

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ В ХІМІЇ

Навчальний посібник для самостійної роботи
(для студентів спеціальності «Хімія» хімічного факультету)

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів хімічних спеціальностей
вищих навчальних закладів*

Донецьк
ДонНУ
2015

ББК 24.46я73/В68

Укладачі: М. М. Олійник, д-р хім. наук, проф.,
М. В. Горічко, канд. хім. наук, доц.,
О. М. Швед, канд. хім. наук, доц.,
М. А. Сінельникова, старш. викл.,
Ю. М. Беспалько, наук. співроб.

Відповідальний за випуск: С. Л. Богза, д-р хім. наук, проф.

*Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів хімічних спеціальностей
вищих навчальних закладів
(лист № 1/11–16770 від 04.11.2013 р.)*

Фізичні методи дослідження в хімії: навчальний посібник для самостійної роботи (для студентів спеціальності «Хімія» хімічного факультету) / уклад.: М. М. Олійник, М. В. Горічко, О. М. Швед та ін. – Вінниця: ДонНУ, 2015. – 198 с.

ISBN

Наведено теоретичні основи з фізичних методів дослідження, розкрито їх можливості та взаємозв'язок у хімічних дослідах. Запропоновано методики розв'язання спектральних задач, вміщено елементи контролю знань студентів та завдання для самостійної роботи.

Для студентів хімічних факультетів вищих навчальних закладів, аспірантів, викладачів та науковців.

ББК 24.46я73/В68

ISBN

© Олійник М. М., Горічко М. В.,
Швед О. М., Сінельникова М. А.,
Беспалько Ю. М., 2015
© ДонНУ, 2015

ЗМІСТ

Частина I. Курс лекцій	6
Лекція 1. Вступ	6
1.1 Навчальна дисципліна «Фізичні методи дослідження в хімії»	6
1.2 Загальні поняття курсу	6
1.3 Пряма та зворотна задачі, які розв'язуються спектральними методами	9
1.4 Історичний казус	9
Лекції 2 і 3. Теорія ядерного магнітного резонансу	9
2.1 Вступ	9
2.2 Магнітні властивості ядер	10
2.3 Взаємодія магнітного дипольного моменту ядра з магнітним полем	11
2.4 Енергія взаємодії магнітного дипольного моменту ядра з магнітним полем	12
2.5 Умови спостереження ЯМР	13
2.6 Фактори, що визначають частоту резонансу	14
2.7 Заселеність рівнів спінових станів	14
3.1 Класична модель ЯМР	15
3.2 Форма сигналу ЯМР	17
3.3 Принципи реєстрації сигналу ЯМР	17
3.4 Блок-схема спектрометра ЯМР	19
Лекції 4 і 5. Ефекти оточення в ЯМР	20
4.1 Вступ	20
4.2 Хімічний зсув. Ефекти оточення електронами	20
4.3 Безрозмірні шкали хімічних зсувів	21
4.4 Природа хімічних зсувів	21
4.5 Правила адитивності для хімічних зсувів	23
5.1 Природа явища	23
5.2 Фактори, що визначають константу спін-спінової взаємодії	24
5.3 Спектри I та II порядків	24
5.4 Графічний метод побудови спектрів спінових систем	25
Лекція 6. Фактори, що визначають форму сигналу ЯМР	29
6.1 Вступ	29
6.2 Спін-граткова релаксація	30
6.3 Спін-спінова релаксація	30
6.4 Природна ширина сигналу	31
6.5 Ефекти обміну в ЯМР	32
6.6 Квадрупольна релаксація	35
Лекція 7. Мас-спектрометрія	35
7.1 Вступ	35
7.2 Сутність методу	36
7.3 Введення речовини у спектрометр	36

7.4 Іонізація молекул зразка	37
7.5 Поділ іонів за масами	40
7.6 Детектування іонів	43
7.7 Способи обчислення інтенсивності піків у мас-спектрах і подачі спектральних даних	43
7.8 Типи іонів, що спостерігаються у спектрі	44
7.9 Дочірні іони	45
Лекція 8. Застосування мас-спектрометрії	46
8.1 Визначення молекулярної формули речовини	46
8.2 Установлення структури речовини за мас-спектром низької розрізняювальної здатності	48
8.3 Хромато-мас-спектрометрія	49
8.4 Приклад вивчення метаболізму ліків методами хромато-мас-спектрометрії. Протипухлинний препарат фосфамід	50
Лекція 9. Область оптичних спектрів	53
9.1 Спектрометри з традиційним способом реєстрації спектра	53
9.2 Діапазони випромінювання в оптичній області	55
9.3 Два аспекти взаємодії випромінювання з речовиною	55
9.4 Способи зображення спектрів поглинання	56
9.5 Види спотворень спектрів спектрофотометрами з традиційним способом реєстрації спектра	56
9.6 Фур'є-спектроскопія	58
Лекція 10. Коливальна спектрометрія. Теорія коливань	60
10.1 Коливання двохатомної молекули	60
10.2 Модель коливання – ангармонічний осцилятор	63
10.3 Вид коливальної функції. Співвідношення між кінетичною і потенційною енергіями коливання	64
10.4 Коливання багатоатомної молекули	64
10.5 Елементи й операції симетрії	65
10.6 Заселеність коливальних рівнів	70
Лекція 11. Абсорбційна інфрачервона спектрометрія	70
11.1 Сутність методу	70
11.2 Інтенсивність переходів	70
11.3 Приклади коливань інших молекул	73
11.4 Групові коливання	73
11.5 Виконання правил добору	74
11.6 Резонанс Фермі	74
11.7 Характеристичні коливання	74
11.8 Умови запису ІЧ-спектрів	75
11.9 Задачі, які розв'язуються методами ІЧ спектрометрії	76
Лекція 12	
Частина I. ІЧ-спектри окремих класів органічних сполук	79
12.1 Загальні уявлення	79

12.2 Насичені вуглеводні	79
12.3 Ненасичені вуглеводні	80
12.4 Ароматичні вуглеводні	81
12.5 Органічні сполуки, що містять кисень	81
12.6 Органічні сполуки, що містять азот і сірку	82
Частина II. Спектроскопія комбінаційного розсіювання (скр)	82
12.7 Сутність методу	82
12.8 Класична теорія розсіювання випромінювання	83
12.9 Квантово-механічний підхід	84
12.10 Правила добору в СКР	85
12.11 Порівняння ІЧС та СКР	85
Лекція 13. Електронні спектри поглинання	86
13.1 Передмова. Сутність методу	86
13.2 Теорія МО ЛКАО. Зв'язуючі та розпушуючі орбіталі	86
13.3 Теорія електронної спектрометрії поглинання	88
13.4 Розрахунок мультиплетності стану	88
13.5 Інтенсивність електронних переходів	89
13.6 Врахування коливальної складової хвильової функції	91
13.7 Ідентифікація електронних переходів	92
13.8 Електронні спектри окремих класів органічних сполук	94
13.9 Застосування електронної спектрометрії	97
Частина II. Контроль знань студентів	98
2.1 Тести контролю знань та самоконтролю	98
Частина III. Методики розв'язання спектральних задач	115
3.1 Протонний магнітний резонанс (ПМР)	115
3.2 Визначення структури речовини за спектрами ядерного магнітного резонансу на ядрах ^{13}C (ЯМР ^{13}C)	126
3.3 Методика розв'язання задач з мас-спектрометрії 1	130
3.4 Методика застосування ІЧ-спектроскопії (ІЧС)	135
3.5 Розв'язок структурних задач за допомогою УФ-спектроскопії	138
3.6 Розв'язок комплексної задачі	140
Домашнє завдання 1	143
Домашнє завдання 2	159
Додатки	172

Частина I. КУРС ЛЕКЦІЙ

Лекція 1. Вступ

1.1 Навчальна дисципліна «Фізичні методи дослідження в хімії»

Розвиток сучасної хімічної науки неможливий без залучення фізичних методів дослідження, таких, як ядерний магнітний та електронний парамагнітний резонанс, електронна та коливальна спектроскопії, метод мас-спектрометрії та менш поширені месбауерівська (γ -резонанс) і рентгенівська спектроскопії, хіроптичні методи, електронно- та нейтронографія, ядерний квадрупольний резонанс. Застосування спектроскопічних методів дає змогу підвищити ефективність наукових досліджень та хімічних виробництв, шляхом їх автоматизації прискорити оброблення одержуваних результатів за допомогою ПК; створити систему ефективного та швидкого моніторингу навколишнього середовища, контроль технологічного виробничого процесу, що запобігає викиданню шкідливих речовин у навколишнє середовище та сприяє вирішенню складної і актуальної проблеми охорони довкілля.

Фахівцю-хіміку, що спеціалізується в будь-якій області (неорганічній, аналітичній, фізичній, органічній, біологічній хімії та хімічній технології тощо), знання основних принципів, можливостей і обмеження методів, вміння правильно їх застосовувати стануть у нагоді при розв'язанні складних завдань у процесі навчання або праці.

У запропонованому курсі лекцій головна увага приділяється таким методам: ядерному магнітному резонансу (ЯМР), електронній (ультрафіолетовій УФ та видимій) і коливальній (інфрачервоній ІЧС) спектроскопії, мас-спектрометрії.

1.2 Загальні поняття курсу

Природа світла

Світлове випромінювання являє собою потік фотонів — найменших порцій світлової енергії, що мають одночасно корпускулярну і хвильову природу. Корпускулярна природа виявляється у тому, що електромагнітне випромінювання випускається і поглинається квантами величиною $h\nu$. Але світловий потік одночасно є й електромагнітною хвилею, властивості якої виявляються у явищах інтерференції і дифракції.

Поширення світла можна уявити собі як зміну напруженості електричних і магнітних полів у просторі і часі. Ці зміни носять синусоїдальний характер і їх можна представити графічно (рис. 1.1):

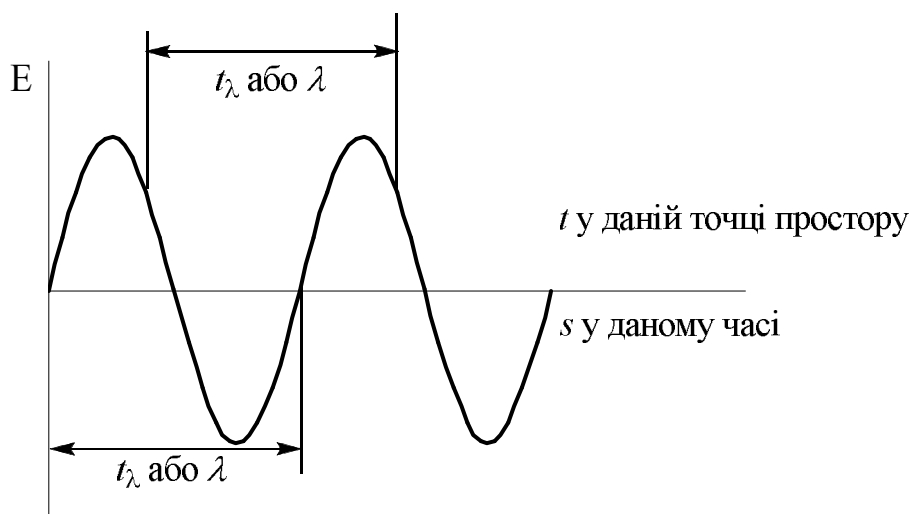


Рис. 1.1 – Електромагнітні коливання в часі та просторі

На осі ординат відкладається значення напруженості (інтенсивності) електричного (E) чи магнітного (H) полів, на осі абсцис значення часу (t) виміру напруженості поля в даній точці простору або відстані (s) при відображенні зміни напруженості поля у просторі в даний момент часу. Коливання електричних і магнітних полів відбуваються у взаємно перпендикулярних площинах. У вакуумі електромагнітна хвиля рухається зі швидкістю світла $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

Довжина хвилі — це відстань між двома сусідніми еквівалентними точками зміни напруженості поля у просторі. *Еквівалентні точки* — такі, які знаходяться в одній фазі, тобто напруженість поля, знак і величина похідної від неї в таких точках однакові. Час t_λ , необхідний для проходження хвилею відстані, рівної довжині хвилі, дорівнює $t_\lambda = \frac{\lambda}{c}$.

Величина, зворотна t_λ , яка відома під назвою *частоти* ν хвильового руху та дорівнює числу коливань за

$$1 \text{ с: } \frac{1}{t_\lambda} = \nu = \frac{c}{\lambda} \text{ (с}^{-1}\text{)}. \text{ При цьому одержуємо універсальне співвідно-$$

шення:

$$c = \nu\lambda$$

Отже, частоту, як і довжину хвилі, можна використовувати для характеристики електромагнітних коливань.

Для характеристики випромінювання в ІЧС використовують *хвильове число* $\bar{\nu}$ — це число довжин хвиль, які вміщуються на відріжку в одиницю

довжини, тобто є обернено пропорційним до довжини хвилі $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{1}{c}\right)\nu$.

На практиці символ $\bar{\nu}$ не використовують, через це і хвильове число, і частоту позначають одним символом ν . Розрізняють ці величини за розмірністю.

Одиниці виміру довжин хвиль і частоти

Довжини хвиль вимірюються у таких одиницях:
m – метр, одиниця довжини в Міжнародній системі одиниць СІ та інших метричних системах одиниць;

см – сантиметр, 1 см = $1 \cdot 10^{-2}$ м;

мкм – мікромметр, 1 мкм = $1 \cdot 10^{-6}$ м = $1 \cdot 10^{-4}$ см;

нм – наномметр, 1 нм = $1 \cdot 10^{-9}$ м = $1 \cdot 10^{-7}$ см = $1 \cdot 10 \text{ \AA}$;

\AA – ангстрем, 1 \AA = $1 \cdot 10^{-10}$ м = $1 \cdot 10^{-8}$ см.

Частоти вимірюються в

Гц – герц, одиниця частоти у системі СІ. Один герц дорівнює одному коливанню (періоду) на секунду (1 Гц = 1/с);

МГц – мегагерц, 1 МГц = 10^6 Гц.

Типи випромінювання

Увесь діапазон довжин хвиль, який використовують у спектральних методах, поділяють на піддіапазони та, відповідно, типи випромінювання:

Таблиця 1.1 – Діапазони випромінювання

Тип випромінювання	Діапазон λ , см	$\langle \lambda \rangle$, см	$\langle h\nu \rangle$, Дж/моль	Процеси, що відбуваються при взаємодії речовини з випромінюванням (вид спектроскопії)
γ -випромінювання	10^{-11} – 10^{-8}	10^{-10}	10^{11}	Перебудова ядер (γ -резонанс)
Рентгенівське випромінювання	10^{-8} – 10^{-6}	10^{-7}	$1,2 \cdot 10^8$	Зміна стану внутрішніх електронів атомів (рентгенівська спектроскопія)
УФ- і видиме випромінювання	10^{-6} – 10^{-4}	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^6$	Зміна стану валентних електронів атомів та молекул (електронна спектроскопія)
ІЧ-випромінювання	10^{-4} – 10^{-2}	10^{-3}	$1,2 \cdot 10^4$	Зміна коливальних станів атомів у молекулах (коливальна спектроскопія: ІЧС)
Мікрохвилі	10^{-2} –100	1	12	Зміна обертальних станів молекул (мікрохвильова спектроскопія), зміна спінових станів електронів (електронний парамагнітний резонанс ЕПР)
Радіохвилі	> 100	500	0,024	Зміна спінових станів ядер (ЯМР, ЯКР)

Для порівняння енергія зв'язку: C–C – $3,5 \cdot 10^5$, C \equiv C – $8,1 \cdot 10^5$ Дж/моль

1.3 Пряма та зворотна задачі, які розв'язуються спектральними методами

При розв'язанні хімічних проблем спектральні методи дають змогу вирішувати два типи задач:

Пряма задача – встановлення зміни у поведінці випромінювання, поля чи потоку часток внаслідок взаємодії з речовиною, для якої є відомий набір властивостей, у тому числі і молекулярна будова.

Зворотна задача – встановлення сукупності властивостей речовини, у тому числі і молекулярної будови, виходячи зі змін у поведінці випромінювання, поля чи потоку часток внаслідок взаємодії з досліджуваною речовиною.

Кожний спектральний метод вирішує окремі специфічні задачі з певними можливостями та обмеженнями, що є важливим для коректної постановки і розв'язку певних дослідницьких задач з мінімальними витратами людських ресурсів, часу та матеріальних засобів.

1.4 Історичний казус

Авторство відкриття Рентгеном X -променів оскаржувалось фізиком Іваном Пулюєм, вихідцем із Західної України, учнем видатного фізика Макса Планка. Саме він, працюючи у Відні, відкрив X -випромінювання та винайшов відповідні лампи, які з'явилися раніше та мали за даними наукових публікацій кращі властивості, ніж рентгенівські.

Рентген нібито відкрив рентгенівські промені в 50-літньому віці. Оскільки він був професором, директором фізичного інституту та спілкувався з видатними фізиками і, природно, знав про роботи Пулюя, зумів заявити про винахід як про власний.

Спроби Пулюя відстояти своє авторство були марними. Він звертався навіть до Ейнштейна, на що останній відповів, що за Рентгеном стоїть уся Європа, а «за тобою, Іване, лише далека Рутенія».

Лекції 2 і 3. Теорія ядерного магнітного резонансу

2.1 Вступ

Явище ядерного магнітного резонансу (ЯМР) було відкрито у 1946 р. незалежно один від одного двома американськими фізиками – Феліксом Блохом та Едвардом Парселом, які на відзнаку важливості та значимості цього відкриття вже у 1952 р. одержали Нобелівську премію. Метод ЯМР для дослідження структури сполук застосовується вже з початку 50-х років

XX ст. Завдяки своїй ефективності й інформативності, він швидко удосконалився і нині є одним з найінформативніших спектральних методів, який широко застосовується для досліджень, особливо в галузі органічної хімії.

В основі процесу поглинання випромінювання речовиною, як і в інших видах спектроскопії, лежить *співвідношення Планка* для енергії одного кванта:

$$E = h\nu,$$

де h – універсальна постійна Планка, квант дії.

Довжина хвилі випромінювання, що лежить у радіочастотному діапазоні при $\nu_0 = 900$ МГц, відповідає мікрохвильовій області ($\lambda \sim 30$ см). Енергія кванта є настільки малою (0,024 Дж/моль), що при взаємодії з ним ні енергія електронів, ні коливальна чи обертальна енергії молекул не змінюються. Такий квант може впливати тільки на спіновий стан ядерної системи.

2.2 Магнітні властивості ядер

Крім масового числа M та заряду N ядра в молекулі, що дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі, існує ще одна характеристика – *спінове квантове число ядра I* , пов'язана з обертанням (*спіном*) ядра навколо власної осі. Ядро є зарядом, який обертається. По суті це соленоїд, уздовж осі якого виникає магнітний дипольний момент:

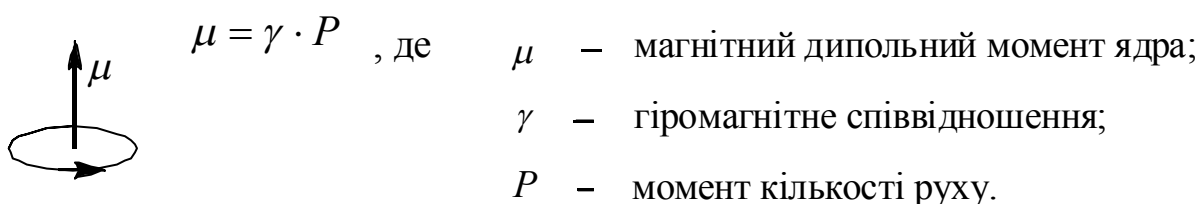


Рис. 2.1 – Модель заряду, що обертається

Ця модель лише якісно узгоджується з експериментом, оскільки не пояснює наявність магнітного дипольного моменту нейтрона і відсутність його в немагнітних ядрах типу $^{12}\text{C}_6$.

Момент кількості руху P – величина квантована:

$$P = \hbar\sqrt{I(I+1)},$$

де I – спінове квантове число ядра, що підкоряється таким правилам:

1. Для ядер з парними числами протонів і нейтронів $I = 0$. Це *немагнітні* ядра, наприклад: $^{12}\text{C}_6$, $^{16}\text{O}_8$, $^{28}\text{Si}_{14}$, $^{32}\text{S}_{16}$, $^{56}\text{Fe}_{26}$.

2. Ядра з непарними числами протонів і нейтронів (парне масове число) володіють цілочисловим спіновим квантовим числом. Це *квадрупольні* ядра, наприклад: ядра $^2\text{D}_1$ і $^{14}\text{N}_7$ ($I = 1$), $^5\text{B}_{10}$ ($I = 3$).

3. Ядра з числами протонів і нейтронів різної парності володіють напівцілим спіном. Це *магнітні* ядра зі спіном $I = 1/2$, наприклад:

$$I = \frac{1}{2} (^1\text{H}_1, ^{13}\text{C}_6, ^{19}\text{F}_9, ^{31}\text{P}_{15});$$

та квадрупольні ядра зі спіном кратним до 1/2, наприклад:

$$I = 1\frac{1}{2} = 3/2 \text{ (} ^5\text{B}_{11}, ^{35}\text{Cl}_{17}, ^{37}\text{Cl}_{17} \text{)};$$

$$I = 2\frac{1}{2} = 5/2 \text{ (} ^{17}\text{O}_8, ^{27}\text{Al}_{13} \text{)}.$$

На магнітних ядрах, для яких $\mu \neq 0$, спостерігається ЯМР: протонний магнітний резонанс на ядрах водню (ПМР), ЯМР на ядрах ^{13}C (ЯМР ^{13}C), ЯМР на ядрах ^{19}F (ЯМР ^{19}F), ЯМР на ядрах ^{31}P (ЯМР ^{31}P).

На квадрупольних ядрах, які крім магнітного дипольного моменту $\mu \neq 0$ мають ще і квадрупольний електричний дипольний момент $\mu^e \neq 0$, спостерігається ядерний квадрупольний резонанс (ЯКР).

2.3 Взаємодія магнітного дипольного моменту ядра з магнітним полем

Про спіновий стан ядер чітко свідчить їх поведінка в неоднорідному постійному магнітному полі під час пропускання пучка ядер, де на магнітне ядро уздовж осі Z діє сила $F_z = \mu_z \cdot (dH_z/dz)$, де μ_z – проекція μ на вісь Z (дослід Штерна – Герлаха):

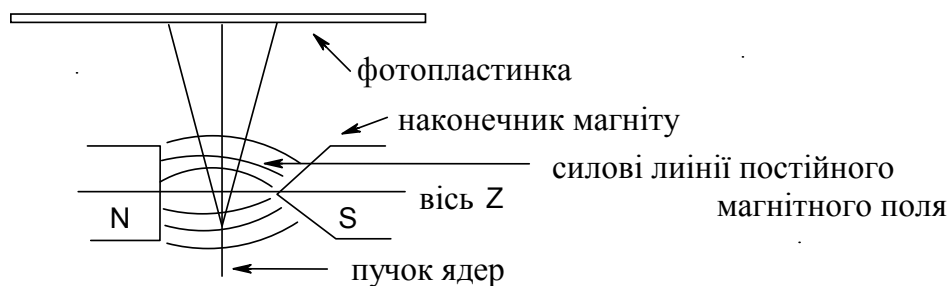


Рис. 2.2 – Схема досліду Штерна – Герлаха

З таким полем *немагнітні* ядра не взаємодіють, як наслідок вони не відхиляються від прямої лінії та на фотопластинці спостерігається *одна* пляма. Для *магнітних* ядер з $I = 1/2$ спостерігають *дві* плями, з $I = 3/2$ – *чотири* плями, тобто такі ядра відхиляються як позитивно, так і негативно. *Квадрупольні* ядра з $I = 1$ дають три плями, а з $I = 3$ – *сім* плям. Відповідно кількість плям, що спостерігається під час досліду, визначається формулою: $N = 2I + 1$ (табл. 2.1):

Таблиця 2.1 – Число плям у досліді Штерна – Герлаха чи число орієнтацій μ залежно від спінового квантового числа ядра

I	m	Число плям у досліді Штерна – Герлаха чи число орієнтацій μ
0	0	1
$1/2$	$-1/2, +1/2$	2
1	$-1, 0, +1$	3
$3/2$	$-3/2, -1/2, +1/2, +3/2$	4

Тобто магнітні дипольні моменти орієнтуються у просторі магнітного поля чітко квантованим чином. Припустимо, що ядро зі спіном $\frac{1}{2}$ поміщаємо в постійне магнітне поле з напруженістю H_0 . Вектор магнітного дипольного моменту ядра μ повинен розташуватися паралельно силовим лініям поля, але через обертальний рух ядра, він починає прецесувати подібно до осі дзиги — обертатися по поверхні конусу навколо силових ліній постійного магнітного поля:

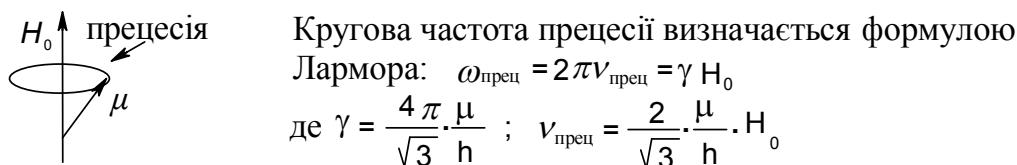


Рис. 2.3 – Схема кругової прецесії магнітного дипольного моменту ядра

Магнітний дипольний момент μ та момент кількості руху ядра можуть бути розкладені на дві взаємно перпендикулярні складові: постійну, уздовж силових ліній H_0 (вісь Z) та змінну, що обертається у площині, котра перпендикулярна осі Z :

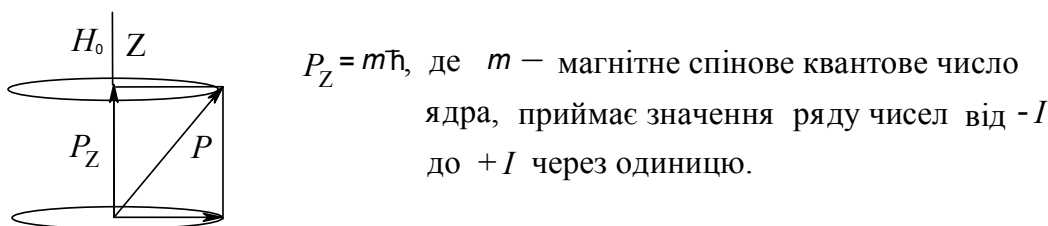


Рис. 2.4 – Схема розкладання вектора P за двома взаємно перпендикулярними напрямками

Щодо силових ліній постійного магнітного поля вектори μ орієнтовані в такий спосіб:

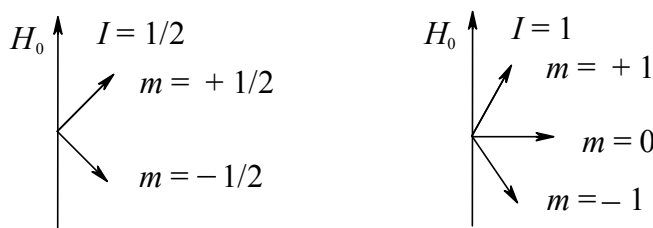


Рис. 2.5 – Орієнтація векторів μ (чи P) в постійному магнітному полі

2.4 Енергія взаємодії магнітного дипольного моменту ядра з магнітним полем

Енергія взаємодії μ з H_0 визначається рівнянням: $E = -\mu_z H_0$. Магнітний дипольний момент складає, зокрема, для всіх ядер $\mu_z = \gamma P_z = m \left(\frac{2\mu}{\sqrt{3}} \right)$, а для протонів $-\mu_z = \pm \frac{\mu}{\sqrt{3}}$. У зв'язку з цим енергія протонів визначається рівністю:

$$E = \pm \frac{\mu \cdot H_0}{\sqrt{3}}.$$

При взаємодії магнітного поля з магнітними ядрами останні здобувають як більш стабільний стан зі зниженою енергією (знак –), так і менш стабільний стан з підвищенням енергії (знак +).

Отже, енергія ядер зі спіном $\frac{1}{2}$ у постійному магнітному полі розділяється на два рівні, причому обое залежать від H_0 :

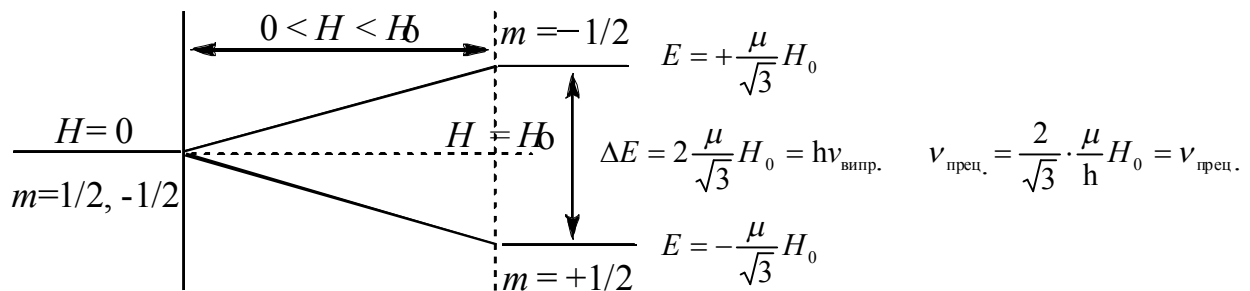


Рис. 2.6 – Два рівні енергії для протонів у постійному магнітному полі

Оскільки енергія кванта випромінювання дорівнює різниці енергії між рівнями спінових станів, то для поглинання енергії в разі переходу $n_1 + h\nu_{\text{випр.}} \rightarrow n_2$ чи випущення енергії при переході $n_2 \rightarrow n_1 + h\nu_{\text{випр.}}$, необхідна рівність частот випромінювання і прецесії ($\nu_{\text{випр.}} = \nu_{\text{прец.}}$). Тут n_1 та n_2 – відповідно число часток на нижньому і верхньому рівнях енергії спінових станів ядер.

Отже, *ядерний магнітний резонанс* — це явище обміну енергією між спіноювою системою магнітних ядер і джерелом випромінювання, яким є передавальна електромагнітна котушка спектрометра, за умови, що $\nu_{\text{випр.}} = \nu_{\text{прец.}}$. Із резонансом пов'язане ще одне явище – переорієнтація магнітних дипольних моментів ядер. Тому *ЯМР можна назвати явищем переорієнтації дипольних магнітних моментів ядер у момент, коли $\nu_{\text{випр.}} = \nu_{\text{прец.}}$* .

Оскільки на спектрометрі можна контролювати тільки частоту випромінювання, то *частота резонансу – це частота випромінювання в момент, коли настає резонанс. Частоті резонансу відповідає рівність:*

$$\nu_{\text{рез.}} = \nu_{\text{випр.}} = \nu_{\text{прец.}}$$

2.5 Умови спостереження ЯМР

Для спостереження сигналу ЯМР необхідним є виконання чотирьох умов:
 наявність зовнішнього постійного магнітного поля;
 наявність спіну досліджуваного ядра;
 наявність змінного магнітного поля H_1 , що створюється випромінюванням, перпендикулярне до силових ліній постійного магнітного поля H_0 ;
 досягнення рівня резонансу, коли $\nu_{\text{випр.}} = \nu_{\text{прец.}}$.

Схематично ці умови зображено на рисунку 2.7:

1. $H_0 \neq 0$
2. $I = 1/2$
3. $H_1 > 0, H_1 \ll H_0$
4. $\nu_{\text{випр.}} = \nu_{\text{прец.}}$

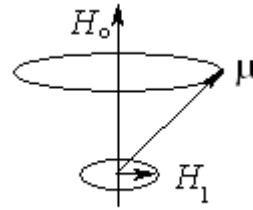


Рис. 2.7 – Умови спостереження сигналу ЯМР

2.6 Фактори, що визначають частоту резонансу

Частота резонансу, що у момент резонансу дорівнює частоті прецесії, визначається H_0 та індивідуальною характеристикою ядра – його магнітним дипольним моментом μ (табл. 2.2):

Таблиця 2.2 – Частоти резонансу (ν_0 , МГц) для різних магнітних ядер

Ядра H_0 , кГц	$^1\text{H}_1$	$^{13}\text{C}_6$	$^{19}\text{F}_9$	$^{31}\text{P}_{15}$
14,1	60,00	15,08	56,44	24,29
70,5	300,00	75,42	282,21	121,44
211,5	900,00	226,26	846,63	364,32

2.7 Заселеність рівнів спінових станів

Розглянемо заселеність рівнів з $m = -1/2$ (верхній) і $m = +1/2$ (нижній) на прикладі протонного магнітного резонансу (ПМР) (рис. 2.8).

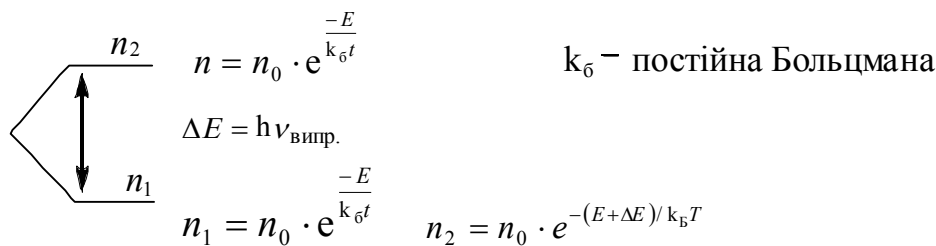


Рис. 2.8 – Заселеність ядрами нижнього та верхнього енергетичних рівнів у момент теплової рівноваги

За допомогою статистичного рівняння Максвелла – Больцмана визначаємо різницю у заселеності рівнів при $\nu_0 = 60$ МГц. Ступеневу функцію для співвідношення n_2/n_1 можна розкласти в ряд: $\frac{n_2}{n_1} = e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots$, де $x = \Delta E/k_6T$. Оскільки x дуже мале, знехтуємо усіма членами з x у ступені, більшому за 1. Тоді $\frac{n_2}{n_1} = 1 - x$, а відносна різниця заселеностей рівнів

дорівнює $\frac{(n_1 - n_2)}{n_1} = x = 10^{-5}$. Це означає, що при мільйоні ядер на нижньому

рівні їх на верхньому – усього на 10 ядер менше, тобто 999990. Цієї різниці досить, щоб спостерігати сигнал ПМР стаціонарним методом. При застосуванні сучасних імпульсних методів теплова рівновага Максвелла – Больцмана між заселеностями рівнів під час імпульсів не дотримується, але в паузах між імпульсами система ядер повертається до рівноважного стану.

3.1 Класична модель ЯМР

Розглянута вище квантово-механічна модель описує поведінку окремої частки. Для опису поведінки ансамблю (сукупності) часток застосовують класичну модель, уперше запропоновану Блохом.

Вектор \vec{M} макроскопічної (сумарної) ядерної намагніченості речовини являє собою суму векторів μ усіх ядер:

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^N \mu_i$$

Оскільки на нижньому рівні ($m = +\frac{1}{2}$) більше часток, для яких μ_z орієнтовані уздовж силових ліній поля H_0 , то вектор ядерної намагніченості теж орієнтований уздовж поля, при цьому система магнітних ядер перебуває в тепловій рівновазі (рис. 3.1.А і 3.1.В). Якщо систему вивести з рівноваги коротким могутнім імпульсом електромагнітного випромінювання з частотою $\nu_{випр.} = \nu_{прец.}$, що призведе до швидкого збільшення числа магнітних ядер на верхньому рівні, то система не встигне відреагувати на цей імпульс та вектор \vec{M} відхилиться від рівноважного положення на кут α , величина якого залежить від часу імпульсу (рис. 3.1.В):

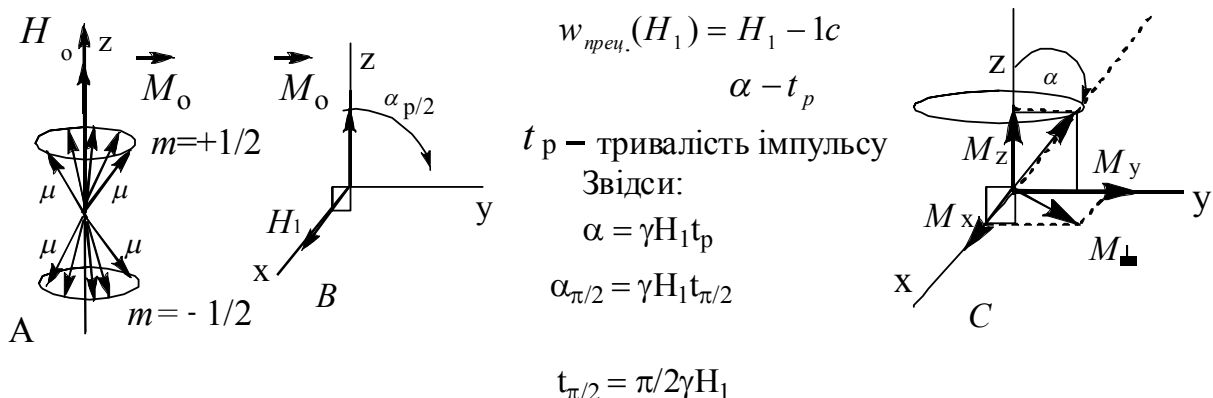


Рис. 3.1 – Вектор ядерної намагніченості та його переміщення у часі після імпульсу

Повернення системи в рівноважний стан після вимкнення імпульсу — *релаксація*, залежить тільки від властивостей самої системи. При цьому

вектор M одночасно повертається у вихідне положення і прецесує навколо силових ліній постійного магнітного поля (рис. 3.1С) з частотою, рівною частоті прецесії окремого магнітного моменту ядра μ (див. розділ 2.3). При цьому прецесія M відбувається з частотою, рівною робочій частоті приладу (на сучасних приладах до 900 МГц тривалість одного обертання $\sim 10^{-9}$ с), тоді як тривалість повздовжньої релаксації ~ 3 с (див. далі).

Виведений з рівноваги вектор M (відхилений на кут α , рис. 3.1С) можна розкласти на три компоненти за декартовими координатами: $M = M_x + M_y + M_z$. Перпендикулярний вектор M_{\perp} визначається співвідношенням: $M_{\perp} = \sqrt{M_x^2 + M_y^2}$. Оскільки вектор M повертається в рівноважний стан, то вектори M_x , M_y і M_z з часом змінюються.

Зміна повздовжнього вектора M_z (повздовжня релаксація уздовж осі z) у часі t описується диференціальним рівнянням першого порядку:

$$\frac{dM_z}{dt} = k_1(M_0 - M_z), \text{ де } k_1 = \frac{1}{T_1},$$

або в інтегральній формі $\ln \left[\frac{M_0}{M_0 - M_z} \right] = k_1 t$ чи $M_z = M_0 (1 - e^{-k_1 t})$.

Константа швидкості процесу k_1 має розмірність зворотного часу. Час T_1 називають часом повздовжньої чи спін-граткової релаксації. Розв'язання диференціального рівняння швидкості:

- розділяємо змінні величини: $\frac{dM_z}{M_0 - M_z} = k_1 dt$;
- вводимо нову змінну величину: $U = M_0 - M_z$,
 $dM_z = -dU$, $-(dU)/U = k_1 dt$;
- інтегруємо: $-\ln U = -\ln(M_0 - M_z) = k_1 t + C$;
- визначаємо постійну інтегрування: $t = 0$, $M_z = 0$, $C = -\ln M_0$;
- кінцеве рішення: $\ln \left[\frac{M_0}{M_0 - M_z} \right] = k_1 t$ чи $M_z = M_0 (1 - e^{-k_1 t})$.

Загасання поперечного компонента M_{\perp} описується аналогічним диференціальним рівнянням:

$$-dM_{\perp}/dt = k_2 M_{\perp} \text{ або } M_{\perp} = M_{\perp}^0 \cdot e^{-k_2 t}, \text{ де } k_2 = \frac{1}{T_2}.$$

Не завжди $T_2 = T_1$, у загальному випадку $T_2 \neq T_1$. Тоді $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2'}$, де T_1 – тривалість повздовжньої чи спін-граткової релаксації, T_2 – тривалість поперечної релаксації, T_2' – тривалість спін-спінової релаксації. При $t = 0$ $M_{\perp} = M_{\perp}^0$. Самі вектори M_x і M_y описуються функцією:

$$M_{x(y)} = M_{\perp}^0 \cdot \sin(\omega t + \phi) e^{-k_2 t},$$

де ω – кругова частота прецесії, φ – кут, що враховує фазу: для M_x $\varphi = 0$, для M_y $\varphi = 90^\circ$. Зміни компонентів M_z , M_\perp , M_x і M_y показано на графіках:

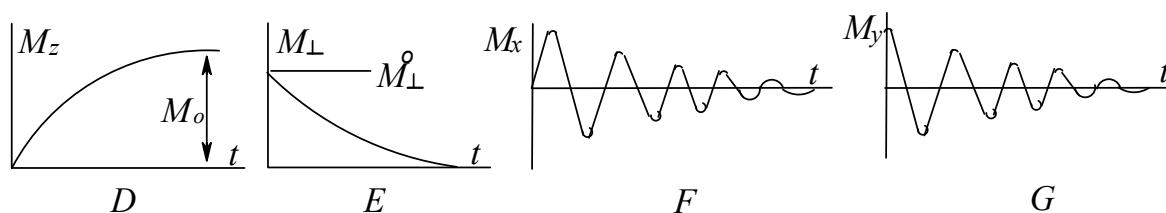
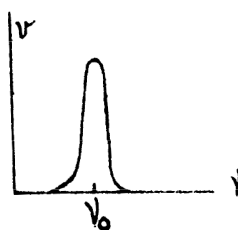


Рис. 3.2 – Зміна компонентів M_z , M_\perp , M_x та M_y у часі

3.2 Форма сигналу ЯМР

Функція інтенсивності сигналу V від частоти випромінювання ν має вигляд дзвону:



Інтегральна інтенсивність сигналу (площа під кривою): $A_j = \int \nu d\nu = bN_j$, де b – коефіцієнт пропорційності, N_j – кількість резонуючих атомів.
Для $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $A(\text{CH}_3):A(\text{CH}_2):A(\text{OH}) = 3:2:1$.

3.3 Принципи реєстрації сигналу ЯМР

Стаціонарний метод спостереження

Існує два способи спостереження сигналу ЯМР – стаціонарний та імпульсний.

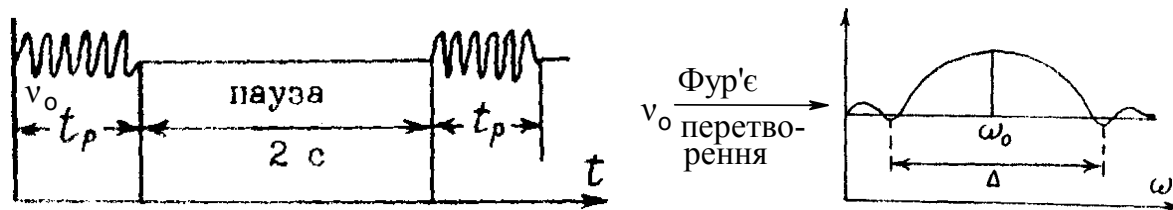
1. Частотне розгорнення спектра при $H_0 = \text{const}$, $\nu_0 = \nu_{\text{випр.}}$ змінна величина, $\nu_0 \leq 60 \text{ МГц}$.

Вперше цей спосіб було реалізовано Блохом.

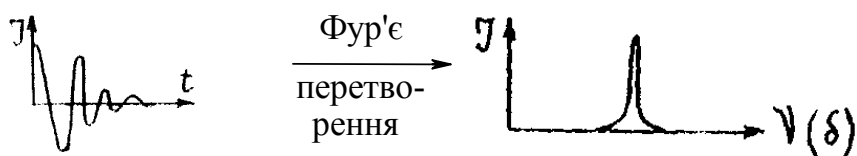
2. Польове розгорнення спектра при $\nu_0 = \text{const}$ (що стабілізується на кристалах кварцу), H_0 незначно змінюється за допомогою додаткових котушок на наконечниках магніту, $\nu_0 > 60 \text{ МГц}$.

Імпульсний (сучасний) метод спостереження сигналу ЯМР із застосуванням Фур'є перетворення

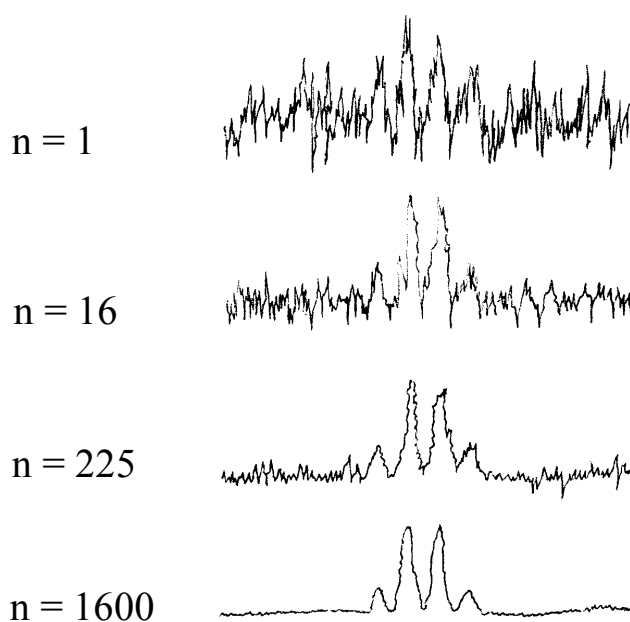
Сучасні спектрометри ЯМР призначено для роботи на різних ядрах, що досягається зміною діапазону частот, які генеруються. У разі імпульсного методу на речовину впливають серією коротких імпульсів тривалістю $\sim 10^{-6}$ с, що чергуються з паузами в 2 с:



При цьому монохроматичне випромінювання, за частотою близьке до частоти резонансу, за допомогою Фур'є перетворення перетворюється на поліхроматичне з діапазоном Δ , що перебиває частоти резонансу усіх ядер принаймні одного елемента, завдяки чому усі ці ядра збуджуються. Під час паузи система ядер повертається до рівноважного стану і відбувається випромінювання надлишку енергії (спад вільної індукції – СВІ), що й уловлюється приймальною котушкою та багаторазово записується в пам'яті ПК, накопичуючись завдяки повторюваним імпульсам. Потім накопичений сигнал СВІ методом Фур'є перетвориться на звичайний, звичний для нас сигнал:



За рахунок накопичення великої кількості імпульсів зростає співвідношення сигнал/шум пропорційно \sqrt{n} (n – число імпульсів, що повторюються). Наприклад, вплив накопичення імпульсів на сигнал метиленового квартету у спектрі 0,1 %-го розчину етилбензолу в CCl_4 залежно від числа n накопичених сигналів показано нижче:



- Перевагами імпульсного методу є:
- збільшення чутливості методу;
 - дослідження слабо резонуючих ядер, наприклад, $^{13}\text{C}_6$ (низький вміст у природі – 1 %, мала величина μ);
 - вивчення відразу усіх магнітних ядер.

3.4 Блок-схема спектрометра ЯМР

Спектрометр Блоха з частотним розгортанням спектра був двоко-тушковим – одна електромагнітна котушка передавала на речовину випромінювання, інша – приймала. З появою імпульсних методів спостереження необхідність в іншій котушці відпала. Нижче представлено блок-схему однокотушкового приладу з польовим розгорненням спектра:

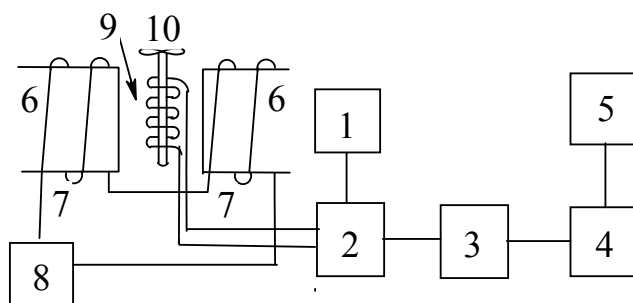


Рис. 3.3 – Блок-схема однокотушкового спектрометра ЯМР:

- генератор радіовипромінювання, 2 – радіочастотний міст, що перемикає роботу котушки з передачі на прийом, 3 – підсилювач, 4 – детектор, 5 – самописець,
- наконечники постійного магніту, 7 – додаткові, встановлені на наконечники магніту електромагнітні котушки (соленоїди), що дають змогу змінювати напруженість постійного магнітного поля шляхом зміни сили постійного струму в цих котушках, 8 – генератор розгортання поля, що живить ці котушки,
- приймально-передавальна котушка, 10 – ампула з речовиною (скляна, довга і тонка (внутрішній діаметр трубки – 3 мм) з насадженням на неї повітряним пропелером

Сучасні спектрометри ЯМР скомбіновано з ПК, який керує роботою приладу й обробляє результати спостереження.

На повітряний пропелер на ампулі направляється струмінь повітря, що змушує обертатися ампулу навколо її власної осі і зменшує таким чином негативний вплив неоднорідності постійного магнітного поля. Для зменшення ваги магніту і збільшення однорідності постійного магнітного поля у простір між магнітом і приймально-передавальною котушкою в сучасних спектрометрах поміщають спеціальні шимуючі (корегуючі) котушки для настроювання однорідності поля.

Спостерігати ПМР на резонансних частотах вище 100 МГц можна тільки з використанням надпровідникових магнітів, виготовлених зі сплавів ніобію та занурених у ємність з рідким гелієм (температура 4 К). Цю ємність, у свою чергу, поміщено в надійний кріостат з кожухом, заповненим

рідким азотом. Шимуючі та приймально-передавальна котушки з ампулою, що обертається, знаходяться усередині спектрометра в отворі магніту за кімнатної температури.

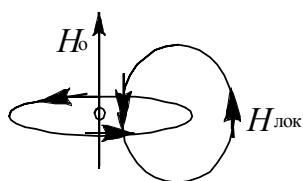
Лекції 4 та 5. Ефекти оточення в ЯМР

4.1 Вступ

Кожен тип ядер повинен давати лише одну резонансну частоту, оскільки вона залежить тільки від властивості ядра (μ) і напруженості постійного магнітного поля (H_0) (див. попередні лекції). Якби це було так, тоді цей метод ніколи не використовувався б для структурного аналізу речовин. Насправді частота резонансу магнітних ядер різна не лише для різних молекул, але і в одній молекулі вона залежить від місця розташування ядра в ній. Ці зміни частоти резонансу, тобто зсуви, пов'язані не з протонами (й іншими ядрами), а з їхнім різним оточенням – електронами і ядрами. Різне оточення по-різному змінює напруженість магнітного поля H_0 на ядрі. Отже, магнітне ядро в різних місцях молекули знаходиться у злегка різних полях. Ефект оточення складається з двох частин: ефекту оточення електронами й ефекту оточення ядрами.

4.2 Хімічний зсув. Ефекти оточення електронами

Постійне магнітне поле змушує електрони обертатися навколо ядра, унаслідок чого виникає вторинне магнітне поле, яке на ядрі протидіє полю, що прикладається ззовні:



Реальне сумарне поле на ядрі завжди менше поля, що прикладається ззовні, тобто $H_p = H_0 - H_{\text{лук}}$, де $H_{\text{лук}} = \sigma H_0$.

Тут σ – константа екранування. Тоді: $H_p = H_0 (1 - \sigma)$

$$\text{а } \nu_{\text{прец.}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\mu}{h} \cdot H_p = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{\mu}{h} \cdot H_0 (1 - \sigma)$$

У ЯМР абсолютний вимір частоти резонансу неможливий, тому що коли $\nu_0 = 100$ МГц, точність виміру, яка $\sim 0,1$ Гц, повинна бути десь у 9 знаку вимірюваної величини. Жоден сучасний фізичний прилад не може забезпечити таку точність виміру. Тоді залишається тільки відносний спосіб виміру, тобто щодо якогось стандарту. За стандарт найкраще було б узяти неекранований протон H^+ , але його не існує у природі, тому що у водному розчині присутня частка H_3O^+ , сольватована молекулами води. Як стандарт можна взяти будь-яку речовину, що містить один тип протонів: C_6H_6 , CH_3COCH_3 та ін. Але найкращим стандартом є ТМС – тетраметилсилан

(CH₃)₄Si, оскільки це одна з небагатьох речовин, що має найбільшу константу екранування σ . У неї всі 12 протонів еквівалентні і приймають, що $\Delta\nu_{\text{TMC}} = 0$.

Виходячи з усього вищенаведеного, сформулюємо поняття хімічного зсуву – це різниця частот резонансу зразка $\nu_{\text{зр}}$ та стандарту $\nu_{\text{ст}}$:

$$\Delta\nu_{\text{зр}} = \nu_{\text{зр}} - \nu_{\text{ст}} = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right) \left(\frac{\mu}{h}\right) H_0 (\sigma_{\text{ст}} - \sigma_{\text{зр}})$$

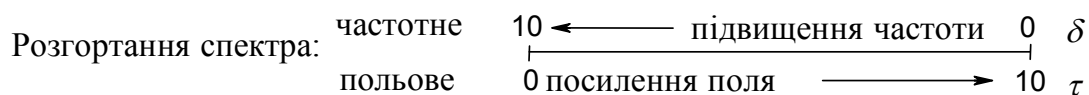
Отже, 0,1 Гц (помилка, пов'язана з природною шириною сигналу) від $\Delta\nu_{\text{зр}}$ складає усього тисячну чи десятитисячну частку, тобто в 4 чи 5 знаку вимірюваної величини. І таку точність сучасні прилади вже мають. Але величина $\Delta\nu_{\text{зр}}$ має один істотний недолік – залежність від H_0 . Це дуже незручно, тому що утруднює ідентифікацію смуг і речовин, оскільки змінюється в разі зміни робочої частоти приладу.

При частотному розгортанні спектра експериментатор має справу з $\Delta\nu_{\text{зр}}$, при польовому – з $\Delta H_{\text{зр}}$, що еквівалентно й однаково незручно. Тому ввели безрозмірне значення хімічного зсуву:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{зр}} - \nu_{\text{ст}}}{\nu_0} \cdot 10^6 = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \cdot 10^6 = \frac{H_0^{\text{ст}} - H_0^{\text{зр}}}{H_0} \cdot 10^6 = \frac{\Delta H}{H_0} \cdot 10^6 = (\sigma_{\text{ст}} - \sigma_{\text{зр}}) \cdot 10^6$$

4.3 Безрозмірні шкали хімічних зсувів

Використовують дві шкали – δ і τ . Їхнє співвідношення описується рівністю: $\delta + \tau = 10$. Ці шкали зв'язані з різними способами розгортання спектра:



4.4 Природа хімічних зсувів

Ближнє екранування

Ближнє екранування визначається густиною електронів безпосередньо на резонуючому атомі, що у свою чергу визначається електронегативністю атомів, які входять у молекулу.
Приклад:

Речовина	CH ₃ I	CH ₃ Br	CH ₃ Cl	CH ₃ F
Зменшення екранування	→			
δ , м.ч.	2,16	2,68	3,02	4,26
Електронегативність за Полінгом	2,5	2,8	3	4

Далеке екранування

Ближнє екранування не є головним, з ним за величиною зрівнюється далекий ефект (екранування чи дезекранування) електронами, що знаходяться на сусідніх зв'язках. Приклади:

$$H_p = H_0 - H_{лок}$$

Має місце екранування, внаслідок чого зменшується $\Delta\nu$ і δ . Гідроген в ацетилені кислий, але δ для нього таке саме, як і для CH_3

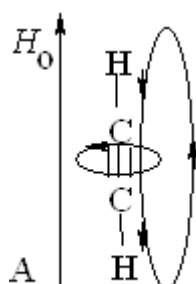


Рис. 4.1 – Екранування протонів ацетилену, молекула якого зорієнтована паралельно силовим лініям поля H_0

Хімічний зсув – це макроскопічна величина, що є усередненим значенням від впливу магнітного поля на молекули в різних орієнтаціях. Вище на рис. 4.1 наведено орієнтацію А ацетилену, яка вносить найбільший внесок у хімічний зсув завдяки обертанню π -електронів поперек потрійного зв'язку на поверхні циліндра, що охоплює π -електрони, без поділу зарядів. В орієнтації, зображеній на рис. 4.2, обертання електронів уздовж зв'язку з поділом зарядів найбільш утруднено, внесок впливу цієї орієнтації найменший, крім того, тут має місце дезекранування:

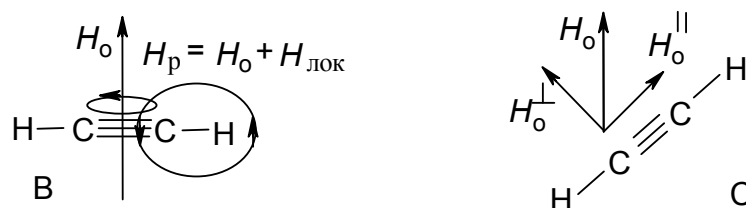
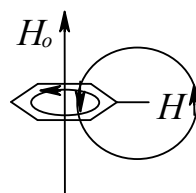


Рис. 4.2 – Варіанти орієнтації молекули ацетилену в постійному магнітному полі

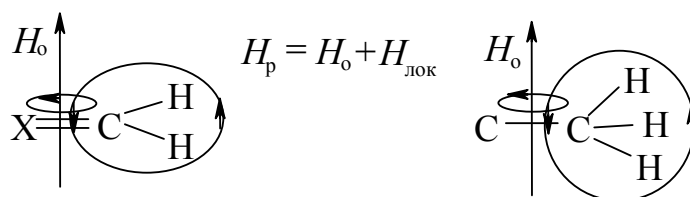
В орієнтації С, проміжній між А та В, наявні обидва вищезгаданих ефекти, що проявляються меншою мірою. Впливи усіх орієнтацій складаються, і переважним виявляється ефект від орієнтації А, як найбільш сильний.

При орієнтації молекули бензолу, коли її площина перпендикулярна силовим лініям поля H_0 , виникає кільцевий струм π -електронів кільця, унаслідок чого протони бензолу потрапляють у дезекрануюче поле, тому що на них виникає більш сильне поле, ніж прикладається ззовні ($H_p = H_0 + H_{лок}$):



Завдяки подібному дезекрануванню сигнали гідрогенів бензолу потрапляють в область кислих гідрогенів типу фенольної групи, хоча насправді не є кислими.

