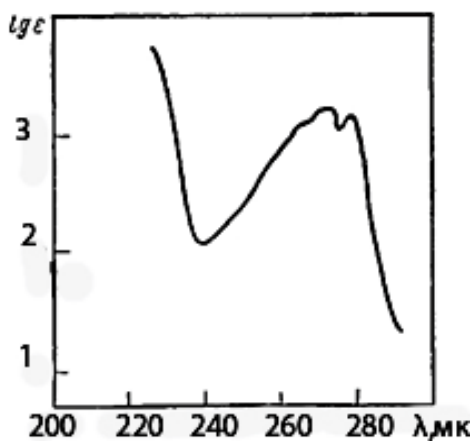


Рис. 227. УФ-спектр сполуки складу C_8H_9OCl .

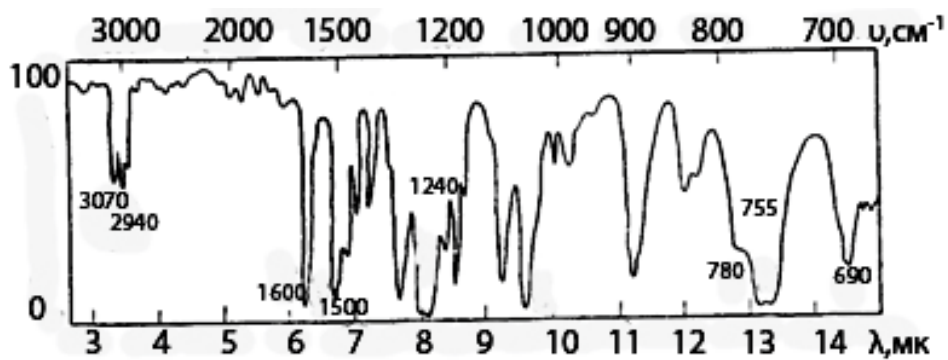


Рис. 228. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_9\text{OSi}$.

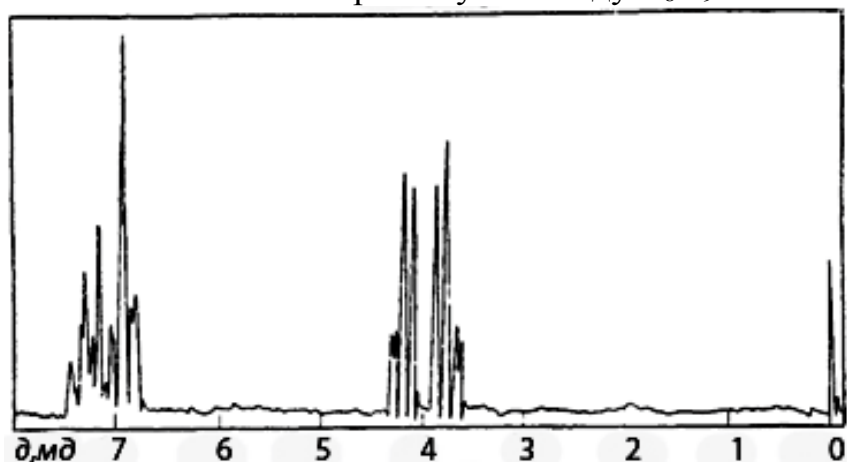


Рис. 229. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_9\text{OSi}$.

Задача 157.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, спектри якої наведено на рис. 230-232.

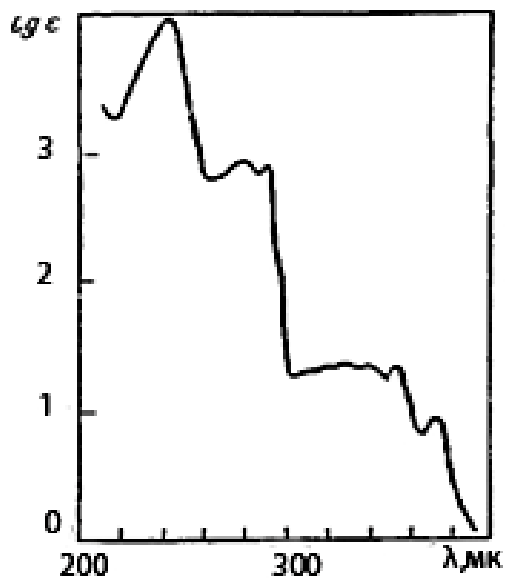


Рис. 230. УФ-спектр сполуки складу $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$.

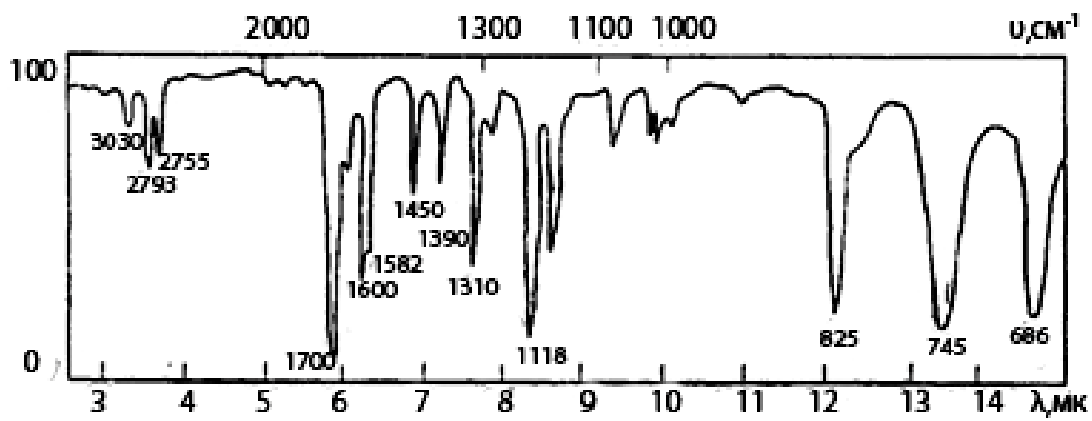


Рис. 231. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_6O .

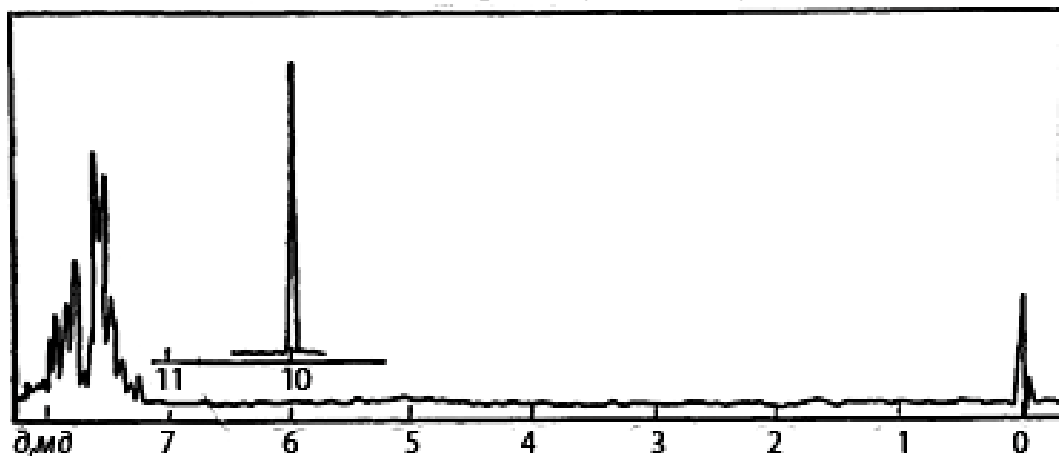


Рис. 232. Спектр 1H ЯМР сполуки складу C_7H_6O .

Задача 158.

Визначте структурну формулу сполуки $C_7H_5O_3N$ спектри якої наведено на рис. 233-235.

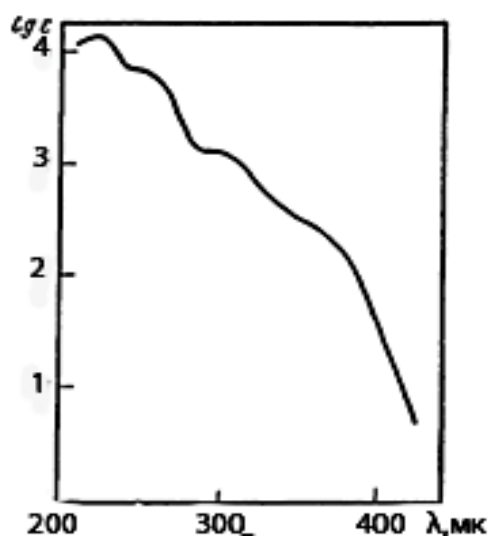


Рис. 233. УФ-спектр сполуки складу $C_7H_5O_3N$.

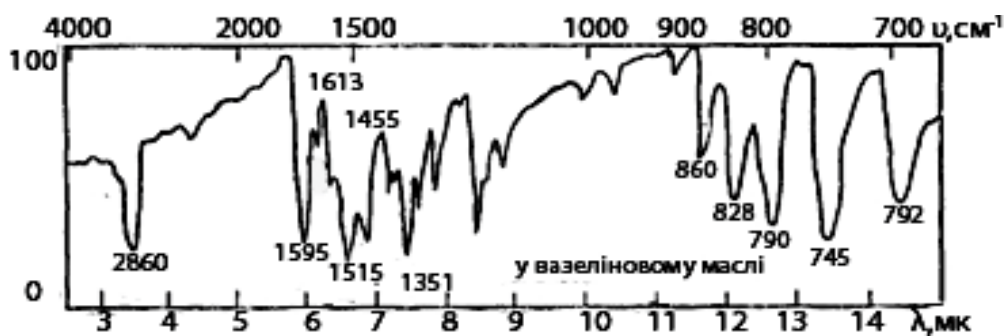


Рис. 234. ІЧ-спектр сполуки складу $C_7H_5O_3N$.

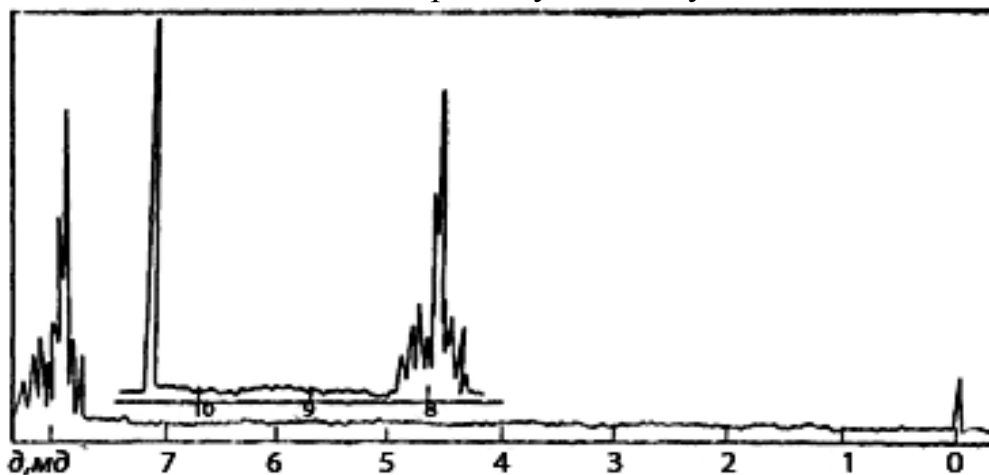


Рис. 235. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_7H_5O_3N$.

