

Первоначальные сведения о методах ЯМР, масс-спектрометрии и ИК спектроскопии.



МГУ имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, кафедра органической химии.
доц. Тарасевич Б.Н.

Вводные замечания.

Настоящая презентация используется в рамках лекций по общему курсу органической химии для студентов 3-го курса химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова. Результаты физико-химических экспериментов (спектроскопических в том числе), лежат в основе теоретических представлений современной органической химии. Физические методы анализа являются повседневным инструментом в руках химиков - синтетиков. Функциональный анализ и установление строения (подтверждение структурной формулы) полученного соединения – необходимые этапы для логического завершения процесса синтеза. Для осмысленного изучения курса органической химии представляется совершенно необходимым ознакомление студентов с начальными сведениями о физических основах в первую очередь ЯМР, масс-спектрометрии, ИК спектроскопии. Полученные на лекциях начальные представления в дальнейшем закрепляются на семинарских занятиях при решении задач и в процессе практического применения ЯМР и ИК в практикуме.

Материал данной презентации рассчитан на 2 лекции. Предполагается, что комментарии к слайдам студенты получают во время лекций или при изучении соответствующих разделов учебников.

Презентация находится на сайте
химического факультета [http://
www.chem.msu.su/](http://www.chem.msu.su/)

Кафедра органической химии – учебные материалы
[http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/
tarasevich/Tarasevich_NMR_3.pdf](http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_NMR_3.pdf)

Литература

- 1. Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил, Спектрометрическая идентификация органических соединений, М., "Мир", 1977;
- 2. Р. Сильверстейн, Р. Вебстер, Д. Кимл, Спектрометрическая идентификация органических соединений, М., «БИНОМ. Лаборатория знаний», 2011;
- 3. Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская, Применение УФ, ИК, ЯМР и МАСС спектроскопии в органической химии, изд. МГУ, 1979.
- 4. Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери, Спектроскопия органических веществ, М., «Мир», 1992;
- 5. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К., Определение строения органических соединений, М., «Бином. Лаборатория знаний», 2006. (табличные данные, используемые при решении задач.)

Задачи, для решения которых используют данные физических методов:

- **Идентификация** соединения по ИК, ЯМР и (или) МС-спектру с использованием баз данных, таблиц, атласов спектров;
- **Функциональный анализ** – доказательство наличия в молекуле определённых функциональных групп;
- Определение **строения молекул** (длины связей, валентные углы, стереохимия) – сложная задача, требующая использования комплекса методов и расчётного аппарата. В нашем случае речь идёт о подтверждении структурной формулы (или её установлении);
- Задачи **количественного** анализа.
- Для эффективного использования указанных методов необходимо использовать, по возможности, **индивидуальные** вещества, достаточно очищенные.
- *Решение задач более высокого уровня здесь не рассматривается.*

Наиболее употребительные физические методы исследования структуры и реакционной способности химических соединений

Спектроскопия ЯМР. Масс-спектрометрия . ИК-спектроскопия.

Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография ВЭЖХ – выделение и очистка соединений

Рентгеноструктурный анализ – определение геометрических параметров молекул и кристаллов.

Газовая электронография - определение геометрических параметров молекул .

Нейтроннография - определение геометрических параметров.

Оптическая спектроскопия в УФ и видимой области спектра – изучение равновесий, кинетики и энергетических состояний молекул.

Спектроскопия комбинационного рассеяния – используется совместно с ИК.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – изучение радикалов.

Фотоэлектронная (ФЭС) и рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС) – исследование энергетических состояний молекул.

Спектрополяриметрия и другие хироптические методы – изучение оптически активных соединений.

Магнетохимические измерения.

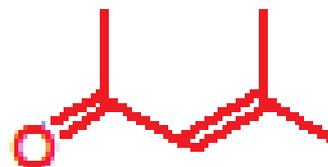
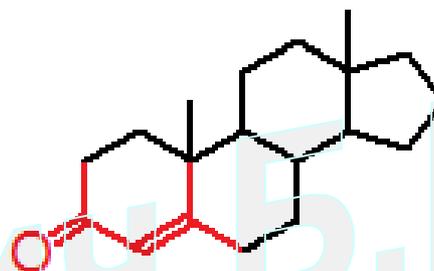
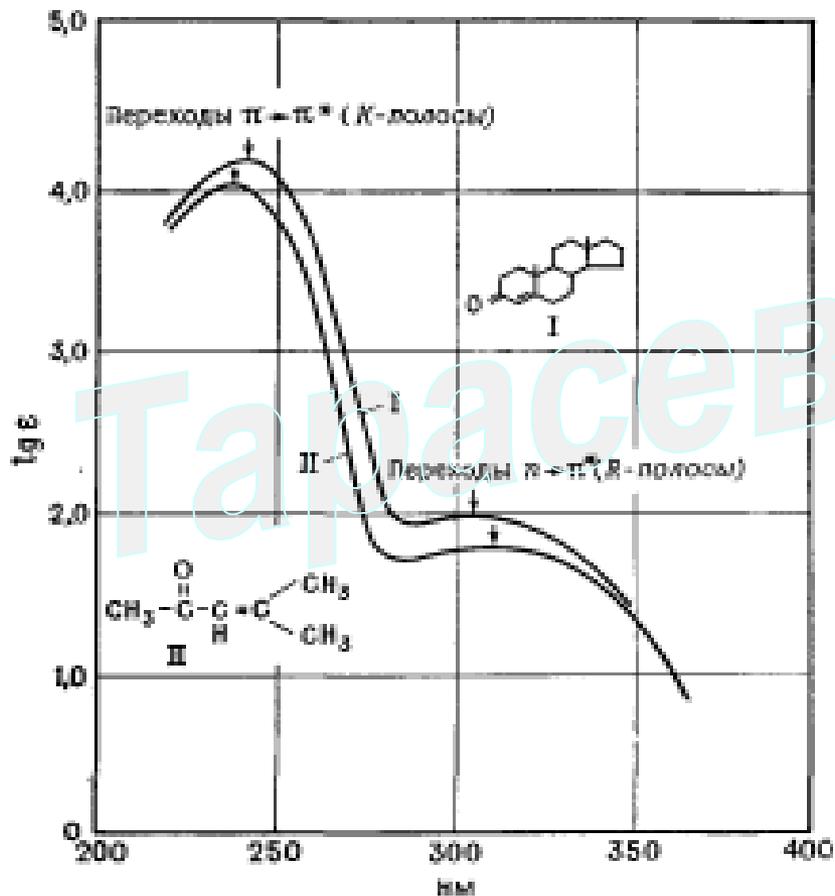
Спектроскопия ядерного гамма резонанса (ЯГР).

Электрохимические методы.

Электронные спектры в УФ и видимой областях.

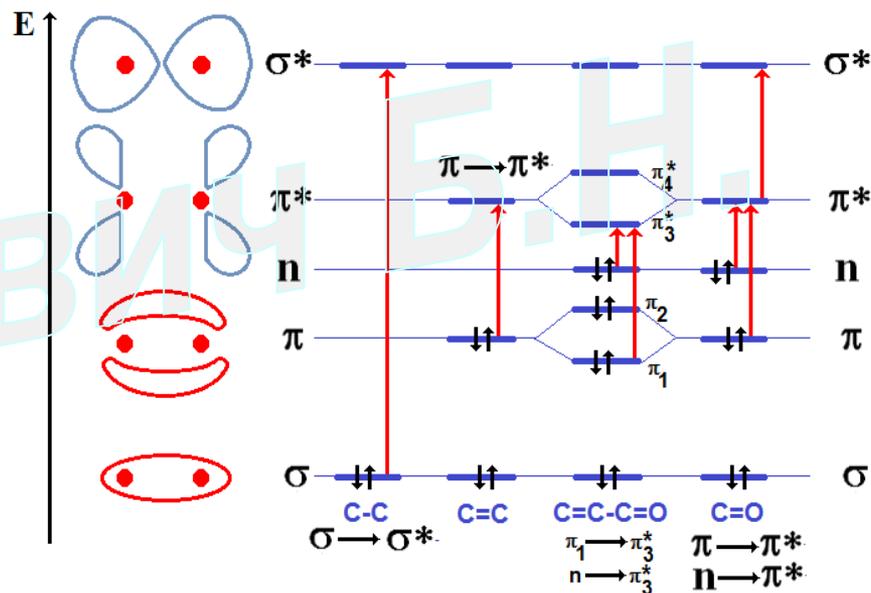
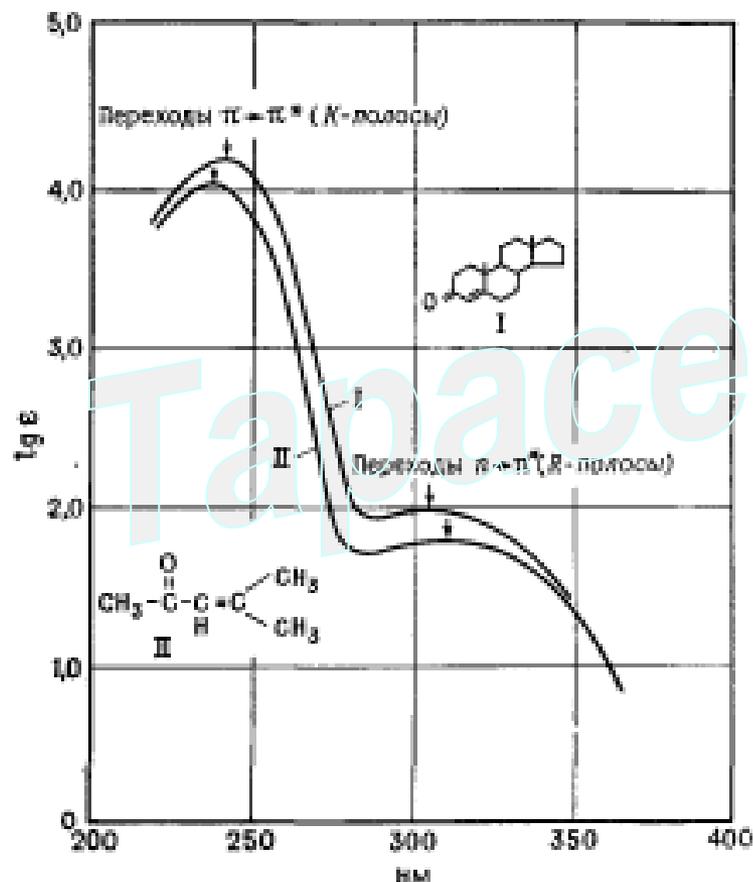
Почему их не используют для идентификации

Электронные спектры поглощения в УФ области окиси мезитила (II, 2-метилпентен-2-он-4) и холестаен-4-она-3 (I) в спиртовом растворе.



Электронный спектр поглощения в УФ области окиси мезитила (II) и холестаен-4-она-3 (I). Спектр поглощения обусловлен электронными переходами в системе сопряжённых связей C=C-C=O.

Хромофорные группы



Спектроскопия ЯМР

Основные этапы развития метода ЯМР.

- 1945 г. две группы физиков - Парселла и Блоха, работавших независимо, наблюдали явление ЯМР в жидкостях и твердых телах.
1943 Е.К.Завойский (1907 -1976), первооткрыватель ЭПР в конденсированной фазе (1943 г.).
- Начало 1950-х г. конструирование спектрометров ПМР и применение ЯМР для решения химических задач.
- 1966 г. Р. Эрнст разработал принципы Фурье-спектроскопии. Применение сверхпроводящих магнитов.
- 1960-1970-е гг. производство приборов высокого разрешения для других ядер, кроме ^1H и ^{13}C .
- 1970-е гг. усовершенствование вычислительной техники и разработка программного обеспечения для ЯМР.
Развитие Д. Джинером двумерной ЯМР-спектроскопии (2D-ЯМР).

**Применение спектроскопии ядерного магнитного
резонанса в органической химии.**

***Физические основы метода
и техника эксперимента.***

Магнитные свойства некоторых ядер

Ядра с четным числом протонов и нейтронов (четный заряд Z и четная масса M не имеют магнитных моментов (спиновое квантовое число $I = 0$)



Все другие ядра имеют магнитные моменты и их можно изучать методом ЯМР (на конец 2000 года были измерены магнитные моменты 118 стабильных изотопов 104 химических элементов)

Спиновое квантовое число ядра I может принимать полуцелые и целые значения от $1/2$ до $9/2$.

Спин определяет число возможных (разрешенных) ориентаций магнитного момента во внешнем магнитном поле: $N = 2I + 1$

При исследовании строения молекул удобнее всего использовать ядра с $I = 1/2$
 $^1\text{H}, \quad ^{15}\text{N}, \quad ^{31}\text{P}, \quad ^{13}\text{C}, \quad ^{29}\text{Si}, \quad ^{19}\text{F}, \quad ^{119}\text{Sn}, \quad ^{195}\text{Pt}, \quad ^{199}\text{Hg} \dots$

Ядра со спином $I > 1/2$ имеют электрические квадрупольные моменты, и их можно изучать методом ЯКР.

Основы спектроскопии ЯМР

Магнитные свойства некоторых ядер.

- Распространённость природных изотопов (ат.%) – важная характеристика элементов:

^1H – 99,985%;

^2H – 0,015%;

^{13}C – 1,108%;

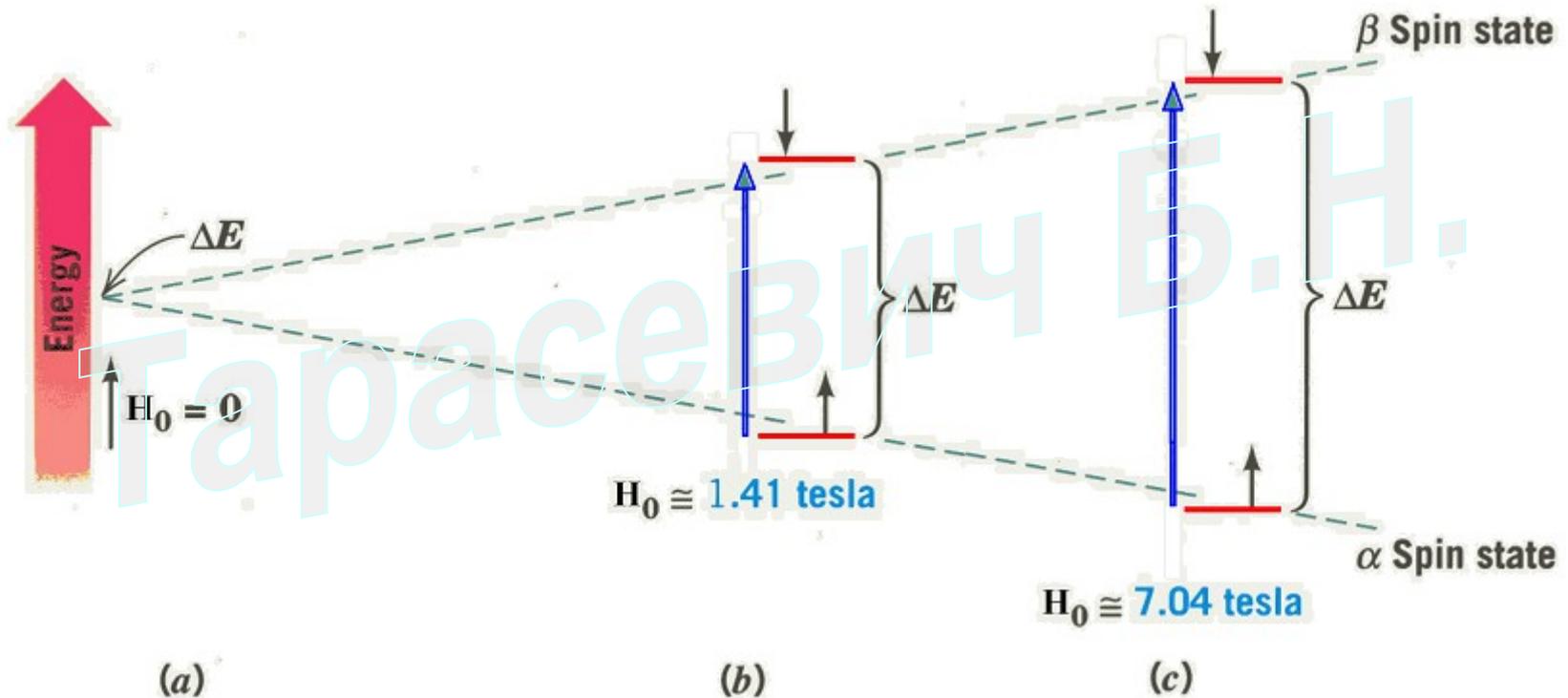
^{15}N – 0,365%;

^{19}F – 100%.

Основы спектроскопии ЯМР.

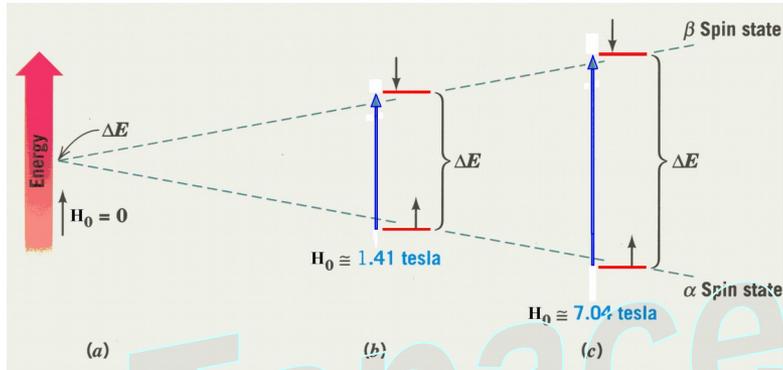
Поведение ядер со спином $\frac{1}{2}$ во внешнем магнитном поле H_0 .

При отсутствии внешнего магнитного поля ориентация спинов хаотична (a), при наложении магнитного поля возникает система спиновых энергетических уровней (b,c).



Основы спектроскопии ЯМР.

Поведение ядер со спином $\frac{1}{2}$ во внешнем магнитном поле H_0 .



$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{h\gamma H_0}{2\pi} = h\nu$$

ν [с^{-1}], $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ [Дж*с]

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

Электронные переходы (УФ и ВИД)

$10^{14} - 10^{16} \text{ с}^{-1}$, Энергия $7 \cdot 10^{-19}$ Дж

Переходы между спиновыми уровнями (ЯМР)

$10^7 - 10^8 \text{ с}^{-1}$, Энергия $7 \cdot 10^{-26}$ Дж

γ — гиромагнитное отношение, постоянная величина для данного изотопа.

Основы спектроскопии ЯМР.

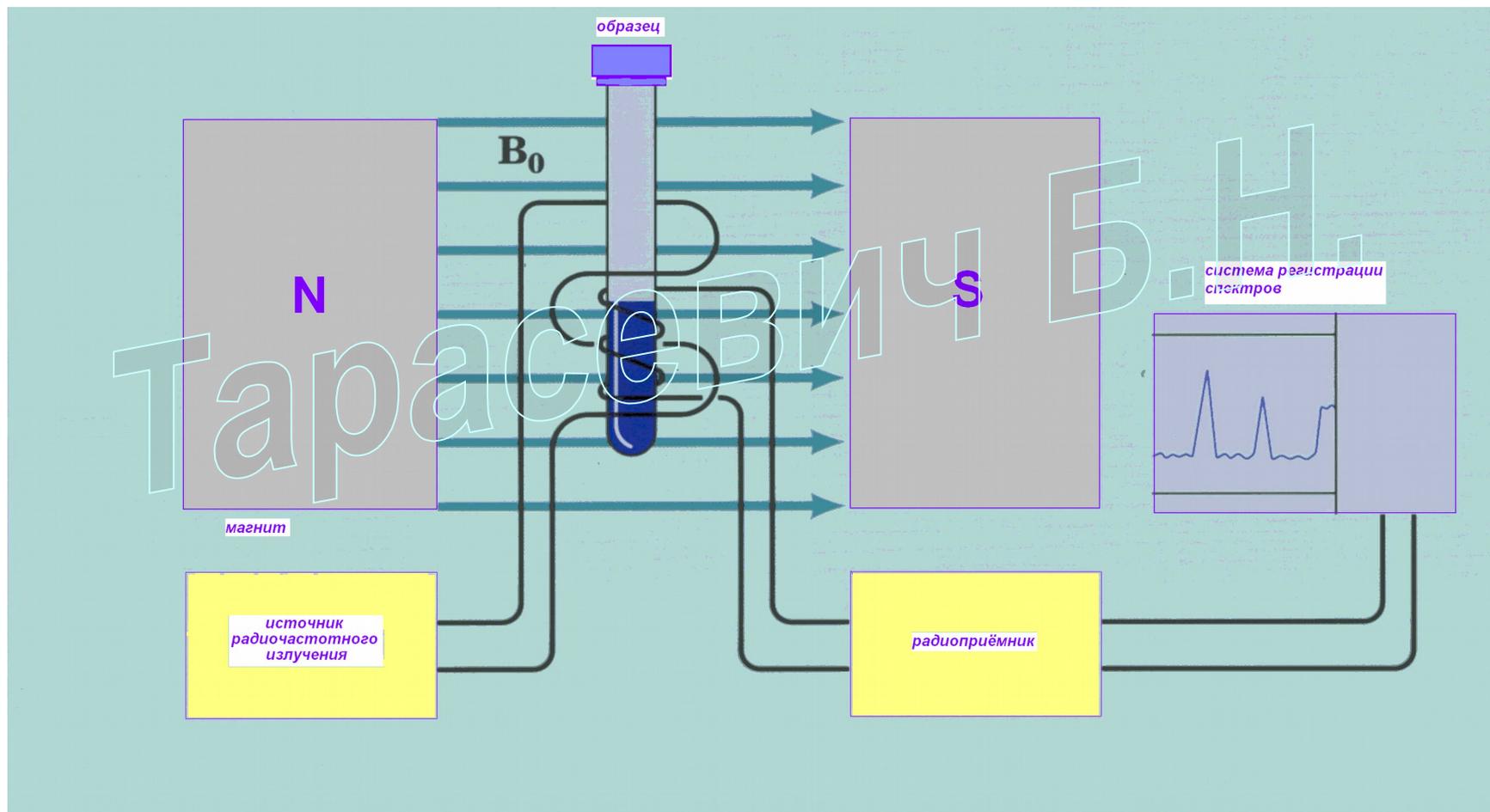
Резонансные частоты для протонов ^1H в разных магнитных полях H_0 (Тесла)

H_0 (Тс)	$\nu_0(^1\text{H})$
Магнитное поле Земли на полюсе $6,5 \cdot 10^{-5}$ на экваторе $3,5 \cdot 10^{-5}$ на поверхности Юпитера $130 \cdot 10^{-5}$	2,7 КГц 1,5 КГц 54 КГц
Спектрометры ЯМР	
2,34	100 МГц
7,02	300 МГц
14,04	600 МГц
17,55	750 МГц
21,06	900 МГц

Основы спектроскопии ЯМР

Схема простейшего стационарного спектрометра с непрерывной разверткой.

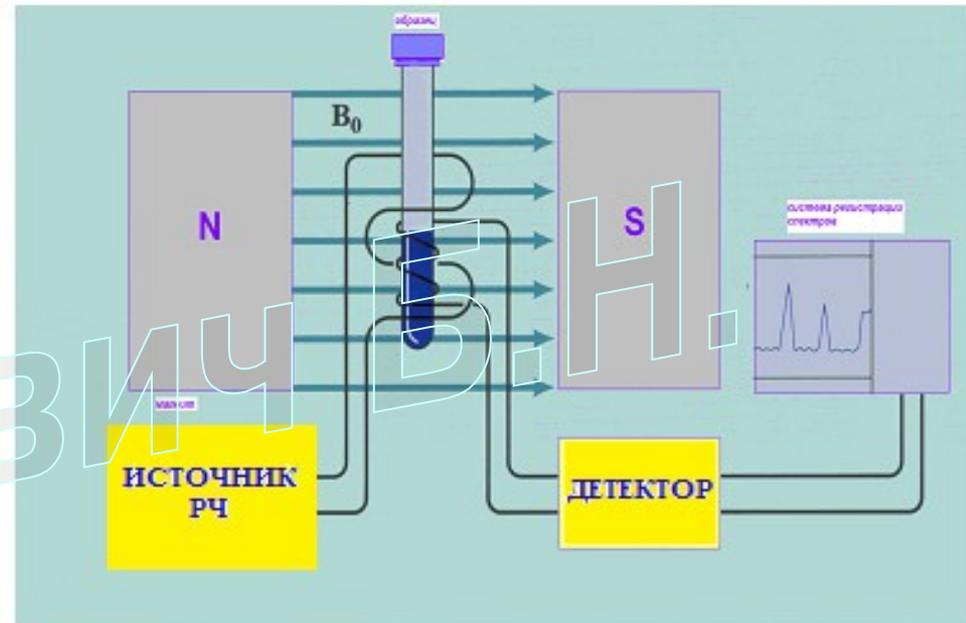
В настоящее время такие спектрометры не производят.



Основы спектроскопии ЯМР

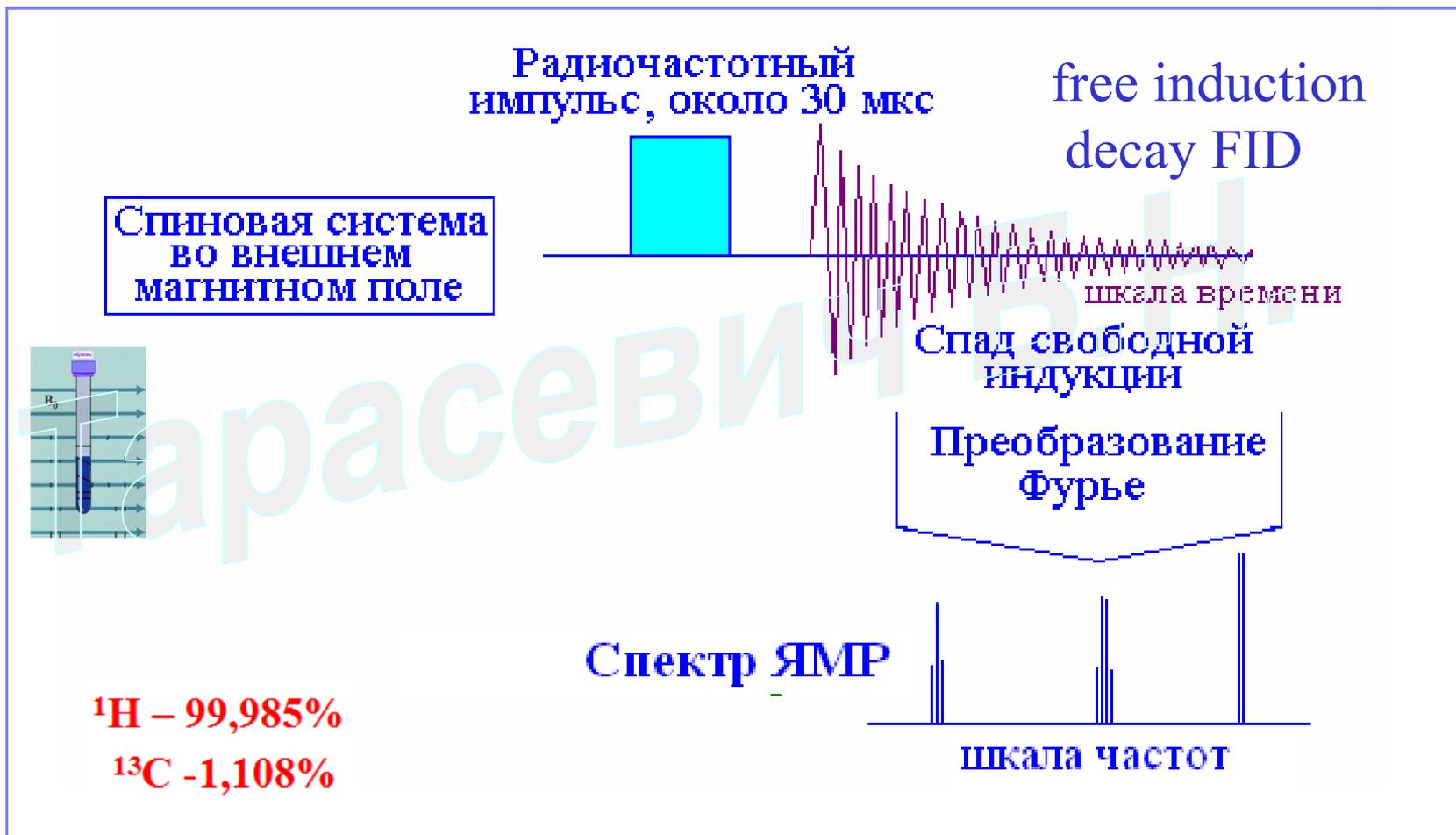
Схема простейшего спектрометра с непрерывной разверткой наглядна и иллюстрирует общие принципы.

- Можно записать спектр, медленно меняя напряженность поля магнита H_0 при **постоянной частоте** генератора (*развертка поля*), или изменяя частоту при **постоянной напряженности поля** (*частотная развертка*). На первых этапах развития ЯМР чаще пользовались разверткой поля. При этом в стандартных экспериментах напряженность поля увеличивалась при движении каретки самописца вправо. Поэтому в обиход вошли выражения «*сдвиг сигнала в сторону сильного поля*» - т.е. **вправо** по стандартному спектру. Для получения спектра высокого качества развертку осуществляли с малой скоростью, поэтому запись обычно занимала десятки минут.

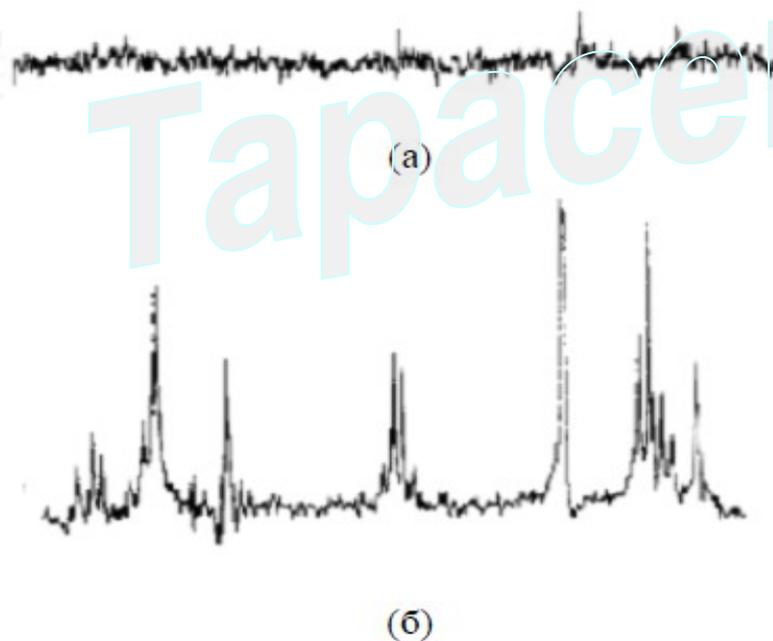
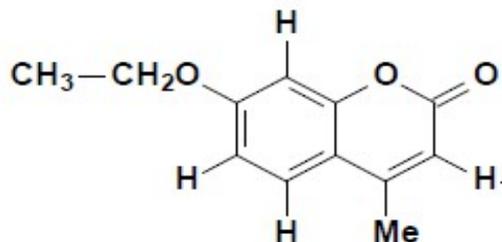


$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

Упрощённая схема импульсного ЯМР с преобразованием Фурье. (Демонстрация принципа).



Пример из нобелевской лекции Р.Эрнста (1991 г.). Спектры ЯМР разбавленного раствора 7-этокси-4-метилкумарина, зарегистрированные а) непрерывной развёрткой и б) в импульсном режиме. (предоставлено Ю.А.Устыньюком)



- Спектры ^1H -ЯМР очень разбавленного раствора 7-этокси-4-метилкумарина. а) Верхний спектр записан на приборе с рабочей частотой 60 МГц, в режиме непрерывной развёртки. Его регистрация заняла 500 секунд.
- б) Нижний спектр того же образца записан в импульсном режиме. За то же время было суммировано 100 импульсов, после чего сигнал был подвергнут Фурье-преобразованию.
- Это был один из первых импульсных экспериментов, при котором использовалось накопление.

Современные спектрометры ЯМР



Магнит спектрометра Bruker AVANCE 600
МГц в Центре магнитной томографии и
спектроскопии МГУ



Магнит спектрометра Varian 900
МГц

Дейтерированные растворители, используемые в ЯМР

растворитель	T _{замерзания} , С°	T _{кипения} , С°	Химический сдвиг остаточных протонов, м. д.		Примерная цена за 1 грамм, \$	Примечания
			δ ¹ H	δ ¹³ C		
диметилсульфоксид- <i>d6</i>	18.5	189.0	2.50	39.5	1.5	вязкий, очень гигроскопичный
ацетон- <i>d6</i>	-94.7	56.3	2.05	206.0; 29.8	1.5	«хороший» сигнал ² D
хлороформ- <i>d1</i>	-63.5	61.1	7.27	77.0	0.2	слабый сигнал ² D
вода- <i>d2</i>	0	100.0	4.63	---	0.5	содержит подвижный протон, гигроскопична
метанол- <i>d4</i>	-97.7	64.7	3.31	49.0	3.0	содержит подвижный протон
этанол- <i>d6</i>	-114.1	78.3	3.7; 1.2	57.3; 17.9	5.0	содержит подвижный протон
бензол- <i>d6</i>	5.5	80.1	7.16	128.0	1.5	вязкий, изменяет химические сдвиги
уксусная кислота- <i>d4</i>	16.7	117.9	11.53; 2.03	178.4; 20.0	2.2	
толуол- <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	3.0	изменяет химические сдвиги
метиленхлорид- <i>d2</i>	-97.0	40.0	5.32	53.8	3.0	
ацетонитрил- <i>d3</i>	-44.0	81.6	1.95	118.2; 1.3	2.2	
тетрагидрофуран- <i>d4</i>	-66.0	66.0	3.58; 1.73	67.4; 25.2	22.5	
циклогексан- <i>d12</i>	6.6	80.7	1.38	26.4	11.3	
диметилформамид- <i>d7</i>	-60.4	153.0	8.01; 2.91	167.7; 35.2	19.5	вязкий

Основные области применения спектроскопии ЯМР

1. ЯМР в органической химии

Идентификация органических соединений
Определение молекулярной структуры.
Анализ сложных смесей.
Исследование механизмов реакций .

2. Био-ЯМР

Определение геометрии молекул белков и субстрат-ферментных комплексов в растворах.
ЯМР-томография, ЯМР *in vivo*, исследование биологических жидкостей.