Дезекранування має місце й у випадку подвійних зв'язків і навіть простих σ -зв'язків, але воно тут істотно менше (найменше для простих зв'язків), тому що обертання електронів уздовж осі зв'язків утруднене:



4.5 Правила адитивності для хімічних зсувів

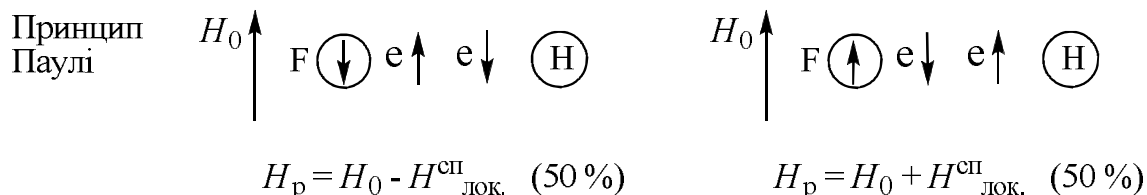
Для хімічних зсувів можна застосувати правила адитивності внесків окремих частин молекули чи замісників за формулою:

$$\delta = \delta_{\text{ст}} + \sum_1^i \Delta_i,$$

де $\delta_{\text{ст}}$ – стандартне значення хімічного зсуву для визначених частин молекул, Δ_i – внесок окремого замісника.

5.1 Мультиплетність. Ефекти оточення ядрами. Природа явища

У випадку зрідженого фтористого водню HF, у якому обидва ядра магнітні ($I = 1/2$), у тефлоновій ампулі наявна взаємодія магнітних ядер через електрони зв'язку, які теж є магнітними частками, тому що для них $I = 1/2$:



Практично половина ядер фтору орієнтована за полем, половина – проти, ці ядра завдяки принципу Паулі свою орієнтацію передають на ближній до протона електрон, що завдяки своїй прецесії створює на кожній половині ядер протона своє локальне спінове магнітне поле ($H_{\text{лок}}^{\text{сп}}$). Отже, у спектрі ПМР HF з'являється два сигнали рівної інтенсивності

(50%:50%=1:1), відстань між якими називають константою спінової взаємодії J , що має розмірність частоти в Гц (і тільки в Гц).

Група магнітних ядер, що взаємодіють між собою через електрони зв'язку, називається спіною системою магнітних ядер. Сила взаємодії між ядрами в цій системі і характеризується константою спінової взаємодії, що позначається латинською літерою J (дзей) з індексами внизу і вгорі, наприклад, для системи HF – $^1J_{HF}$. Індекс праворуч унизу вказує взаємодіючі ядра, індекс угорі ліворуч – на кількість простих зв'язків, які зв'язують взаємодіючі ядра.

5.2 Фактори, що визначають константу спінової взаємодії

Насамперед необхідно відзначити, що J є внутрішньою характеристикою спінової системи, визначається її будовою і не залежить від такого зовнішнього фактора, як напруженість постійного магнітного поля H_0 . Константа J залежить від трьох факторів: а) природи взаємодіючих ядер; б) числа і типу хімічних зв'язків, що розділяють ці ядра; в) просторової будови молекул, у які спінова система входить:

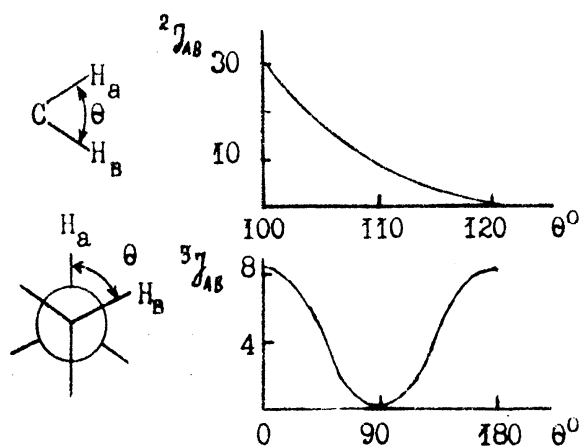
Система	J , Гц
H–F	650
H–P	300
H–H	40
H–C–H	20
H–C–C–H	12
H–C–C–C–H	0,2 ($\delta\nu = 0,1$ Гц)
H–C–C=C–H	3

Через чотири простих σ -зв'язків спінової взаємодія не передається.

Така залежність констант J від просторової будови молекул використовується в хімії для конформаційних досліджень і конформаційного аналізу.

5.3 Спектри I та II порядків

Спінова система магнітних ядер однієї природи (наприклад, протонів) позначається літерами латинського алфавіту, першої й однієї з останніх, тобто AX, якщо співвідношення $\Delta\nu_{AX}/J_{AX} > 6$ (система I порядку), чи двома сусідніми літерами, тобто AB, якщо співвідношення $\Delta\nu_{AY}/J_{AB} < 6$ (система II



порядку). Тут $\Delta\nu_{AX}$ (різниця хімічних зсувів взаємодіючих ядер у Гц), оскільки J_{AX} вимірюється лише в Гц.

Вигляд спектра спінової системи залежить від співвідношення $\Delta\nu/J$. Візьмемо для прикладу чотири ситуації:

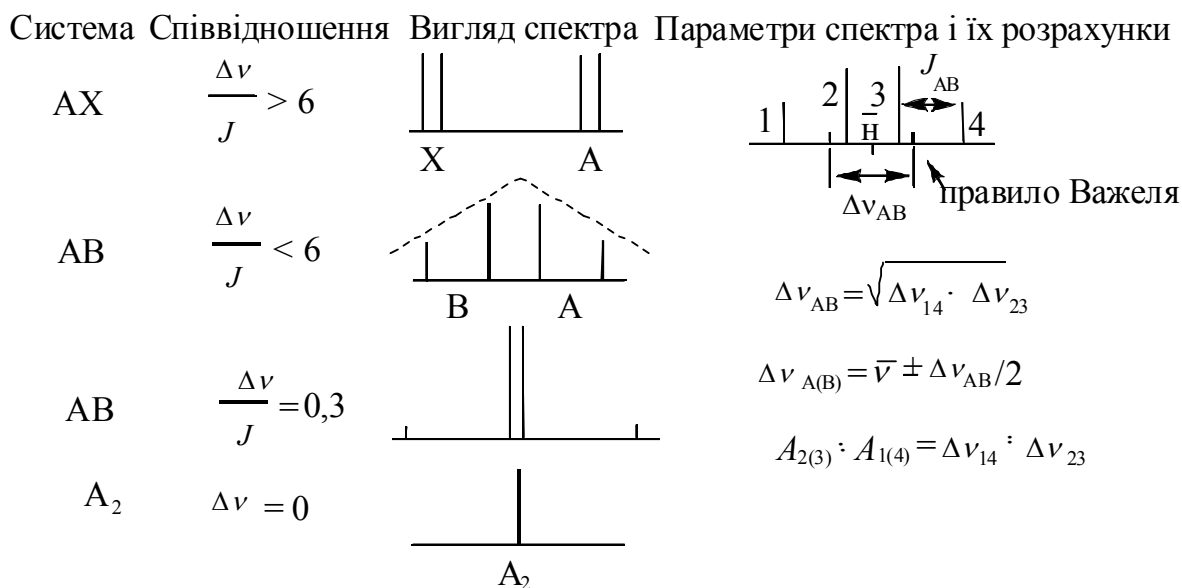


Рис. 4.3 – Вигляд спектра ПМР в залежності від співвідношення $\Delta\nu/J$

У спектрі II порядку відбувається спотворення мультиплетів: чим менше співвідношення $\Delta\nu/J$, тим сильніше розходяться лінії 1 та 4 і зближуються лінії 2 та 3, причому інтенсивності ліній 1 та 4 зменшуються, а інтенсивності середніх ліній 2 та 3 збільшуються (мовби під дах, показаний на схемі пунктирними лініями). Більш того, з'являються безліч додаткових ліній. Розшифрувати такий спектр, на відміну від спектра I порядку, без ЕОМ неможливо. Тому хіміки працюють в основному зі спектрами I порядку.

Коли $\Delta\nu = 0$ (наприклад, сполука CICH_2Cl), центральні лінії зливаються в одну, а крайні зникають, тобто спектр перетворюється в одну лінію, що називають синглетом. Якщо 2 лінії в мультиплеті – це дублет, 3 – триплет, 4 – квартет, 5 – квінтет, 6 – секстет. Для речовини CH_3Cl спостерігається тільки одна лінія – синглет ($\Delta\nu = 0$).

Якщо на приладі з робочою частотою 60 МГц величина $\Delta\nu/J = 1$ (спектр II порядку), то на сучасному приладі на 600 МГц $\Delta\nu/J = 10$, тобто це вже спектр I порядку. Перевага сучасного приладу очевидна.

5.4 Графічний метод побудови спектрів спінових систем

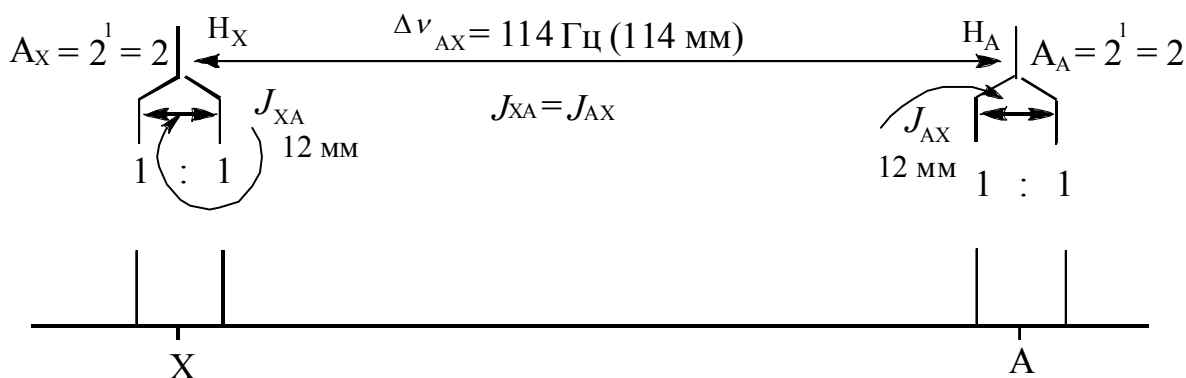
Спектр системи AX

Побудуємо для прикладу ПМР спектр речовини дихлороцтового альдегіду $\text{CHCl}_2\text{-CONH}$, для якого спостерігається спінова система AX. Для цієї речовини знаходимо величини δ : $\delta_{\text{CHO}} = 9,6$ (див. табл. 1.4 Додатку), розраховуємо δ_{CH} за

табл. 1.1 (див. Додаток), тобто $\delta_{CH} = 1,55 + 1,05 + 2 \cdot 2,55 = 7,7$ м.ч., $\Delta\delta_{AX} = 9,6 - 7,7 = 1,9$ м.ч.

Припустимо, що спектр спостерігають на приладі з $\nu_0 = 60$ МГц, тоді $1\text{м.ч.} = \Delta\nu_{AX} \cdot 10^6 / \nu_0 = \Delta\nu_{AX} \cdot 10^6 / 60 \cdot 10^6$ Гц = $\Delta\nu_{AX} / 60$ Гц. Звідси: $\Delta\nu_{AX} = 60$ Гц, тобто 1 м.д. відповідає 60 Гц, а 1,9 м.ч. – 114 Гц. Припустимо, для цієї системи $J_{AX} = 12$ Гц (звичайно менше для подібних систем, див. табл. 1.7 Додатку), тоді $\Delta\nu_{AX} / J_{AX} = 114\text{Гц} / 12\text{Гц} = 9,5 > 6$.

Отже, спектр спінової системи, що розглядається, є спектром I порядку. Такий спектр легко розшифровується і його, у свою чергу, легко побудувати на папері. Для цього треба прийняти зручний масштаб, наприклад, 1 Гц відповідає відстані в 1 мм. Тоді відстань між лініями спектра дорівнює 114 мм, а інтегральна інтенсивність ліній, яка повинна зберігатись цілим числом при подальшому розщепленні ліній, визначається за формулою $A = 2^n$, де n – число сусідніх атомів водню, а 2 – дві орієнтації магнітного дипольного моменту ядра (по полю H_0 і проти поля H_0). Для спінової системи AX кожен протон має одного сусіда, тому інтегральні інтенсивності для них $A_A = A_X = 2^1 = 2$. Спектр має вигляд:



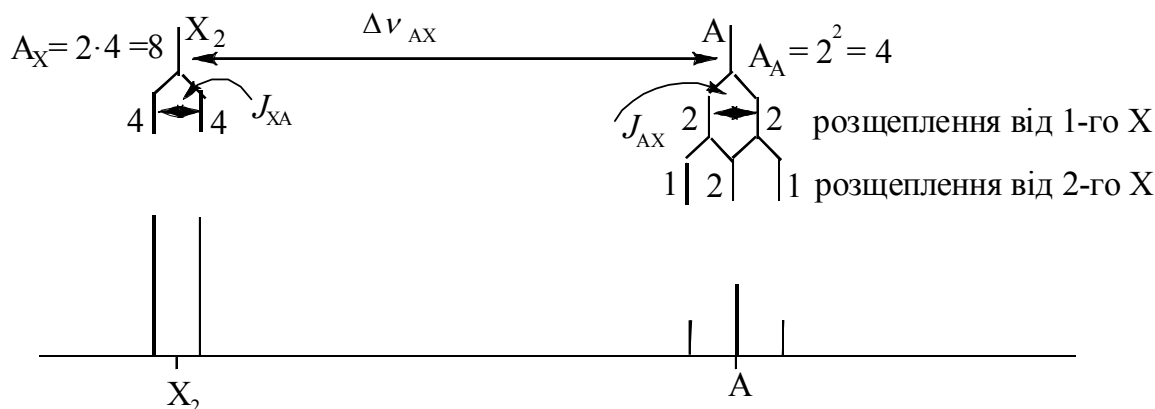
Унизу діаграми зображено спектр ПМР системи AX з масштабом інтенсивності сигналу: 1 одиниця інтенсивності – 10 мм.

Спектр системи AX₂

Унизу діаграми зображено спектр ПМР системи AX₂ з масштабом інтенсивності сигналу: 1 одиниця інтенсивності – 5 мм. Як видно, у цьому спектрі, як і в попередньому, спостерігається також два мультиплети (найменше число мультиплетів у будь-якій системі), але замість двох дублетів є один дублет і один триплет, у якому центральні сигнали складаються при повторному розщепленні ліній. Кількість сигналів, тобто число смуг N у мультиплеті в загальному випадку для всіх ядер спінової системи, що складається лише з двох типів ядер, визначається за формулою:

$$N = 2I n_c + 1,$$

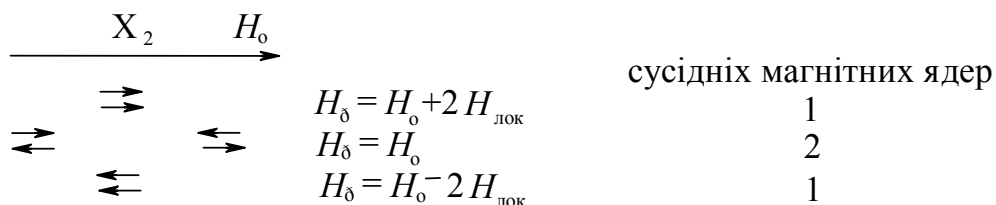
де I – спінове квантове число сусідніх магнітних ядер, n_c – їхня кількість.



У випадку спектрів ПМР для спінових систем, що складаються з двох нееквівалентних груп ядер водню, коли $I = \frac{1}{2}$, число смуг у мультиплеті визначається співвідношенням: $N = n_c + 1$, тобто число смуг на одну більше числа сусідніх атомів водню. Тому для спінової системи AX_2 для протонів A спостерігається триплет (два сусідніх атоми X), для протонів X – дублет (один сусідній атом A). Та ж кількість сигналів автоматично виходить і графічним методом.

Варто також зауважити, що якщо сусідня група не містить магнітних ядер (наприклад, $-CO-$ чи $-CO-O-$), то, відповідно до формули, $N = 1$, тобто спостерігається синглет для будь-якої групи, що містить еквівалентні атоми гідрогену (CH_3 , CH_2 чи CH).

Для пояснення кількості сигналів у мультиплеті і співвідношення їх інтенсивностей скористаємося фізичною сутністю явища, тобто значенням реальної напруженості магнітного поля H_p , що є сумою напруженості H_0 і локального поля $H_{лок}^{сп}$, створюваного сусідніми магнітними ядрами:



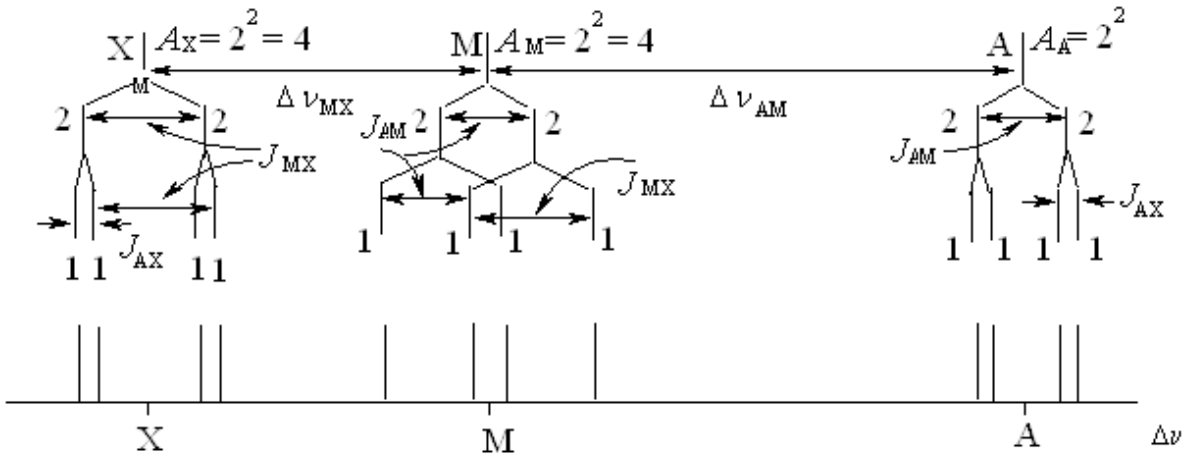
Як бачимо, протони знаходяться у трьох різних магнітних полях (3 сигнали), створюваних чотирма комбінаціями орієнтацій спінів сусідніх протонів, дві з яких еквівалентні, унаслідок чого і спостерігається таке співвідношення інтенсивностей цих сигналів: 1:2:1.

Співвідношення інтенсивностей сигналів у мультиплеті, як і їхня кількість, можна, не застосовуючи методів графічної побудови спектра, також визначити за трикутником (косинкою) Паскаля:

n_c	сигнали при $I = 1/2$							сигнали при $I = 1$									
0	1							1									
1	1			1				1			1						
2	1		2			1		1		2			1				
3	1	3		3			1	1	3		6			1			
4	1	4	6		6			4	1	1	4		10			1	
5	1	5	10		10			5	1	1	4	10		19			1
6	1	6	15		20			15	6	1	6	15		26			1

Спектр системи AMX

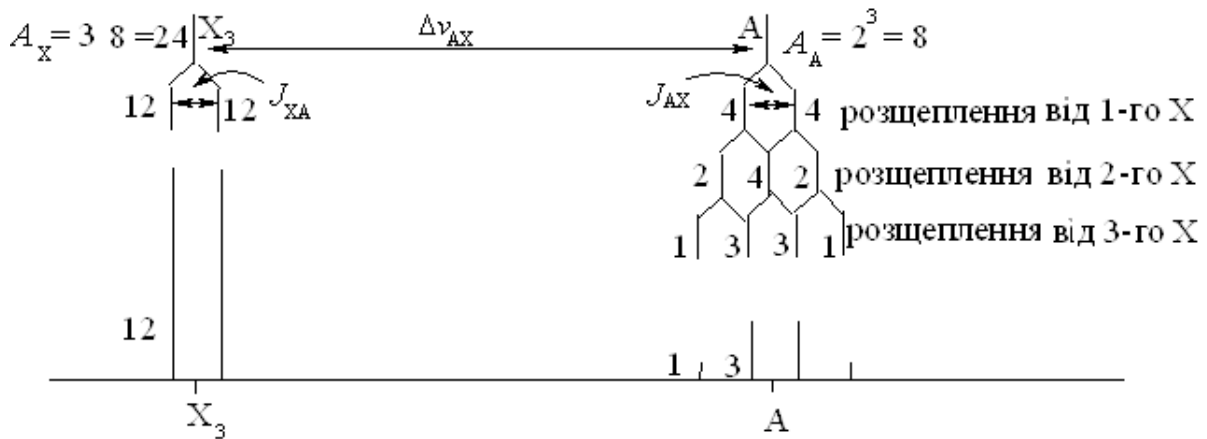
Ця спінова система дає спектр I порядку і складається з трьох нееквівалентних ядер. Здійснюємо побудову її спектра:



Усі константи спин-спінової взаємодії, що виявляються у спектрі, в даному випадку взято неоднаковими: $J_{AX} \neq J_{AM} \neq J_{MX} \neq J_{AX}$. Завдяки цьому у спектрі є три квартети з лініями однакової інтенсивності. У реальному спектрі величини констант спин-спінової взаємодії визначають як відстані в Гц і між сусідніми лініями, і через одну лінію, як це показано на схемі.

Спектр системи AX₃

Будуємо спектр системи тим самим графічним методом:

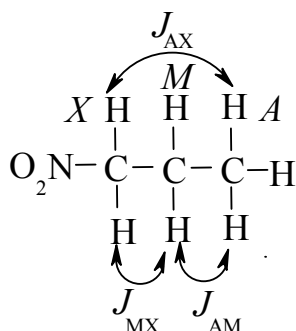


Фізична сутність явища:

X_3	H_0	число комбінацій орієнтацій спінів сусідніх магнітних ядер
$\begin{array}{c} \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \end{array}$	$H_0 = H_0 + 3H_{лок}$	1
$\begin{array}{c} \rightarrow \\ \rightarrow \\ \leftarrow \end{array}$	$H_0 = H_0 + H_{лок}$	3
$\begin{array}{c} \rightarrow \\ \leftarrow \\ \leftarrow \end{array}$	$H_0 = H_0 - H_{лок}$	3
$\begin{array}{c} \leftarrow \\ \leftarrow \\ \leftarrow \end{array}$	$H_0 = H_0 - 3H_{лок}$	1

Спектр системи $A_N M_Z X_Y$

Для прикладу візьмемо спінову систему молекули 1-нітропропану і розглянемо спін-спінові взаємодії в ній:



Спін-спінова взаємодія через 4 σ -зв'язки не проявляється ($J_{AX} = 0$), враховуються лише спін-спінова взаємодія через 3 σ -зв'язки, тому що вони не дорівнюють 0. Тоді кількість смуг у мультиплеті протонів M буде залежати від того, рівні чи не рівні між собою константи J_{AM} і J_{MX} . Число смуг у мультиплетах протонів A і X від цього залежати не буде:

$J_{AM} \neq J_{MX}$		$J_{AM} = J_{MX}$	
Протони	Число смуг	Протони	Число смуг
A	$Z + 1$	A	$Z + 1$
M	$(N + 1)(Y + 1)$	M	$N + Y + 1$
X	$Z + 1$	X	$Z + 1$

Лекція 6.

Фактори, що визначають форму сигналу ЯМР

6.1 Вступ

Точність (похибка) виміру $\delta\nu$ у ПМР визначається, з одного боку, неоднорідністю постійного магнітного поля (частина похибки $\delta\nu_{\text{неодн.}}$), тобто якістю спектрометра, а з іншого – природними причинами ($\delta\nu_{\text{пр.}}$), зв'язаними з релаксацією (повернення резонуючої системи в рівноважний стан):

$$\delta\nu = \delta\nu_{\text{неодн.}} + \delta\nu_{\text{пр.}}$$

У сучасних спектрометрах за допомогою шимуючих котушок неоднорідність поля H_0 вдається звести до мінімуму, тобто $\delta\nu_{\text{неодн.}} \ll \delta\nu_{\text{пр.}}$. Тоді: $\delta\nu = \delta\nu_{\text{пр.}} = \delta\nu_{\text{рел.}}$. З релаксаційних процесів найбільш важливими є: спін-граткова і спін-спінова релаксації.

6.2 Спін-ґраткова релаксація

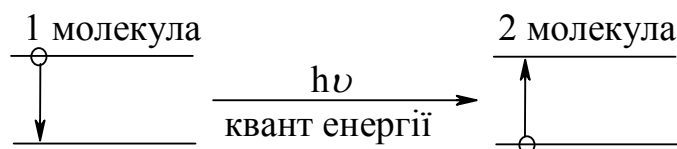
Термін «ґратки» у ЯМР означає дещо, що відрізняється від кристалічних ґраток. Під ґратками в ЯМР мають на увазі сукупність ступенів свободи руху молекули: поступальних, коливальних і обертальних. Будь-який рух заряджених частин молекул – це електричний струм, що викликає появу магнітного поля складної змінної частоти, яку можна розкласти на велику кількість гармонік, і частота однієї з них дорівнює частоті прецесії магнітного дипольного моменту ядра. Отже, виникають умови для своєрідного резонансу, який і називають спін-ґратковою релаксацією – *це явище обміну енергією між спіновою системою магнітних ядер і ґратками* ($\nu_{\text{ґрат.}} = \nu_{\text{прец.}}$). Цей процес безвипромінювальний, тому що енергія ядер перетворюється на енергію руху – теплову енергію), саме він відповідає за заселеність енергетичних рівнів ядрами і встановлення рівноваги Максвелла – Больцмана. Схема переходу:

$$n_2 \rightarrow n_1 + \text{тепло}$$

6.3 Спін-спінова релаксація

Існує ще кілька типів релаксацій. Другою за важливістю (особливо у твердих тілах) після спін-ґраткової релаксації йде спін-спінова релаксація. Якщо два однакових магнітних ядра, що входять, наприклад, у сусідні молекули чи кристалічні ґратки, знаходяться поруч (особливо такі умови легко забезпечуються у твердому стані), то вони перебувають у змінних магнітних полях, створюваних спіном сусіднього ядра. Якщо в цьому випадку частоти прецесії ядер і магнітних полів збігаються, тоді виконуються умови для ще одного виду резонансу, який по суті і є спін-спіновою релаксацією. Отже, *спін-спінова релаксація — явище обміну енергією між двома однаковими спіновими системами, що знаходяться якийсь час поруч.*

Схема обміну енергією:



При такому обміні енергії заселеність рівнів не міняється, що не впливає ні на теплову рівновагу, ні на інтенсивність сигналу. Але, як побачимо надалі, спін-спінова релаксація, як і спін-ґраткова, впливає на форму сигналу, тобто на його ширину.

Отже, тепер ви вже знаєте три види резонансу, що відрізняються тільки джерелом змінного магнітного поля. В усіх трьох випадках об'єктом резонансу є та сама спінова система магнітних ядер, змінюється тільки джерело змінного магнітного поля. Тобто усі три явища – це обмін енергією

між спіноювою системою магнітних ядер і джерелом змінного магнітного поля. У випадку ПМР джерелом змінного магнітного поля є передавальна котушка приладу, у випадку спін-граткової релаксації – гратки (броунівський рух), у випадку спін-спінової релаксації – сусідня спінова система.

6.4 Природна ширина сигналу

Природна ширина сигналу головним чином визначається часом релаксацій. Ширину сигналу можна оцінити, виходячи з невизначеності Гейзенберга:

$$\delta E \cdot \delta t = h \delta \nu \cdot \delta t = \frac{h}{2\pi}$$

Звідки випливає, що:

$$\delta \nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{1}{\delta t}$$

де δt – невизначеність за часом, яка дорівнює тривалості поперечної релаксації T_2 (див. лекцію № 2–3, розділ 3.1), $\delta \nu$ – невизначеність за частотою, або природна ширина сигналу. Час T_2 пов'язаний з іншими тривалостями релаксації співвідношенням:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2'}$$

де T_1 – тривалість повздовжньої чи спін-граткової релаксації, T_2' – тривалість спін-спінової релаксації. Тоді природна ширина сигналу визначається рівнянням:

$$\delta \nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2'} \right)$$

Залежно від співвідношення тривалостей релаксації можливі два варіанти:

Природна ширина сигналу в нев'язких рідинах

У нев'язких рідинах $T_2' \gg T_1$, оскільки молекули дуже мало часу знаходяться одна біля іншої і спін-спінова релаксація практично відсутня, тобто $1/T_2 = 1/T_1$. Для протонів у ПМР $T_1 \sim 3$ с, тоді природна ширина лінії $\delta \nu \leq 0,1$ Гц.

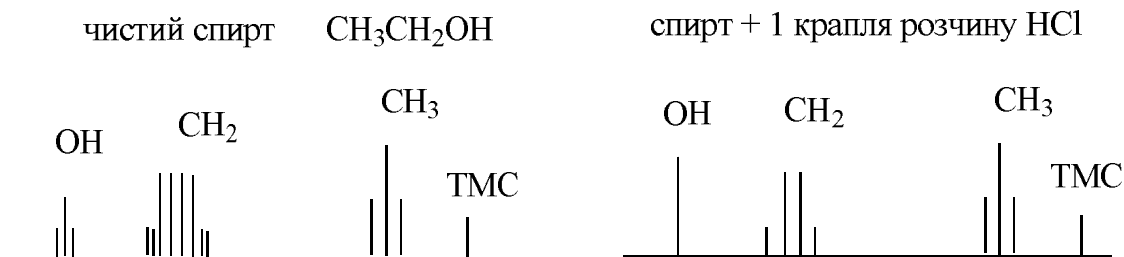
Для ЯМР ^{13}C , коли ядро С більш екрановано електронами, ніж ядро Н, взаємодія ядер з гратками сповільнюється, $T_1 \sim 30 - 100$ с, а $\delta \nu \leq 0,01$ Гц.

Природна ширина сигналу у твердому стані

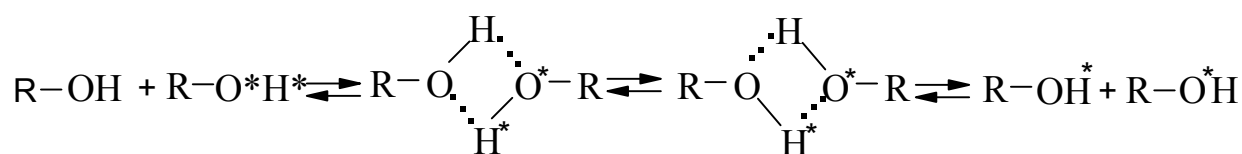
У твердому стані спін-спінова релаксація переважає, $T_2' \ll T_1$, а $\delta \nu \gg 1$ Гц, отже, смуга дуже широка.

6.5 Ефекти обміну в ЯМР

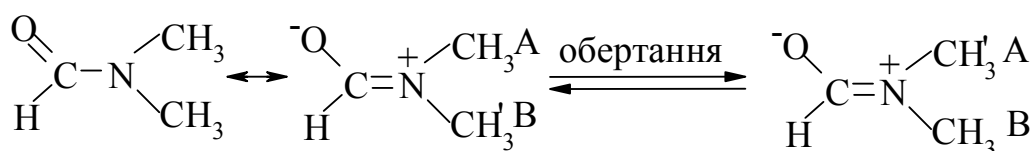
Приклад впливу хімічного обміну на спектр ПМР можна продемонструвати на прикладі спектрів ПМР двох зразків етилового спирту: чистого та з краплиною доданого розчину HCl:



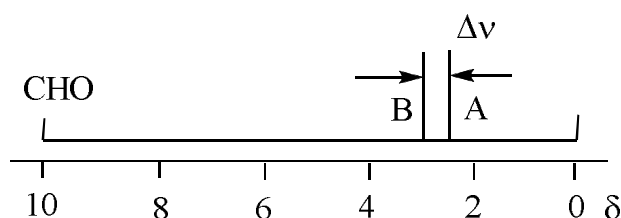
У чистому спирті обмін відсутній, HCl прискорює обмін, унаслідок чого міняється частина спектра. Тут має місце такий обмін (схему спрощено, зірочками позначено атоми групи OH однієї молекули, щоб їх відрізнити від атомів іншої):



Розглянемо проблему обміну в загальному вигляді: $AH \rightleftharpoons BH$. У системі немає спін-спінової взаємодії. Приклад – процес обертання груп навколо зв'язку C–N у диметилформаміді:



При кімнатній температурі спектр цієї речовини має вигляд:



Вводяться два поняття: $t_{кр}$ – критичний час приладу (часова постійна приладу), тобто час, необхідний приладу для реєстрації сигналу; $t_{ж}$ – тривалість життя, тобто час перебування магнітного ядра в одному з можливих станів, між якими відбувається обмін. Для диметилформаміду: $t_{ж}$ – час перебування групи CH_3 у положеннях А чи В. Ці положення відрізняються тим, що в них різне оточення, яке обумовлює різні хімічні зсуви.

При кімнатній температурі $t_{ж} \gg t_{кр}$, при цьому $\Delta\nu_0$ залишається постійним при зміні температури. При істотному підвищенні температури енергетичний бар'єр обертання легше долається, тому що збільшується кінетична енергія молекули, при цьому збільшується швидкість обміну і зменшується завдяки цьому $t_{ж}$, за величиною наближаючись до $t_{кр}$, але все ще зберігаючи нерівність $t_{ж} > t_{кр}$. У такому випадку смуги В та А між собою зближуються, а $\Delta\nu$ зменшується. При подальшому підвищенні температури настає момент, коли $t_{ж} = t_{кр}$ і сигнали В і А зливаються в один широкий сигнал, як це схематично показано:

$$\begin{array}{l}
 30^{\circ}\text{C} \quad \left| \Delta\nu_0 \right| \quad t_{ж} \gg t_{кр} \\
 105^{\circ}\text{C} \quad \left| \Delta\nu \right| \quad t_{ж} > t_{кр} \quad \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_0} = \sqrt{1 - \frac{1}{\Delta\nu_0^2 2 \pi^2 t_{ж}^2}} \cdot \frac{1}{t_{ж}} = k \quad \text{(константа швидкості обертання)} \\
 111^{\circ}\text{C} \quad \left| \Delta\nu \right| \quad t_{ж} = t_{кр} \quad \Delta\nu = 0 \quad t_{ж} = t_{кр} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\pi \Delta\nu_0} \\
 130^{\circ}\text{C} \quad \left| \Delta\nu \right| \quad t_{ж} \ll t_{кр} \quad \text{— один вузький сигнал.}
 \end{array}$$

При проміжних температурах, коли $t_{ж} \geq t_{кр}$, спостерігаються наведені вище залежності $\nu\Delta$ від $t_{ж}$, які дають змогу останні величини вирахувати та знайти константи швидкості процесів обміну. При підвищенні температури вище критичної точки, для якої $t_{ж} = t_{кр}$, широкий сигнал звужується. За тих умов, коли $t_{ж} \ll t_{кр}$, спектрометр за час реєстрації $t_{кр}$ охоплює обидва сигнали й усереднює їхнє положення, видаючи один вузький сигнал.

Розглянемо систему, де є спін-спінова взаємодія.

Приклад – CH_3OH (A_3X) (рис. 6.1)

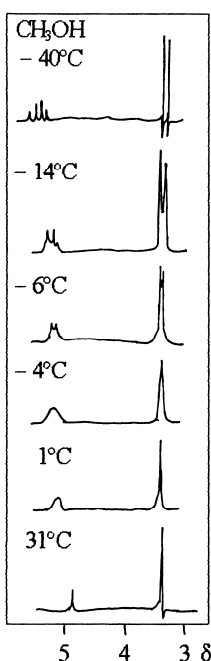


Рис. 6.1 – Спектри ^1H -ЯМР метанолу при різних температурах

При $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, коли $t_{\text{ж}} \gg t_{\text{кр}}$, спостерігаються два мультиплети, а константа спін-спінової взаємодії при зміні температури залишається постійною та дорівнює $J_0 = 5,2\text{ Гц}$.

При $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$ і $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$, коли $t_{\text{ж}} > t_{\text{кр}}$, смуги звужуються і зближуються, а самі величини J зменшуються, підкоряючись рівнянню:

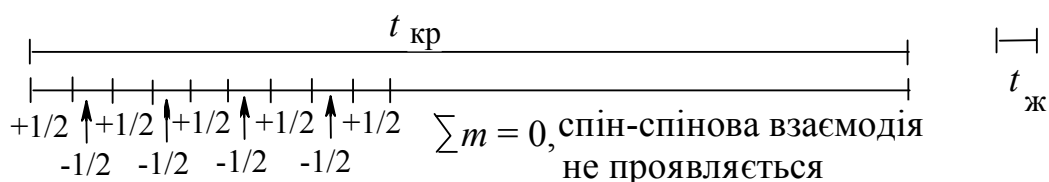
$$\frac{J}{J_0} = \sqrt{1 - \frac{1}{2\pi^2 t_{\text{ж}}^2 J_0^2}}$$

При $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, коли $t_{\text{ж}} = t_{\text{кр}}$, мультиплети зливаються в один широкий сигнал, а сам параметр $t_{\text{ж}}$ при цьому визначається рівнянням:

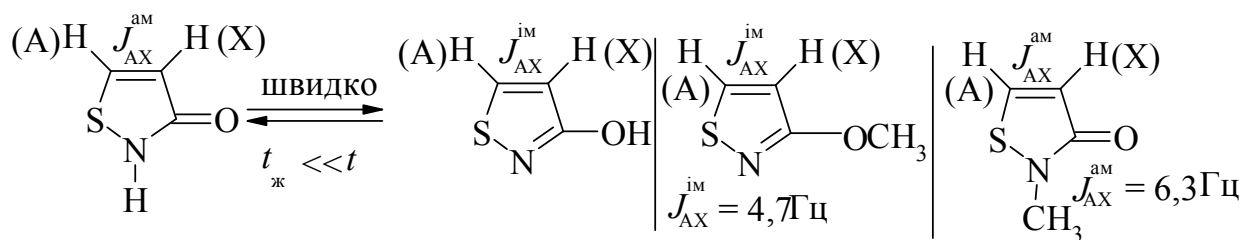
$$t_{\text{ж}} = t_{\text{кр}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\pi \cdot J_0}$$

Підставляючи в це рівняння значення $J_0 = 5,2\text{ Гц}$, знаходимо $t_{\text{ж}} = 0,0433\text{ с}$. Тоді константа швидкості обміну протонів у метиловому спирті при цій температурі буде дорівнювати $k = \frac{1}{t_{\text{ж}}} = 23,1\text{ с}^{-1}$. При підвищенні температури сигнали звужуються і при $31\text{ }^{\circ}\text{C}$ перетворюються на вузькі синглети, очевидно, як і в попередньому випадку, завдяки співвідношенню $t_{\text{ж}} \ll t_{\text{кр}}$. При цьому спін-спінова взаємодія цілком пригнічується і спостерігаються вузькі синглети, оскільки за час життя дія спінів усереднюється, тобто нівелюється:

Отже, швидкий хімічний обмін цілком нівелює спін-спінову взаємодію магнітних ядер через електрони зв'язку.



За допомогою ПМР можна досліджувати таутомерну рівновагу, наприклад, для ацетилацетону (див. Додаток). Інший приклад:



$$J_{\text{AX(СП)}} = 5,1\text{ Гц}$$

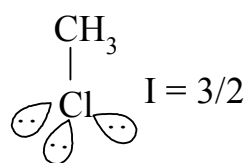
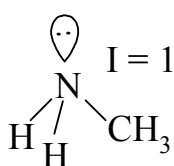
$$J_{\text{AX(СП)}} = p_{\text{am}} J_{\text{AX}}^{\text{am}} + p_{\text{im}} J_{\text{AX}}^{\text{im}} = p_{\text{am}} J_{\text{AX}}^{\text{am}} + (1 - p_{\text{am}}) J_{\text{AX}}^{\text{im}}$$

Підставляючи відповідні значення J , знаходимо:

$$5,1 = 6,3p_{\text{ам}} + 4,7(1 - p_{\text{ам}}) ; p_{\text{ам}} = 0,25 ; p_{\text{ім}} = 0,75 ; K = \frac{p_{\text{ім}}}{p_{\text{ам}}} = 3.$$

6.6 Квадрупольна релаксація

Електричний квадрупольний момент μ^e , з одного боку, дуже сильно взаємодіє із зовнішнім електричним полем ґраток, а з іншого, орієнтований уздовж напрямку лінії зміни напруженості (градієнта) неоднорідного електричного поля на квадрупольному ядрі, що виникає в молекулах з несиметричною будовою навколо квадрупольного ядра, такою, як у метиламіні CH_3NH_2 чи хлористому метилі CH_3Cl :



Це призводить до швидкої квадрупольної релаксації (обмін енергії між квадрупольними ядрами і ґратками), яка, у свою чергу, обумовлює, як і у випадку швидкого хімічного обміну, зняття спін-спінової взаємодії між магнітними і квадрупольними ядрами. З цієї причини для метиламіну спостерігається два синглети (для метильної та аміної груп), для хлористого метилу – 1 синглет.

Застосування ПМР

Основні напрямки застосування ПМР:

1. Визначення числа типів протонів, числа протонів кожного типу, числа протонів у сусідніх групах, функціональний аналіз груп, що мають протони, кількісний аналіз сумішей.
2. Визначення структури речовин за спектрами ПМР.
3. Кінетичні дослідження повільних реакцій.
4. Кінетичні і термодинамічні дослідження швидких перегрупувань і реакцій швидкого хімічного обміну.

Лекція 7. Мас-спектрометрія

7.1 Вступ

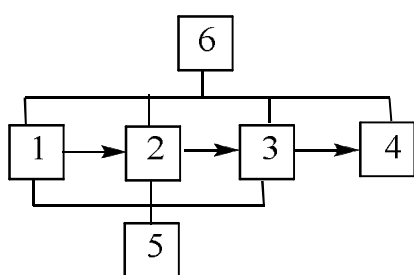
Мас-спектрометрія, у порівнянні з такими розповсюдженими фізичними методами, як оптична спектроскопія, ядерний магнітний резонанс, рентгеноструктурний аналіз, відрізняється, поряд з великою інформатив-

ністю, винятково високою чутливістю: для одержання мас-спектра досить мікро- чи навіть нанограмових кількостей речовини. Це ставить мас-спектрометрію в особливе положення серед усіх методів і дає змогу використовувати її при аналізі таких біологічних середовищ, у яких вміст досліджуваних речовин украй малий. Особливістю мас-спектрометрії є і те, що вона може поєднуватися з різними видами хроматографії, що значно розширює її можливості.

Використання мас-спектрометрії в якості детектора в хроматографії призвело до створення хромато-мас-спектрометра. Застосування приладів подібного типу дає змогу вивчати відносно складні суміші без попереднього поділу компонентів, що особливо важливо при вивченні речовин, які містяться у біологічних середовищах.

7.2 Сутність методу

У методі мас-спектрометрії речовина піддається іонізації. Іони, що утворюються, розділяються на окремі пучки залежно від їхньої маси, а потім визначається інтенсивність кожного пучка. Мас-спектрометр загалом складається з таких блоків:



- 1– блок введення речовини у прилад;
- 2– іонізаційна камера;
- 3– блок поділу іонів за масою;
- 4– блок реєстрації інтенсивності іонів (детектор);
- 5– вакуумуючий пристрій;
- 6– електронна управляюча та живляча апаратура.

Рис. 7.1 – Блок-схема мас-спектрометра

7.3 Введення речовини у спектрометр

Вибір системи введення зразка визначається летючістю речовини. Речовини, що леткі при нормальній температурі і тиску 10^{-2} мм рт. ст., вводяться в іонне джерело попередньо вакуумованого приладу через капіляр і молекулярну діафрагму, що забезпечує молекулярне натікання речовини. При цих умовах у джерелі зберігається вакуум порядку 10^{-5} мм рт. ст. і концентрація зразка у приладі залишається постійною тривалий час, що дуже важливо для запису стабільного спектра.

Речовини, що мають летючість пари при тиску 10^{-2} мм рт. ст. і температурі $100\text{--}200$ °С, попередньо вводяться у резервуар (балон напуску), що може бути нагрітий до 300 °С. Пари речовини подаються у прилад через діафрагму, як і у випадку легколетючих речовин. Уся система від балона до джерела підігрівається, щоб запобігти адсорбції речовини на стінках. Крім того, щоб зменшити можливість термічного

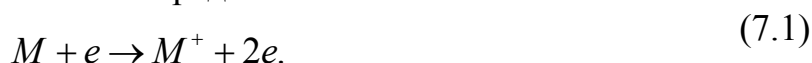
розпаду речовини і виключити каталіз на металевих стінках, систему виготовляють зі скла.

Речовини нелеткі вводять у джерело у твердому стані. Випар відбувається безпосередньо в джерелі, куди вводять капіляр з речовиною. Метод зручний у роботі, а для аналізу досить мікрограмових кількостей речовини.

7.4 Іонізація молекул зразка

Метод електронного удару

Це найбільш поширений метод. Він базується на іонізації речовини, що перебуває у газовій фазі, внаслідок її взаємодії з електронами із енергією, дещо більшою за енергію першого потенціалу іонізації речовини. Внаслідок цього відбувається відрив електрона від молекули та утворюються катіон-радикали:



Енергетичний баланс:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1 + \Delta\varepsilon, \quad (7.2)$$

де ε_0 – енергія збуджуючого електрона,
 ε_1 – енергія розсіяного електрона
 $\Delta\varepsilon$ – втрата енергії:

$$\Delta\varepsilon = III + \varepsilon_2 + \varepsilon^+, \quad (7.3)$$

де III – потенціал іонізації, тобто енергія, яка необхідна для віддалення електрона із зайнятої ним орбіталі на нескінченно велику відстань від молекули. Мінімальна енергія, яку повинен мати електрон, щоб викликати іонізацію, повинна визначатись рівністю $\Delta\varepsilon_{\min} = III$. Для більшості органічних сполук III = 7–13 еВ. Інтенсивність іонного пучка (вихід іонів) залежить від ε :

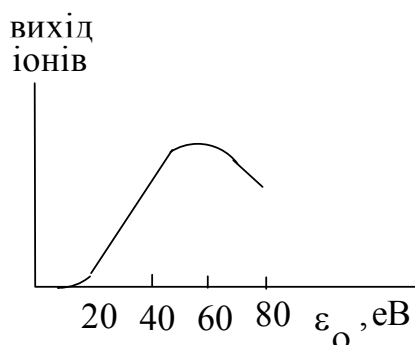


Рис. 7.2 – Вихід іонів залежно від енергії збуджуючих електронів

Заворот кривої на початку (навколо III) визначається неоднорідністю електронів за енергією, максимум при 50–60 еВ, обумовлений зниженням зіткнення швидкого електрона (росте його енергія і швидкість) з молекулою.

Стабільний іон спостерігається при $\varepsilon_0 = 30\text{--}60$ еВ, але при цьому M^+ , що утворюється, має надлишок внутрішньої енергії, що призводить до його нестійкості і розпаду на дочірні (фрагментарні чи осколкові) іони:

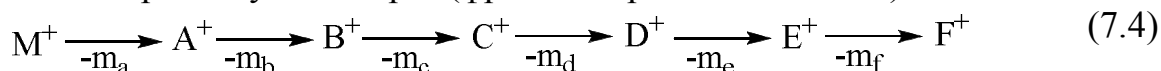
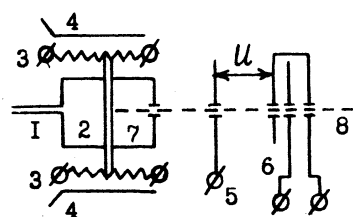


Схема пристрою іонізаційної камери при електронному ударі представлена на рис.7.3:

1 – система напуску (капіляр з молекулярною діафрагмою;



2 – іонізаційна камера;

3 – катод і анод;

4 – фокусуючий магніт;

5 – витягуючий електрод;

6 – електрод, який прискорює, і система лінз, що фокусують іони в пучок;

7 – електронний пучок;

8 – пучок іонів;

U – потенціал, що прискорює іони

Рис. 7.3 – Схема пристрою іонізаційної камери

Недолік методу: утворюється багато фрагментарних іонів, унаслідок чого при збільшенні молекулярної маси інтенсивність пучка молекулярних іонів істотно знижується, а для деяких класів сполук, наприклад, третинних спиртів і особливо природних високомолекулярних сполук, пік M^+ зовсім зникає.

Принципово можливий також процес захоплення електрона молекулою з утворенням аніон-радикала:



Оскільки за однакових умов кількість аніонів, що утворилися, на 2–3 порядки менше катіонів, нині мас-спектрометрія негативних іонів як метод дослідження органічних сполук практично не розвинена на відміну від методу, що використовує позитивні іони.

Метод фотоіонізації

Молекули іонізують інтенсивним короткохвильовим випромінюванням. Наприклад, гелієві розрядні лампи дають випромінювання $\varepsilon_0 = 21,21$ еВ. Цим методом можна іонізувати практично усі органічні молекули.

Використання джерел з неперервними спектрами і монохроматорів дає змогу плавно змінювати довжину хвилі фотонів, унаслідок чого фотоіонізація успішно застосовується для визначення ПІ з точністю до 0,05–0,01 еВ. Мас-спектр при фотоіонізації має ті ж особливості, що і при електронному ударі: багато фрагментарних і мало молекулярних іонів. Тому і цей метод мало придатний для вивчення природних сполук.

**Метод іонізації
на нагрітій поверхні**

Пари речовини направляються на розігріту до високої температури поверхню. Цей метод також малоприматний для вивчення природних сполук і продуктів метаболізму.

**Метод хімічної
іонізації**

Іонізація відбувається при зіткненні досліджуваних молекул з пучком іонів, утворених методом електронного удару з газу-реагенту (чи газу-носія) при тиску ~ 1 мм рт. ст. Як газ-реагент використовують різні речовини, що при цьому тиску існують у газовому стані. Цей метод іонізації дуже вдалий у випадку хромато-мас-спектрометрії, де роль реагенту відіграє газ-носіє (особливо He чи H_2). При дії електронного удару з газів-реагентів утворюються такі іонізуючі іони і продукти хімічної іонізації:

Газ-реагент	Іонізуючий іон	Продукт іонізації	Іонізація
He	He^+	M^+ - молекулярний іон	$He^+ + M \rightarrow He + M^+$
H_2	H_3^+	MH^+	$H_3^+ + M \rightarrow H_2 + MH^+$
H_2O	H_3O^+	MH^+ , MH_3O^+	квазі-молекулярні іони $CH_4 + e \rightarrow CH_4^+ + 2e$ $CH_4 + CH_4^+ \rightarrow CH_5^+ + CH_3$ $CH_5^+ + M \rightarrow MH + CH_4$
CH_4	CH_5^+ , $C_2H_5^+$	MH^+	
$(CH_3)_3CH$	$C_4H_9^+$	MH^+	
NH_3	NH_4^+ , $(NH_3)_2H^+$	MH^+ , NH_4M^+	
$(CH_3)_4Si$	$(CH_3)_3Si^+$	$(CH_3)_3SiM^+$	

Молекули речовини вводяться кількістю $\approx 0,6$ % від кількості іонізуючого газу, що практично виключає іонізацію електронним ударом, а також зіткнення іонів між собою.

У разі застосування He (Ne, N_2 , CO) утворюються сильно збуджені M^+ , унаслідок чого спектр мало відрізняється від спектра, в якому іонізація відбувається методом електронного удару. При застосуванні цих газ-реагентів метод малоприматний для аналізу природних сполук.

У випадку метану, ізобутану, H_2 утворюється квазімолекулярний іон MH^+ . У випадку ТМС і амінів – квазімолекулярний іон як продукт приєднання M до іонізуючого газу. Квазімолекулярні іони володіють малою внутрішньою енергією, унаслідок чого дають мало фрагментів, і у спектрі завжди спостерігаються піки квазімолекулярних іонів, причому вони інтенсивні. Тому застосування цих газів-реагентів дуже ефективно при вивченні речовин у живих організмах.

Цікавою особливістю хімічної іонізації є вибіркова взаємодія деяких газів-реагентів з певними класами реагентів, що відкриває великі можливості як при аналізі сумішей природних сполук, так і для встановлення будови окремих продуктів метаболізму.

Польова іонізація

Іонізація здійснюється при рухові молекули M в електричному полі високої напруги з градієнтом потенціалу $dV/dx = 10^7$ В/см на відстані $\approx 0,1$ нм від анода. В якості анода використовується точковий електрод (вістря чи тонкий дріт). Чим вища кривизна поверхні, тим вищий градієнт потенціалу. Іонізація здійснюється шляхом тунельного квантового переходу електрона з молекули на анод. Внутрішня енергія M^+ , що при цьому утворюється, набагато менша, ніж при іонізації електронним ударом. Тому цим методом вдається спостерігати інтенсивні піки молекулярних іонів, які відсутні у спектрах електронного удару.

Десорбція сильним електричним полем

Метод десорбції сильним електричним полем застосовується для термічно нестабільних сполук і є модифікацією методу польової іонізації. Речовина наноситься на анод шляхом занурення останнього в розчин речовини. Молекули твердої речовини, адсорбованої на сильно розвинутій поверхні анода, іонізуються сильним електричним полем з наступною десорбцією іонів, що утворилися. Тут відповідає необхідність у нагріванні зразка для його випару. Усе це дуже важливо для аналізу продуктів метаболізму.

Сучасні мас-спектрометри обладнані комбінованими джерелами іонів, що дають можливість застосовувати усі методи іонізації залежно від поставленого завдання.

7.5 Поділ іонів за масами

Спектрометри з низькою точністю

Найбільш розповсюдженим способом розподілу іонів за масами є використання секторного постійного (однорідного) магнітного поля, у якому відбувається не тільки поділ іонів за різними масами, а й фокусування іонного пучка (рис. 7.4):

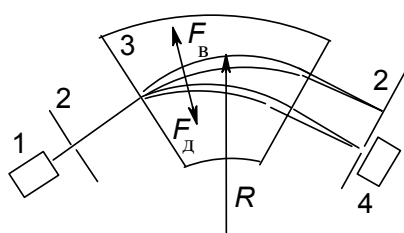


Рис. 7.4 – Схема магнітного мас-аналізатора

Кінетична енергія іонів:

$$T = U \cdot e = \frac{mv^2}{2}, \quad (7.6)$$

де U – прискорюючий потенціал, e – заряд іона, m – його маса, v – його швидкість руху.

При потраплянні іона в магнітне поле між двома наконечниками постійного магніту на нього діють дві протилежні за напрямком, але рівні за величиною відцентрова $F_{\text{в}}$ і доцентрова $F_{\text{д}}$ сили, що визначаються рівнянням:

$$F_{\text{в}} = F_{\text{д}} = \frac{mv^2}{R} = eHv. \quad (7.7)$$

Звідси:

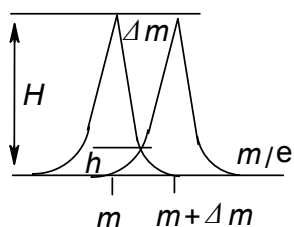
$$R = \frac{mv}{He}. \quad (7.8)$$

Виключаючи швидкість із рівнянь (7.6) і (7.8), отримуємо:

$$R = \sqrt{\frac{2U}{H^2} \cdot \frac{m}{e}}. \quad (7.9)$$

Щоб реєструвати на колекторі іони з різним відношенням m/e , необхідно змінювати або U , або H . Більш розповсюдженим є метод сканування спектра зміною напруженості магнітного поля.

Два іони розрізняються, якщо $h = 0,1$ Н, тобто якщо провал між піками не перевищує 10 % від інтенсивності піків, показаних на рис. 7.5:



Розрізнявальна здатність спектрометра:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \quad (7.10)$$

Рис. 7.5 – Іони, що розрізняються спектрометром

Розрізнявальна здатність залежить від багатьох факторів: іонно-оптичних властивостей джерела і магніту, ширини щілин джерела і детектора (приймача іонів), режиму роботи приладу. Звичайні значення R на сучасних приладах з магнітним фокусуванням ~ 1000 , в окремих моделях до 10 000. Фактично розрізняються іони, маси яких відрізняються на 1.

**Мас-спектрометри
високої розрізнявальної
здатності**

Високої розрізнявальної здатності приладу лише за допомогою магнітного фокусування досягти неможливо, тому що іони

в пучку мають широкий розкид кінетичної енергії. Щоб підвищити розрізнявальну здатність приладу, застосовують подвійне фокусування: електростатичне (добір іонів за енергією) і магнітне (добір іонів за масою) (рис. 7.6):

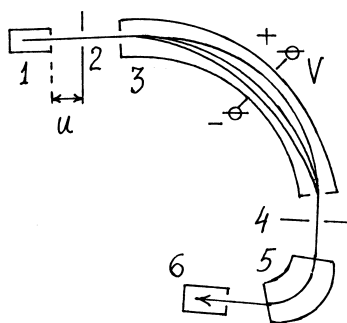


Рис. 7.6 – Блок-схема мас-спектрометра з подвійним фокусуванням
 1 – джерело іонів, 2 – вихідна щілина прискорюючого електрода,
 3 – електричний аналізатор, тобто аналізатор енергії,
 що складається з розрізаної уздовж зігнутої труби
 (перпендикулярно радіусу вигину труби),
 до верхньої половини якої підведено позитивний потенціал V ,
 до нижнього – негативний, 4 – щілина коліматора,
 5 – наконечники секторного фокусуємого магніту магнітного аналізатора,
 6 – лічильник іонів

Принцип дії електричного аналізатора:

$$F_y = F_H = \frac{mv^2}{R} = eV \quad (7.11)$$

Звідси випливає:

$$R = \frac{2U}{V}. \quad (7.12)$$

На щілині 4 фокусуються іони однакової енергії, завдяки чому іони більш чітко розділяються в магнітному аналізаторі. Електричний аналізатор дає змогу збільшити R до 1 000 000. При $M = 200 \Delta m = 0,0002$, при $M = 2000 \Delta m = 0,002$.

Існують й інші принципи розділення іонів за масами, наприклад, циклотронний резонанс.

Час пролітні мас-спектрометри

У мас-спектрометрах цього типу між щілиною джерела іонів і щілиною їхнього приймача немає ні магнітного, ні електричного полів. Виходячи з рівняння (7.6) видно, що чим більша маса іона, тим менша швидкість його руху і тим пізніше він досягне приймача. Отже, якщо інтенсивність іонів виміряти залежно від часу їх прольоту, одержують мас-спектр, що схожий на звичайний.