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.

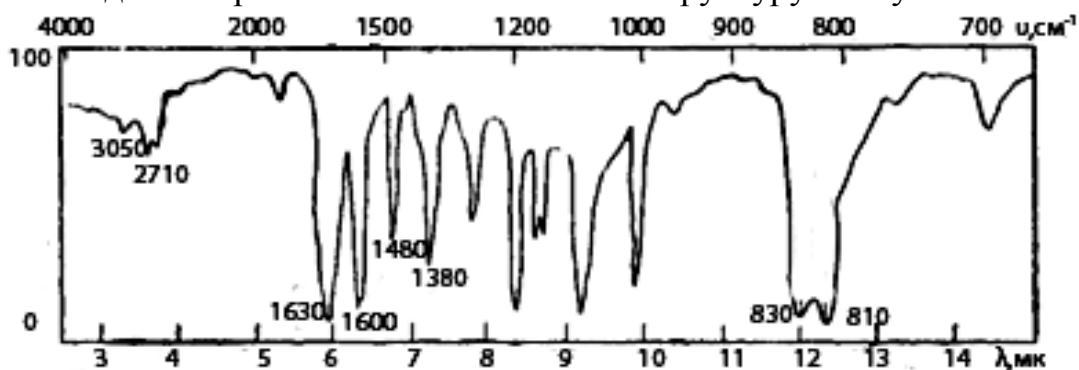


Рис. 236. ІЧ-спектр сполуки складу C_7H_5OCl .

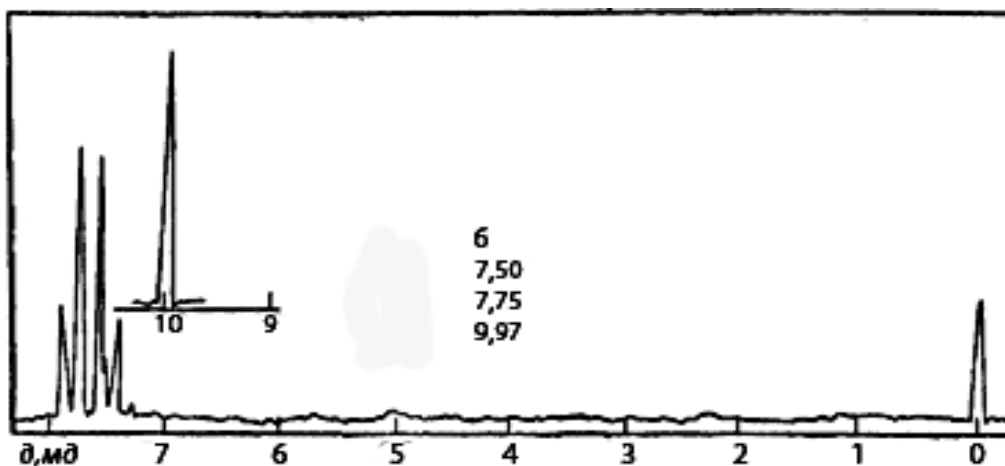


Рис. 237. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$.



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.

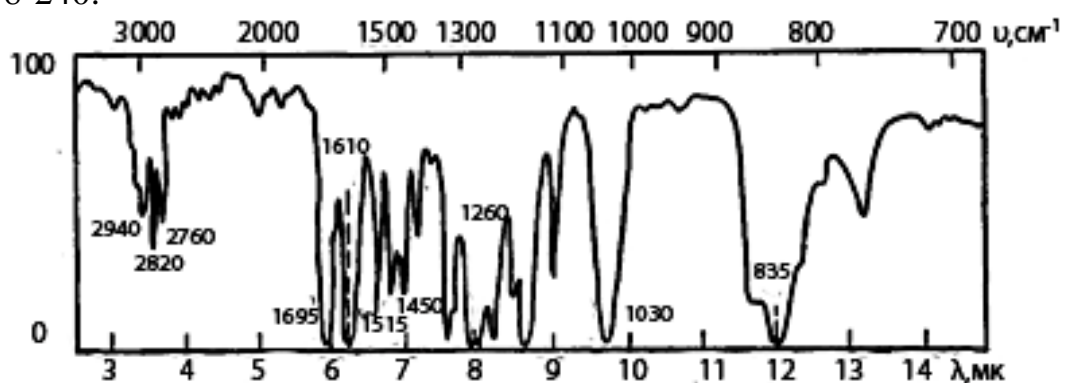


Рис. 239. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.

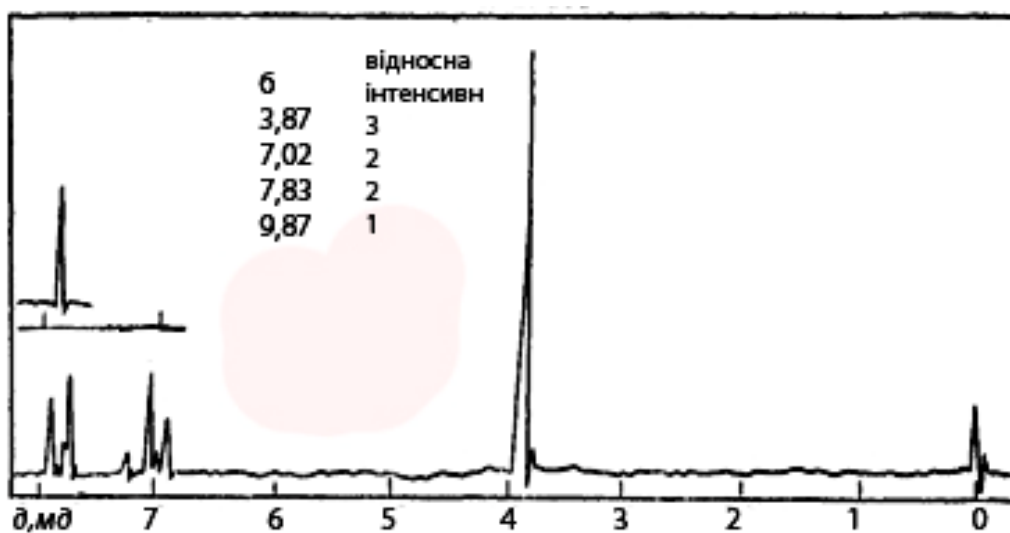


Рис. 240. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.

Задача 161.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$, спектри якої наведено на рис. 241-243.

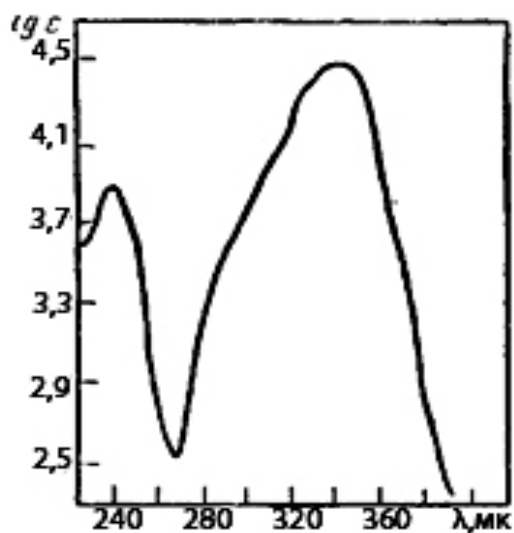


Рис. 241. УФ-спектр сполуки складу $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$.

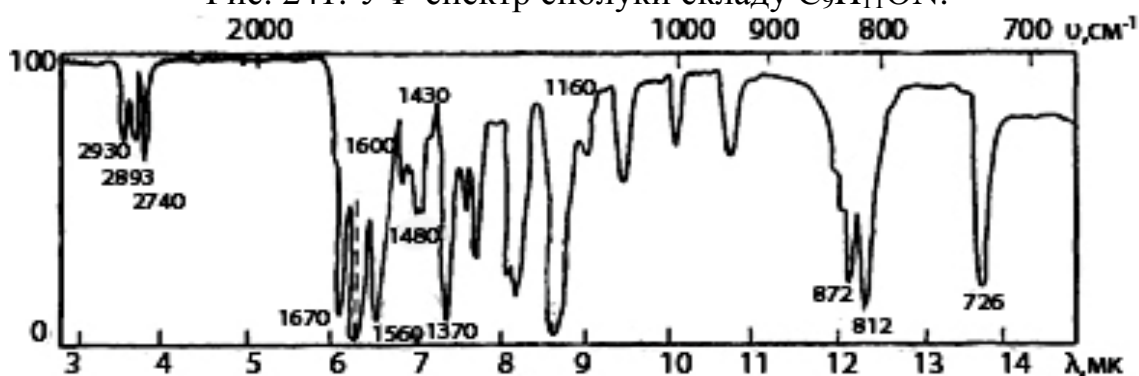


Рис. 242. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$.

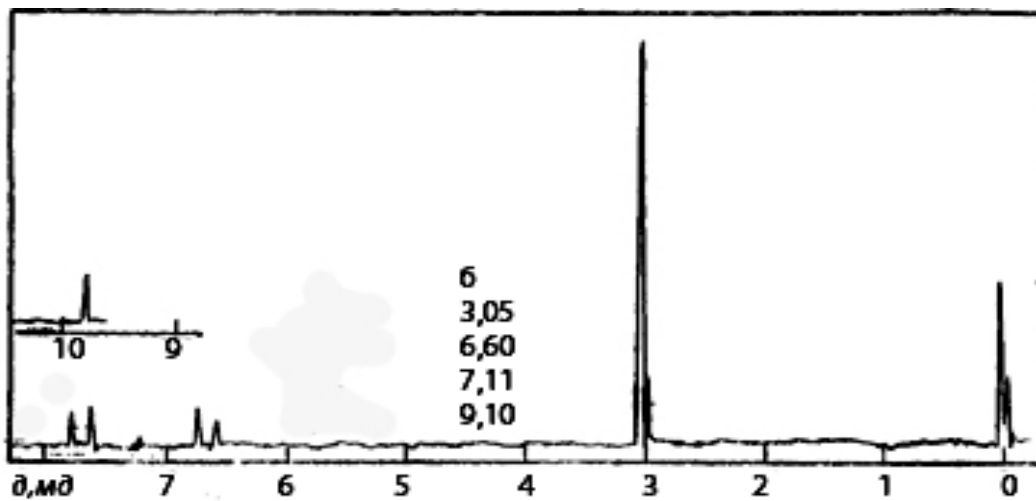


Рис. 243. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$.