3. Технические приложения ЯМР

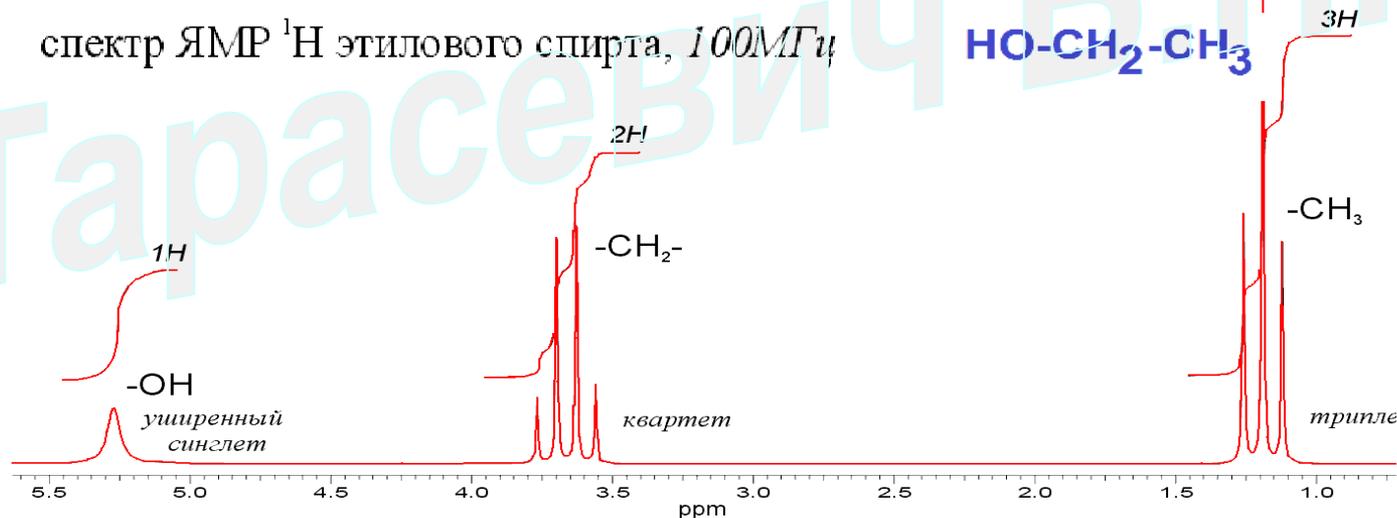
ЯМР-томография в материаловедении.
ЯМР-каротаж и геофизические применения (гидроскопы).
Сверхточная магнетометрия.

Основные параметры спектров ЯМР высокого разрешения.

Параметр	Информация
Химические сдвиги, δ м.д.	Тип структурного фрагмента, относительная электронная плотность.
Интенсивность сигнала, I	Количество ядер данного типа в молекуле (концентрация)
Константы косвенного спин-спинового взаимодействия, J_{ij} (Гц)	Тип структурного фрагмента, стереохимия
Константы прямого диполь-дипольного взаимодействия, D_{ij} (Гц) <small>(этот параметр в данном курсе не рассматривается)</small>	Межатомные расстояния, валентные и двугранные углы
Времена релаксации T_1 и T_2 <small>(этот параметр в данном курсе не рассматривается)</small>	Динамические параметры , геометрические параметры

Основные параметры спектров ЯМР высокого разрешения .

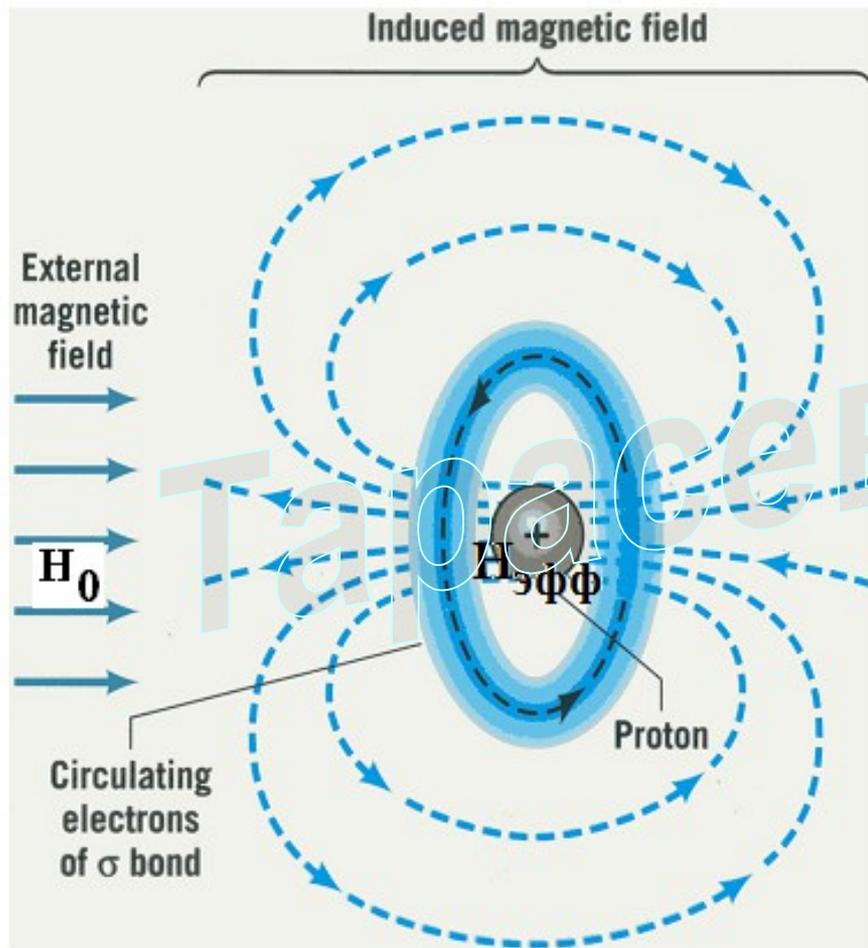
- Количество сигналов \Rightarrow количество *неэквивалентных* ядер данного типа.
- Положение сигналов (химический сдвиг) \Rightarrow распределение электронной плотности по молекуле.
- Форма сигналов (спиновое расщепление) \Rightarrow тип и количество *соседних* ядер, конформационные эффекты.
- Площадь сигналов (интенсивность) \Rightarrow количество магнитно *эквивалентных* ядер, давших сигнал



**Применение спектроскопии ядерного магнитного
резонанса в органической химии.**

Химические сдвиги.

Экранирование и дезэкранирование магнитных ядер электронами в молекулах. Химический сдвиг.



Во внешнем магнитном поле движущиеся электроны порождают локальные магнитные поля (правило Ленца), которые могут экранировать или дезэкранировать ядра

σ - константа экранирования.

$$H_{\text{эфф}} = H_0 - H_{\text{доп}} = (H_0 - \sigma H_0) = H_0(1 - \sigma)$$

для протонов $\sigma \approx 10^{-6} - 10^{-7}$

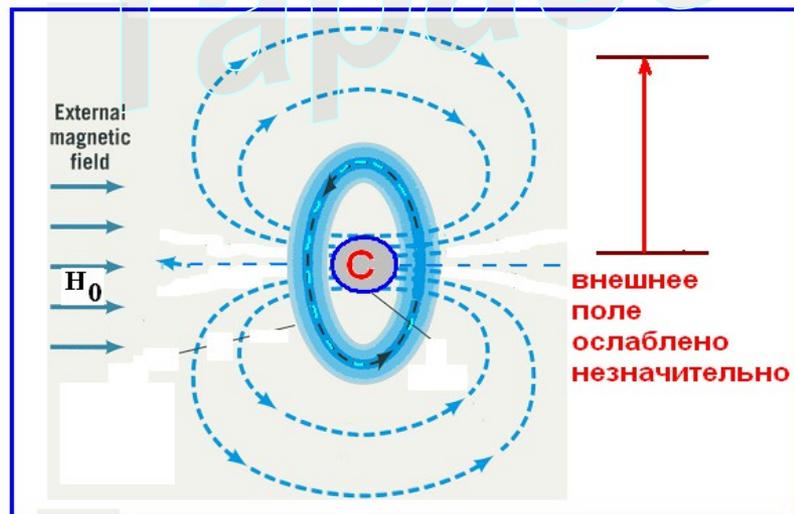
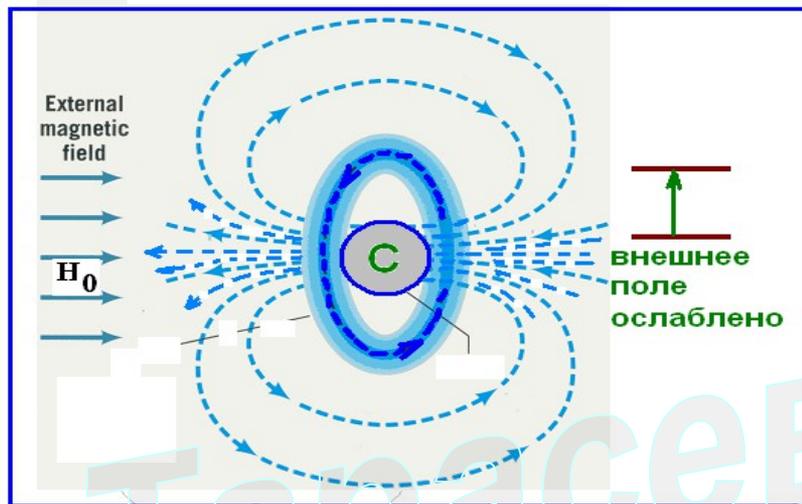
Величина σ определяется электронной плотностью около ядра и распределением электронной плотности в соседних структурных фрагментах. Поскольку значения электронной плотности в различных частях молекулы разные, ядра одного типа, находящиеся в химически неэквивалентных положениях в молекуле дают различные сигналы.

Это явление называется

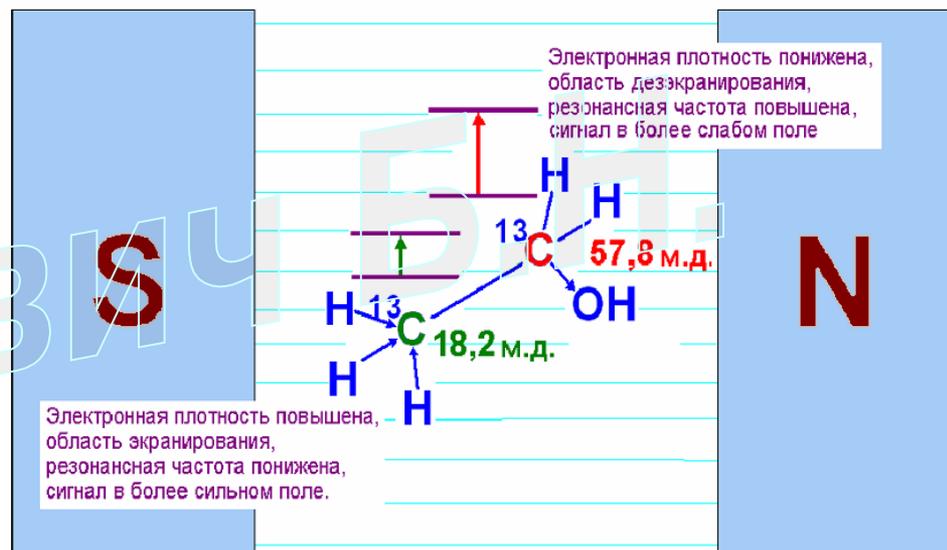
химический сдвиг.

Экранирование и дезэкранирование ядер ^{13}C в

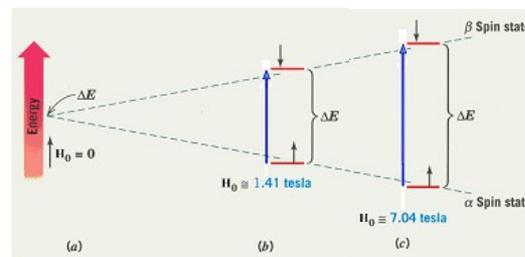
ЭТИЛОВом СПИРТЕ. Рассматривается влияние положительного и отрицательного индуктивных эффектов на эффективное магнитное поле в области ядер ^{13}C .



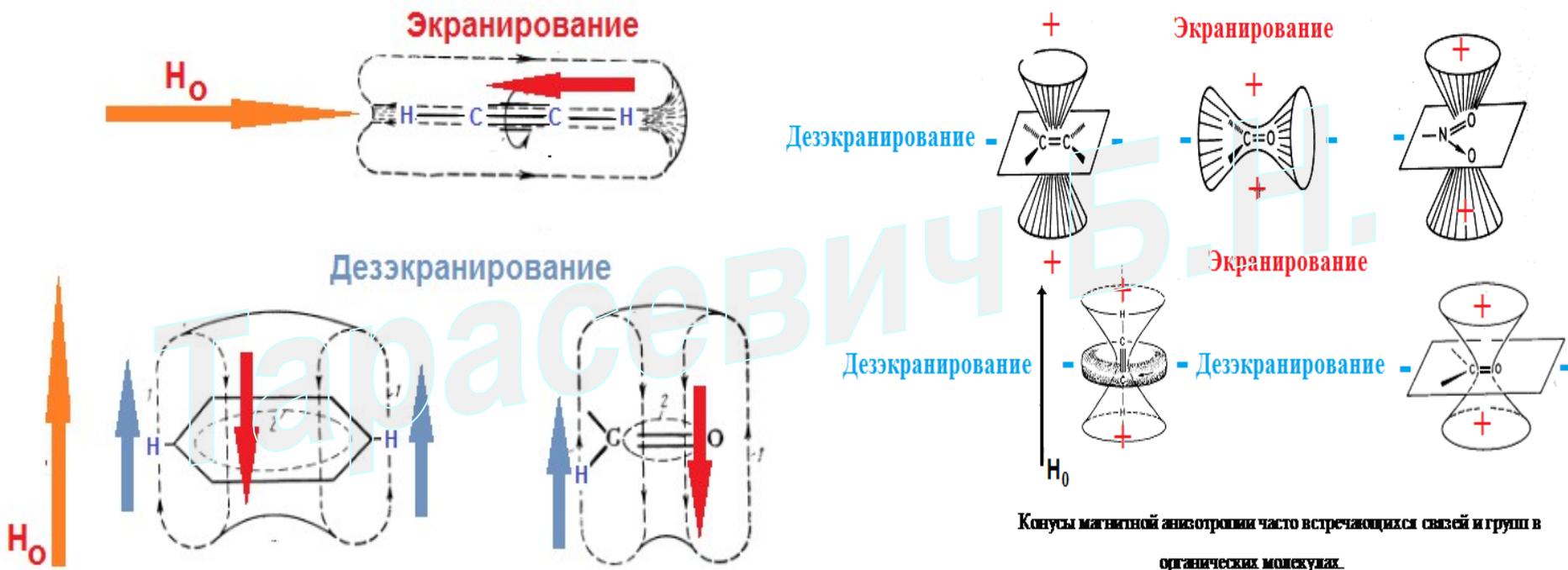
$$H_{\text{эфф}} = H_0 - H_{\text{доп}}$$



МАГНИТНОЕ ПОЛЕ



Условное изображение областей экранирования (+) и дезэкранирования (-).



Измерение положения сигналов в спектрах ЯМР.

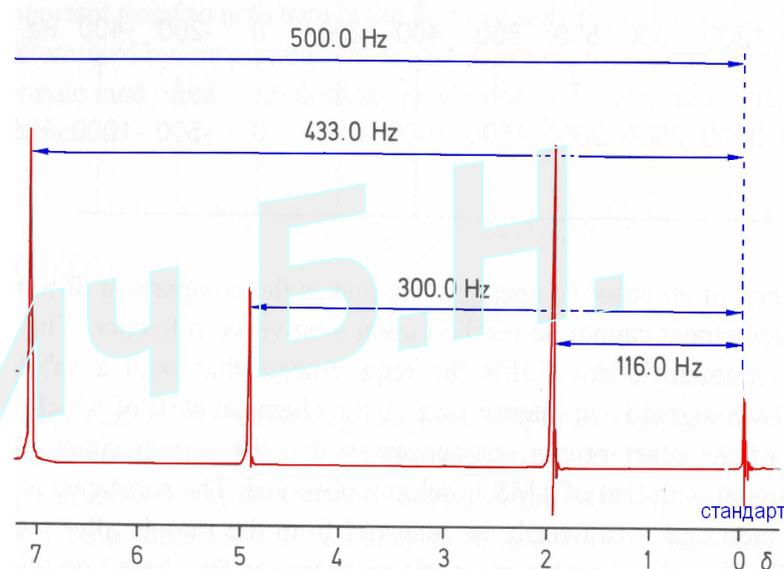
Что такое миллионные доли?

Почему химические сдвиги измеряют в миллионных долях (м.д. или ppm)

Внутреннее эталонирование.

С учетом экранирования $\nu_0 = H_0(1 - \sigma)$, в спектрах одного и того же соединения, записанных на приборах с разными напряженностями полей магнитов H_0 значения резонансных частот линий будут разными. Такие спектры трудно сравнивать. Преодолеть эту трудность можно, если разделить значения резонансных частот на рабочую частоту прибора. Для удобства перед измерением спектра в образец добавляют небольшое количество эталонного соединения. Для спектров ЯМР- ^1H и ЯМР- ^{13}C это тетраметилсилан (ТМС, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$). Соединение устойчиво, инертно химически, дает сильный и узкий сигнал (12 эквивалентных протонов) на краю спектра, легко удаляется (т.кип. 27°C).

(На рис. рабочая частота прибора 60 МГц)



$$\delta = \frac{\nu_{\text{образец}} - \nu_{\text{стандарт}}}{\nu_{\text{рабочая частота}}} 10^6 \text{ м.д.}$$

Измерение химического сдвига.

• Степень экранирования зависит от электронной плотности вокруг атома \Rightarrow значение резонансной частоты конкретного ядра зависит от молекулярной структуры.

• Химический сдвиг δ – основная характеристика атома (группы экв. атомов), входящих в состав молекулы, представляющая собой разность между резонансными частотами ядра и стандарта:

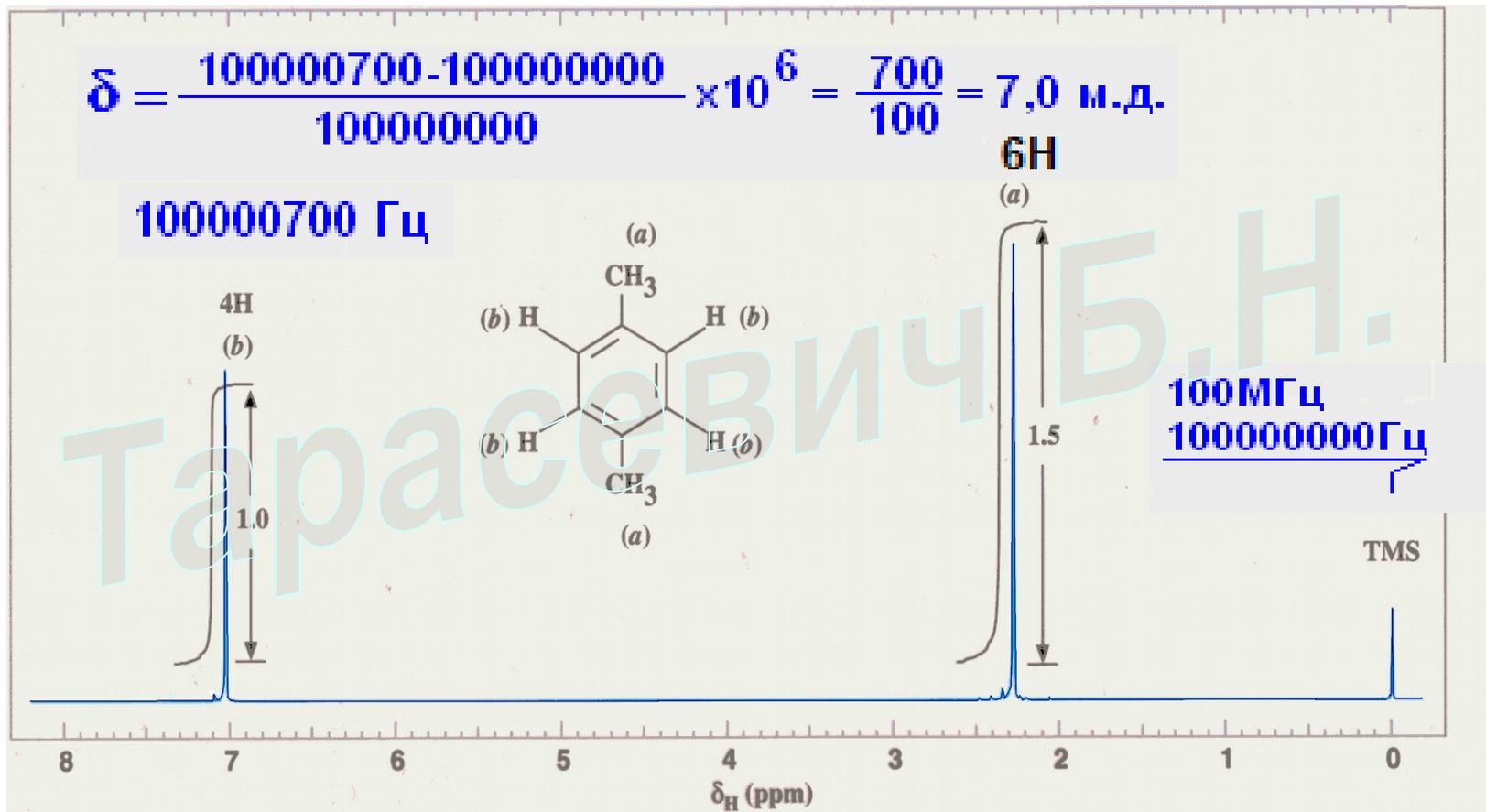
$$\delta = \frac{\nu_{\text{образец}} - \nu_{\text{стандарт}}}{\nu_{\text{рабочая частота}}} \cdot 10^6 \text{ м.д.}$$

• Сигнал ^1H в CH_3OCH_3 отстоит от сигнала ТМС на 228 Гц при $H_0 = 1,41 \text{ Тс}$ и $\nu_{\text{рабочая}} = 60 \text{ МГц}$. Тогда:

$$\delta = \frac{(228 - 0)}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 \text{ м.д.} = 3,8 \text{ м.д.}$$

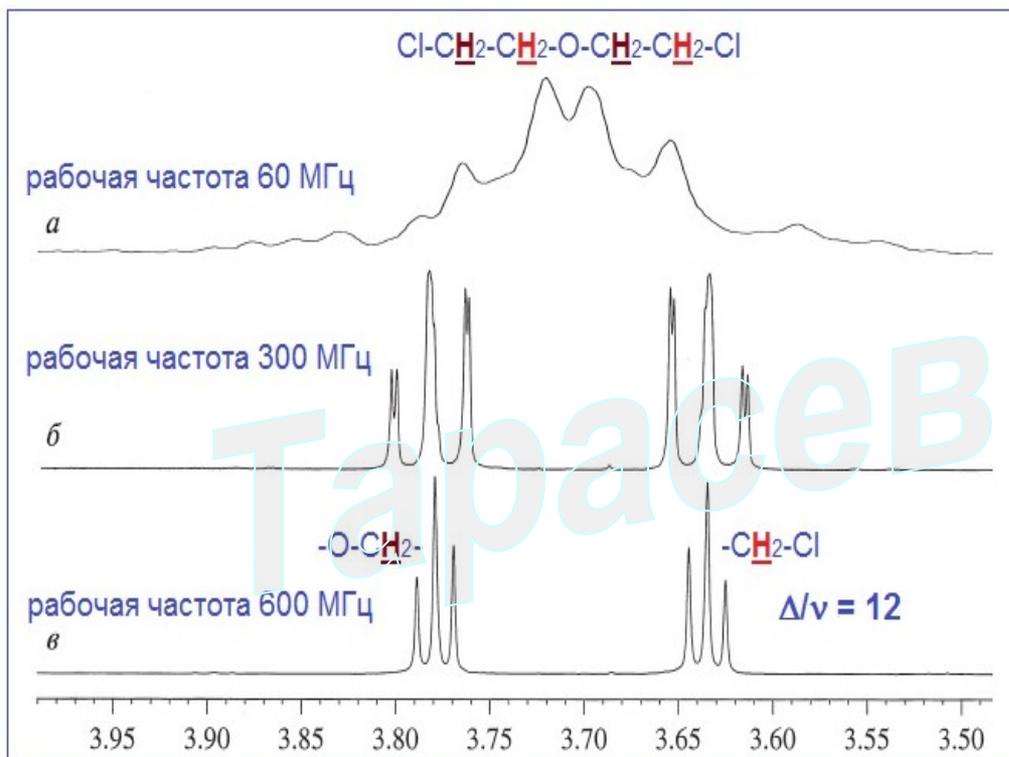
Спектр протонного магнитного резонанса п-ксилола.

(Интервал химических сдвигов в спектроскопии ^1H 0-20 м.д.)



Высота ступенек интегральных кривых пропорциональна числу протонов данного типа.

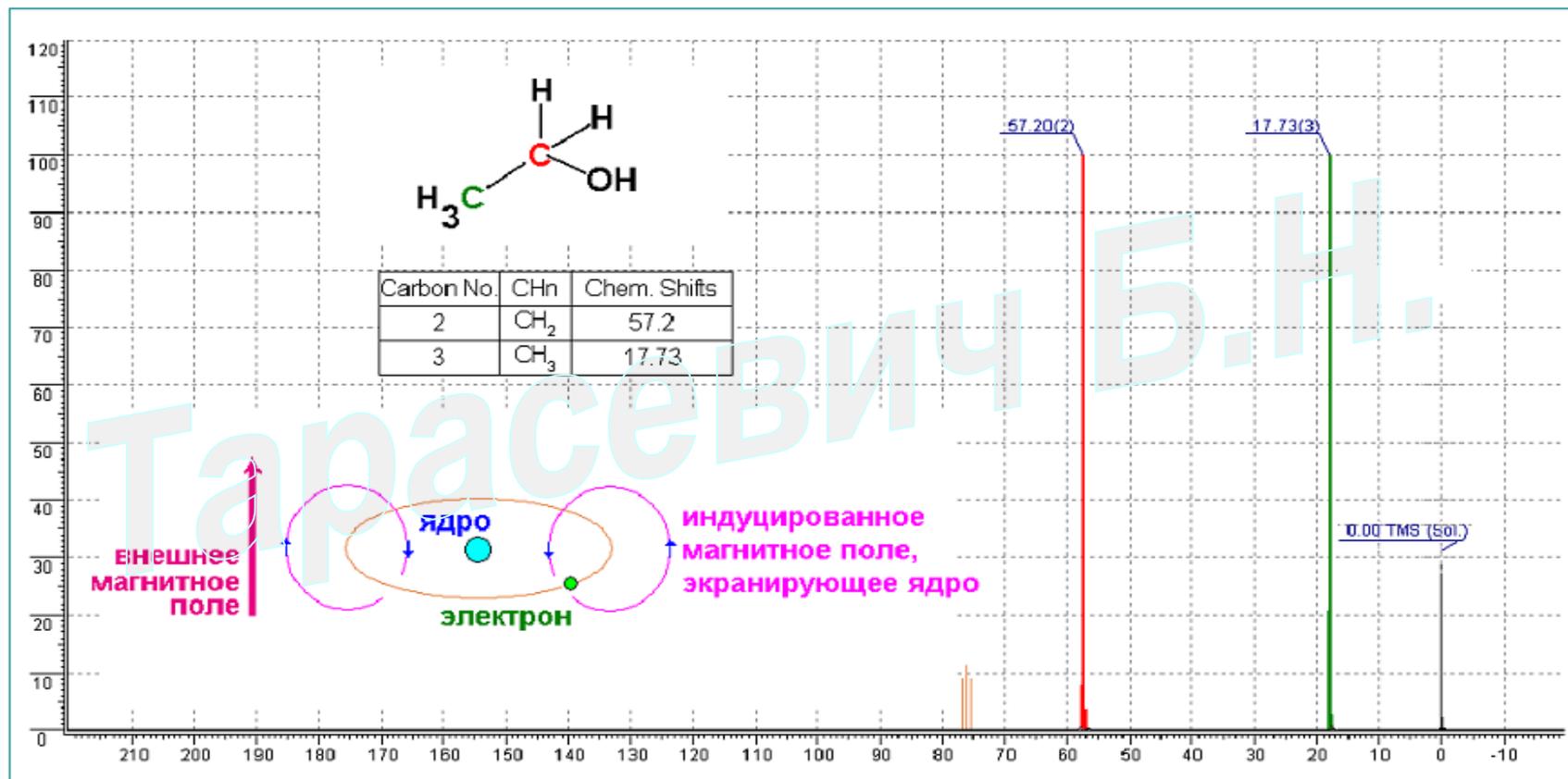
**Влияние рабочей частоты прибора на разрешение сигналов в спектрах.
Спектры ЯМР ^1H ди(хлорэтилового) эфира в CDCl_3 , зарегистрированные на
приборах с рабочими частотами 60 (а), 300 (б), 600 МГц (в).**



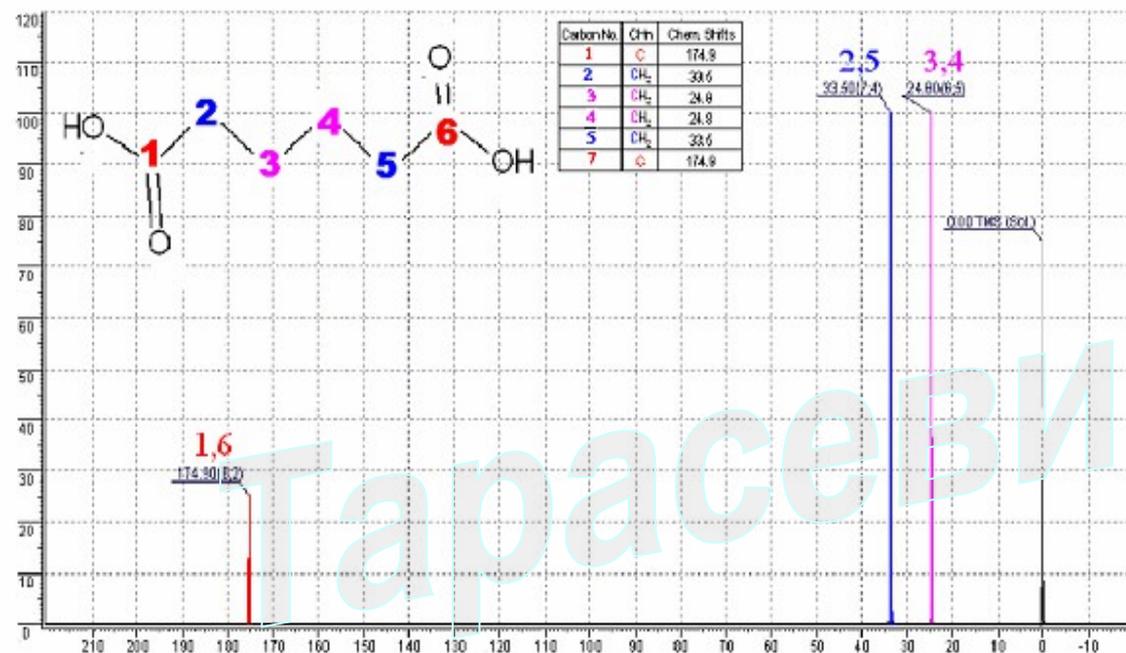
На частоте 600 МГц спектр состоит из двух простых триплетов первого порядка. На частоте 300 МГц происходит некоторое возмущение спектра, и в нем появляется несколько слабых дополнительных линий. На частоте 60 МГц сигналы с очевидностью перекрываются, и появляются дополнительные линии. (Совмещение растянутых мультиплетов возможно потому, что во всех спектрах использовалась δ -шкала.) Отношение $\Delta\nu/J$ составляет 12 при 600 МГц (бесспорно, спектр первого порядка), 6 при 300 МГц (еще легко распознается спектр первого порядка, если пренебречь дополнительными расщеплениями). На частоте 60 МГц перекрывание мультиплетов и появление дополнительных линий описывается как возмущения «более высокого» (чем первый) порядка.

Спектр ЯМР ^{13}C этанола.

(Интервал химических сдвигов в спектроскопии ^{13}C 0-220 м.д.)



Магнитная эквивалентность ядер.

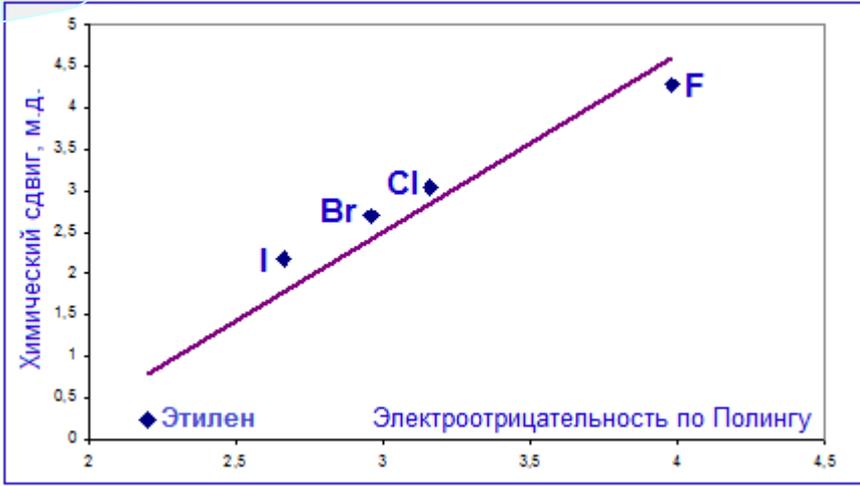
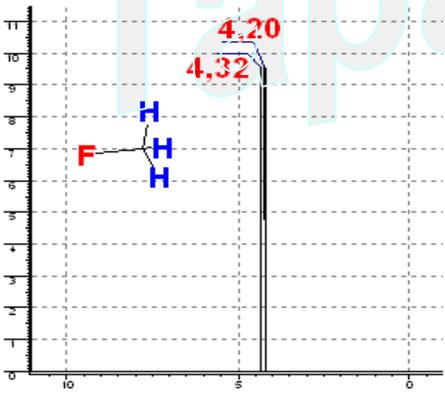
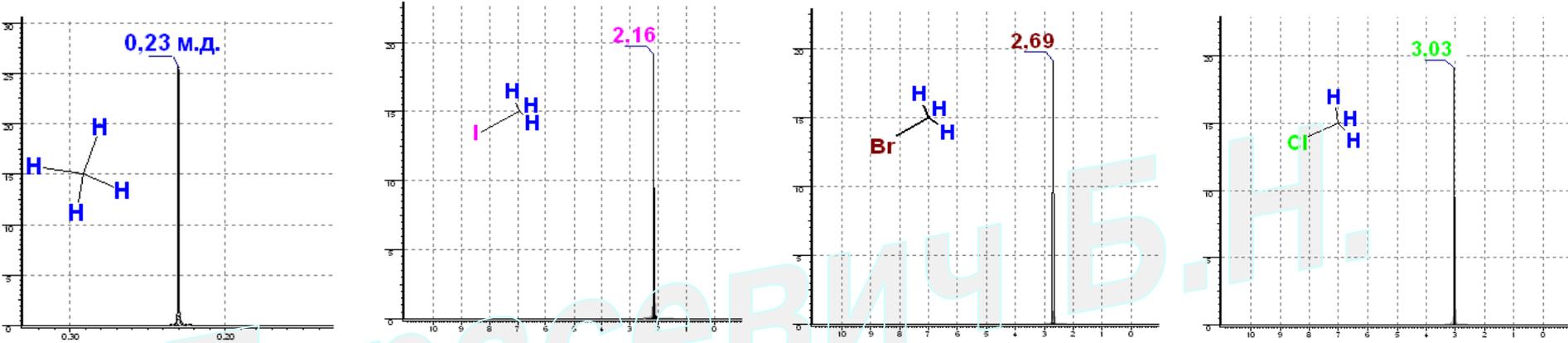


Ядра химически эквивалентны, если они занимают в молекулах одинаковые структурные положения. Такие ядра имеют одинаковые химические сдвиги. Однако такие ядра магнитно неэквивалентны, если константы спин-спинового взаимодействия у них с любым третьим ядром в данной системе различны.