Квадрупольні мас-спектрометри

У хромато-мас-спектрометрах успішно застосовуються квадрупольні пристрої. Аналізатором у них є квадрупольний конденсатор, що складається з чотирьох паралельно розташованих електродів, до яких попарно прикладено електричну напругу, яка підкоряється рівнянню:

$$E = U + V \cos 2\pi vt, \quad (7.13)$$

де v – частота високочастотного коливання, U – постійна напруга, $V \cos 2\pi vt$ – змінна напруга.

Позитивні іони направляються із джерела по осі Z паралельно поздовжнім осям електродів. При певних значеннях U , V і v через аналізатор по траєкторії, що мало відрізняється від осі Z , пройдуть лише іони відповідної маси. При зміні одного з параметрів аналізатора v , U і V через нього пройдуть іони іншої маси, що дає змогу реєструвати мас-спектр. У більшості випадків для сканування спектра змінюють U і V , зберігаючи без зміни їхнє співвідношення.

Квадрупольний мас-спектрометр має $R \sim 1000$, малі розміри і працює при більшому тиску, ніж інші типи мас-спектрометрів. Це дає змогу успішно використовувати його в поєднанні з хроматографом, тому що потрібно менш ретельне видалення газу-носія на сепараторі.

7.6 Детектування іонів

Фотографічна реєстрація

У мас-спектрографах реєстрація ведеться на фотопластинці, яку поміщено у фокальній площині приладу. Після експозиції пластинку проявляють звичайним способом і одержують мас-спектр, що складається з набору ліній. Метод використовується тільки в приладах з високою розрізнявальною здатністю.

Недолік методу – тривалість експонування, проявлення і вимір щільності ліній. Однак цей метод забезпечує велику точність виміру мас.

Електрична реєстрація

Найбільшу поширеність одержав електронний помножувач, що працює на принципі каскадного вибивання вторинних електронів. При цьому запис ведуть на багатошлейфовому осцилографі чи бланку.

7.7 Способи обчислення інтенсивності піків у мас-спектрах і подачі спектральних даних

Застосовується два способи обчислення інтенсивності піків (I) у мас-спектрах:

- інтенсивності піків виражаються у відсотках стосовно найбільш інтенсивного піка, інтенсивність якого приймають за 100:

$$I_{\text{відн.}} = \left(\frac{I}{I_{\text{max}}} \right) \cdot 100\%,$$

• у відсотках до сумарного струму:

$$I_{\text{відн.}} = \left(\frac{I}{\sum I_n} \right) \cdot 100\%.$$

Найбільш розповсюджений – перший спосіб реєстрації. Представляються спектри у вигляді таблиць або графіків. Приклад спектра у вигляді графіка наведено на рис. 7.8.

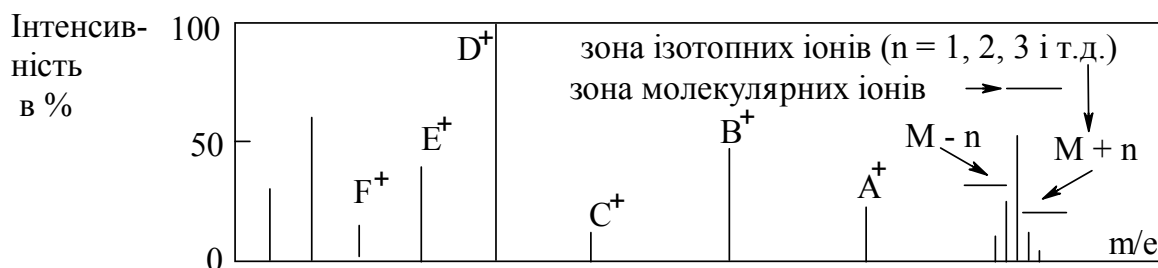


Рис. 7.8 – Схема мас-спектра з фрагментарними, молекулярними та ізотопними піками

При цьому, як правило, при розшифруванні спектрів відкидаються піки осколкових іонів з інтенсивністю, меншою від 1 % (іноді 3 %), як маловажні.

7.8 Типи іонів, що спостерігаються у спектрі

Групи молекулярних іонів (катіони-радикали)

M^+ – молекулярні іони;
 $M + 1$ } ізотопні іони, обумовлені
 $M + 2$ } своїм існуванням наявністю
 ізотопів елементів
 $(^1\text{H}, ^2\text{D}$ для Гідрогену,
 $^{12}_6\text{C}$ та $^{13}_6\text{C}$ для Карбону).

Кількість молекулярних піків може зростати, якщо молекула містить кілька атомів Хлору ($^{35}_{17}\text{Cl} : ^{37}_{17}\text{Cl} = 3:1$) чи Вр ($^{79}_{35}\text{Br} : ^{81}_{35}\text{Br} = 100 : 98 = 1 : 1$). Для визначення інтенсивностей піків використовують члени біноміального розкладання $(a + b)^n$ (n – число атомів).

$$(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$$

$$(a + b)^3 = a^3 + 3a^2b + 3ab^2 + b^3.$$

Для дихлоропохідних (де $a = 3, b = 1$) співвідношення інтенсивностей піків:

$$I_M : I_{M+2} : I_{M+4} = 9:6:1.$$

Для дибромопохідних ($a = b = 1$):

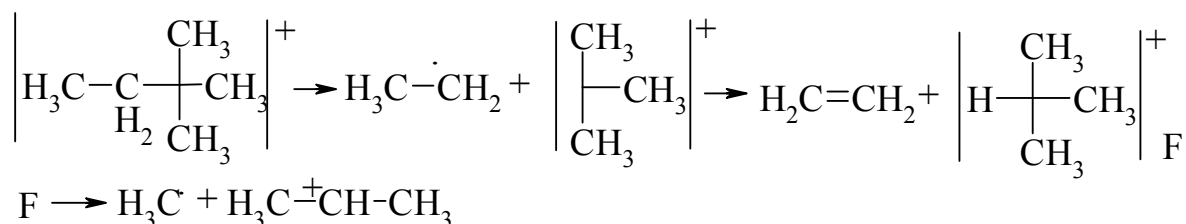
$$I_M : I_{M+2} : I_{M+4} = 1:2:1.$$

У такий спосіб для дибромпохідних буде спостерігатися чотири молекулярних піки (M, M+1, M+2, M+4), для трибромпохідних – п'ять (M, M+1, M+2, M+4, M+6).

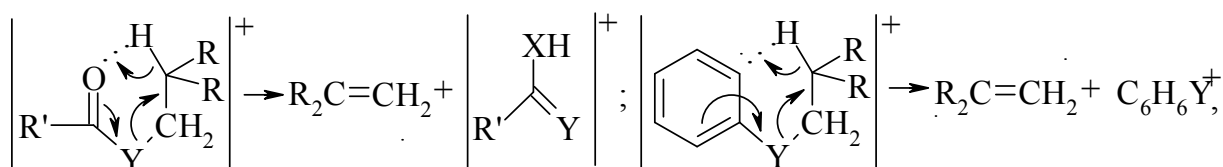
7.9 Дочірні іони

1. Фрагментарні іони: (A⁺, B⁺, C⁺, D⁺ і т.д.).
2. Перегрупувальні іони:

а) міграція атомів Гідрогену:



б) скелетні перегрупування. Перегрупування Мак–Лаферті:



де X = O, S, NRⁿ і Y = O, S, NRⁿ, CH₂.

3. Метастабільні іони.

Молекулярні (M⁺), фрагментарні і перегрупувальні іони утворюються ще в джерелі випромінювання. Однак, якщо вони потрапляють у безпольові області між вихідною щілиною електрода, що прискорює, і електричним аналізатором, а також між останнім і магнітним аналізаторами (див. рис. 7, блок-схему приладу в розділі 7.5.2), то розпадаються за рівнянням:

$$m_1 \rightarrow m_2 + m^0, \quad (7.14)$$

де m^0 – маса незарядженої частки.

Тоді у спектрі з'являються піки так званих метастабільних іонів. Їхньою характерною рисою є те, що вони спостерігаються не на місці маси m_2 , а мають ілюзорну масу m^* (часто нецілочислову), яка визначається рівнянням:

$$m^* = \frac{m_2^2}{m_1} \quad (7.15)$$

Якщо іон розпадається в магнітному полі, то його маса, що спостерігається, змінюється від m^* до m_1 залежно від того, чи розпадається він на початку траєкторії руху в магнітному полі, чи наприкінці. У цьому випадку пік розмазується по усьому спектрі, а у спектрі такий іон фактично не спостерігається. Метастабільний розпад і метастабільні іони дають змогу

визначити послідовність розпаду, тобто легко встановлюється, з яких іонів утворюються іони з масою m_2 . Метастабільні піки у спектрі спостерігаються у вигляді широких і часто нецілочислових піків.

Лекція 8. Застосування мас-спектрометрії

Завдання, які розв'язує мас-спектрометрія:

- Визначення молекулярної маси речовини і встановлення її молекулярної формули.
- Встановлення будови речовини за фрагментарними іонами.
- Аналіз складних сумішей.

8.1 Визначення молекулярної формули речовини

Визначення на спектрометрії з високою розрізнявальною здатністю

Для суміші CO ($M = 27,9949$), N₂ ($M = 28,0062$) і C₂H₄ ($M = 28,0312$) у спектрі низької розрізнявальної здатності спостерігається один пік ($m/e = 28$), у спектрі високої розрізнявальної здатності – 3 піки (тому що $\Delta m \sim 0,0002$). При такій високій точності виміру молекулярна маса речовини є його індивідуальною характеристикою і дає змогу однозначно визначити його якісний і кількісний склад, тобто його молекулярну формулу.

Наприклад, зареєстровано іон з масою 100,1253. Щоб визначити молекулярну формулу речовини, необхідно знати точні атомні маси елементів, що входять у його сполуку: для ¹H $A = 1,0078$; для ¹²C $A = 12,0000$; для ¹⁴N $A = 14,0031$ і для ¹⁶O $A = 15,9949$. Далі ЕОМ за допомогою нескладної програми перебирає усілякі формули і розраховує їхню точну молекулярну масу:

C₃H₆N₃O – 100,0511
C₄H₈N₂O – 100,0637
C₅H₁₀NO – 100,0762
C₅H₁₄N – 100,1126
C₇H₁₆ – 100,1251

Комп'ютер відшукує ту формулу, яка за масою найменше від усіх відрізняється від експериментального значення. У цьому випадку молекулярній масі 100,1253 відповідає формула C₇H₁₆, причому розходження між порівнюваними масами зрівнюється з точністю приладу.

Визначення за спектром з низькою розрізнявальною здатністю

Визначення проводять за інтенсивністю ізотопних піків у кілька етапів:

1. Визначення молекулярного піка і масового числа M .

Наприклад, методом електронного удару отримано такі дані:

m/e	I, %	пік	Звичайно, найбільш інтенсивний останній пік приймають за молекулярний з масою M, однак тут особливий випадок, коли таких піків два. Щоб визначити, який з них молекулярний, замість іонізації електронним ударом застосували іонізацію електричним полем.
91	100	M - 1	
92	68	M	
93	4,9	M + 1	
94	0,2	M + 2	

У цьому випадку розпад молекулярного іона на фрагменти істотно менший і найбільш інтенсивним виявився пік з $m/e = 92$. Саме його і приймають за молекулярний іон. Оскільки вміст найбільш легких ізоотопів елементів прийнято за 100 %, то й інтенсивність молекулярного іона M треба прийняти за 100 %, а інтенсивність його ізоотопних піків M+1 і M+2 слід перерахувати відповідно до пропорцій:

m/e іон	I, %	68 - 100 %	68 - 100 %
92 M	100	4,9 - x	0,2 - y
93 M+1	7,23		
94 M+2	0,29	$x = (4,9/68)100 = 7,23$	$y = (0,2/68)100 = 0,29$

2. Азотне правило.

Якщо молекулярна маса молекулярного іона парна, то число атомів азоту у молекулі парне (0, 2, 4, 6 і т.д.). Якщо молекулярна маса непарна, то число атомів азоту непарне (1, 3 і т.д.).

3. Аналіз піка M + 2.

Необхідно звернути увагу, що найбільш легкий ізоотоп A елемента, вміст якого прийнято за 100 %, входить у молекулярний іон M, вміст якого також прийнято за 100 %, ізоотоп з атомною масою A + 1 входить вже в ізоотопний молекулярний пік M+1, а ізоотоп з атомною масою A+2 – у пік M+2 (див. табл. 3.1 у Додатку). Високий вміст ізоотопів Сульфуру, Хлору і Броду можна визначити за інтенсивністю піка M+2. Якщо інтенсивність піка M+2 близька до 4,4 %, тоді є Сульфур, якщо ~ 32,5 % – Хлор, якщо ~ 98 % – Бром. Атомну масу визначених елементів треба відняти від молекулярної, а вміст ізоотопів A+1 (у Сульфура є $^{33}\text{S}_{16}$, у Хлору і Броду таких ізоотопів немає) треба відняти з інтенсивності піка M+1. Вміст ізотопу A+2 треба відняти від інтенсивності піка M+2. Після цього для визначення молекулярної формули слід скористатися табл. 3.2 у Додатку.

4. Визначення молекулярної формули за таблицею Бейнона.

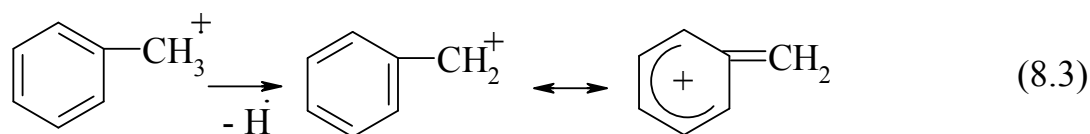
У табл. 3.2 (таблиця Бейнона) Додатку представлено молекулярні маси M деяких органічних речовин і співвідношення інтенсивностей піків M+1 і M+2, розрахованих за рівняннями:

$$I_{M+1} \% = \frac{I_{M+1}}{I_M} 100 = 1.1n_c + 0.36n_N \quad (8.1)$$

$$I_{M+2} \% = \frac{I_{M+2}}{I_M} 100 = \frac{(1.1n_c)^2}{200} + 0.28n_o \quad (8.2)$$

З даних для іона $M = 92$ видно, що число атомів азоту в ньому парне і він не містить S, Cl чи Br, а з таблиці Бейнона випливає, що цей іон має

формулу C_7H_8 , яка відповідає толуолу. Катіон-радикал толуолу M^+ зазнає перегрупування в більш стабільний катіон за схемою:



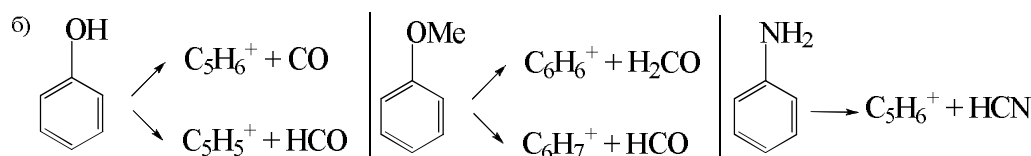
8.2 Установлення структури речовини за мас-спектром низької розрізняльної здатності

Для розв'язання цієї задачі необхідно знати основні шляхи фрагментації основних класів органічних сполук, які наведено в табл. 8.1.

Таблиця 8.1 – Шляхи фрагментації органічних сполук за класами

Клас сполук	$I(M)$	Основні напрямки фрагментації
Алкани	ПОМ ^{а)}	У нормальних алканах $(M - CH_3)^+$, у розгалужених – переважно за місцем розгалуження, далі $(A - 14)^+$ (зменшення на CH_2). Піки більш стабільних іонів інтенсивніші
Алкени	СЕР	β -розрив ланцюга, далі – як в алканах
Арени $ArCH_2R^{б)}$	В	Для незаміщених $(M - C_2H_2)^+$, для алкілзаміщених – розрив бічного ланцюга: R^+ та $ArCH_2^+$
Галогенпохідні $RCH_2CH_2X^{в)}$	М	Розрив слабкого зв'язку: $RCH_2CH_2^+$ ($J > Br > Cl > F$); α -розрив: RCH_2^+ та CH_2X^+ ($F > Cl > Br > J$). Перегрупування $R-CH=CH_2^+$ та HX^+ ($F > Cl > Br > J$). Ізотоп-не розщеплення сигналів: $^{79}Br : ^{81}Br = 1:1$, $^{35}Cl : ^{37}Cl = 3:1$
Спирти, тіоспирти RCH_2YH	ДМ	α -розрив: R^+ та $CH_2=YH^+$, розрив $Y-H(M-1)$. Перегрупування: $(M-H_2Y)$, де $Y = O$ та S
Етери $RCH_2-Y-CH_2R'^{г)}$	ПОМ	α -розрив: $(M-R)^+$, $(M-R')^+$, R^+ , R'^+ . Розрив $C-Y$: RCH_2^+ , $R'CH_2^+$, $(M-CH_2R)^+$, $(M-CH_2R')^+$
Естери та амідні $RCH_2-CO-Y^{г)}$ $R'CH_2-CH_2^/$	СЕР	α -розрив: $COYCH_2CH_2R'^+$ та RCH_2^+ , $RCH_2C\equiv Y^+$ та $R'CH_2CH_2^+$. Перегрупування: RCH_2COYH^+ та $R'-CH=CH_2^+$. Перегрупування: $RY-CH_2CH_2R'^+$
Альдегіди $RCH_2CH_2CH_2COH$	СЕР	α -розрив: $(M-H)^+$, $(M-CHO)^+$, CHO^+ . Перегрупування: CH_3COH^+ та $R-CH=CH_2^+$
Кетони $R'C_2CH_2CH_2COR$	СЕР	α -розрив: $(M-R)^+$, $(M-CH_2CH_2CH_2R')^+$, R^+ , $R'CH_2CH_2CH_2^+$. Перегрупування: $CH_3COCH_3^+$ та $R'-CH=CH_2^+$
Кислоти $RCOOH$	ПОМ	α -розрив: R^+ і RCO^+ . Перегрупування: $RH^+ = (M-CO_2)^+$
Аміни RCH_2NH_2 , $(RCH_2)_2NH^{д)}$	М	α -розрив: R^+ та $RC_2-NH=CH_2^+$, для вторинних та третинних амінів переважно відщеплюється великий ланцюг

^{а)} Інтенсивність: ДМ – дуже мала, М – мала, ПОМ – помірна, СЕР – середня, В – висока.



^{б)} Зменшення в ряду $J > Br > Cl > F$.

^{г)} Аналогічні напрямки фрагментації мають місце для тіоаналогів та амідів, де $Y = O, S, NH$ чи NCH_2CH_2R' .

^{д)} Фрагментація: третинні $>$ вторинні $>$ первинні.

У загальному випадку спосіб розв'язання задач зі встановлення будови органічної речовини методами мас-спектрометрії дуже складний, при цьому складність зростає зі збільшенням молекулярної маси сполуки й ускладненням самого мас-спектра. Нині цей метод для розв'язання структурних задач самостійно не використовується, тільки в комплексі з іншими фізичними методами, однак він може дати багато корисної інформації для встановлення будови. В частині III в розділі 3.3 на прикладі задачі 14 пропонується найбільш простий варіант рішення такої задачі за допомогою аналізу масових чисел осколкових іонів і нейтральних фрагментів, що утворюються при розпаді іонів (див. табл. 3.4. та 3.5 у Додатку).

8.3 Хромато-мас-спектрометрія

Цей метод застосовують для аналізу складних сумішей. Блок-схему приладу наведено на рис. 8.1:

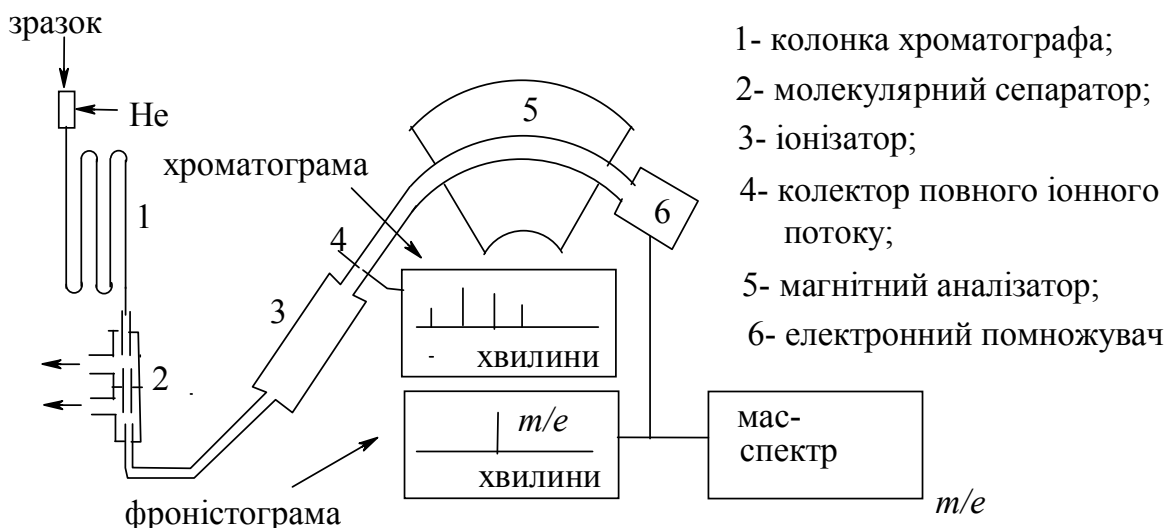


Рис. 8.1 – Блок-схема хромато-мас-спектрометра

Принципово новим і незнайомим у наведеній схемі пристроїв спектрометра (рис. 8.1) є принципи дії сепараторів, що відокремлюють гази-носії від парів досліджуваних зразків. Застосовується декілька типів сепараторів.

1. Струминний двоступінчастий сепаратор.

Схему пристрою наведено на рис. 8.2:

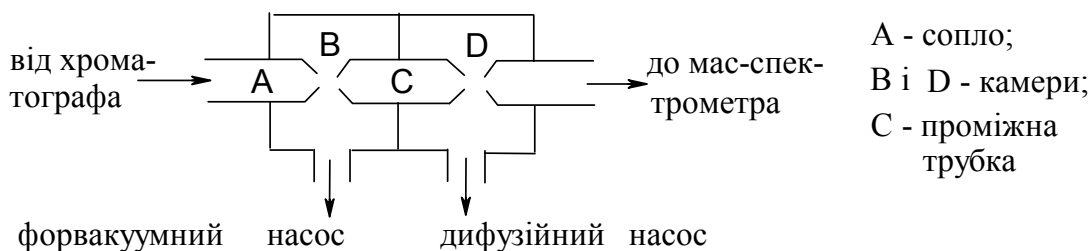


Рис. 8.2 – Схема струминного двоступінчастого сепаратора

Молекули газу-носія, що мають меншу кількість руху в напрямку струменя, ніж молекули зразка, легше змінюють траєкторію, швидше дифундують у різні сторони й відкачуються насосами. Тому суміш у камері В збагачується важким компонентом. Цей же ефект повторюється в камері D, але при більш глибокому вакуумі.

2. Пористий сепаратор.

У пористому сепараторі (рис. 8.3А) через пори легше дифундують маленькі молекули газу-носія:

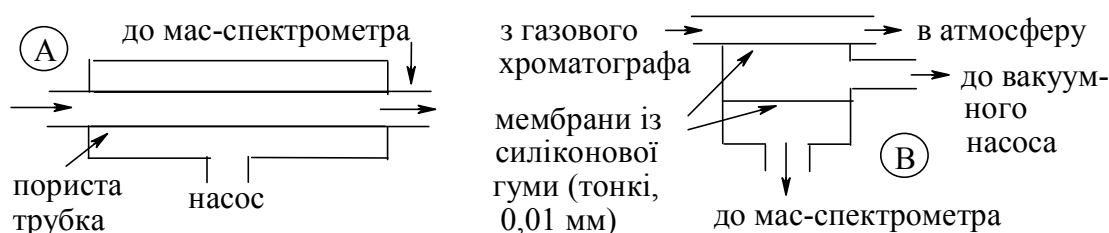


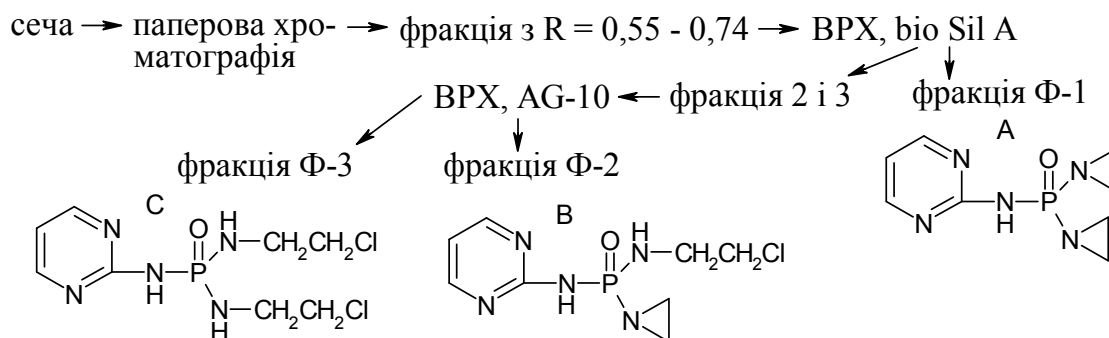
Рис. 8.3 – А – схема пористого сепаратора; В – схема мембранного сепаратора

3. Мембранний сепаратор.

Принцип дії мембранного сепаратора: органічні речовини розчиняються в силіконовій гумі (чи в іншому подібному матеріалі) і дифундують через нього, тоді як газ-носіє (He) не розчиняється (рис. 8.3.В).

8.4 Приклад вивчення метаболізму ліків методами хромато-мас-спектрометрії. Протипухлинний препарат фосфамід

Фосфамід – N-піримідил-2-N¹,N²-діетилентриамід фосфорної кислоти, проявляє високу протипухлинну активність. З метою більш глибокого дослідження механізму дії препарату проведено вивчення його метаболізму в організмі пацюків. Хроматографування на папері сечі піддослідних пацюків, що одержали препарат внутрішньо, у порівнянні із сечею контрольних пацюків, показало поряд із плямою, що відповідає незміненому препарату (фракція Ф-1) за рухливостю ще одну пляму. Газохроматографічне вивчення цих фракцій показало, що вони недостатньо летючі для аналізу. Тому для виділення цих речовин було використано адсорбційний варіант високошвидкісної рідинної хроматографії (ВРХ). Схема виділення продуктів метаболізму і їх біотрансформацій:



Отримані фракції досліджувалися на мас-спектрометрі, але через малу кількість речовин ніякі інші методи не можна було застосувати. У табл. 8.2 наведено мас-спектри трьох фракцій:

Таблиця 8.2 – Дані мас-спектра фракцій продуктів метаболізму фосфаміду

Φ ₁			Φ ₂			Φ ₃		
m/e	I, %		m/e	I, %		m/e	I, %	
						301	2	M+4
						299	15	M+2 2Cl
						297	21	M
						264	18	
			263	5	M+2	263	12	
			262	1,3	M+1 1Cl	262	56	M – Cl
			261	15	M	261	16	
						250	28	
			227	5		248	88	M – CH ₂ Cl
226	1,4	M+1 8,8 ^{a)}	226	48	M – Cl	226	16	262 – HCl
225	16	M 100 ^{b)}	225	25	M – HCl	225	8	
210	3		219	9		219	100	248–HNCH ₂
197	6		212	46	M – CH ₂ Cl	186	11	
184	9	M-N(CH ₂) ₂						
183	100		183	100	212– HNCH ₂	183	22	219 – HCl
178	–		178	8		178	10	
176	–		176	26	c)	176	26	c)
157		183 – C ₂ H ₂	157	16		157	24	
142	6	183 – N(CH ₂) ₂	142	17	183 -N(CH ₂) ₂	142	9	
	14							
96	6		96	10		96	18	
95	4		95	36	d)	95	25	d)
69	3		69	7		69	10	
68	–		68	11		68	4	
45	–	N(CH ₂) ₂	45	10		45	5	
44	–		44	12		44	16	
42	13		42	17	N(CH ₂) ₂	42	3	

a) речовина містить 8 атомів Карбону, b) масі відповідає формула C₈H₁₂N₅PO, c) 219 – HNCH₂CH₂, d) C₄H₅N₃ – 2-амінопіримідин.

З виконаної роботи випливає, що у знятій з відповідної плями на паперовій хроматограмі суміші речовин виявилось три фракції, які виділено методом ВРХ на зазначених вище у схемі поділу сорбентах.

Φ₁ – вихідний фосфамід, M відповідає його молекулярній формулі, M+1 – вмісту 8C, а також характерні для нього фрагментарні іони;

Φ₂ – має M на 36 одиниць більше, ніж Φ₁ і піки M, M+1 і M+2, характерні для речовини з 1 атомом Cl. Отже, Φ₂ утворилося шляхом приєднання HCl. Фрагментація речовини показує, що вона має фрагменти

$-\text{N} \triangleleft$ та $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, тобто при приєднанні HCl розкривається тричленне кільце.

Ф3 має групу молекулярних іонів M , $M+2$, $M+4$, що характерно для речовин, які містять два атоми Cl . **Ф3** важче **Ф1** на 2 HCl , тобто **Ф3** утворюється шляхом приєднання до двох тричленних циклів двох молекул HCl . Усе це підтверджується її фрагментацією. Спектри усіх трьох речовин нижче піків $m/e = 184$ – ідентичні, що ще раз підтверджує їх структуру.

Щоб одержати додаткову інформацію про будову речовин, вони були продейтеровані методом обміну рухливих атомів (у D_2O). На рис. 8.5 показано мас-спектр речовини фракції **Ф3** після його дейтерування:

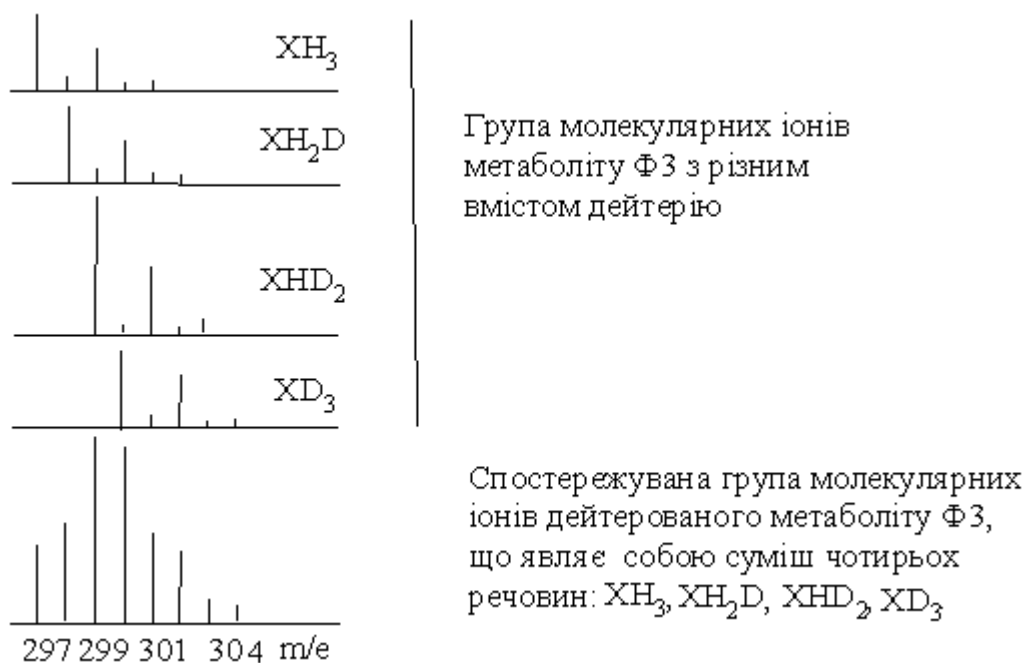


Рис. 8.5 – Мас-спектр речовини фракції **Ф3** після його дейтерування

Наведені дані показують, що **Ф3** має 3 рухливі водні (в амідних NH групах), що здатні до обміну на дейтерій. Тобто реальна дейтерована речовина – суміш чотирьох сполук – XH_3 , XH_2D , XHD_2 , XD_3 . Запропоновані структури було підтверджено зустрічним синтезом.

Задачу розшифрування структури продуктів метаболізму було забезпечено тим, що в результаті трансформації в молекулу вводилися поетапно два атоми Cl , наявність яких дуже легко визначається мас-спектрометрично.

Подальші дослідження показали, що введений через вену фосфамід частково потрапляє у шлунок, де і відбувається послідовне приєднання HCl до етиленімінних кілець. Однак ці дослідження не дали змоги розкрити механізм протипухлинної дії фосфаміду.

Лекція 9. Область оптичних спектрів

Частина електромагнітного спектра, досліджувана за допомогою приладів, що використовують оптичні способи розкладання випромінювання, називається областю оптичних спектрів. Вона займає проміжок між рентгенівським і мікрохвильовим діапазонами, тобто до неї входять УФ-, видима і ІЧ-зони. Використовувані оптичні методи – це розкладання променів за допомогою призми Ньютона чи дифракційних ґраток.

9.1 Спектрометри з традиційним способом реєстрації спектра

Усі спектрометри, призначені для вимірювання оптичних спектрів поглинання, поділяються на дві групи – однопроменеві (рис. 9.1) і двопробеневі (автоматичні) (рис. 9.2).

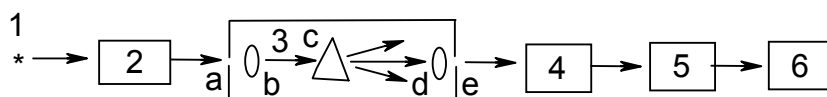


Рис. 9.1 – Блок-схема однопроменевого спектрофотометра для дослідження речовин в оптичній області спектрів:

- 1 – поліхроматичне джерело випромінювання, 2 – кювети зі зразком,
- 3 – монохроматор, де a та e – вхідна і вихідна щілини, b і d – фокусуюча оптика (лінзи),
 c – диспергуючий пристрій (призма чи дифракційні ґратки),
- 4 – приймач випромінювання (фотоелемент), 5 – керуюча і посилююча апаратура,
- 6 – реєструючий пристрій (самописець)

Призначення монохроматора – виділення з поліхроматичного випромінювання монохроматичного променя з однією довжиною хвилі і зміна цієї довжини хвилі шляхом обертання призми чи ґраток навколо власної осі обертання.

Вимір за допомогою такого приладу проводиться двічі:

1 – установлюють довжину хвилі випромінювання і на кюветі порівняння без зразка визначають інтенсивність випромінювання I_0 , що входить у зразок;

2 – установлюють кювету зі зразком і визначають інтенсивність I випромінювання, що пройшло через зразок.

Двопробеневі прилади мають більш складне обладнання і працюють в автоматичному режимі (рис. 9.2).

Принцип дії: випромінювання джерела поділяється на два промені, один з них проходить через кювету зі зразком (вимірювальний промінь), інший через оптичний клин (промінь порівняння). Обидва промені сходяться в одній точці на дзеркальному фігурному диску модулятора 4, що обертається з постійною швидкістю електродвигуном. На диску прорізи чергуються з дзеркальною поверхнею. Коли промінь порівняння проходить

через проріз диска в монохроматор, вимірювальний промінь через той же проріз виходить із приладу. Диск обертається і підставляє дзеркальну поверхню під промені, тоді вимірювальний промінь, віддзеркалюючись, потрапляє у монохроматор, а промінь порівняння відбивається з приладу.

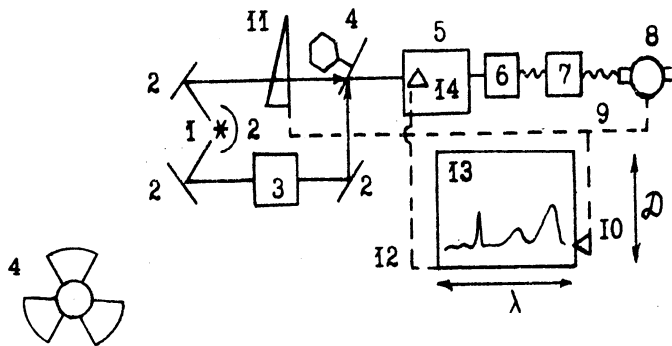


Рис. 9.2 – Блок-схема двопроменевого спектрофотометра:
 1 – джерело випромінювання, 2 – дзеркала, що формують промінь,
 3 – кювети зі зразком, 4 – дзеркало модулятора із двигуном,
 5 – монохроматор, 6 – приймач випромінювання,
 7 – посилювач змінного струму, 8 – балансний двигун,
 9 – механічна передача руху на перо 10 самописця та оптичний клин
 11 (чи діафрагму), 12 – механічна система розгорнення спектра по довжині хвилі,
 що зв'язує рух каретки самописця 13 і призми 14

Отже, модулятор по черзі направляє в монохроматор обидва промені. Якщо вийняти з приладу кювету зі зразком і кювету порівняння (вміщується у промінь порівняння перед оптичним клином), обидва промені мають однакову інтенсивність (I_0), у зв'язку з чим у приймачі випромінювання виникає постійний струм, що не проходить через підсилювач змінного струму. Коли вставляються кювети, інтенсивність променя виміру $I_{\text{вим}}$ зменшується до I відносно променя порівняння внаслідок поглинання випромінювання зразком, у зв'язку з чим у приймачі випромінювання виникає постійно-змінний струм, як показано на схемі (рис. 9.3):

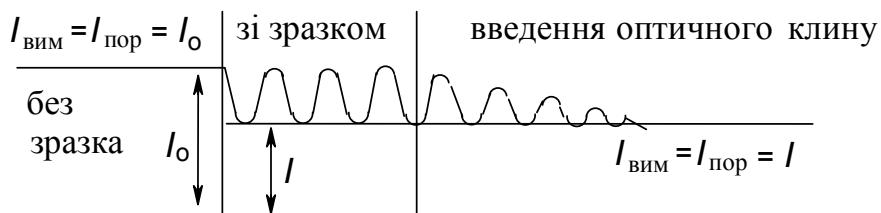


Рис. 9.3 – Принцип дії компенсаційної схеми автоматичного спектрофотометра

Підсилювач змінного струму з постійно-змінного струму виділяє змінну складову й у вигляді змінного струму подає на балансний двигун 8, що працює тільки від змінного струму. Балансовий двигун рухає компенсуючий пристрій (оптичний клин чи діафрагма), зменшуючи інтенсивність променя порівняння доти, поки зовсім не зникне змінна складова

струму, що виникає в приймачі випромінювання δ , і балансний двигун зупиняється. Тоді в дію вступає інша механічна система, що повертає на визначений кут призму 14 і рухає каретку самописця уздовж осі x , тобто змінюючи λ чи ν . При цьому змінюється $I_{\text{вим.}}$, знову виникає змінний струм, спрацьовує балансний двигун і знову призводить систему в рівновагу, рухаючи оптичний клин. Одночасно рухається і перо самописця. Ці два рухи уздовж осей x та y і призводять до появи спектра.

9.2 Діапазони випромінювання в оптичній області

Матеріал оптики, обладнання джерела і приймача випромінювання залежать від діапазону випромінювання, причому можуть застосовуватися різні принципи роботи приладів. Тому зона оптичних спектрів поділяється на діапазони (рис. 9.4):

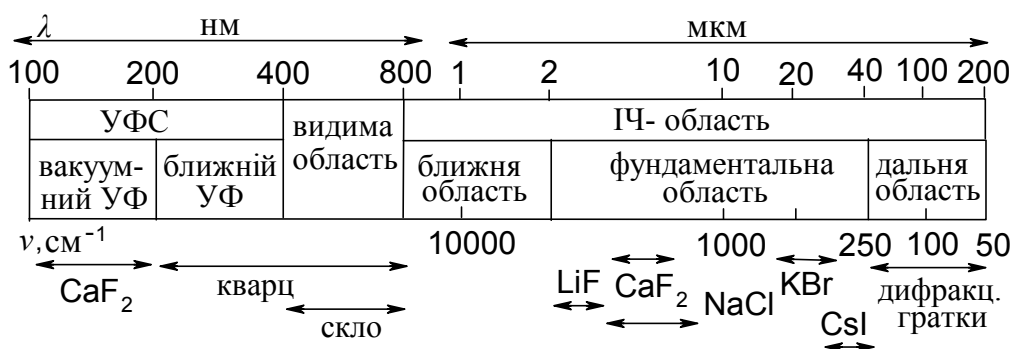


Рис. 9.4 – Діапазони оптичних спектрів

УФ-область від 100 до 200 нм називають вакуумною (область Шумана), тому що у приладі необхідно створити вакуум, щоб кисень повітря, який поглинає в цій області, не заважав вимірам. У ІЧ-області скло і кварц поглинають випромінювання, тому для вимірювань у цій області призми, лінзи і кювети виготовляють з монокристалів солей, які прозорі в цій області.

9.3 Два аспекти взаємодії випромінювання з речовиною

Кванти випромінювання

Кванти випромінювання не можуть поглинатися чи випускатися частково, лише цілком. Тобто енергія кванта повинна дорівнювати різниці енергії двох станів, між якими відбувається перехід:

$$\Delta E_{\text{випр.}} = h\nu_{\text{випр.}}$$

**Закон
Ламберта – Бугера – Бера
для поглинання
випромінювання**

1. Поглинання індивідуальними речовинами.

$$I = I_0^{-kl} \text{ чи } \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = kl.$$

2. Поглинання розчинами речовин.

$$I = I_0^{-klc} \text{ чи } D = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = 0,434klc,$$

де I_0 і I – інтенсивність випромінювання після кювети порівняння і кювети зі зразком відповідно, k – коефіцієнт пропорційності, c – концентрація речовини, l – товщина поглинаючого шару речовини чи її розчину, D – оптична густина. Якщо l і c вимірюються відповідно в см і моль/л, тоді $D = \epsilon lc$, де ϵ – молярний коефіцієнт поглинання (чи коефіцієнт екстинкції).

9.4 Способи зображення спектрів поглинання

На осі x спектра відкладають:

λ , нм – для електронних спектрів;

ν , см^{-1} – (хвильове число) для ГЧ-спектрів.

На осі y відкладають фактор інтенсивності, ним може бути:

$\frac{I}{I_0}$ – пропускання чи частка пропущеного випромінювання;

$\left(\frac{I}{I_0}\right) \cdot 100 = T$ – пропускання в %;

$\frac{(I_0 - I)}{I_0}$ – поглинання, частка поглинутого зразком випромінювання;

$\frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100 = A$, поглинання в %, $A + T = 100$;

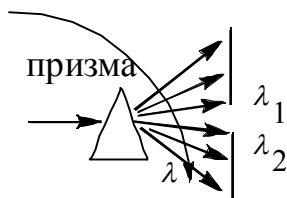
D і ϵ (в основному в електронній спектрометрії).

9.5 Види спотворень спектрів спектрофотометрами з традиційним способом реєстрації спектра

Спектрофотометр вимірює який-небудь параметр, наприклад, D , з деякою помилкою. Тому кожен прилад характеризується точністю і відтворюваністю. Під відтворюваністю розуміють здатність приладу багаторазово повторювати той самий результат, тобто забезпечувати стабільність даних при однакових умовах. Відтворюваність можна охарактери-

зувати відхиленням: $\Delta D = D_i - \bar{D}$, де \bar{D} – середнє арифметичне значення. Добра відтворюваність ще не означає, що прилад має високу точність. Точність визначається рівністю: $\delta D = D_{\text{істин.}} - \bar{D}$.

Помилки в першу чергу обумовлені недосконалістю приладів і хвильовою природою випромінювання. Фізичні розміри вхідної і вихідної щілини монохроматора дуже впливають на вид спектра. Крім фізичної ширини щілини є ще і спектральна її ширина s , причину виникнення якої продемонстровано на рис. 9.5:

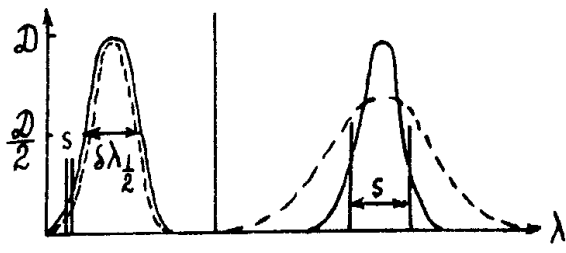


Після призми монохроматичні промені розсіяні в'язлом, тому на фізичних краях щілини довжини хвиль монохроматичного випромінювання різні. Тоді спектральна ширина щілини $s = \lambda_2 - \lambda_1$.

Рис. 9.5 – Схема виникнення спектральної ширини щілини

Спотворення спектра за рахунок спектральної ширини щілини

У приладах прагнуть щілину зробити найбільш вузькою, але вона не може бути нескінченно малою, тому що тоді малим буде співвідношення сигнал/шум (шум – випадковий сигнал, що виникає внаслідок різних перешкод в оптичній і електричній схемах). Тому дотримуються якогось середнього значення, бо при широкій щілині виникають спотворення (рис. 9.6):



Щоб спотворення були мінімальними, між спектральною шириною щілини та напівшириною смуги поглинання повинно зберігатися співвідношення: $\frac{\delta\lambda_{1/2}}{s} > 6$

Рис. 9.6 – Схема виникнення спотворення за рахунок спектральної ширини щілини

Спотворення спектра за рахунок швидкості сканування спектра

Сканування – зміна спектра в часі щодо вихідної щілини. Швидкість сканування $v = \frac{\delta\lambda}{\delta t} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta t}$. Час реєстрації смуги спектра, що має напівширину $\delta\lambda_{1/2}$, визначається фор-

мулою: $t_p = \frac{\delta\lambda_{1/2}}{v}$.

Спотворення смуги виникає унаслідок великої швидкості сканування, коли інерційність приладу не дає йому змоги встигати за зміною спектра. Інерційність приладу характеризується часом t' , що називають часовою постійною приладу (критичний час приладу) (рис. 9.7):

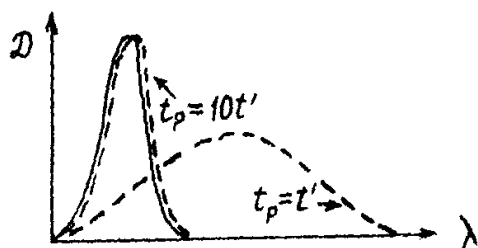


Рис. 9.7 – Схема виникнення спотворення смуги поглинання при швидкому скануванні спектра

На рис. 9.7 пунктирною лінією зображено реальний спектр при різному співвідношенні t' та часу реєстрації смуги t_p . Щоб спектр не спотворювався, необхідне виконання умови: $t_p > 10 t'$.

При швидкому скануванні спектра, коли умова не виконується, смуга не тільки змінюється за формою, змінюється також і довжина хвилі положення максимуму смуги.

Залежність точності приладу від вимірюваної величини

Наприклад, залежність співвідношення шум/сигнал від величини D має вигляд (рис. 9.8):

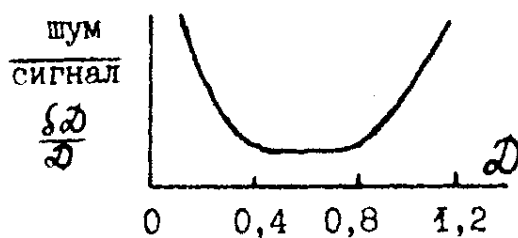


Рис. 9.8 – Залежність співвідношення шум/сигнал від оптичної густини

Найкращий інтервал виміру D – $0,4 \div 0,8$. Тобто треба так підібрати I та c , щоб D потрапляло в цей інтервал.

9.6 Фур'є-спектроскопія

Описаний вище метод реєстрації спектра дуже інерційний. Більш сучасний метод – Фур'є-спектроскопія – не має недоліків, що притаманні традиційним методам. У ньому використовується метод Фур'є для перетво-

рення часової розгортки спектра в частотну і навпаки. Блок-схему приладу для виміру в ІЧ області наведено на рис. 9.9.

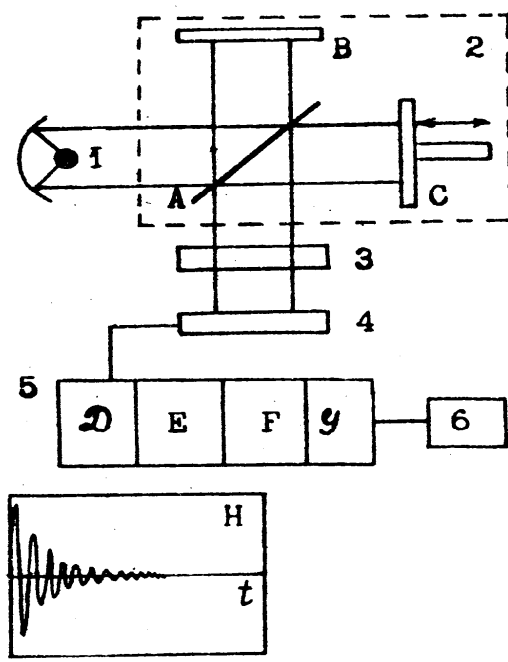


Рис. 9.9 – Блок-схема приладу для виміру в ІЧ області.

- 1 – джерело поліхроматичного випромінювання усього ІЧ-діапазону;
 2 – інтерферометрична комірка; 3 – кювета зі зразком;
 4 – детектор; 5 – ЕОМ; 6 – реєструючий пристрій: А – дільник випромінювання (пластинка А покрита дзеркалом, яке відбиває та пропускає 50 % випромінювання),
 В – нерухоме дзеркало, С – рухоме дзеркало, D – 1000-канальний аналізатор,
 Е – нагромаджувач даних; F – Фур'є-перетворювач; У – дільник нормального спектра на 1000 частин (перетворення розгортання Н спектра за часом у розгортання за частотою)

Вимога до інтерферометричної комірки: через інтерферометричну комірку повинні проходити лише паралельні промені. Принцип дії: на дільнику А зустрічаються дві хвилі, унаслідок чого при русі рухомого дзеркала С на виході інтерферометричної комірки утворюється простий інтерферометричний малюнок Н. Після проходження через речовину в ньому виникають провали внаслідок поглинання випромінювання речовиною. ЕОМ в аналізаторі D сигнал від приймача випромінювання 4 через кожну мілісекунду перемикає на наступний канал аналізатора.

Дані накопичуються в Е, у F інформація методом Фур'є-перетворення перетворюється на нормальний спектр, що в У поділяється на 1000 частин і по 1000 каналів передається на пристрій 6, який реєструє сигнал.

Переваги Фур'є-спектроскопії:

- прискорення часу реєстрації спектрів у 10–1000 разів (1 с у порівнянні з десятками хвилин традиційним способом), спектр реєструється увесь відразу і дає змогу спостерігати короткоживучі частки і молекули;

- усунення спотворень спектрів унаслідок відсутності щілин та інерційності приладу;
- розрізнявальна здатність Фур'є-спектрометра однакова в усьому діапазоні спектра;
- повторне накопичення сигналу дає змогу поліпшити співвідношення сигнал/шум і збільшити чутливість методу; з'являється більше можливостей для автоматизації багатьох операцій.

Лекція 10. Коливальна спектрометрія. Теорія коливань

Коливальні спектри можна спостерігати двома методами:

1. Абсорбційна ІЧ-спектрометрія, що базується на зміні інтенсивності ІЧ-випромінювання, яке поглинається речовиною при зміні його частоти (хвильового числа).

2. Спектроскопія комбінаційного розсіювання (Раман-спектрометрія).

Обидва методи дають інформацію щодо коливання атомів у молекулі. Перш ніж розглядати ці види спектроскопії, необхідно ознайомитися з теорією коливання атомів у молекулах.

10.1 Коливання двохатомної молекули

Розглянемо найпростіший випадок коливання – це коливання двохатомної молекули. Для молекули типу ХУ можливий лише один коливальний рух, а саме уздовж осі зв'язку між двома атомами. Цей зв'язок можна розглядати як причину опору розтягання чи стискання молекули. Тоді в якості моделі двохатомної молекули можна взяти дві кулі, зв'язані між собою пружиною, або одну кулю зі зведеною масою M , яку підвішено на пружині (рис. 10.1):

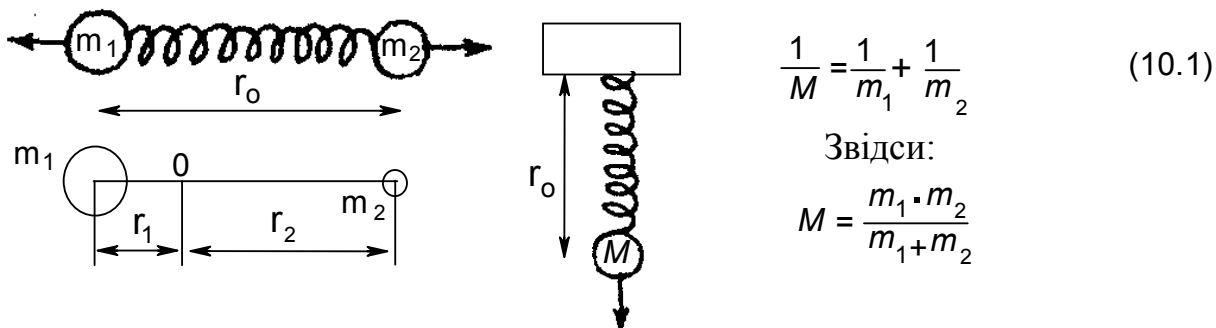


Рис. 10.1 – Моделі коливання двохатомної молекули,
де r_0 – рівноважна відстань між центрами атомів, r_1 та r_2 – рівноважні відстані ядер від центра ваги 0, m_1 та m_2 – маси атомів

Якщо пружину розтягнути і відпустити, то виникає коливання кулі відносно положення рівноваги. При розтягуванні пружини виникає зворотна сила (тому знак «-», бо розтягування і зворотна сила спрямовані в протилежні сторони), пропорційна зсуву x (підкоряється закону Гука). Сила дії пружини на кулю виникає за рахунок зменшення потенційної енергії V , тому перед похідною dV/dx теж ставиться знак «-»:

$$F = -kx = -\frac{dV}{dx}, \quad (10.2)$$

де $x = r - r_0$, а k – силова постійна зв'язку. Розділяючи змінні величини та інтегруючи від 0 до x , знаходимо:

$$dV = kx dx, \quad V = \int kx dx = \frac{1}{2} \cdot kx^2 \quad (\text{квадратична парабола}) \quad (10.3)$$

Класичний розв'язок коливальної задачі

Моменти обертання куль рівні за умов (див. рис. 10.1):

$$m_1 r_1 = m_2 r_2, \quad \text{а } r = r_1 + r_2.$$

При цьому $F = ma = \frac{m_1 \partial^2 r_2}{\partial t^2} = -kx = -k(r - r_0)$.

$$\text{Тоді: } \frac{\partial^2 (r - r_0)}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 r_1}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 r_2}{\partial t^2} = -k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) (r - r_0)$$

$$\text{чи } M \frac{\partial^2 x}{dt^2} = -kx.$$

Класичний розв'язок цього диференційного рівняння:

$$r = r_0 + a \cos 2\pi \nu t,$$

де a – амплітуда коливання, ν – частота коливання атомів у молекулі визначається рівнянням Гука:

$$\nu = \nu_{\text{еіе}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{M}} \quad (10.4)$$

Квантово-механічне розв'язання коливальної задачі

Розв'язок знаходимо за допомогою рівняння Шредінгера: $\hat{H}\chi = E\chi$, де \hat{H} – гамільтоніан (оператор) енергії, $\chi(x)$ – коливальна хвильова функція, E – стаціонарні рівні коливальної енергії. З урахуванням значення для гамільтоніана це рівняння Шредінгера для коливальної задачі записується у вигляді:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{8\pi M}\right)\left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial t^2}\right) + V\chi = E\chi \quad (10.5)$$

Розв'язок рівняння Шредінгера, коли $V = \frac{1}{2}kx^2$, дає наступне рівняння для коливальної хвильової функції:

$$\chi_\nu = H_\nu(\xi) \cdot e^{-\beta\xi^2} \quad (10.6)$$

де $H_\nu(\xi)$ – поліном Чебишева-Ерміта, ν – коливальне квантове число, що приймає значення ряду чисел: 0, 1, 2, 3 тощо, ξ (ксі) – координата коливання, тобто $\xi = x/a$, β – постійна $\beta = \frac{2\pi^2 M k}{\hbar^2}$.

Ступенева частина коливальної хвильової функції в рівнянні (10.6) завжди парна (симетрична), оскільки ξ^2 , зате $H_\nu(\xi)$ має різну парність залежно від ν і парності самої ξ . При малих значеннях ν він визначається залежностями:

ν	0	1	2	3
H_ν	1	2ξ	$2(\xi^2 - 1)$	$4\xi(2\xi^2 - 3)$

З цієї таблиці варто зробити висновок, що поліном Чебишева – Ерміта, як і вся коливальна хвильова функція загалом, при парних значеннях коливального квантового числа ν завжди парні (симетричні), при непарних же значеннях ν має ту саму парність (тип симетрії), що і координата коливання ξ .