Задача 162.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, спектри якої наведено на рис. 244-246.

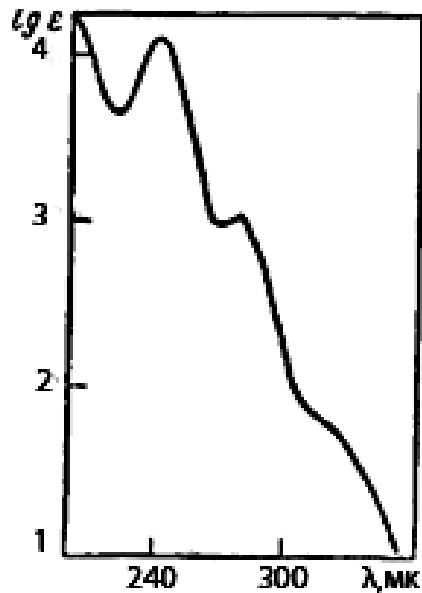


Рис. 241. УФ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$.

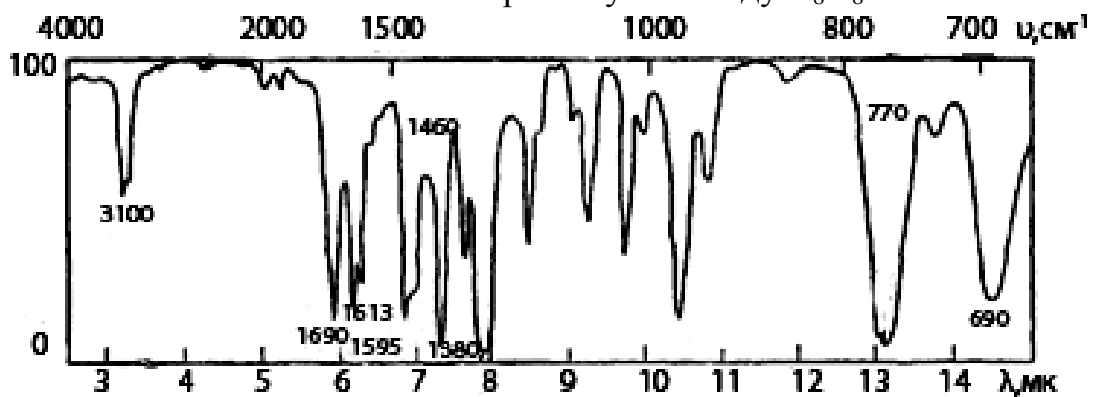


Рис. 242. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$.

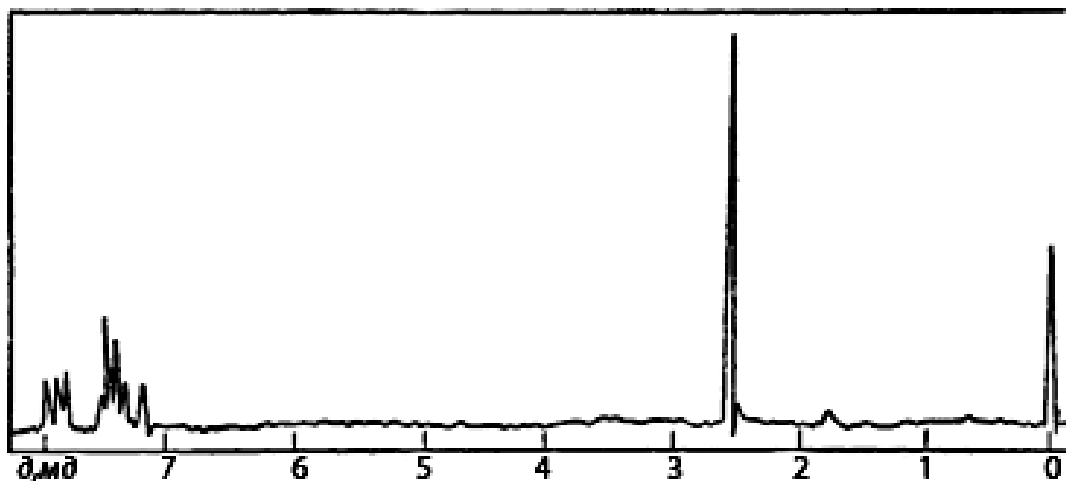


Рис. 243. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$.

Задача 163.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$, спектри якої наведено на рис. 244-246.

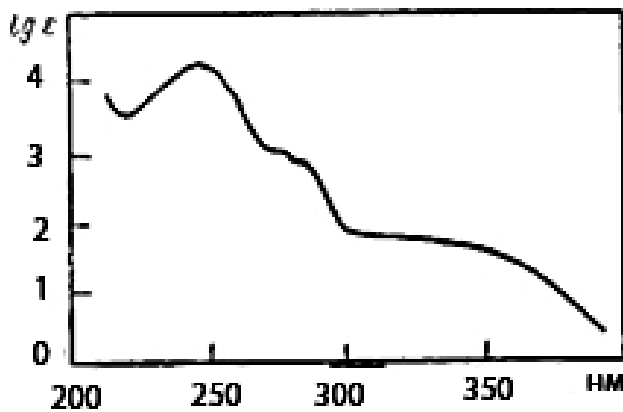


Рис. 244. УФ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$.

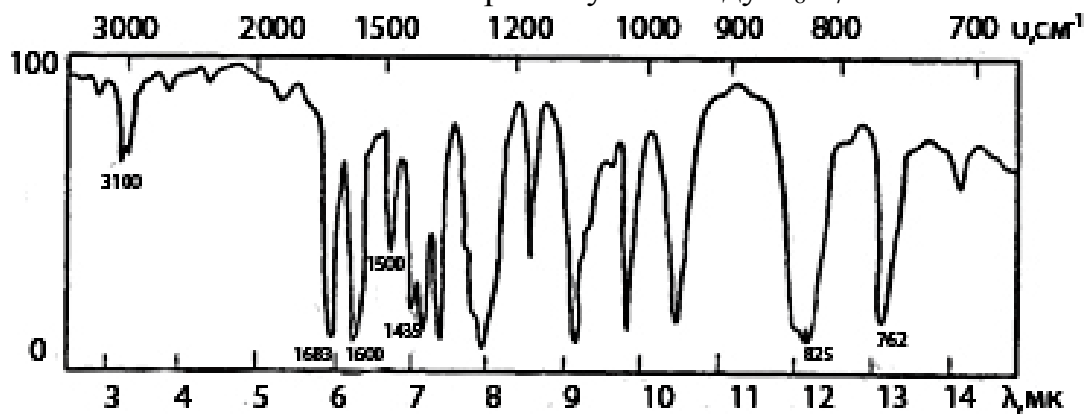


Рис. 245. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$.

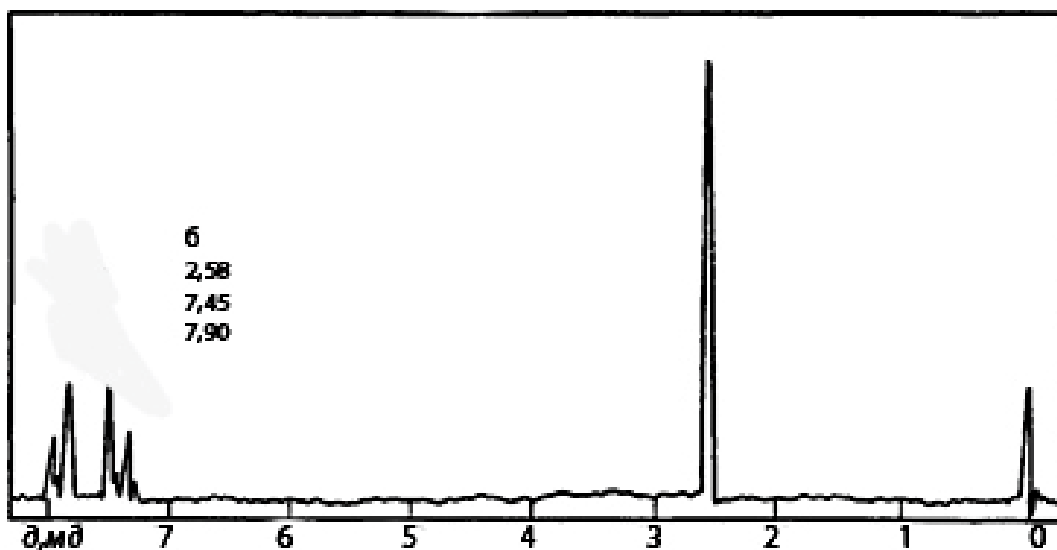


Рис. 246. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$.

Задача 164.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, спектри якої наведено на рис. 247-249.

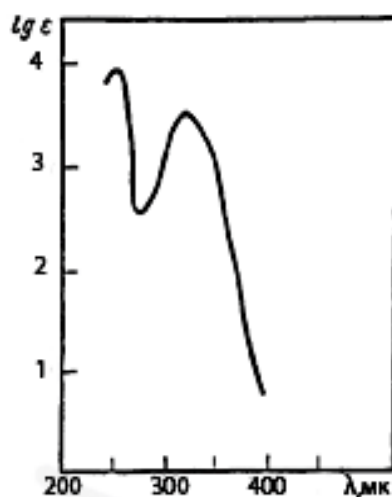


Рис. 247. УФ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.

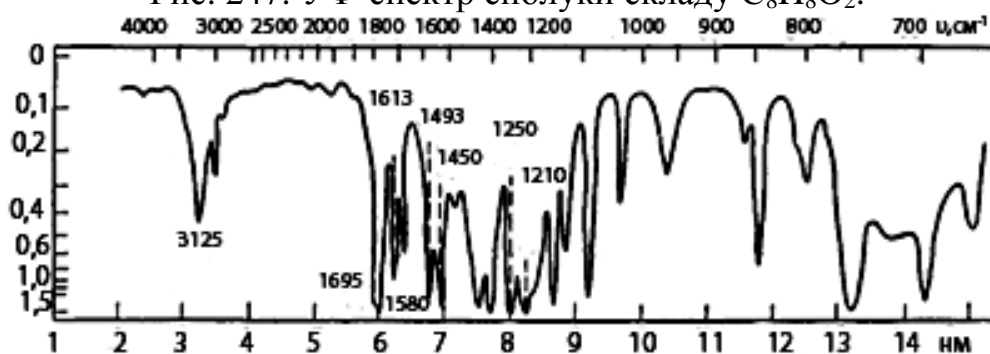


Рис. 248. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.