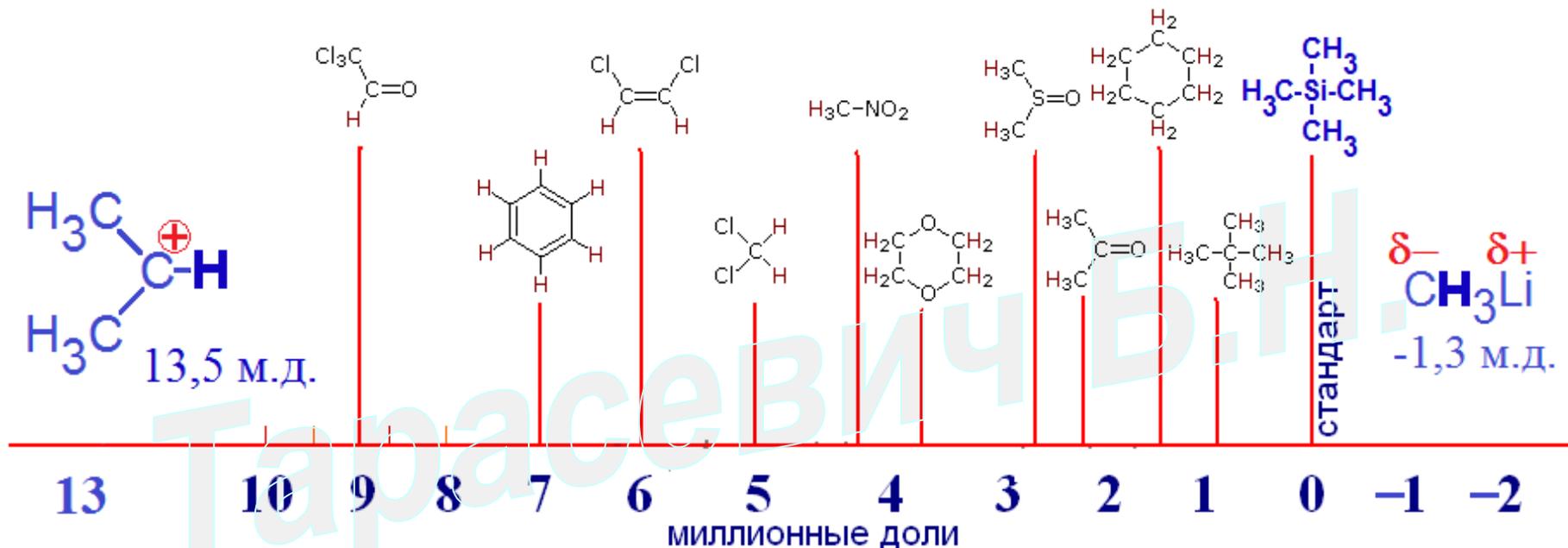
Спектр ¹³C гександиовой кислоты

Влияние электроотрицательности заместителя на химический сдвиг сигналов протонов в CH_3Hal . Индуктивный эффект галогенов.

Смещение сигналов в слабые поля.

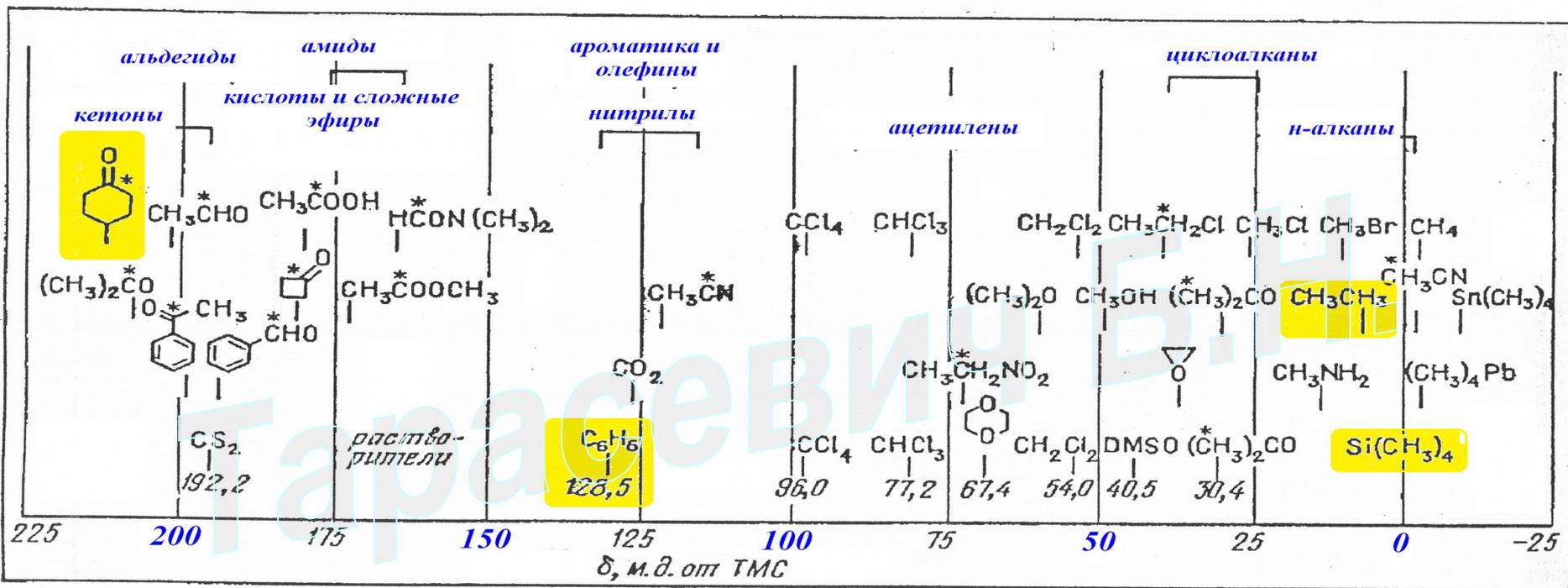


Химические сдвиги сигналов различных протонов в спектрах протонного магнитного резонанса.



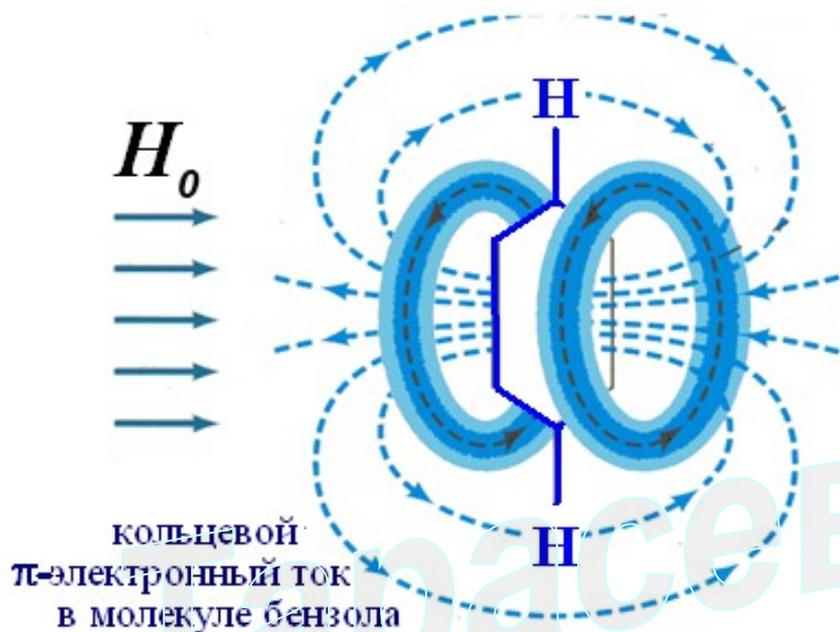
Большой	<u>Химический сдвиг</u>	Малый
Слабое	<u>Поле</u>	Сильное
Высокая	<u>Частота</u>	Низкая
Дезэкранирование	<u>Экранирование</u>	Экранирование

Диаграмма химических сдвигов ЯМР-¹³С в органических соединениях.



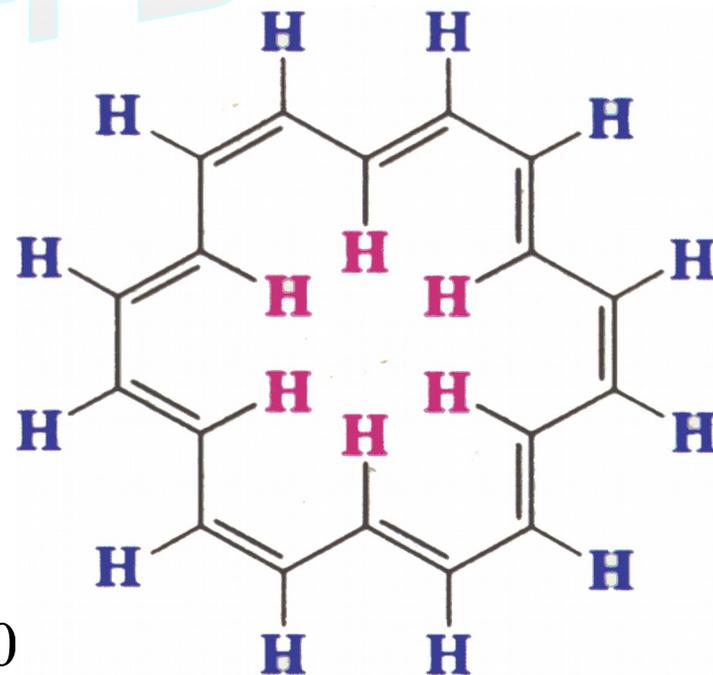
Большой	<u>Химический сдвиг</u>	Малый
Слабое	<u>Поле</u>	Сильное
Высокая	<u>Частота</u>	Низкая
Дезэкранирование	<u>Экранирование</u>	Экранирование

Эффекты экранирования и дезэкранирования в ароматических соединениях



Бензол:
 ^{13}C 128,5 м.д.
 ^1H 7,27 м.д.
дезэкранирование

[18]-Аннулен:
внешние ^1H 9,28 м.д.,
внутренние ^1H -2,9 м.д.
экранирование



Факторы, определяющие химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР.

1. Электронная плотность на измеряемом ядре.
2. Влияние магнитных полей, возникающих за счет соседних анизотропных групп. Наиболее ярко оно проявляется в спектроскопии ЯМР- ^1H (эффекты «кольцевого тока» в ароматических соединениях).
3. Образование водородных связей и координационных связей, в том числе эффекты сольватации.

Применение спектроскопии ядерного магнитного резонанса в органической химии.

***Простейшие спиновые системы,
спектры первого порядка.***

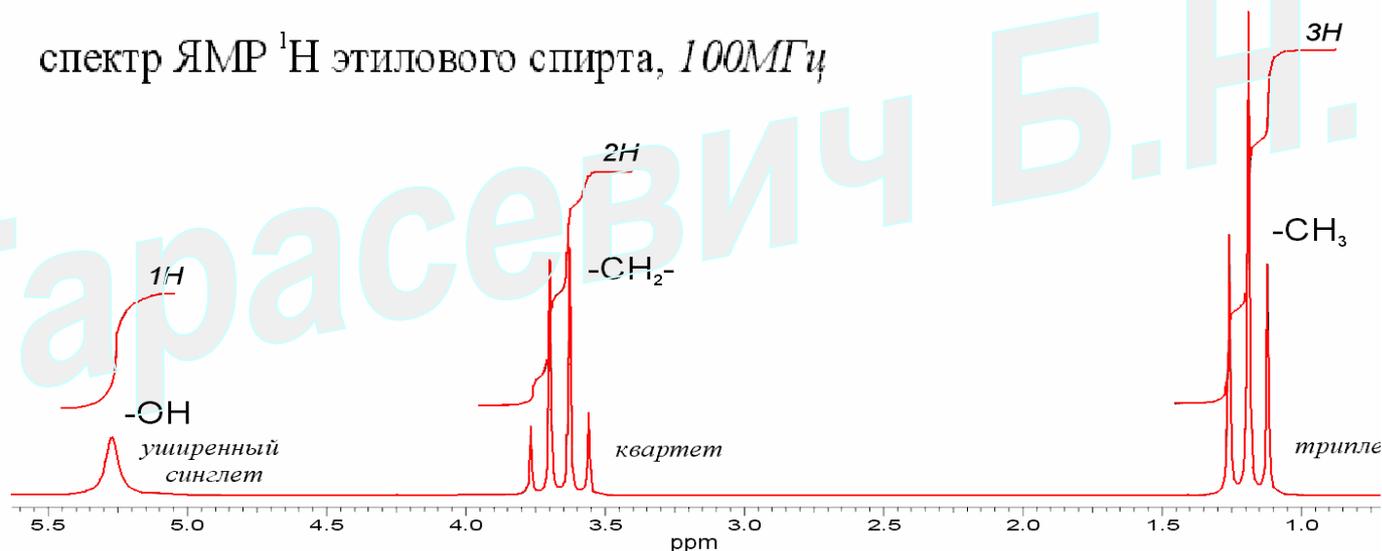
Магнитно эквивалентные ядра

Магнитно эквивалентными мы называем такие ядра, которые имеют одну и ту же резонансную частоту и общее для всех характеристическое значение константы спин-спинового взаимодействия с ядрами любой соседней группы. Ядра с одинаковой резонансной частотой называют *изохронными*. Часто они и химически эквивалентны, т.е. имеют одинаковое химическое окружение. Однако химически эквивалентные ядра ***не обязательно*** являются магнитно эквивалентными.

Константа спин-спинового взаимодействия

Спин-спиновое взаимодействие возникает за счет магнитного взаимодействия между отдельными протонами, которое передается через спиновые состояния электронов **химических** связей, косвенно соединяющих эти протоны.

спектр ЯМР ^1H этилового спирта, 100МГц



Константы косвенного спин-спинового взаимодействия ${}^nJ_{xy}$

Величины J зависят от :

- Природы взаимодействующих ядер
- Числа и характера разделяющих эти ядра химических связей.
- Стереохимии всей цепочки, по которой передается взаимодействие.
- Электронных свойств заместителей в молекуле.
- На них также оказывают заметное влияние сольватационные эффекты.

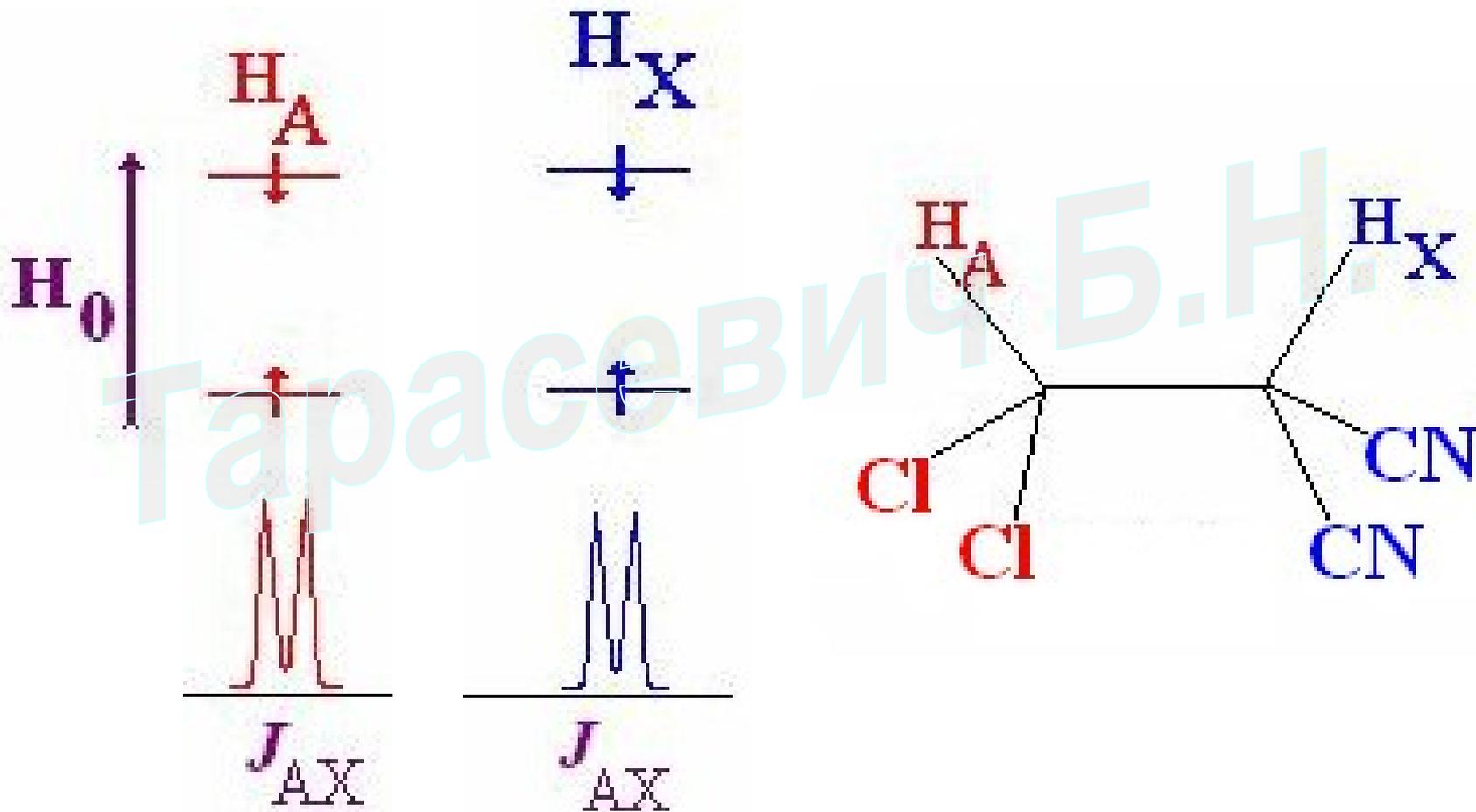
${}^1J_{CH}$ – константа через 1 связь (прямая) между ядрами C и H.

${}^3J_{HH}$ – константа через 3 связи (вицинальная) между ядрами H и H.

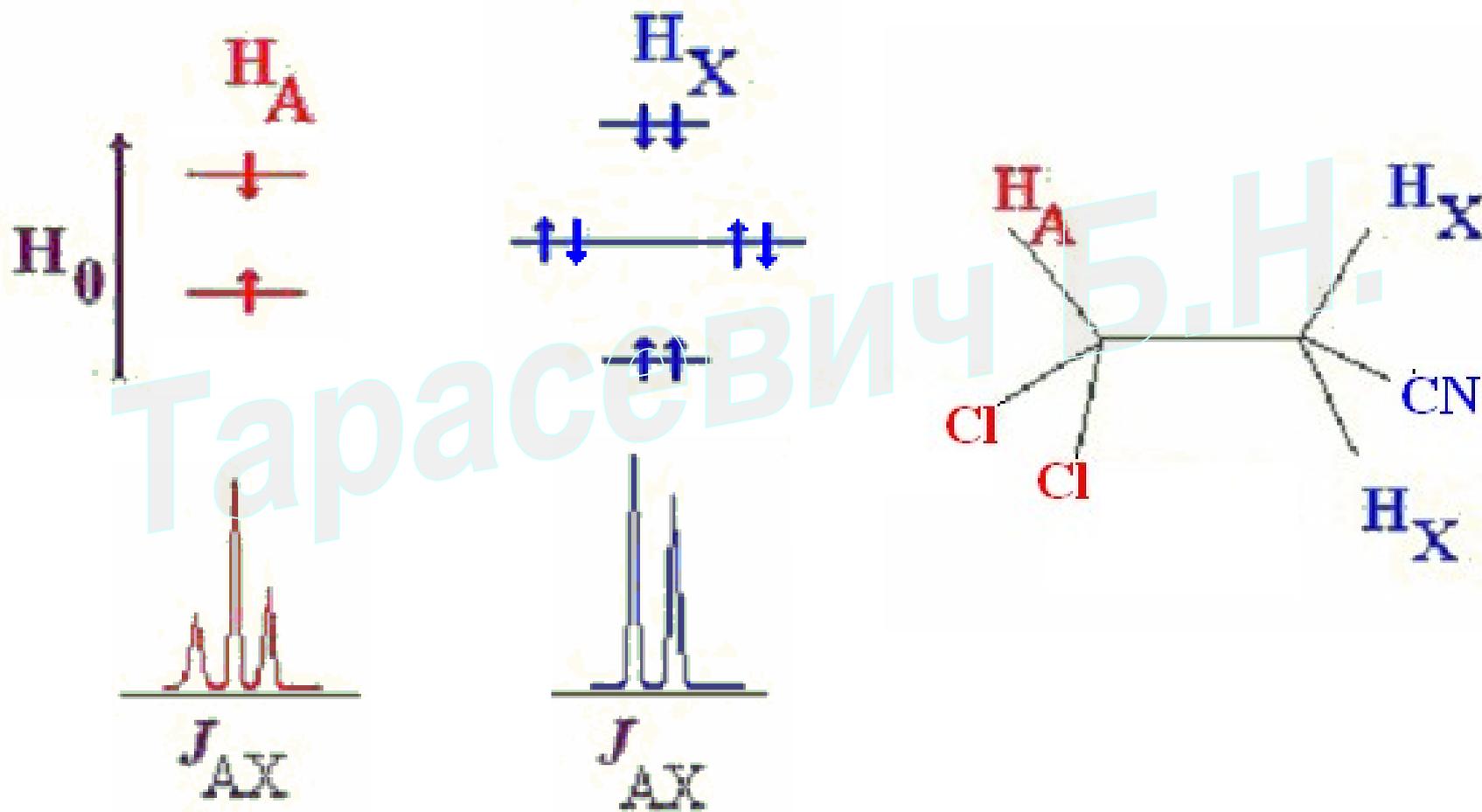
${}^2J_{PC}$ – константа через 2 связи (геминальная) между ядрами P и C.

- Константы J могут быть положительными и отрицательными. Константы через нечетное число связей, в своем большинстве, положительны.
- Константы через четное число связей могут иметь любой знак.
- Вид спектров первого порядка не зависит от знака J .

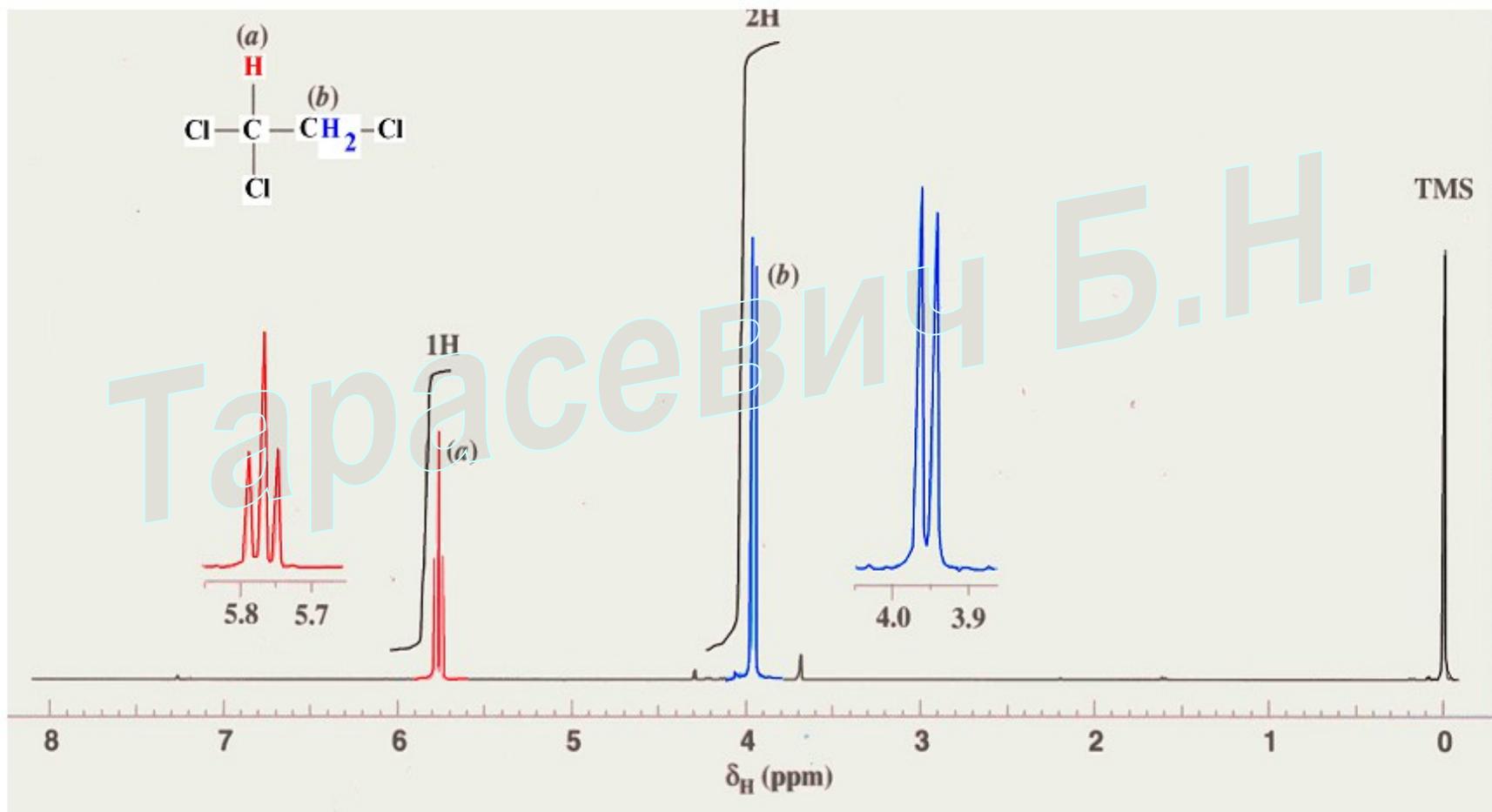
Спин-спиновое взаимодействие ядер и его проявление в спектрах ПМР (на простейших примерах).



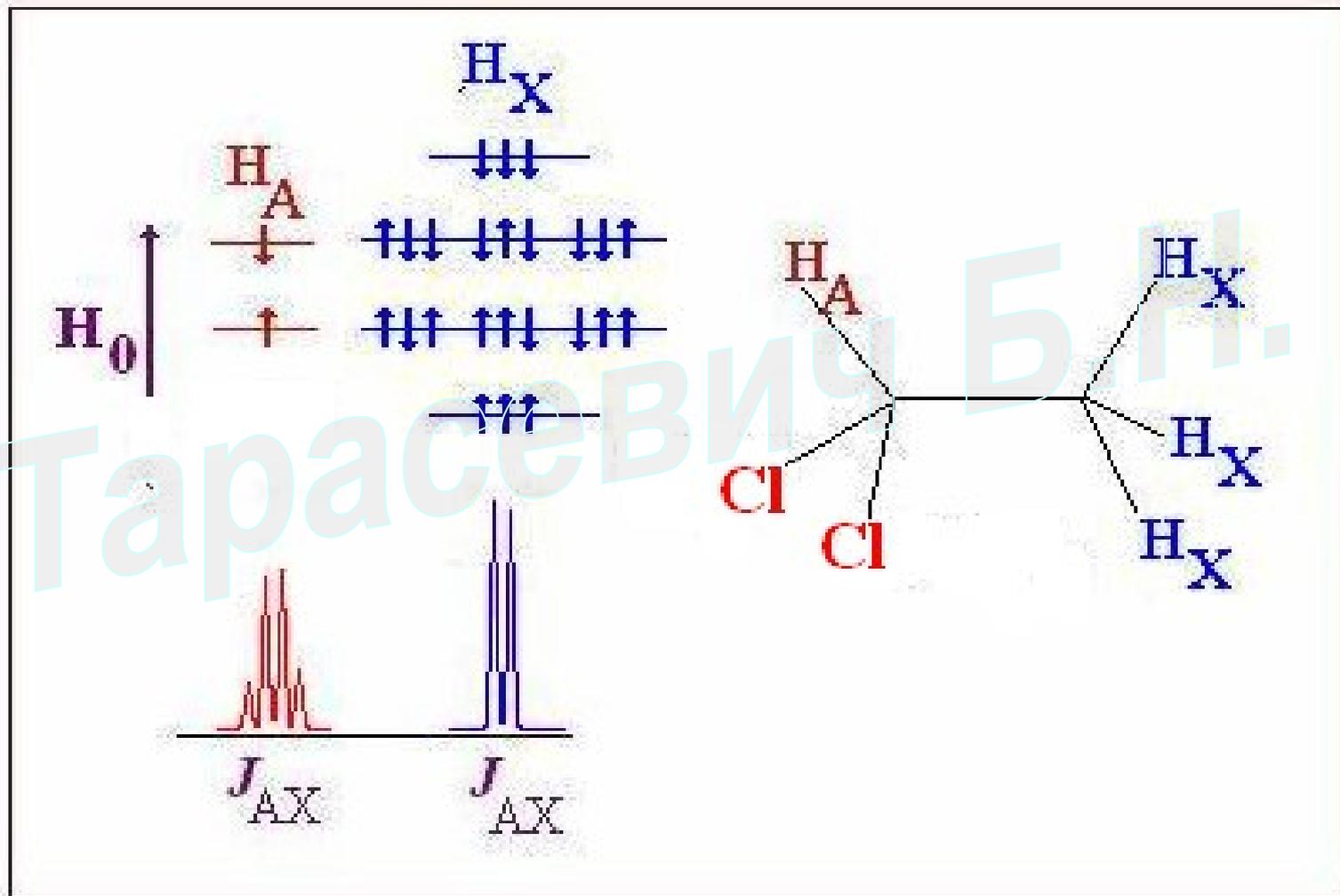
Спин-спиновое взаимодействие ядер и его проявление в спектрах ПМР. (Метиленовые протоны магнитно эквивалентны).



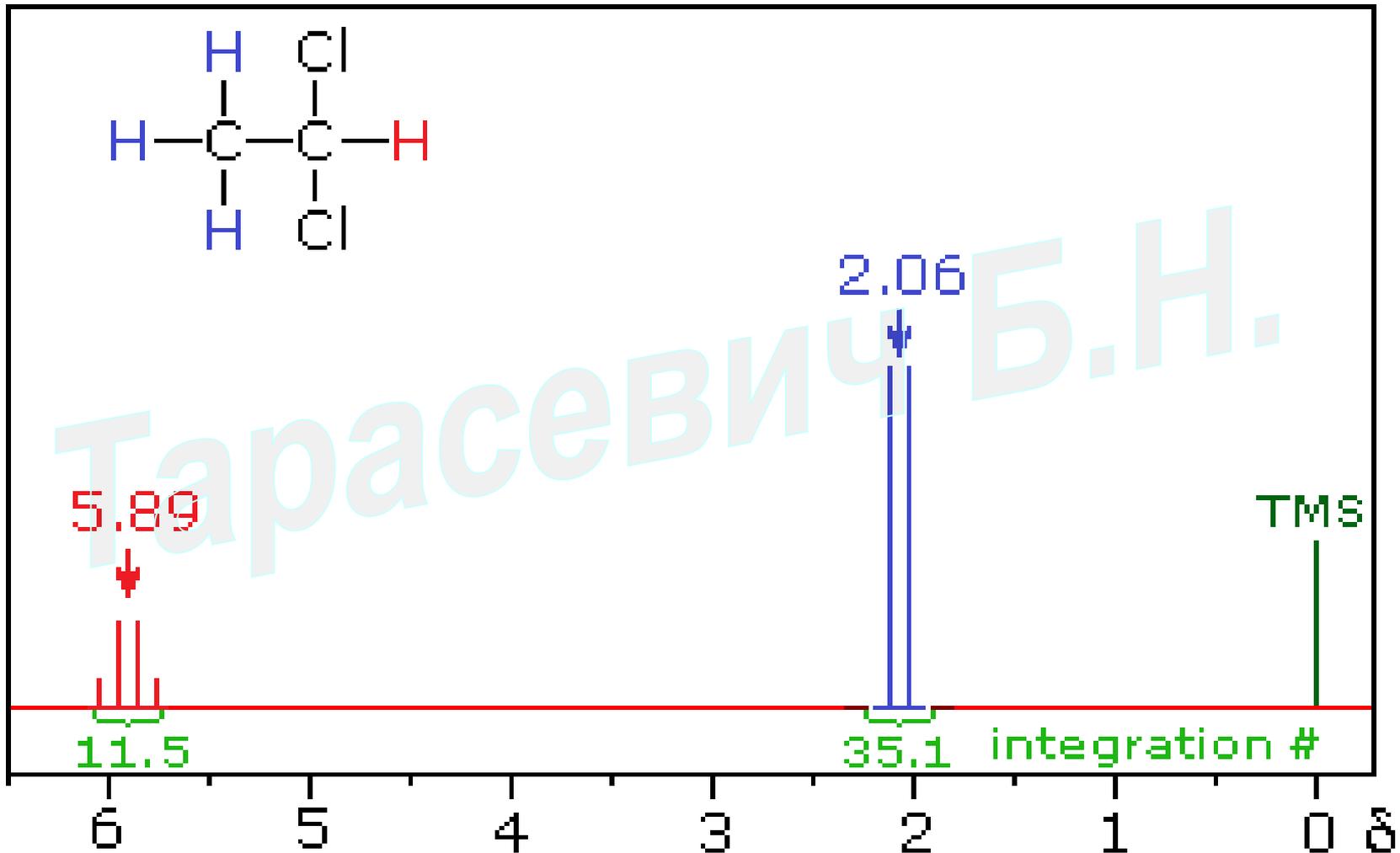
Спин-спиновое взаимодействие ядер и его проявление
в спектре ПМР 1,1,2-трихлорэтана.
Интегральные интенсивности.