Розв'язок рівняння Шредінгера дає таку рівність для стаціонарних рівнів коливальної енергії:

$$E_\nu = \hbar\nu_{\text{кол}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (10.7)$$

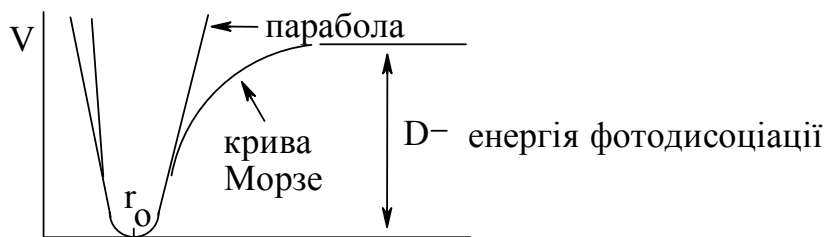
ν	E_ν	$E_{(\nu+1)} - E_\nu$
0	$1/2 \hbar\nu_{\text{кол}}$	
1	$3/2 \hbar\nu_{\text{кол}}$	$\hbar\nu_{\text{кол}}$
2	$5/2 \hbar\nu_{\text{кол}}$	$\hbar\nu_{\text{кол}}$
3	$7/2 \hbar\nu_{\text{кол}}$	$\hbar\nu_{\text{кол}}$

З цієї таблиці випливає, що стаціонарні рівні коливальної енергії чітко квантовані, а для гармонічного осцилятора різниця між сусідніми рівнями залишається незмінною. Щоб молекула перейшла з нижнього рівня на верхній, наприклад, при переході $0 \rightarrow 1$, вона повинна ззовні отримати квант енергії інфрачервоного випромінювання $\Delta E = \hbar\nu_{\text{випр.}}$, що має бути рівним різниці енергії між коливальними рівнями, тобто $\hbar\nu_{\text{випр.}} = \hbar\nu_{\text{кол.}}$. Звідси випливає вимога, за якою випромінювання поглинається:

$$\nu_{\text{випр.}} = \nu_{\text{кол.}}$$

10.2 Модель коливання – ангармонічний осцилятор

Потенційна енергія коливання реальної молекули істотно відрізняється від енергії, що описується квадратичною параболою:



Для реальної молекули відстань між коливальними рівнями енергії не є постійною, а дещо зменшується при збільшенні коливального квантового числа v . Отже, модель гармонічного осцилятора – недосконала модель.

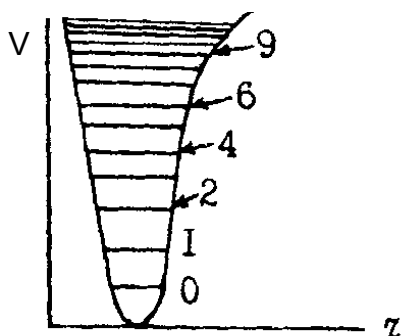
На практиці беруть модель ангармонічного осцилятора, що значно краще описує коливання реальної молекули. Це досягається введенням у рівняння потенційної енергії додаткового кубічного члена:

$$V = \frac{1}{2} kx^2 - k'x^3, \quad (10.8)$$

де k' – постійна ангармонічності силової постійної ($k' \ll k$). Розв'язок рівняння Шредінгера:

$$E_v = h\nu_{\text{кол}} \left(v + \frac{1}{2} \right) - y h\nu_{\text{кол}} \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 - z h\nu_{\text{кол}} \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (10.9)$$

де y та z – постійні ангармонічності енергії. Грубе наближення дає такі результати:



v	E_v	$\Delta E = E_{v+1} - E_v$
0	$h\nu_{\text{кол}} \left(\frac{1}{2} - \frac{y}{4} \right)$	
1	$h\nu_{\text{кол}} \left(\frac{3}{2} - 9 \frac{y}{4} \right)$	$h\nu_{\text{кол}} (1 - 2y)$
2	$h\nu_{\text{кол}} \left(\frac{5}{2} - 25 \frac{y}{4} \right)$	$h\nu_{\text{кол}} (1 - 4y)$
3	$h\nu_{\text{кол}} \left(\frac{7}{2} - 49 \frac{y}{4} \right)$	$h\nu_{\text{кол}} (1 - 6y)$

З цих даних видно, що відповідно до моделі ангармонічного осцилятора відстані між енергетичними рівнями дійсно зменшуються в міру зростання коливального квантового числа.

10.3 Вид коливальної функції. Співвідношення між кінетичною і потенційною енергіями коливання

Розв'язок рівняння Шредінгера дає такий вид функції χ (рис. 10.2):

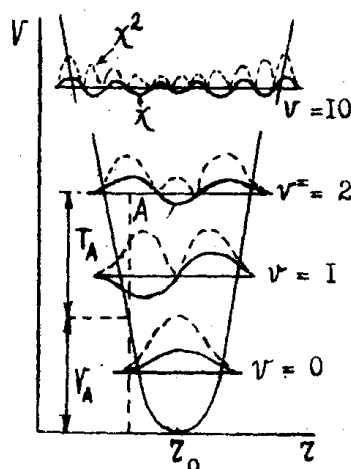


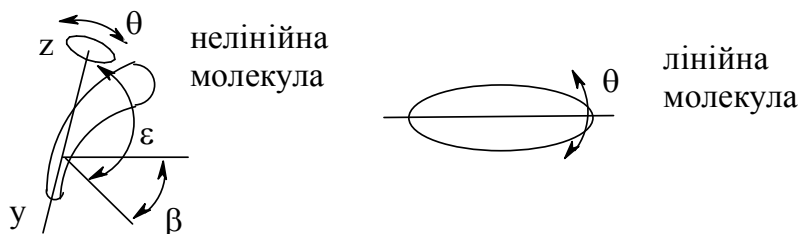
Рис. 10.2 – Вид функції χ , яку отримано при розв'язанні рівняння Шредінгера

Суцільною лінією зображено хвильову функцію χ , пунктирною – густину імовірності χ^2 . Система має загальну енергію $U = V + T$, де V та T – потенційна і кінетична енергії відповідно. Для кожного коливального рівняння для точок на потенційній кривій $U = V$, $T = 0$, саме в цих точках найбільша імовірність перебування системи. Коли система перебуває в точці $A - V = V_a$, а $T = T_a$.

10.4 Коливання багатоатомної молекули

Ступені свободи руху молекули

Молекули роблять три види руху – поступальний, обертальний та коливальний, причому кожен з них має свої ступені свободи руху: поступальний – 3 (3 декартові координати для опису положення центру ваги молекули в просторі) і обертальний (три ейлерові чи кутові координати для опису орієнтації нелінійної молекули у просторі):



Для лінійної молекули обертання на кут θ навколо осі зв'язку не має сенсу, тому що обертання дає орієнтації, які не відрізняються від вихідних. Тому число коливальних ступенів свободи руху ν для нелінійних і лінійних молекул різне і визначається рівностями:

$$q = 3N - 6 \quad \text{для нелінійної молекули,}$$

$$q = 3N - 5 \quad \text{для лінійної молекули,}$$

де 3 – три декартові координати положення ядра кожного атома молекули, N – число атомів у молекулі.

Нормальні коливання

Складне коливання молекули розкладається на q нормальних коливань за числом коливальних ступенів свободи для даної молекули. Причому нормальним є таке коливання, при якому періодичний рух усіх атомів молекули відбувається точно з однаковою частотою і в одній фазі. Наприклад, для двохатомної молекули $C=O$ число нормальних коливань $q = 3N - 5 = 1$, тобто для цієї молекули спостерігається тільки одне коливання уздовж осі зв'язку, що називають валентним.

Приклад нелінійної молекули – H_2O , для якої $q = 3N - 6 = 3$. Тут уже є два типи коливання – валентні, коли змінюється довжина зв'язку, і деформаційні, коли головним чином змінюється валентний кут (кут між зв'язками). При розгляді таких коливань необхідно залучати уявлення про симетрію молекул, про елементи, операції симетрії та точкові групи симетрії.

10.5 Елементи й операції симетрії

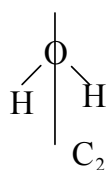
При розгляді просторової будови молекули необхідно залучити такі геометричні поняття, як елементи симетрії і операції симетрії. Найбільш важливими при цьому є такі елементи симетрії як вісь, площина і центр симетрії. При цьому можна провести такі операції симетрії: операція ідентичності, обертання навколо осі симетрії на визначений кут, відображення в площині симетрії і відображення в центрі (тобто в точці) симетрії.

Вісь симетрії

Якщо при обертанні молекули навколо осі, що проходить через неї, на кут $360^\circ/n$ (це операція симетрії) вона співпадає з початковою (вихідною) структурою n разів, то така вісь називається віссю симетрії n -го порядку (C_n).

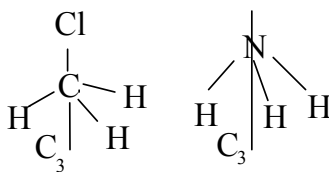
Приклади:

вісь 2-го порядку



$$360/2 = 180^\circ$$

вісь 3-го порядку



$$360/3 = 120^\circ$$

вісь 6-го порядку

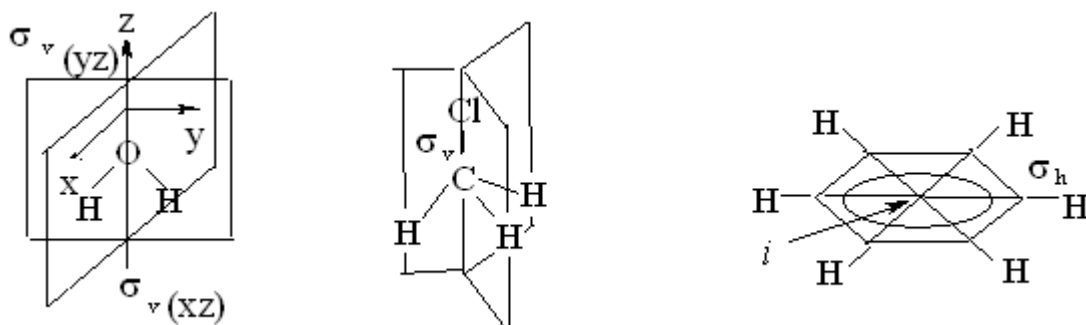


$$360/6 = 60^\circ$$

Операція ідентичності I ($I = C_1$) – поворот на 360° , тобто навколо осі 1-го порядку.

Площина симетрії чи дзеркальна площина

Ця площина проходить через молекулу і поділяє її на дві симетричні частини, тобто одна частина, віддзеркалюючись в цій площині, дає другу частину з протилежної від площини симетрії сторони (по суті площини дзеркала). У молекулі води таких площин дві й обидві вони проходять через вісь C_2 (символ вертикальної площини σ_v): це площина молекули $\sigma_v(yz)$, що поділяє усі її атоми навпіл, і площина $\sigma_v(xz)$, перпендикулярна першій. У молекулі $Cl-CH_3$ таких площин три, кожна з яких проходить через вісь 3-го порядку й одночасно через один із трьох атомів Гідрогену:



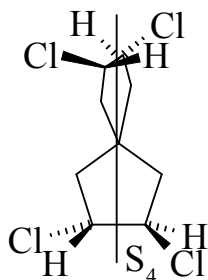
Молекула бензолу ще більш симетрична: вона крім осі шостого порядку C_6 , шести σ_v , шести осей C_2 , перпендикулярних осі C_6 , має ще горизонтальну площину симетрії σ_h (перпендикулярну осі C_6) і центр симетрії.

Центр симетрії

У молекулах води і хлористого метилу центра симетрії немає, але він є в молекулі бензолу, це центр рівностороннього шестикутника. При наявності центра симетрії усі атоми молекули, що не лежать у центрі симетрії, розташовані попарно на одній прямій, що проходить через центр, на однаковій відстані від центра, як, наприклад, у бензолі (центр симетрії позначається літерою i).

Дзеркально-поворотна вісь симетрії

Цей елемент симетрії вимагає послідовного сполучення двох операцій – поворот навколо осі симетрії з одночасним віддзеркаленням у площині, перпендикулярній осі, наприклад, дзеркально-поворотна вісь S_4 :



**Зв'язок характеру
коливань з їхньою
симетрією**

Тепер залишається прив'язати рух атомів молекули для нормальних коливань до елементів симетрії (чи до операцій симетрії) на прикладі молекул води, що відносяться до точкової групи C_{2v} .

Точкова група симетрії – набір операцій симетрії, які можна застосувати до об'єкта, що має центр ваги. У кожній точковій групі є своя таблиця характерів, яка для точкової групи C_{2v} має вигляд (табл. 10.1):

Таблиця 10.1 – Таблиця характерів незвідних уявлень (типів симетрії) точкової групи C_{2v}

C_{2v}	I	$C_2(z)$	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v(yz)$	рух
A_1	+1	+1	+1	+1	Уздовж z, ν_1 , δ
A_2	+1	+1	-1	-1	R_z
B_1	+1	-1	+1	-1	Уздовж x, R_y
B_2	+1	-1	-1	+1	Уздовж y, R_x , ν_2

Тут застосовується символіка для руху: R – обертання навколо відповідної осі координат, ν – валентні і δ – деформаційні коливання.

Символіку симетрії коливань представлено у табл.10.2:

Таблиця 10.2 – Символіка симетрії коливань

Симетричні коливання	Асиметричні коливання	Щодо елемента симетрії
A	B	Головна вісь симетрії C_n
A'	A''	σ_h
A_g	A_u	i
A_1	A_2	σ_v

Інші використовувані позначення:

I – операція ідентичності, тобто перетворення об'єкта самого в себе, що ідентично його обертанню навколо будь-якої осі на 360° ;

E – двічі вироджені коливання, тобто такі, котрі розкладаються на два взаємно перпендикулярні коливання, що мають однакову частоту;

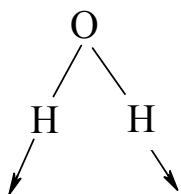
F – тричі вироджені коливання, тобто такі, котрі розкладаються на три взаємно перпендикулярні коливання, що мають однакову частоту;

B_1 , B_2 , B_3 – асиметричні коливання, індекси внизу не мають жодного іншого сенсу, крім нумерації.

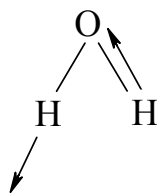
Якщо ціла молекула (наприклад, H_2O) або її частини (наприклад, групи $>CH_2$, $-NO_2$, $-CH_3$) мають два чи навіть три еквівалентні атоми, то реалізується два різних за характером симетрії коливання – симетричне й асиметричне.

Наприклад, для молекули H_2O спостерігаються три коливання ($q = 3N - 6 = 3 * 3 - 6 = 3$):

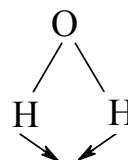
Валентне
симетричне
 $\nu_1 = \nu_s$



Валентне
асиметричне
 $\nu_2 = \nu_{as}$



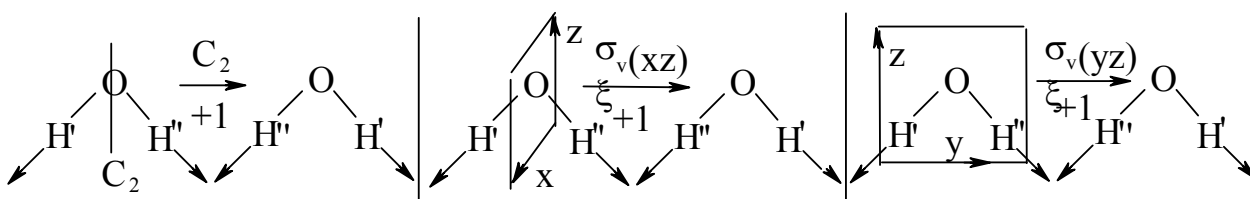
Деформаційне
 $\nu_3 = \delta$



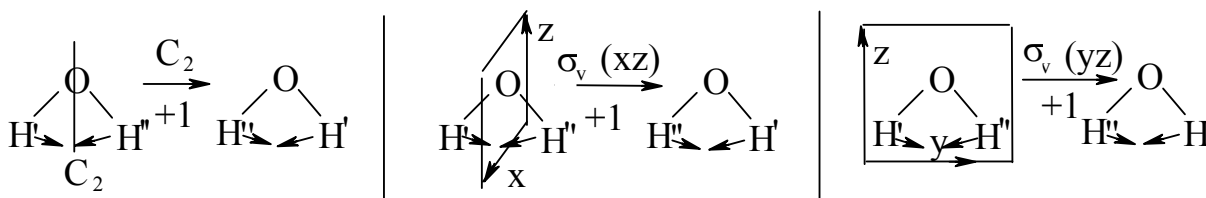
Симетричні коливання

Симетричним називають такий коливальний рух, напрямком якого після застосування операції симетрії не змінюється.

Застосуємо операції симетрії точкової групи C_{2v} до цього коливання:



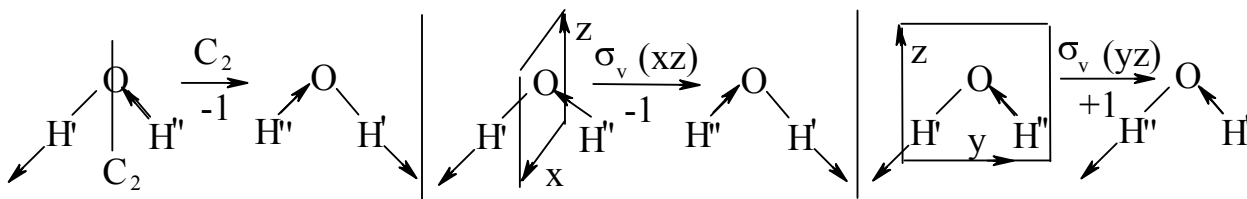
Отже, коливання ν_1 є повносиметричним і має характер симетрії A_1 . Що ж стосується деформаційного коливання, то воно теж повносиметричне ($\nu_3 = \delta = \nu_s$), про що доводить застосування операцій симетрії:



Асиметричні коливання

Асиметричним називають такий коливальний рух, напрямком якого після застосування операції симетрії змінюється на протилежний.

Як приклад такого асиметричного валентного коливання можна навести друге коливання молекули води: $\nu_2 = \nu_{as}$. Застосування операцій симетрії до цього коливання показує, що воно має характер симетрії B_2 :



10.6 Заселеність коливальних рівнів

Заселеність коливальних рівнів визначається статистикою Максвелла – Больцмана: $\frac{n_{v=1}}{n_{v=0}} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)$, де $\Delta E = h\nu_{\text{випр}} = h\tilde{\nu}_{\text{випр}}$, k_B – постійна Больцмана. При $T=300$ °С і $\tilde{\nu} = 1000$ см^{-1} співвідношення $\frac{n_{v=1}}{n_{v=0}} \approx 0,008$. Тоді, приблизно, на рівні з $v = 0$ знаходиться 99 % молекул, на рівні з $v = 1$ – 1 %, на рівні з $v = 2$ – усього 0,01 %. Іншими словами, при кімнатній температурі на рівнях з $v > 1$ молекул практично немає.

Лекція 11. Абсорбційна інфрачервона спектроскопія

11.1 Сутність методу

ІЧ-випромінювання поглинається речовиною, при цьому найчастіше спектр записується у такому вигляді (рис. 11.1):

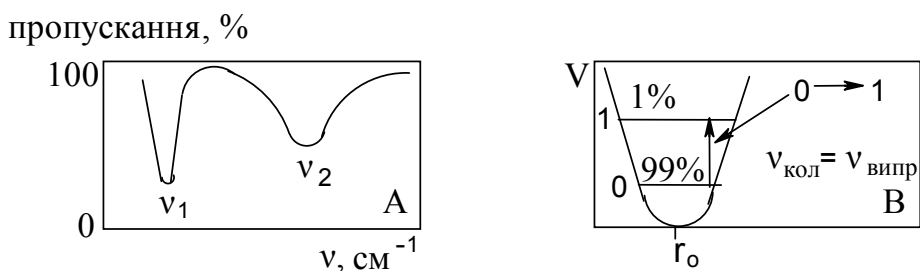


Рис. 11.1 – А – вид спектра ІЧ-поглинання; В – заселеність коливальних рівнів

Виходячи із заселеностей коливальних рівнів (див. рис. 11.1) та правила добору за коливальним квантовим числом (див. далі), найбільш інтенсивним переходом у ІЧ-спектрі (приблизно в 100 разів інтенсивніше за будь-які інші дозволені переходи) буде перехід $0 \rightarrow 1$ (з нульового рівня на перший). Фактично такі переходи використовуються при визначенні функціональних груп.

11.2 Інтенсивність переходів

Інтенсивність переходу I_{12} пропорційна квадрату модуля моменту переходу, тобто $I_{12} \sim |M_{12}|^2$, а сам момент переходу M_{12} (чи перехідний момент) визначається за рівнянням: $M_{12} = \int \chi_1 M \chi_2 d\tau$, де χ_1 і χ_2 –

коливальні хвильові функції основного і збудженого стану, M – оператор дипольного моменту. У свою чергу дипольний момент описується рівнянням: $M = \sum e_i r_i$, де e_i – заряд її частинки (електрон, ядро), r_i – векторна відстань від центра ваги молекули до i -ї частинки, $d\tau$ – елементарний об'єм багатовимірного простору.

Дипольний момент \vec{I} як вектор може бути розкладений на три складові за трьома координатами:

$$\vec{I} = I_x \hat{x} + I_y \hat{y} + I_z \hat{z} \quad (11.1)$$

Тоді вектор перехідного моменту, у свою чергу, розкладається на три компоненти:

$$M_{12} = M_{12}^X + M_{12}^Y + M_{12}^Z = \int \chi_1 M_X \chi_2 d\tau + \int \chi_1 M_Y \chi_2 d\tau + \int \chi_1 M_Z \chi_2 d\tau \quad (11.2)$$

Якщо $M_{12} \neq 0$ – перехід дозволений і інтенсивність $I > 0$. Якщо ж $M_{12} = 0$, то перехід заборонений і інтенсивність $I = 0$. Перехідний момент M_{12} буде рівним нулю, якщо усі три його компоненти, M_{12}^X , M_{12}^Y і M_{12}^Z , рівні 0, якщо хоча б одна з них виявилася не рівною 0, то перехід стає дозволеним.

Та обставина, дорівнює чи не дорівнює інтеграл від підінтегральної функції нулю, залежить від симетрії підінтегральної функції. Якщо взяти як симетричну функцію $y = x^2$, то інтеграл від неї (площа під кривою, рис. 11.2А) позитивний, тобто більший нуля:

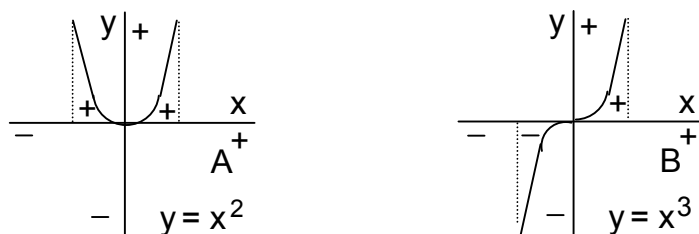


Рис. 11.2 – Види симетрії підінтегральної функції: А – симетрична функція, В – асиметрична функція

Якщо ж узяти непарну (асиметричну) функцію $y = x^3$ (рис 11.2В), тоді обидві половинки площі під кривою мають протилежні знаки і взаємно компенсуються, тобто інтеграл від такої функції дорівнює 0.

Правила добору за симетрією коливальної хвильової функції χ

Як було показано в розділі 10.1 (лекція № 10), χ_0 , χ_2 , χ_4 – симетричні функції, χ_1 , χ_3 тощо – мають симетрію коливальної координати ξ (тобто симетрію нормального коливання), M_x , M_y , M_z – симетрію руху уздовж координат x , y та z для тієї точкової групи, до якої належить розглянута молекула. Приклад: перехід $0 \rightarrow 1$ для H_2O .

Коливання $v_1 = v_s$

Тут $\chi_1 = A_1$, $\chi_2 = A_1$, $M_X = B_1$, $M_Y = B_2$, $M_Z = A_1$ (див. табл. 10.1).

$$M_{12} = \int A_1 B_1 A_1 d\tau + \int A_1 B_2 A_1 d\tau + \int A_1 A_1 A_1 d\tau = \int B_1 d\tau + \int B_2 d\tau + \int A_1 d\tau = \\ = M_{12}^X (= 0) + M_{12}^Y (= 0) + M_{12}^Z (\neq 0) \neq 0$$

перехід дозволений, оскільки $M_{12}^Z \neq 0$.

Коливання $v_2 = v_{as}$

Тут $\chi_1 = A_1$, $\chi_2 = \hat{A}_2$

$$M_{12} = \int A_1 B_1 B_2 d\tau + \int A_1 B_2 B_2 d\tau + \int A_1 A_1 B_2 d\tau = \\ = \int A_2 d\tau + \int A_1 d\tau + \int B_2 d\tau = M_{12}^X (= 0) + M_{12}^Y (\neq 0) + M_{12}^Z (= 0) \neq 0$$

перехід дозволений, оскільки $M_{12}^Y \neq 0$.

Коливання $v_3 = \delta$

$\chi_1 = A_1$, $\chi_2 = A_1$. Ситуація та сама, що й у випадку коливання v_1 : перехід дозволений, оскільки $M_{12}^Z \neq 0$.

**Правила добору
за квантовим числом v**

Переходи дозвалені, якщо $\Delta v = +1$, тобто дозвалені переходи між сусідніми коливальними рівнями: $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$. При цьому необхідно враховувати, що внаслідок заселеності найбільш інтенсивним буде перехід $0 \rightarrow 1$, перехід $1 \rightarrow 2$ приблизно в 100 разів менш інтенсивний, оскільки на першому рівні знаходиться приблизно 1 % від усіх молекул. Переходи із ще більш високих коливальних рівнів, для яких $v \geq 2$, з огляду на дуже малу заселеність цих рівнів, на ІЧ-спектрах практично не спостерігаються.

Заборонено переходи $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 3$ і т. д., частоти яких приблизно подвоєні, потроєні. Називаються такі переходи обертонами.

Слід зазначити, що зворотний випромінювальний перехід $I \rightarrow 0 + h\nu$ заборонений, тому що його імовірність досить мала щоб встиг здійснитися інший безвипромінювальний перехід, коли надлишок коливальної енергії внаслідок частого зіткнення молекул передається на ґратки, тобто перетворюється на теплову енергію руху.

**Правила добору
за числом збуджуваних
коливань**

Цим правилом дозволяються переходи, при яких тільки одне коливання змінює квантове число v . Заборонено переходи, при

розходження між частотами коливань у метилацетилені й ацетилені, що спостерігається, не може бути пояснене індуктивним ефектом метильної групи. Розрахунки за відповідними методиками показують, що в метилацетилені змінюється сам характер руху, у якому беруть участь усі зв'язки молекули, причому змішуються два типи коливань: і валентні, і деформаційні за участю кутів між С–Н зв'язками групи CH_3 .

Називають такі коливання груповими чи змішаними. Слід зазначити, що в ІЧ-спектрометрії чисто валентні коливання одного зв'язку зустрічаються дуже рідко, найчастіше мають місце групові коливання, де коливання того або іншого зв'язку тією чи іншою мірою переважають. Чим сильніша ця перевага, тим характеристичнішим є це коливання.

11.5 Виконання правил добору

Заборона правилами добору ще не означає, що спектральна смуга, яка відповідає визначеному переходу, зовсім не спостерігається. Це означає, що її інтенсивність у багато разів зменшується. Наприклад, для обертопу $0 \rightarrow 2$ його інтенсивність $I_{0 \rightarrow 2} \approx 0,1 I_{0 \rightarrow 1}$, для обертопу $0 \rightarrow 3$ $I_{0 \rightarrow 3} \approx 0,01 I_{0 \rightarrow 1}$.

11.6 Резонанс Фермі

Багато коливань так чи інакше взаємодіють між собою. Один зі способів взаємодії – резонанс Фермі. Це явище має місце, наприклад, якщо подвоєна частота обертопу $2\nu_1$ і частота основного переходу ν_2 дуже близькі за значенням, унаслідок чого між ними спостерігається резонанс (рис. 11.3):



Рис. 11.3 – Вплив резонансу Фермі на ІЧ-спектр

При цьому інтенсивності переходів вирівнюються, а частоти смуг віддаляються одна від одної. Отже, у спектрі з'являються інтенсивні смуги, слабо пов'язані з нормальними коливаннями, що утруднює їхню ідентифікацію.

11.7 Характеристичні коливання

Характеристичними називають такі коливання, які спостерігаються лише для однієї функціональної групи. Як впливає з формули Гука (розділ

(10.1)), частота коливання міняється, якщо змінюється або силова постійна, або приведена маса. Отже, причиною характеристичності коливань є відмінність або силових постійних хімічних зв'язків, або приведених мас атомів, що беруть участь у коливальних рухах.

На рис. 11.4 показано області поглинання деяких структурних елементів:

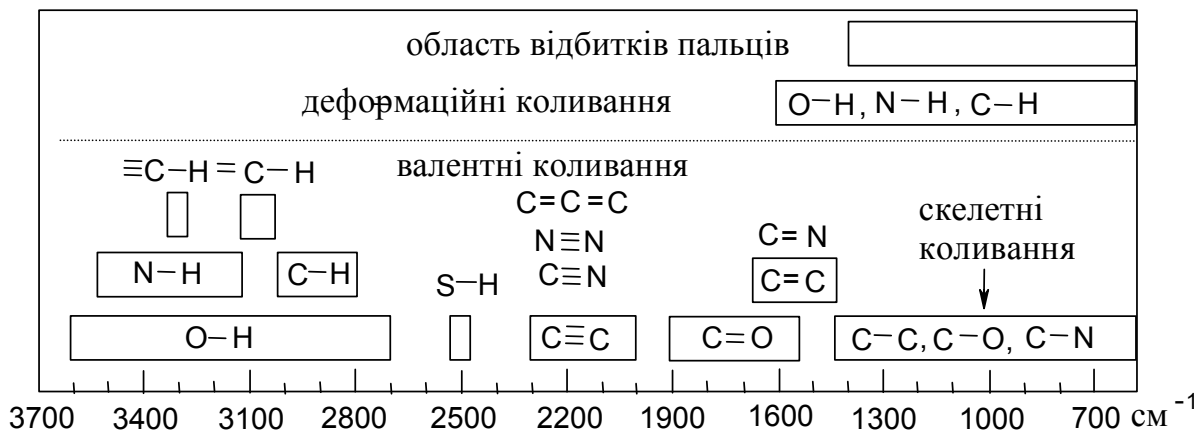


Рис. 11.4 – Области поглинання ІЧ-променів різними структурними елементами молекул

Як впливає з рис. 11.4, найбільшу частоту (хвильове число) мають валентні коливання зв'язків, що містять атоми водню (область $3600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$), оскільки тут найменша приведена маса. Збільшення приведеної маси при переході до зв'язків за участю більш важких атомів призводить до зниження частоти, причому у цьому випадку переважаючий вплив уже має силова постійна. Так, у разі потрійних і кумульованих подвійних зв'язків, коли силова постійна найбільша, коливання знаходяться в області $2300\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, тоді як область коливання подвійних зв'язків унаслідок більш низьких силових постійних розташована в інтервалі від 1900 до 1400 cm^{-1} . Коливання одинарних зв'язків займає більш низьку область від 1400 до 500 cm^{-1} , причому коливання зв'язків за участю найбільш важких атомів (Br і I) потрапляють в область $600\text{--}500\text{ cm}^{-1}$.

Коливання одинарних зв'язків C–C, C–O і C–N не є характеристичними, їх не можна віднести до окремих зв'язків унаслідок сильної взаємодії цих коливань, однак увесь набір поглинання смуг у цій області є індивідуальною характеристикою сполук. Тому ця область одержала назву «відбитків пальців», оскільки немає двох різних речовин, які б мали тут однаковий спектр.

За ІЧ-спектрами в області «відбитків пальців» проводять найбільш надійну ідентифікацію органічних сполук.

11.8 Умови запису ІЧ-спектрів

ІЧ-спектри можна записати для газоподібних, рідких і твердих речовин. Для виміру спектрів газоподібних сполук використовують спеціальні газові

кювети. Для рідких сполук одержують тонкі плівки шляхом роздавлювання краплі рідини між двома сольовими пластинками, вирізаними або відлитими із розплавів солей, прозорих для ІЧ-променів.

ІЧ-спектри твердих речовин вивчають за допомогою спеціальних таблеток із KBr найчастіше, рідше – NaCl, CsI, у яких знаходиться високодисперсна тверда речовина. Для приготування таких таблеток наважка речовини в 2–3 мг змішується з наважкою солі 50–100 мг, ця маса розмелюється, а потім таблетується під тиском у 2–10 тонн.

ІЧ-спектр може бути записаний і для розчинів речовин, однак усі розчинники мають широкі області непрозорості для ІЧ-променів. Найбільш прозорим є CCl₄ (непрозора область 800–700 см⁻¹ – область поглинання зв'язку C–Cl), однак цей розчинник неполярний і в ньому багато органічних речовин малорозчинні.

Крім того, ІЧ-спектр можна записати з плівки емульсії/суспензії речовини в нуйолі, або його перфторованому аналогу. Непрозора область в нуйолі – 3000–2800 см⁻¹, 1500–1350 см⁻¹.

11.9 Задачі, які розв'язуються методами ІЧ-спектрометрії

Обмеження в застосуванні ІЧ-спектрометрії

Оскільки скелетні коливання аліфатичних сполук не є характеристичними, то встановлення структури скелета таких речовин практично неможливо. Однак через те, що ІЧ-спектрометрія дає змогу визначати наявність функціональних груп, цей метод застосовується в комплексі з іншими спектральними методами, такими, як ПМР, мас-спектрометрія й електронна спектрометрія, які дозволяють установлювати структуру скелета молекули, але не визначають функціональні групи.

Що ж стосується ароматичних сполук, то у випадку, коли в ядрі у якості замісників відсутні такі групи, як ОН, аміно-групи, нітро-групи тощо, деформаційні коливання яких лежать в області деформаційних коливань ароматичних воднів (900–600 см⁻¹), найчастіше вдається установити положення замісників в арені. В інших випадках ідентифікація положення замісників є утрудненою і навіть неможливою.

Ідентифікація органічних сполук

Раніше відзначалося, що немає двох різних речовин, які б мали однаковий спектр в області «відбитків пальців».

Для проведення ідентифікації ІЧ-спектр зразка записують за необхідних умов і вводять у комп'ютер, де він порівнюється зі спектрами усіх речовин, що містяться в комп'ютерних файлах.

Функціональний аналіз

При проведенні функціонального аналізу спектр зразка записують в інтервалі частот від 4000 до 400 см^{-1} . Розшифровку починають з області характеристичних частот (з верхніх частот). Відкривши функціональні групи в області валентних коливань, переходять до області деформаційних коливань, підтверджуючи тим самим функціональні групи, відкриті за допомогою валентних коливань.

Кількісні визначення. Кінетика уповільнених хімічних реакцій

У випадку цих вимірів користуються законом Ламберта-Бугера-Бера (див. розділ 9.3), відповідно до якого оптична густина перебуває в залежності від концентрації речовини в розчині: $D = \epsilon lc$, де D – оптична густина, ϵ – молярний коефіцієнт поглинання (чи коефіцієнт екстинкції), l – товщина поглинаючого шару розчину (см), c – концентрація речовини (моль/л). У такий спосіб можна вимірювати кількість речовини в суміші, а також стежити за зміною концентрації речовини в часі у випадку кінетичних досліджень, причому речовина може бути і реагентом, і продуктом реакції.

Вивчення водневих зв'язків

При утворенні водневих зв'язків $-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ чи $-\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ відбувається ослаблення зв'язків OH і NH , тобто силові постійні зв'язків зменшуються, унаслідок чого відповідно до формули Гука (див. розділ 10.1,) частота коливання зміщується у бік менших частот, причому чим сильніший водневий зв'язок, тим більшим є цей зсув.

У випадку первинних і вторинних амінів за рахунок водневих зв'язків утворюються практично лише димерні асоціати (тобто тільки один тип асоціатів), унаслідок чого смуги NH коливань, зсуваючись у бік менших частот, за формою залишаються вузькими.

При утворенні водневих зв'язків речовинами, що містять гідроксильні групи (спирти, феноли, карбонові кислоти) відбувається не тільки зсув смуг зі зниженням частоти, а й зміна форми смуг, як це має місце при зміні концентрації циклогексанолу в CCl_4 (рис. 11.5):

Концентрація
циклогексанолу в CCl_4 :
моль/л
а – 0,01;
б – 0,1;
в – 0,2;
г – 1,0;

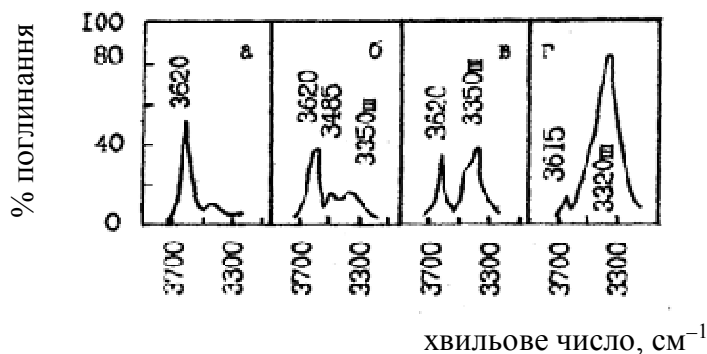


Рис. 11.5 – Вигляд спектра циклогексанолу, що утворює водневі зв'язки, від його концентрації в CCl_4

При концентрації 0,01 моль/л спирт у розчині знаходиться в основному в неасоційованій мономерній формі, вузька смуга поглинання якої – 3620 см⁻¹. Спостерігається також слабка смуга при 3485 см⁻¹, що належить димеру, який утворюється відповідно до рівноваги: 2ROH ⇌ ROH · · OHR.

Визначивши оптичні густини смуг із зазначеними хвильовими числами і відповідними ε, можна обчислити константу рівноваги процесу утворення димеру, визначивши яку при різних температурах, можна розрахувати енергетичні параметри цього процесу: вільну енергію Гіббса, ентальпію та ентропію, зв'язаних рівнянням: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

При подальшому збільшенні концентрації спирту відбувається утворення тримерів, тетрамерів і більш важких поліасоціатів, які присутні усі відразу, унаслідок чого зсув у бік менших частот стає ще значнішим, а смуги для різних асоціатів накладаються одна на одну й утворюють одну широку смугу. Отже, ознакою наявності гідроксильної групи в молекулі речовини є зсув смуги ОН коливань у бік зменшення частоти і розширення цієї смуги при збільшенні концентрації речовини в розчині. Ознакою наявності первинної і вторинної аміно-групи є лише зсув смуги NH коливань без її розширення за тих самих умов.

Вивчення ізотопного обміну методами ІЧ-спектроскопії

Гідроксильний водень у спиртах, фенолах і карбонових кислотах при змішуванні з D₂O легко обмінюється на дейтерій з утворенням групи OD. Те ж саме відбувається й у випадку первинних і вторинних амінів, у яких рухливий водень у NH групах заміщується на дейтерій у сумішах з D₂O. Що ж стосується зв'язків СН у вуглеводнях, то тут водень нерухливий і на дейтерій не обмінюється. В умовах кислотного й основного каталізу обміну піддаються рухливі α-водні в кетонах і альдегідах внаслідок кето-енольної таутомерії.

Як впливає з формули (10.1) в лекції № 10, приведена маса М при коливанні зв'язків У–Н (де У – С, О і N) ~ 1, для зв'язків У–D М ~ 2. Тоді відношення $\nu_H / \nu_D = \sqrt{2} = 1.41$. Іншими словами, розміщення смуг сильно змінюється і вони потрапляють в область, де чітко ідентифікуються. І це дає змогу чітко співвіднести частоти і відповідні їм коливання. Приклад, частоти поглинання метилового спирту та його дейтеропохідних в см⁻¹ наведено в табл. 11.1:

Таблиця 11.1 – Хвильові числа поглинання метилового спирту та його дейтерованих похідних

Група	Коливання	CH ₃ OH	CH ₃ OD	ν_H/ν_D	CD ₃ OH	CD ₃ OD	ν_H/ν_D
ОН	ν_{OH}	3687	2720	1,36	3690	2724	1,35
	δ_{OH}	1356	897	1,50	1297	776	1,67
Група	Коливання	CH ₃ OH	CD ₃ OH	ν_H/ν_D	CH ₃ OD	CD ₃ OD	ν_H/ν_D
СН ₃	ν_{as}	2973	2235	1,33	2965	2228	1,33
	ν_s	2845	2077	1,37	2840	2080	1,37

Лекція 12

Частина I. ІЧ-спектри окремих класів органічних сполук

12.1 Загальні уявлення

Частота (хвильове число) коливання окремих зв'язків і функціональних груп органічних сполук сильно залежить від будови (див. розділ 11.7 лекції № 11), що дає змогу проводити функціональний аналіз, тобто не лише ідентифікувати функціональну групу (наприклад, карбонільну (C=O), а й визначати клас органічних сполук, у молекули яких вона входить (кетони, альдегіди, естери, карбонові кислоти тощо).

Для такого аналізу складено таблиці, спрощені варіанти яких наведено в табл. 4.1 і 4.2 у Додатку. У табл. 4.1 зведено інтервали хвильових чисел валентних коливань основних функціональних груп, що і дає змогу їх ідентифікувати. У табл. 4.2 крім хвильових чисел функціональних груп для різних класів і навіть типів сполук наведено також і відповідні значення для їхніх деформаційних коливань. Це дає змогу визначити наявність функціональних груп у молекулі.

12.2 Насичені вуглеводні

C–H коливання спостерігаються у трьох областях: 3000–2800, 1400–1300 і близько 700 cm^{-1} .

В області 3000–2800 спостерігаються характеристичні валентні коливання для груп CH_3 , CH_2 і CH . У наявності є і симетричні (ν_s), і асиметричні (ν_{as}) коливання, що завжди мають місце, якщо групи містять два чи більше еквівалентних атоми, як це показано на схемі 12.1.

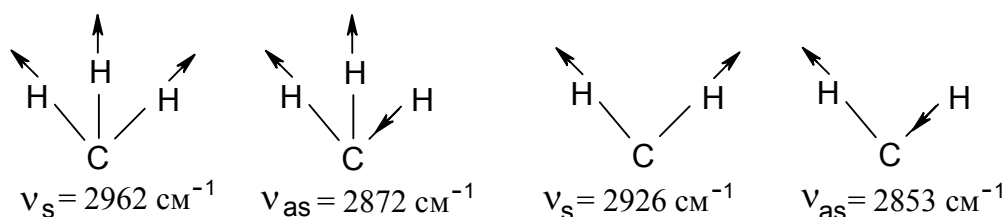


Рис. 12.1 – Валентні коливання груп CH_3 і CH_2

Оскільки силові постійні асиметричних коливань вищі, ніж для симетричних коливань, тому і частоти (хвильові числа) для перших вищі, ніж для других.

Метинова група C–H у третинного атома вуглецю має відносно слабку смугу поглинання близько 2890 cm^{-1} , що перекривається інтенсивними смугами поглинання груп CH_3 і CH_2 .

Поглинання в області $1450\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ і близько 700 cm^{-1} обумовлені деформаційними коливаннями C–H зв'язків.

Метильна група має як симетричні, так і асиметричні деформаційні коливання (рис. 12.2):

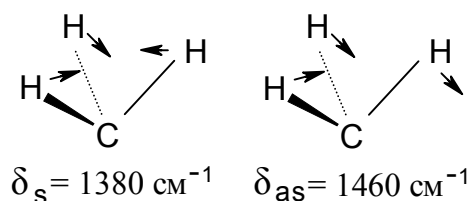


Рис. 12.2 – Деформаційні коливання групи CH_3

Інтервали деформаційних коливань груп CH_2 і CH представлено в табл. 4.2 у Додатку. Досвід показує, що наявність електронегативних атомів O чи N поруч із групами CH_3 і CH_2 знижує хвильові числа їхніх деформаційних коливань на 20–40 cm^{-1} .

Смуги поглинання, що відповідають коливанням скелета (нехарактеристичні), відносно малоінтенсивні, виявляються у двох областях: 1100–700 cm^{-1} і нижче 500 cm^{-1} . Перша область зв'язана з валентними коливаннями атомів вуглецю, друга – з деформаційними.

12.3 Ненасичені вуглеводні

Області поглинання подвійних і потрійних зв'язків є характерними (табл. 4.1 у Додатку). Тому встановлення наявності цих зв'язків не викликає ускладнень, якщо структура ненасичених сполук не центросиметрична. Так, для етилену, ацетилену і їх центросиметричних похідних смуги поглинання кратних зв'язків не виявляються внаслідок заборони по симетрії (див. розділ 11.3).

Моно- ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$) і дизаміщені ($\text{R}_1-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_2$) ацетилени легко відрізнити, тому що для них коливання потрійних зв'язків знаходяться в різних інтервалах, як це видно з табл. 4.2 у Додатку. Аналогічно і для алкенів кількість замісників при подвійному зв'язку і геометричні ізомери можна досить надійно розрізнити, оскільки області поглинання подвійного зв'язку в цьому випадку практично не перекриваються (табл. 12.1):

Таблиця 12.1 – Поглинання алкенів в області подвійних зв'язків

Структура	$\text{RCH}=\text{CH}_2$	$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{R}_1\text{CH}=\text{CHR}_2$		$\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$ $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_3\text{R}_4$
			Цис-	Транс-	
ν, cm^{-1}	1648–1638	1658–1648	1662–1652	1678–1668	1675–1665

Як видно з табл. 4.2 у Додатку, характер заміщення допомагають визначити і валентні, і деформаційні коливання зв'язків $\text{C}-\text{H}$.

Супряження двох подвійних зв'язків у кон'югованих дієнах призводить до появи двох смуг поглинання в області 1650–1600 см^{-1} внаслідок механічної взаємодії і зміни форм коливань. При супряженні подвійних зв'язків з ароматичним кільцем зсув смуги $\text{C}=\text{C}$ звичайно менший, ніж при супряженні в полієнах.

12.4 Ароматичні вуглеводні

Ароматичні сполуки можуть бути виявлені за поглинанням у трьох областях: за валентними коливаннями $\text{C}-\text{H}$ ароматичних вуглеводнів (3100–3010 см^{-1}), скелетними коливаннями ароматичних вуглець-вуглецевих зв'язків (1700–1450 см^{-1}) і за інтенсивним поглинанням нижче 900 см^{-1} , обумовленим деформаційними коливаннями $\text{C}-\text{H}$ зв'язків кільця.

Поглинання в області 1700–1450 см^{-1} у спектрах ароматичних сполук може виявлятися у вигляді декількох (максимум 4-х) смуг. Ці смуги можуть з'явитися при 1600, 1580, 1500 та 1450 см^{-1} , їх інтенсивність міняється в дуже широких межах.

Інтенсивне поглинання в спектрах бензольних вуглеводнів в області нижче 900 см^{-1} стосується неплоских деформаційних коливань $\text{C}-\text{H}$ ароматичного кільця. Для заміщених бензолів частоти деформаційних коливань у цій області залежать від числа і положення замісників, за числом і положенням смуг визначається тип заміщення бензольного кільця (табл. 4.2 у Додатку).

12.5 Органічні сполуки, що містять кисень

Гідроксилемісні сполуки

Найбільш характерні смуги поглинання з'являються в областях 3700–2500 см^{-1} (валентні коливання $\text{O}-\text{H}$ групи) і 1520–1000 см^{-1} (валентні коливання $\text{C}-\text{O}$ та деформаційні коливання $\text{O}-\text{H}$ групи див. у табл. 4.1 та 4.2, Додатку). Характер і положення валентних коливань групи $\text{O}-\text{H}$ у спиртах та фенолах представлено в табл. 4.2 і в розділі 11.9. Характер і області поглинання групи $\text{O}-\text{H}$ в карбонових кислотах описано у Додатку після табл. 4.1.

Карбонільні сполуки

Спектри усіх типів карбонільних сполук характеризуються інтенсивним поглинанням в області 1900–1580 см^{-1} , обумовленим характеристичним коливанням за участю групи $\text{C}=\text{O}$. На положення й інтенсивність смуг поглинання $\text{C}=\text{O}$, в першу чергу, впливає структура молекули. Крім того, на частоту $\text{C}=\text{O}$ коливання впливають агрегатний стан та розчинник (утворення водневих зв'язків і електростатична взаємодія). Зміщення частот поглинання, що відбуваються при цьому, звичайно менше, ніж під впливом структурних факторів.

Для окремих класів карбонільних сполук частоти поглинання $C=O$ знаходяться у вузькому інтервалі, внаслідок чого за положенням цих смуг за даними табл. 4.2 у Додатку (розділи Б та В1) можна робити висновок про клас карбонільної сполуки.

12.6 Органічні сполуки, що містять азот і сірку

Група S–H

Меркаптани мають характеристичну смугу поглинання валентних коливань S–H в області $2600\text{--}2450\text{ см}^{-1}$. Інтенсивність цієї смуги невисока. Група S–H нездатна до утворення сильних водневих зв'язків, і тому смуги поглинання S–H завжди залишаються вузькими.

Аміни

Розрізнити первинні $R-NH_2$, вторинні R_2N-H і третинні R_3N аміни можна за характеристичним коливанням зв'язку N–H ($3500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$): для первинних амінів спостерігаються дві смуги (симетричні й асиметричні коливання), для вторинних амінів – тільки одна смуга, для третинних амінів ці смуги відсутні.

Деформаційні плоскі коливання групи N–H спостерігаються в області $1650\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, неплоскі деформаційні N–H коливання – у вигляді широкої смуги в інтервалі $900\text{--}660\text{ см}^{-1}$, валентні коливання C–N зв'язку мають місце в інтервалі $1400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$.

Сполуки з кратними зв'язками

Інтервали коливань цих груп зібрано в табл. 4.2 Додатку, розділи В.4 і В.6. Варто зупинитися на особливості коливання груп $-NO_2$ і $-SO_2$, у яких обидва атоми кисню еквівалентні. Для сполук з такими групами спостерігаються симетричні та асиметричні коливання, тоді як для груп $>S=O$ і $N=O$ – лише одна смуга.

Частина II. Спектроскопія комбінаційного розсіювання (СКР)

12.7 Сутність методу

Схема спектрометра

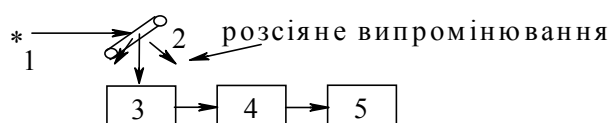


Рис. 12.3 – Схема спектрометра: 1 – джерело монохроматичного випромінювання (ртутна лампа чи лазер); 2 – кювета зі зразком (капіляр); 3 – монохроматор; 4 – приймач випромінювання; 5 – пристрій, що реєструє сигнал

Фізична сутність методу

Квант монохроматичного випромінювання, зіштовхуючись з молекулою, відбивається від неї в різні сторони без зміни енергії і частоти при пружному зіткненні, тобто відбувається розсіювання Релея, інтенсивність якого складає 10^{-3} частки від інтенсивності збуджуючого випромінювання.

Частина фотонів збуджуючого випромінювання при розсіюванні втрачає частину енергії, збуджуючи молекулу і переводячи її з нульового коливального стану на перший. При цьому частота розсіяного випромінювання ν_p зменшується на частоту коливання: $\nu_p = \nu_c = \nu_0 - \nu_{\text{кол}}$. Це розсіяне випромінювання з ν_c називають стоксовим, його інтенсивність складає усього 10^{-6} частки від інтенсивності збуджуючого випромінювання.

Крім того, розсіяне випромінювання містить ще один тип випромінювання, що називають антистоксовим, частота якого ν_a визначається рівністю: $\nu_a = \nu_0 + \nu_{\text{кол}}$. Однак інтенсивність цього випромінювання ще на два порядки менше, оскільки воно викликане зіткненням квантів збуджуючого випромінювання з молекулами речовини в збудженому коливальному стані, частка яких складає усього 1% від загальної кількості.

Через дуже малу інтенсивність розсіяного випромінювання застосування ртутних ламп вимагає використання фотопластинок і тривалої експозиції. Наявність же лазерів дає змогу застосовувати автоматичний запис спектрів з фотоелементом в якості приймача випромінювання.

12.8 Класична теорія розсіювання випромінювання

Під впливом зовнішнього електричного поля, створюваного збуджуючим випромінюванням, відбувається зміщення електронної густини у молекулі, унаслідок чого виникає наведений дипольний момент, що описується залежністю:

$$\mu_{\text{інд.}} = \alpha E, \quad (12.1)$$

де $\mu_{\text{інд.}}$ – наведений дипольний момент, α – поляризованість, тобто здатність електронної густини зсуватися під впливом зовнішнього електричного поля, E – напруженість електричного поля. Напруженість цього поля описується залежністю від часу t :

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t, \quad (12.2)$$

де E_0 – амплітуда коливання напруженості поля, ν_0 – частота монохроматичного випромінювання джерела. Поляризованість електронів зв'язку (функціональної групи) залежить від довжини зв'язку i , у свою чергу, описується залежністю:

$$\alpha = \alpha_0 + \Delta\alpha, \quad (12.3)$$

де

$$\Delta\alpha = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_{r_0} x = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_{r_0} a \cos 2\pi\nu_{\text{кол}} t \quad (12.4)$$

$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_{r_0}$ – похідна від поляризованості по зміні міжатомної відстані x у точці міжатомної рівноважної відстані r_0 ($x = r - r_0$), r – міжатомна відстань у будь-який момент часу), α_0 – поляризованість при рівноважній міжядерній відстані, яка дорівнює r_0 , a – амплітуда коливального руху, де $a = x_{\text{max}}$.

Підставляючи значення $\Delta\alpha$ з (12.4) у рівняння (12.3), а α і E (рівняння (12.3) і (12.2)) у рівняння (12.1), знаходимо:

$$\mu_{\text{вс}} = \underbrace{\alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t}_{\substack{\text{розсіювання} \\ \text{Релея } \nu_0}} + \underbrace{\left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_{r_0} a E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cdot \cos 2\pi\nu_{\text{кол}} t}_{\text{комбінаційне розсіювання}} = \mu_{\nu} + \mu_{\text{кр}} \quad (12.5)$$

Відповідальна за комбінаційне розсіювання складова наведеного дипольного моменту $\mu_{\text{кр}}$ описується рівнянням:

$$\mu_{\text{кр}} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial x}\right)_{r_0} a E_0 \left[\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{\text{кол}})t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{\text{кол}})t \right], \quad (12.6)$$

$(\nu_0 - \nu_{\text{кві}})$ – стоксова лінія (А), ν_0 – релеєвська лінія (В), $(\nu_0 + \nu_{\text{кві}})$ – антистоксова лінія (С) (див. рис. 12.4).

12.9 Квантово-механічний підхід

Поглинаючи квант збуджуючого випромінювання, молекула переходить у збуджений стан, як це показано на рис. 12.4, а потім можливе випускання надлишку енергії у вигляді трьох видів квантів: релеєвського випромінювання з частотою ν_0 , стоксового випромінювання з частотою $(\nu_0 - \nu_{\text{кві}})$ і антистоксового випромінювання з частотою $(\nu_0 + \nu_{\text{кві}})$.

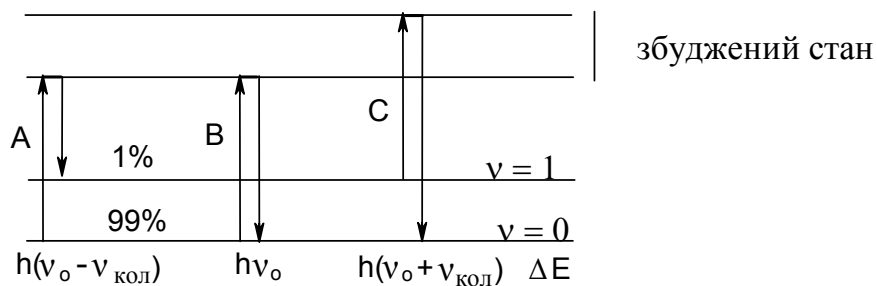


Рис. 12.4 – Обмін енергією між коливальними станами молекули і розсіяним випромінюванням

12.10 Правила добору в СКР

У спектрах СКР заборонені ті коливання, за яких поляризованість зв'язків чи груп коливань, які здійснюються, не змінюється, тобто коли $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{ro} = 0$, на відміну від ІЧС, коли заборонені переходи, за яких дипольний момент молекули не змінюється, тобто коли $\frac{\partial \mu}{\partial r} = 0$ (див. розділи

11.2 і 11.3). Приклад: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (типи нормальних коливань див. у розділі 11.3):

1. $\nu_1, \nu_2, \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{ro} \neq 0$, переходи дозволені.
2. $\nu_3, \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{ro} = 0$, перехід заборонений.
3. $\delta_1, \delta_2, \left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_{ro} \neq 0$, переходи дозволені.

12.11 Порівняння ІЧС та СКР

Загальним для зазначених типів спектрів служить та важлива обставина, що у двох зовсім різних фізичних явищах (резонансне поглинання в ІЧ області і нерезонансне розсіювання в області електронного спектра) вдається отримувати дані про спектроскопічні характеристики молекул – частоти коливальних і обертальних переходів. Істотно при цьому, що найчастіше спектри КР та ІЧ поглинання взаємно доповнюють один одного (див. попередній розділ), тобто повний набір коливальних частот молекул може бути отриманий з досліду, лише на основі аналізу обох зазначених спектрів однієї й тієї самої речовини.

Крім цього, між ІЧ і КР спектрами є й інші істотні розходження. Основне з них, як уже відзначалося, полягає в тому, що у першому випадку інтенсивність смуг визначається похідними за коливальною координатою від електричного дипольного моменту, а в іншому – за поляризованістю зв'язків. З цього безпосередньо випливає, що молекули типу H_2 , O_2 , N_2 та ін. (група симетрії $D_{\infty h}$), які не мають обертального і коливального спектрів у ІЧ області, дають інтенсивні спектри КР. Варто зауважити, що остання обставина є випадковим вираженням досить загальної закономірності, відповідно до якої за інших рівних умов, інтенсивність ІЧ спектра звичайно тим вища, чим більшою є полярність молекули, тоді як спектр КР, навпаки, як правило, тим інтенсивніший, чим полярність менша. Тобто чим полярніше молекула, тим більше зв'язки поляризовані, а тому поляризованість незначна, проте похідна від дипольного моменту завжди істотна і ІЧ спектри інтенсивні. І навпаки, в неполярних молекулах на перше місце виходить

поляризованість, тому похідні від останньої істотні і КР спектри інтенсивні. Так, якщо інтенсивність ІЧ смуг зростає в ряду $\text{HI} < \text{HBr} < \text{HCl} < \text{HF}$ (зростає полярність), то у тому ж ряду молекул різко падає інтенсивність спектрів КР, яка, таким чином, може розглядатися як кількісна міра ступеня неполярності хімічного зв'язку.

Закінчуючи розгляд спектрів КР, слід зазначити, що останніми роками інтерес до цього методу спектроскопії помітно зріс. Пояснюється це як новими методичними можливостями, які розширюють область застосування традиційної спектроскопії спонтанного КР (використання лазерів як джерела випромінювання дає монохроматичне випромінювання), так і відкриттям нового явища – змушеного (резонансного) КР, що дає змогу одержувати істотно нову інформацію про досліджувану речовину.