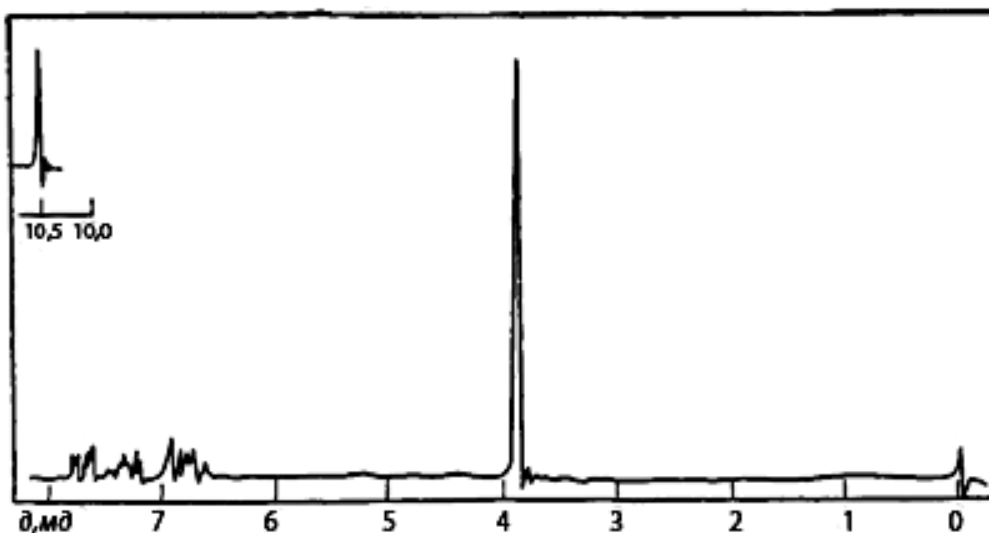


Рис. 249. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.

Задача 165.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, спектри якої наведено на рис. 250-252.

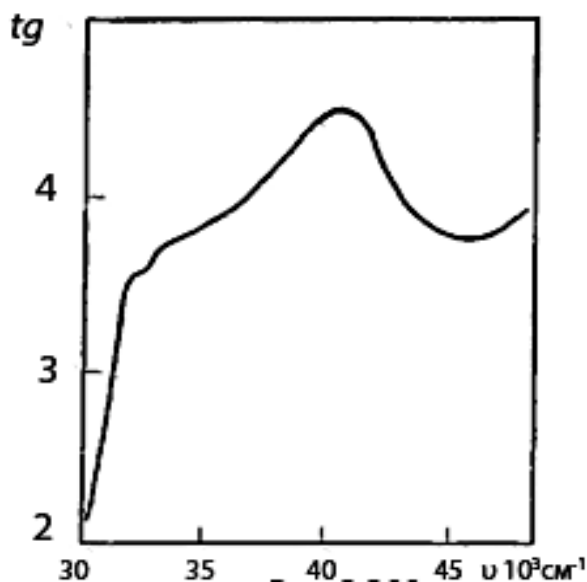


Рис. 250. УФ-спектр сполуки складу $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

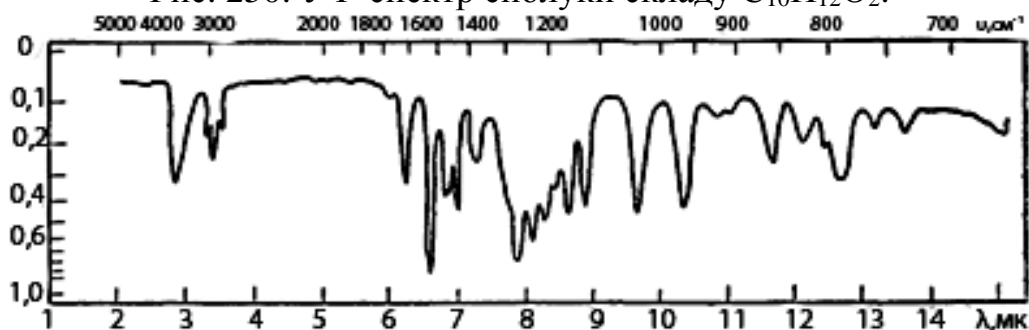


Рис. 251. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

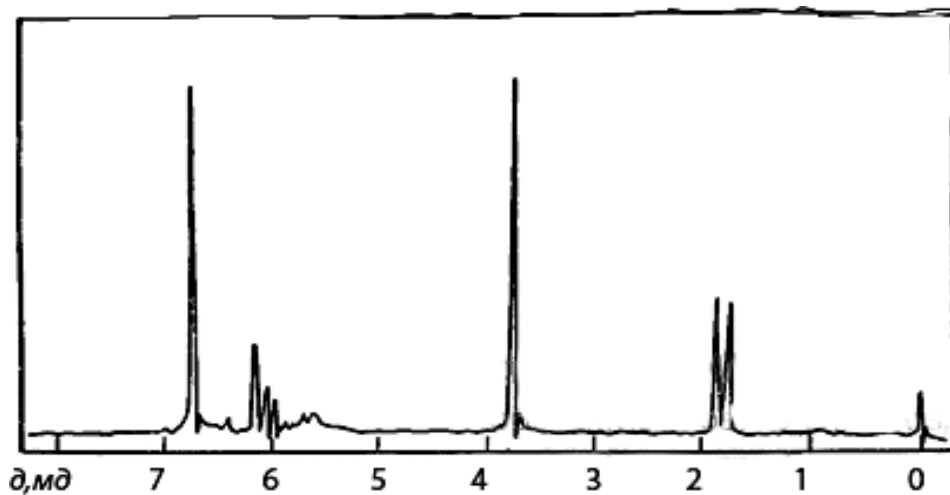


Рис. 252. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$.

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.

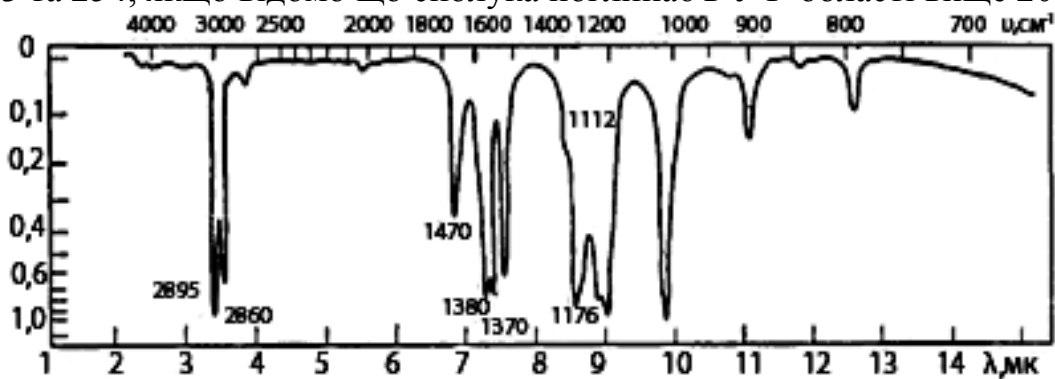


Рис. 253. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$.

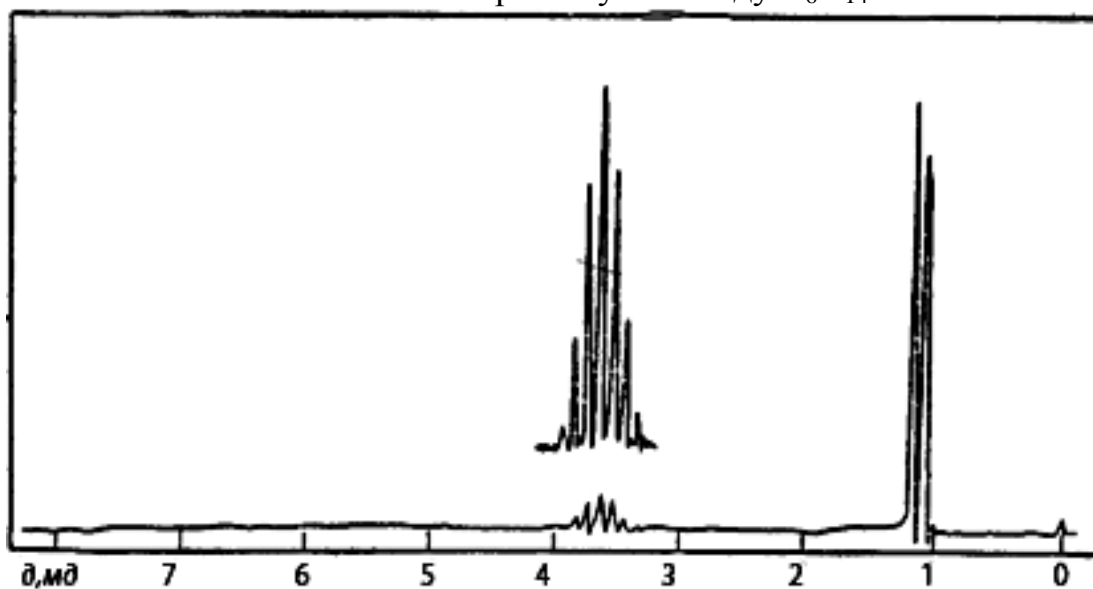


Рис. 254. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$.

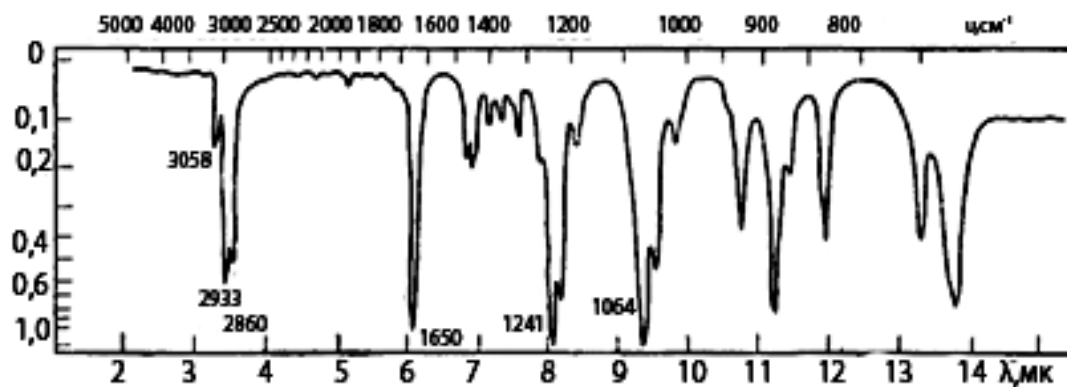


Рис. 255. ІЧ-спектр сполуки складу C_5H_8O .