Спин-спиновое взаимодействие ядер и его проявление в спектрах ПМР. (Метильные протоны магнитно эквивалентны).



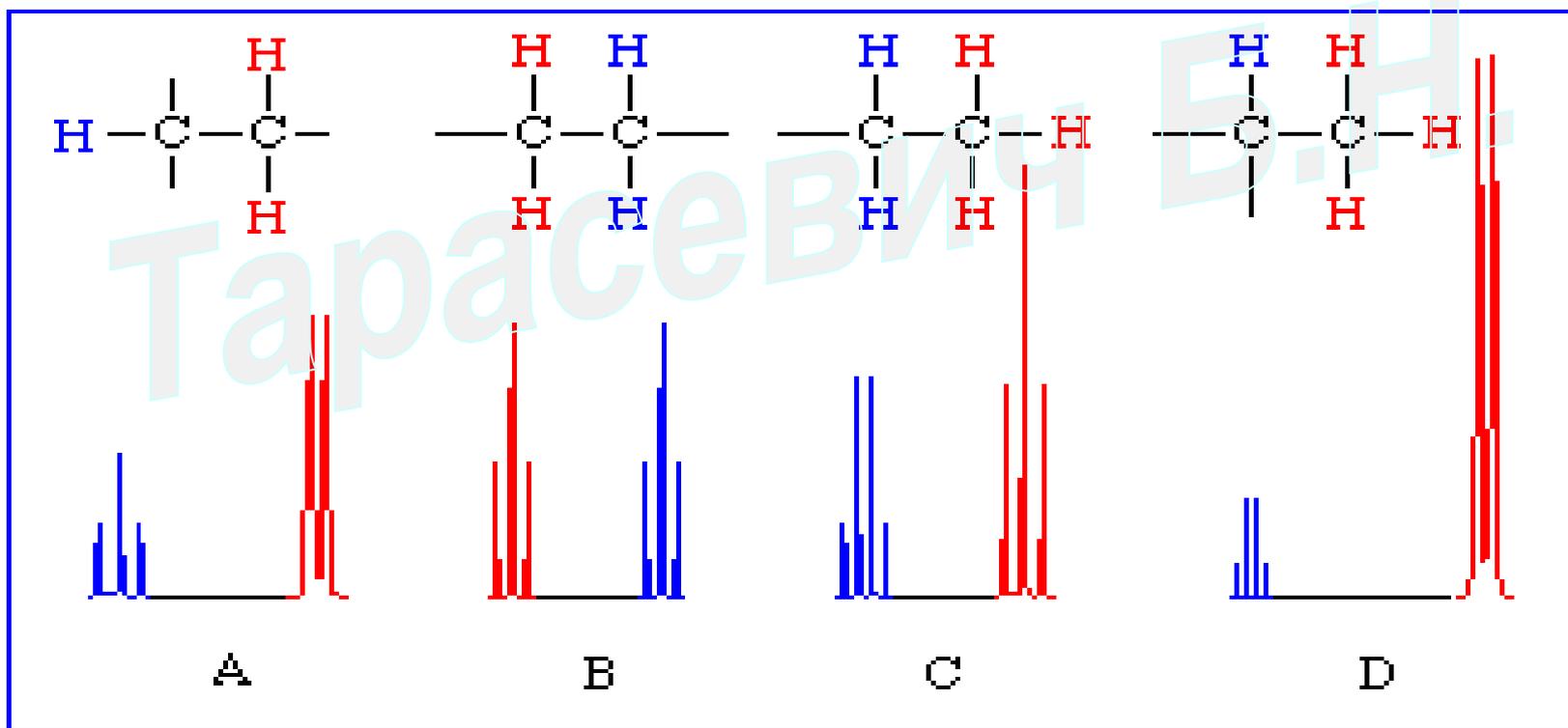
Пример. 1,1 - дихлорэтан (1)



Правило (n+1) для протонов в спектрах первого порядка.

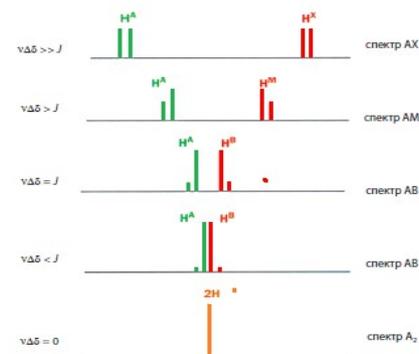
Число компонент мультиплета:

$2nI+1$, n – число атомов, с которыми происходит взаимодействие,
 I – спиновое квантовое число.

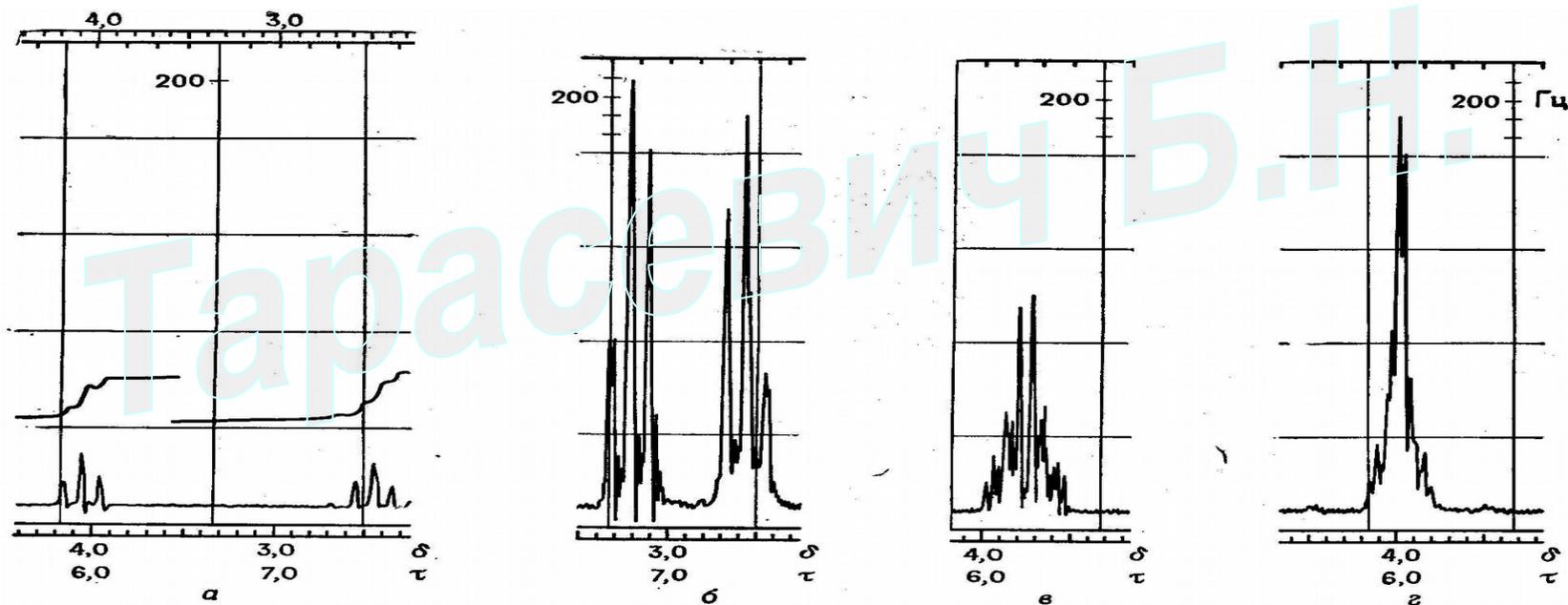


Обозначение спиновых систем.

Постепенный переход от спиновой системы
AA'XX' к AA'BB' в структуре



Различные типы систем из двух спинов.



2-диметиламиноэтилацетат,



β-аланин,

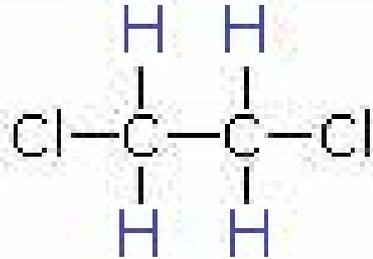


2-хлорэтанол,



2-феноксиэтанол

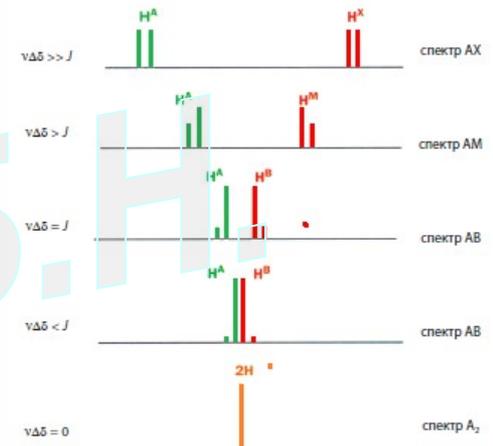
Постепенный переход от спиновой системы AA'XX' в
 структуре Z- $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$ - $\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2$ -Y к спиновой системе A_4 .



3,73

TMS

6 5 4 3 2 1 0 δ



Различные типы систем из двух спинов.

Номенклатура Попла для спиновых систем.

Если отношение $\Delta\nu/J$ достаточно велико, мультиплеты рассматриваются как хорошо разделенные (а взаимодействующие группы ядер как слабо связанные); тогда результирующая спиновая система обозначается буквами алфавита, далеко отстоящими друг от друга, например AX. Если это отношение невелико, используют набор близких букв алфавита, например AB. Если три ядра слабо взаимодействуют между собой, то они обозначаются буквами AMX. Число ядер в группе обозначается нижним индексом.

Нитропропан может быть описан как спиновая система $A_3M_2X_2$, поскольку влияние группы NO_2 приводит к хорошему разделению трех групп ядер: группы A и X взаимодействуют с группой M, но группа A не взаимодействует с группой X.

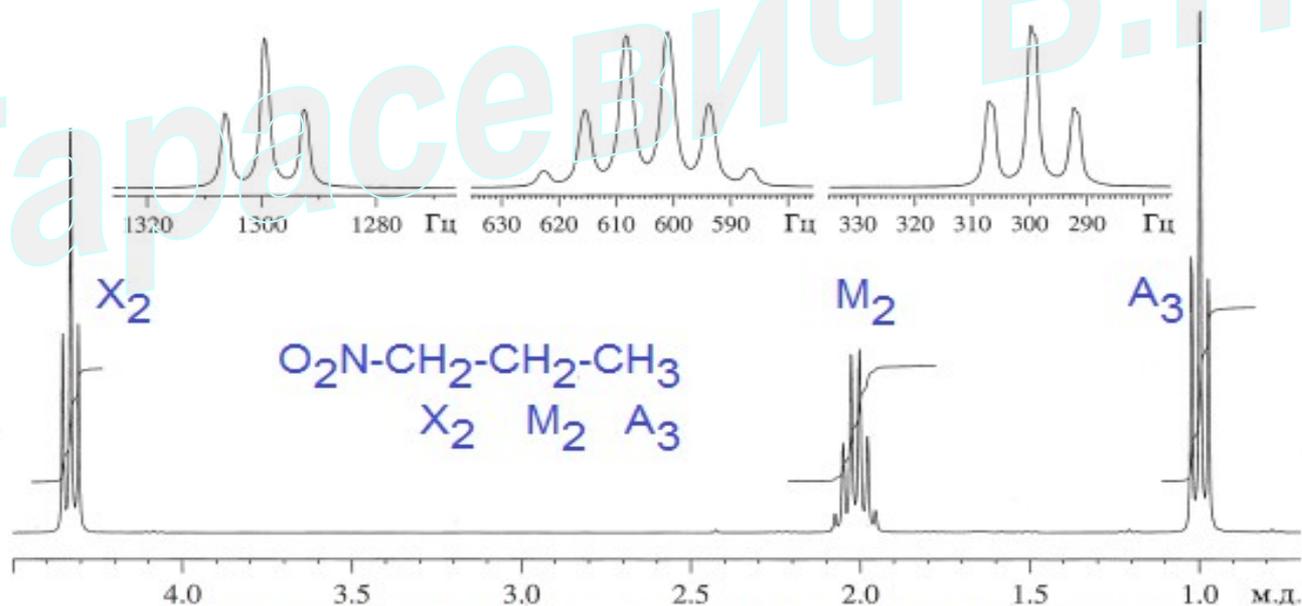
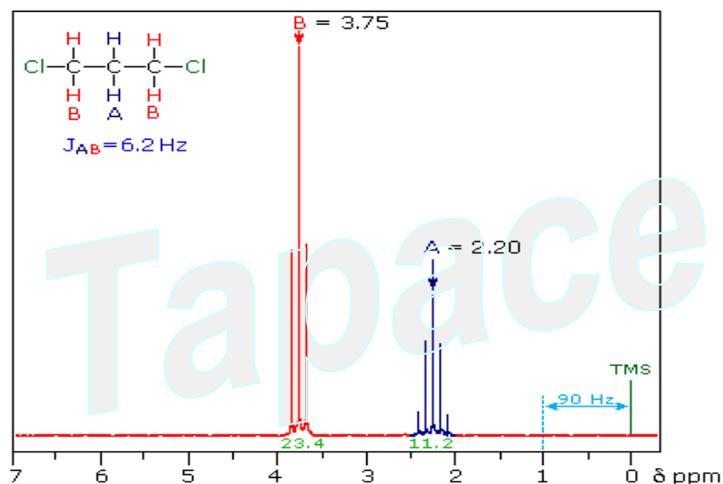


Рис. 3.51. Спектр ЯМР 1H 1-нитропропана в $CDCl_3$ при рабочей частоте 300 МГц

В соответствии с правилами первого порядка число компонент мультиплета:

$$2nI+1,$$

где n – число эквивалентных атомов, на которых происходит расщепление, I – спиновое число ядер этих атомов.

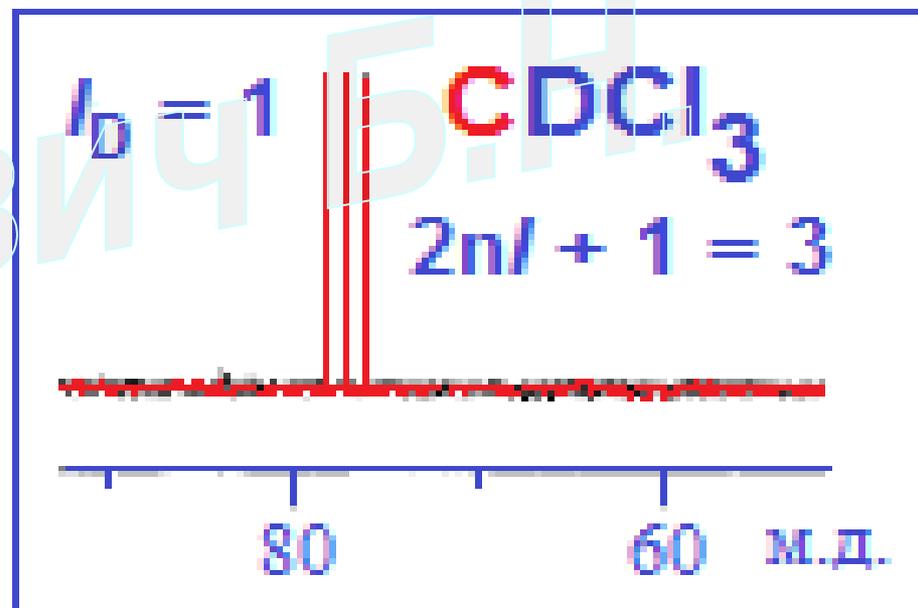


Для протонов и ядер ^{13}C

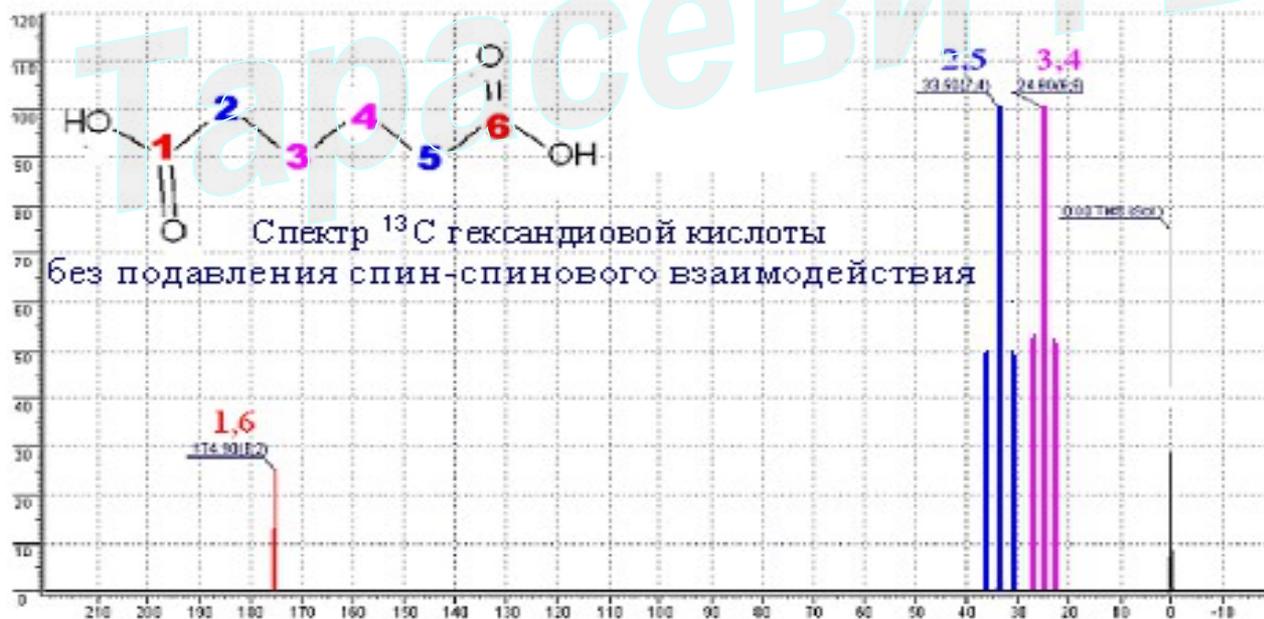
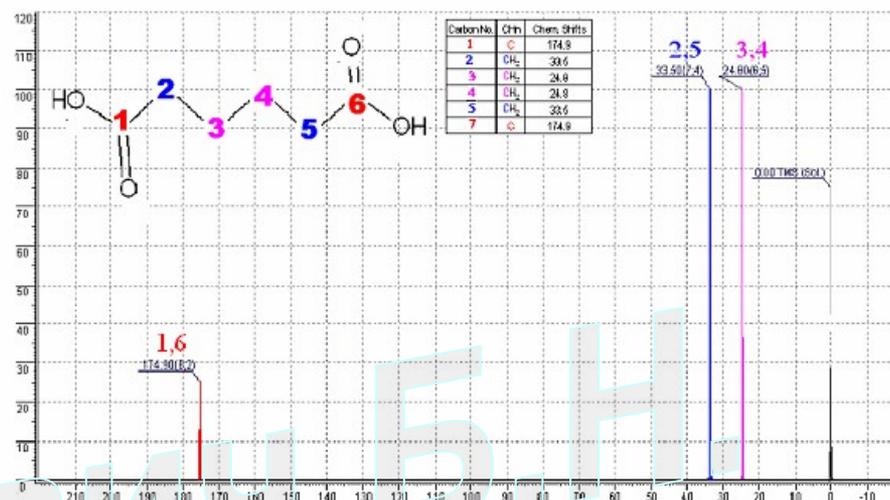
- $I = 1/2$.

Число компонент мультиплетов в этих случаях

$$n+1.$$

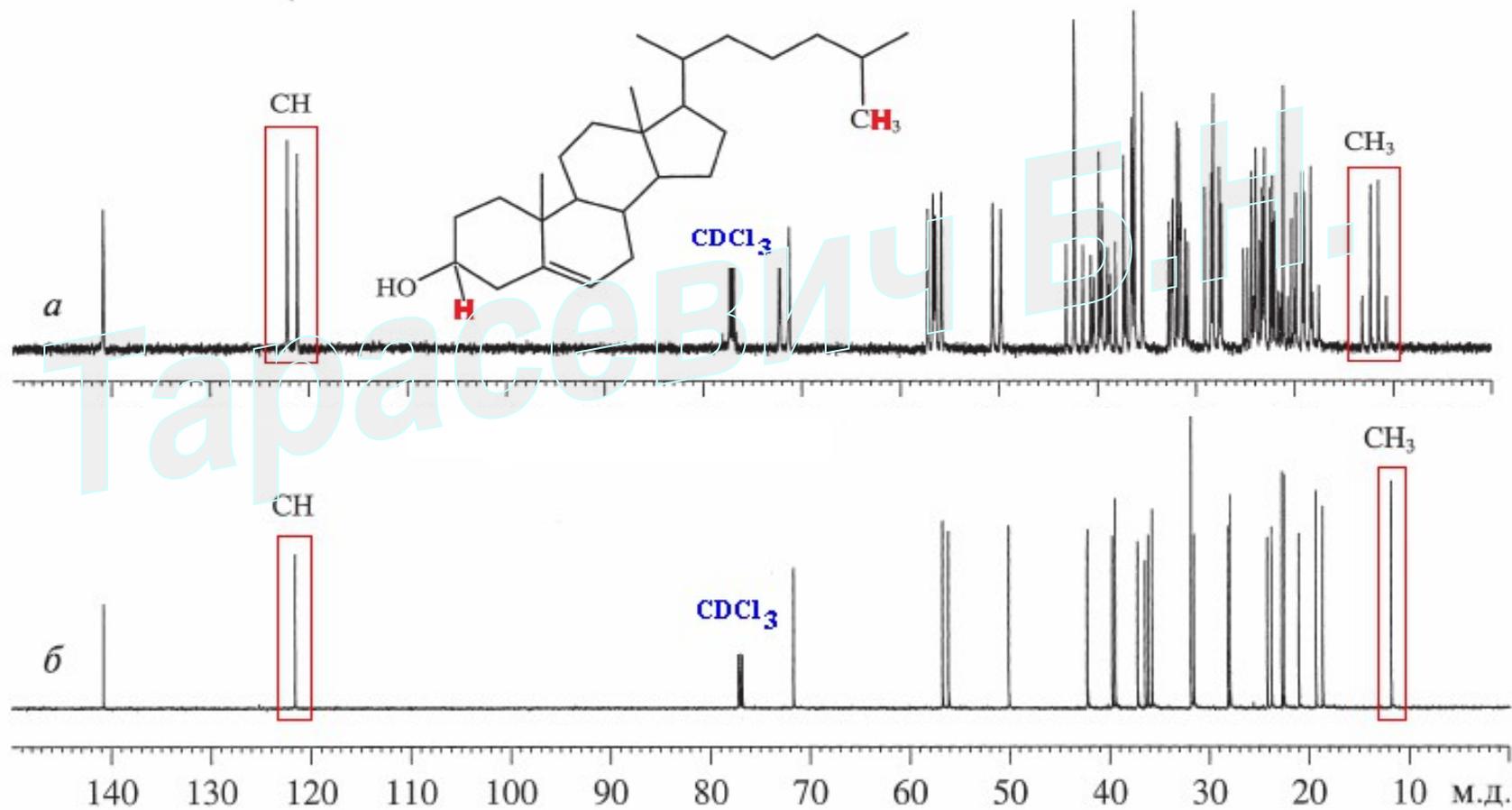


Подавление спин-спинового взаимодействия (развязка от протонов) в спектре ЯМР ^{13}C гександиовой кислоты.



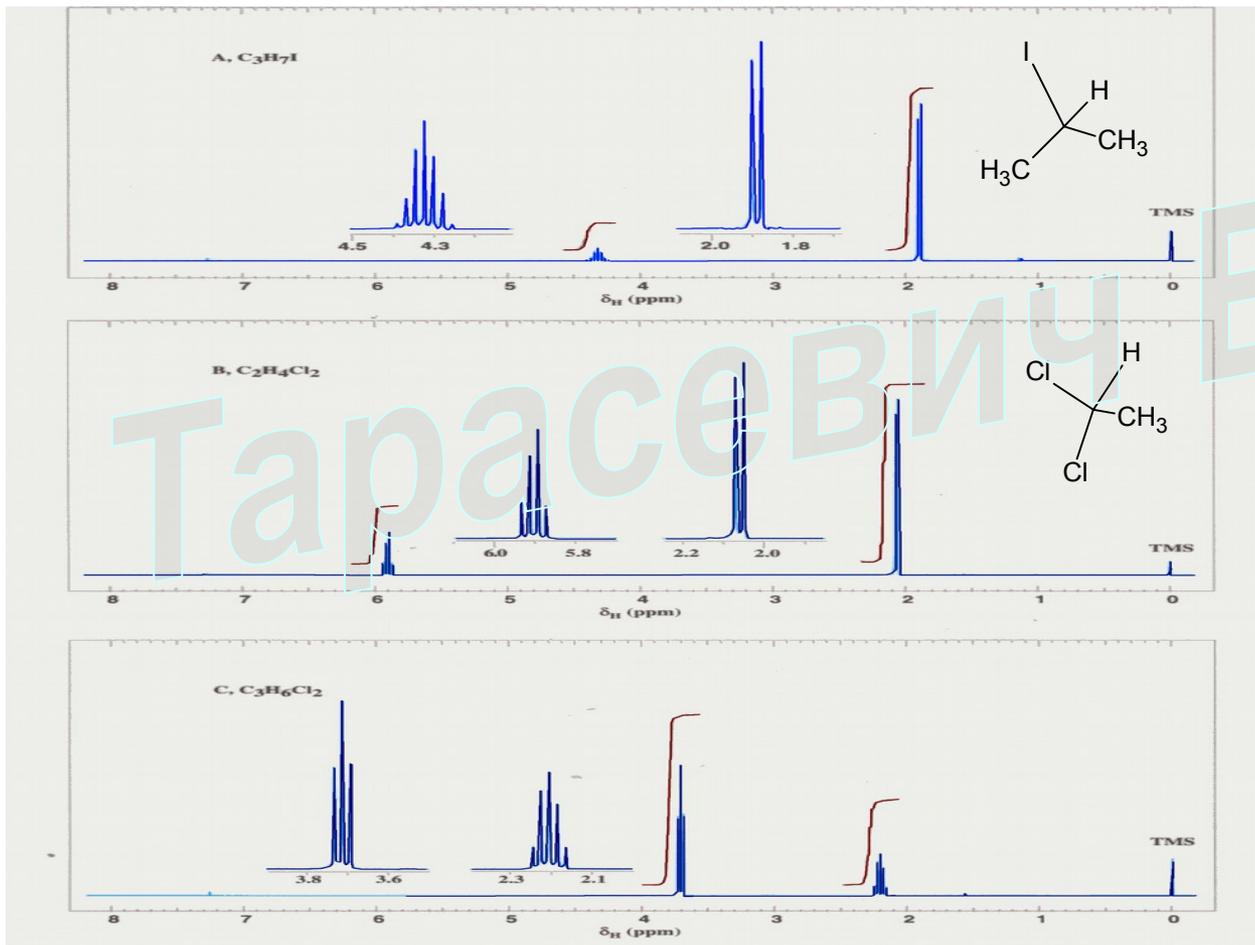
Подавление спин-спинового взаимодействия облегчает анализ сложных спектров.

Спектры ЯМР ^{13}C холестерина в CDCl_3 на частоте 150.9 МГц без подавления (а) и с полным подавлением (б) спин-спинового взаимодействия с протонами



Примеры простых мультиплетов в спектрах ПМР первого порядка.

По спектрам ПМР и брутто-формулам определить структуры.



A: C_3H_7I

B: $C_2H_4Cl_2$

C: $C_3H_6Cl_2$

Более разнообразные и более сложные задачи будут рассмотрены на семинарах.

Представление о масс-спектрометрии.

Принципиальная схема масс-спектрометра.

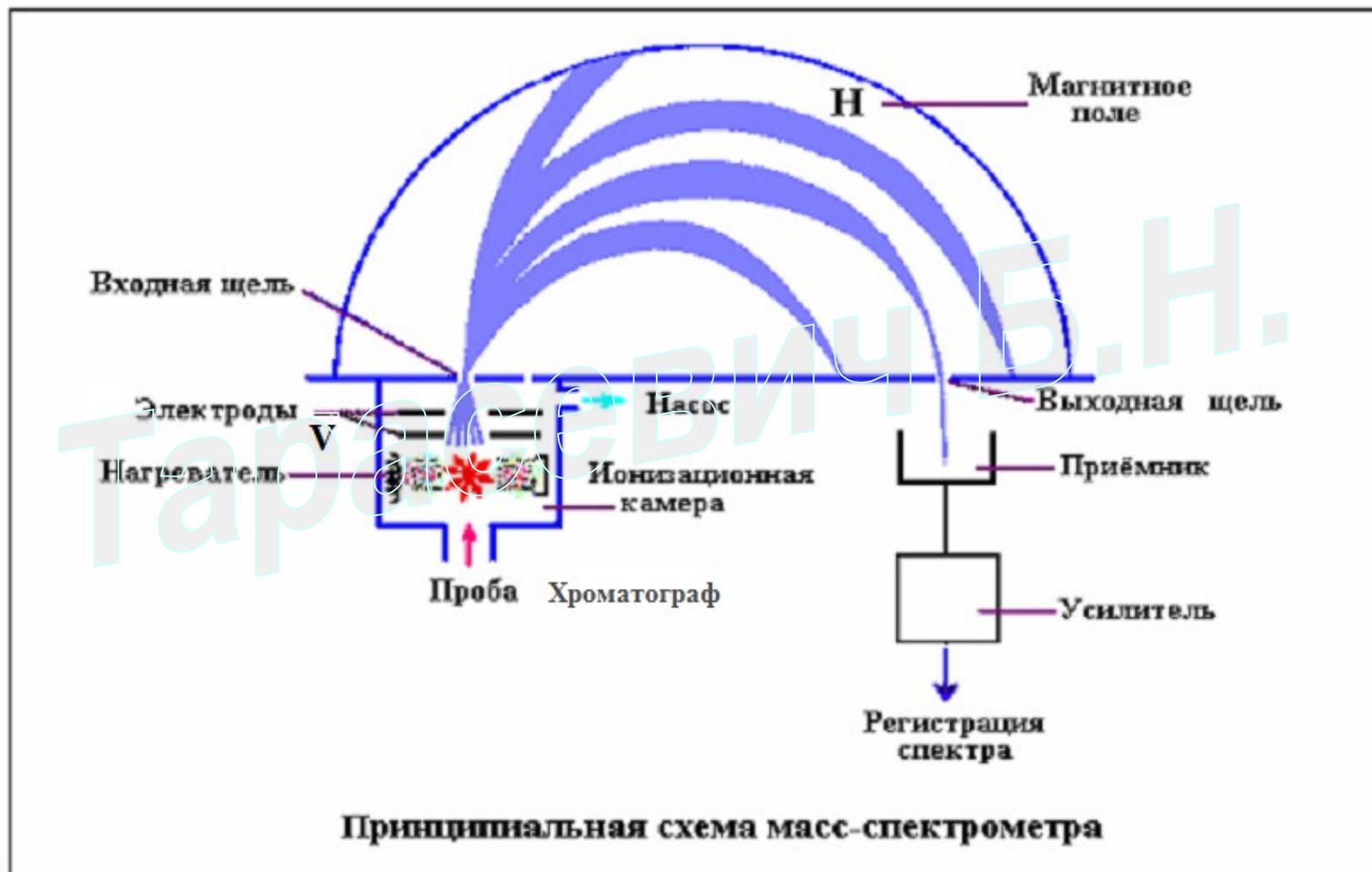


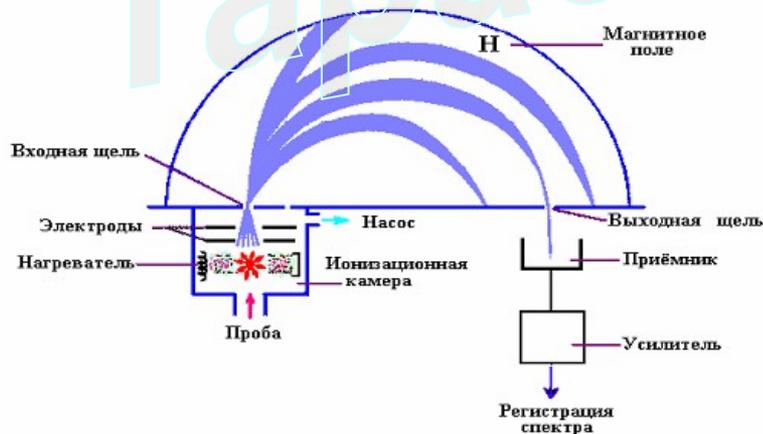
Таблица 1.1. Методы ионизации в масс-спектрометрии.