Лекція 13. Електронні спектри поглинання

13.1 Передмова. Сутність методу

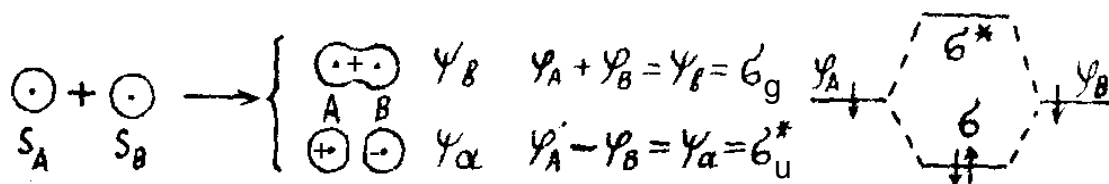
Цей тип електронної спектроскопії базується на поглинанні речовиною УФ та видимого випромінювання, що призводить до зміни стану валентних електронів молекул чи атомів, електрони переходять із зайнятої орбіталі на більш високу за енергією вільну орбіталь. Електронна спектроскопія поглинання відрізняється від ще одного виду електронної спектроскопії, а саме від фотоелектронної спектроскопії (ФЕС) тим, що в її випадку речовина не іонізується, тоді як у випадку ФЕС електрони вибиваються з молекули і речовина іонізується.

Щоб зрозуміти сутність електронної спектроскопії поглинання, як і ФЕС, треба знати стан електронних орбіталей, пов'язаних з будовою речовини. Саме цими проблемами і займається квантова механіка. Тому повторимо деякі питання теорії будови.

13.2 Теорія МО ЛКАО. Зв'язуючі та розпушуючі орбіталі

Утворення σ -зв'язків

Розглянемо утворення σ -зв'язку на прикладі молекули водню:



У цьому випадку s_A і s_B – s-орбіталі атомів водню, ψ_b і ψ_a – хвильові функції (пси) зв'язуючих і розпушуючих молекулярних орбіталей водню, ϕ (фі) – одноелектронна хвильова функція атомної орбіталі, σ_g і σ_u^* – зв'язуюча симетрична (щодо центра симетрії) і розпушуюча антизв'язуюча σ -орбіталі молекули водню відповідно.

Енергія одноелектронних орбіталей E_ϕ при їхній взаємодії розщеплюється на енергії молекулярних орбіталей E_ψ відповідно до рівняння:

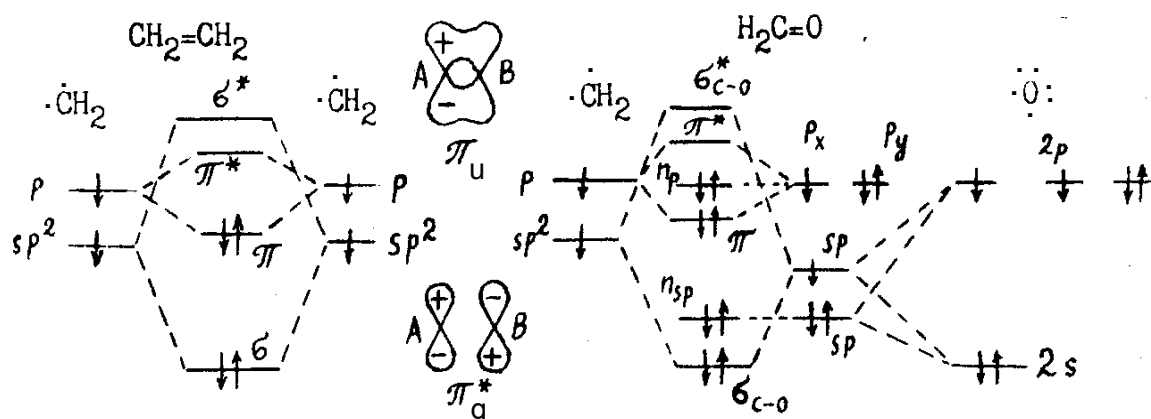
$$E_\psi = \frac{(E_\phi \pm \beta)}{(1 \pm S)}, \quad (13.1)$$

де β – резонансний інтеграл, S – інтеграл перекривання.

Подібна картина має місце і при утворенні σ -орбіталей з гібридних sp , sp^2 і sp^3 атомних орбіталей атомів вуглецю.

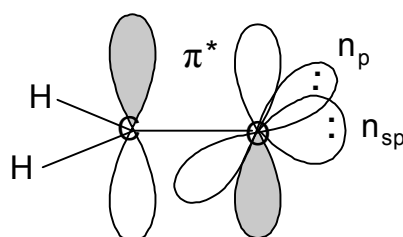
Утворення π -зв'язків

Розглянемо утворення π -зв'язків на прикладі молекули етилену і молекули формальдегіду, атоми вуглецю та кисню яких перебувають в sp^2 гібридному стані:



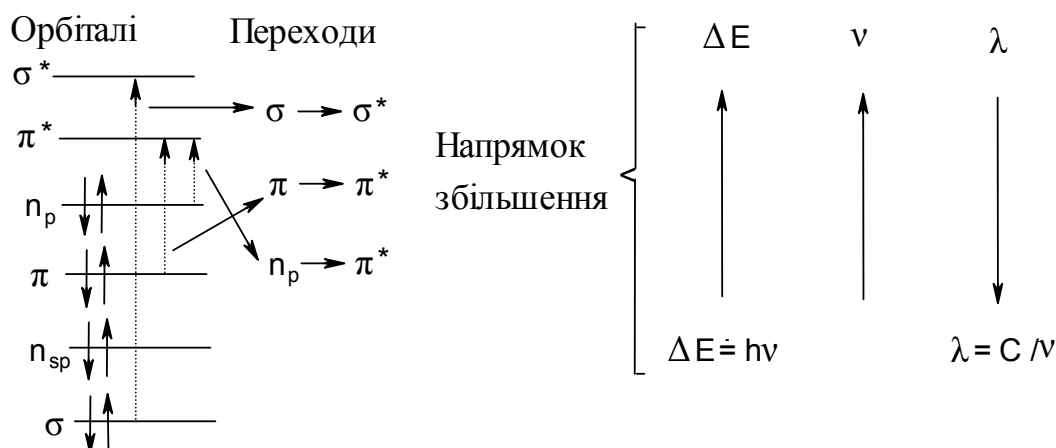
Симетрія π -орбіталей відносно центра симетрії (центра ваги) протилежна тій, котра є у σ -орбіталей. Розщеплення енергії при утворенні π -орбіталей за рахунок бічного перекривання p-орбіталей істотно менше, ніж при утворенні σ -орбіталей за рахунок осьового перекривання s-орбіталей і гібридних орбіталей з будь-якою часткою s-орбіталей.

У молекулі формальдегіду з'являється ще один тип орбіталей – незв'язуючі n-орбіталі, на яких розміщуються вільні електронні пари атома кисню:



13.3 Теорія електронної спектроскопії поглинання

Основні переходи електронів і тенденції зміни енергії цих переходів у бік її збільшення представлено на схемі:



Це призводить до збільшення частоти випромінювання, оскільки вони зв'язані між собою співвідношенням $\Delta E = h\nu$. Що ж стосується довжини хвилі випромінювання, що поглинається, то вона збільшується у протилежному напрямку, оскільки обернено пропорційна частоті, відповідно до формули:

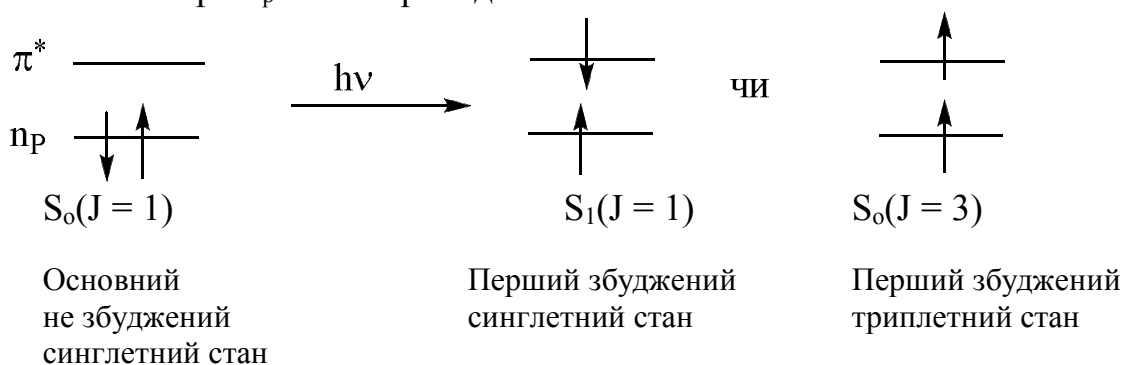
$$\lambda = \frac{c}{\nu},$$

де c – швидкість світла.

Отже, найбільше енергії потрібно для переходу $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (найбільша частота і найменша довжина хвилі випромінювання), найменше для переходу $n_p \rightarrow \pi^*$ (найменша частота і найбільша довжина хвилі випромінювання), проміжне положення займає перехід $\pi \rightarrow \pi^*$.

13.4 Розрахунок мультиплетності стану

Стан електронів у молекулі характеризується мультиплетністю J , що визначається формулою $J = 2|s| + 1$, де $|s|$ – модуль суми спінів усіх електронів. Мультиплетність при $n_p \rightarrow \pi^*$ переході:



13.5 Інтенсивність електронних переходів

Вимушене поглинання випромінювання

Інтенсивність вимушеного поглинання ($I_{\text{ног.}}$) під дією випромінювання визначається формулою:

$$I_{\text{ног.}} = \rho(N_1 - N_2)B_{12}h\nu, \quad (13.2)$$

де ρ – густина випромінювання, що падає на речовину (число квантів на одиницю площі за одиницю часу), N_1 і N_2 – число молекул в основному і збудженому станах в одиниці об'єму, B_{12} – імовірність переходу з основного стану, що характеризується хвильовою функцією ψ_1 , до збудженого з хвильовою функцією ψ_2 при поглинанні кванта енергії $h\nu$.

Вимушене і спонтанне випромінювання (емісія світла)

Інтенсивність випромінювання збудженими молекулами ($I_{\text{вип.}}$), визначається формулою:

$$I_{\text{вип.}} = N_2 h \nu (A_{21} + \rho B_{21}), \quad (13.3)$$

де A_{21} – імовірність спонтанного випромінювання кванта $h\nu$ при переході від збудженого стану до основного, B_{21} – імовірність вимушеного зовнішнім електромагнітним полем випромінювання кванта $h\nu$ при $\psi_2 \rightarrow \psi_1$ $B_{12} = B_{21}$. Звичайно $A_{21} \gg \rho B_{21}$ та $I_{\text{вип.}} = N_2 A_{21} h \nu$. При цьому $B_{12} = B_{21} = \left(\frac{8\pi^3}{3h^2 C}\right) |M_{12}|^2$, $A_{21} = \left(\frac{64\pi^4}{3h^3}\right) \nu^3 |M_{12}|^2$.

Правила добору

Оскільки інтенсивність випромінювання визначається перехідним моментом M_{12} (моментом переходу), то смуги у спектрі не спостерігаються, якщо $M_{12} = 0$. Звідси випливають усі правила добору, що забороняють електронні переходи, на зразок тих правил, що вже зустрічалися при розгляді в ІЧ спектрометрії. Розглянемо сутність моменту переходу, що у загальному вигляді визначається формулою:

$$M_{12} = M_{21} = \int \Psi_1 M \Psi_2 d\tau,$$

де M – оператор дипольного моменту, а хвильову функцію стану можна представити як добуток трьох хвильових функцій:

$$\Psi_i = \Psi_1^e \chi_i s_i,$$

де Ψ_1^e , χ_i і s_i – електронна, коливальна і спінова складові хвильової функції стану. У свою чергу $\Psi_i^e = \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \dots \varphi_i$ (φ – одноелектронні хвильові функції).

Оскільки s не є функцією відстані, то на неї оператор M не діє, тоді

$$M_{12} = \int \Psi_1^e \chi_2 s_2 M \Psi_2^e \chi_2 s_2 d\tau = \int \Psi_1^e M \Psi_2^e d\tau_e \cdot \int \chi_1 M \chi_2 d\tau_x \cdot \int s_1 s_2 d\tau_s.$$

Тобто $M_{12} = M_{12}^e \cdot M_{12}^x \cdot M_{12}^s$, де M_{12}^e , M_{12}^x і M_{12}^s – електронна, коливальна і спінова складові перехідного моменту, $d\tau_e$, $d\tau_x$ та $d\tau_s$ – елементарні об'єми простору в електронних, ядерних і спінових координатах.

Добір за симетрією електронних орбіталей

$$M_{12}^e = M_{12}^e(\chi) + M_{12}^e(y) + M_{12}^e(z) = \int \Psi_1^e M_x \Psi_2^e d\tau_e + \int \Psi_1^e M_y \Psi_2^e d\tau_e + \int \Psi_1^e M_z \Psi_2^e d\tau_e$$

Якщо $M_{12}^e = 0$ – перехід заборонений. Якщо хоча б один компонент, $M_{12}^e(x)$, $M_{12}^e(y)$ чи $M_{12}^e(z)$ не дорівнює 0 – перехід дозволений. Якщо добуток трьох підінтегральних функцій – непарна (асиметрична) функція, то інтеграл дорівнює 0, якщо парна, то інтеграл не дорівнює 0.

Добір за локальною симетрією

Це правило стосується лише переходу $n_p \rightarrow \pi^*$. Оскільки функції ψ_n і ψ_{π^*} ортогональні (взаємно перпендикулярні й у просторі не перекриваються, як це видно з діаграми розміщення розглянутих орбіталей, див. розділ 13.2), то $\psi_n \cdot \psi_{\pi^*} = 0$, а $M_{12}^e = \int \Psi_n M \Psi_{\pi^*} d\tau = 0$. Перехід заборонений.

Добір за кількістю збуджуваних електронів

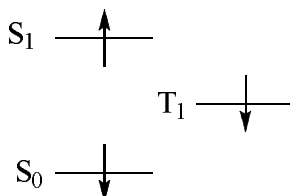
Цим правилом заборонено переходи, при яких збуджується більш ніж один електрон.

Добір за спіном

Цим правилом заборонено переходи, при яких відбувається зміна спіну електрона. При переході $S_0 \rightarrow S_1$, $M_{12}^S = \int s_1 s_2 d\tau_s = \int s_1^2 d\tau_s \neq 0$,

тому що $s_1 = s_2$, оскільки спін при переході не міняється. Перехід дозволений.

При переході $S_0 \rightarrow T_1$, $M_{12}^S = \int s_1 s_2 d\tau_s = 0$, тому що s_1 і s_2 ортогональні (відповідні орбіталі не перекриваються у просторі, оскільки це забороняє принцип Паулі). Перехід заборонений.



Співвідношення енергій S_1 і T_1 станів

У стані S_1 , p_r та p^* орбіталі зближуються за рахунок взаємодії електронів з протилежними спінами (принцип Паулі дозволяє), тоді це зближення підсилює відштовхування електронів і збільшує енергію дестабілізації. У стані ж T_1 орбіталі відходять одна від одної якнайдалі (принцип Паулі забороняє їхнє перекривання), відштовхування електронів знижується, тому стан T_1 стає стабільнішим за S_1 .

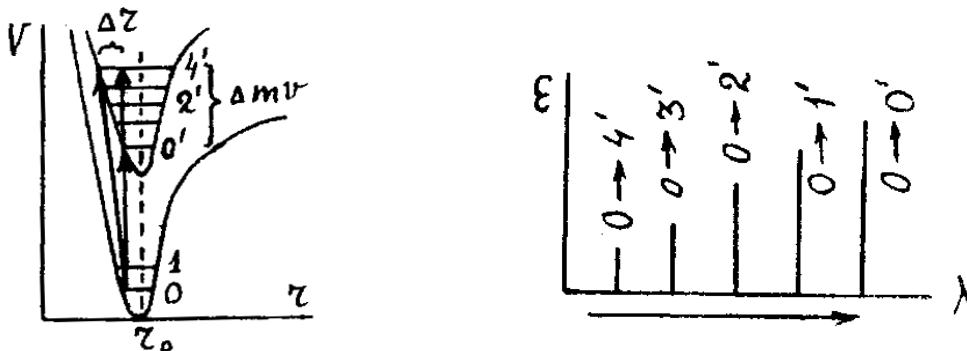
13.6 Врахування коливальної складової хвильової функції

Основний стан речовини – нульовий коливальний рівень, тобто S_0 ($v=0$), що заселений на 99 %. Наступний коливальний рівень, коли $v=1$, заселений на 1 %. Тому найбільш інтенсивним переходом електронів буде перехід з нульового коливального рівня основного синглетного стану S_0 . Усі інші переходи будуть принаймні в 100 разів менш інтенсивні. При цьому можна знехтувати обертальною енергією (крім газової фази):

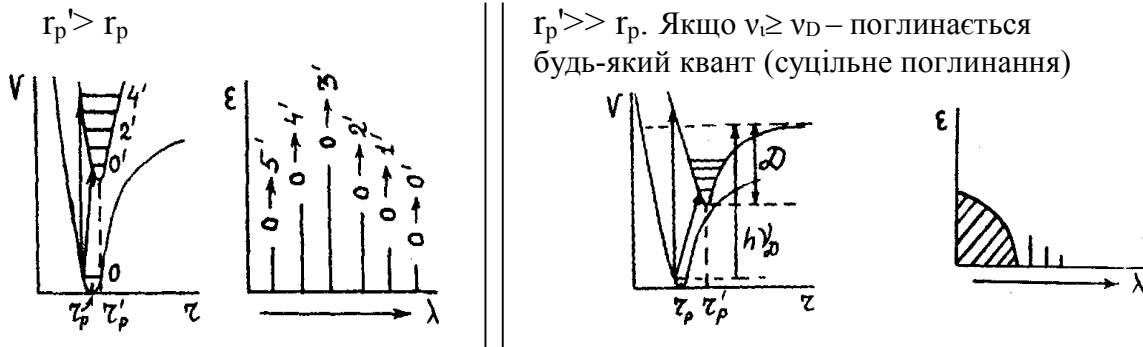
$$\Delta E_{ia} \ll \Delta E_{v'ia} = \Delta A_{ae} + \Delta A_{ete} .$$

Розгляд питання спрощує принцип Франка-Кондона, за яким дозволено переходи електронів, коли не міняються ні міжатомні відстані, ні моменти кількості руху ядер при їхньому коливанні. Оскільки $m_e v_e = m_y v_y$, а $m_y/m_e \geq 2000$, то $v_e / v_y \geq 2000$. Іншими словами, ядра в момент переходу електрона повинні залишатися на місці.

Наприклад, перехід $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$: 1. $r_p = r_p'$, де r_p і r_p' – рівноважні міжядерні відстані в основному і збудженому станах:



$0 \rightarrow 0'$, ні r_p , ні mv (швидкість) не міняються – перехід дозволено, тобто дозволено переходи без зміни mv . При збільшенні v' (квантове число) Δr_p чи Δmv зростає – збільшується заборона. Наслідок – зменшується інтенсивність при збільшенні v (при зменшенні $\lambda, \lambda = \frac{c}{\nu}$).



Отже, вид спектра визначається характером зміни Γ_p при збудженні.

13.7 Ідентифікація електронних переходів

Здійснимість правил добору

Правила добору діють не в абсолютному розумінні, вони лише зменшують інтенсивність смуг поглинання відповідних переходів. У випадку електронної спектроскопії одна заборона зменшує інтенсивність переходу приблизно в 1000 (10^3) разів.

Віднесення смуг за λ та ϵ . Приклад: $H_2C=O$

Спектр формальдегіду

λ , нм	ϵ	кількість заборон	перехід
395	10^{-3}	2	$n_p \rightarrow \pi^* (S_0 \rightarrow T_1)$
295	10	1	$n_p \rightarrow \pi^* (S_0 \rightarrow S_1)$
185	10^4	немає	$n_p \rightarrow \sigma^*$
155	10^5	немає	$\pi \rightarrow \pi^*$

— S_1
— T_1
— S_0

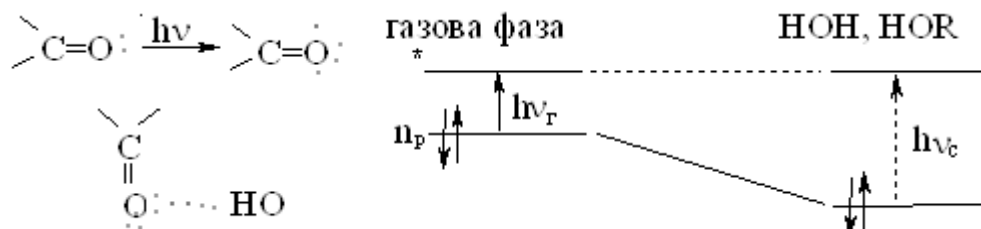
У цьому випадку для ідентифікації перших двох смуг досить λ та ϵ . Для ідентифікації двох інших смуг необхідні додаткові дані.

Експериментальна ідентифікація смуг за їхніми зсувами при зміні полярності середовища і його здатності до утворення водневих зв'язків

Існує чотири типи зсувів: з підвищенням ϵ ($\epsilon \uparrow$) – гіперхромний, зі зниженням ϵ ($\epsilon \downarrow$) – гіпохромний, зі збільшенням λ ($\lambda \uparrow$) – батохромний, або червоний, зі зниженням λ ($\lambda \downarrow$) – гіпсохромний, або синій.

Приклад синього зсуву

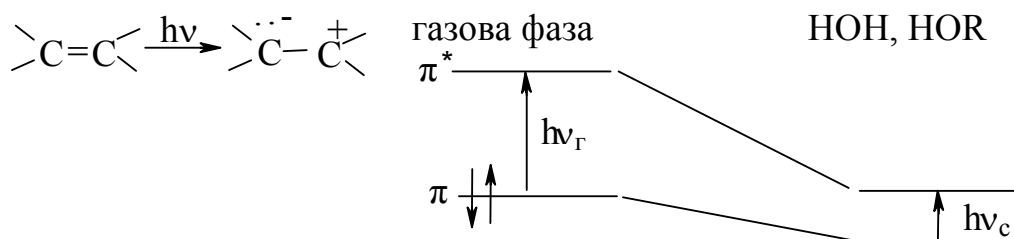
Цей зсув має місце для карбонільних сполук при переході від неполярного середовища (газової фази) до води чи спирту (більш полярне середовище), здатних утворювати з карбонільною групою водневі зв'язки. Саме їхнє утворення і є причиною синього зсуву, що спостерігається для переходів $n_p \rightarrow \pi^*$ і $n_p \rightarrow \sigma^*$ і виникнення якого можна зрозуміти, виходячи з діаграми енергії:



При такому електронному переході водневий зв'язок розривається, тобто з π^* -орбіталлю водневого зв'язку немає (її енергія залишається на одному рівні в обох середовищах). Утворення водневого зв'язку з n_p -орбіталлю стабілізує молекулу, тобто знижує її енергію, тому в сольватуючому середовищі $\nu_c > \nu_r$, а $\lambda_r > \lambda_c$. Іншими словами, при переході від несольватуючого (газового) середовища до сольватуючого довжина хвилі випромінювання, що поглинається, зменшується, тобто має місце гіпсхромний, або синій, зсув.

Приклад червоного зсуву

Цей зсув є у олефінів при переході від неполярної газової фази (діелектрична проникність $\epsilon = 1$) до полярної води ($\epsilon = 81$). У цьому разі відбувається $\pi \rightarrow \pi^*$ перехід, у результаті якого утворюється більш полярний збуджений стан, який полярним середовищем сольватується краще вихідного стану:



Як видно з діаграми, збуджений стан краще сольватується полярним розчинником, ніж вихідний, тому $\nu_c < \nu_r$, а $\lambda_r < \lambda_c$. Іншими словами, при переході від несольватуючого середовища до сольватуючого довжина хвилі випромінювання, що поглинається, збільшується, тобто має місце батохромний, або червоний, зсув.

13.8 Електронні спектри окремих класів органічних сполук

Насичені сполуки

Вуглеводні: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\lambda < 150$

R-X	$\lambda_{\sigma \rightarrow \sigma^*}$ (нм)	$\lambda_{n \rightarrow \sigma^*}$ (нм)	ϵ
CH ₃ OH	150	183	100
CH ₃ NH ₂	173	215	600
CH ₃ Cl	150	169	370
CH ₃ J	150-210	257	380

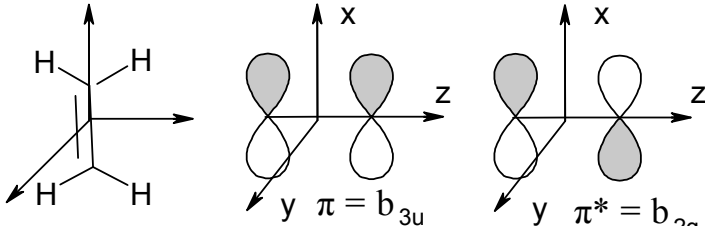
Гетерофункціональні сполуки R-X, де X – NH₂, SR, OR, Cl, Br тощо
Застосування: розчинники для запису УФ-спектрів розчинених речовин (прозорі > 200 нм).

Ненасичені вуглеводні

Ізольовані подвійні зв'язки. Етилен (D_{2h})

Експеримент:

Перехід	λ , нм	ϵ
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150	
$\pi \rightarrow \pi^*$ (S ₀ → S ₁)	165	10 ⁴
$\pi \rightarrow \pi^*$ (S ₀ → T ₁)	300	10 ⁻⁴



$\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ (S₀ → S₁) $\pi \rightarrow \pi^*$ (S₀ → T₁)

$\pi_2 \rightarrow \pi^*$, $\Psi_1 = \sigma^2 \pi^2 = A_g$, $\Psi_2 = \sigma^2 \pi \pi^* = a_g b_{3u} b_{2g} = B_{11u}$, $M_X = B_{3u}$,

$M_Y = B_{2u}$, $M_Z = B_{1u}$.

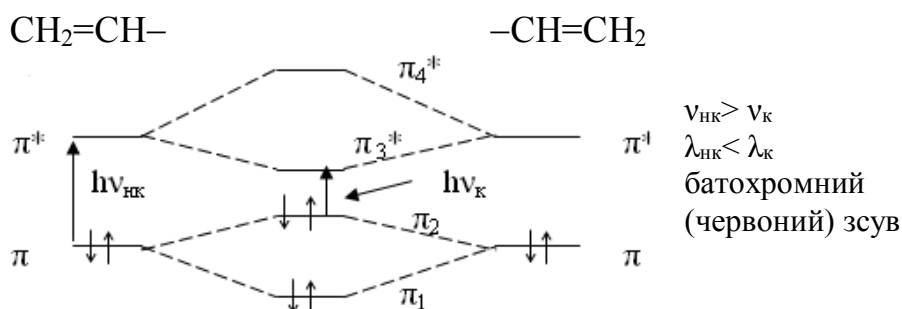
$M_{12}^X = \int A_g B_{3u} B_{1u} d\tau = 0$, $M_{12}^Y = \int A_g B_{2u} B_{1u} d\tau = 0$,

$M_{12}^Z = \int A_g B_{1u} B_{1u} d\tau = \int A_g d\tau \neq 0$, $M_{12} = M_{12}^Z \neq 0$

Перехід дозволено за симетрією.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\Psi_1 = A_g$, $\Psi_2 = \sigma \pi_2^2 \sigma^* = a_g b_{11u} = B_{11u}$. Та сама ситуація, що і в разі $\pi_2 \rightarrow \pi^*$, $\Psi_1 = A_g$, $\Psi_2 = \sigma \pi_2^2 \sigma^* = a_g b_{11u} = B_{11u}$ переходу.

Кон'юговані подвійні зв'язки: CH₂=CH-CH=CH₂

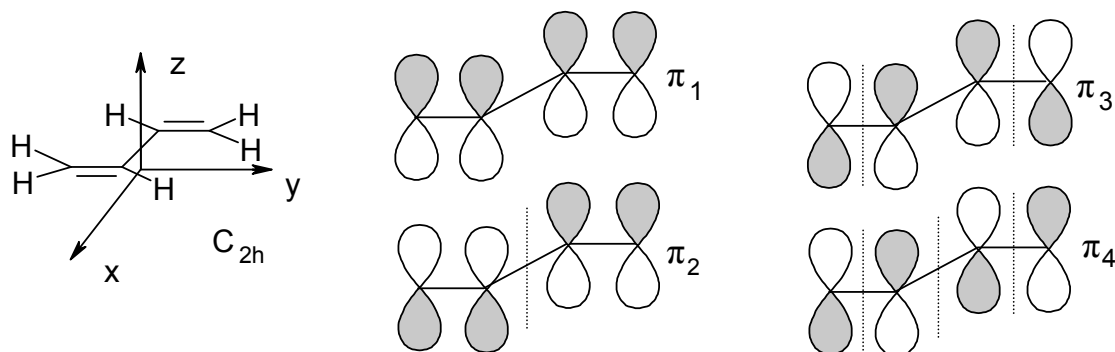


$$\nu_{HK} > \nu_K$$

$$\lambda_{HK} < \lambda_K$$

Сполуки	λ , нм	ϵ
транс- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	214	21000
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	256	23000
$\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CH}_3^*$	310	22400
$\text{R}-(\text{CH}=\text{CH})_{11}-\text{R}$ (лікопін)*	504	170000

* Проявляється коли-
вальна структура смуги



Таблиця характерів для точкової групи та симетрія орбіталей дивінілу

C_{2h}	I	C_2	σ_h	i	Орбіталі
A_g	+1	+1	+1	+1	
A_u	+1	+1	-1	-1	M_z, π_1, π_3^*
B_g	+1	-1	-1	+1	π_2, π_4^*
B_u	+1	-1	+1	-1	M_x, M_y

Електронні переходи:

$$\pi_1 \rightarrow \pi_3^*, \Psi_2 = \pi_2^2 \pi_2^2 = A_g, \Psi_2 = \pi_2^2 \pi_1 \pi_3 = a_g a_u b_g = B_u,$$

$$M_{12}^X = M_{12}^Y = \int A_g B_u B_u dd \tau = \int A_g d \tau \neq 0, \text{ перехід дозволено.}$$

$$\pi_2 \rightarrow \pi_4^*, \Psi_2 = \pi_2^2 \pi_1 \pi_4 = a_g b = A_g, \text{ перехід заборонено.}$$

$$\pi_1 \rightarrow \pi_3^*, \Psi_2 = \pi_2^2 \pi_1 \pi_3 = a_g a_u a_u = A_g, \text{ перехід заборонено.}$$

$$\pi_1 \rightarrow \pi_4^*, \Psi_2 = \pi_2^2 \pi_1 \pi_4 = a_g a_u b_g = B_u, \text{ перехід дозволено.}$$

Емпіричні правила розрахування смуг (табл. 5.2 Додатку)

$$\lambda_{\max} = \lambda_0 + \sum \Delta\lambda_i.$$

Хромофорні групи

Карбонільна група

	X та Y – алкіл чи H	Спектр:	
	Смуги	λ , нм	ϵ
	$n_p \rightarrow \pi^*$	270–290	$\sim 10^3$
	$n_p \rightarrow \sigma^*$	170–200	$\sim 10^4$
	$\pi \rightarrow \pi^*$	150–170	$\sim 10^5$
	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	< 150	

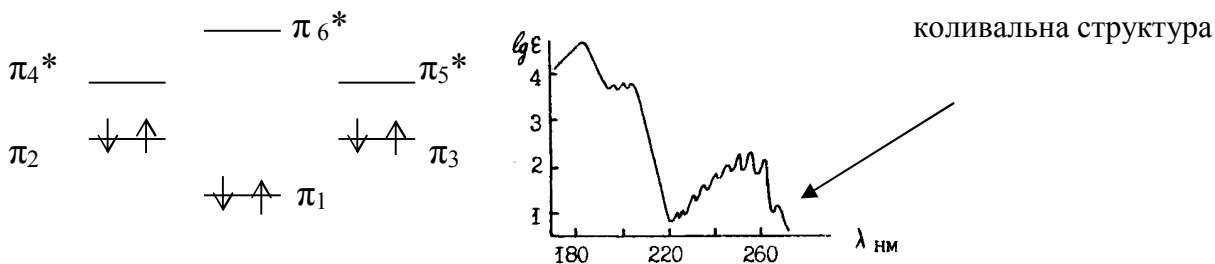
Природа X і Y на спектр впливає мало, тому C=O відносять до точкової групи C_{2v} .

— σ^*	$\sigma = \sigma^* = n_{sp} = a_1, \pi = \pi^* = b_1, n_p = b_2, M_X = B_1,$ $M_Y = B_2, M_Z = A_1.$
— π^*	$\Psi_1 = \sigma^2 n_{sp}^2 \pi^2 n_p^2 = a_1^4 b_1^2 b_2^2 = A_1,$
$\downarrow \uparrow$ n_p	$n_p \rightarrow \pi^*, \Psi_2 = n_p \pi = b_1 b_2 = A_2,$
$\downarrow \uparrow$ π	$M_{12}^X = \int A_1 B_1 A_2 d\tau = \int B_2 d\tau = 0,$ $M_{12}^Y = \int A_1 B_1 A_2 d\tau = \int B_1 d\tau = 0,$
$\downarrow \uparrow$ n_{sp^2}	$M_{12}^Z = \int A_1 A_1 A_2 d\tau = \int A_2 d\tau = 0$, перехід заборонено за локальною симетрією.
$\downarrow \uparrow$ σ	$n_p n_p \rightarrow \sigma^*, \Psi_2 = n_p \sigma^* = b_2 a_1 = B_2, M_{12}^Y \neq 0$, перехід дозволено.
	$\pi \rightarrow \pi^*, \Psi_2 = \pi^* = b_1^2 = A_1, M_{12}^Z \neq 0$, перехід дозволено.
	$\sigma \rightarrow \sigma^*, \Psi_2 = \pi^* = a_1^2 = A_1, M_{12}^Z \neq 0$ перехід дозволено.

Кон'югація $X-C=O \rightarrow ^+X=C-O^-$ дає гіпсохромний зсув для $n_p \rightarrow \pi^*$ переходу, тому він не спостерігається для естерів карбонових кислот, амідів. Збільшення ланцюга кон'югованих зв'язків ($C=C-C=O$) призводить до батохромного зсуву смуг і для $n_p \rightarrow \pi^*$, і для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходів.

Ароматичні сполуки. Бензол

У спектрі спостерігається $3\pi \rightarrow \pi^*$ переходи:



R та N^+R_3 не спричинюють зсуви, бо не вступають в кон'югацію. Батохромний та гіперхромний зсуви спричинюються збільшенням ланцюга кон'югації за рахунок: а) замісників $-NH_2, -OH, -C=O, -NO_2$ тощо; б) збільшення числа кілець в поліядерних ароматичних сполуках.

13.9 Застосування електронної спектрометрії

Кількісний аналіз

Цей аналіз здійснимий при виконанні закону Ламберта-Бугера-Бера $\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = D = \varepsilon l c$,

де I_0 , I – інтенсивність випромінювання, що входить і виходить з поглинаючого шару речовини, D – оптична густина, ε – молярний коефіцієнт поглинання, l і c – товщина шару досліджуваної речовини та її молярна концентрація в розчині. Аналіз суміші для n компонентів – розв’язок n рівнянь при n довжинах хвиль: $D_{\lambda_i} = \sum \varepsilon_{\lambda_i}^k \cdot c_k$, де $\varepsilon_{\lambda_i}^k$ і c_k – молярний коефіцієнт поглинання при λ_i та концентрація k -ї речовини. Індекси i та k змінюються від 1 до n .

Дослідження кінетики повільних процесів

Виконують обчислення константи швидкості за формулою:

$$k^1 = \left(\frac{2.303}{t}\right) \lg \left[\frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D_t} \right], \quad (13.4)$$

де k^1 – константа швидкості 1-го порядку, D_0 , D_t , D_∞ – оптична густина у початковий момент реакції, у момент часу t та за нескінченного часу.

Визначення основності (кислотності) органічних сполук

Вимір проводять при 4 значеннях рН. Розрахунки ведуть за формулою:

$$pK_A = pH - \lg \left[\frac{(D/lc - \varepsilon_{BH})}{(\varepsilon_B - D/lc)} \right] \quad (13.5)$$

При рН = 1 і 2 визначають ε_{BH} , тому що $[BH^+] \gg [B]$, а $[BH^+] = c$; при рН = 11 і 12 визначають ε_B , тому що $[B] \gg [BH^+]$ а $[B] = c$.

Структурні дослідження

Можливості методу: доказ наявності кон'югованих сполучених дієнових, полієнових та ароматичних систем, карбонільної групи (кетони, альдегіди).

Обмеження методу: відсутність смуг в УФ (200–400 нм) та видимій (400–800 нм) областях для багатьох насичених і ненасичених (некон'югованих) структур і, як наслідок, – малі можливості при розв’язанні структурно-аналітичних задач, сильний вплив природи розчинника на електронний спектр, невиконання закону Ламберта-Бугера-Бера, фотохімічна ізомеризація в процесі виміру (наприклад, цис-транс ізомеризація полієнових систем).

Частина II. КОНТРОЛЬ ЗНАНЬ СТУДЕНТІВ

2.1 Тести контролю знань та самоконтролю

2.1.1 Тест 1

«Ядерний магнітний резонанс (ЯМР)»

Інструкція. На кожне тестове завдання може бути одна чи декілька правильних відповідей. Свої відповіді зафіксуйте у «Бланку відповідей». Починайте відповідати з першого завдання за номерами, не пропускаючи жодного. Коли не знаєте відповідь, переходьте до наступного завдання, бо у вас не вистачить часу на роботу з усіма завданнями тесту.

Виконуючи завдання, необхідно у бланку відповідей написати літеру правильної відповіді. Наприклад:

Іменник

(а) стіл; (б) синій; (в) сидячи; (г) бігти; (д) чотири; (е) небо.

Правильна відповідь: а та е

1. Переваги імпульсного методу спостереження ЯМР над стаціонарним:

- (а) спостерігаються водночас усі типи ядер;
- (б) спостерігаються сильно- та слабкорезонуючі ядра;
- (в) спостерігаються лише слабкорезонуючі ядра;
- (г) спостерігається лише один тип ядер;
- (д) дослідження концентрованих розчинів;
- (е) дослідження розбавлених розчинів

2. Яке найменше число мультиплетів можна спостерігати в спектрі ЯМР:

- (а) 1, (б) 2, (в) 3, (г) 4, (д) 5, (е) 7.

3. Умови спостереження сигналу ЯМР:

- (а) наявність постійного магнітного поля H_0 ;
- (б) наявність змінного магнітного поля H_1 , яке перпендикулярне H_0 ;
- (в) наявність змінного магнітного поля H_1 , яке паралельне H_0 ;
- (г) відсутність постійного магнітного поля H_0 ;
- (д) $H_1 \ll H_0$; (е) $v_{\text{випр.}} = v_{\text{прец.}}$; (ж) $v_{\text{випр.}} \neq v_{\text{прец.}}$

4. Швидкий обмін протонів в ПМР відбувається через

- (а) ковалентні зв'язки; (б) дисперсійну взаємодію; (в) π -комплекс;

(г) водневi зв'язки; (д) iонну взаємодію

Вiдповiдi-формули для наступних завдань № 5–9:

(а) $v_{рез.} = v_{випр.} = v_{прец.}$; **(б)** $\delta\nu = \left(\frac{1}{2\pi}\right)\left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)$; **(в)** $\Delta\nu_{зр} = \nu_{зр} = \nu_{см}$;

(г) $\delta = \left(\frac{\Delta\nu}{\nu_0}\right) \cdot 10^6$; **(д)** $\delta = \left(\frac{\Delta H}{H_0}\right) \cdot 10^6$

5. Хiмiчний зсув

6. Природна ширина сигналу

7. Частота резонансу

8. Хiмiчний зсув у безрозмiрних одиницях при частотній розгортці спектра

9. Хiмiчний зсув у безрозмiрних одиницях при польовій розгортці спектра.

10. Спiнова система магнiтних ядер – це група ядер, спiни яких

(а) впливають одне на одного через пустоту;

(б) взаємодіють мiж собою через спiни електронiв зв'язку;

(в) через пустоту взаємодіють мiж собою як магнiти, що впливає на мультиплетність їх сигналiв

11. Спiн-спiнова взаємодія магнiтних ядер спiнової системи не передається через

(а) π -зв'язок; **(б)** 2 i бiльше σ -зв'язкiв;

(в) 3 i бiльше σ -зв'язкiв; **(г)** 4 i бiльше σ -зв'язкiв;

(д) 5 i бiльше σ -зв'язкiв

12. У спектрі ПМР спiнової системи $A\text{X}_3$ сигнал протонiв А мiстить число смуг:

двi зi співвiдношенням iнтенсивностей

(а) 1 : 1

(б) 1 : 2

три зi співвiдношенням iнтенсивностей

(в) 1 : 1 : 1

(г) 1 : 2 : 1

чотири зi співвiдношенням iнтенсивностей

(д) 1 : 1 : 1 : 1

(е) 1 : 2 : 2 : 1

(ж) 1 : 3 : 3 : 1

п'ять зi співвiдношенням iнтенсивностей

(и) 1 : 2 : 3 : 2 : 1

(к) 1 : 3 : 5 : 3 : 1

(л) 1 : 4 : 6 : 4 : 1

13. У спектрі ПМР диметилового етеру CH_3OCH_3 спостерігається

- (а) два синглети;
- (б) один синглет;
- (в) один квадруплет;
- (г) два квадруплети;
- (д) один синглет та один квадруплет

14. У спектрі ПМР системи АХ спостерігається два

- (а) синглети;
- (б) дублети зі смугами однакової інтенсивності;
- (в) дублети із злегка спотвореною інтенсивністю «під дах»

15. Формула $N = 2nI + 1$ визначає число сигналів у мультиплеті залежно від спінового квантового числа

- (а) та кількості сусідніх ядер;
- (б) та кількості резонуючих ядер;
- (в) резонуючих ядер та кількості сусідніх ядер;
- (г) сусідніх ядер та кількості резонуючих ядер

16. У ПМР як стандартну речовину з $\delta = 0$ використовують

- (а) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, (б) $(\text{CH}_3)_4\text{C}$, (в) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Si}$, (г) C_6H_6 , (д) H^+

17. Спектр ПМР спрощується, якщо напруженість постійного магнітного поля H_0

- (а) зменшується; (б) не змінюється; (в) збільшується

Відповіді для наступних завдань 18–19:

- (а) випускання кванта випромінювання;
- (б) поглинання кванта випромінювання;
- (в) виділення тепла;
- (г) перехід ядер між рівнями і обмін енергією між ядрами

18. У разі спін-гратчастої релаксації відбувається

19. У разі спін-спінової релаксації відбувається

Відповіді для наступних завдань 20–22:

- (а) константою екранування ядра електронами (σ);
- (б) формулою $\frac{\Delta\nu}{J} > 6$;
- (в) формулою $\frac{\Delta\nu}{J} < 6$;
- (г) формулою $\frac{E}{h} = \nu$;
- (д) формулою $\frac{c}{\lambda} = \nu$

20. Хімічний зсув обумовлюється
 21. Спектр ПМР першого порядку визначається
 22. Зв'язок між довжиною хвилі та частотою випромінювання визначається

У наступних 23–27 завданнях потрібно встановити відповідність між лівими та правими частинами завдання. Відповідь подається у вигляді комбінацій цифр та літер. Наприклад:

Частина мови	слово	Правильна відповідь:
1. Іменник	а. Сидіти	(1в, 2г, 3а, 4б)
2. Прикметник	б. П'ять	
3. Дієслово	в. Музика	
4. Числівник	г. Синій	

Привести у відповідність

23. Тип ядер	Спінове квантове число ядра	Приклади ядер
1) магнітні	а) $I = 0$	α) $^{12}\text{C}_6$, $^{16}\text{O}_8$, $^{28}\text{Si}_{14}$, $^{32}\text{S}_{16}$, $^{56}\text{Fe}_{26}$
2) квадрупольні	б) $I = \frac{1}{2}$	β) $^1\text{H}_1$, $^{13}\text{C}_6$, $^{19}\text{F}_9$, $^{31}\text{P}_{15}$
3) немагнітні.	в) $I > \frac{1}{2}$	γ) $^2\text{D}_1$, $^{14}\text{N}_7$ ($I = 1$), $^5\text{B}_{10}$ ($I = 3$) δ) $^5\text{B}_{11}$, $^{35}\text{Cl}_{17}$, $^{37}\text{Cl}_{17}$ ($I = 3/2$)

24. Явище

1) ЯМР

Визначення

а) це явище обміну енергією між спіновою системою магнітних ядер та ґратками (сукупністю ступенів свободи руху молекул, що оточують резонуючі ядра);

2) Спін-спінова релаксація

б) це явище обміну енергією між спіновою системою магнітних ядер та джерелом випромінювання (електромагнітною котушкою спектрометра);

3) Спін-ґраткова релаксація

в) це явище обміну енергією між двома однаковими спіновими системами магнітних ядер, що знаходяться деякий час поряд

25. Форма сигналу протона при його швидкому обміні

Співвідношення між часом життя та критичною постійною спектрометра

1) мультиплет

а) $t_{ж} \gg t_{крит}$

2) широкий синглет

б) $t_{ж} \ll t_{крит}$

3) вузький синглет

в) $t_{ж} = t_{крит}$

26. Сигнал протонів спінової системи $A_m M_z X_n$	Число смуг у мультиплеті, якщо $j_{ax} = 0$	Умови
1) A,	а) $m + 1$,	α) $J_{am} = J_{mx}$
2) M,	б) $n + 1$,	β) $J_{am} \neq J_{mx}$
3) X	в) $z + 1$, г) $m + n + 1$, д) $(m + 1)(n + 1)$	

27. Спектр ПМР диметилформаміду $(CH_3)_2N-CHO$	Форма сигналів груп CH_3
Обертання навколо зв'язку C–N	
1) повільне,	а) один широкий синглет,
2) середнє,	б) один вузький синглет,
3) швидке	в) два вузькі синглети, г) два дублети, д) один дублет та один квадруплет

У завданнях 28–30 треба визначити, чи правильні висловлювання в лівій та правій колонках та чи існує причинно-наслідковий зв'язок між фактами. Відповідь вибрати за схемою:

- (а) Правильно – правильно – існує;
- (б) Правильно – правильно – не існує;
- (в) Правильно – хибно – існує;
- (г) Правильно – хибно – не існує;
- (д) Хибно – хибно – існує;
- (е) Хибно – правильно – існує

28. Стаціонарний метод спостереження сигналу ЯМР має переваги над імпульсним методом	<i>тому що</i>	повторення імпульсів при імпульсному методі підвищує співвідношення сигнал/шум і чутливість методу
29. Заселеність верхнього енергетичного рівня частками вища, ніж нижнього	<i>тому що</i>	за законом Максвелла – Больцмана заселеність рівня підвищується при збільшенні його енергії
30. Прямий вимір частоти резонансу в ПМР неможливий	<i>тому що</i>	жоден спектрометр не може забезпечити таку високу точність виміру, яка відповідає б природній ширині сигналу в 0,1 Гц

2.1.2 Тест 2

«УФ та видима спектрометрія»

Інструкція. На кожне тестове завдання може бути одна чи декілька правильних відповідей. Свої відповіді зафіксуйте у «Бланку відповідей». Починайте відповідати з першого завдання за номерами, не пропускаючи жодного. Якщо не знаєте відповідь, переходьте до наступного завдання, бо у вас не вистачить часу на роботу з усіма завданнями тесту.

Виконуючи завдання, необхідно у бланку відповідей написати літеру правильної відповіді. Наприклад:

Іменник

(а) стіл; (б) синій; (в) сидячи; (г) бігти; (д) чотири; (е) небо.

Правильна відповідь: а та е.

1. Довжина хвилі в УФ та видимій спектрометрії визначається
 - (а) різницею енергій між нижньою зайнятою та верхньою вільною електронними орбіталями молекули;
 - (б) різницею енергій між верхньою зайнятою та нижньою вільною електронними орбіталями молекули;
 - (в) різницею енергій між двома сусідніми оберतालними станами молекули;
 - (г) різницею енергій між двома сусідніми коливальними станами молекули;
 - (д) різницею енергій між двома сусідніми спіновими станами ядер
2. Структурні задачі, які розв'язує УФ та видима спектрометрія
 - (а) визначення молекулярної формули та будови речовини;
 - (б) встановлення наявності бензенового кільця;
 - (в) встановлення наявності ланцюга супряження ненасичених зв'язків;
 - (г) встановлення наявності карбонільної групи;
 - (д) функціональний аналіз
3. Синонімом назви «УФ та видима спектрометрія» є
 - (а) коливальна спектрометрія;
 - (б) обертальна спектрометрія;
 - (в) електронна спектрометрія;
 - (г) фотоелектронна спектрометрія;
 - (д) резонансна спектрометрія
4. Загальні задачі, які розв'язує УФ та видима спектрометрія
 - (а) визначення деяких елементів структури молекул;
 - (б) визначення деяких елементів структури кристалів;
 - (в) кількісний аналіз;

- (г) кінетичні дослідження повільних реакцій;
- (д) визначення констант кислотності та основності речовин;
- (е) кінетичні дослідження швидких обмінних реакцій;
- (ж) дослідження впливу структури барвників на їх забарвлення

5. В УФ та видимій області заборона переходу означає, що інтенсивність смуги переходу

- (а) не змінюється;
- (б) зменшується в 10^3 разів;
- (в) збільшується в 10 разів;
- (г) зменшується в 10 разів;
- (д) збільшується в 10^3 разів

6. За принципом Франка – Кондона дозволено перехід, коли

- (а) змінюється відстань між ядрами і момент їх кількості руху;
- (б) не змінюється ні відстань між ядрами, ні момент їх кількості руху;
- (в) змінюється відстань між ядрами, але не змінюється момент їх кількості руху;
- (г) не змінюється відстань між ядрами, але змінюється момент їх кількості руху;
- (д) змінюється відстань між ядрами, момент їх кількості руху та кінетична енергія

7. Розмістити орбіталі в порядку зростання їх енергії:

- (а) σ^* ; (б) σ ; (в) π ; (г) π^* ; (д) n_p

Відповіді-формули для наступних завдань 8–15:

(а) $I_n = \rho(N_1 - N_2)B_{12}h\nu$; (б) $I = 2|s| + 1$;

(в) $M_{12} = \int \psi_1 M \psi_2 d\tau$; (г) $v = \frac{1}{t}$; (д) $M = \sum e l$;

(е) $D = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right)$; (ж) $D = \epsilon l c$; (и) $B_{12} = \left(\frac{8 \pi^3}{3 h^2 C}\right) |M_{12}|^2$

8. Інтенсивність поглинання

9. Оператор дипольного моменту

10. Мультиплетність спінового стану молекули

11. Частота випромінювання

12. Перехідний момент

13. Закон Ламберта-Бугера-Бера

14. Оптична густина

15. Вірогідність електронного переходу

Відповіді-символи для наступних завдань 16–21:

- (а) ρ ; (б) $|s|$; (в) h ; (г) ψ ; (д) ϵ ; (е) C ; (ж) $1/\lambda$

16. Хвильове число
17. Постійна Планка
18. Молярний коефіцієнт поглинання
19. Густина випромінювання
20. Сума спінів усіх електронів молекули
21. Хвильова функція

У наступних двох завданнях 22 та 23 готових відповідей немає, їх треба розбірливо написати.

22. Формула, що показує розщеплення енергії на енергію зв'язуючої та розрихлюючої МО при взаємодії АО . . .

23. Формула для визначення енергії кванта випромінювання . . .

У наступних завданнях 24–27 потрібно встановити відповідність між лівими та правими їх частинами. Відповідь подається у вигляді комбінацій цифр та літер. Наприклад:

Частина мови	Слово	<i>Правильна відповідь:</i>
1. Іменник	а. Сидіти	(1в, 2г, 3а, 4б).
2. Прикметник	б. П`ять	
3. Дієслово	в. Музика	
4. Числівник	г. Синій	

Привести у відповідність

	Параметри, що змінюються	Напрямок змін
24. Зсуви в УФ та види мій спектрометрії	а) довжина хвилі б) інтенсивність поглинання (λ) в) збурюється 1e, г. збурюється 2e, д. $\sigma \rightarrow \sigma^*$, е. $n_p \rightarrow \pi^*$, ж. $\pi \rightarrow \pi^*$	а) збільшення б) зменшення
1) гіперхромний		
2) гіпохромний		
3) гіпсохромний		
4) батохромний		

25. Правило добору

	Перехід
1. дозволений за спіном	а. спін електрона змінюється на протилежний
2. заборонений за локальною симетрією	б. спін електрона не змінюється на протилежний
3. дозволений за числом збуджених електронів	в. збурюється 1e, г. збурюється 2e, д. $\sigma \rightarrow \sigma^*$, е. $n_p \rightarrow \pi^*$, ж. $\pi \rightarrow \pi^*$

26. Стан

	Сума спінів електронів молекули чи частинки
1. синглетний	а. $ s = 1$
2. дублетний	б. $ s = 0$
3. триплетний	в. $ s = \frac{1}{2}$

27. Символ $I_n = N_2 h \nu (A_{21} + \rho B_{21})$, Пояснення символів у формулі
- | | |
|-------------|--|
| 1) I_B | а) вірогідність самовільного переходу |
| 2) N_2 | б) вірогідність самовільного випускання кванта |
| 3) A_{21} | в) вірогідність самовільного поглинання |
| 4) B_{21} | г) число молекул в основному стані |
| | д) число молекул у збуреному стані |
| | е) оптична густина |
| | ж) вірогідність вимушеного випускання кванта |
| | и) інтенсивність випромінювання |

У завданнях 28–30 слід визначити, чи правильні висловлювання в лівій та правій колонках та чи існує причинно-наслідковий зв'язок між висловлюваннями. Відповідь вибрати за схемою:

- (а) Правильно – правильно – існує;
 (б) Правильно – правильно – не існує;
 (в) Правильно – хибно – існує;
 (г) Правильно – хибно – не існує;
 (д) Хибно – хибно – не існує

28. Для $n_p \rightarrow \pi^*$ переходу при заміні неполярного розчинника гексану полярною водою спостерігається гіпсохромний зсув *тому що* сольватація полярною водою призводить до стабілізації вихідного стану та збільшення різниці в енергії між n_p і π^* -орбіталями

29. Синглет-триплетний перехід дозволено *тому що* $n_p \rightarrow \pi^*$ перехід дозволено за локальною симетрією

30. Для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу при заміні неполярного розчинника гексану полярною водою спостерігається червоний (батохромний) зсув *тому що* довжина хвилі та інтенсивність переходу залежить від типу орбіталей, між якими перехід електронів відбувається

2.1.3 Тест 3 «Інфрачервона спектроскопія»

Інструкція. На кожне тестове завдання може бути одна чи декілька правильних відповідей. Свої відповіді зафіксуйте у «Бланку відповідей». Починайте відповідати з першого завдання, адже надалі складність зростає. Якщо не знаєте відповідь, переходьте до наступного завдання, бо у вас не вистачить часу на роботу з усіма завданнями тесту.

Виконуючи завдання, необхідно у бланку відповідей написати літеру правильної відповіді. Наприклад:

Іменник

(а) стіл; (б) синій; (в) сидячи; (г) бігти; (д) чотири; (е) небо

Правильна відповідь: а та е.

1. В основу інфрачервоної спектроскопії покладено фізичне явище

- (а) спін ядра;
- (б) електронний перехід;
- (в) обертання молекули;
- (г) коливання атомів у молекулі;
- (д) поступальний рух молекули

2. Задачі, які розв'язує ІЧС

- (а) визначення молекулярної формули;
- (б) функціональний аналіз;
- (в) встановлення будови скелета молекули;
- (г) дослідження водневих зв'язків
- (д) ідентифікація органічних речовин за областю «відбитків пальців»

3. ІЧ-спектр записують для речовин у стані

- (а) розчину; (б) рідини; (в) твердому; (г) газоподібному

4. Характеристичні коливання притаманні групам, які

- (а) відрізняються зведеною масою;
- (б) перебувають у різних фазових станах;
- (в) мають кратні зв'язки;
- (г) відрізняються будовою скелета молекули;
- (д) містять атоми гідрогену;
- (е) відрізняються силовою постійною зв'язку

5. В ІЧС дозволено переходи, коли відразу збуджуються коливання

- (а) одне; (б) два; (в) три; (г) жодного; (д) усі

6. В ІЧС найбільш інтенсивні смуги, що стосуються переходів

- (а) $0 \rightarrow 1$, (б) $1 \rightarrow 2$, (в) $1 \rightarrow 3$, (г) $0 \rightarrow 2$, (д) $0 \rightarrow 3$

7. Рівень коливальної енергії молекули визначає

- (а) оберতальне квантове число;
- (б) головне квантове число;
- (в) коливальне квантове число;
- (г) спінове квантове число ядра;
- (д) спінове квантове число електрона

8. Поглинання ІЧ-випромінювання відбувається за умов, коли частота випромінювання

- (а) дорівнює частоті обертання молекули;
- (б) дорівнює частоті коливання групи;
- (в) дорівнює частоті прецесії магнітного дипольного моменту ядра;
- (г) визначається потенціалом іонізації;
- (д) визначається енергією електронного переходу

9. Утворення водневого зв'язку групи –ОН супроводжується

- (а) розширенням смуги поглинання функціональної групи, що містить гідроген, який утворює водневий зв'язок;
- (б) зсувом частоти коливання вказаної групи у бік її зменшення;
- (в) звуженням смуги поглинання вказаної групи;
- (г) зсувом частоти коливання вказаної групи у бік її збільшення

10. До області «відбитків пальців» входять

- (а) валентні коливання функціональних груп;
- (б) деформаційні коливання функціональних груп;
- (в) валентні коливання скелета молекули;
- (г) деформаційні коливання скелета молекули

11. Нормальним називається таке коливання, коли усі атоми в молекулі рухаються

- (а) з різною частотою;
- (б) з однаковою частотою;
- (в) у різних фазах;
- (г) в одній фазі

У наступному завданні встановіть послідовність дій та запишіть відповіді в порядку їх виконання

12. Аналіз та використання ІЧ спектра

- (а) визначення частот поглинання в області функціональних груп;
- (б) визначення умов запису спектра;
- (в) визначення функціональних груп за їх характеристичними частотами;
- (г) визначення частот поглинання в області деформаційних коливань;
- (д) аналіз структури молекули із залученням інших спектральних даних (ЯМР, електронних тощо);
- (е) підтвердження наявності функціональних груп їх деформаційними коливаннями

У наступних двох завданнях готових відповідей немає, їх треба розбірливо написати.