Задача 167.

Визначте структурну формулу сполуки C_5H_8O , спектри якої наведено на рис. 255 та 256.

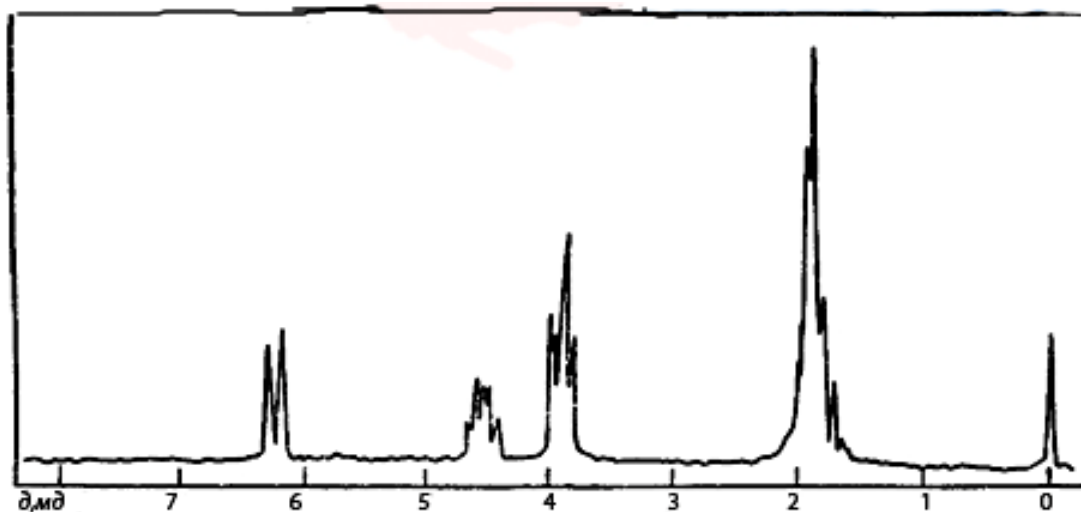


Рис. 256. Спектр 1H ЯМР сполуки складу $C_6H_{13}O_2N$.

Задача 168.

Визначте структурну формулу сполуки $C_6H_{13}O_2N$, спектри якої наведено на рис. 257 та 258.

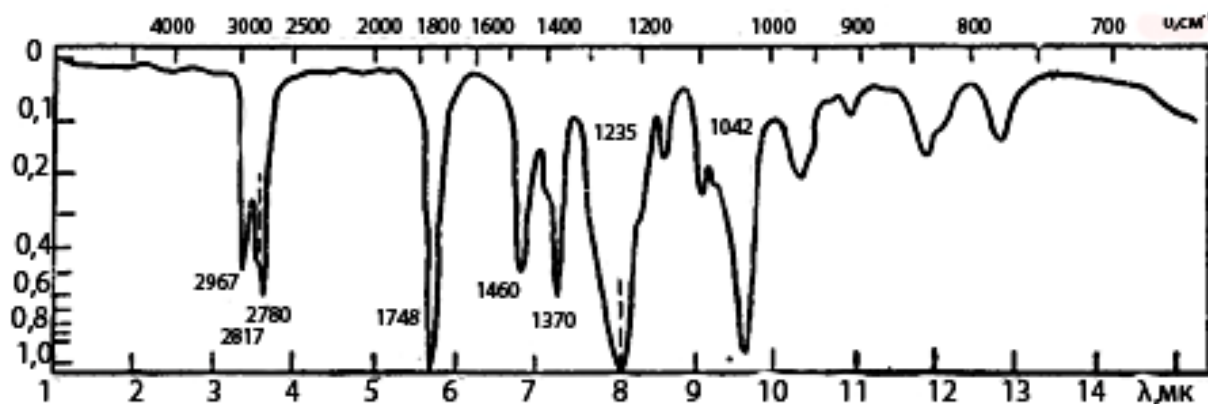


Рис. 257. ІЧ-спектр сполуки складу $C_6H_{13}O_2N$.

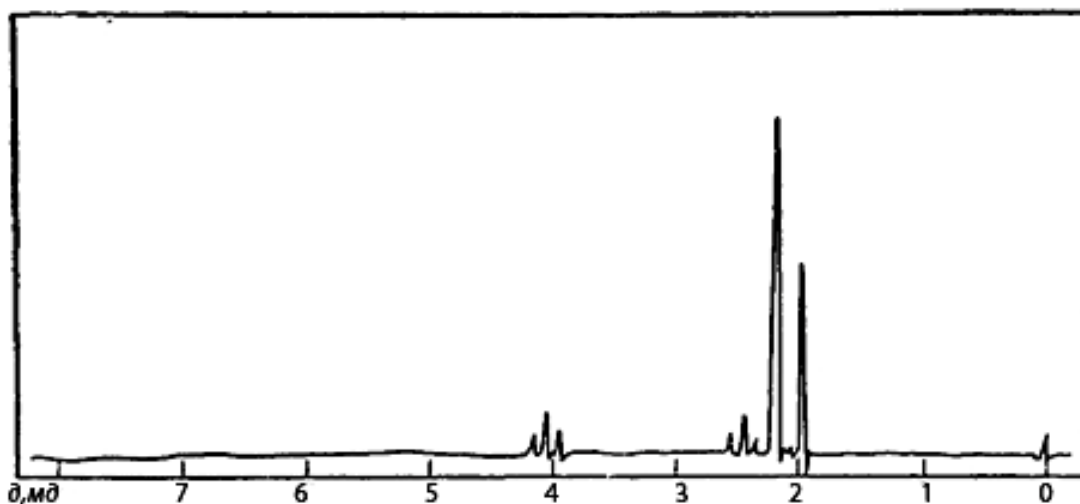


Рис. 258. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$.

Задача 169.

Визначте структурну формулу сполуки $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$, спектри якої наведено на рис. 259 та 260.

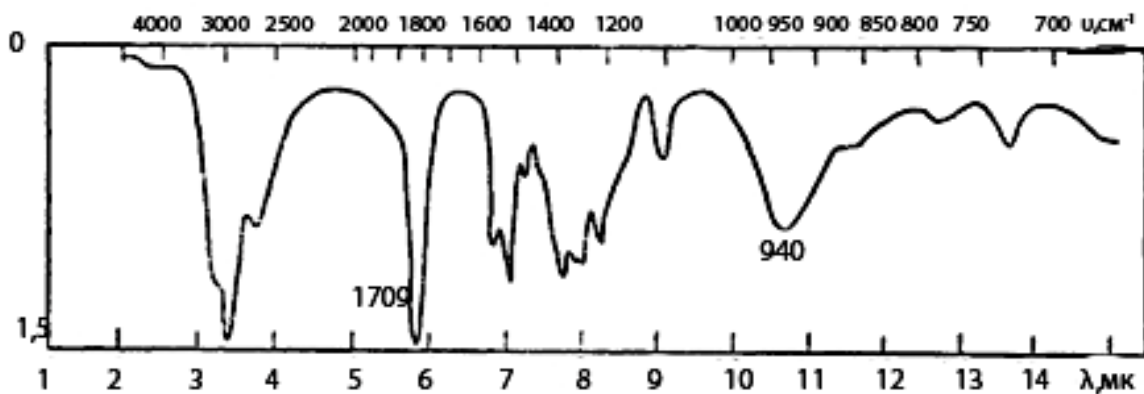


Рис. 259. ІЧ-спектр сполуки складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

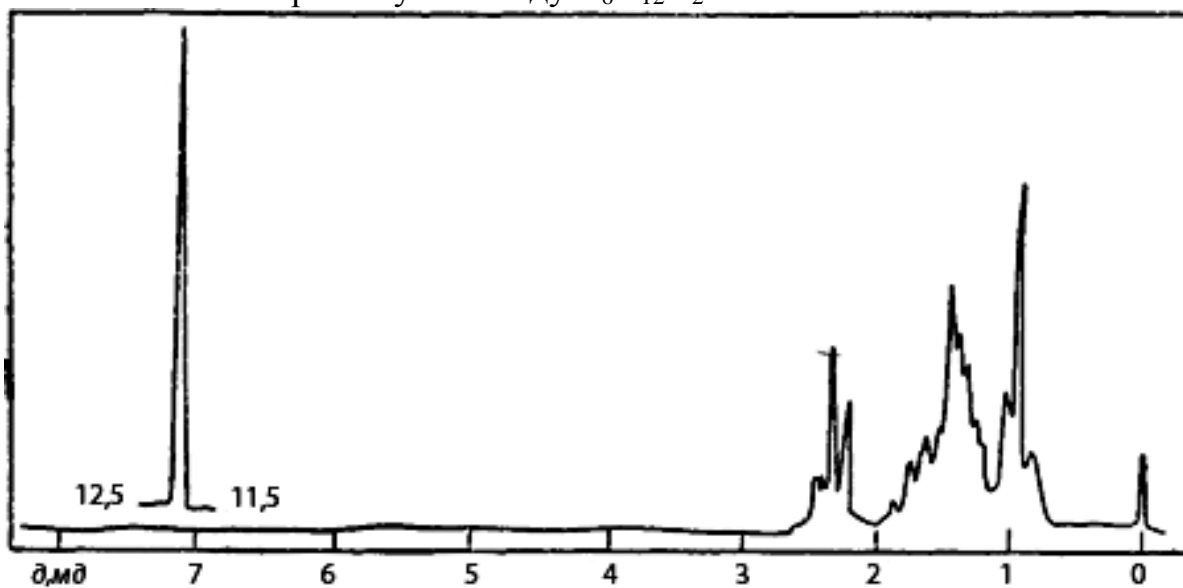


Рис. 260. Спектр ^1H ЯМР сполуки складу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

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} .

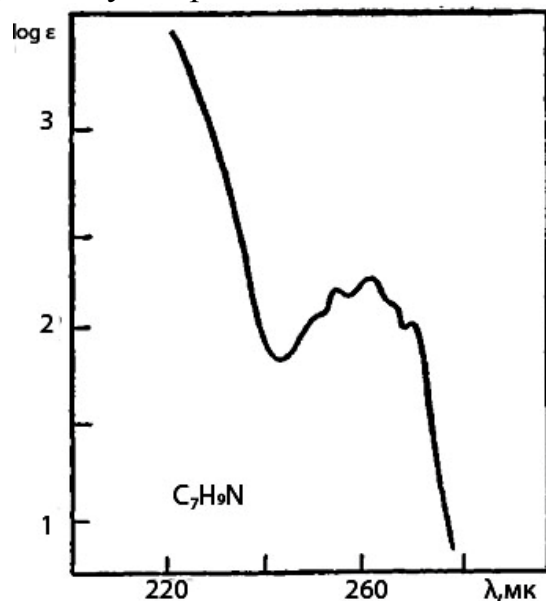


Рис. 261. УФ-спектр сполуки складу C_7H_9N .