Метод ионизации	Образующиеся ионы	Чувствительность	Преимущества	Недостатки
Электронный удар	M^+	нг–пг	Возможность использования поисковых систем и баз данных, структурная информация	M^+ иногда отсутствует
Химическая ионизация	$M+1$, $M+18$, и т.д.	нг–пг	Обычно присутствует молекулярный ион M^+	Мало информации о структуре молекулы.
Полевая десорбция	M^+	мкг–нг	Нелетучие соединения	Специальное оборудование
Бомбардировка быстрыми атомами	$M+1$, M^+ катион M^+ матрица	мкг–нг	Нелетучие соединения, информация о порядке соединения фрагментов	Мешающее влияние матрицы, трудности в интерпретации
Плазменная десорбция	M^+	мкг–нг	Нелетучие соединения	Мешающее влияние матрицы
Лазерная десорбция	$M+1$, M^+ матрица	мкг–нг	Нелетучие соединения, выброс ионов	Мешающее влияние матрицы
Электрораспыление	M^+ , M^{++} , M^{+++} и т. д.	нг–пг	Нелетучие соединения, сочетается с методом ЖХ (водной), образуются многозарядные ионы	Ограниченные классы соединений, мало информации о структуре молекул

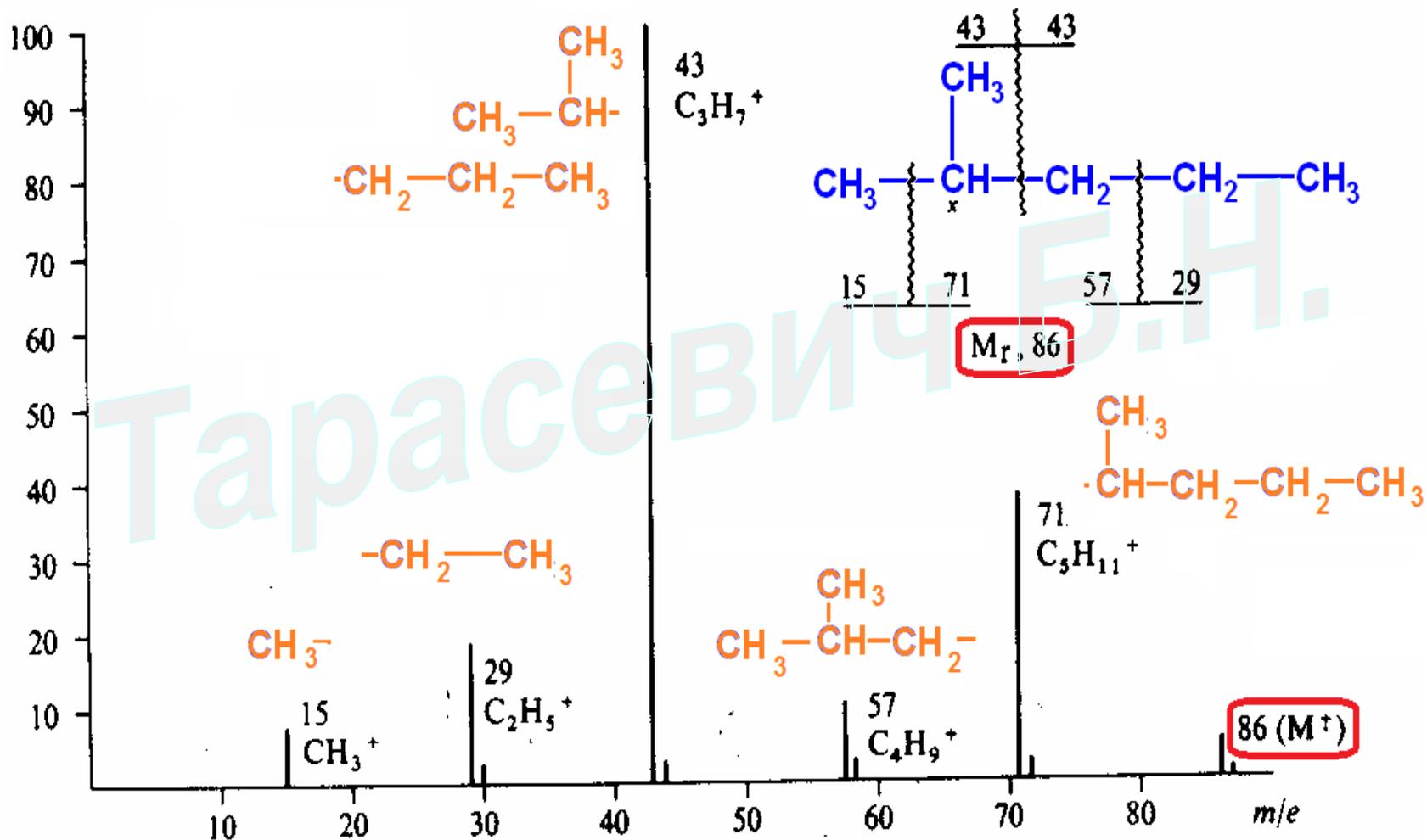
Основное соотношение масс-спектрометрии.

$$R = \sqrt{\frac{m}{e} \star \frac{2V}{H^2}}$$

- **R** - радиус траектории движения ионизированной частицы в магнитном поле,
- **V** – ускоряющий потенциал до 8000 В,
- **H**- напряжённость магнитного поля,
- **m** – масса ионизированной частицы,
- **e** - заряд электрона.

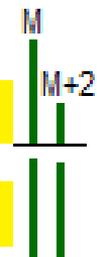


Схематичное изображение масс спектра 2-метилпентана (шкала m/e и шкала интенсивностей).



Относительное содержание изотопов некоторых распространённых элементов

Элементы	Изотоп	Относительное содержание	Изотоп	Относительное содержание	Изотоп	Относительное содержание
Углерод	^{12}C	100	^{13}C	1.11		
Водород	^1H	100	^2H	0.016		
Азот	^{14}N	100	^{15}N	0.38		
Кислород	^{16}O	100	^{17}O	0.04	^{18}O	0.2
Фтор	^{19}F	100	моноизотопен			
Кремний	^{28}Si	100	^{29}Si	5.1	^{30}Si	3.35
Фосфор	^{31}P	100	моноизотопен			
Сера	^{32}S	100	^{33}S	0.78	^{34}S	4.4
Хлор	^{35}Cl	100			^{37}Cl	32.5
Бром	^{79}Br	100			^{81}Br	98
Иод	^{127}I	100	моноизотопен			

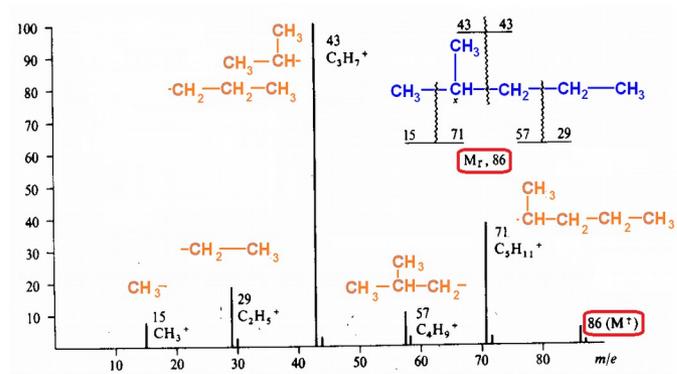


Молекулярный ион

Ион должен удовлетворять четырем необходимым, но не достаточным условиям, для того, чтобы считать пик молекулярным:

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

Если хотя бы одно из этих условий не выполняется, ион не молекулярный; если выполняются все четыре условия, ион может быть молекулярным.



Определение числа атомов углерода по структуре пика молекулярного иона.

Наличие одного атома углерода в молекуле метана приводит к появлению наряду с пиком $M^{+\bullet}$ с m/z 16 пика иона с m/z 17 и интенсивностью 1,1% от $M^{+\bullet}$ за счет молекул $^{13}\text{CH}_4$, количество которых в природе составляет 11 на каждые 1000 молекул $^{12}\text{CH}_4$. Увеличение числа атомов углерода в молекуле приводит к увеличению интенсивности пика ионов $M+1$ до величины $1,1n\%$, где n — число атомов углерода в молекуле.

Вклад изотопов углерода в интенсивности пиков изотопных ионов.

Интенсивность основного пика (A) принята за 100%

Число атомов углерода в молекуле	A+1	A+2	A+3	A+4	A+5
1	1,1	0	0	0	0
2	2,2	0,01	0	0	0
3	3,3	0,03	<0,01	0	0
4	4,4	0,07	<0,01	<0,01	0
5	5,5	0,12	<0,01	<0,01	<0,01
6	6,6	0,18	<0,01	<0,01	<0,01
7	7,7	0,25	<0,01	<0,01	<0,01
8	8,8	0,34	<0,01	<0,01	<0,01
9	9,9	0,44	0,01	<0,01	<0,01
10	11,0	0,54	0,02	<0,01	<0,01
20	22,0	2,30	0,15	<0,01	<0,01
30	33,0	5,26	0,54	0,04	<0,01
40	44,0	9,44	1,32	0,13	0,01
50	55,0	14,8	2,54	0,32	0,03
60	66,0	21,4	4,55	0,71	0,09
70	77,0	29,2	7,29	1,34	0,19

Определение брутто-формулы по структуре пика молекулярного иона.

Б.Н.

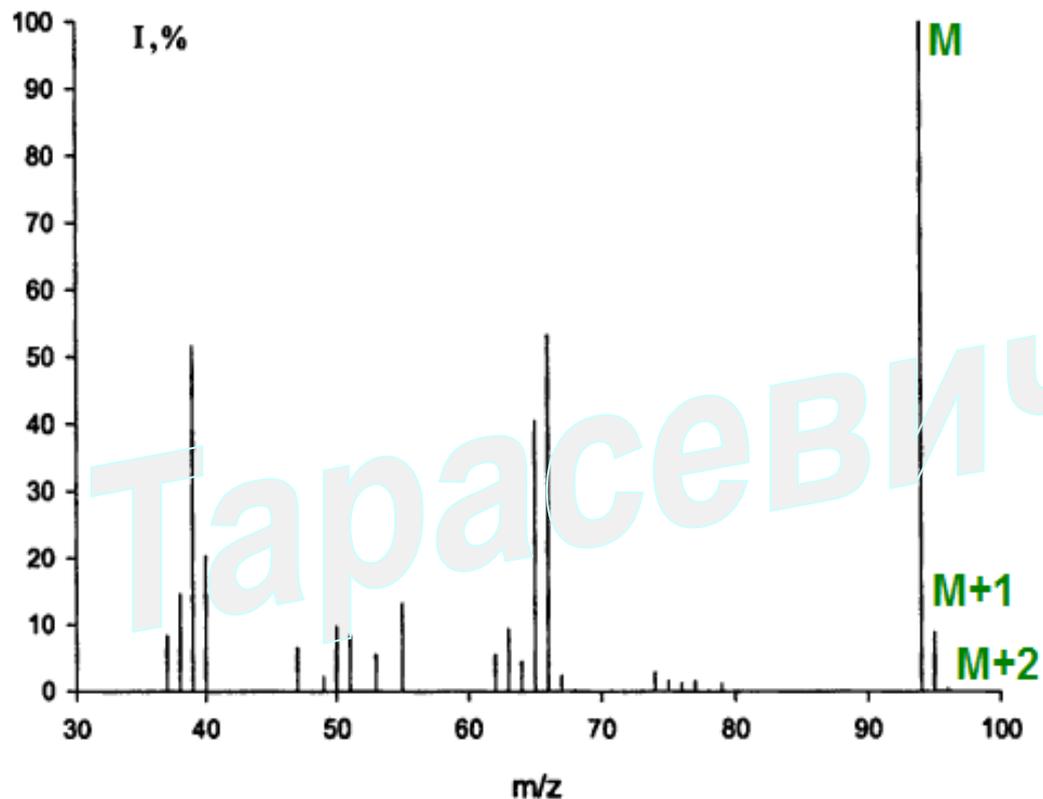
Определение числа атомов углерода по структуре пика молекулярного иона.

Наличие одного атома углерода в молекуле метана приводит к появлению наряду с пиком M^+ с m/z 16 пика иона с m/z 17 и интенсивностью 1,1% от M^+ за счет молекул $^{13}\text{CH}_4$, количество которых в природе составляет 11 на каждые 1000 молекул $^{12}\text{CH}_4$. Увеличение числа атомов углерода в молекуле приводит к увеличению интенсивности пика ионов $M+1$ до величины $1,1n\%$, где n — число атомов углерода в молекуле. Для определения числа атомов углерода в молекуле по масс-спектру необходимо разделить интенсивность пика $M+1$ в процентах от M на 1,1. Полученное частное означает максимальное возможное число атомов углерода в молекуле.

Большое число атомов углерода приводит к увеличению вероятности одновременного присутствия в молекуле двух и большего числа атомов ^{13}C , что вызывает рост интенсивностей пиков изотопных ионов $[M+2]$, $[M+3]$ и т. д.

Для каждого атома другого элемента, присутствующего в ионе, необходимо увеличить интенсивность пика $A+1$ на 0,37% (для азота), на 0,04% (для кислорода), на 5,1% (для кремния), на 0,8% (для серы);

Пример. Определение брутто-формулы по структуре пика молекулярного иона.



m/z	I, %	m/z	I, %
37	8,3	64	4,4
38	14,6	65	40,5
39	51,6	66	53,3
40	20,3	67	2,35
47	6,5	74	2,8
49	2,1	75	1,5
50	9,7	76	1,2
51	8,3	77	1,6
53	5,5	79	1,2
55	13,2	94	100 M
62	5,4	95	6,6 M+1
63	9,4	96	0,4 M+2

Рис. 4.3. Масс-спектр соединения с молекулярной массой 94 Да

Пример. Определение числа атомов углерода по структуре пика молекулярного иона.

Молекулярный ион (m/z 94) имеет максимальную интенсивность в спектре. Относительная интенсивность иона $M + 2$ (m/z 96) составляет 0,4% от M^+ . Следовательно, вещество не содержит в составе хлора, брома, серы и кремния, а число атомов кислорода может составлять от 0 до 2. Относительная интенсивность пика $M + 1$, равная 6,6% позволяет сделать вывод о наличии 6 атомов углерода в молекуле ($6,6/1,1 = 6$).

Элементы	Изотоп	Относительное содержание	Изотоп	Относительное содержание	Изотоп	Относительное содержание
Углерод	^{12}C	100	^{13}C	1.11		
Водород	^1H	100	^2H	0.016		
Азот	^{14}N	100	^{15}N	0.38		
Кислород	^{16}O	100	^{17}O	0.04	^{18}O	0.2
Фтор	^{19}F	100	моноизотопен			
Кремний	^{28}Si	100	^{29}Si	5.1	^{30}Si	3.35
Фосфор	^{31}P	100	моноизотопен			
Сера	^{32}S	100	^{33}S	0.78	^{34}S	4.4
Хлор	^{35}Cl	100			^{37}Cl	32.5
Бром	^{79}Br	100			^{81}Br	98
Иод	^{127}I	100	моноизотопен			

Определение брутто-формулы по структуре пика молекулярного иона.

По таблице устанавливаем вклад изотопов

^{13}C в суммарную интенсивность пика $M+2$. Для шести атомов C этот вклад составляет 0,18%. Таким образом, можно сделать вывод, что в молекуле может быть не более одного атома кислорода ($0,4 - 0,18 = 0,22$). Масса 6 атомов углерода 72 Да; масса 1 атома кислорода 16 Да; суммарно 88. Оставшиеся 6 а. е. м. ($94 - 88 = 6$) могут быть отнесены только к атомам водорода. Следовательно, состав соединения $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$. Другие варианты химически реальных составов (с атомами фтора или азота) не проходят либо по массе, либо по интенсивности изотопных пиков. На рисунке 4.3 представлен масс-спектр фенола.

Вклад изотопов углерода в интенсивности пиков изотопных ионов.

Интенсивность основного пика (A) принята за 100%



Число атомов углерода в молекуле	A+1	A+2	A+3	A+4	A+5
1	1,1	0	0	0	0
5	5,5	0,12	<0,01	<0,01	<0,01
6	6,6	0,18	<0,01	<0,01	<0,01
7	7,7	0,25	<0,01	<0,01	<0,01

Пример. Определение брутто-формулы по структуре пика молекулярного иона C_6H_6O .

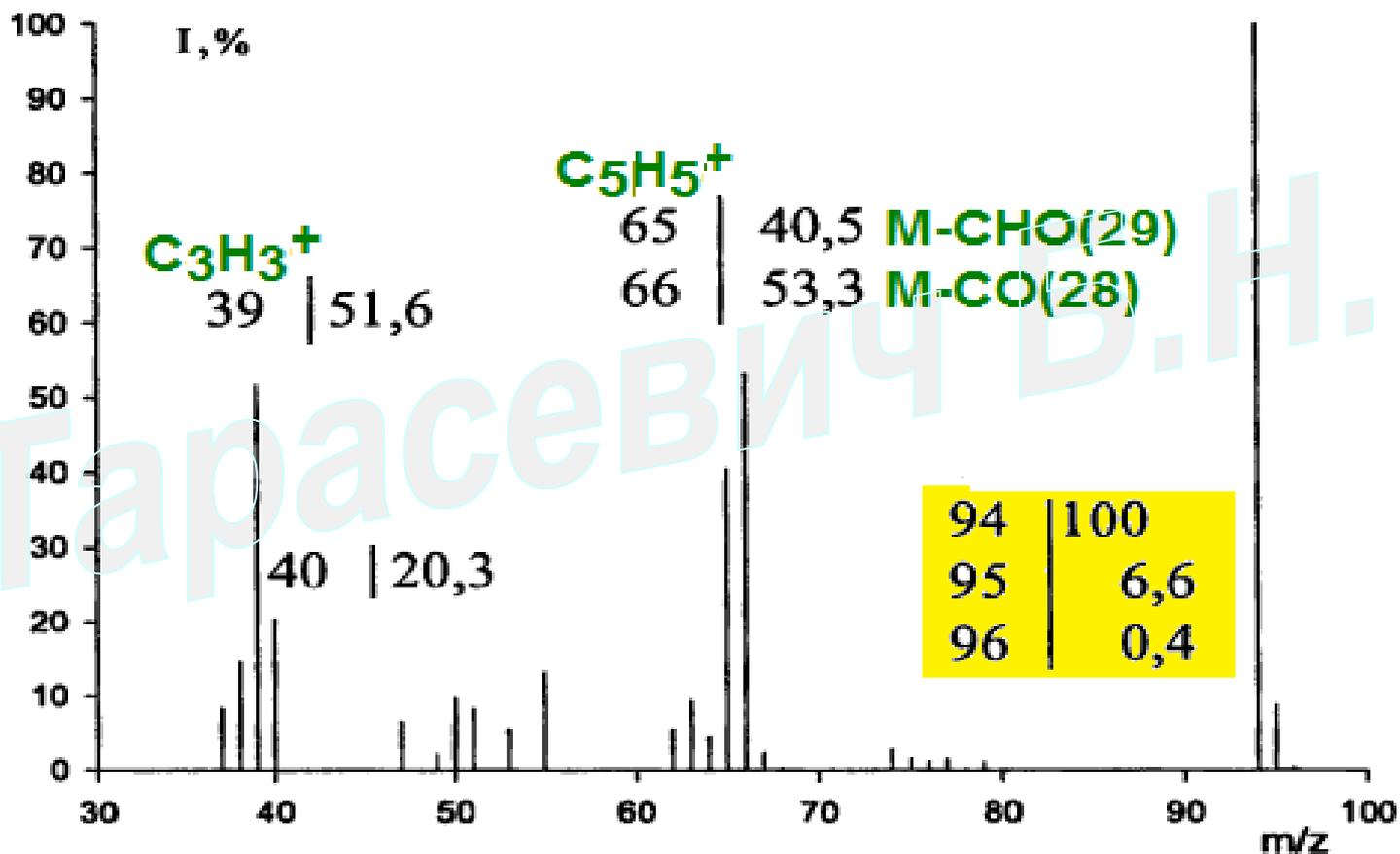


Рис. 4.3. Масс-спектр фенола

- **Метод** позволяет зарегистрировать молекулярную массу соединения, являющуюся его индивидуальной характеристикой. Масс-спектрометрия **высокого разрешения** дает информацию об элементном составе соединения.
- **Структурная информация** о веществах становится доступной благодаря набору фрагментных ионов, образующихся при распаде исходных молекул. Для получения структурной информации можно использовать как компьютерные библиотеки масс-спектров, так и проводить ручную расшифровку спектра с использованием известных закономерностей фрагментации.
- **Простота и надежность** получаемой информации. Масс-спектр позволяет идентифицировать соединение, а площадь хроматографического пика – оценить количество этого соединения в пробе.
- Современные **масс-спектрометрические техники** позволяют устанавливать молекулярные массы сверхсложных соединений. Зарегистрированный рекорд составляет 110,000,000 Дальтон.
- **Прямой анализ** сложнейших смесей органических соединений (до нескольких тысяч соединений) без их предварительного разделения. На входе неизвестная смесь, на выходе информация о качественном и количественном составе.
- Масс-спектрометрия обладает феноменальной **чувствительностью**. Для количественного определения на стандартном оборудовании необходимо 10^{-12} г, 10^{-14} М индивидуального соединения. Рекорды чувствительности - 10^{-18} г, 10^{-22} М

Инфракрасная спектроскопия

**Введение в функциональный анализ
органических соединений**

Число нормальных колебаний N для n -атомных молекул (в основном электронном состоянии).

Для линейной молекулы $N = 3n - 5$

Для нелинейной молекулы $N = 3n - 6$

Тарасевич Б.Н.

Нормальное колебание - такое колебание, при котором все атомы принимающие в нём участие, колеблются в фазе, с одной частотой и одновременно проходят через положение равновесия.

**Колебательные спектры –
инфракрасные спектры (ИК) и
спектры комбинационного рассеяния (КР или Раман).**

Области ИК спектра (условно):

Видимая область

ИК ближняя 14000 – 5000 см⁻¹ (0,7 – 2 мкм)

Средняя (фундаментальная) 5000- 400 см⁻¹ (2-25 мкм)

Дальняя 200 – 30 см⁻¹ (50 – 333 мкм)

Микроволновая область

Выражение для частоты колебаний двух масс в приближении гармонического осциллятора. Валентное колебание.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$



где, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ = приведённая масса

c = скорость света

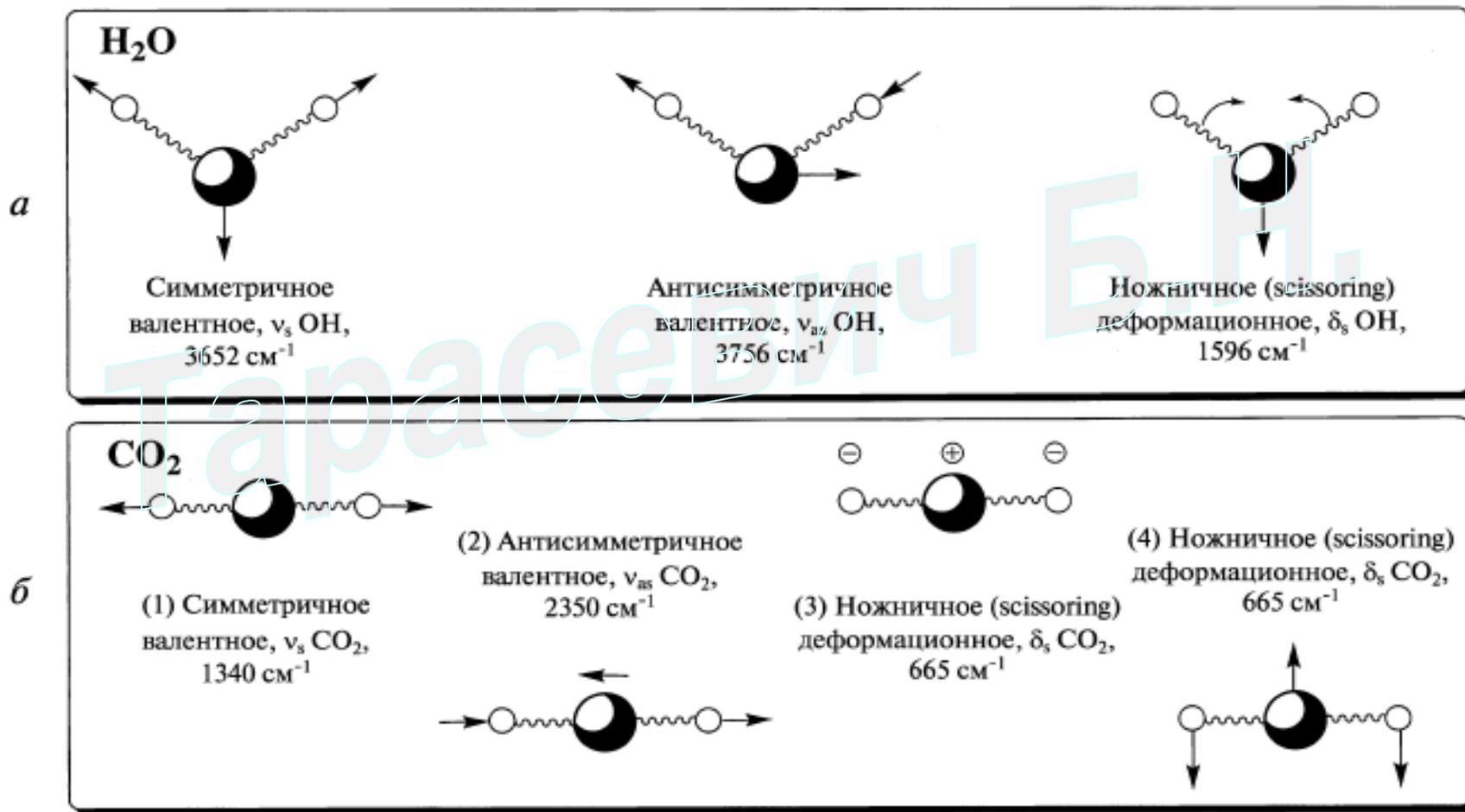
k = силовая постоянная связи

ν = частота колебаний, Гц

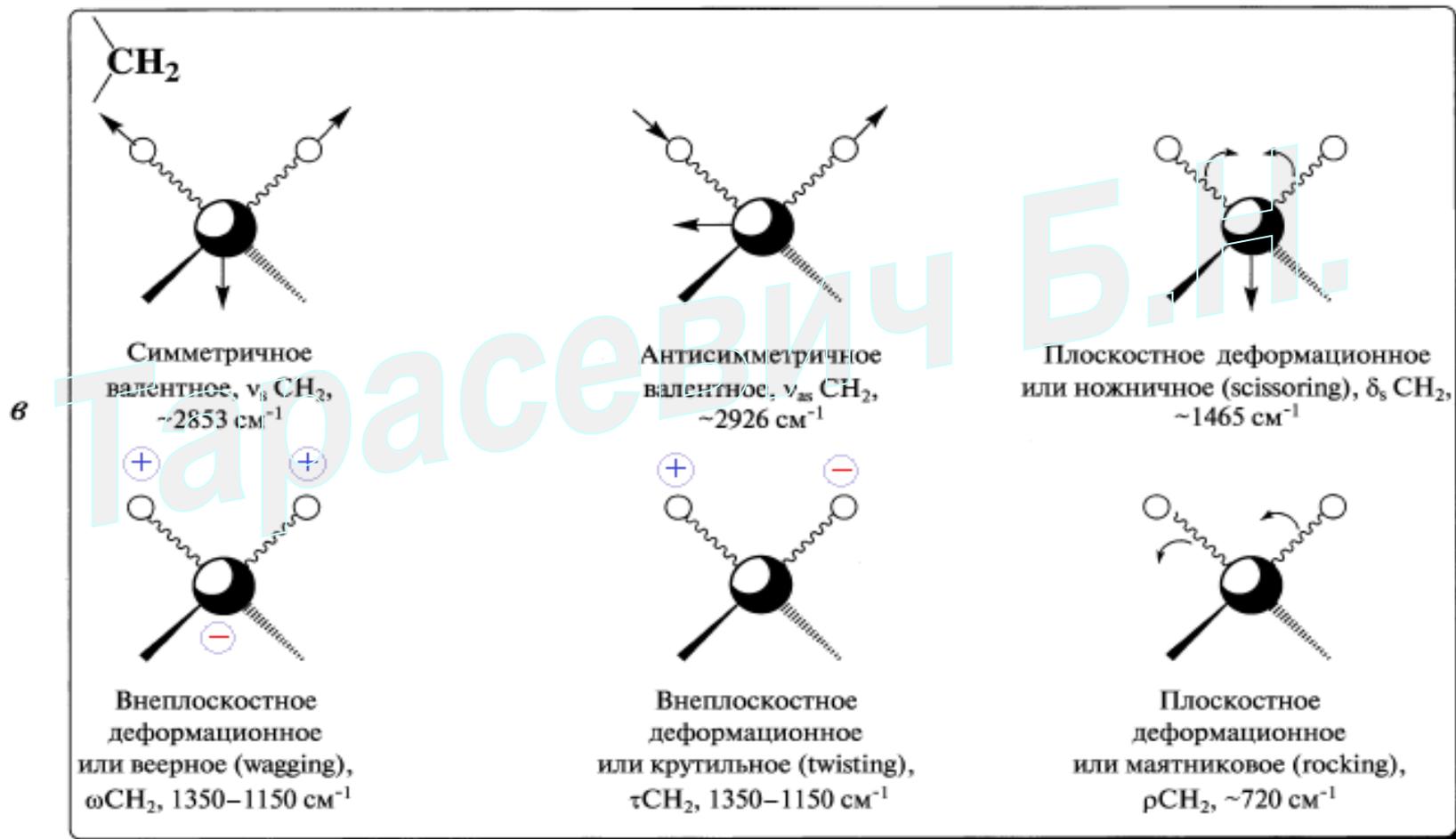
$\bar{\nu}$ = волновое число, см^{-1}

$$1/\lambda = \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

Формы колебаний нелинейной молекулы воды (а) и линейной молекулы CO_2 (б). Валентные (stretch) и деформационные колебания. (Центр тяжести молекулы остаётся неподвижным).

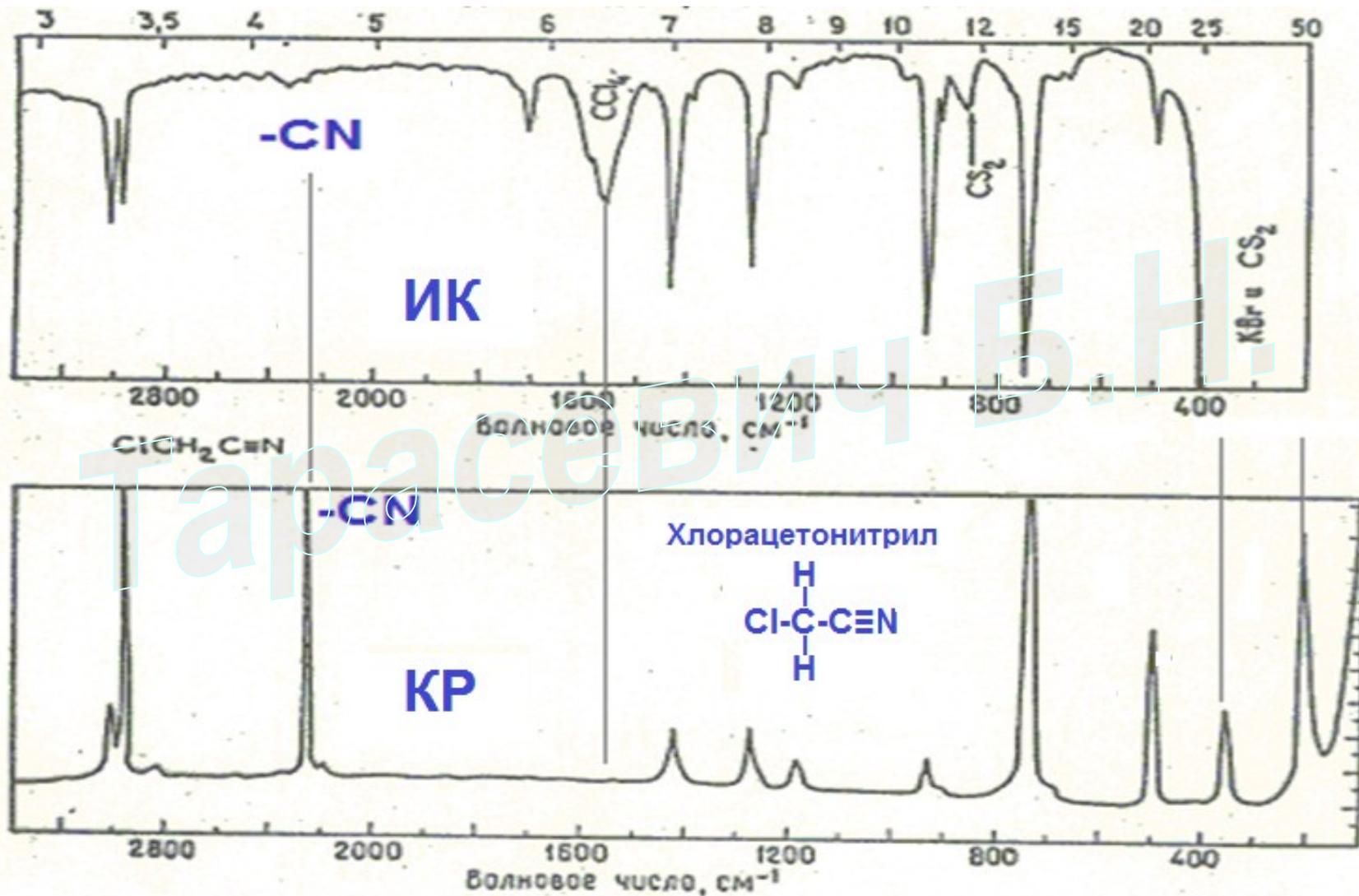


Формы колебаний группы CH_2 (ν знаки + и – означают направления движения атомов перпендикулярно плоскости страницы).



ИК и КР спектры хлорацетонитрила.

ИК и КР дополняют друг друга и вместе дают полную картину колебаний.



Функциональный анализ органических соединений по ИК спектрам основан на концепции характеристических колебаний.

Колебание **характеристично** для данной группы по частоте, если одно из нормальных колебаний молекулы по частоте *приблизённо* совпадает с одним из нормальных колебаний данной группы как свободной молекулы. Такое определение несколько условно, но на практике себя оправдывает.

Интервалы волновых чисел некоторых валентных колебаний.

← увеличение энергии колебаний связи
шкала волновых чисел (см^{-1})

4000 см^{-1}	3000 см^{-1}	2000 см^{-1}	1500 см^{-1}	1000 см^{-1}
связи с водородом	тройные связи и кумулены	двойные связи	одинарные связи C-C	
O-H	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	C-O	
N-H	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$	C-F	
C-H	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	Ar	C-Cl	

ИК спектры некоторых классов органических соединений

АЛКАНЫ

Область *валентных* колебаний

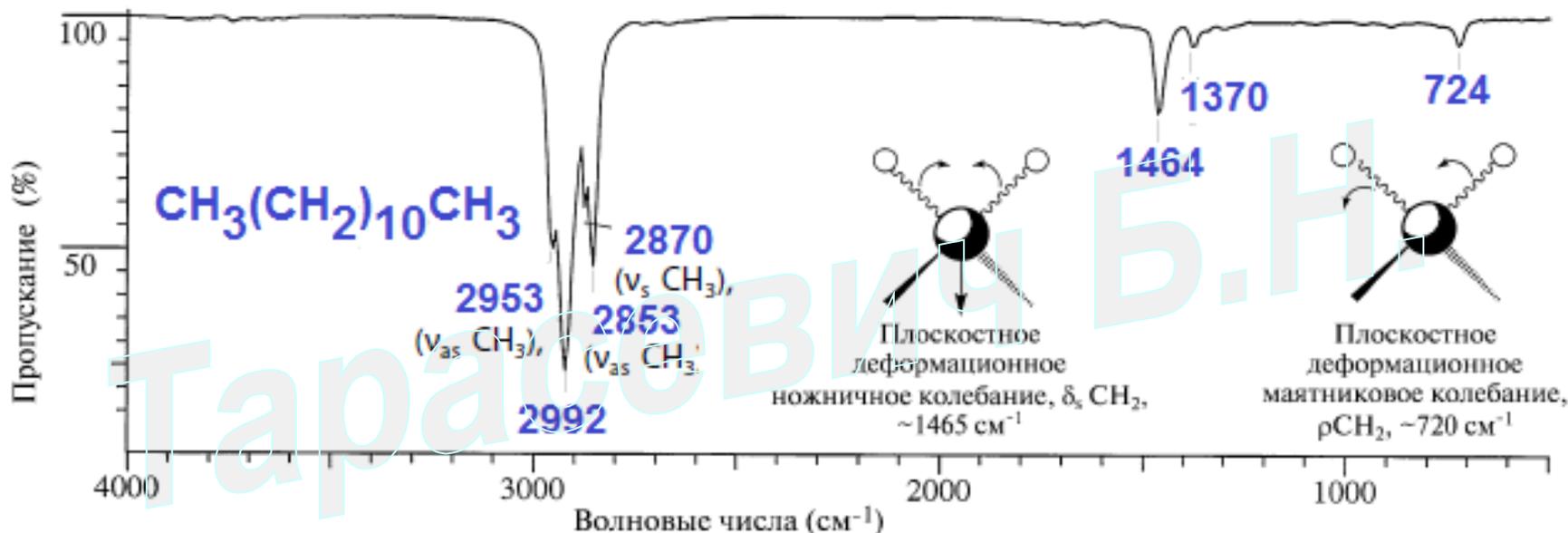
С-Н связей **2750-2950** см⁻¹,

деформационных колебаний

CH₂ **1460 – 1380** см⁻¹,

скелетные колебания связей С-С не характеристичны.