13. Формула, що показує зв'язок між хвильовим числом та частотою . . .

14. Формула для визначення енергії коливального рівня гармонічного осцилятора залежно від коливального квантового числа . . .

У наступних завданнях 15–25 потрібно встановити відповідність між лівими та правими їх частинами. Відповідь подається у вигляді комбінацій цифр та літер. Наприклад:

Частина мови	Слово	
1. іменник	а. сидіти	Правильна відповідь: (1в, 2г, 3а, 4б).
2. прикметник	б. п`ять	
3. дієслово	в. музика	
4. числівник	г. синій	

Встановити відповідність

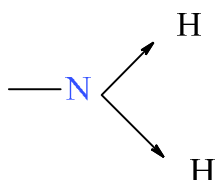
15. Спектрометрія	Фізичне явище
1) інфрачервона	а) розсіювання квантів
2) комбінаційного розсіювання	б) поглинання квантів
	в) випромінювання (емісія) квантів

16. Тип симетрії коливання	Правилом добору за симетрією перехід $v_0 \rightarrow v_1$
1) V_{1g} (точкова група D_{2h} , де $M_x = V_{3u}$, $M_y = V_{2u}$, $M_z = V_{1u}$)	а) дозволено
2) V_u (точкова група C_{2h} , де $M_x = M_y = V_u$, $M_z = A_u$)	б) заборонено
3) V_1 (точкова група C_{2v} , де $M_x = V_1$, $M_y = V_2$, $M_z = A_1$)	

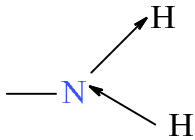
17. Перехід	Правилом добору за числом v
1) $1 \rightarrow 2$	а) дозволено
2) $0 \rightarrow 1$	б) заборонено
3) $0 \rightarrow 2$	
4) $0 \rightarrow 3$	
5) $1 \rightarrow 3$	

18. Коливання	Тип
1) O–H	а) характеристичне
2) C–H	б) нехарактеристичне
3) C=O	
4) скелета C–C–C	

19. Коливання	Тип коливання	Характер коливання
1)	а) валентне	α) симетричне



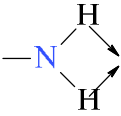
2)



б) деформаційне

β) асиметричне

3)



20. Молекула

- 1) води
- 2) ацетилену
- 3) C=O
- 4) CH₄

Число нормальних коливань:

- а) 1
- б) 2
- в) 3
- г) 6
- д) 7
- е) 8
- ж) 9

21. Коливання

- 1) валентні
- 2) деформаційні
- 3) скелетні

Область спектра

- а) високочастотна
- б) низькочастотна

22. Компонент перехідного моменту

- 1) $M_x = M_y = M_z = 0$
- 2) $M_x = M_y = 0, M_z \neq 0$
- 3) $M_x \neq 0, M_y = M_z = 0$
- 4) $M_x = M_z = 0, M_y \neq 0$
- 5) $M_x \neq 0, M_y \neq 0, M_z \neq 0$

Перехід

- а) заборонено
- б) дозволено

23. Коливальні рівні

- 1) $v = 0$
- 2) $v = 1$
- 3) $v = 2$

Заселеність рівнів

- а) 99 %
- б) 50 %
- в) 10 %
- г) 1 %
- д) 0,01 %

24. Симетрія коливань

- 1) симетричні
- 2) асиметричні
- 3) двічі вироджені

Характеристика коливань

- а) операція симетрії напрямку руху атомів не змінює;
- б) операція симетрії напрямку руху атомів змінює на протилежний;
- в) коливання, що відбуваються у двох взаємно перпендикулярних площинах і мають однакову частоту;
- г) коливання, що відбуваються у трьох взаємно перпендикулярних площинах і мають однакову частоту

25. Аміни	Кількість смуг валентних N–H коливань в ІЧ
1) RNH ₂	а) 0
2) R ₂ NH	б) 1
3) R ₃ N	в) 2
	г) 3
	д) 4
	е) 5

У завданнях 26–30 треба визначити, чи правильні висловлювання в лівій та правій колонках та чи існує причинно-наслідковий зв'язок між висловлюваннями. Відповідь вибрати за схемою:

- (а) Правильно – правильно – існує;
- (б) Правильно – правильно – не існує;
- (в) Правильно – хибно – існує;
- (г) Правильно – хибно – не існує;
- (д) Хибно – хибно – не існує

26. Скелетні коливання насичених молекул не є характеристичними	<i>тому що</i>	частоти скелетних коливань різних молекул суттєво не відрізняються
27. Інтенсивність смуг обертонів в ІЧ спектрі мала	<i>тому що</i>	такі коливальні переходи заборонено за кількістю збуджених коливань
28. Ознакою утворення водневих зв'язків групами >N–H є зсув валентних коливань цих груп у бік низьких частот без розширення смуги	<i>тому що</i>	вторинні аміни в ІЧ спектрі дають лише одну смугу валентних >N–H коливань
29. Для запису ІЧ-спектра в якості розчинника беруть CCl ₄	<i>тому що</i>	усі коливання атомів в його молекулах валентні
30. Найкращою моделлю коливань атомів у молекулах є гармонічний осцилятор	<i>тому що</i>	ІЧ-спектр речовини дає інформацію про будову скелета її молекули.

2.1.4 Ключі до тестів

Тема тесту і номер ключа не співпадають. Тому щоб знайти правильний ключ до тесту, треба вірно відповісти на усі завдання, відповіді порівняти з ключами. Якщо не усі ваші відповіді співпадають з відповідями ключа, слід повернутись до відповідних завдань тесту і знайти правильні відповіді.

2.1.4.1 Ключ 1

Правильні відповіді:

1 (г), 2 (бгд), 3 (абвг), 4 (авде), 5 (а), 6 (а), 7 (в), 8 (б), 9 (аб), 10 (вг), 11 (бг), 12 (бавгед), 13 ($h\nu(v+1/2)$), 14 ($(1/\lambda) = (1/t)/C$), 15 (1б, 2а), 16 (1б, 2а, 3а), 17 (1а, 2а, 3б, 4б, 5б), 18 (1а α , 2а β , 3б α), 19 (1а, 2а, 3а, 4б), 20 (1в, 2д, 3а, 4з), 21 (1а, 2б, 3б), 22 (1а, 2б, 3б, 4б, 5б), 23 (1а, 2г, 3д), 24 (1а, 2б, 3в), 25 (1в, 2б, 3а), 26 в, 27 а, 28 б, 29 г, 30 д

2.1.4.2 Ключ 2

Правильні відповіді:

1 (б), 2 (бвг), 3 (в), 4 (авгдж), 5 (б), 6 (б), 7 (б<в<д<г<а), 8 (а), 9 (д), 10 (б), 11 (г), 12 (в), 13 (ж), 14 (е), 15 (з), 16 (ж), 17 (в), 18 (д), 19 (а), 20 (б), 21 (г), 22 ($E_{\psi}=(E_{\phi}\pm \beta)/(1 \pm S)$), 23 ($E=h\nu$), 24 (1б α , 2б β , 3а β , 4а α), 25 (1б, 2е, 3в), 26 (1б, 2в, 3а), 27 (1з, 2д, 3б, 4ж), 28 (а), 29 (д), 30 (б)

2.1.4.3 Ключ 3

Правильні відповіді:

1 (а, б, е), 2 (б), 3 (абде), 4 (г), 5 (в), 6 (б), 7 (а), 8 (г), 9 (д), 10 б, 11 г, 12 ж, 13 б, 14 б, 15 (а), 16 (а), 17 (в), 18 (в), 19 (г), 20 (а), 21 (б), 22 (д), 23 (1б, 2в, 3а), 24 (1б β , 2в γ , 3а α), 25 (1а, 2в, 3б), 26 (1в α , 2г α , 2д β , 3в α), 27 (1в, 2а, 3б), 28 (е), 29 (д), 30 (а)

2.2 Контрольні питання у вигляді тестових завдань відкритого типу

Інструкція до виконання: вам пропонується тест із завдань відкритого типу. У цих задачах готових відповідей немає, їх треба написати. Нерозбірливо написані тести перевірятися не будуть.

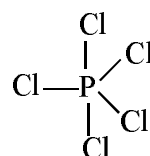
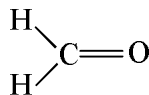
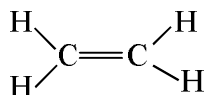
2.2.1. Тема «Ядерний магнітний резонанс (ЯМР)»

1. Що таке частота резонансу?
2. Що відбувається при включенні короткого імпульсу випромінювання?
3. Що зв'язує частоту резонансу з будовою молекули?
4. Автори закону розподілу частинок за енергетичними рівнями при тепловій рівновазі.
5. Спінове квантове число немагнітних ядер і 4 приклади таких ядер.
6. Чим визначається мультиплетність сигналів (число смуг у мультиплеті)?
7. Формула для числа смуг у мультиплеті.
8. Що таке спінова система магнітних ядер?
9. Умови спостереження ПМР.
10. Що відбувається при вимиканні короткого імпульсу випромінювання?
11. Яка постійна зв'язана з електронним оточенням ядер?
12. Що визначає інтегральну інтенсивність сигналів?

13. Мінімальне число мультиплетів у спектрі.
14. Як називається співвідношення магнітного дипольного моменту ядра і моменту кількості його руху?
15. Формула для обчислення хімічного зсуву в м.ч. при польовому розгортанні спектра.
16. Спінове квантове число квадрупольних ядер і приклади таких ядер.
17. Що таке хімічний зсув?
18. Фактори, що визначають константу спін-спінової взаємодії.
19. Одиниця виміру константи спін-спінової взаємодії.
20. На якому енергетичному рівні магнітних ядер менше і на скільки?
21. Спінове квантове число магнітних ядер і 4 приклади таких ядер.
22. За яких умов спостерігається спектр першого порядку?
23. Формула для обчислення хімічного зсуву в м.ч. при частотній розгортці спектра.
24. Як відбувається взаємодія магнітних ядер у спіновій системі?
25. Яка фізична характеристика ядра викликана його спіном?
26. Через скільки σ -зв'язків не передається спін-спінова взаємодія?
27. Одиниці виміру хімічного зсуву.
28. Скільки мультиплетів спостерігається для спінової системи A_2X_3 ?
29. За яких умов спостерігається спектр другого порядку?
30. Для чого багаторазово повторюється імпульс в імпульсному методі ЯМР?
31. Якими параметрами відрізняється квадрупольне ядро від магнітного?
32. Який спектр (число смуг і яких) ПМР у тетраметилметану $(CH_3)_4C$?
33. При якому співвідношенні часу життя і часової постійної приладу сигнали метильних груп у спектрі ПМР диметилформаміду зливаються в один вузький сигнал?
34. Який спектр (число смуг і яких) ПМР у сполуки $CH_3COOC(CH_3)_3$?
35. При якому співвідношенні часу життя і часової постійної приладу у спектрі ПМР метанолу спостерігається два мультиплети?
36. Який спектр (число смуг і яких) ПМР у сполуки $(CH_3)_3CC(CH_3)_3$?
37. При якому співвідношенні часу життя і часової постійної приладу у спектрі ПМР метанолу спостерігається два вузьких синглети?
38. Який спектр (число смуг і яких) ПМР у сполуки гексаметилди-силоксану $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$?
39. При якому співвідношенні часу життя і часової постійної приладу у спектрі ПМР метанолу спостерігається два широких синглети?

2.2.2 Тема «Інфрачервона спектроскопія (ІЧС)»

1. Число нормальних коливань для молекул: PH_3 , CH_4 , $O=C=O$, NH_3 , PF_5 і



2. Чим визначається енергія коливального стану молекули?
3. В області яких частот спостерігаються валентні характеристичні коливання?
4. За яких умов відбувається поглинання ІЧ-випромінювання?
5. Що таке симетричне коливання?
6. Чи є характеристичними скелетні коливання?
7. Чи заборонені переходи, при яких збуджується більш одного коливання?
8. Кількість смуг валентних коливань нітро-групи.
9. Ознаки утворення водневого зв'язку гідроксильною групою в ІЧС.
10. Формула для енергії коливального стану молекули.
11. В області яких частот спостерігаються скелетні коливання?
12. Яку інформацію дає ІЧС?
13. Що таке асиметричне коливання?
14. Який осцилятор є кращою моделлю коливання?
15. Чи заборонені переходи, при яких збуджується одне коливання?
16. Кількість смуг валентних коливань аміно-групи вторинного аміну.
17. Ознаки утворення водневого зв'язку саме первинною аміно-групою в ІЧС.
18. Чим відрізняється будова функціональних груп, які мають характеристичні коливання?
19. Яку область у ІЧС використовують для ідентифікації органічних речовин?
20. Що таке валентне коливання?
21. Яка заселеність нульового коливального рівня?
22. Чи дозволені переходи, при яких спостерігаються складені та різницевої частоти?
23. Кількість смуг валентних коливань аміно-групи первинного аміну.
24. Ознаки утворення водневого зв'язку саме вторинною аміно-групою в ІЧС.
25. Що таке групове коливання ?
26. Обмеження у застосуванні ІЧС.
27. Які задачі вирішують за допомогою ІЧС ?
28. Що таке деформаційне коливання?
29. Чому інтенсивність переходу $0 \rightarrow 1$ в 100 разів вища, ніж для $1 \rightarrow 2$?
30. Що таке обертони, дозволені чи заборонені вони ?
31. Кількість смуг валентних коливань групи CH_3 .
32. Ознаки утворення водневого зв'язку саме для фенолу в ІЧС.
33. Чи дозволений перехід по симетрії коливань для коливання:
 - типу V_{1g} , якщо $M_x=U_{3u}$, $M_y=U_{2u}$, $M_z=U_{1u}$?
 - типу A_{2u} , якщо $M_x= M_y= E_u$, $M_z=A_{2u}$?
 - типу A_{2g} , якщо $M_x= M_y= E_u$, $M_z=A_{2u}$?
 - типу V_{1u} , якщо $M_x=U_{3u}$, $M_y=U_{2u}$, $M_z=U_{1u}$?

Частина III. МЕТОДИКИ РОЗВ'ЯЗАННЯ СПЕКТРАЛЬНИХ ЗАДАЧ

3.1 Протонний магнітний резонанс (ПМР)

3.1.1 Встановлення структури речовини за спектром ПМР 1-го порядку

Набуванню вміння встановлювати структуру речовини за допомогою запропонованих методів сприяє оволодіння студентами філософською методологією, зокрема, хімічною, та формування у них вміння застосовувати загальні наукові методи пізнання у повсякденній практичній діяльності в спеціальній галузі знання – хімії. Тут використовують загальнонаукові форми пізнання, такі, як аналіз та синтез. Виходячи з цього, розв'язання задачі зі встановлення структури речовини здійснюється за два етапи.

Перший відповідає аналізу, суть якого полягає в подумковому розкладанні цілого (молекули речовини) на окремі структурні елементи з метою їх більш глибокого пізнання. Це означає, що кожному сигналу в спектрі ПМР (чи в будь-якому іншому) відповідає певна група. За параметрами сигналів визначається характер групи та її взаємозв'язок з сусідніми групами. Метод ПМР саме і відрізняється від інших спектральних методів тим, що дає змогу встановлювати взаємозв'язок між окремими групами.

Другий етап розв'язання задачі відповідає синтезу – другій формі пізнання, що застосовується матеріалістичною гносеологією. На цьому етапі, виходячи зі встановлених груп, подумки відтворюється структура молекули як єдиного цілого. Після цього проводиться емпірична перевірка відповідності подумки (ідеально) відтвореної структури молекули її реальним властивостям.

Увесь хід розв'язання задачі можна розділити на 7 стадій, 5 з яких припадає на аналіз, 1 на синтез і 1 на перевірку відповідності теорії практиці.

Стадія I. Визначення числа груп сигналів (мультиплетів). Число груп сигналів дорівнює числу нееквівалентних груп протонів у молекулі. Якщо спектр складається з поодиноких сигналів (синглетів), тоді число груп завжди однозначне. Якщо ж спектр складається з мультиплетів, тоді встановлення числа груп не завжди однозначне, тому що мультиплети можуть як накладатися один на одного, так і спотворюватися в результаті взаємодії між ними. Тут можливі декілька випадків:

а) число груп сигналів дорівнює числу груп протонів, якщо співвідношення інтенсивностей смуг у кожній групі сигналів відповідає співвідношенню, що передбачається трикутником Паскаля для ядер типу протонів з $I = 1/2$ (рис. 1). Це простий випадок, тоді як наведені нижче випадки є ускладненими:

n=0				1			
n=1			1	1			
n=2			1	2	1		
n=3			1	3	3	1	
n=4		1	4	6	4	1	
n=5	1	5	10	10	5	1	
n=6	1	6	15	20	15	6	1

Рис. 1 – Трикутник Паскаля для мультиплету протонів А системи Ax_n

б) якщо у спектрі поряд спостерігається два сигнали однакової інтенсивності, то їх треба вважати дублетом, коли в спектрі є ще мультиплет з такою ж відстанню між сигналами (константа спин-спінової взаємодії). Якщо ж такого мультиплету немає, тоді ці два сигнали є двома синглетами, кожному з яких відповідає своя група;

в) якщо у спектрі поряд спостерігається три сигнали однакової інтенсивності, тоді один з них синглет. Характер двох інших сигналів визначають так само, як і в попередньому випадку;

г) якщо співвідношення інтенсивностей не відповідає трикутнику Паскаля, тоді це є або спектр другого порядку, або накладання двох мультиплетів. Наприклад, на рис. 2 наведено спектр, в якому належить виділити дублет (два інтенсивні сигнали приблизно однакової висоти), що наклався на мультиплет, число сигналів в якому визначити неможливо.

Стадія II. Визначення хімічного зсуву δ за центром мультиплету.

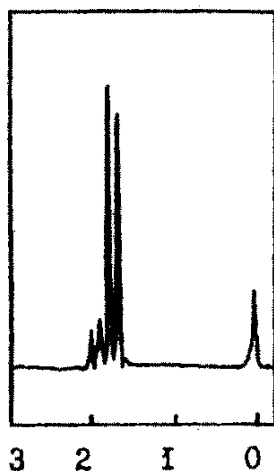


Рис. 2 – ПМР, накладення мультиплетів

Стадія III. Визначення інтегральних інтенсивностей кожного мультиплету. Співвідношення інтегральних інтенсивностей дорівнює співвідношенню числа протонів у кожній нееквівалентній групі резонуючих протонів.

Стадія IV. Визначення числа сигналів у мультиплеті та співвідношення їх інтенсивностей з метою визначення сусідніх груп, з якими резонуючі протони вступають в спин-спінову взаємодію.

Стадія V. Проведення функціонального аналізу. На цій стадії завершується перший етап розшифровки спектра (аналіз).

Стадія VI. Побудова (синтез) структурної формули.

Стадія VII. Перевірка відповідності встановленої формули реальному спектру. З цією метою для встановленої формули розраховуємо величини хімічних зсувів $\delta_{\text{роз}}$ за адитивними схемами (див. Додаток). Якщо розраховані величини в межах похибки експерименту співпадають з експериментальними, тоді знайдена формула є правильною. Якщо ж не співпадають, тоді формула неправильна і її треба перебудувати. Іншими словами, з декількох можливих формул вибираємо правильну. Наведемо декілька прикладів.

Задача 1. Встановити будову речовини, що має формулу C_9H_{12} і спектр якої показано на рис. 3.

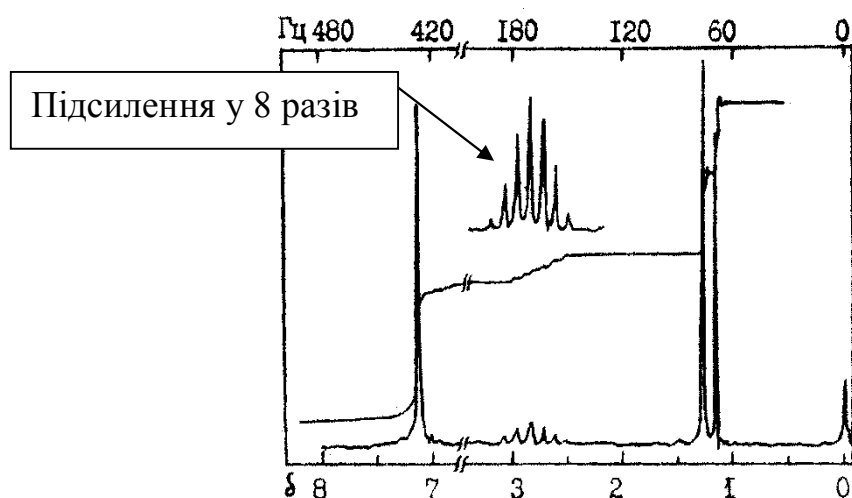


Рис. 3 – Спектр ПМР речовини 1, 20 %-й розчин в CCl_4 . Прилад на 60 МГц, сигнал при $\delta = 2,8$ підсилено у 8 разів

Проблема у тому (проблемна ситуація), щоб за рядом ознак визначити характерні особливості речовини, її тип. Полегшити розв'язання цієї ситуації у низці випадків може розрахунок формальної ненасиченості:

$$ФН = n_{IV} + \frac{n_{III}}{2} - \frac{n_I}{2} + 1 = 9 - 6 + 1 = 4, \text{ де } n - \text{кількість атомів відповідної}$$

валентності.

Те, що $ФН = 4$, означає, що речовина може приєднати 4 молекули водню і має або два потрійні зв'язки, або кільце та три подвійні зв'язки. Остання комбінація може бути лише в разі бензольного кільця. Його наяв-

ність підтверджується хімічним зсувом 7,2 (див. табл. 1.6 Додатку)*. Розшифровку спектра ПМР проводимо постадійно, а результати оформляємо у вигляді таблиці:

Стадії: I	II	III		IV, сусіди		V	VII
№ / Параметр, що визначаємо	δ , м.ч.	A, мм	n_n^p	$n_n^c + 1$	n_n^c	Функції	$\delta_{роз}$
1	1,25	17	5,7 \approx 6	2		(CH ₃) ₂ CH C ₆ H ₅	1,22 2,88
2	2,8	3	1	7			
3	7,2	14	4,7 \approx 5	1			
$\sum n_n^p = 12$				* Табл. 1.1 в Додатку			

На III стадії для визначення у молекулі кількості резонуючих протонів в окремих групах інтегральні інтенсивності ділимо на найменше з їх значень. Отримані величини не завжди мають цілі числа, бо вираховані з деякою похибкою. В усякому разі отримані цифри заокруглюємо до цілих чисел. Отримані значення складаємо і знаходимо, що сума усіх атомів гідрогену в молекулі дорівнює 12, тобто їх стільки, скільки міститься в молекулярній формулі.

На IV стадії визначаємо, що перший сигнал – дублет. Це означає, що поряд з реагуючою групою знаходиться група СН (інші хімічні елементи формула не містить), бо інтенсивність сигналів відповідає трикутнику Паскаля (див. рис. 1). Наступний мультиплет містить 7 сигналів – поряд з резонуючою групою в сусідніх групах міститься 6 еквівалентних протонів. Це можуть бути лише дві групи СН₃, зв'язані з одним атомом карбону, тобто С(СН₃)₂, але не бензольне кільце (це ж окрема молекула) або група С₆Н₅ (тут вже на один атом гідрогену менше, ніж потрібно).

Інших мультиплетів у спектрі немає – тільки синглет. Отже, взаємодіють між собою тільки дві групи протонів (дають сигнали 1 та 2), при об'єднанні яких отримуємо загальну групу – СН(СН₃)₂.

Проведення V стадії: перший сигнал належить шести еквівалентним протонам, які можуть міститися або у двох групах СН₃, або у трьох групах СН₂ (теоретична можливість), що зв'язані з одним атомом карбону, другий сигнал – групі СН, третій – однозаміщеному бензольному кільцю (δ відповідає формулі С₆Н₅Р, див. табл. 1.6).

Необхідно відзначити, що кожна нееквівалентна група протонів проявляється у спектрі двічі, як резонуюча і як сусідня, на що в таблиці вказують перехрещені стрілочки (правило хреста).

На VI стадії об'єднуємо усі три групи разом і отримуємо дві формули:



Навіть поверховий аналіз цих структур показує, що у другій формулі одна група СН₂ відрізняється від двох інших і не може дати один і той самий

сигнал. Крім того, формула II містить на один атом карбону більше, ніж треба. Отже, в якості можливої необхідно розглядати у цій задачі тільки формулу I.

На VII стадії за адитивною схемою (табл. 1.1) розраховуємо $\delta_{\text{роз}}$ для протонів у запропонованій формулі I:

$$\delta_{\text{роз}}(\text{CH}_3) = 0,87 + 0,35 = 1,22; \quad \delta(\text{CH}) = 1,55 + 1,33 = 2,88.$$

Як бачимо, розраховані значення в межах похибки експерименту співпадають з експериментальними. На цій підставі робимо висновок, що запропонована формула I і є реальною структурною формулою речовини 1.

Задача 2. Сполука містить елементи C, H та O: 57,3 % C, 8,7 % H, решта – кисень. Визначити структуру речовини (спектр показано на рис. 4). Визначаємо вміст кисню: $100 - (57,3 + 8,7) = 34 \%$.

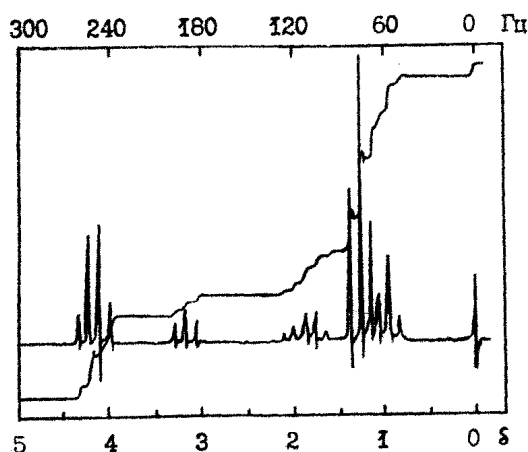


Рис. 4 – Спектр ПМР речовини 2,20 %-й розчин в CCl_4 . Прилад на 60 МГц

Формули немає, але можна встановити найпростішу формулу за співвідношенням кількості елементів: $n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = \frac{57,3}{12} : \frac{8,7}{1} : \frac{34}{16} = 4,78 : 8,7 : 2,13 = 2,25 : 4,09 : 1$. Якщо 0,09 за відношенням до 4,09 складає $\sim 2 \%$, тоді як 0,25 відносно 2,25 становить вже 10 %, тобто ними знехтувати неможливо.

Тому, щоб наведене співвідношення було співвідношенням цілих чисел, помножимо усі числа на 4, тобто $n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 9 : 16,34 : 4$. Отже, найпростіша формула речовини $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$. Розв'язуємо структурну задачу, розшифровуючи спектр ПМР.

I та II стадії. Чітко виділяється три мультиплети (квартет, триплет та квінтет – в порядку зниження δ), далі знаходиться секстет, але його інтенсивності не відповідають трикутнику Паскаля. Отже, остання група смуг не є секстетом, очевидно, це два триплети (в кожному триплеті інтегральні інтенсивності співвідносяться $\sim 1:2:1$, тобто відповідають трикутнику Паскаля). Оформляємо таблицю:

I №	II δ	III		IV		V	VII	
		A, мм	n_H^p	$n_H^c + 1$	сусіди	функції	$\delta_{\text{роз}} (I)$	$\delta_{\text{роз}} (II)$
1	0,95	7	$2.8 \approx 3$	3	CH ₂	CH ₃	0,87	0,87
2	1,25	16	$6.4 \approx 6$	3	CH ₂	(CH ₃) ₂	1,25	1,05
3	1,9	5	2	5	4H	CH ₂	1,82	2,06
4	3,2	2.5	1	3	CH ₂	CH	3,65	8,43
5	4,2	10.5	$4.2 \approx 4$	4	CH ₃	(CH ₂) ₂	4,18	2,25
$\sum n_H^p = 16$								

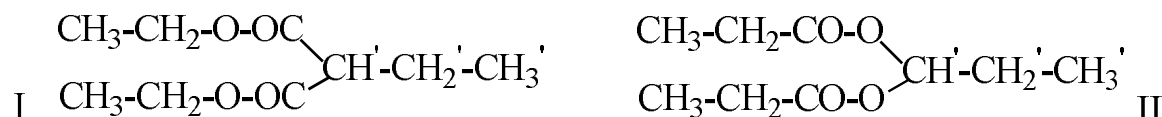
III стадія. Інтегральні інтенсивності ділимо на 2,5, отримані числа заокруглюємо до цілих, сума дорівнює 16, що відповідає знайденій формулі.

IV стадія не потребує пояснень.

V стадія. Іntenсивність сигналу № 1 відповідає групі CH₃. Сусідньою з нею є група CH₂, отже, в молекулі міститься складна група CH₃CH₂-. Іntenсивність сигналу № 2 та його δ відповідають двом групам CH₃, сусідніми з ними є групи CH₂, отже, речовина містить ще дві складні групи CH₃CH₂-, причому, сигнал групи CH₂ в них – це сигнал № 5 (4 протони і поряд з ними групи CH₃). Не виникає сумніву, що поряд з групою CH₂ в них немає більше груп, що містять магнітні ядра, тобто існує дві однакові складні групи CH₃CH₂-X-, в яких група X не має атомів гідрогену. Що ж стосується першої групи CH₃CH₂-, то вона не завершена, бо сигнал № 3 (за інтенсивністю два протони), що належить групі CH₂, з якою уже є сусідньою група CH₃ (див. вище), має аж 5 смуг, що відповідає чотирьом сусіднім протонам. Отже, її сусідом є не лише група CH₃, а ще і CH, сигнал якої – це № 4 (за інтенсивністю 1 протон та поряд з нею знаходиться CH₂). Отже, сигнали № 1, 3 та 4 вказують на наявність складної групи CH₃-CH₂-CH<.

Отже, в молекулі є: CH₃-CH₂-CH< та 2CH₃-CH₂-. Згідно із законом збереження речовини підбиваємо баланс: використано 7C та 16H, залишилось два атоми C та чотири атоми O. Виходячи з цього, а також з наявності двох груп X (див. вище), можна припустити наявність двох однакових груп -O-CO-. Якщо ж припустити, що групи X не однакові, наприклад, одна з них ангідридна -CO-O-CO-, а інша -O-, тоді дві групи CH₃CH₂- в молекулі стануть нееквівалентними, що суперечить спектру. Отже, груп -CO-O-CO- та -O- тут немає.

VI стадія. Об'єднуємо знайдені складні групи у дві можливі структури:



VII стадія – розрахунок $\delta_{\text{роз}}$ для формул I та II:

$$\text{I } \delta(\text{CH}'_3) = 087$$

$$\text{II } \delta(\text{CH}'_3) = 087$$

$$\delta(\text{CH}'_2) = 1,20 + 2 \cdot 0,31 = 1,82$$

$$\delta(\text{CH}'_2) = 1,20 + 2 \cdot 0,43 = 2,06$$

$$\delta(\text{CH}') = 1,55 + 2 \cdot 1,05 = 3,65$$

$$\delta(\text{CH}') = 1,55 + 2 \cdot 3,44 = 8,43$$

$$\delta(\text{CH}_3) = 0,87 + 0,38 = 1,25$$

$$\delta(\text{CH}_3) = 0,87 + 0,18 = 1,05$$

$$\delta(\text{CH}_2) = 1,20 + 2,98 = 4,18$$

$$\delta(\text{CH}_2) = 1,20 + 1,05 = 2,25$$

Отже, формула I відповідає значенням δ , що спостерігаються у спектрі, а формула II не відповідає.

Задача 3. Речовина 3 містить С, Н, Вг та S ($M = 160 \pm 4$, дані аналізу: Вг – 49 %, S – 19,6 %). Спектр ПМР показано на рис. 5.

У цій ситуації треба розв'язувати три проблеми.

1. Скільки атомів С та Н у молекулі?

Відповідно до поданого нижче розрахунку $M = 163$ (а, може, 164) і молекула містить по одному атому брому та сульфуру. На решту елементів (С та Н) залишається: $163 - 80 - 32 = 51$.

$$A_{\text{Br}} = 79,9$$

$$A_{\text{S}} = 32,06$$

$$79,9 - 49 \%$$

$$32,06 - 19,6 \%$$

$$M - 100 \%$$

$$M - 100 \%$$

$$M = 163,1$$

$$M = 163,6$$

Отже, в молекулі може бути угруповання

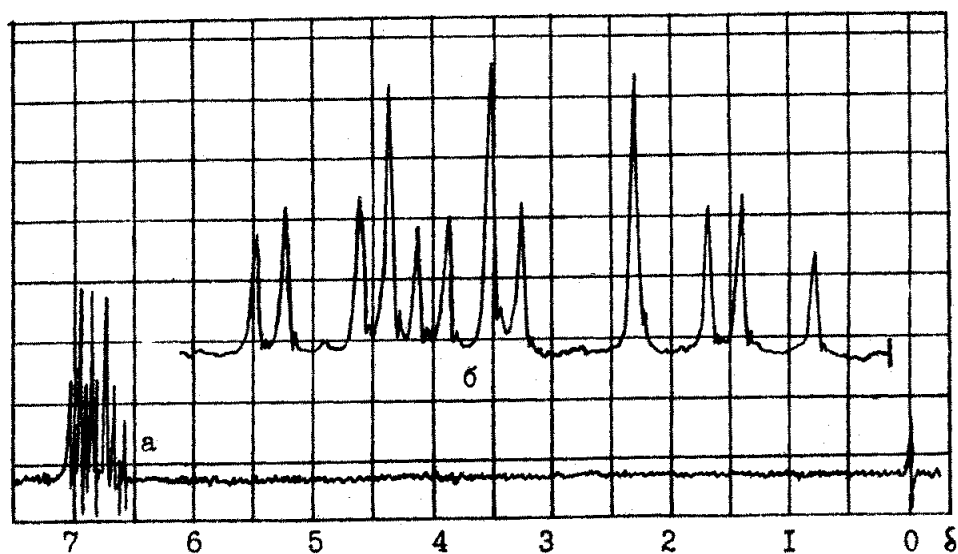


Рис. 5 – Спектр ПМР речовини 3 у вигляді 20 %-го розчину в CCl_4 :
а – запис спектра приладом на 60 МГц, б – діапазон розгортки, зменшений в 10 разів (ціна поділок сітки – 3 Гц)

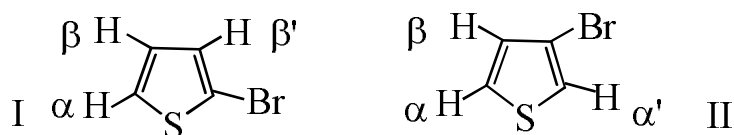
2. Як зв'язані атоми карбону та сульфуру?

Значення δ (табл. 1.6) свідчить про те, що система ароматична і неароматичних протонів не має (наприклад, у групі SH з $\delta = 1,2 - 3,7$). Тоді висновок один – сульфур входить у тіофенове кільце.

3. Скільки атомів гідрогену та як вони розташовані?

Спектр ПМР – дещо спотворений спектр I порядку, в якому можна виділити три квартали. Оскільки усі протони нееквівалентні, тоді число

сигналів $N = 2^n = 4$. Звідси $n = 2$. Отже, кожен протон має два нееквівалентні сусіди, тобто усього протонів – 3, про що також свідчить і кількість кваттетів. Отже, молекула містить три атоми гідрогену і може мати дві структури I та II:



Для встановлення реальної структури сполуки скористуємось константами спин-спінової взаємодії. Відстань між лініями кваттету з $\delta = 6,65$ (очевидно для β -протону, див. табл. 1.6.) – 3,6 та 5,4 Гц, між лініями кваттету з $\delta = 7,1$ (α -протон) – 5,4 та 1,5 Гц, між лініями третього кваттету з $\delta = 6,9$ (β' -протон) – 3,6 та 1,5 Гц. Отже, спостерігається дві сильні взаємодії протонів $\alpha\beta$ та $\beta\beta'$ ($J = 5,4$ та $3,6$ Гц відповідно) і одна слабка $\alpha\beta'$ ($J = 1,5$ Гц), що відповідає формулі I, але не II, коли повинно бути дві слабкі взаємодії ($\alpha\beta'$ та $\alpha\alpha'$) і тільки одна сильна ($\alpha\beta$). Правильність вибору формули I підтверджується і табличними даними для похідних тіофену (див. табл. 1.7 у Додатку).

3.1.2 Побудова спектра ПМР, виходячи зі структури речовини

Ця задача, як і зворотна, що пов'язана зі встановленням структури за відомим спектром, розв'язується поетапно.

I стадія. Визначення числа мультиплетів за числом нееквівалентних груп протонів.

II стадія. Розрахування δ за адитивними формулами (табл. 1.1 у Додатку).

III стадія. Встановлення інтегральних інтенсивностей мультиплетів.

IV стадія. Визначення числа смуг у мультиплеті та співвідношення їх інтенсивностей.

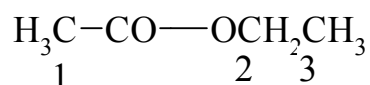
V стадія. Вибір масштабу для кривої інтегральної інтенсивності та для висоти піків сигналів.

VI стадія. Вибір масштабу шкал δ та J .

VII стадія. Зображення спектра ПМР та кривої інтегральної інтенсивності.

Задача 4. Нарисуйте спектр ПМР та кривої інтегральної інтенсивності для сполуки $\text{CH}_3\text{--CO--OCH}_2\text{CH}_3$ за робочої частоти приладу $\nu_0 = 50$ МГц та $J_{\text{HH}} = 10$ Гц.

Нумеруємо нееквівалентні групи протонів сполуки:



Відповідно до табл. 1.1 знаходимо:

$$\delta_1 = 0,87 + 1,23 = 2,10; \quad \delta_2 = 1,20 + 2,98 = 4,18; \quad \delta_3 = 0,87 + 0,38 = 1,25.$$

Хід розв'язання з I до IV стадії:

№	II δ	III $n_n^p = A$	IV			
			n_n^c	$n_n^c + 1$	A за Паскалем	A в одиницях інтенсивності
1	2,10	3	0	1	1	3
2	4,18	2	3	4	1 : 3 : 3 : 1	$2(1/8:3/8:3/8:1/8) = 0,25:0,75:0,75:0,25$
3	1,25	3	2	3		$3(1/4:2/4:1/4) = 0,75:1,50:0,75$

V стадія. Прийmemo, наприклад, що одиниця інтегральної інтенсивності відповідає 0,5 см, а одиниця висоти піків – 2 см. Тоді 0,25; 0,75 та 1,5 одиниці висоти піків відповідають 0,5; 1,5 та 3 см.

VI стадія. Враховуючи, що для даної сполуки величини змінюються від 0 до 5 м.ч., прийmemo, наприклад, що 1 м.ч. – 2 см. Тоді, відповідно до перерахунку (див. розділ 4.2) 1 м.ч. відповідає 50 Гц, а 2 мм – 5 Гц. Константа спін-спінової взаємодії, що дорівнює 10 Гц, відповідає 4 мм.

VII стадія. Оскільки δ розраховуються в м.ч., а J вимірюються лише в Гц, тоді в спектрі ПМР необхідно вказувати дві шкали хімічних зсувів: δ в м.ч. та $\Delta\nu$ в Гц. При побудові спектра на шкалі δ відмічають розрахований центр мультиплету, в цю точку ставлять синглет чи центральну смугу при їх непарній кількості в мультиплеті (див. сигнали при $\delta = 1,25$ та $2,10$ м.ч.). У разі парної кількості сигналів у мультиплеті від центра мультиплету відкладають вліво та вправо відрізок, що відповідає $(1/2)J_{HH}$, і проводять дві центральні лінії мультиплету, а потім його добувають. У разі відображення інтегральної кривої інтенсивності немає значення, на якій висоті вона розпочинається. При відсутності сигналів ПМР вона подається як горизонтальна пряма, в точці появи крайнього сигналу мультиплету крива розпочинає підійматися вгору сходинками, висоти яких відповідають співвідношенню інтенсивностей у трикутнику Паскаля. Підіймання кривої закінчується на останньому сигналі мультиплету, після чого вона знову розміщується горизонтально. Загальні висоти сходинок відповідають кількості протонів у кожній нееквівалентній групі. Отже, отримуємо спектр, показаний на рис. 6.

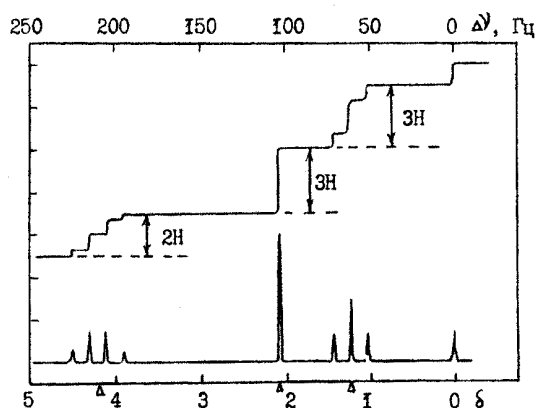


Рис. 6 – Розрахований спектр до задачі 4

Задача 5. Використовуючи графічний засіб, накресліть на міліметровці спектр ПМР спінової системи A_3X_2 в молекулі CH_3CH_2Cl . Робоча частота приладу 60 МГц, $J_{AX} = 9$ Гц, масштаб 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

Знаходимо, як вказано вище,

$$\delta_x = \delta(CH_3) = 0,87 + 0,63 = 1,50, \quad \delta_x = \delta(CH_2) = 12,0 + 2,30 = 3,50.$$

Визначаємо відстань між центрами мультиплетів $\Delta\delta = 3,50 - 1,50 = 2,00$. Це відповідає 120 Гц або згідно з масштабом – 120 мм. На відстані 120 мм проводимо дві вертикальні лінії, одна з них відповідає сигналу ядер А, друга – Х. Чисельно визначаємо інтенсивності ліній в цілих одиницях інтенсивності: для цього вибираємо групу, у якої найбільше сусідніх атомів гідрогену. Тут такою є група CH_2 , для якої знаходимо $A_X = 2^3 = 8$, бо сусідніх атомів 3. Тоді для групи A_3 інтенсивність визначається співвідношенням кількості протонів у A_3 та X_2 , тобто $A_A = \left(\frac{3}{2}\right) 8 = 12$.

Провівши вертикальні лінії довільної (розумної) висоти та вказавши їх інтенсивності, проводимо їх графічне розщеплення стільки разів, скільки є сусідніх ядер, на відстані між лініями, що дорівнює константі спин-спінової взаємодії (в даній задачі 9 Гц – 9 мм). Отже, отримуємо спектр, показаний на рис. 7.

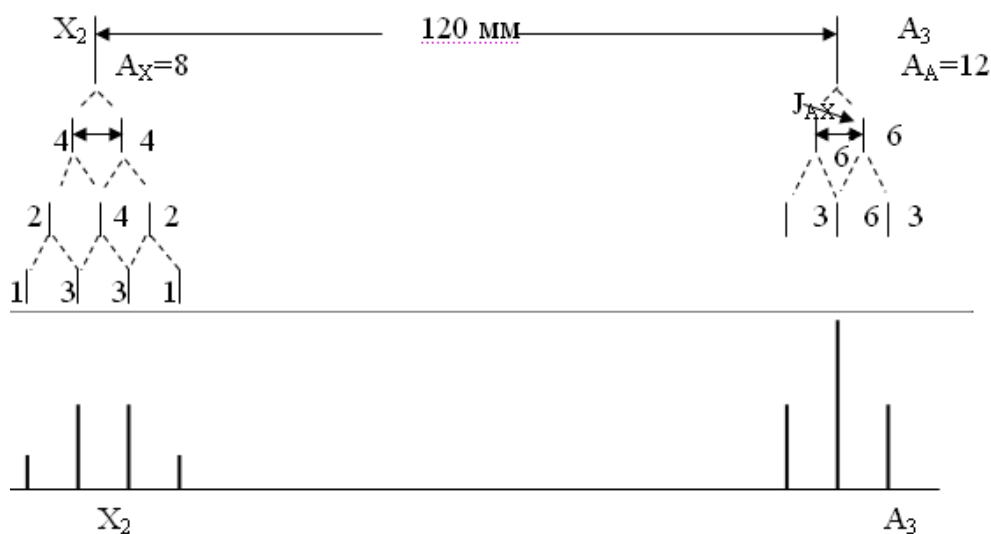


Рис. 7 – Графічна побудова спектра до задачі 5

3.1.3 Вивчення рівноваги методом ПМР

Задача 6. Спектр ПМР ацетилацетону без розчинника подано у вигляді таблиці сигналів:

Номер сигналу	1	2	3	4	5
δ , м. ч.	1,97	2,14	3,57	5,50	14,92, широкий
A, мм	27	6	2	4	4
Віднесення	$CH_3(ен)$	$CH_3(к)$	$CH_2(к)$	$=CH$	ОН
$\delta_{роз}$	1,95	2,10	3,63	4,84	14,5–16,6

У спектрі всі смуги – синглети. Виникає незвична проблемна ситуація, коли формулі $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ спектр ПМР не відповідає, бо тут тільки дві групи нееквівалентних протонів, тоді як у спектрі 5 синглетів. Виникають питання:

1. Чи є у спектрі лінії, що відповідають формулі?
2. Звідки взялися 3 зайві лінії?

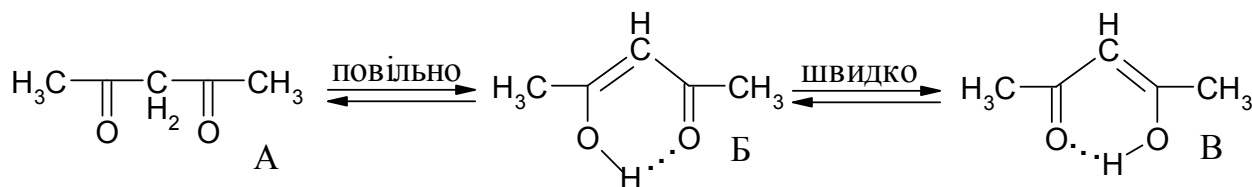
Відповідь на перше питання дає розрахунок за адитивною схемою для формули ацетилацетону А:

$$\delta(\text{CH}_3) = 0,87 + 1,23 = 2,10 \text{ (табл. 1.1),}$$

$$\delta(\text{CH}_2) = 0,23 + 2 \cdot 1,70 = 3,63 \text{ (табл. 1.2).}$$

Отже, сигнали № 2 та 3 зі співвідношенням інтенсивностей 3:1 якраз відповідають формулі дикетона. Виходячи з цього, робимо висновок, що дана речовина не індивідуальна, а складається щонайменше з двох речовин, причому друга в суміші переважає.

З органічної хімії відомо, що β -дикетон легко перетворюється на енол (таутомерна рівновага):



Взаємне перетворення кетона та енола повільне, причому $t_{\text{ж}} \gg t_{\text{крит.}}$, внаслідок чого у спектрі спостерігаються смуги для обох форм.

При порівнянні структури енола з рештою трьома смугами (синглетами) виникає нова проблемна ситуація: відповідно до формули Б (чи В) повинно бути чотири групи нееквівалентних протонів, причому між протонами групи CH_3 та протоном групи CH в ланцюгу $\text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}$ повинна існувати слабка спін-спінова взаємодія, однак у реальному спектрі цього немає. Невідповідність можна пояснити, припускаючи, що протон швидко обмінюється між оксигенами ($t_{\text{ж}} \ll t_{\text{крит.}}$), внаслідок чого сигнали обох груп CH_3 усереднюються та зливаються в одну лінію (тобто форми Б та В не відрізняються і швидко переходять одна в одну). Віднесемо смуги:

$$\delta(\text{CH}_3) = 0,87 + 1,08 = 1,95 \text{ (табл. 1.1 Додатку для } \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}), \text{ (табл. 1.5),}$$

$$\delta(\tilde{\text{N}} - \tilde{\text{I}}) = 5,28 + 1,10 - 0,26 - 2,28 = 4,84, \quad \delta(\text{OH}) = 14,5 - 16,5 \text{ (табл. 1.4).}$$

Тепер необхідно поставити задачу: визначити кількість (відносну) кожної форми та константу рівноваги кето-енольного таутомерного перетворення. Розв'язуючи цю задачу, виходимо з того, що інтенсивність пропорційна кількості еквівалентних протонів в усій системі загалом. Враховуючи, що кількість протонів в одній молекулі обох форм однакова, тоді сумарні інтегральні інтенсивності для кожної форми співвідносяться як частки цих форм у речовині:

$$\frac{\sum A_{\text{к}}}{\sum A_{\text{ен}}} = \frac{p_{\text{к}}}{p_{\text{ен}}} = \frac{p_{\text{к}}}{(1-p_{\text{к}})} = \frac{(6+2)}{(27+4+4)} = \frac{8}{35}.$$

$$\text{Звідси знаходимо: } p_{\text{к}} = 0,186 \text{ (18,6 \%)}, \quad p_{\text{ен}} = 0,814; \quad K = \frac{p_{\text{ен}}}{p_{\text{к}}} = 4,38.$$

3.2 Визначення структури речовини за спектрами ядерного магнітного резонансу на ядрах ^{13}C (ЯМР ^{13}C)

Розпочинати розшифровку слід зі спектра з повним пригніченням спін-спінової взаємодії. Розшифровка, як і в разі ПМР, ділиться на ті ж етапи та здійснюється в декілька стадій.

Стадія I. Визначаємо кількість смуг (завжди синглети), яких у спектрі з повним пригніченням спін-спінової взаємодії стільки ж, скільки нееквівалентних карбонів у молекулі. На жаль, пропорційність між інтенсивністю (яка в даному разі визначається висотою піка) та кількістю еквівалентних карбонів виконується не завжди. Інтенсивність ліній від карбонових атомів у групах CH , CH_2 та CH_3 лише приблизно однакова, бо злегка збільшується в ряду: $\text{CH} < \text{CH}_2 < \text{CH}_3$. В ряду $=\text{CH}_2 > =\text{CH} > =\text{C}$ ці зміни значніші (1 : 0,6 : 0,25). Атоми ж карбону, що не зв'язані з атомами гідрогену (у групах R_4C , $\text{R}_2\text{C}=\text{X}$ та $\text{RC}\equiv\text{X}$, де X – гетероатоми) дають сигнали у 2–4 рази менш інтенсивні, ніж в CH_3 . Це співвідношення інтенсивностей корисно використовувати при розшифровці таких спектрів.

Стадія II. Визначення δ_{C} . Смуги дуже вузькі, тому δ_{C} визначається з високою точністю. Знайдені значення δ_{C} аналізують з метою віднесення смуг до відповідних структур, груп, функцій (табл. 2.1 у Додатку). Корисно співставити проведений аналіз з іншими даними (елементний аналіз, історія одержання речовини, дані інших спектральних методів). Встановлені групи та функції об'єднуємо у структурну формулу речовини.

Стадія III. Перевірка правильності запропонованої структури. Після віднесення сигналів за хімічними зсувами та встановлення структури корисно за адитивними схемами розрахувати δ_{C} та співставити з експериментальними величинами. Якщо у розпорядженні дослідника немає спектрів з частковим пригніченням чи без пригнічення спін-спінової взаємодії, тоді на цьому розшифровку треба визнати завершеною. При наявності таких спектрів черговою стадією розшифровки є праця зі спектром з частковим пригніченням спін-спінової взаємодії.

Стадія IV. Визначення мультиплетності сигналів. Це дає можливість знайти число зв'язаних з карбоном протонів. При цьому число сигналів у мультиплеті визначається точно тими ж правилами (трикутник Паскаля), що і ПМР.

Стадія V. Якщо у розпорядженні дослідника є спектр без пригнічення спін-спінової взаємодії, тоді перш за все лінії в ньому співвідносять з сигналами у спектрі з повним пригніченням, тобто виділяють лінії, що відносяться до одного мультиплету. При цьому керуються тим, що центри мультиплетів співпадають з місцезнаходженням ліній у спектрі з повним пригніченням спін-спінової взаємодії. Після цього визначають константи спін-спінової взаємодії (ближні для протонів, зв'язаних з даним карбоном, дальні – для протонів, що знаходяться через два чи три зв'язки) і використовують їх для уточнення структури.

Отже, у результаті проведеного аналізу, як і у випадку ПМР, отримують набір фрагментів, з яких може бути складено структурну формулу молекули (чергова стадія VI). Правильність знайденої структури перевіряється за адитивними схемами (остання стадія VII) чи іншими незалежними методами. Нижче наведено приклади розшифровки.

Задача 7. Розшифрувати структуру вуглеводню (речовина 7) за спектром ЯМР ^{13}C (рис. 8) з повним пригніченням спіно-спінової взаємодії.

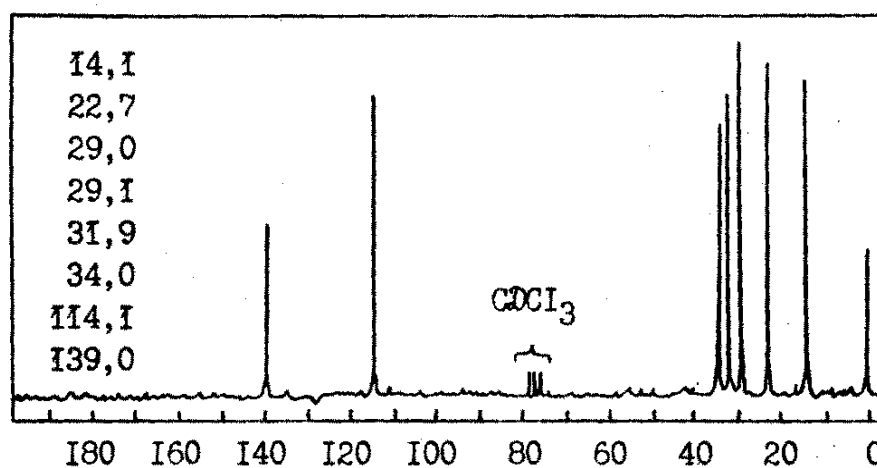


Рис. 8 – Спектр ЯМР ^{13}C речовини 7. Розчинник CDCl_3

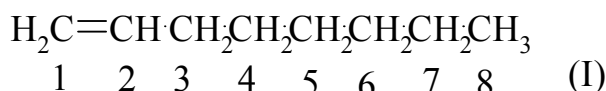
Візуально на спектрі видно 7 ліній, однак, за даними ЕОМ, підключеної до спектрометра, він складається з 8-ми ліній, дві з яких дуже зближені. За інтенсивністю усі лінії майже однакові, окрім останньої. Знайдені значення δ_{C} використовуємо для визначення характеру карбонів.

Виходячи з інтенсивності ліній, можна зробити висновок, що усі типи вуглеців мають по одному атому. Кінцева група – $\text{CH}_2 = \text{CH}-$, бо відповідно до значень δ_{C} (див. табл. 2.1) маємо:

$$139,0 \text{ м.ч. } (A \approx 0,6) - =\text{CH}-, \text{ але не } =\text{C}, \text{ бо } A > 0,25;$$

$$114,1 \text{ м.ч. } (A \approx 1) - =\text{CH}_2.$$

Решта 6 вуглеців належить до насиченого ланцюга. Питання лише в тому, розгалужений цей ланцюг чи ні. Виходячи з табл. 2.2, видно, що в радикалі немає груп CH_2 та CH , поряд з якими знаходилися б розгалужені карбони CH чи C , що відповідає структурі I, але не II. Обчислюємо δ_{C} за адитивною схемою для формули I (табл. 2.3, ч. Б у Додатку):



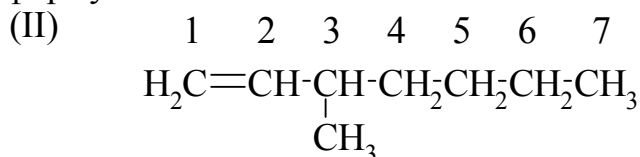
$$\delta_1 = A_0 + A(\alpha') + A(\beta') + A(\gamma') = 123,3 - 7,9 - 1,8 + 1,5 = 115,1$$

$$\delta_2 = A_0 + A(\alpha) + A(\beta) + A(\gamma) = 123,3 + 10,6 + 7,2 - 1,5 = 139,6$$

Далі для решти атомів карбону ланцюга δ_{C} обчислюють за табл. 2.2 для гексану, а A_i беруть з табл. 2.3, частина A у Додатку:

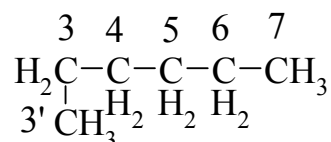
$$\begin{array}{ccccccccc}
 & & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_3 \\
 & & 3 & & 4 & & 5 & & 6 & & 7 & & 8 \\
 \delta_3 & = & A(C_3) & + & A(\alpha) & = & (6,80 + 9,56 - 2,99 + 0,49) & + & 20 & = & 33,86 \\
 \delta_4 & = & A(C_4) & + & A(\beta) & = & (15,34 + 9,75 - 2,69 + 0,25) & + & 7 & = & 29,65 \\
 \delta_5 & = & A(C_5) & + & A(\gamma) & = & (15,34 + 9,75 + 9,75 - 2,69) & - & 3 & = & 29,15 \\
 & & \delta_6 & = & A(C_6) & = & 15,34 + 9,75 + 9,75 - 2,69 & = & 32,15 \\
 & & \delta_7 & = & A(C_7) & = & 15,34 + 9,75 - 2,69 + 0,25 & = & 22,65 \\
 & & \delta_8 & = & A(C_8) & = & 6,80 + 9,56 - 2,99 + 0,49 & = & 13,86
 \end{array}$$

Для формули



$$\begin{array}{l}
 \delta_1 = A_0 + A(\alpha') + 2A(\beta') + A(\gamma') = 123,3 - 7,9 - 2 \cdot 1,8 + 1,5 = 113,3 \\
 \delta_2 = A_0 + A(\alpha) + 2A(\beta) + A(\gamma) = 123,3 + 10,6 + 2 \cdot 7,2 - 1,5 = 146,8
 \end{array}$$

Далі δ_C вираховують за табл. 2.2 для гексану



$$\delta_3 = A(C_3) + A(\alpha) = (6,80 + 9,56 - 2,69 + 0,25) + 16 = 38,65$$

$$\delta_4 = A(C_4) + A(\beta) = (15,34 + 9,75 + 9,75 - 2,69) + 8 = 40,15$$

Подальші розрахунки можна не продовжувати, бо вже розраховані значення δ_C погано відповідають реальним, отже, структура II не віддзеркалює істинну будову речовини 7.