Задача 171.

Визначте структуру сполуки C_7H_9N , УФ-спектр якої наведено на рис. 262, а в ІЧ-спектрі якої присутні смуги в області $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$.

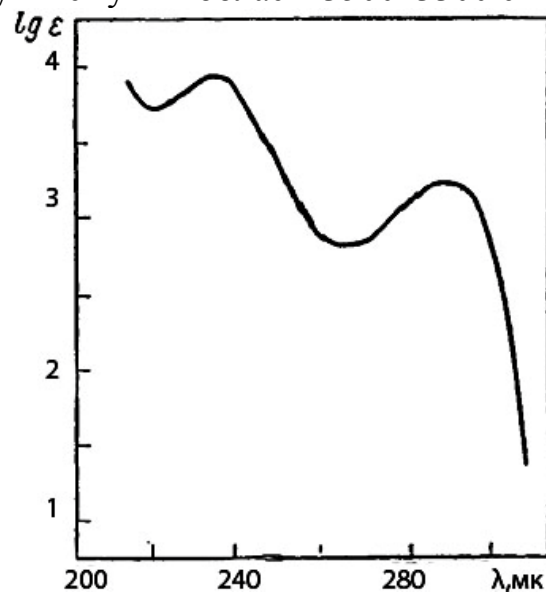


Рис. 262. УФ-спектр сполуки складу C_7H_9N .

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 ($l_{ge} = 11,3$), а інша – смугу при 1732 cm^{-1} і поглинання при 292 nm ($l_{ge} = -1,4$).

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?

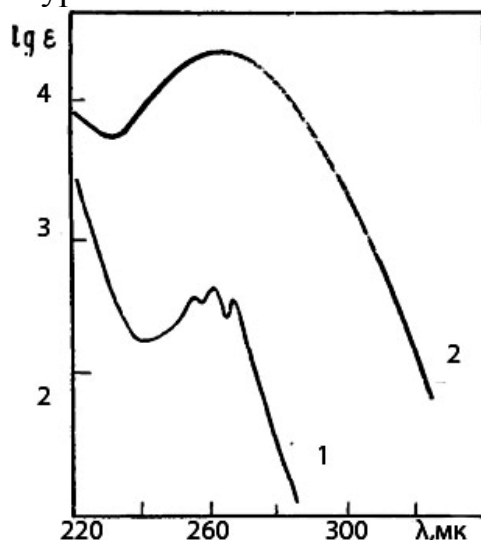


Рис. 263. УФ-спектр сполук складу $C_{14}H_{14}O$.

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.

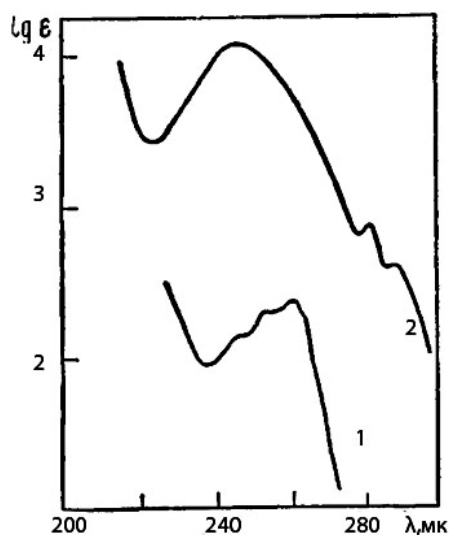


Рис. 264. УФ-спектр сполук складу C_9H_{10} .

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 CH .

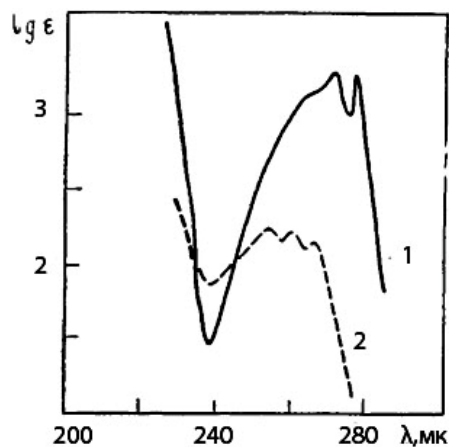


Рис. 265. УФ-спектр сполук складу C_7H_8O .

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.

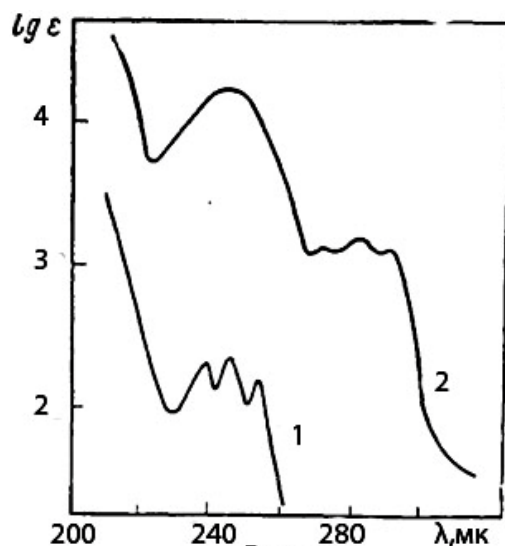


Рис. 266. УФ-спектр сполук складу $C_9H_{10}O_2$.

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.

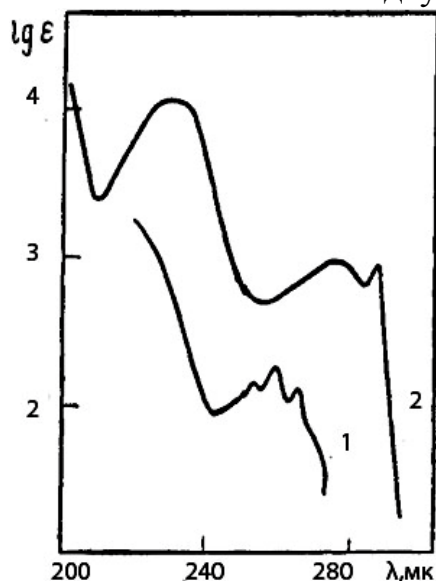


Рис. 267. УФ-спектр сполук складу $C_8H_8O_2$.

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?

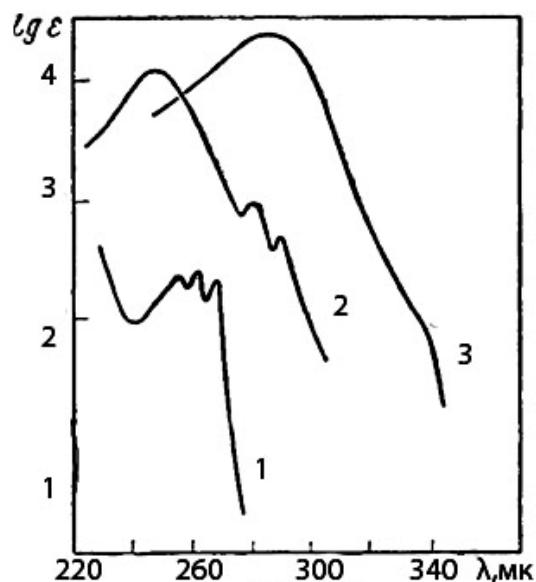


Рис. 268. УФ-спектр пропенілбензену, алілбензену і 1-фенілпента-1,3-дієну.

Задача 180.

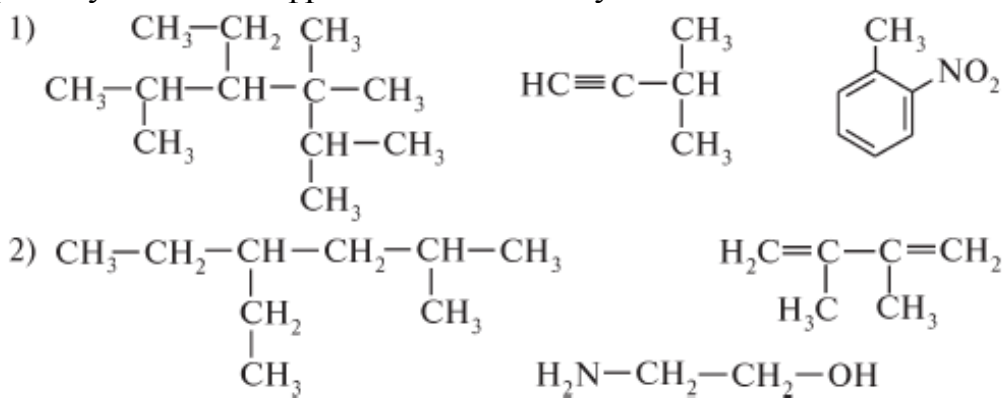
Карбон складається з атомів ^{12}C і ^{13}C в співвідношенні 108:1. Який висновок можна зробити, якщо в мас-спектрі співвідношення $[M]: [M + 1]$ дорівнює: а) 50 : 11,2; б) 100 : 33,6; в) 25 : 5; г) 100 : 11; д) 40 : 3?

Задача 181.

Запропонуйте шляхи фрагментації молекул бутану, гексану і ізобутану.

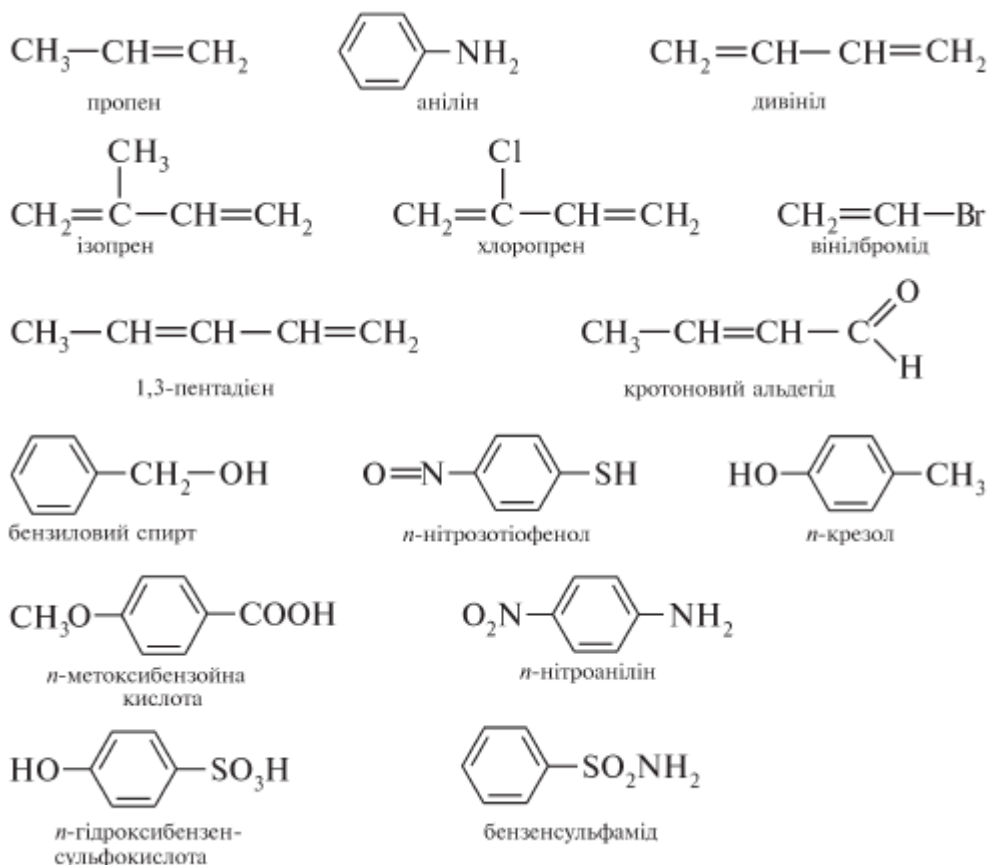
Задача 182.