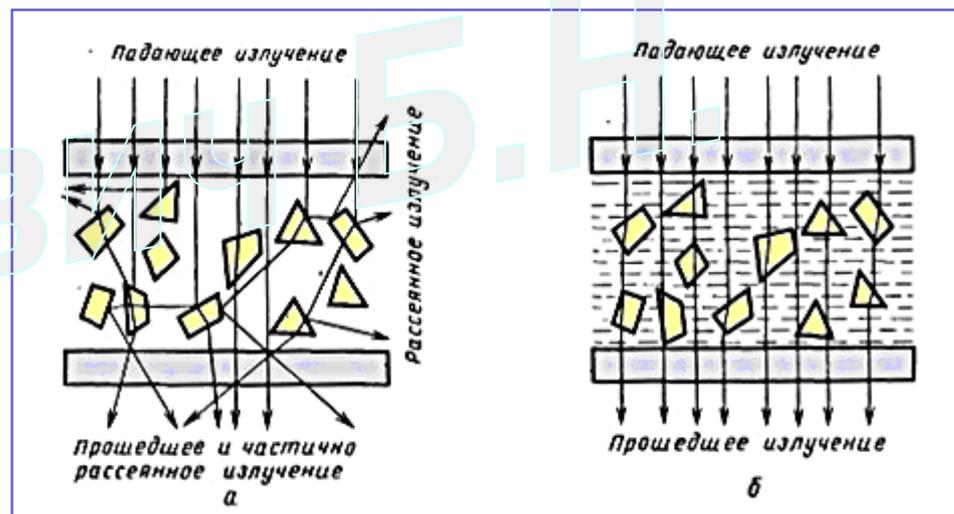
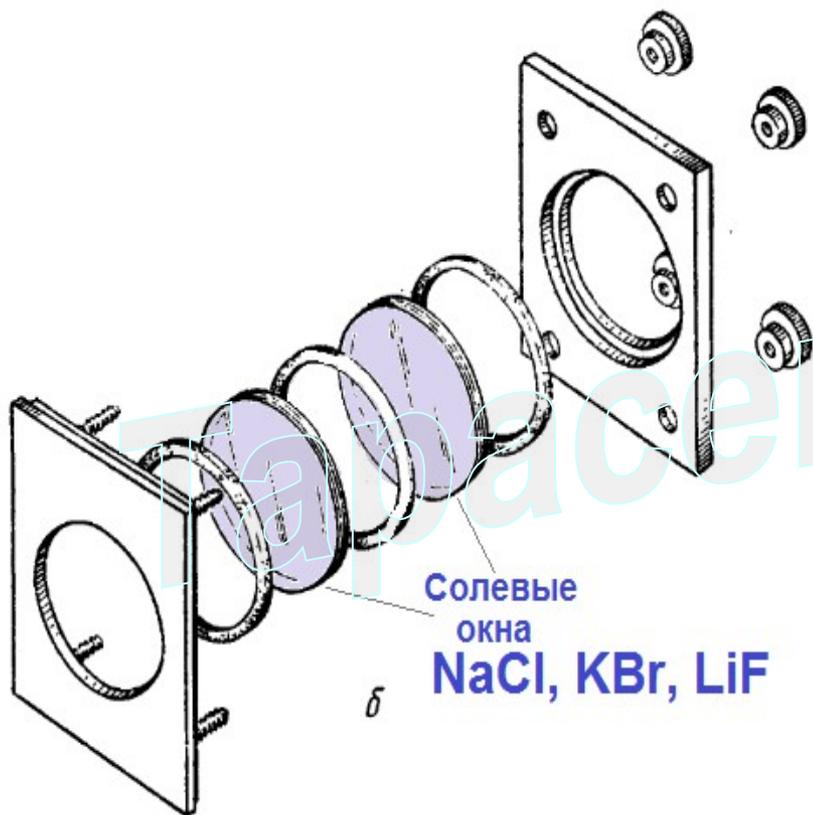
Алканы. ИК спектр додекана.



ИК-Спектр додекана

Валентные колебания C–H (см⁻¹): 2953 (ν_{ас} CH₃), 2870 (ν_с CH₃), 2922 (ν_{ас} CH₂), 2853 (ν_с CH₂); деформационные колебания C–H (см⁻¹): 1464 (δ_с CH₂), 1450 (δ_{ас} CH₃), 1379 (δ_с CH₃); маятниковое колебание группы CH₂: 724 см⁻¹ (ρ CH₂)

Методы подготовки проб. Жидкости и твёрдые вещества.



Алкены. ИК спектр додецена-1.

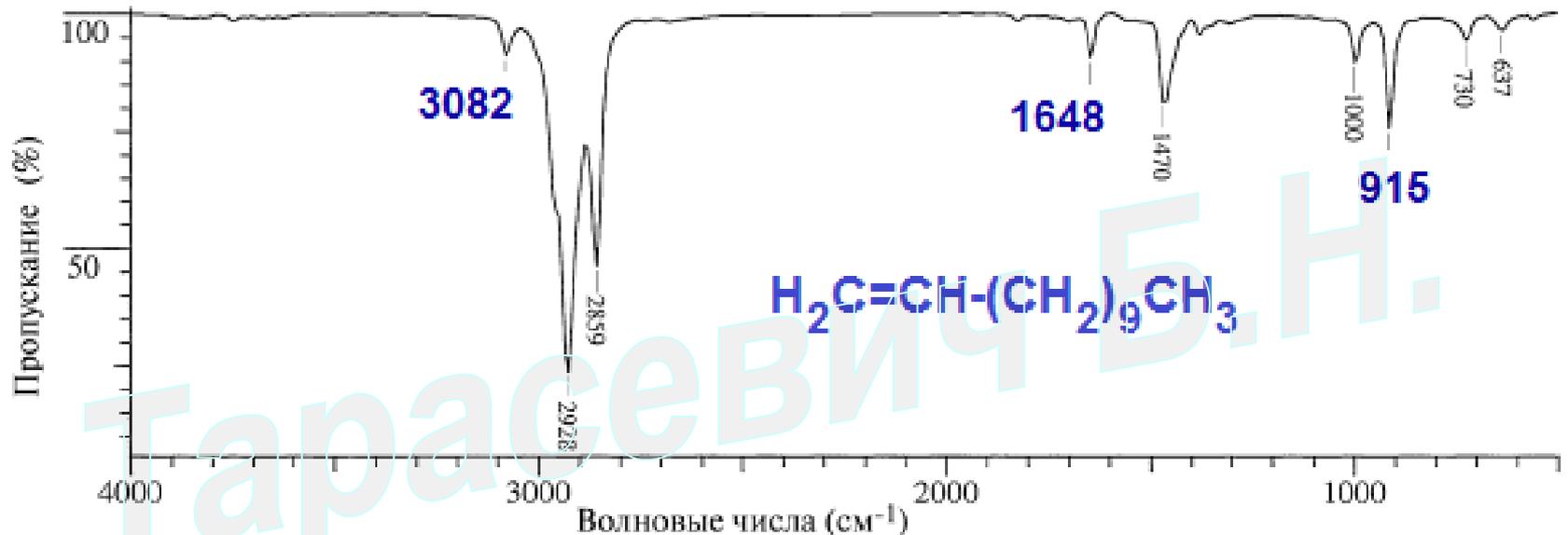


Рис. 2.10. ИК-Спектр додецена-1.

Валентные колебания C-H

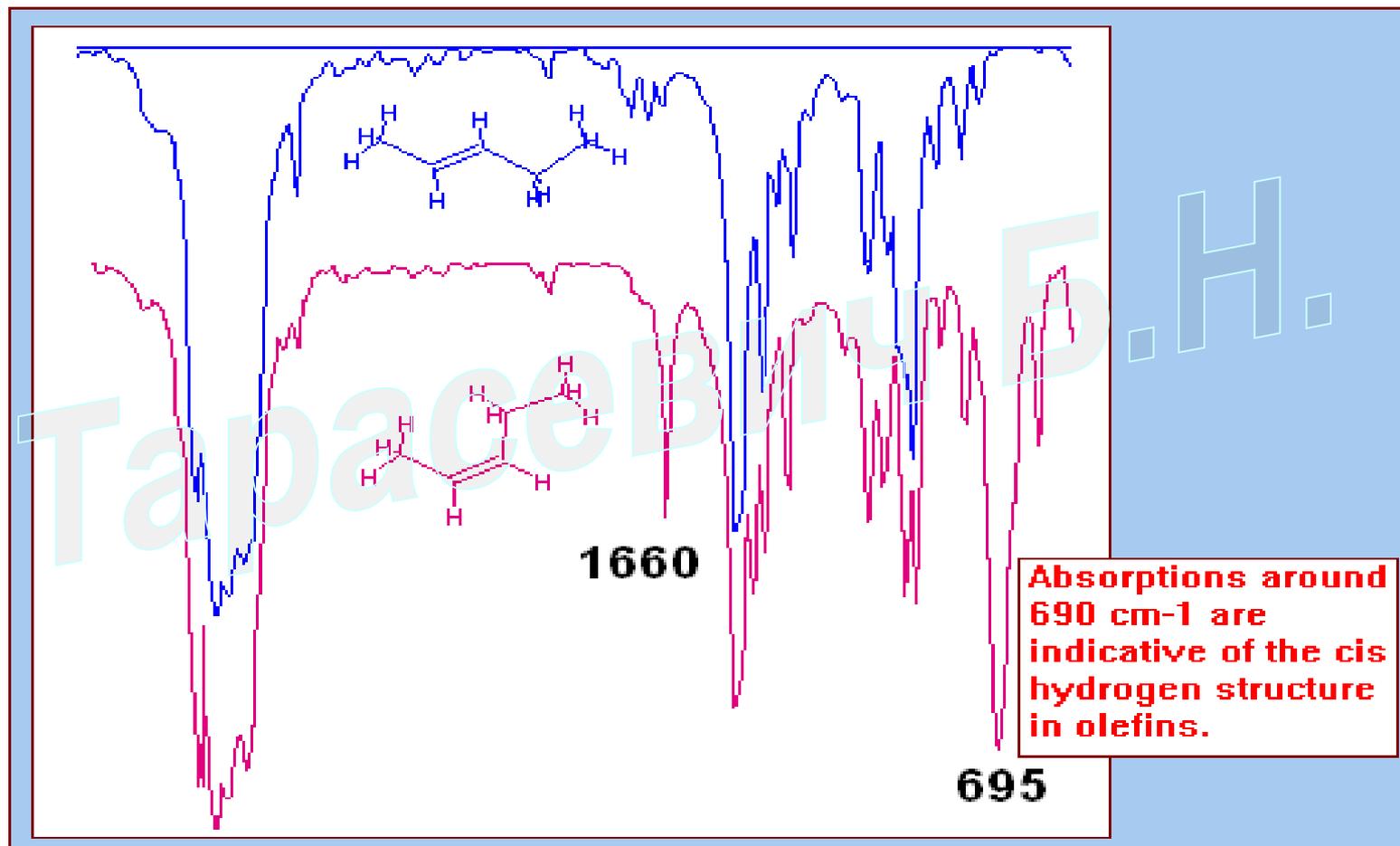
Обратите внимание на полосу

3082 см⁻¹ валентного колебания C-H в алкеновом звене. Валентное колебание C=C проявляется при частоте 1648 см⁻¹,

внеплоскостное деформационное колебание C-H 1000 см⁻¹, (в алкеновом звене) 915 см⁻¹. Маятниковое колебание метиленовой группы 730 см⁻¹

Сравнение ИК спектров *цис*- и *транс*- пентенов-2.

В случае симметричной *транс*- структуры интенсивность полосы валентных колебаний C=C ниже.



Алкины. ИК спектр гептина-1.

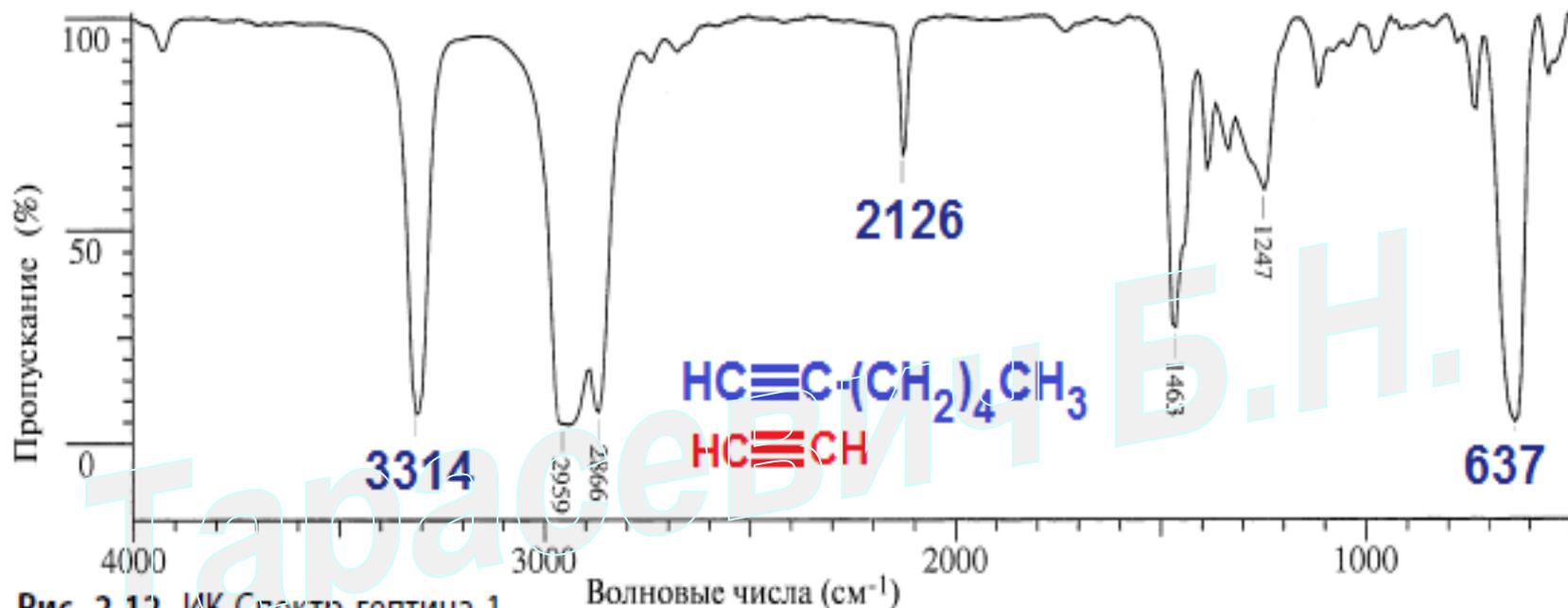


Рис. 2.12. ИК-Спектр гептина-1.

Валентное колебание $\equiv\text{C}-\text{H}$ 3314 см^{-1} ; валентные колебания алкильных $\text{C}-\text{H}$ $2960-2860\text{ см}^{-1}$; валентное колебание $\text{C}\equiv\text{C}$ 2126 см^{-1} , деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ ($1450-1360\text{ см}^{-1}$): 1463 см^{-1} ($\delta_s\text{ CH}_2$), 1450 см^{-1} ($\delta_{as}\text{ CH}_3$); обертона деформационного колебания $\delta_{as}\text{ }\equiv\text{C}-\text{H}$ 1247 см^{-1} ; основное деформационное колебание $\equiv\text{C}-\text{H}$ 637 см^{-1}

Моноядерные ароматические углеводороды. ИК спектр о-ксилола.

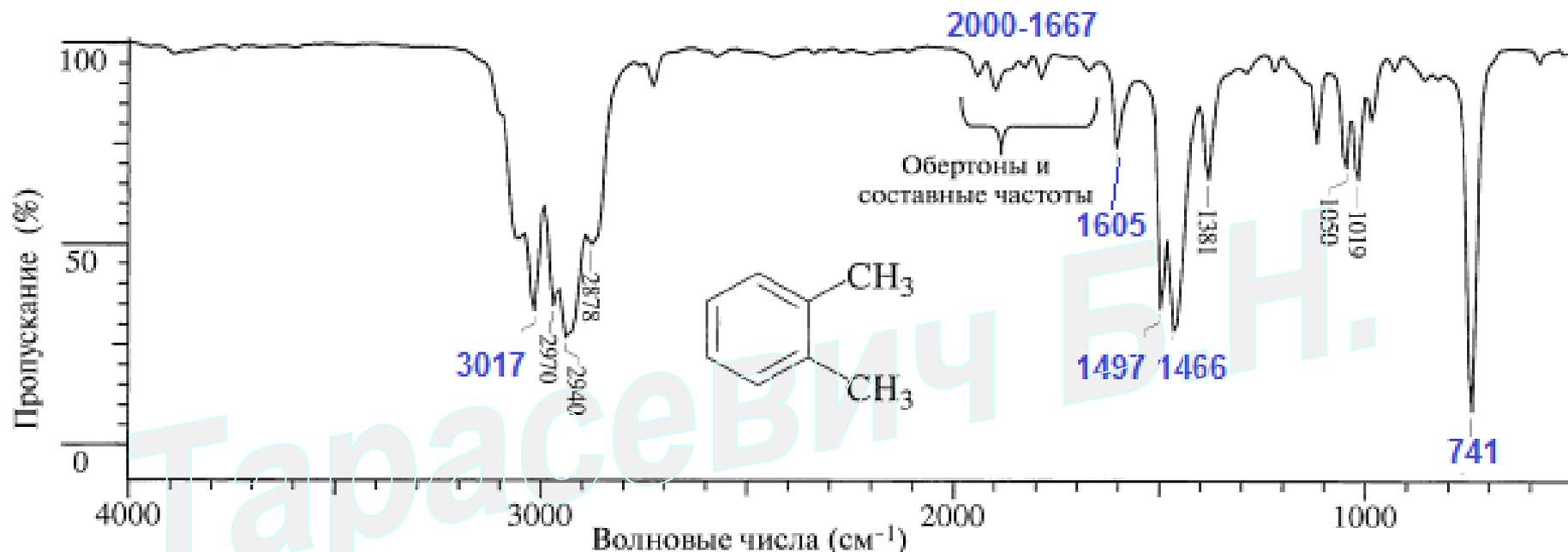


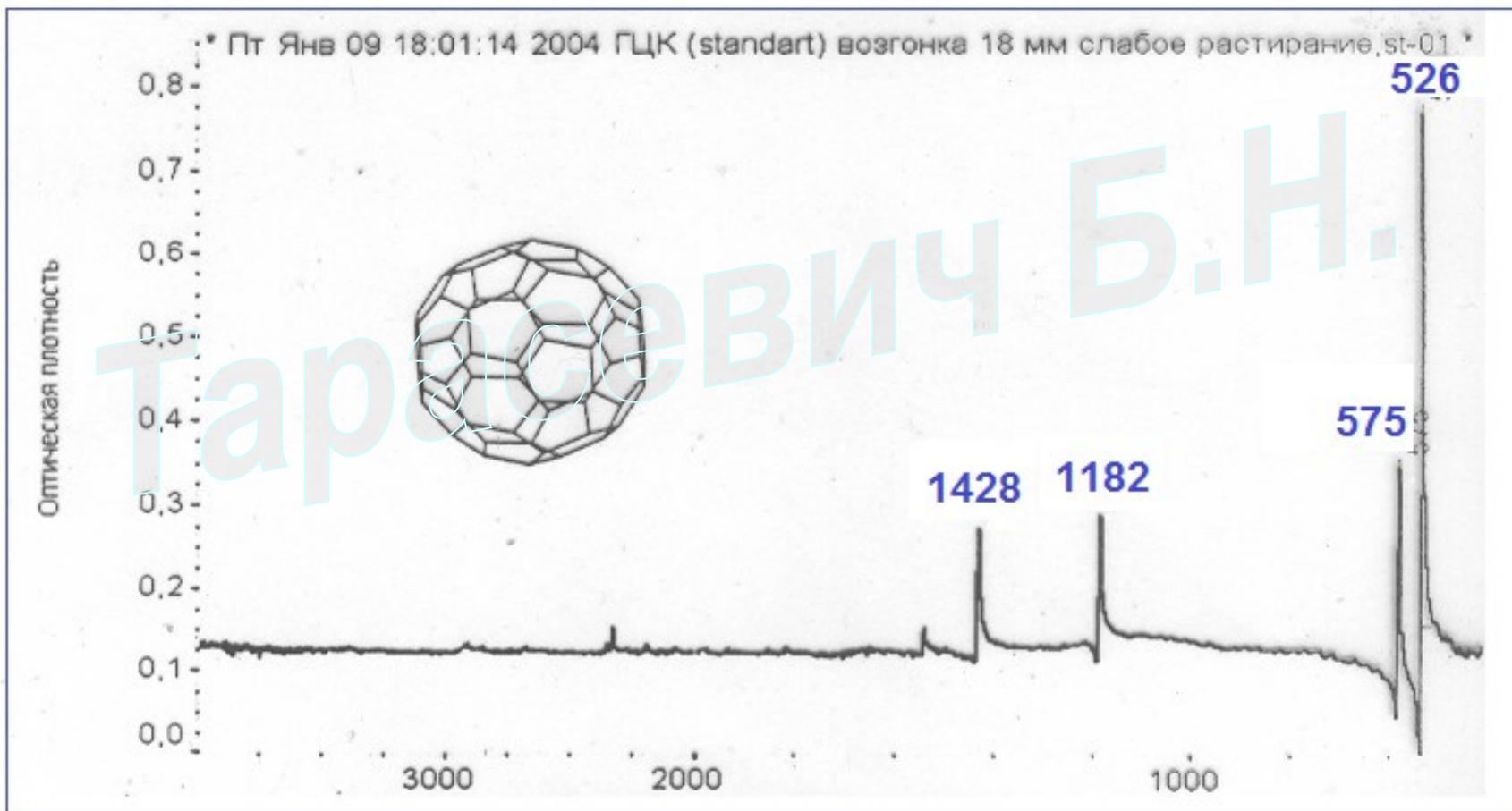
Рис. 2.13. ИК-Спектр о-ксилола.

Валентные колебания ароматических C–H: 3017 см⁻¹; валентные колебания метильных C–H: 2970, 2940, 2878 см⁻¹; обертоны или составные полосы: 2000–1667 см⁻¹; валентные колебания C–C кольца: 1605, 1497, 1466 см⁻¹; плоскостные деформационные колебания C–H: 1050, 1019 см⁻¹; внеплоскостное деформационное колебание C–H: 741 см⁻¹

ИК спектр фуллера C₆₀, симметрия I_h.

Типы симметрии нормальных колебаний:

$$\Gamma(C_{60}) = 2A_g + 3F_{1g} + 4F_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4F_{1u} + 5F_{2u} + 6G_u + 7H_u$$



Влияние образования водородных связей на ИК спектр, ОН группа.

ИК спектры **изобутилового спирта** в парообразном состоянии (верхний), в виде раствора в четырёххлористом углероде (средний), в виде жидкости (нижний).



Спирты и фенолы.

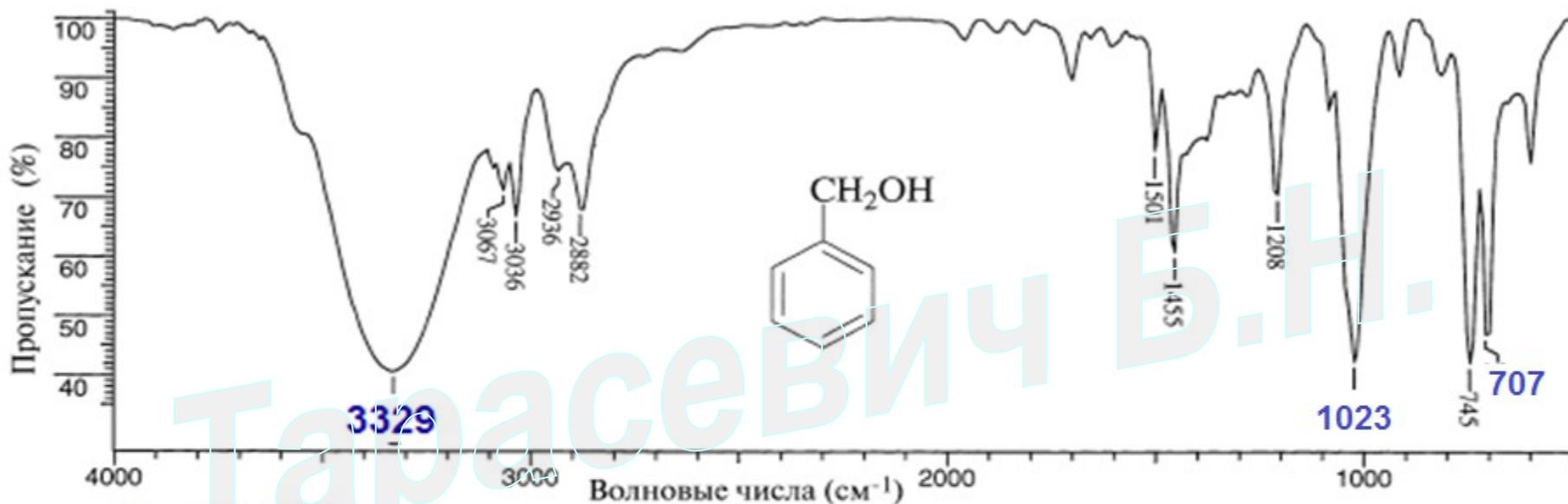
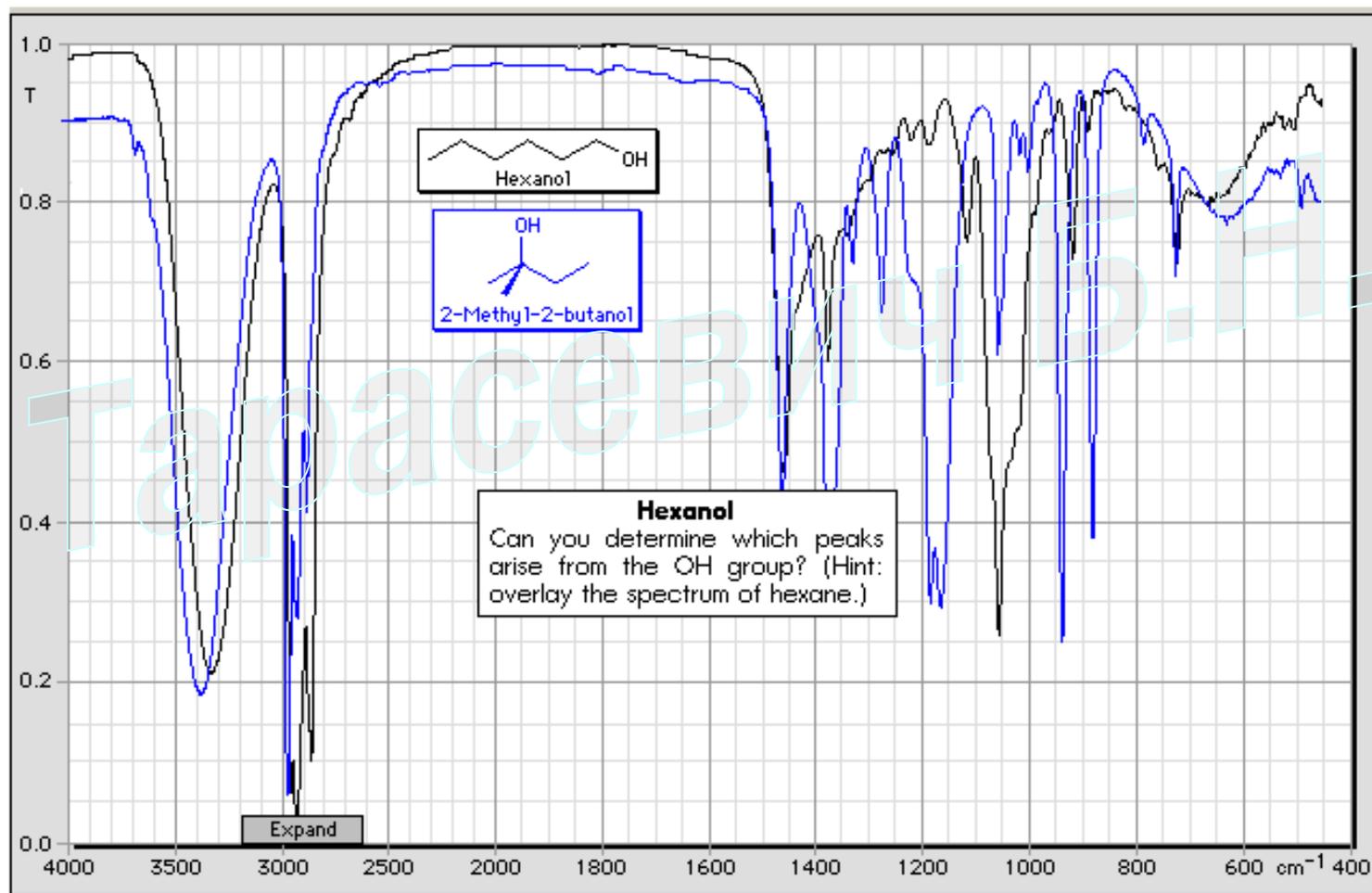


Рис. 2.16. ИК-Спектр бензинового спирта.

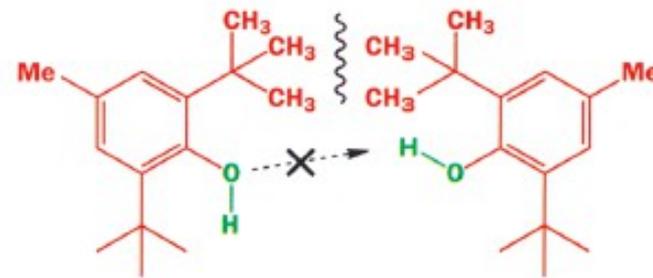
Валентное колебание группы О-Н, связанной водородной связью: 3329 см^{-1} ; валентные колебания С-Н: ароматические $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, метиленовые $2940\text{--}2860\text{ см}^{-1}$; обертоны или составные полосы: $2000\text{--}1667\text{ см}^{-1}$; валентные колебания С-С ароматического кольца $1501, 1455\text{ см}^{-1}$, перекрываются с ножничными колебаниями CH_2 около 1471 см^{-1} ; деформационное колебание О-Н, вероятно, усиленное плоскостным деформационным колебанием С-Н: 1209 см^{-1} ; валентное колебание С-О первичного спирта 1023 см^{-1} ; внеплоскостное колебание ароматических С-Н: 745 см^{-1} ; деформационное колебание С-С ароматического кольца: 707 см^{-1}

Характеристичность полос колебаний О-Н групп в молекулах гексанола-1 и 2-метилбутанола-2.

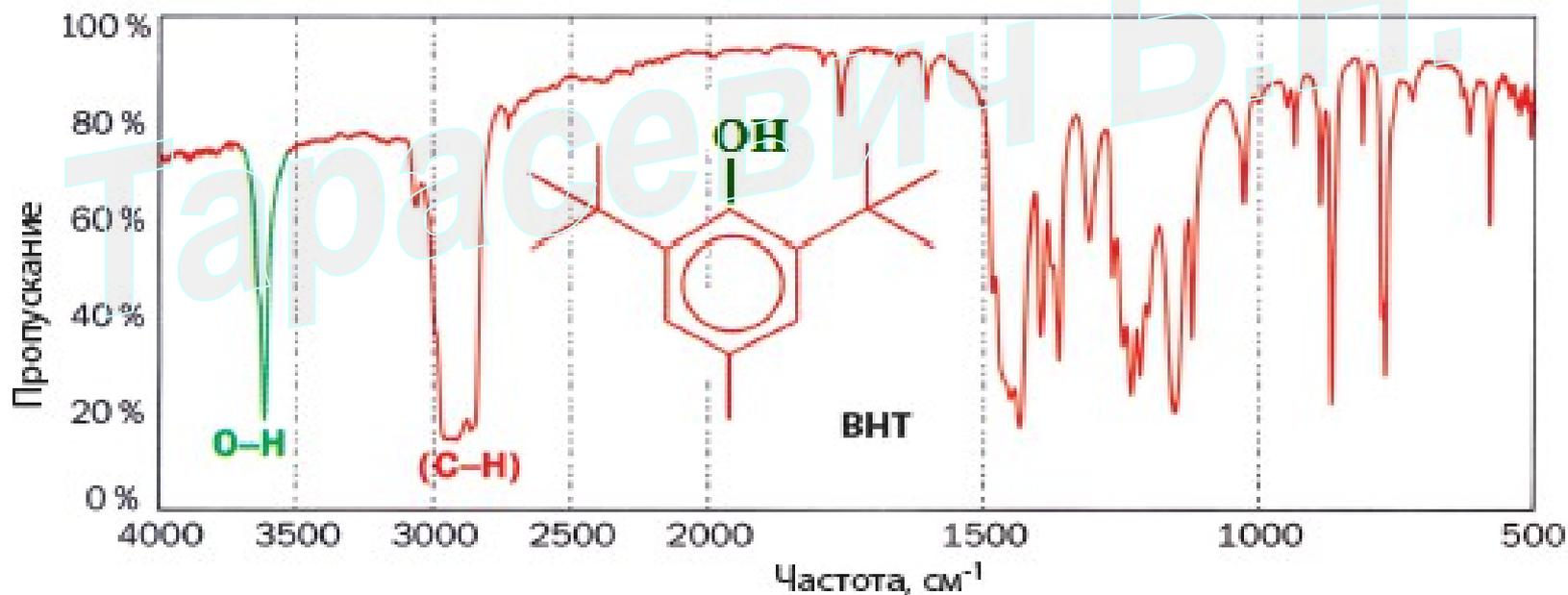


ИК спектр пространственно затруднённого 2,6-дитретбутил-4-метилфенола (ионола).