Задача 8. Визначити будову сполуки 8, що містить кисень і має молекулярну масу 145 та спектри ЯМР ^{13}C (рис. 9) з повним пригніченням і без пригнічення спінової взаємодії.

Загальна кількість атомів кисню та карбону: $\frac{145}{14} \approx 10$ (O – 16, CH_2 – 14).

У спектрі з повним пригніченням 6 смуг. Смуга при $\delta_C = 173,8$ настільки мало інтенсивна, що її погано видно. Звідси ясно, що цей карбон не зв'язаний з протонами, а за хімічним зсувом це $-\text{O}-\text{CO}-$. За значенням δ_C решти карбонів можна стверджувати, що в молекулі немає ненасичених зв'язків типу $\text{C}=\text{C}$.

Спектр без пригнічення спінової взаємодії дає змогу визначити мультиплетність:

№ з/п	δ_C	$n_H + 1$	Група	Функція	A
1	13,0	3	$-\text{CH}_2-$		1
2	30,8	3	$-\text{CH}_2-$		2
3	51,9	4	$-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{O}-$	1
4	52,2	4	$-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{O}-$	1
5	80,5	1	$>\text{C}<$	$\geq\text{C}-\text{O}-$	1
6	173,8	1	$-\text{O}-\text{CO}-$	$-\text{O}-\text{CO}-$	

Висновки:

1. Сигнал при 80,5 – це четвертинний карбон, але його $\delta_C > 55$ (див. табл. 2.1 у Додатку). Очевидно, він зв'язаний з O (+ 50, див. табл. 2.3 у Додатку).

2. Сигнали при 52,9 та 51,9 – кватрети, це групи CH_3 , але їх $\delta_C > 30$, тобто вони знову зв'язані з O (інтервал 50–80).

3. Смуга при 30,8 – триплет, отже, це CH_2 , але інтенсивність смуги у 2 рази вища, ніж для триплету при $\delta_C = 13$, тобто таких груп дві і вони еквівалентні.

4. При $\delta_C = 13$ триплет, це теж група CH_2 .

5. Кінцевої групи CH_3 , зв'язаної з C, немає, отже, немає лінійного карбонового ланцюга з кінцевими групами CH_3 , тобто замість них стоять або функціональні групи, або система циклічна насичена.

Проаналізувавши, розпочинаємо синтез формули. Підсумовуємо кількість атомів C у групах ($\sum n_C = 7$) та атомів H ($\sum n_H = 12$), отже, реальна формула $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_x$. $M(\text{C}_7\text{H}_{12}) = 96$. На кисень припадає: $145 - 96 = 49$, тобто $\frac{49}{16} = 3$, $x = 3$.

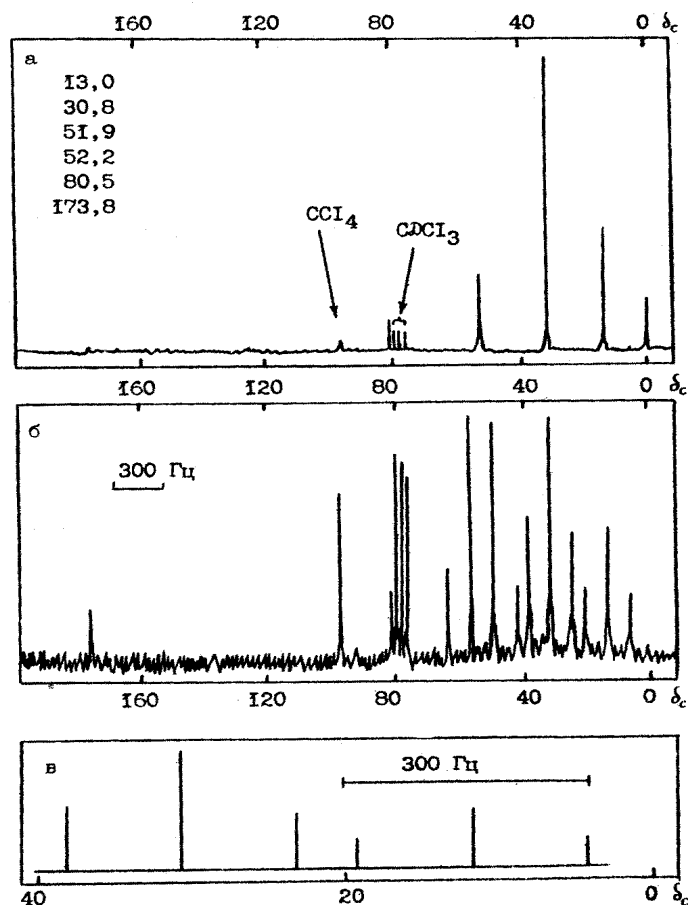
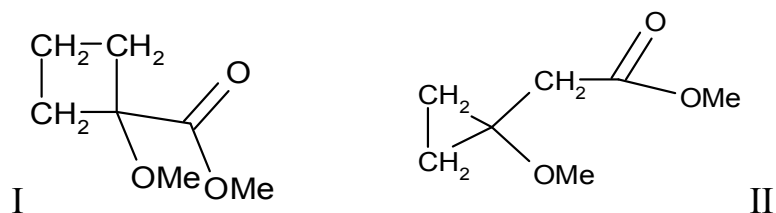


Рис. 9 – Спектр ЯМР ^{13}C речовини 8. Розчинник – суміш CCl_4 та CDCl_3 : а – спектр з повним пригніченням спінової взаємодії, б – без пригнічення спінової взаємодії, в – схема частини спектра б, що подана з меншим масштабом розгортання

Можливі дві формули:



Вибір формули проводимо за величиною J_{CH} , однаковою для усіх трьох груп CH_2 (що видно з рис. 9) і рівною 140 Гц. У формулі II група CH_2 ззовні циклу має sp^3 гібридизацію, для якої, згідно з табл. 2.4, $J_{\text{CH}} = 125$ Гц, тоді як в тричленному циклі J_{CH} виростає до 163 Гц внаслідок збільшення частки s-орбіталі за рахунок посилення напруженості кільця. Ці значення не відповідають експериментальній величині (140 Гц), таким чином, формула II не віддзеркалює будову даної речовини. У формулі I циклобутанове кільце, для якого $J_{\text{CH}} = 138$ Гц, що практично дорівнює експериментальному значенню. Крім того, $\delta_{\text{C}} = 30,8$ для групи CH_2 не відповідає циклопропановому кільцю (табл. 2.1), що також узгоджується з формулою I.

3.3 Методика розв'язання задач з мас-спектрометрії

Визначення молекулярної формули за областю молекулярного піка спектра з низькою розрізнявальною здатністю

Нижче подано розв'язок задачі визначення молекулярної формули речовини за інтенсивністю ізотопних піків у спектрах з низькою розрізнявальною здатністю. При цьому в першу чергу необхідно пам'ятати нітрогенне правило:

1. Якщо масове число молекули парне, тоді вона містить парну кількість атомів нітрогену, причому 0 – теж парне число. Отже, молекула з парним масовим числом або не містить зовсім, або містить парну кількість атомів нітрогену.

2. Якщо масове число непарне, то молекула містить непарну кількість атомів нітрогену.

Розшифровуючи спектр, перш за все звертають увагу на пік $M+2$, за яким можна визначити наявність атомів S, Cl та Br.

Розглянемо декілька типових задач, в яких треба визначити молекулярну формулу сполуки за умови, що наведено співвідношення інтенсивностей ізотопних піків.

Задача 9

126 (M) – 100 %

127 (M+1) – 7,2 %

128 (M+2) – 0,81 %

Пік M+2 показує, що сполука не містить атомів S (4,4 %), Cl (32 %) та Br (98 %) (цифри взяли з табл. 3.1). Вміст решти елементів (C, H, N та O) визначаємо за табл. 3.2. Відкидаємо усі формули з непарною кількістю атомів нітрогену і випишуємо формули, для яких інтенсивності ізотопних піків близькі до експериментальних значень.

Формула	M+1	M+2	Відповідність	Відкидаємо формули, що погано підходять, і залишаємо ту, для якої значення M+1 та M+2 найближче до спостережуваних величин (принцип найкращої відповідності). Відповідь: C ₆ H ₆ O ₃ .
C ₅ H ₁₀ N ₄	7,09	0,22	-	
C ₆ H ₆ O ₃	6,70	0,79	+	
C ₆ H ₁₀ N ₂ O	7,45	0,44	-	
C ₇ H ₁₀ O ₂	7,80	0,66	-	

Задача 10

100 (M) – 77 %

101 (M+1) – 5,10 %

102 (M+2) – 0,62 %

У цій задачі перш за все інтенсивність піка M приймаємо за 100 % .
Тоді інтенсивності піків

M+2 M+1 та знаходимо за пропорціями:

$$\frac{77 - 100}{5,10 - x} = \frac{77 - 100}{0,62 - y}$$

Розраховані значення зводимо в таблицю:

100 (M) – 100 %

101 (M+1) – 6,63 %

102 (M+2) – 0,8 %

Пік M+2 показує, що немає S, Cl та Br. За принципом найкращої відповідності та за нітрогенним правилом найкращим чином підходять дві формули:

C₅H₈O₂ (M+1 – 5,61; M+2 – 0,53)

C₆H₁₂O (M+1 – 6,72; M+2 – 0,39).

Перша формула краще підходить за піком M+2, друга – за піком M+1. Тому обидві необхідно враховувати, і розв'язок, отже, неоднозначний.

Задача 11

151 (M) – 100 %

152 (M+1) – 10,4 %

153 (M+2) – 32,1 %

154 (M+3) – 2,9 %

Через те, що масове число непарне, розшукувана молекулярна формула містить непарну кількість атомів нітрогену. Також є атом хлору, на що вказує пік M+2. Ізотоп ³⁵Cl (A) входить у пік M, ізотоп ³⁷Cl (A+2) – у пік

M+2. Дізнаємось про внесок решти елементів у пік M+2: $32,1 - 32,5 = -0,4$. Від'ємне значення не має матеріального сенсу, воно пов'язане з похибкою визначення інтенсивності піка M+2, тому його в таких випадках у подальшому використовувати не слід. Залишається лише пік M+1. При масі 151 на решту елементів, крім Cl, припадає: $151 - 35 = 116$. За табл. 3.2 для маси 116 за інтенсивністю піка M+1 знаходимо формулу C_8H_6N , що підходить найкраще. З урахуванням наявності атома хлору відповіддю на задачу буде C_8H_6NCl .

Задача 12

206 (M) – 100 %

207 (M+1) – 12,5 %

208 (M+2) – 9,6 %

Пік M+2 показує, що молекула містить два атоми сульфуру. В пік M входить ^{32}S , тому на решту елементів припадає: $206 - 2 \cdot 32 = 142$. В пік M+1 входить ^{33}S , цих атомів два, тому на їх частку припадає $2 \cdot 0,78 = 1,56$ % вмісту, на решту ж елементів $12,5 - 1,56 = 10,94$ %, а у піку M+2 на решту елементів, виключаючи сульфур, припадає $9,6 - 2 \cdot 4,4 = 0,8$. Але ми вже знаємо, що ця величина вираховується з великою похибкою (див. задачу 11), тому в подальшому її не використовуємо. За масою 142 та за піком M+1 (10,94 %) шукаємо найбільш відповідну формулу. Їх не одна, а дві: $C_{10}H_6O$ (10,94 %) та $C_{10}H_{22}$ (11,16 %). Остання формула дещо гірше відповідає експерименту, але відкидати її ніяк не можна, бо різниця між ними – фактично в межах похибки експерименту.

Задача 13

146 (M) – 100 %

148 (M+2) – 93 %

150 (M+4) – 30 %

152 (M+6) – є, слабкий

Звертає на себе увагу той факт, що у спектрі немає піка M+1, але замість нього є піки M+4 та M+6. Одразу ж зрозуміло, що в цій задачі виникла проблема, з якою ми ще не зустрічалися, бо за піком M+2 можна припустити, що молекула містить Br, але при наявності одного атома бром не повинно бути піків M+4 та M+6. Тоді можна припустити, що міститься 3 атоми Cl ($32 \cdot 3 = 96$ %). У такому випадку для роботи зі спектром використовують табл. 3.3, з якої випливає, що при наявності трьох атомів Cl пік M+2 становить 97,8 %, M+4 – 31,9 %, M+6 – 3,5%. Це в межах похибки експерименту відповідає спектральним даним. На решту елементів припадає: $146 - 3 \cdot 35 = 41$. За табл. 3.2 знаходимо: CHN_2 (за логікою формула не підходить, бо на дві вільні валентності C припадає три атоми Cl), C_2HO (CCl_3CHO) та C_3H_5 ($C_3H_5Cl_3$).

Встановлення структури речовини за мас-спектром низької розрізнювальної здатності

Для розв'язання таких задач можна скористатись низкою методик (див. роботи [3, с. 179–192; 1; 21]). У загальному випадку розв'язок цих задач лише засобами мас-спектрометрії дуже складний, при цьому складність збільшується зі зростанням молекулярної маси сполуки та ускладненням мас-спектра. В принципі нині метод мас-спектрометрії самостійно для розв'язання структурних задач не використовується (тільки в комплексі з іншими фізичними методами). Проте він може дати багато корисної інформації для встановлення будови, і кожен хімік повинен знати, як її використати. Тут пропонується найбільш простий варіант розв'язання задачі за допомогою аналізу масових чисел уламкових іонів (табл. 3.4) та фрагментів, що втрачаються молекулярними іонами (табл. 3.5) з урахуванням основних напрямків фрагментації окремих класів органічних сполук (розділ 8.2).

Для наочності методу розв'язання поставленої задачі доцільно розглянути на конкретному прикладі.

Задача 14. Встановити будову органічної сполуки за її мас-спектром:

m/e (I) – 88(3), 87(53), 73(1), 72(12), 58(1), 56(1), 45(22), 44(100), 43(44), 42(20), 41(3), 40(20), 31(3), 30(11), 29(1).

Інтенсивний пік з $m/e = 87$ можна віднести до молекулярного іону, що підтверджується наявністю у спектрі піка $m/e = 72 = 87 - 15$. Отже, сполука містить непарне число атомів нітрогену, бо її молекулярна маса непарна. Слабкий пік з $m/e = 88$ – ізотопний. Його інтенсивність:

$$\begin{aligned} 87(M) - 100 \%, \quad \text{бо } 53 - 100 \%, \quad x = 5,6. \\ 88(M+1) - 5,6 \%, \quad 3 - x \end{aligned}$$

Похибка визначення інтенсивності піка $M+1$ складає близько 15 % (0,5 від 3) від його величини (з точністю до 1), тобто $5,6 \pm 1$. Тому, виходячи з неї, за допомогою таблиці Бейнона (табл. 3.2, повну таблицю див. у Додатку А до розділу 2 роботи [2]) не можна однозначно визначити молекулярну формулу. Можна лише зазначити найбільш вірогідні з них: $C_5H_{13}N$, C_4H_9NO , $C_3H_9N_3$, $C_3H_5NO_2$.

Відкидаємо слабкі піки фрагментарних іонів ($I \leq 3$). Подальший аналіз решти фрагментарних піків подається у вигляді таблиці:

m/e (I)	Формула катіона ($M - X$) ⁺	M_x	Формула фрагмента X
72(12)	Повинен бути непарний нітроген, тоді $(CH_3)_2N=C=O$ чи ізомери $C_4H_{10}N$. Вихідні формули: C_4H_9NO чи $C_5H_{13}N$	15	CH_3

45(22)	Формула $C_2H_5O(CH_3CHOH)$ не підходить, бо не містить нітроген, як і $COOH$. Тоді можливі 2 варіанти: CH_3NO та C_2H_7N (табл. 3.2). Підтверджено C_4H_9NO чи $C_5H_{13}N$	42	$C_3H_6=CH-CH=CH_2$ (ознака перегрупування Мак-Лаферті), $CH_2=C=O$ із ацетильного похідного $X-CO-CH_3$. Фрагмент не містить нітрогену, який, отже, входить в $M-X$
44(100)	CH_3COH , але сумарна формула молекулярного іона $C_3H_5NO_2$ не відповідає пікам з m/e 72 і 45	43	$HN=C=O$, неймовірно
	Обов'язкова наявність нітрогену, тому $(CH_3)_2N$ чи H_2NCO		CH_3CO C_3H_7
43(44)	C_2H_5N не підходить	44	C_3H_8 та C_2H_4O не підходять, бо отримуються зі сполук, що не містять нітрогену (алканів, альдегідів)
	CH_3CO – оскільки фрагмент X утворюється лише з амідів, тоді $C_5H_{13}N$ не підходить. Правильно C_4H_9NO		$C_2H_5N=(CH_3)_2N$, тобто диметиламід (але не етиламід). $CONH_2$ не підходить, бо сполука не ароматична
42(20)	Повинен містити нітроген: $N=C=O$. C_3H_6 не підходить, бо не містить нітроген	45	HNO_2 не підходить, бо не відповідає пікам з $m/e = 72$ та $45(NO_2, CO_2H$ і $C_2H_5O)$. Підходить $3CH_3-$ багатостадійний розпад
40(20)	$CH_2=C=N$		
30(11)	NO, CH_2NH_2		

Пік $(M - X)^+$ з $m/e = 42$ свідчить, що сполука обов'язково містить O , отже, єдина правильна формула – C_4H_9NO . Це також узгоджується і з піком $m/e = 43$. Тоді доходимо висновку, що сполука розпадається на фрагменти CH_3CO та $(CH_3)_2N$, об'єднуючи які отримуємо структуру $CH_3CO-N(CH_3)_2$. Саме ця сполука, зазнаючи α -розпад (характерний для кетонів, етерів, амідів, див. розділ 8.2), відщеплює групу CH_3 чи $(CH_3)_2N$ та дає фрагментарні іони $(CH_3)_2N=C=O^+$ і CH_3CO^+ . Та обставина, що та сама сполука відщеплює три групи CH_3 , свідчить, що вона не може бути етилацетамідом, тим більше, що у спектрі ні серед фрагментарних іонів, ні серед фрагментів X група C_2H_5 не зустрічається.

3.4 Методика застосування ІЧ-спектроскопії (ІЧС)

Застосування ІЧС – різноманітне. Студентам важливо звернути увагу на дві задачі: ідентифікацію сполук та структурний аналіз.

3.4.1 Ідентифікація сполук

Студенти повинні знати, що процес становлення методу ідентифікації із застосуванням ІЧС відбувався класичним шляхом. На першому етапі освоєння методу ІЧС шляхом спостереження було виявлено дві закономірності.

1. Конкретна речовина, отримана різними способами і у різний час в однакових умовах запису спектра, дає один і той самий спектр. Метод індукції (виведення загальної закономірності із спостереження за поодинокими фактами) діалектичної теорії пізнання дає змогу зробити висновок, що сполука має один і той же спектр, незалежно від методу, місця та часу її синтезу.

2. Той самий метод спостереження показав, що до цього часу не зустрічалося двох речовин різної будови, які мали б однаковий ІЧ-спектр. Загальний висновок – немає двох речовин з цілком однаковим ІЧ-спектром.

Далі, користуючись дедуктивним методом (від загального до конкретного), доходимо висновку, що якщо спектри двох речовин, які записано в однакових умовах, повністю співпадають, тоді ці речовини ідентичні і структури їх однакові. Саме на цьому ґрунтується найбільш надійний метод ідентифікації органічних сполук.

Створюємо проблемну ситуацію (задача 2.3 з роботи [2]): порівнюємо даний спектр невідомої сполуки зі спектрами відомих нам речовин і знаходимо повністю однакові. Після цього можна стверджувати, що відома сполука ідентична тій, з якою порівнюємо, та має таку саму будову.

3.4.2 Визначення структури сполуки

Встановити структуру органічної (або неорганічної) сполуки методом ІЧС, за рідкісним винятком, неможливо з тієї простої причини, що цей метод дає інформацію про функціональні групи, але практично не дає знань про будову скелета молекули, особливо аліфатичної.

Отже, на стадії аналізу отримуємо інформацію не про всі структурні елементи молекули. Більше того, метод ІЧС, на відміну від ЯМР, не дає інформації про зв'язки між окремими частинами молекули. Тому на стадії синтезу структури практично не вдається відтворити її повністю, оскільки метод ІЧС дає змогу встановити лише функціональні групи.

Розшифровуючи ІЧ-спектр, аналіз треба розпочинати з області валентних коливань функціональних груп (тобто з більших хвильових чисел). Визначивши групу в області функціональних частот, підтверджуємо її існування відповідними деформаційними коливаннями.

Задача 15. Віднести якомога більше число смуг у спектрі (рис. 10) пропаргілового спирту $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ до відповідних коливань.

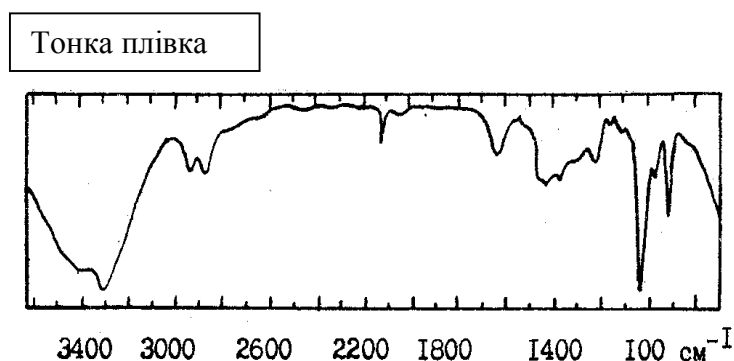


Рис. 10 – ІЧ-спектр до задачі 15

Речовина перебуває в рідкому стані. За табл. 4.1 Додатку знаходимо, що смуга 3400 (широка) може належати лише гідроксильній групі, зв'язаній водневим зв'язком (див. також табл. 4.2). Смуга 3300 – коливання $\text{C}-\text{H}$ при потрійному зв'язку. Смути 2940 та 2870 – асиметричні та симетричні коливання CH_2 , 2130 – коливання кінцевого потрійного зв'язку $-\text{C}\equiv\text{CH}$. Широка смуга від 1470 до 1230 може належати лише деформаційним коливанням групи OH , зв'язаної водневим зв'язком. Найбільш інтенсивна смуга 1040 – це $\text{C}-\text{O}$ коливання. Віднесення смуг:

ν, cm^{-1}	3400ш	3300	2940	2870	2130	1640	1470–1230	1040
Групи	OH	$\equiv\text{C}-\text{H}$	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$	$\text{C}\equiv\text{CH}$?	OH	$\text{C}-\text{O}$

У даному випадку найбільш підступною є смуга 1640. Звичайно це смуга $\text{C}=\text{C}$ зв'язку. Але у цій сполуці такого зв'язку немає. Смуга ж у цій області ($1600-1700 \text{ cm}^{-1}$) з'являється у випадку багатьох ацетиленових сполук як складова частота скелетних та деформаційних коливань групи $\text{H}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$.

Важливо запам'ятати: якщо одночасно є смуги в області $2000-2300$ та $1600-1700 \text{ cm}^{-1}$, тоді вони обидві належать ацетиленовим сполукам. Якщо ж у спектрі є лише смуга $1640-1680$, тоді вона належить виключно подвійному зв'язку.

Одночасна наявність подвійного та потрійного зв'язків у молекулі повинна бути підтверджена не тільки наявністю смуг, що належать зв'язкам $\text{C}\equiv\text{C}$ та $\text{C}=\text{C}$, а й іншим групам: $\equiv\text{C}-\text{H}$, $=\text{CH}_2$, $=\text{CH}$, їх валентним та деформаційним коливанням.

Задача 16. Визначити функціональні групи, які має сполука з брутоформулою $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$, ІЧ-спектр (KBr) якої подано в таблиці:

ν, cm^{-1}	Коливання груп
3435	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$
3356	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$
1616	$\delta(\text{NH}_2)$
1510 с	$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
1335 с	$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
1140	?
1390	$\delta(\text{CH}_{\text{Ar}}), \delta(\text{NO}_2)$
792 ш	$\delta(\text{NH}_2)$
740	$\delta(\text{CH}_{\text{Ar}}), \delta(\text{NO}_2)$

NH_2 (первинна) повинна мати деформаційне коливання в області 1650–1590 (ϵ 1616) та 900–650 ш (ϵ 792), що спостерігається у спектрі.

Формальна ненасиченість показує ($6 - 6/2 + 2/2 + 1 = 5$), що сполука повинна бути ароматичною, хоча в області C–H (~ 3030) та C=C (1600, 1580 та 1450 cm^{-1}) коливань смуг немає. Тепер залишається визначити, в яку чи в які групи входять 1 атом нітрогену та 2 атоми оксигену. У спектрі спостерігається дві смуги (найбільш інтенсивні) при 1510 та 1335 cm^{-1} , вони належать групі NO_2 , зв'язаної з ароматичним кільцем (асиметричні – 1559–1500, симетричні – 1365–1335). Місце ж замісників у кільці визначити неможливо внаслідок того, що $\delta(\text{CH})$ кільця та $\delta(\text{NO}_2)$ перекриваються.

Задача 17. Визначити структуру сполуки $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$ за її ІЧ-спектром.

ν, cm^{-1}	Групи
3226	N–H, вторинний амід
3050	$\text{C}=\text{H}_2(\nu_{\text{as}})$, вініл
2941	CH_3 чи CH_2
1660	$\text{C}=\text{O}$, амід I
1618	$\text{C}=\text{C}$
1545	N–H (δ), амід II
1447	CH_3 (δ_{as})
1380	CH_3 (δ_{s})
990	$=\text{CH}_2$ (δ_{s}), вініл
955	?
810	?
720 ш	амід

Смуга 3226 вузька і тому не може належати групі OH, але може відноситись до вторинної аміногрупи N–H (одна смуга). Однак за частотою вона незвично низька (<3300 для вторинних амінів). Тому шукати її треба в розділі для амідів.

Визначаємо, що вона належить вторинному амиду, зв'язаному водневим зв'язком (3320–3140). Деформаційні коливання 1545 (1570–1515) та 720 ш (770–620) свідчать про вторинну природу амиду.

Коливання $\text{C}=\text{O}$ приписуємо смузі 1660 (1680 – 1630). Формальна ненасиченість ($\text{FH} = 7 + 1/2 - 13/2 + 1 = 2$) показує, що крім

$\text{C}=\text{O}$ повинен бути ще один подвійний (тобто $\text{C}=\text{C}$) зв'язок, що підтверджується смугою 1618, а також наявністю угруповання $=\text{CH}_2$ (3050 – ν_{as} , 990 – δ). Коливання 2941 можуть належати групам CH_3 чи CH_2 . Смуги 1447 та 1380 – групі CH_3 . У результаті аналізу сполуці треба приписати формули: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ чи $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Цей приклад показує, що за допомогою ІЧ-спектроскопії скелет молекули звичайно встановити неможливо.

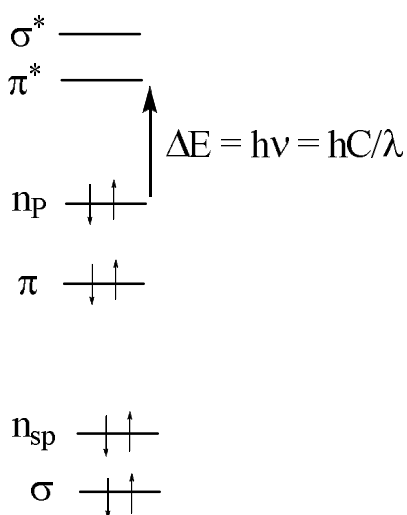
3.5 Розв'язок структурних задач за допомогою УФ-спектроскопії

Можливості УФ-спектроскопії при встановленні структури сполук обмежені. Студентам необхідно знати, що цей метод важливий при аналізі: дає змогу встановити наявність кон'югованих систем, бензенового кільця ($\lambda = 260$ нм, смуга має коливальну структуру), карбонільної групи (заборонений $n_p \rightarrow \pi^*$ перехід при 280 нм в некон'югованих кетонах і альдегідах та $\epsilon \sim 10 - 100$ (див. лекцію 13 та табл. 5.1 у Додатку)). На етапі синтезу структури молекули метод УФ-спектроскопії має менше значення, ніж ЯМР, однак в деяких випадках за адитивними схемами (див. табл. 5.2 у Додатку) можна розрахувати λ_{\max} для кон'югової системи і таким чином перевірити слушність конструювання молекулярної структури.

Задача 18. До якого типу переходів відносяться смуги поглинання форону $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ при $\lambda_{\max} = 380$ та 260 нм, якщо відомо, що $D_{380} = 0,80$ ($l = 1$ см, $c = 0,01$ моль/л) та $D_{260} = 0,24$ ($l = 0,01$ см, $c = 0,001$ моль/л).

Для того, щоб віднести смуги поглинання до відповідних переходів, треба знати інтенсивності смуг. Для цього скористаємося законом Ламберта-Бугера-Бера. Складаємо таблицю:

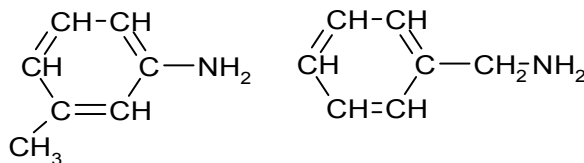
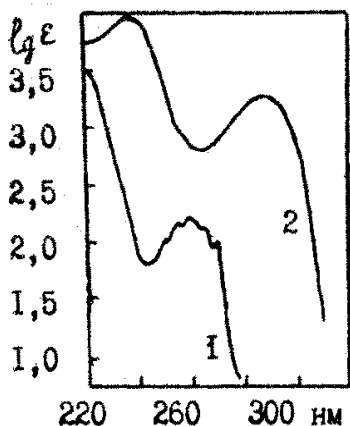
λ , нм	ϵ	Заборона	Перехід
380	80	ϵ	$n_p \rightarrow \pi^*$
260	24 000	немає;	$\pi \rightarrow \pi^*$



Наявні в молекулі кетону молекулярні орбіталі показано нижче. Найбільш довгохвильовим повинен бути $n_p \rightarrow \pi^*$ перехід ($\lambda_{\max} = 380$), заборонений локальною симетрією. Довжина хвилі цього переходу більша, ніж у некон'югованому кетоні (280 нм), і це зрозуміло, бо кон'югація призводить до червоного (батохромного) зсуву. Менш довгохвильовим може бути $\pi \rightarrow \pi^*$ та $n_p \rightarrow \sigma^*$ переходи. Останній звичайно спостерігається при 185 нм (див. табл. 5.1 у Додатку), причому енергії n_p та σ^* орбіталей при кон'югації не змінюються, отже, для нього червоний зсув не реалізується. У нас же дозволений перехід спостерігається при 260 нм (червоний зсув у порівнянні з 165 нм для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу в некон'югованій системі), внаслідок чого його треба приписати $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу.

Задача 19. Яка з кривих поглинання, наведених на рис. 11, належить *m*-толуїдину та бензиламіну?

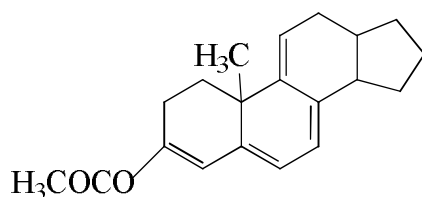
Зобразимо формули:



У толуїдині наявна кон'югація аміногрупи з кільцем, що спричиняє червоний зсув, чому відповідає спектр 2. Спектр 1, дуже схожий на спектр бензену, може належати лише бензиламіну, де зазначена кон'югація неможлива.

Рис. 11 – Спектри до задачі 19

Задача 20. Обчисліть довжину хвилі максимуму смуги поглинання сполуки:



Для розв'язку можна скористатися правилами Вудворда (табл. 5.2 у Додатку): внесок двох допоміжних подвійних зв'язків складає 2·30, групи CH_3COO – 0, п'яти алкільних залишків – 5·5, трьох екзоциклічних зв'язків – 3·5, двох кінцевих цис-алкільних заміщень – 2·5. Усього: $\lambda = 253 + 2 \cdot 30 + 5 \cdot 5 + 3 \cdot 5 + 2 \cdot 5 = 363$ нм, тоді як $\lambda_{\text{експ}} = 356$ нм. Існують інші варіанти правил Вудворда (див. [2, 3]), які в разі поліциклічних систем дають більш точні результати, чим і можна скористатися у науковій роботі.

Задача 21. На рис. 12 наведено спектри пропенілбензену $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (А), алілбензену $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (Б) та 1-фенілпентадієну-1,3 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ (В). Якій сполуці відповідає кожна крива поглинання?

Спектр 1 – спектр бензену, він може належати лише алілбензену Б. У пропенілбензені А ланцюг кон'югації на один зв'язок довший, у сполуці В ланцюг кон'югації довший на два зв'язки. Кожне подовження ланцюга спричиняє червоний зсув. За цією ознакою крива 3 належить сполуці В, крива 2 – сполуці А.

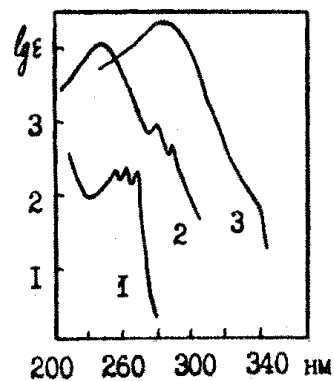


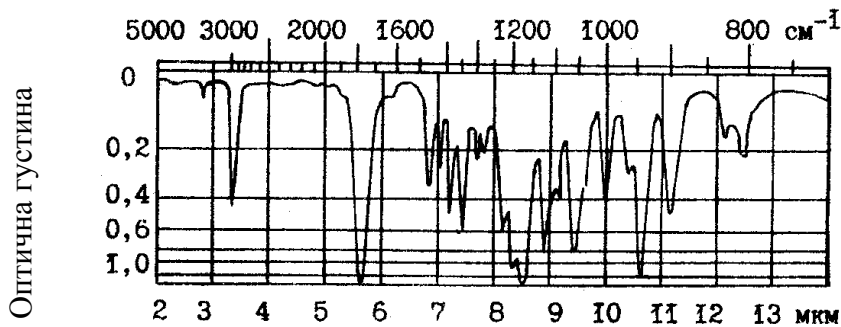
Рис. 12 до задачі 21

3.6 Розв'язок комплексної задачі

Задача 22. Встановити будову речовини, для якої на рис. 13 показано ІЧ-, мас-, УФ- та ПМР-спектри.

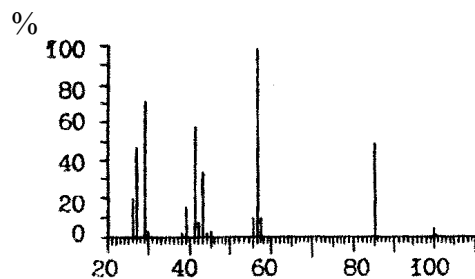
Формула	(M+1)%	(M+2)%
C ₅ H ₈ O ₂	5,61	0,53
C ₆ H ₁₂ O	6,72	0,39

Молекулярна формула невідома, тому треба розпочинати розв'язок задачі з аналізу мас-спектра: за табл. 3.2 у Додатку відповідно до ізотопного вмісту піків M+1 та M+2 вибираємо дві найбільш слушні формули:



ІЧ-спектр, товщина кювети 0,01 мм

Мас-спектральні дані (відносні інтенсивності):



УФ-спектр: прозоро вище 200 нм

M (100) = 4,2
M+1 (101) = 0,28
M+2 (102) = 0,034

Ізотопний вміст:

m/e	%
100 (M)	100
101 (M+1)	6,63
102 (M+2)	0,8

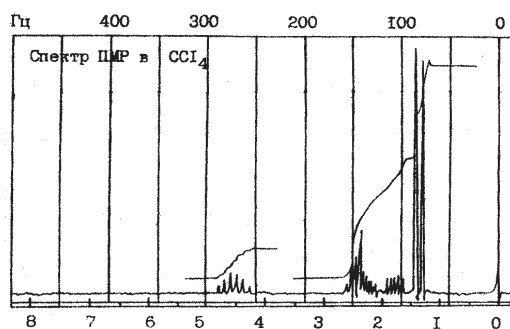


Рис. 13 до задачі 22

Жодну формулу з цих двох відкинути не можна (див. розділ 8.1). Окрім того, у спектрі, крім піка молекулярного іона ($M=100$), є пік з масою 85, який утворився за рахунок вилучення радикалу з масою 15 ($100-15$), яким може бути лише група CH_3 . Остання, очевидно, завдяки структурі молекули може від неї відокремлюватися.

УФ-спектр: вище 200 нм спектр не має смуг, тобто молекула не містить ароматичних структур, кетонної чи альдегідної груп та ланцюга кон'югації.

ІЧ-спектр також показує на відсутність ароматичного кільця та подвійного зв'язку. Найважливішою інформацією є виявлення коливання $\text{C}=\text{O}$ у лактоні – циклічному естері.

Аналіз ІЧ-спектра:

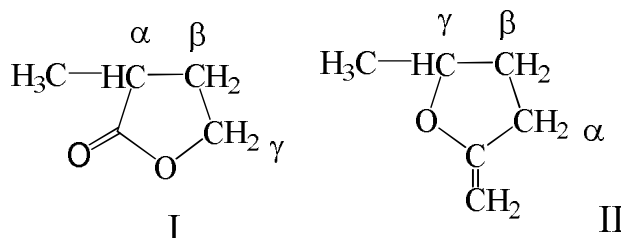
ν, cm^{-1}	2950	1780	1470	1430	1380	1340	1170
Група	CH_3 чи CH_2	$\text{C}=\text{O}$ (γ -лактон)	CH_2	CH_3 (δ_{as})	CH_3 (δ_{s})		$\text{C}-\text{O}$

Аналіз ПМР-спектра:

№ з/п	δ	A	n^{H}	$n^{\text{c}}_{\text{H}}+1$	Сусід	Група	$\delta_{\text{роз}}$
1	1,3	18	3	2	CH	CH_3	1,25
2	1,8	24	4	?	?	CH_2	1,94
3	2,4	6	1	6	5H	CH_2	2,25
4	4,6					CH	4,99

У ПМР-спектрі є дублет та секстет, окрім них спостерігаються дві ділянки спектра II порядку, що належать (здогадно) двом мультиплетам. Із співвідношення інтенсивностей встановлюємо, що мінімальна кількість атомів гідрогену в молекулі – 8, тобто з двох формул, що впливають з мас-спектра, правильна $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. За інтенсивністю дублет належить групі CH_3 , сусідньою з нею є група CH . Групі CH належить секстет, сусідньою з нею, крім групи CH_3 , повинна бути ще й група CH_2 (сумарно 5 атомів гідрогену).

Виходячи з наведеного аналізу, можна відносно просто провести синтез структури речовини. Можливі дві формули, правильність яких перевіряємо розрахунками:



Для формули I:

$$\delta(\text{CH}_3) = 0,87 + 0,18 = 1,05 \quad (\delta_{\text{сп}} = 1,3)$$

$$\delta(\text{CH}) = 1,55 + 1,05 = 2,60 \quad (\delta_{\text{сп}} = 4,6)$$

Для формули II:

$$\delta (\text{CH}_3) = 0,87 + 0,38 = 1,25$$

$$\delta (\text{CH}) = 1,55 + 3,44 = 4,99$$

$$\delta (\text{CH}_2)^\alpha = 1,20 + 1,05 = 2,25$$

$$\delta (\text{CH}_2)^\beta = 1,20 + 0,43 + 0,31 = 1,94$$

Виходячи з наведених розрахунків, можна зробити висновок, що формула II відповідає спектральним даним, а формула I не відповідає. Отже, проаналізована речовина має будову II.

ДОМАШНЄ ЗАВДАННЯ 1

Варіант 1.1

1. Відтворіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності для сполуки $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$, $\nu_0 = 60$ МГц, $J_{\text{HH}} = 6$ Гц.

2. Для спінової системи A_2MX_2 накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 60$ МГц, $\delta_{\text{a}} = 1,2$; $\delta_{\text{m}} = 2,5$; $\delta_{\text{x}} = 3,2$; $J_{\text{AM}} = 6$ Гц, $J_{\text{MX}} = 4$ Гц, $J_{\text{AX}} = 1$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 2 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. Чи буде спектр системи AX спектром першого порядку, якщо він записаний приладом 40 МГц, $\delta_{\text{a}} = 3,1$; $\delta_{\text{x}} = 3,4$; $J_{\text{AX}} = 20$ Гц?

4. Визначити структуру сполуки $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$, що містить нітрузо-групу та має спектр ПМР з двох синглетів однакової інтенсивності. Чому у спектрі спостерігається два синглети?

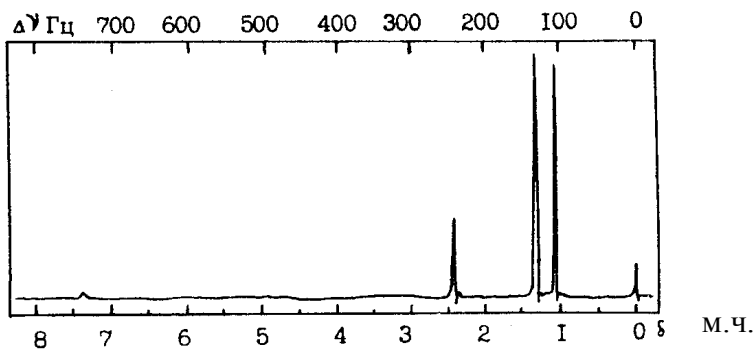
Варіант 1.2

1. Відтворіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності для сполуки $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COCH}_3$, $\nu_0 = 60$ МГц, $J_{\text{HH}} = 9$ Гц.

2. Для спінової системи $\text{A}_3\text{M}_2\text{X}$ накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 40$ МГц, $\delta_{\text{a}} = 1,5$; $\delta_{\text{m}} = 2,6$; $\delta_{\text{x}} = 4,0$; $J_{\text{AM}} = 6$ Гц, $J_{\text{MX}} = 4$ Гц, $J_{\text{AX}} = 1$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 2 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. Чи буде спектр системи AX спектром першого порядку, якщо він записаний приладом 60 МГц, $\delta_{\text{a}} = 1,2$; $\delta_{\text{x}} = 2,1$; $J_{\text{AX}} = 12$ Гц?

4. Визначити структурну формулу циклічної сполуки $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ за її спектром ПМР. ІЧ-спектр вказує на наявність карбонільної групи.



Варіант 1.3

1. Відтворіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності для сполуки $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\nu_0 = 90$ МГц, $J_{\text{HH}} = 9$ Гц.

2. Для спінової системи AM_3X накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 60$ МГц, $\delta_a = 1,4$; $\delta_m = 2,5$; $\delta_x = 3,3$; $J_{\text{AM}} = 8$ Гц, $J_{\text{MX}} = 4$ Гц, $J_{\text{AX}} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. Чи буде спектр системи AX спектром першого порядку, якщо він записаний приладом 40 МГц, $\delta_a = 1,4$; $\delta_x = 4,2$; $J_{\text{AX}} = 15$ Гц?

4. Визначити будову сполуки $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$, яка у спектрі ПМР має два синглети у співвідношенні інтегральних інтенсивностей 1 : 3.

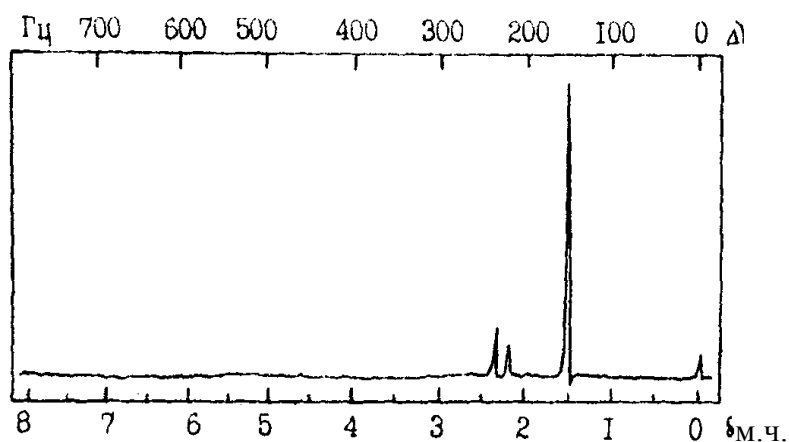
Варіант 1.4

1. Відтворіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності для сполуки $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO-N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO-OC}_2\text{H}_5$, $\nu_0 = 60$ МГц, $J_{\text{HH}} = 9$ Гц.

2. Для спінової системи AMX_2 накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 80$ МГц, $\delta_a = 2,1$; $\delta_m = 2,9$; $\delta_x = 4,2$; $J_{\text{AM}} = 6$ Гц, $J_{\text{MX}} = 4$ Гц, $J_{\text{AX}} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

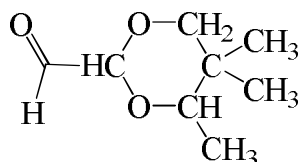
3. Чи буде спектр системи AX_2 спектром першого порядку, якщо він записаний приладом 100 МГц, $\delta_a = 4,1$; $\delta_x = 4,5$; $J_{\text{AX}} = 10$ Гц?

4. За спектром ПМР визначити будову сполуки $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$



Варіант 1.5

1. Відтворіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності ($\nu_0 = 100$ МГц, $J_{\text{HH}} = 10$ Гц) для сполуки:



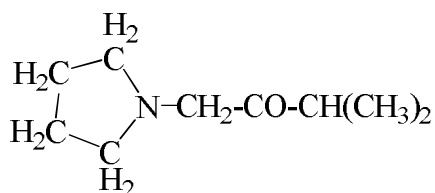
2. Для спінової системи AM_2X накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 100$ МГц, $\delta_a = 1,7$; $\delta_m = 2,2$; $\delta_x = 2,9$; $J_{AM} = 6$ Гц, $J_{MX} = 4$ Гц, $J_{AX} = 1$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 2 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. Чи буде спектр системи A_2X_2 спектром першого порядку, якщо він записаний приладом 40 МГц, $\delta_a = 7,1$; $\delta_x = 7,5$; $J_{AX} = 5$ Гц?

4. Визначити будову вуглеводню за молекулярною масою 180, в ПМР-спектрі якого є два синглети при $\delta = 5,5$ ($A = 2,5$ мм) та $7,3$ ($A = 13$ мм).

Варіант 1.6

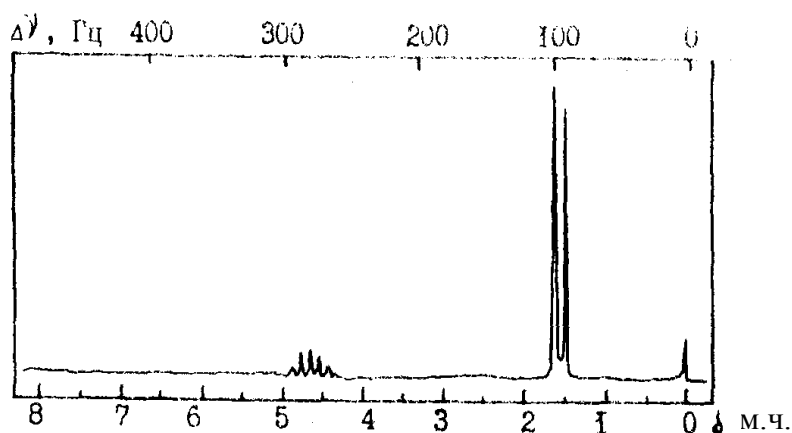
1. Відтворіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки, $\nu_0 = 90$ МГц, $J_{HH} = 9$ Гц:



2. Для спінової системи $A_2M_2X_2$ накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 80$ МГц, $\delta_a = 0,9$; $\delta_m = 1,7$; $\delta_x = 2,9$; $J_{AM} = 8$ Гц, $J_{MX} = 6$ Гц, $J_{AX} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. Чи буде спектр системи A_3X спектром першого порядку, якщо він записаний приладом 60 МГц, $\delta_a = 2,2$; $\delta_x = 4,4$; $J_{AX} = 8$ Гц?

4. Визначте структуру сполуки $C_3H_7NO_2$ за її спектром ПМР:



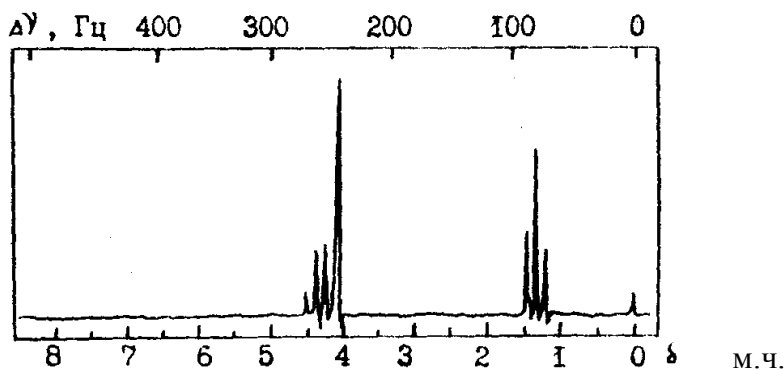
Варіант 1.7

1. Відтворіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)}_2$, $\nu_0 = 60$ МГц, $J_{HH} = 9$ Гц.

2. Для спінової системи AM_4X накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 100$ МГц, $\delta_a = 1,3$; $\delta_m = 1,8$; $\delta_x = 2,4$; $J_{AM} = 6$ Гц, $J_{MX} = 4$ Гц, $J_{AX} = 1$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 2 мм, 1 одиниця інтенсивності – 2 мм.

3. Чи буде спектр системи AX спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 60 МГц, $\delta_a = 6,3$; $\delta_x = 9,6$; $J_{AX} = 12$ Гц?

4. Визначте структуру сполуки $C_4H_7O_2Cl$ за її спектром ПМР:



Варіант 1.8

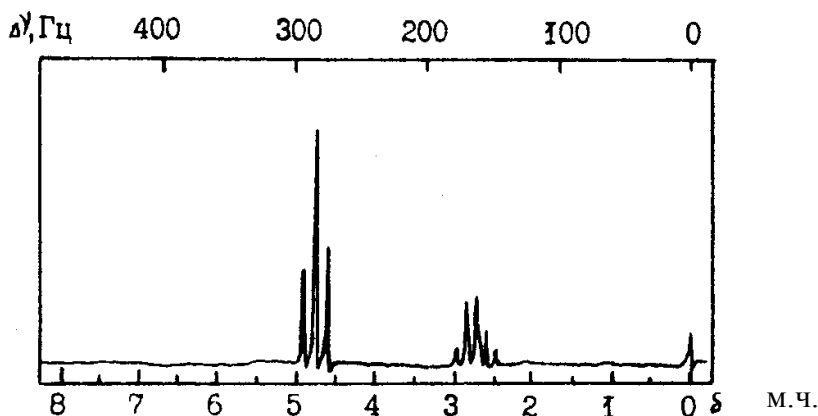
1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки $CH_3CH_2CHBrCO-OC_2H_5$, $\nu_0 = 60$ МГц, $J_{HH} = 6$ Гц.

2. Для спінової системи AM_5X накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 100$ МГц, $\delta_a = 3,1$; $\delta_m = 3,65$; $\delta_x = 4,20$;

$J_{AM} = 6$ Гц, $J_{MX} = 4$ Гц, $J_{AX} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 2 мм.

3. Чи буде спектр системи A_3X_3 спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 220 МГц, $\delta_a = 4,4$; $\delta_x = 5,6$; $J_{AX} = 9$ Гц?

4. Визначте будову насиченої сполуки C_3H_6O за її спектром ПМР:



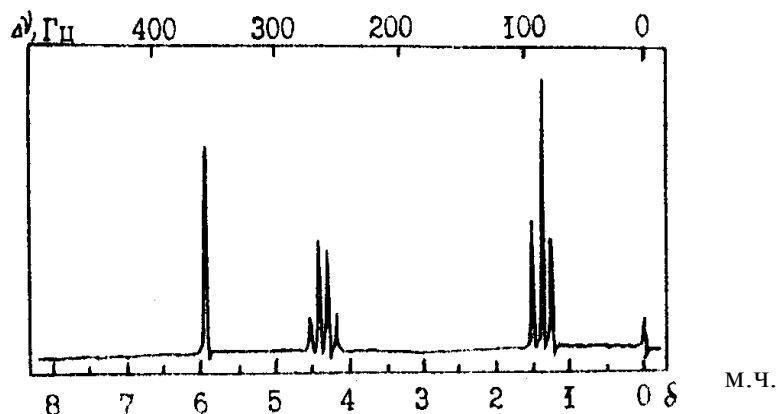
Варіант 1.9

1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки $CH_3CH_2CH_2-O-OCCH_3$, $\nu_0 = 90$ МГц, $J_{HH} = 9$ Гц.

2. Для спінової системи A_2MX накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 40$ МГц, $\delta_a = 1,6$; $\delta_m = 3,4$; $\delta_x = 5,8$; $J_{AM} = 8$ Гц, $J_{MX} = 6$ Гц, $J_{AX} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

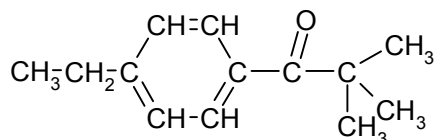
3. Чи буде спектр системи A_3X_2 спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 60 МГц, $\delta_a = 4,4$; $\delta_x = 4,9$; $J_{AX} = 9$ Гц?

4. Визначте будову сполуки $C_4H_6O_2Cl_2$ за її спектром ПМР:



Варіант 1.10

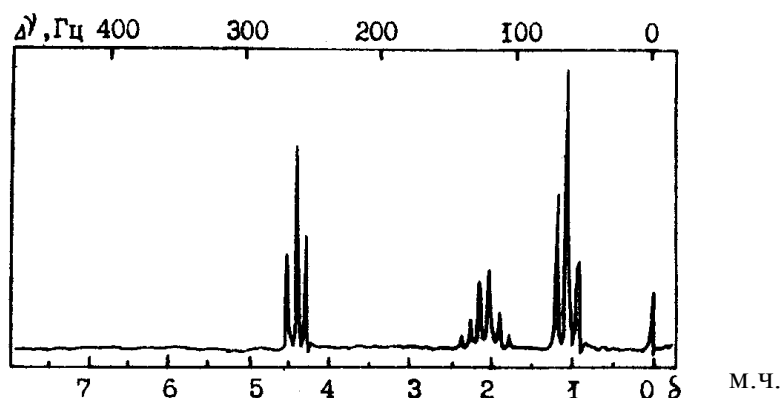
1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки, $\nu_0 = 60$ МГц, $J_{HH} = 9$ Гц.



2. Для спінової системи AMX_2 накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 40$ МГц, $\delta_a = 1,15$; $\delta_m = 2,45$; $\delta_x = 4,25$; $J_{AM} = 6$ Гц, $J_{MX} = 4$ Гц, $J_{AX} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

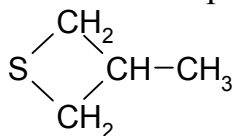
3. Чи буде спектр системи AX спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 60 МГц, $\delta_a = 3,4$; $\delta_x = 5,1$; $J_{AX} = 7$ Гц?

4. Визначте будову сполуки $C_3H_7NO_2$ за її спектром ПМР:



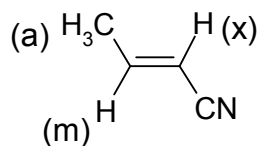
Варіант 1.11

1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки,



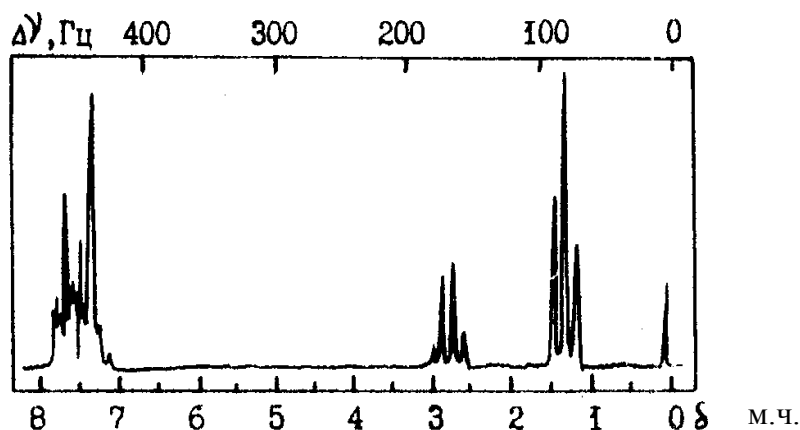
$\nu_0 = 60$ МГц, $J_{HH} = 9$ Гц.

2. Використовуючи графічний засіб, накресліть на міліметровці спектр ПМР сполуки, $\nu_0 = 40$ МГц, $J_{ax} = 2$ Гц, $J_{am} = 6$ Гц, $J = 18$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 2 мм.



3. Чи буде спектр системи A_2X спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 100 МГц, $\delta_a = 4,9$; $\delta_x = 7,3$; $J_{AX} = 12$ Гц?

4. Встановити будову виділеного із кам'яновугільної смоли вуглеводню $C_{12}H_{12}$ за його спектром ПМР.



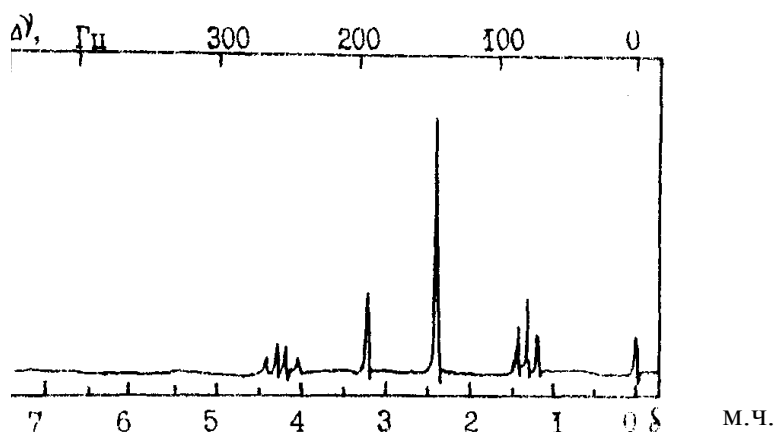
Варіант 1.12

1. Зобразить спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки $(CH_3)_2CH-O-CH(CN)_2$, $\nu_0 = 100$ МГц, $J_{HH} = 10$ Гц.