Запропонуйте шляхи фрагментації молекул:



Задача 183.

Запропонуйте шляхи фрагментації молекул:



Задача 184.

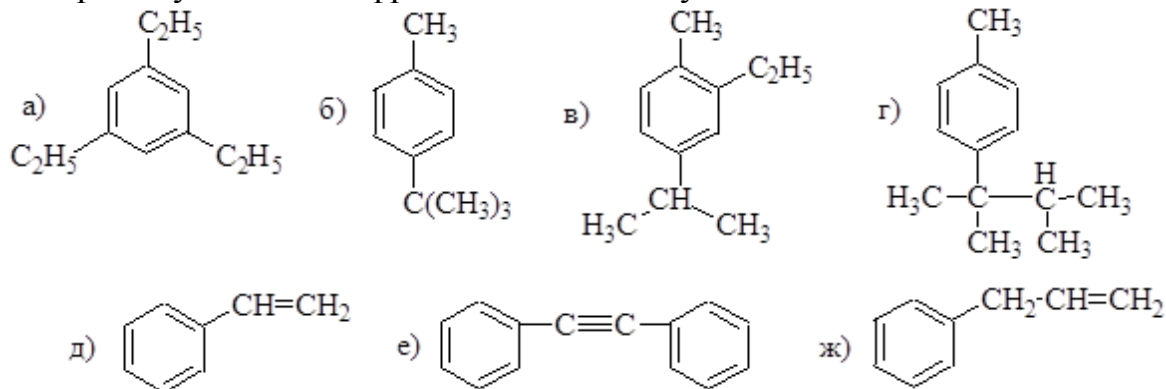
Запропонуйте шляхи фрагментації: а) метилетил-*ізо*-бутилметану; б) триметил-*втор*-бутилметану; в) 2,5-диметилгексану; г) 3-етил-3-метилпентану; д) ізопропіл-2-метилгептану; е) 3-етилгептану; ж) 2,4-диметил-4-етилоктану; з) 4-ізопропіл-3-етилгептану; і) 5-(2-метилбутил)-4-етилдекану.

Задача 185.

Запропонуйте шляхи фрагментації: а) 3-метилпент-1-ену; б) 4-метил-пент-1-ену; в) 2,4-диметилпент-1-ену; г) 3-етилпент-2-ену; д) 2,3-диметилгекс-3-ену; е) 3,4,4-триметилпент-2-ену.

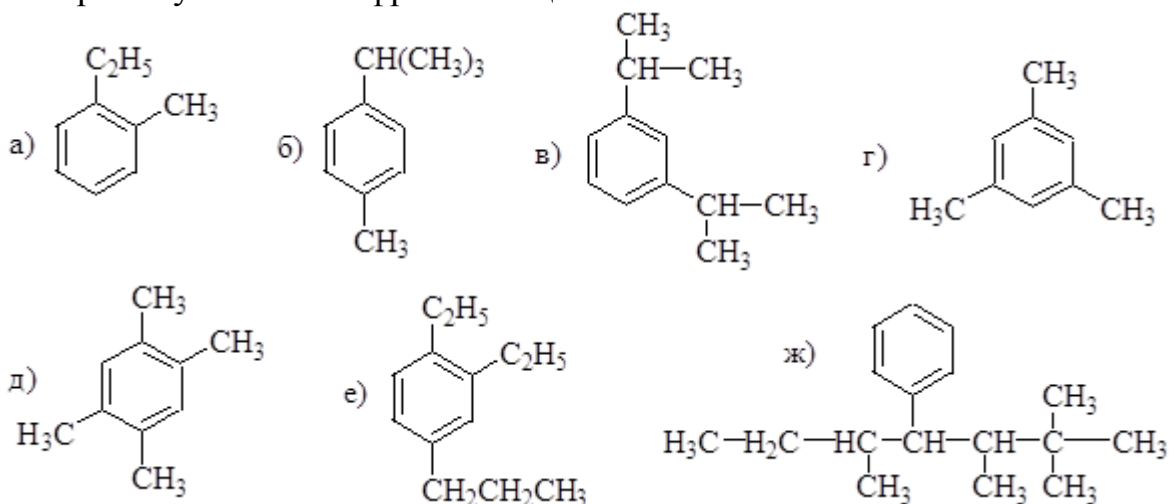
Задача 186.

Запропонуйте шляхи фрагментації молекул:

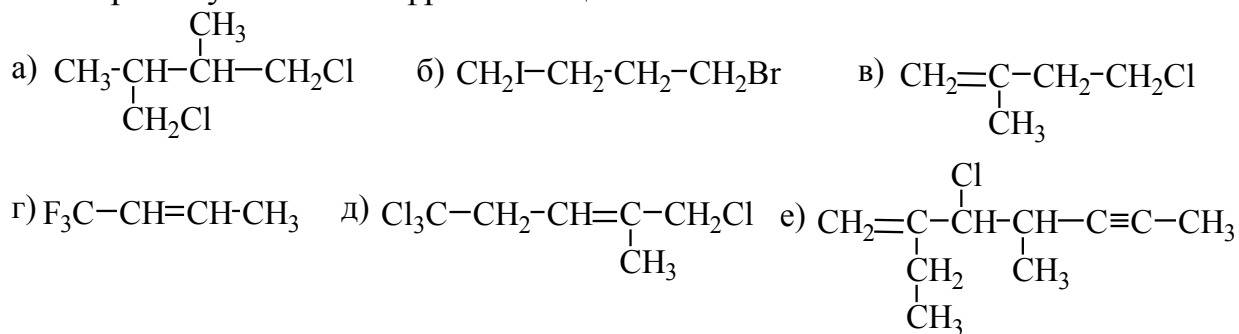


Задача 187.

Запропонуйте шляхи фрагментації:

**Задача 188.**

Запропонуйте шляхи фрагментації:

**Задача 189.**

Запропонуйте шляхи фрагментації: а) 2-метилпентан-3-олу; б) 2,3-диметилбутан-2-олу; в) 2,2,4-триметилпентан-3-олу; г) 2-метилбутан-1-олу; д) бут-3-ен-2-олу; е) проп-2-ін-1-олу; ж) 2-метилбут-3-ін-2-олу; з) 2-метилбутан-2,3-діолу; і) 2,3-диметилпентан-2,3-іолу; к) 4,4-диметилпент-1-ен-3-олу.

Задача 190.

Запропонуйте шляхи фрагментації кислот: а) пропанової; б) масляної; в) α -метилмасляної; г) валеріанової; д) α,β -диметилвалеріанової; е) кап-ронової; ж) δ -метил- γ -етилкапронової.

Задача 191.

Розшифруйте спектри сполук, представлених на рис. 269–280. Відповідь обґрунтуйте.