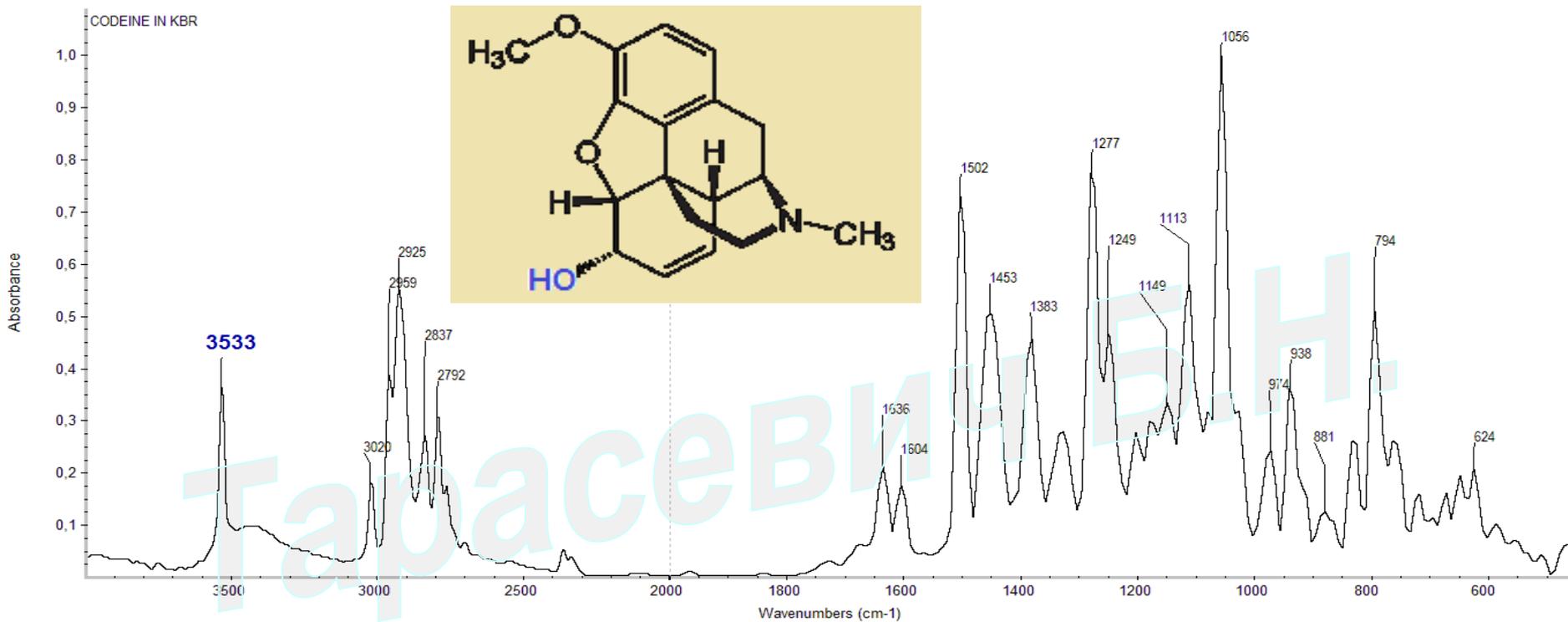
Невозможность образования водородных связей из-за пространственных затруднений.



в BHT образованию водородных связей препятствуют объёмистые *трет*-бутильные группы



Свободная гидроксильная группа в молекуле кодеина.



Кодеин - алкалоид, выделяют из опийного мака, обладает болеутоляющим действием, уменьшает возбудимость кашлевого центра.

Альдегиды. ИК спектр октанола.

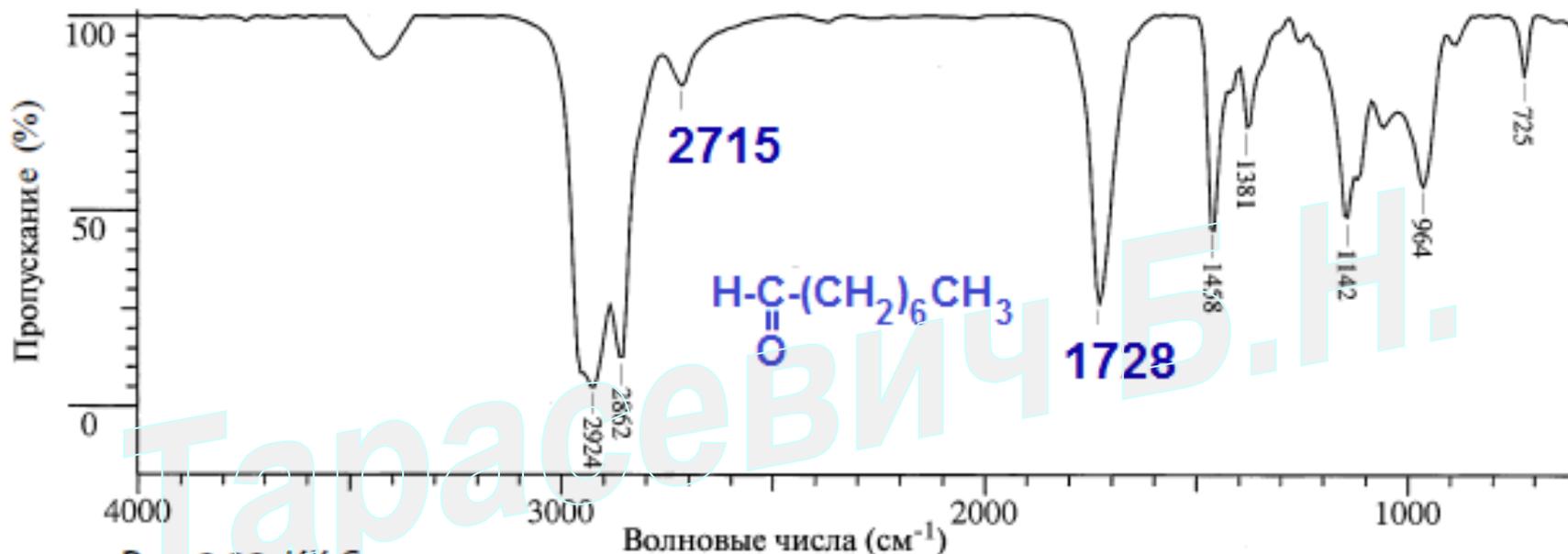


Рис. 2.22. ИК-Спектр октанола.

Валентные колебания C–H в алифатической части: $2980\text{--}2860\text{ см}^{-1}$

валентные колебания C–H альдегидной группы: 2715 см^{-1} ; обычная частота

валентного колебания C=O в альдегиде: 1728 см^{-1} ; деформационное колебание

C–H альдегидной группы: 1381 см^{-1} .

Полоса 2715 см^{-1} возникает из-за резонанса Ферми между полосой вал. колебаний C–H альдегида и обертоном полосы деформационных колебаний C–H $1381 \cdot 2 = 2762\text{ см}^{-1}$.

Кетоны. ИК спектр ацетона.

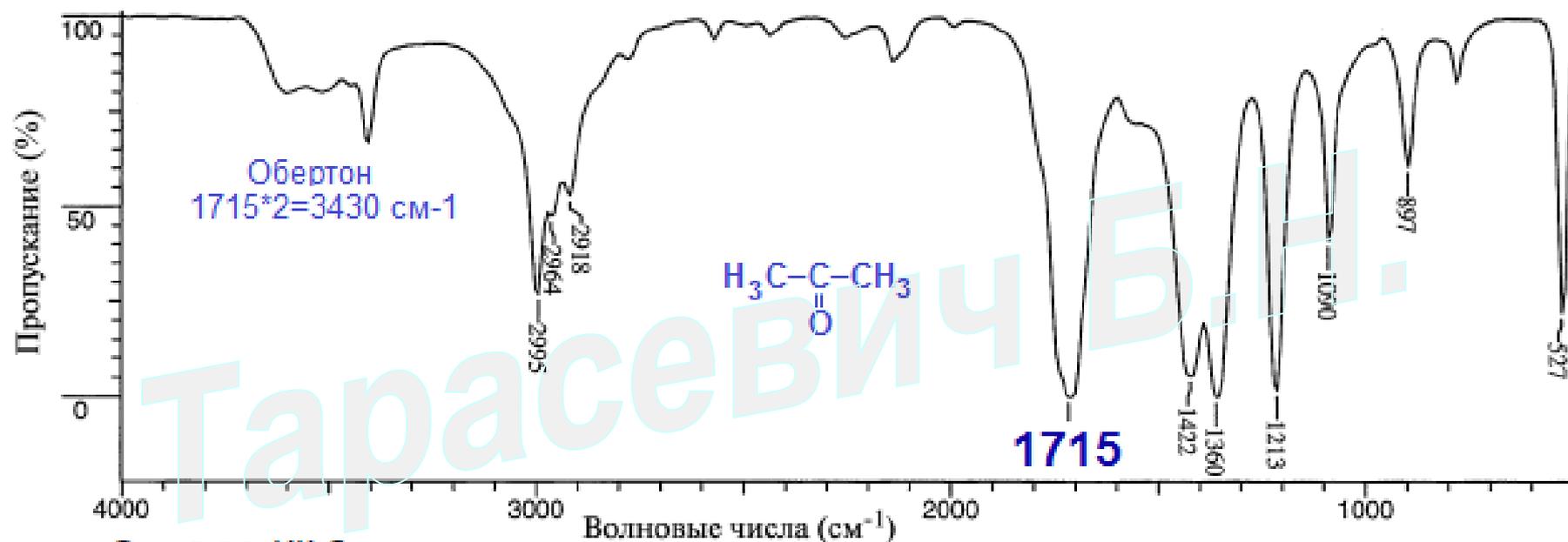


Рис. 2.20. ИК-Спектр ацетона.

Валентные колебания C–H: метильная группа ν_{as} 2995, ν_s 2918 cm^{-1} ; метиленовая группа ν_{as} 2964 cm^{-1} ; валентные колебания C=O: 1715 cm^{-1} ; деформационные колебания CH₃: δ_{as} 1422 cm^{-1} , δ_s 1360 cm^{-1} ; валентные и деформационные колебания C–CO–C: 1213 cm^{-1} .

Кетоны. ИК спектр сопряжённого с ароматическим кольцом кетона – ацетофенона.

Сопряжение *понижает* частоту колебаний C=O.

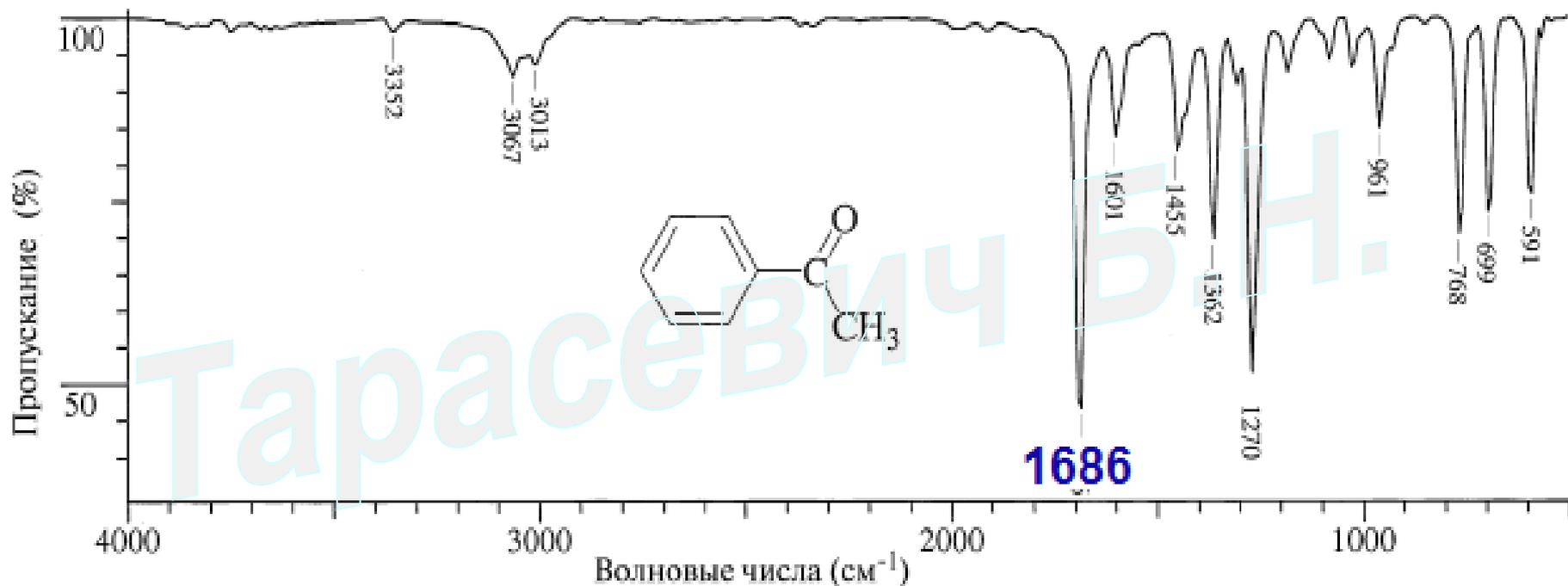
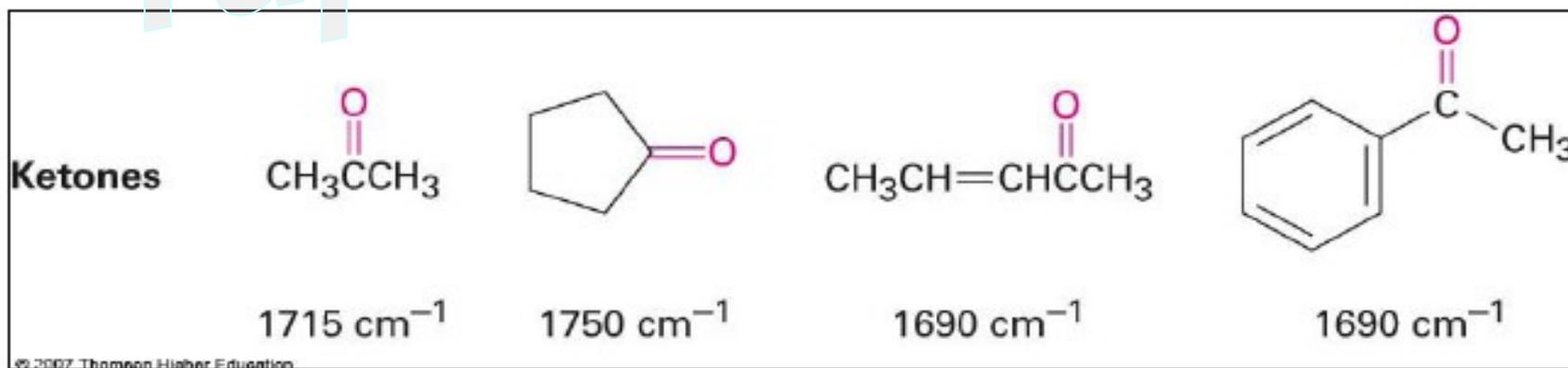
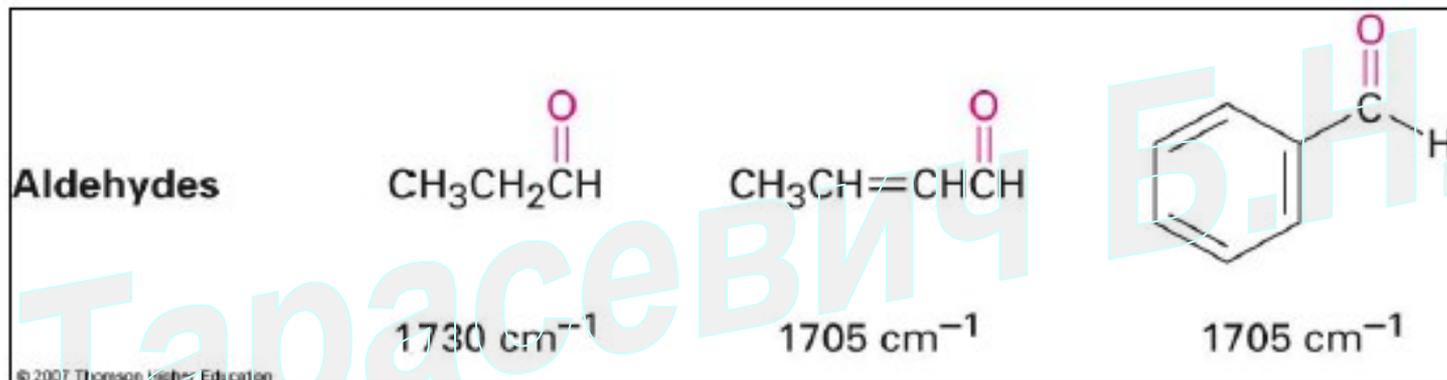


Рис. 2.21. ИК-Спектр ацетофенона.

Обертон валентного колебания C=O 3352 см⁻¹, удвоенная частота валентного колебания C=O 1686 см⁻¹, частота понижена по сравнению с частотой C=O в ацетоне (см. рис. 2.20) из-за сопряжения с фенильной группой

Поглощение карбонильных соединений разных типов

- Carbonyls give a strong, sharp peak in the wavenumber range 1670 to 1780 cm^{-1}



Карбоновые кислоты. ИК спектр гексановой кислоты.

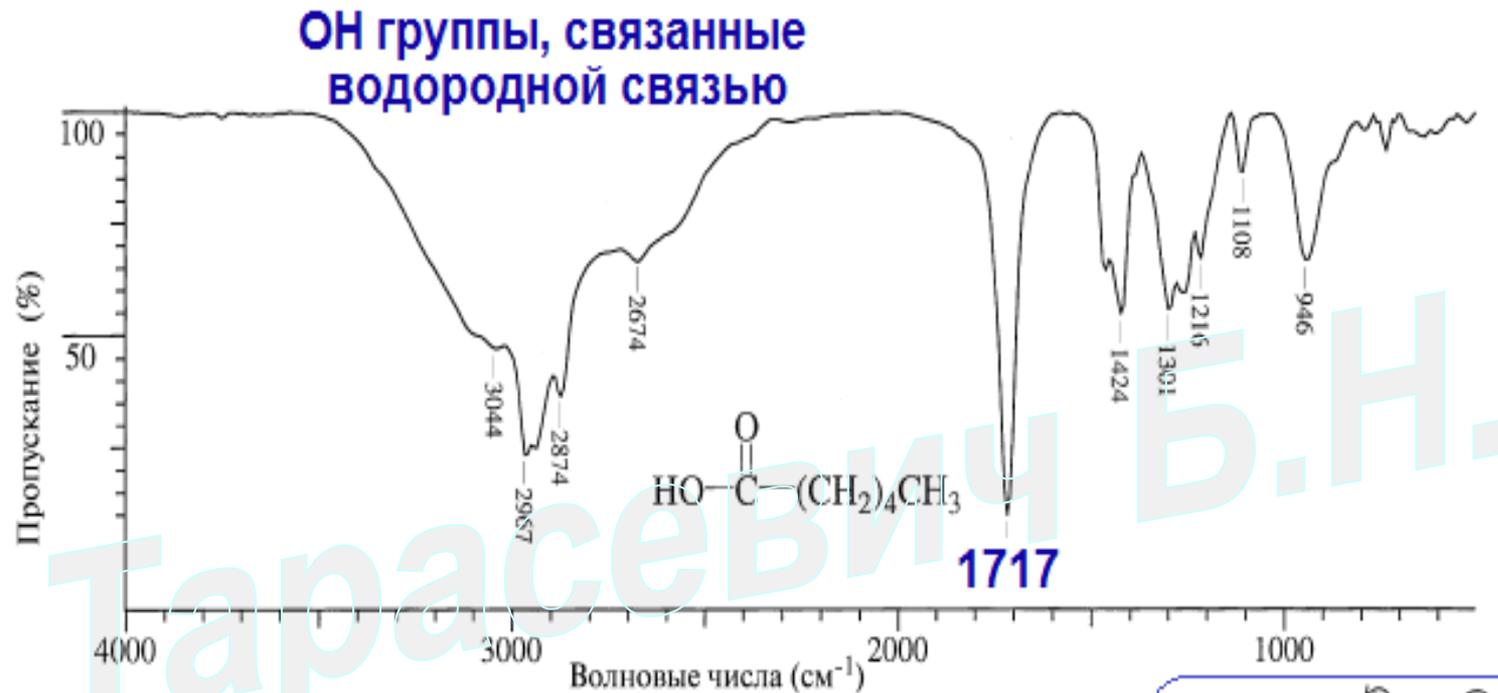
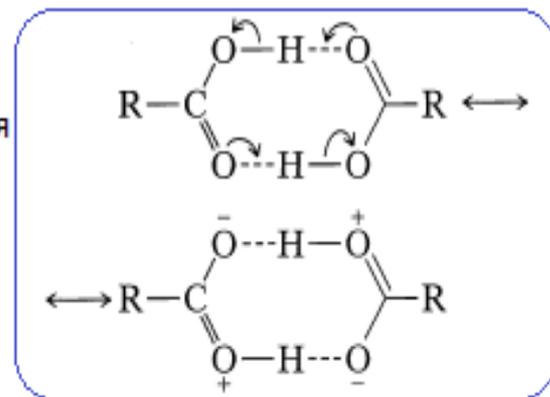


Рис. 2.23. ИК-Спектр гексановой кислоты.

Широкая полоса валентных колебаний O–H: $3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$; валентные колебания C–H (см. рис. 2.8): $2967, 2874, 2855\text{ cm}^{-1}$, перекрываются с широкой полосой валентных колебаний O–H; валентное колебание карбоксильной группы C=O, характерное для димерного состояния: 1717 cm^{-1} ; плоскостное деформационное колебание C–O–H: 1424 cm^{-1} ; валентное колебание C–O в димере: 1301 cm^{-1} ; внеплоскостное деформационное колебание O–H: 946 cm^{-1} .



Соли карбоновых кислот. Бензоат аммония.

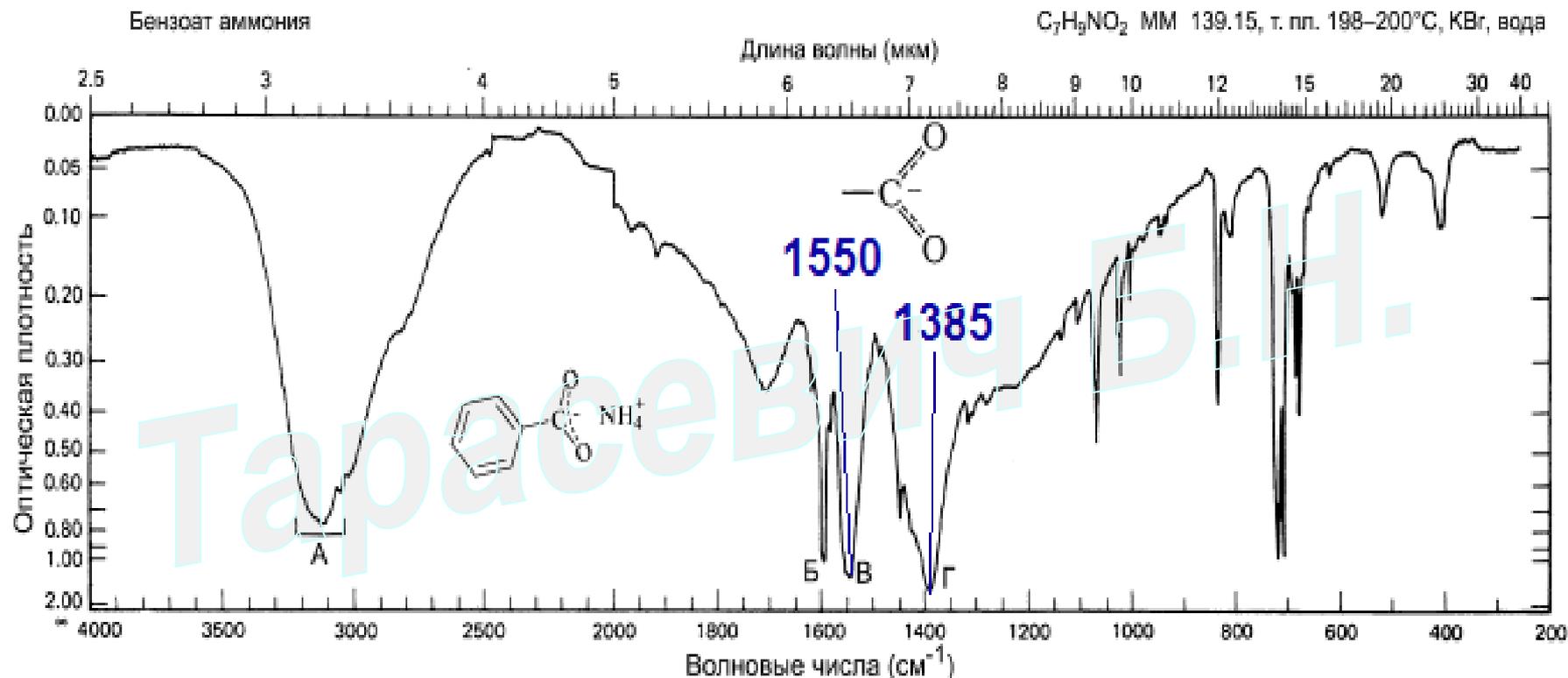


Рис. 2.24. ИК-Спектр бензоата аммония.

А: валентные колебания N–H и C–H, 3600–2500 см⁻¹; Б: валентные колебания C–C кольца, 1600 см⁻¹; В: антисимметричное валентное колебание карбоксилат-аниона –CO₂⁻, 1550 см⁻¹; Г: симметричное валентное колебание карбоксилат-аниона –CO₂⁻, 1385 см⁻¹

Сложные эфиры. ИК спектр фенолацетата.

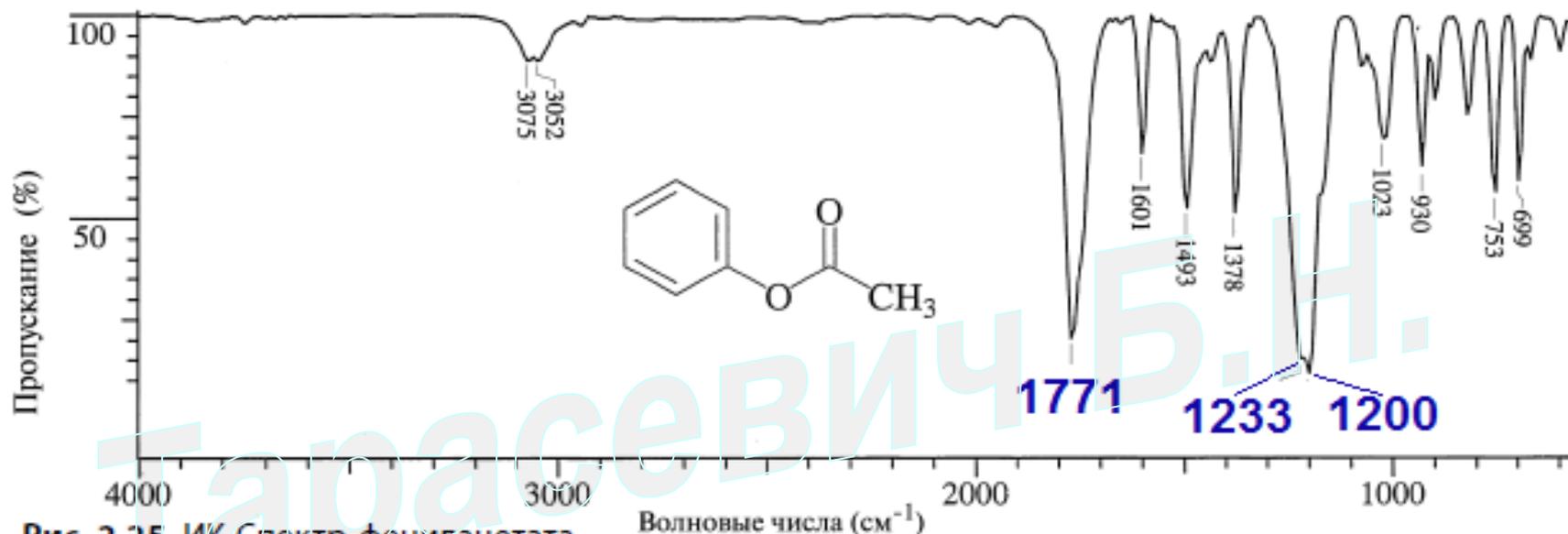


Рис. 2.25. ИК-Спектр фенолацетата.

Валентные колебания ароматических C–H: 3075, 3052 cm^{-1} ; валентное колебание C=O: 1771 cm^{-1} , эта частота выше, чем частота валентных колебаний нормальной сложноэфирной группы (1740 cm^{-1} , см. табл. 2.6) из-за сопряжения фенильной группы с атомом кислорода фенольного фрагмента, сопряжение арильной или другой ненасыщенной группы с карбонильной группой понижает частоту валентных колебаний C=O по сравнению с нормальной (например, бензоаты поглощают около 1724 cm^{-1}); валентное колебание C–C кольца: 1601 cm^{-1} ; $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ 1493 cm^{-1} ; $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ 1378 cm^{-1} ; валентное колебание ацетатной группы C(=O)–O: 1223 cm^{-1} ; антисимметричное валентное колебание O–C–C: 1200 cm^{-1}

Галогенангидриды кислот.
ИК спектр 4-гексилбензоилхлорида.
Частота колебаний C=O повышена.

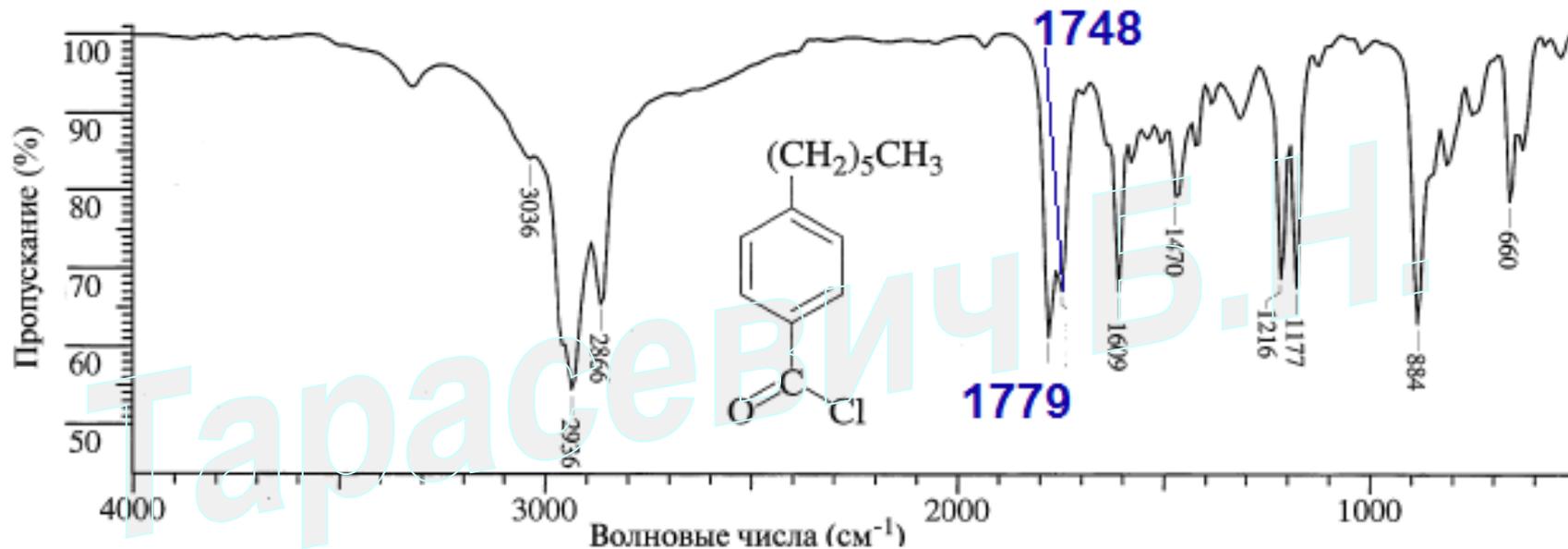


Рис. 2.26. ИК-Спектр 4-гексилбензоилхлорида.

Валентные колебания ароматических C-H: 3036 см⁻¹; валентные колебания C-H: 2936, 2866 см⁻¹; валентные колебания C=O: 1779 см⁻¹ (см. табл. 2.6), положение этой полосы очень слабо зависит от сопряжения, ароилхлориды идентифицируют по полосе 1748 см⁻¹, обусловленной резонансом Ферми полосы валентных колебаний C=O с обертоном полосы 884 см⁻¹

Ангидриды кислот. ИК спектр ангидрида бензойной кислоты. Частота колебаний C=O повышена.

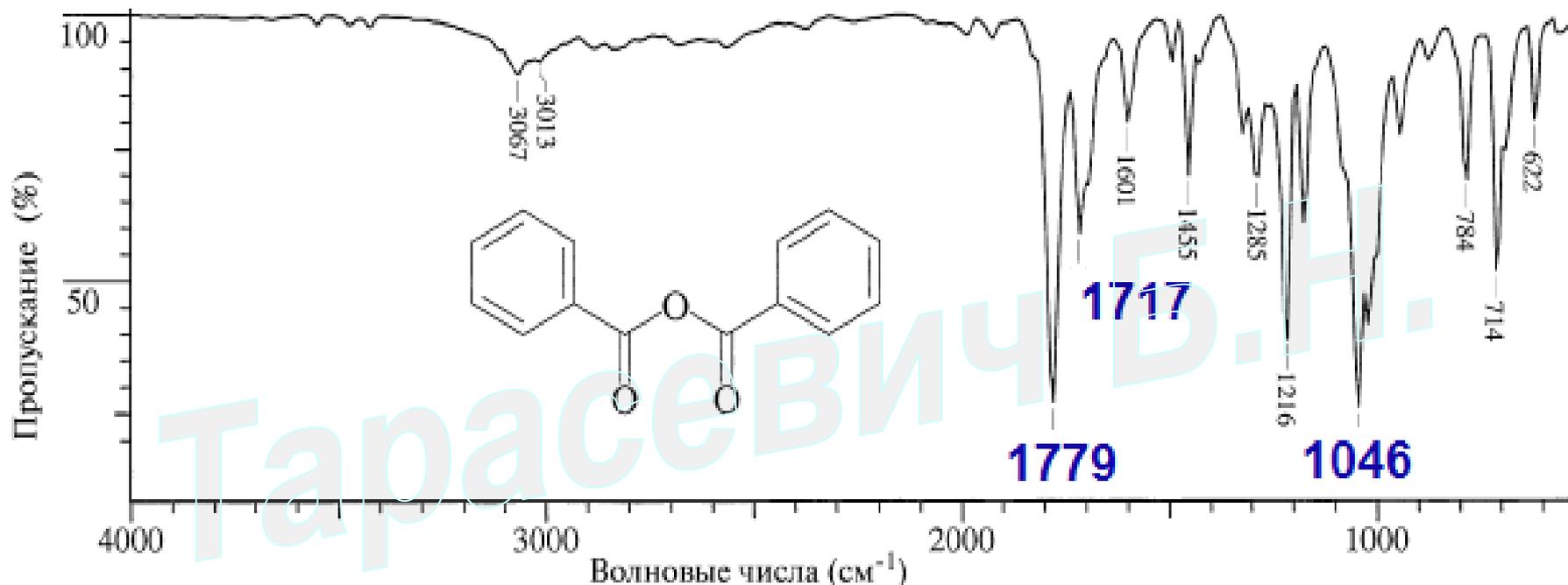


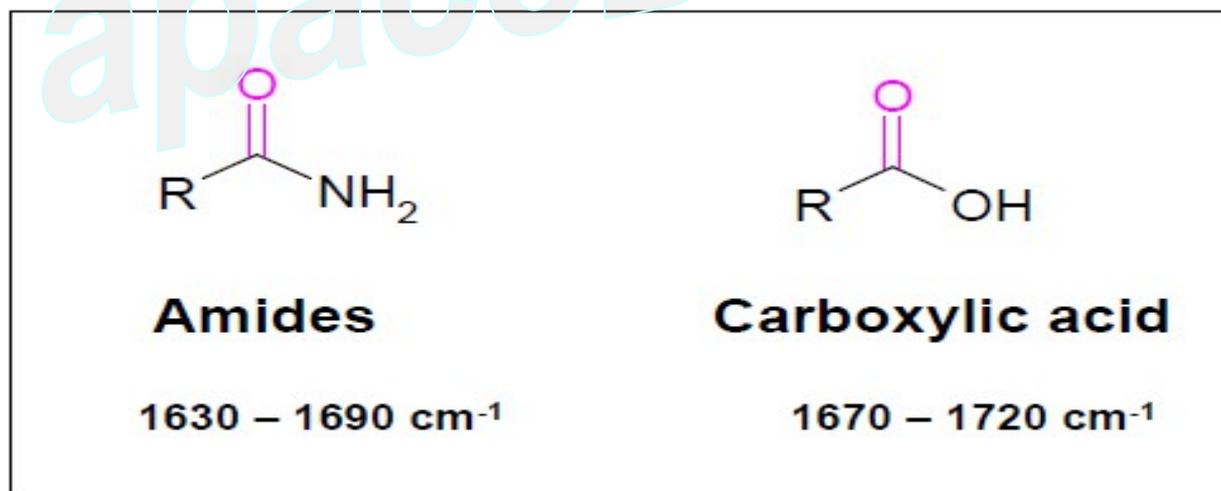
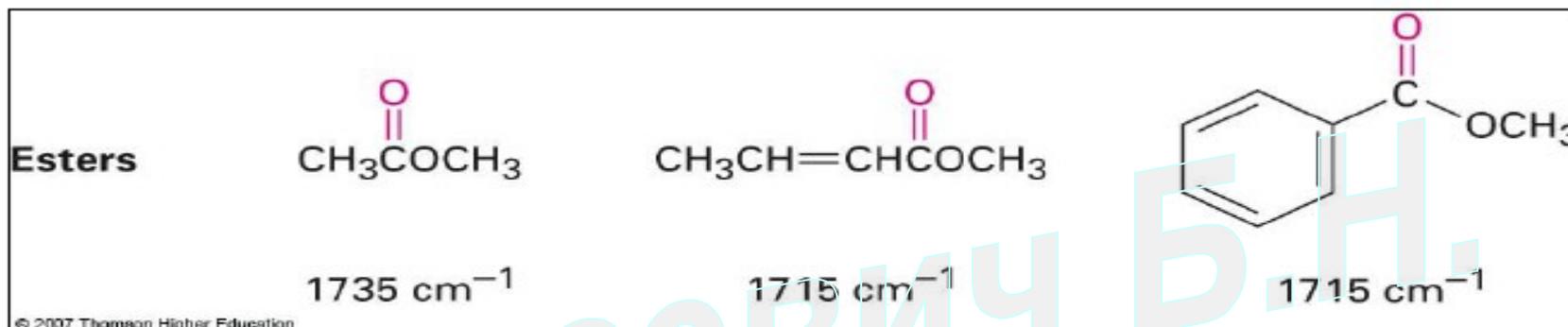
Рис. 2.27. ИК-Спектр ангидрида бензойной кислоты.

Валентные колебания ароматических C-H: 3067, 3013 cm^{-1} ; взаимодействующие антисимметричное и симметричное валентные колебания C=O:

1779 и 1717 cm^{-1} соответственно (см. табл. 2.6); валентное колебание C-CO-O-CO-C: 1046 cm^{-1}

Carbonyls

- Carbonyls give a strong, sharp peak in the wavenumber range 1670 to 1780 cm^{-1}



Амины. ИК спектр 2-метилпентандиамина-1,5.

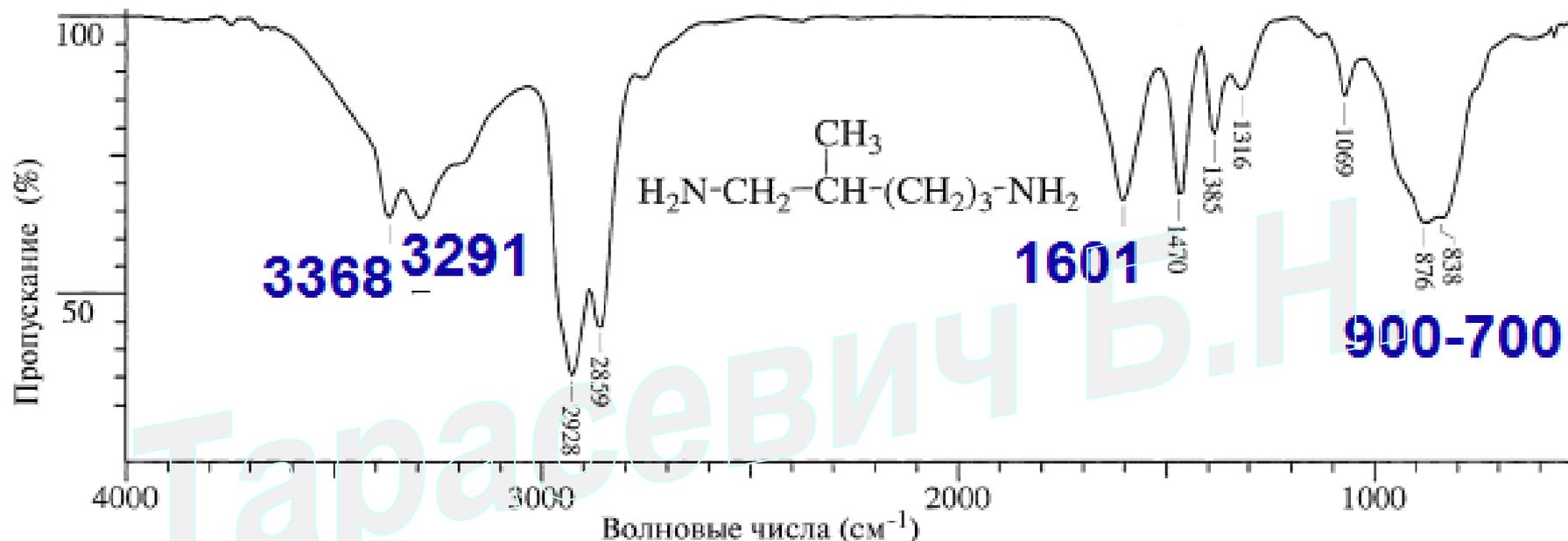
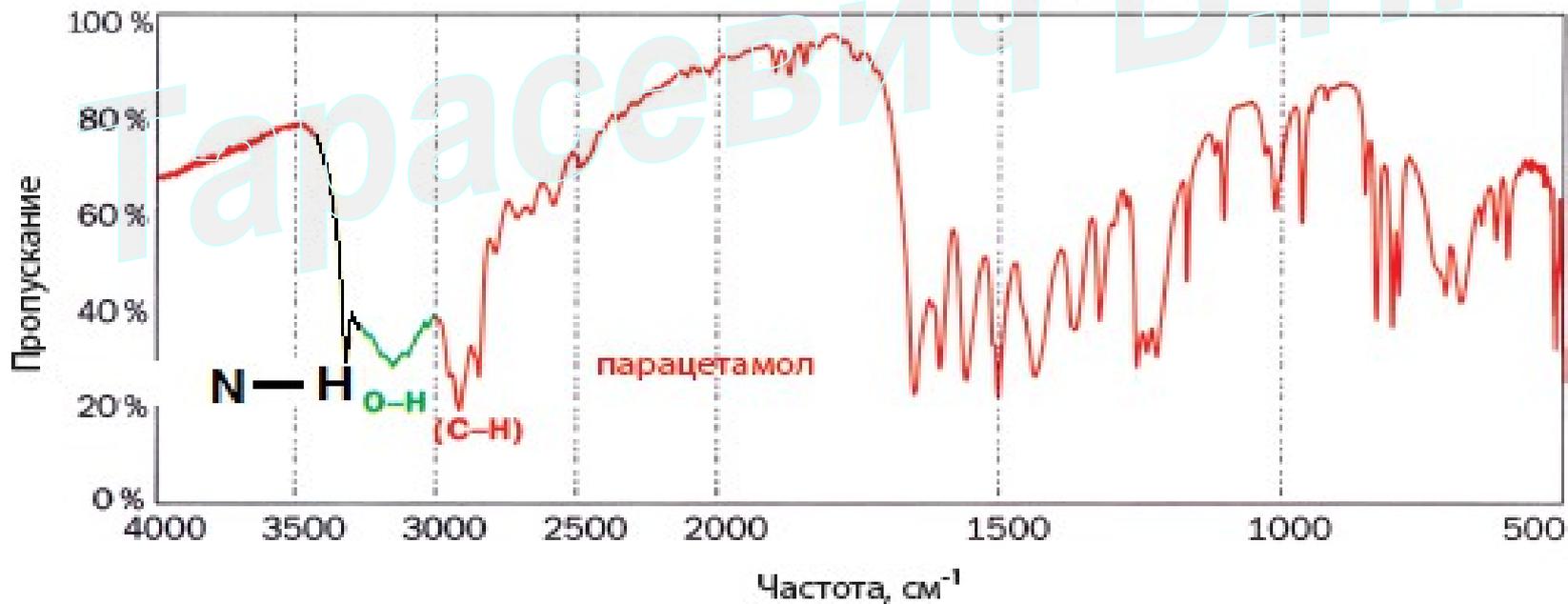


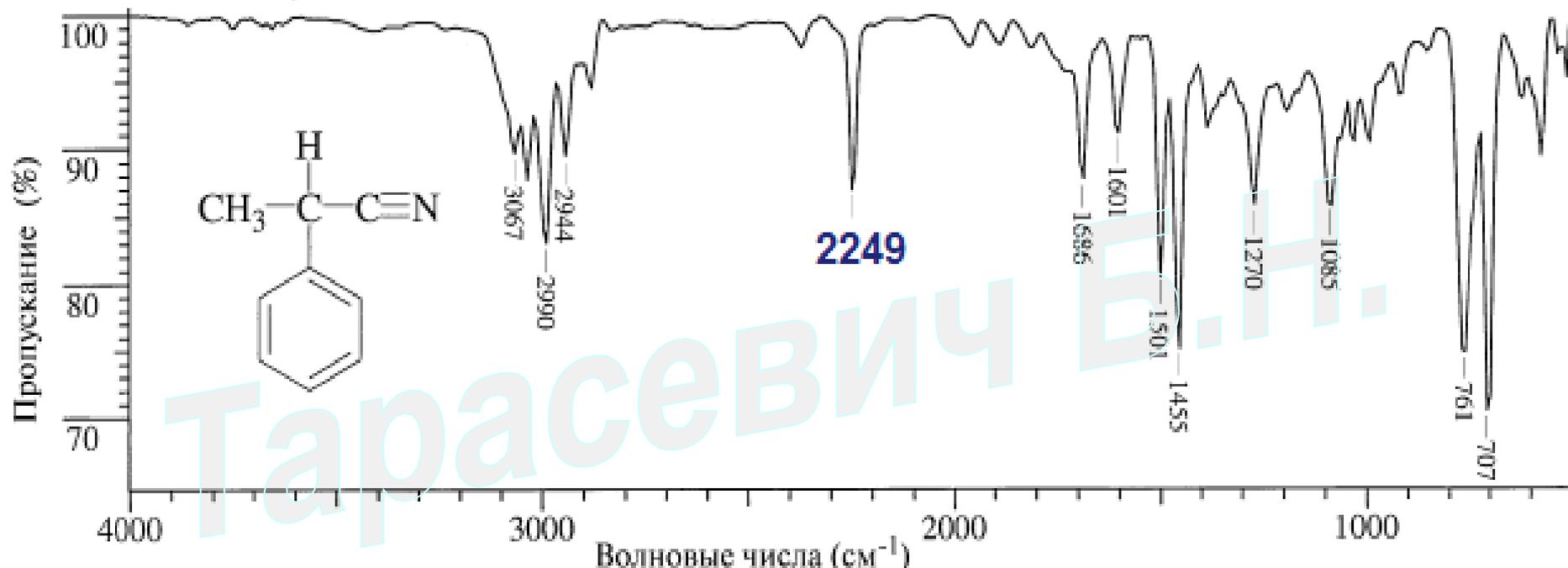
Рис. 2.29. ИК-Спектр 2-метилпентандиамина-1,5.

Две полосы взаимодействующих валентных колебаний групп N-H, участвующих в водородных связях в первичном амине: антисимметричное 3368 см^{-1} , симметричное 3291 см^{-1} (плечо около 3200 см^{-1} обусловлено резонансом Ферми с обертоном полосы 1601 см^{-1}); валентные колебания C-H: $2928, 2859\text{ см}^{-1}$; деформационное колебание N-H (ножничное): 1601 см^{-1} ; δ_s CH₂ (ножничное): 1470 см^{-1} ; валентные колебания связей C-N: 1069 см^{-1} ; веерное колебание N-H (чистый образец): $\sim 900-700\text{ см}^{-1}$

Проявление валентных колебаний N-H в парацетамоле.



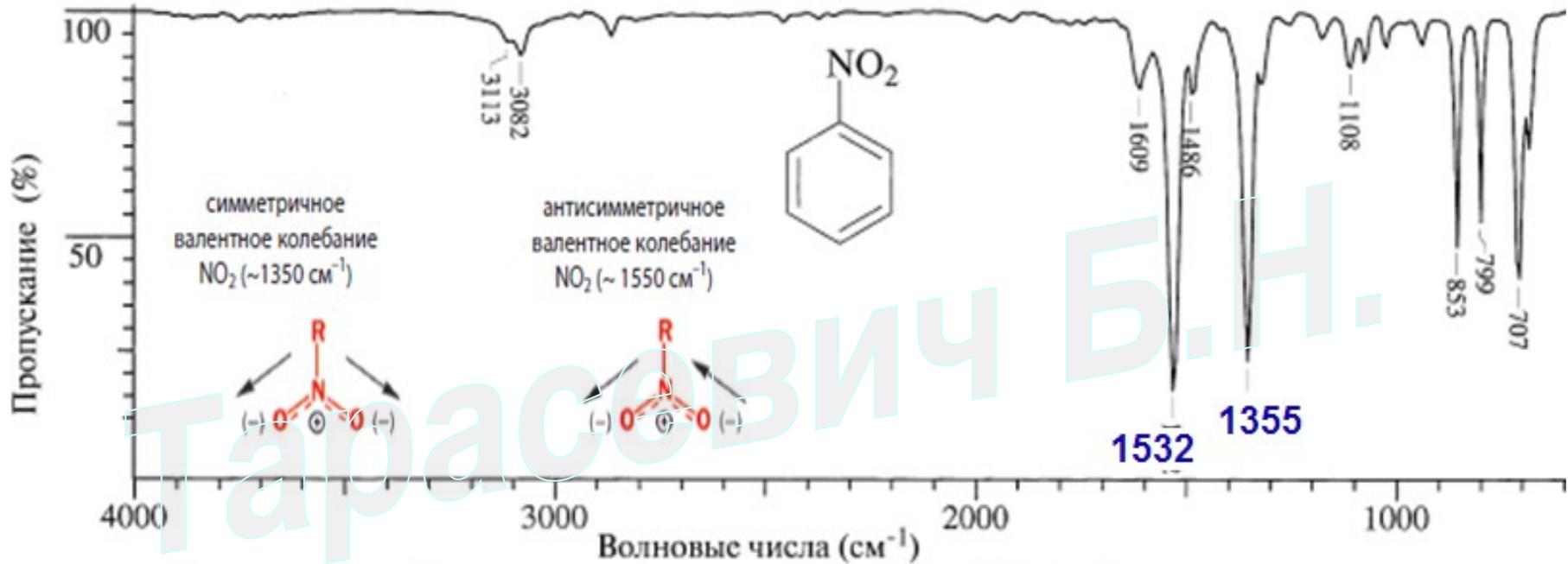
Нитрилы. ИК спектр альфа-метилбензилцианида.



ИК-Спектр α-метилбензилцианида.

Валентные колебания ароматических C–H: 3067, 3030 см⁻¹; валентные колебания алифатических C–H: 2990, 2944 см⁻¹; валентные колебания C≡N: 2249 см⁻¹; внеплоскостные деформационные колебания ароматических C–H: 761 см⁻¹

ИК спектр нитробензола.



Валентные колебания ароматических C–H: 3113, 3082 cm^{-1} ; антисимметричное валентное колебание группы NO_2 в ArNO_2 : 1532 cm^{-1} ; симметричное валентное колебание группы NO_2 в ArNO_2 : 1355 cm^{-1} ; валентное колебание группы C–N в ArNO_2 : 853 cm^{-1} . Низкочастотные полосы играют незначительную роль при определении характера замещения в кольце, так как поглощение в этой области обусловлено взаимодействием внеплоскостных деформационных колебаний NO_2 и C–H.

Соединения серы. ИК спектр 1,6-гександитиола.

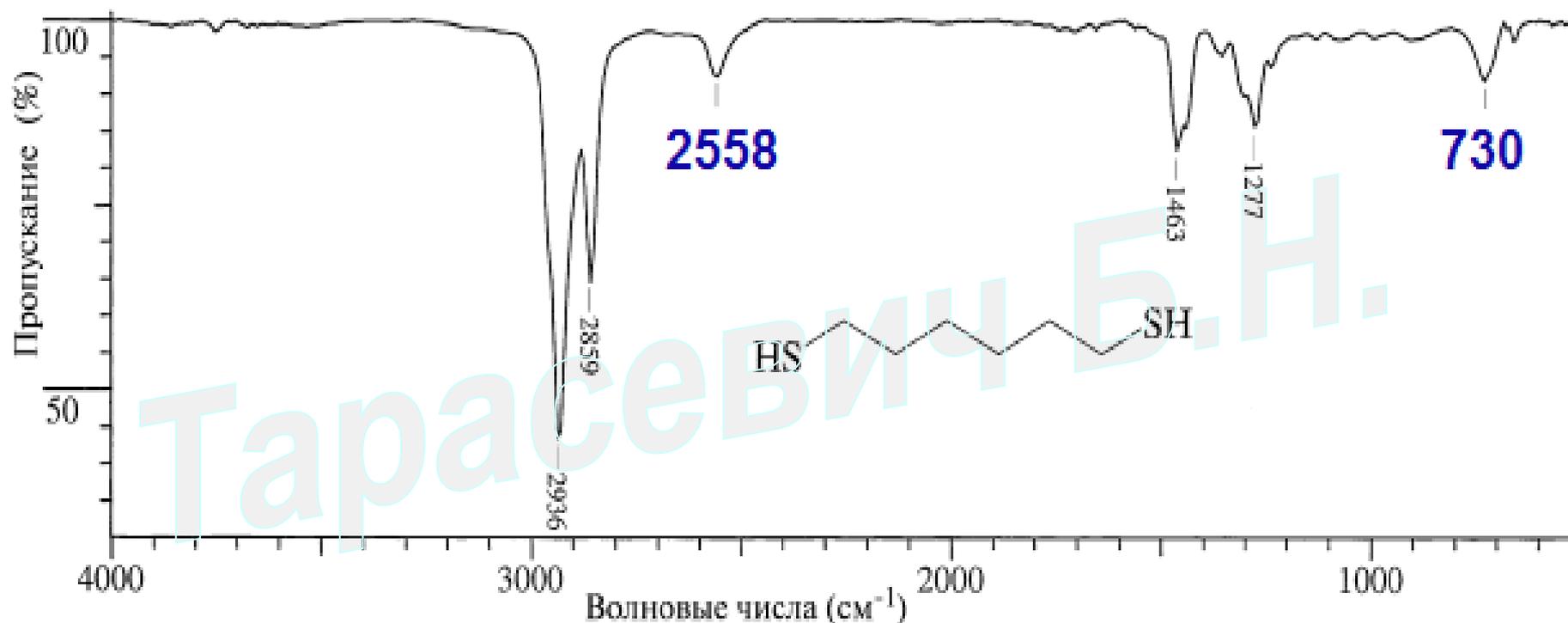


Рис. 2.33. ИК-Спектр 1,6-гександитиола.

Валентные колебания алифатических C-H: 2936, 2859 cm^{-1} ; умеренно слабая полоса валентного колебания S-H: 2558 cm^{-1} ; валентное колебание C-S: 730 cm^{-1}

Сульфогруппа. S

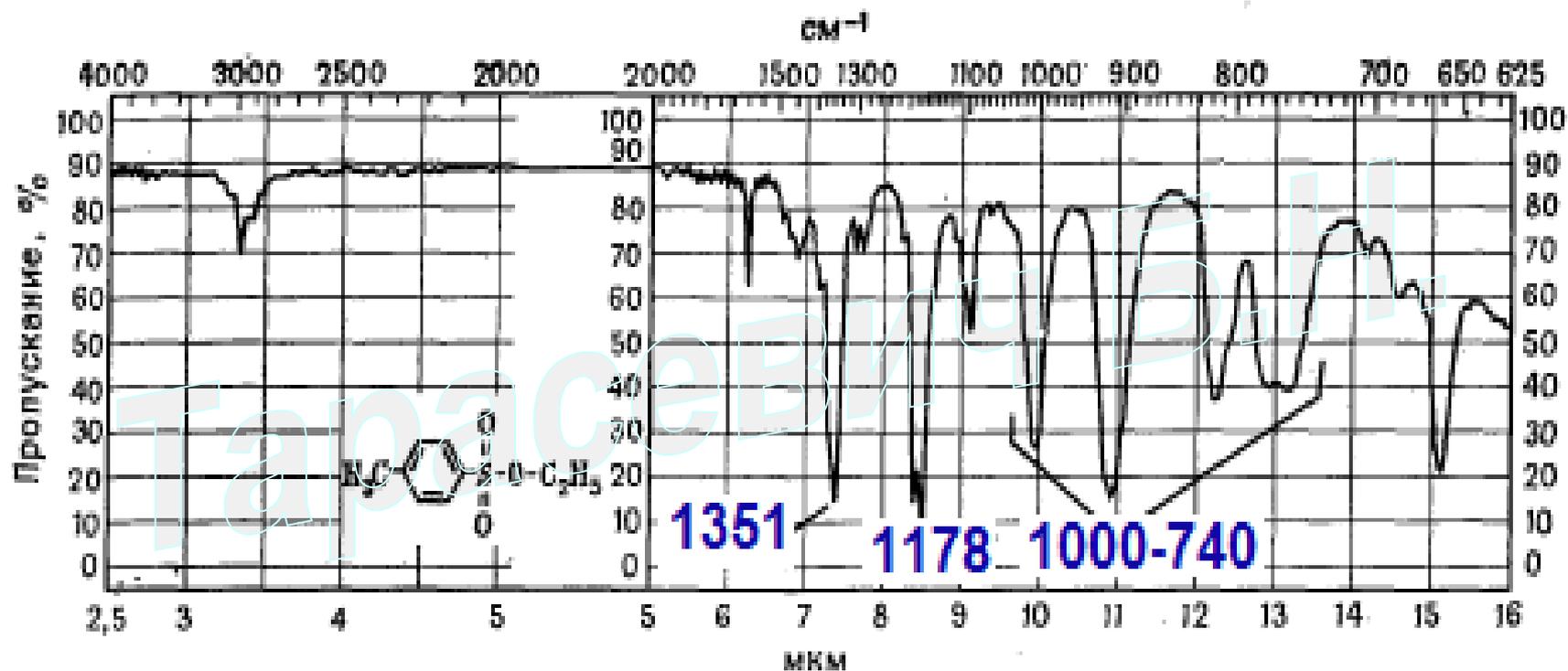
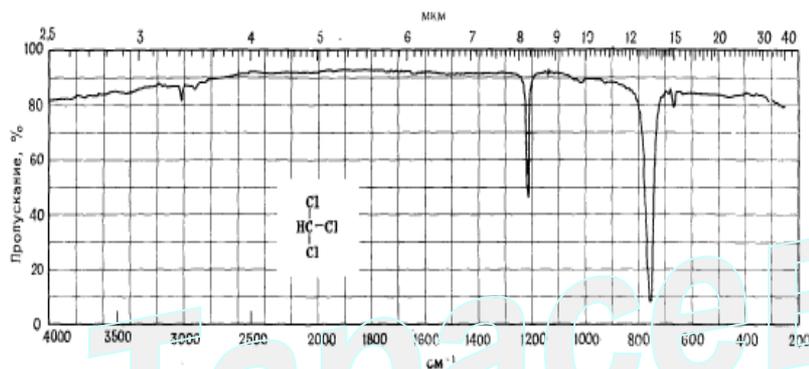


Рис. 34. Этиловый эфир *p*-толуолсульфокислоты, C₉H₁₀O₃S, технический (м. в. 200,26, жидкая пленка).

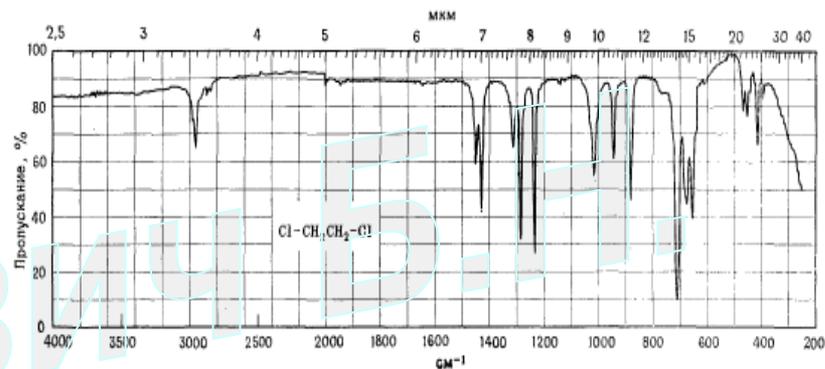
A—асимметричное валентное колебание S(=O)₂, 1351 см⁻¹; *B*—симметричное валентное колебание S(=O)₂, 1178 см⁻¹; *B*—различные сильные полосы валентных колебаний S—O—C, 1000—740 см⁻¹.

Галогенпроизводные. Hal

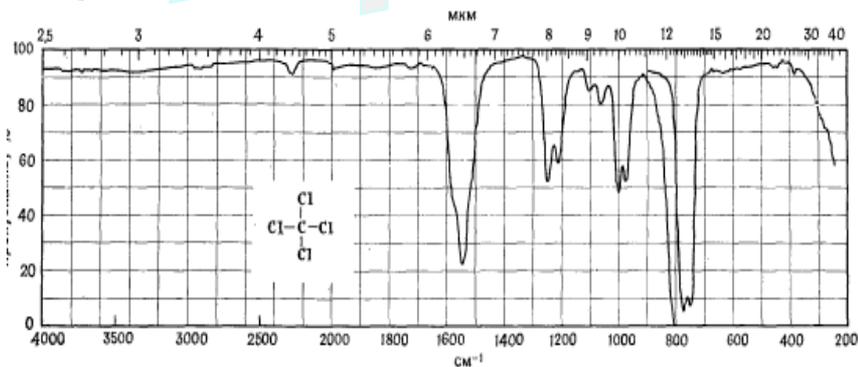
СПЕКТР № 9
ХЛОРОФОРМ, CHCl_3 [м. в. 119,38, т. кип. 61–62°C, n_D^{20} 1,4476, d_4^{20} 1,484 (лит.), жидкая пленка].



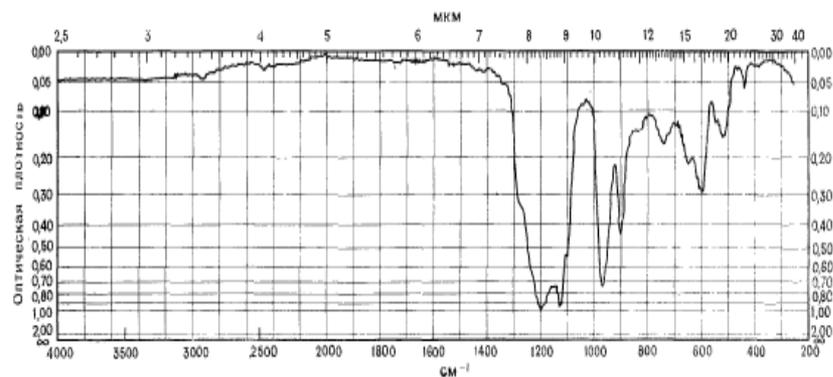
СПЕКТР № 11
1,2-ДИХЛОРЕТАН, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ [м. в. 98,96, т. кип. 83–84°C, n_D^{20} 1,4443, d_4^{20} 1,2569 (лит.), жидкая пленка].



СПЕКТР № 10
ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД, CCl_4 [м. в. 153,82, т. кип. 76,7°C, n_D^{20} 1,4607, d_{25}^{25} 1,589 (лит.), жидкая пленка].



СПЕКТР № 14
ФЛУОРОЛУБ (жидкая пленка).

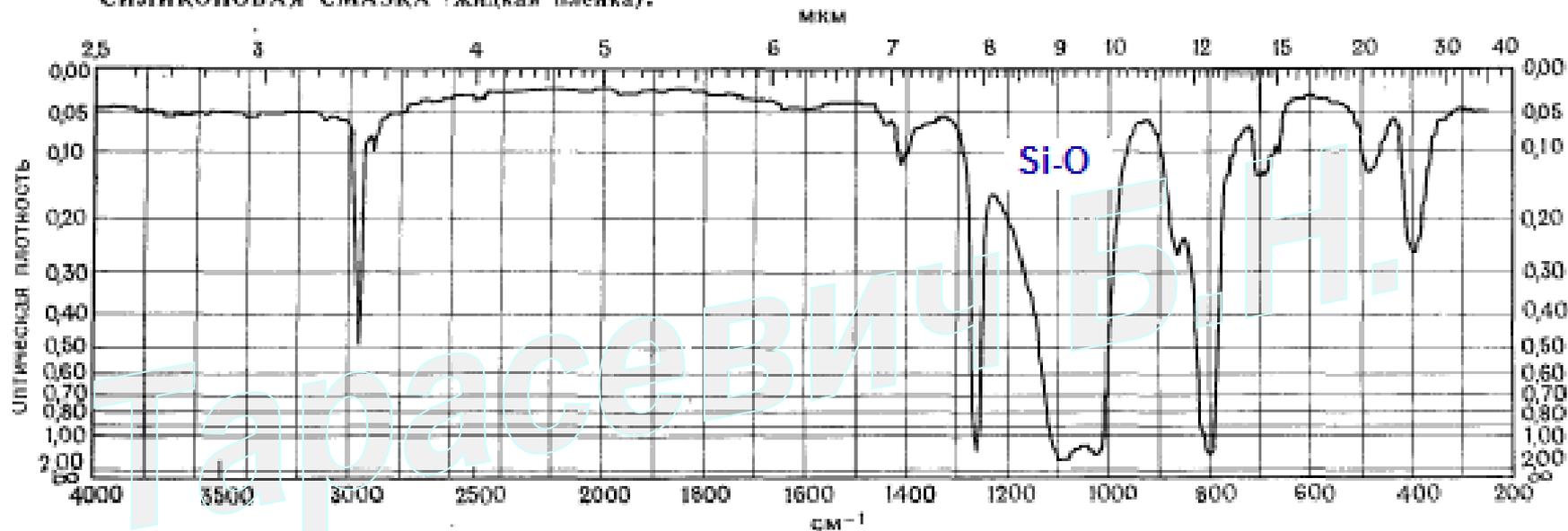


Кремнийорганические соединения.

Силиконовая смазка может загрязнять продукты реакций.

СПЕКТР № 27

СИЛИКОНОВАЯ СМАЗКА (жидкая пленка).



Колебания связей Si-H

В ИК-спектрах соединений, содержащих связи Si-H, наблюдаются валентные ($\sim 2200 \text{ см}^{-1}$) и деформационные ($800\text{--}950 \text{ см}^{-1}$) колебания Si-H. Присоединение к атому кремния электроотрицательной группы повышает частоты валентных колебаний группы Si-H.

Колебания связей SiO-H и Si-O

Валентные колебания группы OH фрагмента SiOH проявляются в той же области, что и для спиртов ($3700\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$), интенсивная полоса валентного колебания Si-O находится в интервале $830\text{--}1110 \text{ см}^{-1}$. Характер поглощения зависит от прочности водородных связей, как и в спиртах.

- ИК спектроскопия необходима при выполнении функционального анализа и идентификации органических соединений (при совместном использовании с ЯМР).
- Метод используют для изучения конформационных равновесий и других внутримолекулярных превращений.
- ИК спектроскопия незаменима для изучения полимеров, в том числе и биополимеров.
- В ИК широко используют количественные измерения, например, определяют энергии водородных связей.
- *Это лишь небольшая часть проблем, для решения которых используют метод ИК спектроскопии.*

К о н е ц

В зависимости от поставленных задач лектор может уменьшать количество представляемых слайдов.