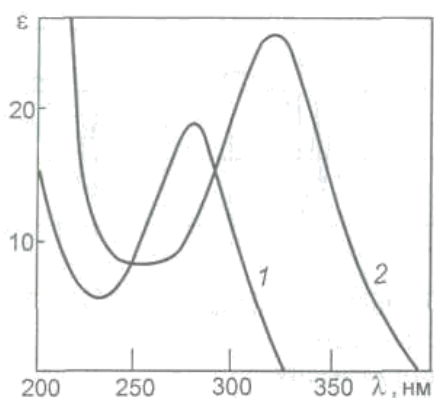


Рис. 269. УФ-спектри етилметилкетону і вінілетилкетону

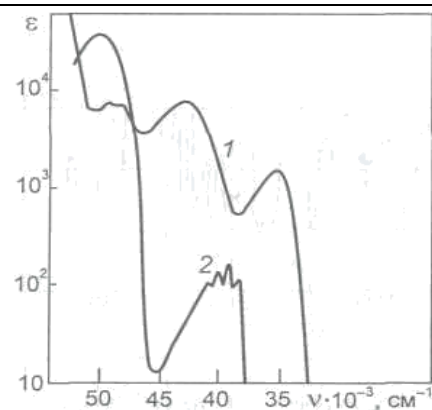


Рис. 270. УФ-спектри 1-феніл-1,3-пентану і 1-фенілпроп-1-ену

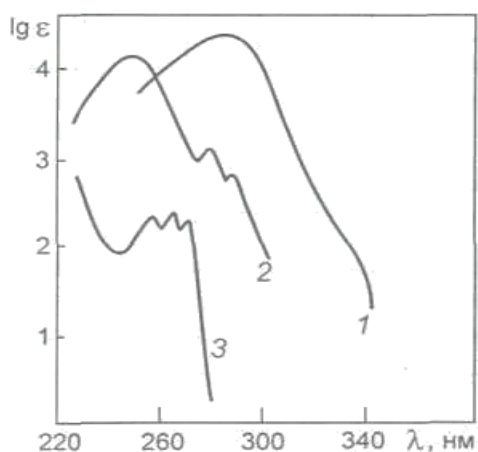


Рис. 271. УФ-спектри алілбензену, аніліну і солі аніліну

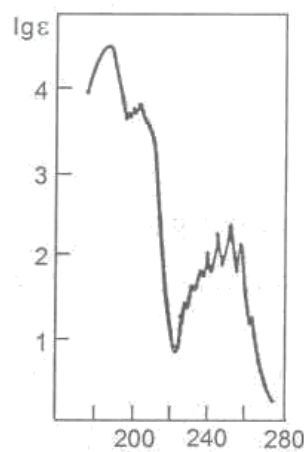


Рис. 272. УФ-спектр бензену

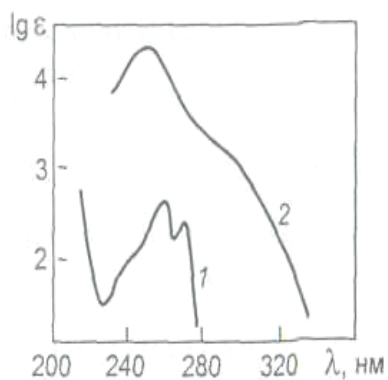


Рис. 273. УФ-спектр сульфанілової кислоти

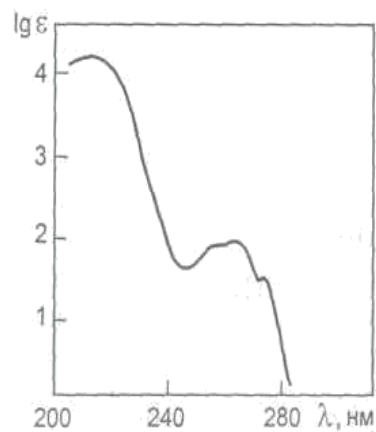


Рис. 274. УФ-спектр бромбензену

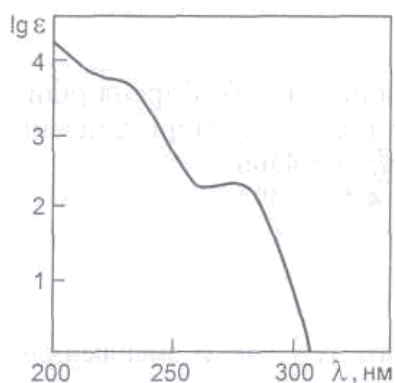


Рис. 275. УФ-спектр ацетилсаліцилової кислоти

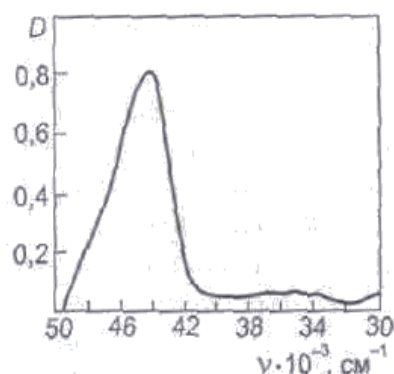


Рис. 276. УФ-спектр β-нафтолу

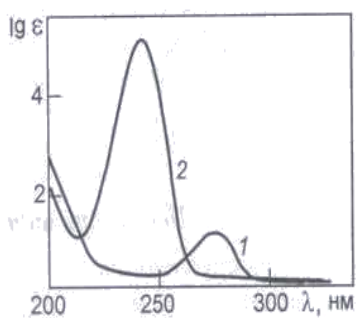


Рис. 277. УФ-спектри ацетоцтового естеру (1-у воді; 2 - в ізооктані)

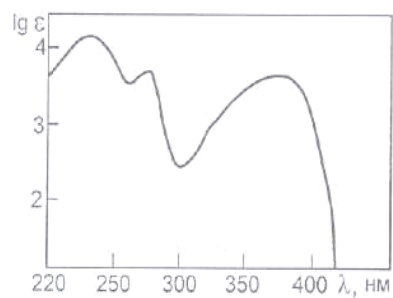


Рис. 278. УФ-спектр о-нітроаніліну

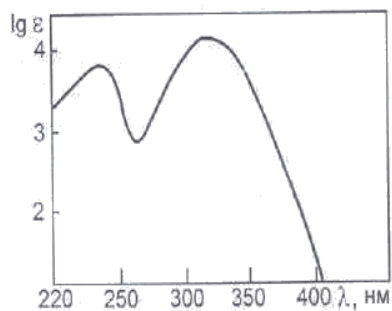


Рис. 279. УФ-спектр п-нітроаніліну

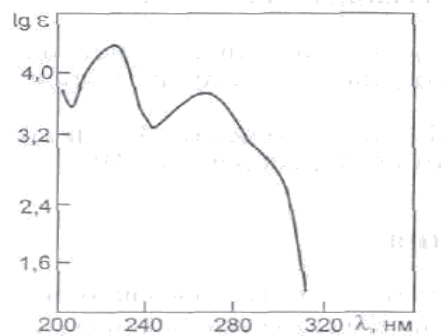


Рис. 280. УФ-спектр 2-аміно-бензотіазолу

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.
	комбінаційна	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	
Спірти 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	-
	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	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_{unco}	137.89	138.48	137.35	137.91	138.90	138.85	
	C_{orto}	129.07	129.76	128.88	129.33	129.94	129.91	
	C_{meta}	128.26	129.03	128.18	128.56	129.23	129.20	
	$C_{пара}$	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	$\underline{C}H_3CO$	21.04	20.83	20.68	20.56	21.16	20.88	21.15
	$\underline{C}H_2CH_3$	60.49	60.56	59.74	60.21	60.98	61.50	62.32
	$CH_2\underline{C}H_3$	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	$CH_2\underline{C}H_3$	7.86	8.03	7.61	7.91	8.14	8.09	7.87
	$\underline{C}H_2CH_3$	36.89	36.75	35.83	36.36	37.09	37.34	37.27
	$\underline{C}H_3CO$	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	$CDCl_3$	$(CD_3)_2CO$	$(CD_3)_2SO$	C_6D_6	CD_3CN	CD_3OD	D_2O

а Див. позначки до табл.2.

б ${}^2J_{PC} = 3 \text{ Hz}$.

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. Infrared spectroscopy. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy. – Назва з екрану (08.04.2017).
13. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии: Учебник. – Москва: Мир; АСТ, 2003. – 684 с.
14. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, Н.А. Донской. – Москва: Мир, 1977. – 580 с.
15. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия / Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича, А.А. Мальцева. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.

16. Инфракрасная спектроскопия. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/new-277_InfraRedSpektr.pdf. – Назва з екрану (08.04.2017).
17. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://chemscience.ru.if.ua/documents/Vudavnuctvo/Visnuk/N14/W-14-9.pdf>. – Назва з екрану (08.04.2017).
18. 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).
19. Агрономов, А.Е. Лабораторные работы в органическом практикуме. / А.Е. Агрономов, Ю.С. Шабаров. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
20. Ядерный магнитный резонанс. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://kpfu.ru/docs/F1097368136/NMR.pdf>. – Назва з екрану (08.04.2017).
21. Кириллова Е.А., Маряхина В.С. Методы спектрального анализа. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://cdn.scireople.com/materials/12805/Кириллова%20Маряхина%20Учебное%20пособие.pdf>. – Назва з екрану (08.04.2017).
22. 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).
23. Ядерный магнитный резонанс. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : nano.msu.ru/files/systems/4_2010/practical/27_full.pdf. – Назва з екрану (08.04.2017).
24. 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).
25. 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.].
26. Сильверстейн, Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Ф. Вебстер, Д. Кимл: пер с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 557 с.]
27. 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).
- 28.Высокомощная градиентная магнитная система для X-диапазона. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <https://www.bruker.com/ru/products/mr/ep/ep-resonators-acesories/ep-accessories/ep-imaging/overview.html>. – Назва з екрану (08.04.2017).
- 29.Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971.
- 30.Керрингтон А., Маклечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
- 31.Рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.km.ru/referats/9E10E65C0C754B038BD30623C668DCEE>. – Назва з екрану (08.04.2017).
- 32.Рентгеноспектральный анализ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/1077/rentgenospektralnij-analiz>. – Назва з екрану (08.04.2017).
- 33.Рентгеноспектральный анализ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A0%D0%B5%D0%BD%D1%82%D0%B3%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).
- 34.Рентгеноструктурный анализ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : http://www.ibmc.msk.ru/content/Education/w-o_pass/ММoB/11.pdf. – Назва з екрану (08.04.2017).
- 35.Спектрофотометрия в видимой и УФ-областях. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://web.nioch.nsc.ru/nspu/phymethods/additions/L4a-UV.pdf>. – Назва з екрану (08.04.2017).
- 36.Лекция № 12 оптические методы анализа. молекулярно-абсорбционный спектральный анализ. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://studentus.net/book/135-konspekt-lekcij-po-analiticheskoj-ximii-kolichestvennyj-analiz/14-lekciya-12-opticheskie-metody-analiza-molekulyarno-absorbcionnyj-spektralnyj-analiz.html>. – Назва з екрану (08.04.2017).
- 37.Спектрофотометрия.. [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.sckrgene.ru/left/spektrofotometriya/>. – Назва з екрану (08.04.2017).
- 38.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).
- 39.Спектрофотометрические методы в анализе биологически активных веществ растительного и синтетического происхождения. [Электронный

- ресурс]. – Режим доступу : <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).
40. Типы, устройство, принцип работы спектрофотометров, фотометров, фотокolorиметров. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.tehno.com/product.phtml?uid=B00120045035CB>. – Назва з екрану (08.04.2017).
41. Таблица Данные 13С ЯМР [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.khimia.ru/c13.htm>. – Назва з екрану (08.04.2017).
42. Таблица 1. Данные 1Н ЯМР. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.khimia.ru/pt..> – Назва з екрану (08.04.2017).
43. Фізико-хімічні методи ідентифікації органічних сполук : скорочений конспект лекцій для студентів спеціальності «Хімія» / Укл.: Юсіна Г.Л. – Краматорськ : ДДМА, 2020. – 56 с.
44. Прикладна спектроскопія: Навчальний посібник / Капустяник В. Б., Мокрий В. І. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2009. – 302 с.
45. Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу: Навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 362 с.
46. Мельничук Д.О. Аналітичні методи досліджень. Спектроскопічні методи аналізу: теоретичні основи і методики: навчальний посібник для підготовки студентів вищих навчальних закладів / Д.О. Мельничук, С.Д. Мельничук, В.М. Войціцький та ін.: за ред. акад. Д.О. Мельничука. – К.: ЦП «Компринт», 2016. – 289 с.
47. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. // -М.: Химия, 1983. - 248 С.
48. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. // -М.: Наука, 1981. - 158 С.
49. Будзикевич П., Джирасси Д., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. // -М.: Мир, 1966. - 320 С.

Навчальне видання

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

Спектральні методи аналізу

Навчальний посібник

Технічний редактор – І. П. Борис

Видання друкується за авторським редагуванням

Підписано до друку 06.09.2022 р.
Гарнітура Times New Roman
Замовлення № 617

Формат 60x84/16
Обл.-вид. арк. 6,83
Ум. друк. арк. 16,10

Папір офсетний
Тираж 50 прим.



Видавництво
Ніжинського державного університету
імені Миколи Гоголя.
м. Ніжин, вул. Воздвиженська, 3А
(04631) 7-19-72
E-mail: vidavn_ndu@ukr.net

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2137 від 29.03.05 р.