2. Для спінової системи A_2MX_2 накресліть спектр ПМР на міліметровці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 100$ МГц, $\delta_a = 2,3$; $\delta_m = 2,8$; $\delta_x = 3,4$; $J_{AM} = 6$ Гц, $J_{MX} = 4$ Гц, $J_{AX} = 1$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 2 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

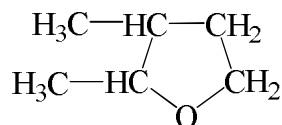
3. Чи буде спектр системи A_2X спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 100 МГц, $\delta_a = 5,1$; $\delta_x = 5,5$; $J_{AX} = 15$ Гц?

4. За спектром ПМР визначте будову сполуки $C_6H_{13}NO_2$. За даними ІЧ-спектра сполука не містить N–H зв'язків.



Варіант 1.13

1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки, $\nu_0 = 60$ МГц, $J_{\text{HH}} = 9$ Гц.



2. Для спінової системи AM_2X накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 40$ МГц, $\delta_a = 3,4$; $\delta_m = 4,8$; $\delta_x = 6,2$; $J_{\text{AM}} = 8$ Гц, $J_{\text{MX}} = 6$ Гц, $J_{\text{AX}} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. На спектрометрі ПМР з робочою частотою 100 МГц для спінової системи AX записано 4 лінії практично однакової інтенсивності при 100, 110, 570 та 580 Гц. Вирахувати хімсуб ядер А та Х, константу спін-спінової взаємодії. Спектр якого порядку спостерігається?

4. За спектром ПМР визначте будову сполуки $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$, зверніть увагу на константу спін-спінової взаємодії $^3J_{\text{HH}}$ для сигналів при високих значеннях δ і використайте її для встановлення геометричної структури речовини.

$\Delta\nu$, Гц 400 300 200 100 0



8 7 6 5 4 3 2 1 0 δ , м. ч.

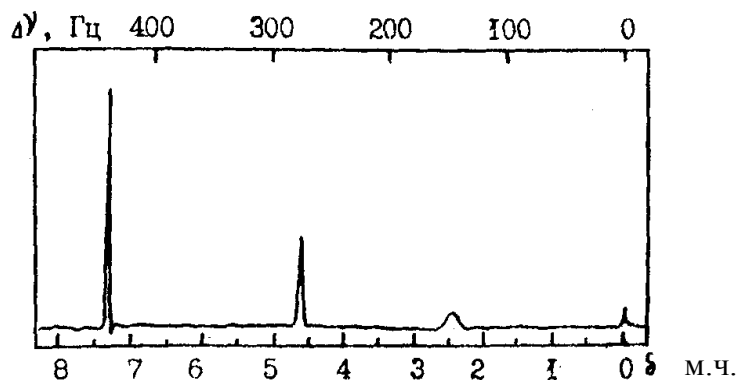
Варіант 1.14

1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CN}$, $\nu_0 = 220$ МГц, $J_{\text{HH}} = 11$ Гц.

2. Для спінової системи AM_2X накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 150$ МГц, $\delta_a = 3,15$; $\delta_m = 3,50$; $\delta_x = 4,20$; $J_{\text{AM}} = 8$ Гц, $J_{\text{MX}} = 10$ Гц, $J_{\text{AX}} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

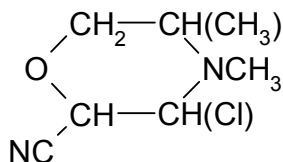
3. На спектрометрі ПМР з робочою частотою 60 МГц для спінової системи AX записано 4 лінії практично однакової інтенсивності при 123, 135, 234 та 246 Гц. Вирахувати хімсуб ядер А та Х, константу спін-спінової взаємодії. Спектр якого порядку спостерігається?

4. За спектром ПМР визначте будову сполуки $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$.



Варіант 1.15

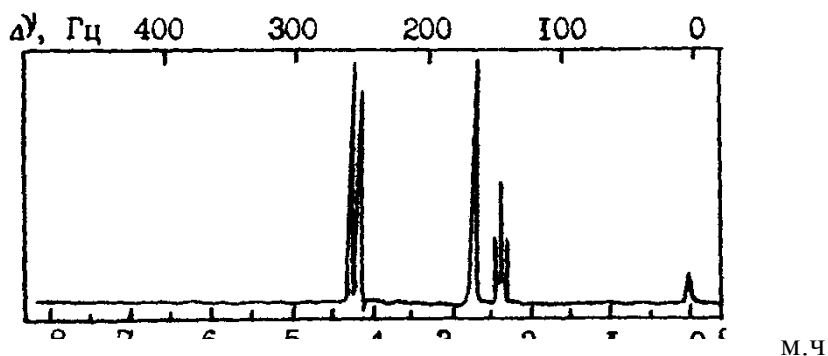
1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки, $\nu_0 = 80$ МГц, $J_{\text{HH}} = 8$ Гц.



2. Для спінової системи AMX_3 накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 200$ МГц, $\delta_a = 6,10$; $\delta_m = 6,55$; $\delta_x = 7,0$; $J_{\text{AM}} = 10$ Гц, $J_{\text{MX}} = 6$ Гц, $J_{\text{AX}} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

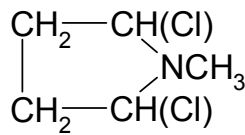
3. На спектрометрі ПМР з робочою частотою 80 МГц для спінової системи AX записано 4 лінії практично однакової інтенсивності при 88, 96, 128 та 136 Гц. Інтенсивність крайніх ліній в 1,5 рази менша за інтенсивність середніх ліній. Вирахувати хімічний зсув ядер А та Х, константу спін-спінової взаємодії. Спектр якого порядку спостерігається?

4. За спектром ПМР визначте будову сполуки $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$.



Варіант 1.16

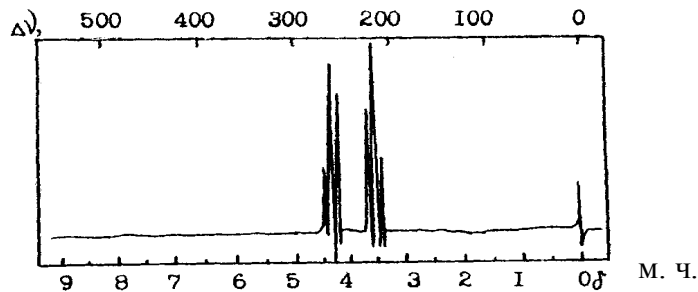
1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки, $\nu_0 = 60$ МГц, $J_{\text{HH}} = 6$ Гц.



2. Для спінової системи AMX_2 накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 300$ МГц, $\delta_a = 4,05$; $\delta_m = 4,40$; $\delta_x = 4,95$; $J_{\text{AM}} = 8$ Гц, $J_{\text{MX}} = 12$ Гц, $J_{\text{AX}} = 4$ Гц. Масштаб: 2 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. На спектрометрі ПМР з робочою частотою 40 МГц для спінової системи AX записано 4 лінії практично однакової інтенсивності при 36, 48, 92 та 104 Гц. Інтенсивність внутрішніх ліній в 1,5 рази більша, ніж для крайніх ліній. Вирахувати хімічний зсув ядер А та Х і константу спін-спінової взаємодії. Спектр якого порядку спостерігається?

4. За спектром ПМР визначте будову сполуки $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$.



Варіант 1.17

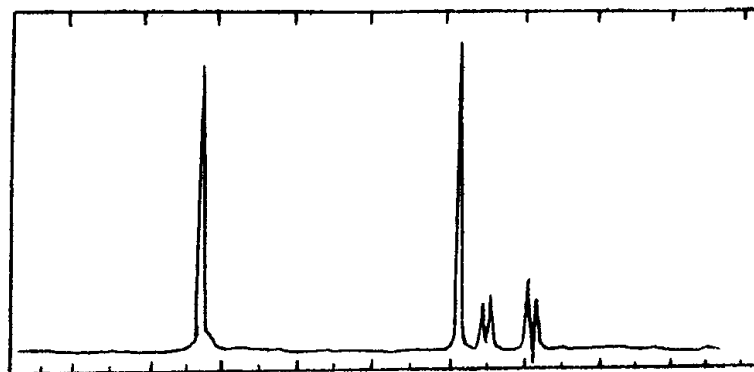
1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, $\nu_0 = 60$ МГц, $J_{\text{HH}} = 9$ Гц.

2. Для спінової системи $\text{A}_2\text{M}_2\text{X}$ накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 30$ МГц, $\delta_a = 1,9$; $\delta_m = 3,7$; $\delta_x = 6,1$; $J_{\text{AM}} = 6$ Гц, $J_{\text{MX}} = 10$ Гц, $J_{\text{AX}} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. Чи буде спектр системи AX_2 спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 100 МГц, $\delta_a = 8,1$; $\delta_x = 9,6$; $J_{\text{AX}} = 6$ Гц?

4. Визначте будову сполуки $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$ за її спектром ПМР:

$\Delta\nu$, Гц 800 600 400 200 0



9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 δ м. ч.

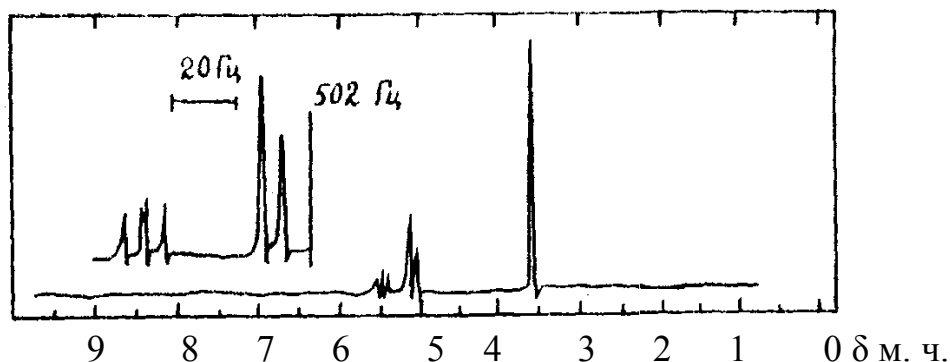
Варіант 1.18

1. Зобразить спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки $C_6H_5-CH_2CH(CH_3)_2$, $\nu_0 = 100$ МГц, $J_{HH} = 10$ Гц.

2. Використовуючи графічний засіб, накресліть спектр ПМР на міліметрівці для сполуки $^{12}CH_{3(a)}^{13}C_{(m)}H_{(x)}Cl_2$; $\nu_0 = 60$ МГц, $J_{ax} = 8$ Гц, $J_{am} = 6$ Гц, $J_{mx} = 124$ Гц. Масштаб: 2 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. Чи буде спектр системи A_2X спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 80 МГц, $\delta_a = 7,3$; $\delta_x = 8,2$; $J_{AX} = 24$ Гц?

4. Визначте будову сполуки $C_5H_6O_2$ за її спектром ПМР:



Варіант 1.19

1. Зобразить спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки $C_6H_5CH_2CH(CN)COOH$, $\nu_0 = 100$ МГц, $J_{HH} = 5$ Гц.

2. Використовуючи графічний засіб, накресліть спектр ПМР на міліметрівці для сполуки $FCH_{2(a)}-CH_{(x)}Cl_2$; $\nu_0 = 100$ МГц, $\delta_a = 5,07$; $\delta_x = 6,65$; $J_{ax} = 8$ Гц, $J_{aF} = 50$ Гц, $J_{Fx} = 12$ Гц. Масштаб: 2 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. Чи буде спектр системи A_2X_2 спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 40 МГц, $\delta_a = 3,7$; $\delta_x = 4,5$; $J_{AX} = 9$ Гц?

4. Сполука $C_{14}H_{10}$ легко гідрогенізується до вуглеводню $C_{14}H_{12}$, спектр ПМР якого має два синглети при $\delta = 4,0$ та $7,2$ із співвідношенням інтенсивностей 1:2. Встановіть будову вуглеводнів.

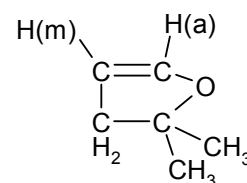
Варіант 1.20

1. Зобразить спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки $(CH_3)_2CH-O-CH_2CH_2-O-CH(CH_3)_2$, $\nu_0 = 60$ МГц, $J_{HH} = 6$ Гц.

2. Використовуючи графічний засіб, накресліть на міліметрівці спектр ПМР спінової системи AMX_2 у сполуці: $\nu_0 = 100$ МГц, $J_{AM} = 12$ Гц,

$J_{MX} = 8$ Гц, $J_{AX} = 2$ Гц.

Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

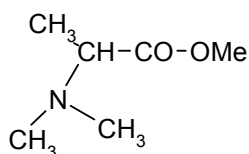


3. Чи буде спектр системи AX спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 220 МГц, $\delta_a = 5,34$; $\delta_x = 6,01$; $J_{AX} = 16$ Гц?

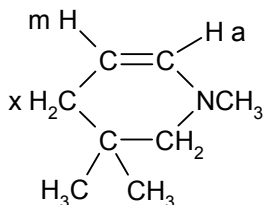
4. Важка безбарвна сльозогінна рідина $C_6H_{13}O_2Br$ синтезована з параальдегіду, етанолу та бром. Визначте будову цієї речовини, якщо її спектр ПМР має триплет ($\delta = 1,1$; 6H), квадруплет ($\delta = 3,45$; 4H), дублет ($\delta = 3,75$) та триплет ($\delta = 5,60$).

Варіант 1.21

1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки, $\nu_0 = 100$ МГц, $J_{HH} = 10$ Гц.



2. Використовуючи графічний засіб, накресліть на міліметрівці спектр ПМР спінової системи AMX_2 у сполуці: $\nu_0 = 60$ МГц, $J_{AM} = 12$ Гц, $J_{MX} = 8$ Гц, $J_{AX} = 4$ Гц. Масштаб: 2 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

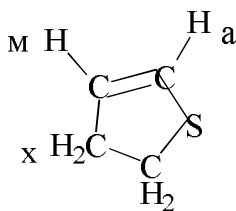


3. Чи буде спектр системи AX спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 40 МГц, $\delta_a = 1,4$; $\delta_x = 2,5$; $J_{AX} = 6$ Гц?

4. Установіть будову сполуки C_3H_8O , якщо в її спектрі ПМР спостерігається дублет ($\delta = 1,13$), септет (сім, $\delta = 3,2$) та синглет ($\delta = 3,9$).

Варіант 1.22

1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки:



Приймається, що $J_{AX} = 0$, решта $J_{HH} = 9$ Гц при $\nu_0 = 60$ МГц.

2. Використовуючи графічний засіб, накресліть спектр ПМР на міліметрівці для спінової системи AMX_2 : $\nu_0 = 150$ МГц, $\delta_a = 3,3$; $\delta_m = 3,85$; $\delta_x = 4,42$; $J_{AM} = 8$ Гц, $J_{MX} = 10$ Гц, $J_{AX} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. Чи буде спектр системи A_2X_2 спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 100 МГц, $\delta_a = 4,43$; $\delta_x = 6,22$; $J_{AX} = 12$ Гц?

4. Установіть будову сполуки $C_{10}H_{14}$, якщо в її спектрі ПМР спостерігається дублет ($\delta = 0,88$), мультиплет ($\delta = 1,86$), дублет ($\delta = 2,45$) та синглет ($\delta = 7,12$).

Варіант 1.23

1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки $\text{CH}_3\text{S}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$, $\nu_0 = 100$ МГц, $J_{\text{HH}} = 10$ Гц.

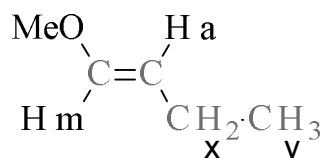
2. Для спінової системи AM_2X накресліть спектр ПМР на міліметрівці, використовуючи графічний засіб: $\nu_0 = 40$ МГц, $\delta_a = 4,40$; $\delta_m = 6,30$; $\delta_x = 8,90$; $J_{\text{AM}} = 20$ Гц, $J_{\text{MX}} = 12$ Гц, $J_{\text{AX}} = 4$ Гц. Масштаб: 2 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. Чи буде спектр системи AX спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 100 МГц, $\delta_a = 5,54$; $\delta_x = 9,16$; $J_{\text{AX}} = 12$ Гц?

4. Установіть будову сполуки $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, якщо в її спектрі ПМР спостерігається дублет ($\delta = 1,05$), синглет ($\delta = 1,95$) та септет (сім, $\delta = 4,85$).

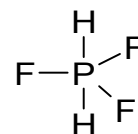
Варіант 1.24

1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки:



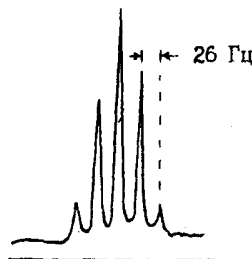
Чи є він спектром першого порядку, якщо його записали приладом з робочою частотою $\nu_0 = 80$ МГц, а ${}^3J_{\text{am}} = {}^3J_{\text{mx}} = {}^3J_{\text{xy}} = 8$ Гц, ${}^4J_{\text{ax}} = 0$?

2. Використовуючи графічний засіб, накресліть на міліметрівці окремо спектри ПМР та ЯМР ${}^{19}\text{F}$ сполуки PH_2F_3 , якщо $J_{\text{PH}} = 180$ Гц, $J_{\text{PF}} = 1420$ Гц, $J_{\text{HF}} = 60$ Гц. Масштаб: 20 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм. Структура сполуки – тригональна біпіраміда:



3. Визначте будову сполуки $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}$, якщо вона утворює оксими, гідразони та має у спектрі ПМР триплет при $\delta = 0,9$, квадруплет при $\delta = 2,85$ та синглет при $\delta = 3,5$.

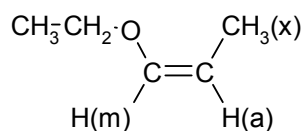
4. Наведено сигнал ядер гідридних атомів (H^-) в катіоні $\text{HNi}[\text{OP}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4^+$ у спектрі ПМР. Яка структура цього комплексу з участю Ni^{2+} ?



Варіант 1.25

1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки:

Чи є він спектром першого порядку, якщо його записали приладом з робочою частотою $\nu_0 = 60$ МГц, а ${}^3J_{\text{HH}} = {}^3J_{\text{ma}} = {}^3J_{\text{ax}} = 9$ Гц, ${}^4J_{\text{mx}} = 0$?



2. Використовуючи графічний засіб, накресліть на міліметрівці окремо спектри ЯМР ^{19}F та ЯМР ^{31}P для PF_3 : $J_{\text{PF}} = 1400$ Гц, масштаб 100 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. Визначте будову сполуки $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}$, якщо вона утворює оксими, гідразони і семікарбазони та має у спектрі ПМР дублет при $\delta = 1,65$, синглет при $\delta = 2,25$ та квадруплет при $\delta = 4,55$.

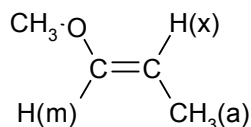
4. Вкажіть спінову систему ядер для сполуки ClF_3 та кількість типів зв'язків $\text{Cl}-\text{F}$ у цій молекулі, якщо її спектр ЯМР ^{19}F при $\nu_0 = 40$ МГц має вигляд (сигнал ^{19}F на ядрах Cl з $I = 3/2$ не розщеплюється):



Варіант 1.26

1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки:

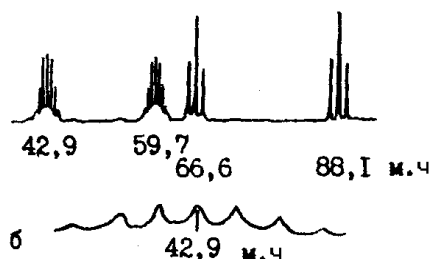
Чи є він спектром першого порядку, якщо його записали приладом з робочою частотою $\nu_0 = 40$ МГц, а $^3J_{\text{MX}} = ^3J_{\text{AX}} = 12$ Гц, $^4J_{\text{AM}} = 0$?

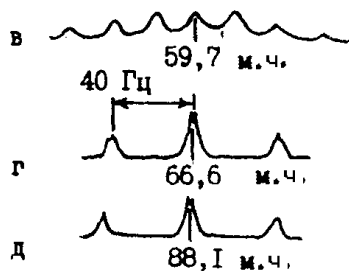


2. Використовуючи графічний засіб, накресліть на міліметрівці окремо мультиплети для ЯМР ^{31}P та ПМР сполуки PH_3 : $J_{\text{PH}} = 180$ Гц, масштаб 20 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. Визначте будову сполуки $\text{C}_4\text{H}_7\text{OCl}$, якщо вона утворює оксими, гідразони і семікарбазони та має у спектрі ПМР синглет при $\delta = 2,25$ та два триплети при $\delta = 3,0$ та $3,85$.

4. Спектр (а) зображує повний спектр ЯМР ^{19}F сполуки $\text{PF}_3(\text{NH}_2)_2$, (б) – (д) – розгорнені окремі сигнали. Поясніть спектр та запропонуйте структуру сполуки, ^{14}N має $I = 1$. Врахувати, що в неорганічних комплексах переважає спин-спінова взаємодія через простір, тоді як цією взаємодією через 2 σ -зв'язки можна знехтувати

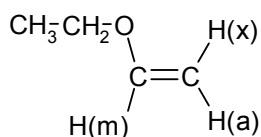




Варіант 1.27

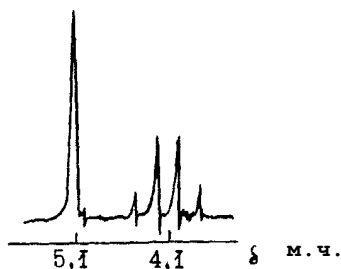
1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки:

Чи є він спектром першого порядку, якщо його записали приладом з робочою частотою $\nu_0 = 60$ МГц, а $J_{\text{MX}} = J_{\text{ax}} = J_{\text{ам}} = 12$ Гц, $J_{\text{HH}} = 6$ Гц?

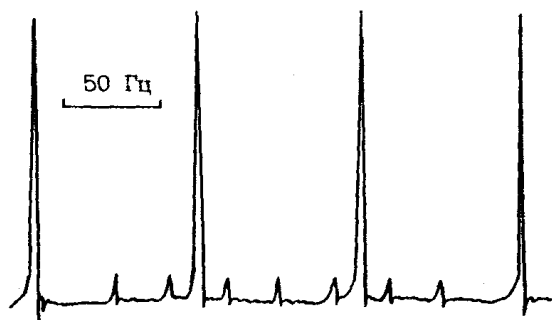


2. Використовуючи графічний засіб, накресліть на міліметровці окремо мультиплети для ЯМР ^{31}P та ПМР сполуки CH_3PBr_2 : $J_{\text{PH}} = 19$ Гц, масштаб 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. Визначте будову сполуки $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3\text{O}$ за її спектром ПМР

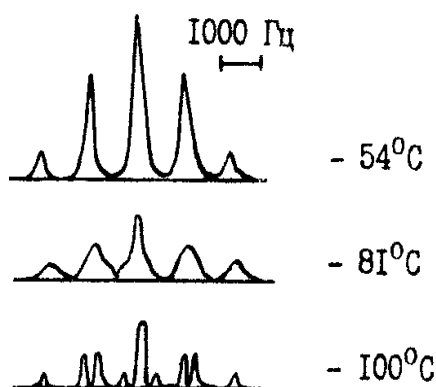


4. Нижче зображено спектр ПМР для NaNH_4 . Поясніть мультиплетність та інтенсивність сигналів, якщо вміст ядер ^{10}B ($I = 3$) та ^{11}B ($I = 3/2$) у природі відповідно 20 та 80 %. Чи усі атоми Н еквівалентні? Чи впливає спін ^{23}Na (100 %, $I = 3/2$) на спектр ПМР і чому?



Варіант 1.28

1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки: $C_6H_5CH(CO-OC_2H_5)_2$. Чи є цей спектр спектром першого порядку, якщо $\nu_0 = 40$ МГц, $J_{HH} = 6$ Гц ?
2. Використовуючи графічний засіб, для спінової системи A_2MX накресліть спектр ПМР на міліметрівці: $\nu_0 = 100$ МГц, $\delta_a = 1,2$; $\delta_m = 1,9$; $\delta_x = 3,05$; $J_{am} = 6$ Гц, $J_{mx} = 10$ Гц, $J_{ax} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.
3. Визначте будову сполуки $C_3H_6O_2$, спектр ПМР якої складається з двох синглетів однакової інтенсивності при $\delta = 2,1$ та $3,8$.
4. Нижче зображено спектр ЯМР ^{31}P сполуки $(CH_3)_2NPF_4$. У спектрі відсутня взаємодія фосфору з гідрогеном ($J_{PH} = 0$). Сполука має будову тригональної біпіраміди:
 - а) установіть структуру сполуки;
 - б) поясніть спектральну картину при низькій та високій температурах;
 - в) визначте константи спін-спінової взаємодії при низькій та високій температурах;
 - г) яка причина зміни спектра?



Варіант 1.29

1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки $CH_3-CH=C(CO-OCH_3)_2$. Чи маєте ви справу зі спектром першого порядку, якщо він записаний приладом з робочою частотою 60 МГц, а $J_{HH} = 6$ Гц ?
2. Використовуючи графічний засіб, для спінової системи AM_2X накресліть спектр ПМР на міліметрівці: $\nu_0 = 40$ МГц, $\delta_a = 4,3$; $\delta_m = 6,1$; $\delta_x = 8,4$; $J_{am} = 14$ Гц, $J_{mx} = 10$ Гц, $J_{ax} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.
3. У спектрі ПМР сполуки $C_{10}H_{13}Br$ є три синглети при $\delta = 1,6$; $3,2$ та $7,3$ зі співвідношенням інтенсивностей $3 : 1 : 2,5$. Вкажіть її будову.
4. Представлено спектри ПМР катіонів $^{14}NH_4^+$ та $^{15}NH_4^+$ з різними ізотопами нітрогену. Якому катіону який спектр відповідає? Чи еквівалентні атоми гідрогену в катіоні? Який спектр слід очікувати, якщо один гідроген

в катіоні відрізняється від трьох інших, як у початковому стані: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$? Для ^{14}N та ^{15}N I відповідно дорівнює 1 та $\frac{1}{2}$.



Варіант 1.30

1. Зобразіть спектр ПМР та інтегральну криву інтенсивності сполуки $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$. Чи маєте ви справу зі спектром першого порядку, якщо він записаний приладом на 100 МГц, а $J_{\text{HH}} = 10$ Гц?

2. Використовуючи графічний засіб, для спінової системи AMX_2 накресліть спектр ПМР на міліметровій шкалі: $\nu_0 = 60$ МГц, $\delta_a = 2,3$; $\delta_m = 3,8$; $\delta_x = 5,1$; $J_{\text{am}} = 12$ Гц, $J_{\text{mx}} = 8$ Гц, $J_{\text{ax}} = 2$ Гц. Масштаб: 1 Гц – 1 мм, 1 одиниця інтенсивності – 5 мм.

3. У разі конденсації хлорбензолу з хлоралем у присутності концентрованої сульфатної кислоти утворюється продукт $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_5$, у спектрі ПМР якого є синглет при $\delta = 4,85$ та мультиплет при $\delta = 7,3$ зі співвідношенням інтенсивностей 1 : 8. Визначте структуру продукту.

4. Спектр ЯМР ^{19}F сполуки VrF_5 складається з двох мультиплетів: дублета (1 : 1) та квінтета (1 : 4 : 6 : 4 : 1). Установіть спінову систему ядер та будову сполуки, якщо $J_{\text{VrF}} = 0$.

ДОМАШНЄ ЗАВДАННЯ 2

Варіант 2.1

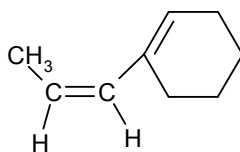
1. Якому ізомеру пропанолу належить такий мас-спектр: $m/e(I)$ – 27(14), 28(11), 29(17), 31(100), 39(6), 41(10), 42(13), 43(4), 45(5), 58(5), 59(15), 60(10)?

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	198	199	200
I	40	6,16	0,52

3. Установити будову вуглеводню C_6H_{10} за його ІЧ-спектром: 2950, 2880, 2210, 1580, 1480, 1400, 1300, 1080 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.2

1. Мас-спектри н-октану та 2,2,4-триметилпентану:

речовина А: $m/e(I)$ – 114(10), 85(28), 84(12), 71(22), 70(18), 57(32), 56(15), 55(6), 43(100), 42(15), 41(39), 29(36), 28(22);

речовина Б: $m/e(I)$ – 114(5), 99(6), 57(100), 56(40), 55(10), 43(20), 42(6), 41(23), 29(12), 28(10). Співставте спектри та речовини.

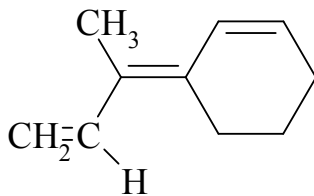
2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької розрізняювальної здатності:

m/e	212	213	214
I	45,5	7,1	0,61

3. Установити будову сполуки C_6H_6NCl за її ІЧ-спектром:

3470, 3380, 3070, 3020, 1630, 1490, 1460, 1310, 750, 690 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.3

1. Установити структуру естеру $C_6H_{12}O_2$ нормальної будови за його мас-спектром: $m/e(I) - 116(10), 101(9), 88(42), 73(10), 71(90), 61(5), 60(18), 57(5), 45(10), 43(100), 42(13), 41(18)$.

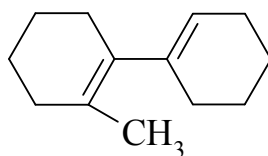
2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	131	132	133
I	25	2,29	0,14

3. Установити будову сполуки $C_7H_8O_2$ за її ІЧ-спектром:

3420, 2965, 2850, 1600, 1510, 1470, 1450, 1380, 1260, 1185, 1050, 1035, 755 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.4

1. Установити структуру естеру $C_6H_{12}O_2$ нормальної будови за його мас-спектром: $m/e(I) - 116(12), 87(10), 73(25), 60(5), 57(100), 43(38), 42(5), 41(20)$.

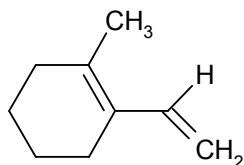
2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	122	123	124
I	18,2	1,81	0,08

3. Установити будову сполуки $C_{12}H_{10}$ за її ІЧ-спектром:

3065, 2950, 2270, 2210, 2160, 1600, 1580, 1500, 1457, 1420, 1075, 1020, 730, 700 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.5

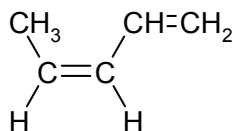
1. Яку структуру має вторинний гептанол, мас-спектр якого такий: $m/e(I) - 116(25), 98(12), 73(72), 55(100), 45(8), 44(10), 43(48), 41(12), 39(10), 31(25)$?

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	119	120	121
I	30,3	1,84	0,17.

3. Установити будову сполуки $C_6H_{14}O_2S$ за її ІЧ-спектром (плівка рідини): 2960, 1470, 1312 с, 1282 с, 1133 с cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.6

1. Яку структуру має вторинний гептанол, мас-спектр якого такий:

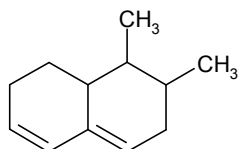
m/e(I) – 116(18), 101(8), 98(10), 70(7), 59(4), 55(20) 45(100), 44(10), 43(20), 41(17), 39(7), 31(8)?

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької

m/e	116	117	118	
роздільної здатності:	I	28,6	1,61	0,21

3. Установити будову сполуки $C_8H_{16}O_2$ за її ІЧ-спектром (плівка рідини): 2940, 1736 с, 1460, 1380, 1235 с, 1036 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.7

1. Яку структуру має вторинний гептанол, мас-спектр якого такий:

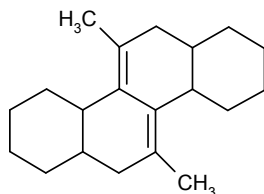
m/e(I) – 116(18), 98(5), 87(30), 70(4), 69(40), 59(100), 58(12), 57(20), 55(10), 45(14), 43(27), 41(48), 39(11), 31(44)?

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	113	114	115
I	22,2	1,82	0,06

3. Установити будову сполуки C_8H_9ON (KBr) за її ІЧ-спектром: 3450, 3340, 1680 с, 1630, 1600, 1500, 1460, 1355, 870, 775, 708, 683 cm^{-1} .

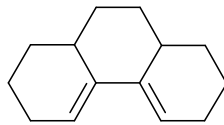
4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.8

1. Яку структуру має пентанол, мас-спектр якого такий:
 $m/e(I) - 87(2), 71(5), 70(38), 69(7), 55(58), 42(100), 31(70), 29(60)$?
2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

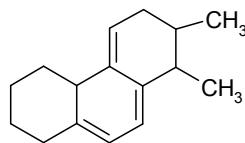
m/e	98	99	100
I	26,3	1,67	0,045.
3. Установити будову сполуки $C_{14}H_{14}OS$ (KBr) за її ІЧ-спектром: 3010, 2940, 1605, 1500, 1030 $с$, 775, 702 $с$, $см^{-1}$.
4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.9

1. Яку структуру має пентанол, мас-спектр якого такий:
 $m/e(I) - 73(60), 71(7), 70(3), 55(100), 43(34), 42(13), 41(17), 31(40), 29(30)$?
2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	73	74	75
I	35,7	1,74	0,036.
3. Установити будову сполуки $C_9H_{13}O_2N$ (плівка рідини) за її ІЧ-спектром: 2940, 2220, 1725 $с$, 1600, 1471, 1380, 1210, 1030 $с$, 775 $с$, $см^{-1}$.
4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



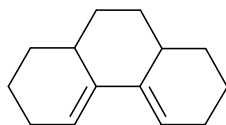
Варіант 2.10

1. Яку структуру має пентанол, мас-спектр якого такий:
 $m/e(I) - 88(4), 87(3), 73(5), 70(6), 55(20), 45(100), 43(10), 42(5), 41(7)$?
2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	94	95	96
I	28,6	2,21	0,075.

3. Установити будову сполуки $C_2H_6S_2$ (плівка рідини) за її ІЧ-спектром: 2925, 2550, 1438, 768 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.11

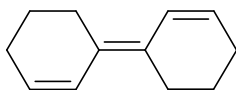
1. Визначити структуру речовини C_4H_8O , що має такий мас-спектр: $m/e(I) - 72(24), 57(15), 44(7), 43(100), 29(15)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	138	139	140
I	28,6	3,17	0,16

3. Установити будову сполуки C_7H_7ClO (KBr) за її ІЧ-спектром: 3360 ш, 1600, 1498, 1400, 1200, 1165, 1110, 870, 808, 760 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.12

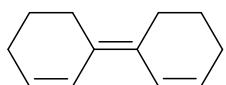
1. Визначити структуру речовини C_4H_8O , що має такий мас-спектр: $m/e(I) - 73(8), 72(80), 71(7), 57(40), 44(100), 43(80), 42(20), 41(58), 29(57), 27(50)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	137	138	139
I	35,7	3,70	0,17

3. Установити будову сполуки $C_4H_{10}O$ (плівка рідини) за її ІЧ-спектром: 3330 ш, 2941, 1473, 1379, 1366, 1195 с, 913, 762 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.13

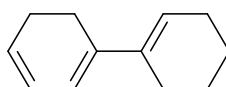
1. Визначити структуру речовини $C_4H_{10}S$, що має такий мас-спектр: $m/e(I) - 92(3), 91(4), 90(77), 75(100), 62(50), 61(40), 47(90), 34(10), H_2S, 29(50), 27(63)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	140	141	142
I	22,2	1,90	0,12.

3. Установити будову сполуки C_3H_4NCl за її ІЧ-спектром: 2941, 2198, 1439, 1408, 1293, 904, 752, 668 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.14

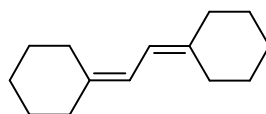
1. Визначити структуру речовини $C_4H_{10}S$, що має такий мас-спектр: $m/e(I) - 92(4), 91(6), 90(74), 75(8), 61(90), 56(100), 47(10), 41(92), 29(80), 27(45)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	150	151	152
I	30,3	3,25	0,16.

3. Установити будову сполуки $C_8H_6O_2N_2$ (KBr) за її ІЧ-спектром: 3050, 2220, 1600, 1510 cm^{-1} , 1500, 1400, 1335 cm^{-1} , 1105, 858, 830 та 730 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.15

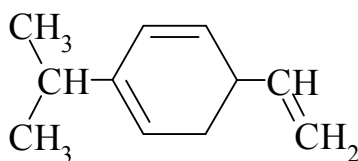
1. Визначити структуру ізомерного гексанону за його мас-спектром: $m/e(I) - 100(6), 85(7), 71(6), 58(45), 43(100), 29(5), 27(8), 15(5)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	113	114	115
I	28,6	2,02	0,12.

3. Установити будову сполуки C_7H_5ClO (плівка рідини) за її ІЧ-спектром: 3050, 1780, 1600, 1585, 1449, 1200, 1170, 870 cm^{-1} , 772 та 680 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.16

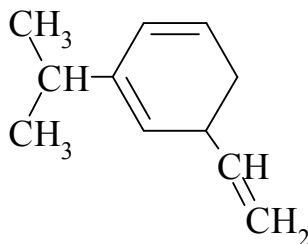
1. Визначити структуру ізомерного гексанону за його мас-спектром: $m/e(I) - 100(20), 85(5), 72(5), 71(45), 57(70), 43(100), 29(40)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	55	56	57
I	26,3	0,97	0,013.

3. Установити будову сполуки $C_9H_{11}O_2N$ (плівка рідини) за її ІЧ-спектром: 3340, 2940, 1695 cm^{-1} , 1610, 1580, 1515, 1430, 1235 cm^{-1} , 750 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.17

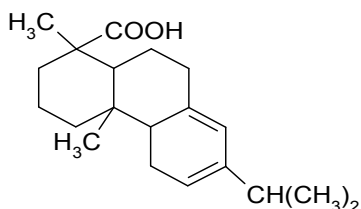
1. Визначити будову кетону $C_6H_{12}O$ за його мас-спектром: $m/e(I) - 100(18), 71(16), 57(100), 56(68), 43(90), 41(30), 39(20), 29(70), 27(56)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	73	74	75
I	55,6	2,09	0,14.

3. Установити будову сполуки $C_{14}H_{14}O_2S$ за її ІЧ-спектром: 3030, 1610, 1495, 1455, 1408, 1300 cm^{-1} , 1290, 1125 cm^{-1} , 1111, 820, 775, 760, 725, 704, 694 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.18

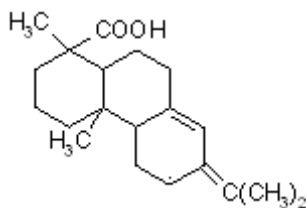
1. Визначити будову речовини $C_2H_4O_2$ за її мас-спектром:
 $m/e(I) - 60(82), 45(100), 43(95), 42(12), 29(95), 27(10), 15(20)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	100	101	102
I	43,5	2,77	0,074.

3. Установити будову сполуки $C_9H_8O_2$ (розчин в $CHCl_3$ та CS_2) за її ІЧ-спектром: 3000 ш (3000 – 2500), 1680 с, 1620, 1580, 1500, 1450, 1315, 1282, 1212 с, 980, 935 ш, 765, 708 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.19

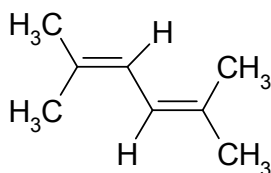
1. За даними мас-спектра визначити будову речовини, що складається з С, Н, О та галогену і має молекулярну масу 124: $m/e(I) - 126(6), 125(1), 124(6), 123(2), 109(3), 107(4), 97(13), 95(20), 45(70), 44(38), 43(22), 31(100), 29(20), 27(30), 15(20)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	119	120	121
I	29,4	2,70	0,11.

3. Який продукт утворюється в разі окислення диметилсульфіду, якщо в його ІЧ-спектрі виявлено смуги 2970, 2860, 1320 та 1150 cm^{-1} і відсутнє поглинання в області 1070–1030 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.20

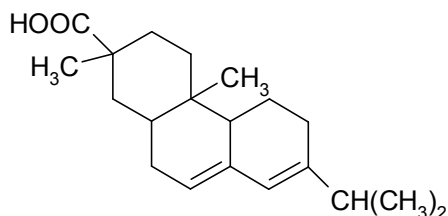
1. Установити будову галогенпохідної сполуки ($M = 136$) за її мас-спектром: $m/e(I) - 109(1), 107(1), 82(2), 80(2), 57(100), 41(75), 29(58)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	120	121	122
I	38,5	3,82	0,17.

3. В ІЧ-спектрі сполуки C_4H_8O спостерігаються смуги: 3400 ш, 3030, 2960, 2850, 1640, 1380, 970 cm^{-1} . У розчині CCl_4 з'являється вузька смуга при⁻¹. Яка будова речовини?

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі абієтинової кислоти:



Варіант 2.21

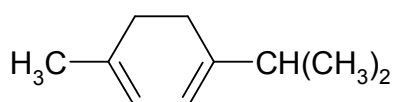
1. Визначити будову речовини за її мас-спектром: m/e(I) – 171(2), 170(46), 155(2), 128(3), 127(17), 44(3), 43(100), 42(4), 41(5), 40(3), 39(19). Пік m/e = 141 у спектрі відсутній. Речовина дає реакцію на галоген (після гідролізу випадає осад, якщо додати $AgNO_3$).

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької розв'язальної здатності:

m/e	137	138	139
I	35,7	3,18	0,13

3. Установити будову сполуки $C_5H_{10}O$ за її ІЧ-спектром: 2980, 2940, 2890, 2870, 1713 с, 1460, 1415, 1380, 1120 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки.



Варіант 2.22

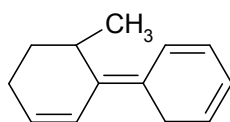
1. Визначити будову речовини за її мас-спектром: m/e(I) – 115(17), 101(5), 100(54), 84(6), 72(8), 59(4), 58(100), 57(4), 56(11), 43(9), 42(9), 41(7), 30(7).

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	148	149	150
I	38,5	3,05	0,34.

3. Установити будову речовини з молекулярною масою 92 за її ІЧ-спектром: 3090, 3050, 3020, 2930, 2870, 1600, 1500, 1450, 740, 700 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.23

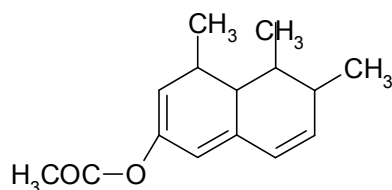
1. Визначити будову речовини з молекулярною масою 73 за її мас-спектром: $m/e(I) - 74(2), 73(32), 72(23), 71(1), 70(2), 59(3), 58(100), 44(27), 42(30), 41(7), 30(15), 29(8), 28(7)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	150	151	152
I	21,7	1,84	0,16.

3. Установити будову речовини з молекулярною масою 58 за її ІЧ-спектром: 3380 ш, 3090, 3020, 3000, 2940, 2870, 1850 сл, 1645, 1470, 1430, 1400, 995, 920 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.24

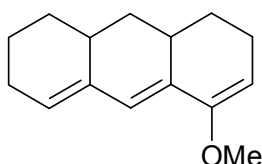
1. Визначити будову речовини з молекулярною масою 156 за її мас-спектром: $m/e(I) - 159(6,2), 158(92,5), 157(6,4), 156(94), 78(11), 77(100), 76(2), 75(3), 74(6), 52(8), 51(18)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	170	171	172
I	25	3,07	0,22.

3. За ІЧ-спектром установити будову сполуки $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, яка розкладається лугом з утворенням метанолу: 2970, 2868, 1750 с, 1480, 1460, 1370, 1200 с, 1100 с, 1000 с, cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.25

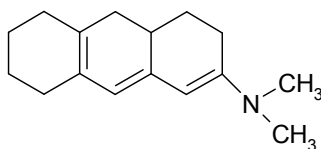
1. Визначити будову речовини з молекулярною масою 142 за її мас-спектром: $m/e(I) - 146(0,2), 144(1,0), 142(1,6), 95(33), 94(4), 93(100), 65(20), 64(2), 63(57), 62(2), 51(1), 49(3), 45(2), 29(3)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	140	141	142
I	40	4,01	0,26.

3. Вуглеводень C_6H_{12} має в ІЧ-спектрі смуги поглинання при 3045, 1650 та 825 см^{-1} . При озонолізі утворюється альдегід та кетон з однаковою кількістю атомів карбону в їх молекулах. Зобразіть структурну формулу вуглеводню та рівняння реакції озонолізу.

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.26

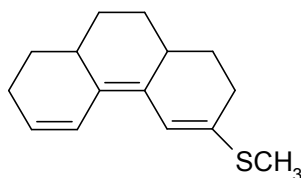
1. Визначити будову сполуки з молекулярною масою 88 за її мас-спектром: $m/e(I) - 88(2,5), 87(1,5), 74(4), 73(31), 70(2), 61(5), 60(100), 55(9), 45(17), 44(4), 43(20), 42(22), 41(23), 40(2), 39(13), 38(3), 29(14)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	131	132	133
I	45,5	4,66	0,21.

3. Третинний спирт $C_7H_{11}OH$, що не має асиметричних атомів карбону, продегідрували. Запропонуйте його можливі структурні формули, виходячи з ІЧ-спектра отриманого вуглеводню: 3300, 3030, 2975, 2950, 2918, 2875, 2850, 2090 сер, 1710 сер, 1470, 1440, 1380, 1360, 970, 835 см^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.27

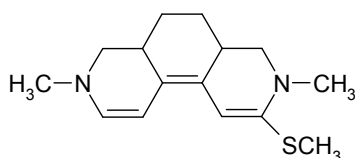
1. Визначити будову сполуки за її мас-спектром: $m/e(I) - 150(29), 108(100), 107(17), 91(65), 90(45), 79(23), 77(19), 65(15), 43(70), 39(18)$. В області молекулярних іонів: $M=150(100), 151(9,90), 152(0,85)$.

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	126	127	128
I	22,7	1,77	0,15.

3. Установіть будову сполуки $C_7H_{14}O$ за її ІЧ-спектром: 2920 с, 2850, 2700, 1720 с, 1470, 1410, 1380 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.28

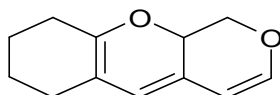
1. Визначити будову речовини $C_5H_8O_3$ за її мас-спектром: m/e(I) – 116(2), 99(3) = M–17, 98(14), 56(30), 55(31), 45(11), 44(5), 43(100), 29(16), 28(17), 27(25).

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	131	132	133
I	45,5	3,25	0,28.

3. Установіть будову циклічної сполуки C_5H_8O за її ІЧ-спектром: 3058 сл, 2940, 2870, 1650, 1470 сл, 1450 сл, 1240 с, 1060 с, 885 с, 725 с cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.29

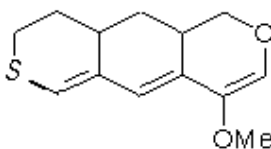
1. Визначити будову сполуки $C_6H_{14}O$ за її мас-спектром: m/e(I) – 102(1), 87(20), 59(12), 45(100), 43(60), 41(16), 39(12), 29(5), 27(20).

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	164	165	166
I	16,1	1,79	0,15.

3. Установити будову сполуки $C_9H_{10}O_2$ за її ІЧ-спектром: 3080 сл, 2980 сл, 1750 с, 1515 сер, 1470, 1380, 1370, 1230 с, 750, 700 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



Варіант 2.30

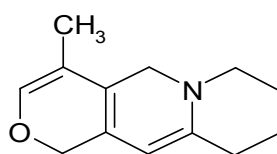
1. Визначити будову сполуки $C_5H_{10}O_2$ за її мас-спектром: $m/e(I)$ – 102(1), 87(12), 74(62), 71(50), 59(21), 55(9), 43(100), 42(18), 41(35), 39(20), 29(8), 27(45).

2. Визначити молекулярну формулу сполуки за областю молекулярного іона в мас-спектрі низької роздільної здатності:

m/e	137	138	139
I	17,2	1,59	0,10.

3. Установити будову сполуки C_7H_8S за її ІЧ-спектром: 3085, 3060, 3030, 2930, 2565, 1600, 1495, 1455, 1250, 1030, 760, 700 cm^{-1} .

4. Розрахувати довжину хвилі максимуму смуги поглинання в УФ-спектрі сполуки:



ДОДАТКИ

1. ТАБЛИЦІ З ПМР

Таблиця 1.1 – Вплив замісників на хімічний зсув протонів

Замісник	Зсув	CH ₃	CH ₂	CH
-O-CO-R, -O-CO-OR, -O-Ar	$\Delta\alpha$	2,88 ± 0,08	2,98 ± 0,10	3,44 ± 0,01
	$\Delta\beta$	0,38 ± 0,08	0,43 ± 0,03	-
-OH	$\Delta\alpha$	2,50	2,30 ± 0,03	2,20 ± 0,10
	$\Delta\beta$	0,33 ± 0,05	0,13 ± 0,03	0
-Cl	$\Delta\alpha$	2,43	2,30 ± 0,08	2,55 ± 0,10
	$\Delta\beta$	0,63 ± 0,05	0,53 ± 0,08	0,03
-Br	$\Delta\alpha$	1,8	2,18 ± 0,08	2,68 ± 0,10
	$\Delta\beta$	0,83 ± 0,03	0,60 ± 0,08	0,25
-J	$\Delta\alpha$	1,28	1,95 ± 0,05	2,75 ± 0,00
	$\Delta\beta$	1,23 ± 0,03	0,58 ± 0,05	0
-OR (R – насичений)	$\Delta\alpha$	2,43 ± 0,03	2,35 ± 0,10	2,00
	$\Delta\beta$	0,33 ± 0,05	0,15 ± 0,03	0
-Арил	$\Delta\alpha$	1,40 ± 0,03	1,45 ± 0,03	1,33
	$\Delta\beta$	0,35 ± 0,03	0,53 ± 0,04	-
-NO ₂	$\Delta\alpha$	3,43	3,20	3,15
	$\Delta\beta$	0,73	0,90	0,95
-NR ₂	$\Delta\alpha$	1,30 ± 0,05	1,33 ± 0,13	1,33
	$\Delta\beta$	0,13 ± 0,05	0,13 ± 0,13	-
-NH ₂	$\Delta\alpha$	2,60	2,55	2,65
-COR (R = H, алкіл, арил, OH, OR, CO, N)	$\Delta\alpha$	1,23 ± 0,08	1,05 ± 0,10	1,05
	$\Delta\beta$	0,18	0,31 ± 0,05	-
-C=C	$\Delta\alpha$	0,78	0,75	1,20
	$\Delta\beta$	-	0,10	-
-C=C-CR=X (X= C, O)	$\Delta\alpha$	1,08 ± 0,08	1,2	-
-C≡N	$\Delta\alpha$	1,10	1,25	1,35
	$\Delta\beta$	0,38	0,45	0,45
-SR	$\Delta\alpha$	1,23	1,05 ± 0,13	1,45
	$\Delta\beta$	0,48 ± 0,04	0,36	0,35
-C≡C	$\Delta\alpha$	0,93	0,93 ± 0,05	0,43
	$\Delta\beta$	0,24	0,20 ± 0,07	0,18
-F	$\Delta\alpha$	3,43	3,14	3,05
	$\Delta\beta$	0,49 ± 0,04	0,22	-

Таблиця 1.2 – Хімічні зсуви дизаміщеної метиленової групи X–CH₂–Y

$$\delta = 0,23 + \Delta_x + \Delta_y$$

X,Y	Δ_x, Δ_y	X,Y	Δ_x, Δ_y	X,Y	Δ_x, Δ_y	X,Y	Δ_x, Δ_y
–Br	2,33	–OH	2,56	–CH ₃	0,47	–C≡N	1,70
–Cl	2,53	–Ar	1,35	–C=C	1,32	–CO–R	1,70
–J	1,82	–OR	2,36	–C≡C	1,44	–CO–OR	1,55
–NR ₂	1,57	–O–COR	3,13	–NO ₂	4,00	–CO–NR ₂	1,59
–NHCOR	2,27	–O–SO ₂ R	3,13	–CHF ₂	1,21	–COOPO ₃	1,84
–N ₃	1,97	–SR	1,64	–CF ₃	1,14	–OAr	3,25

Таблиця 1.3 – Хімічні зсуви протонів груп CH₃ та CH₂

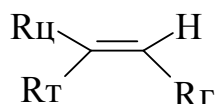
R	CH ₃ –R	–CH ₂ –R	R	CH ₃ –R	–CH ₂ –R	R	CH ₃ –R
–CH ₂ SO ₂ R	1,6	2,2	–NCOR	2,8-3,1	3,3	–SO ₂ Cl	3,6
–N ⁺ R ₃	3,3	3,4	–F	4,3		–OSO ₂ OR	3,9
–SO ₂ R	3,1	2,9	–SOR	2,5		–S–C≡N	2,6

Таблиця 1.4 – Хімічні зсуви протонів функціональних груп

Групи	Клас сполук	δ	Групи	Клас сполук	δ
C≡C–H	Ацетилени	2,3 – 3,9	ОН	Феноли	4 – 7,5
–CHO	Альдегіди Насичені	9,4 – 9,8		Феноли з внутрішньо- молекулярним водневим зв'язком	5,5 – 12,5
				Спирти	0,5 – 4
	Ненасичені та Ароматичні	9,6 – 10,1		Єнол циклічного α -дикетону	6 – 7
SH	Меркаптани Тіофеноли Алкіламіни	1,1 – 1,7 2,7 – 3,7 0,6 – 3	СН	Єнол β -дикетону	14,5 – 16,5
				Єнол β -кетоефіру	9,5 – 10,5
				Оксими >C=NOH	9 – 12
NH ₂ та NHR	Аміди Уретани	5 – 8,5 4,5 – 7,5		Вода	4,5 – 5
				Вода в ацетоні	2,6 – 2,9
ОН	Карбонові кислоти Сульфо- кислоти	10 – 13,2 10 – 12		Циклопропан	0,22
				Циклопропен	0,92 і 7,01
				Циклобутан	1,96
				Циклоалкани, n > 4	1,4 – 1,8

Таблиця 1.5 – Хімічні зсуви олефінових протонів

$$\delta = 5,28 + \sum Z_i$$



R	Z _Г	Z _Ц	Z _Г	R	Z _Г	Z _Ц	Z _Г
-H	0	0	0	-COOH	1,00	1,35	0,74
-Алкіл	0,44	-0,26	-0,29	-COOR	0,84	1,15	0,56
-Алкіл цикл.	0,71	-0,33	-0,30	-CO-NR ₂	1,37	0,93	0,35
-CH ₂ O	0,67	-0,02	-0,07	-OR (аліф.)	1,18	-1,06	-1,28
-CH ₂ S	0,53	-0,15	-0,15	-O-COR	2,09	-0,40	-0,67
-CH ₂ Cl, CH ₂ Br	0,72	0,12	0,07	-Ar	1,35	0,37	-0,10
-CH ₂ N	0,66	-0,05	-0,23	-Cl	1,00	0,19	0,03
-C≡C	0,50	0,35	0,10	-Br	1,04	0,40	0,55
-C≡N	0,23	0,78	0,58	-NR ₂	0,69	-1,19	-1,31
-C=C	0,98	-0,04	-0,21	-SR	1,00	-0,24	-0,04
-C=O	1,10	1,13	0,81	-SO ₂ -	1,58	1,15	0,95

Таблиця 1.6 – Хімічні зсуви ароматичних протонів: похідні бензену C₆H₅Z

C₆H₄Z₂ та C₆H₃Z₃

Z	δ	Z	δ	Z	δ	Z	δ
R, X*	7,1 – 7,3	X ₂	7,2 – 7,4	OR, (OR) ₂	6,7 – 6,8	C=C, C≡C	7,1 – 7,5
NH ₂	6,5	R ₂ , R ₃	6,6 – 7,1	NO ₂	7,7	COR	7,5


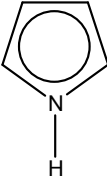
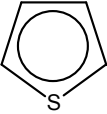
Інші сполуки **: Нафталін – 7,7 (1), 7,4 (2); Фуран – 7,2 (2), 7,0 (3); Пірол – 6,6 (2), 6,1 (3); Тіофен – 7,4 (2), 5,7–6,3 (3); Піридин – 8,5 (2), 7,2 (3), 7,6 (4).

* X – галоген, ** Місцезнаходження протона в кільці вказано у дужках.

Таблиця 1.7 – Константи спінової взаємодії Н–Н в

$$PMR \delta_{ck} = A_{ok} + \sum A_i^*$$

Система J, Гц	Система J, Гц	Система J, Гц	Система J, Гц
12-15	0,5-3	13-18	7-12
2-9	7-12 (10)*	o-6-9 m- 1-3 p ~ 0	(αβ)4,9-5,7 (βγ)7,2-8,5 (αγ)1,6-2,6; (αβ')0,7-1,1 (αα') ~0,4; (ββ')1,4-1,9
~ 0	3-8 (4)*		

Цикл J, Гц	Цикл J, Гц	Цикл J, Гц	* В дужках наведено типові величини J
 $(\alpha\beta)$ 1,6-2,0 $(\beta\beta')$ 3,2-3,8 $(\alpha\beta')$ 0,6-1,0 $(\alpha\alpha')$ 1,3-1,8	 $(\alpha\beta)$ 2,0-2,6 $(\beta\beta')$ 2,8-4,0 $(\alpha\beta')$ 1,5-2,2 $(\alpha\alpha')$ 1,8-2,3	 $(\alpha\beta)$ 4,6-5,8 $(\beta\beta')$ 3,0-4,2 $(\alpha\beta')$ 1,0-1,8 $(\alpha\alpha')$ 2,1-3,3	

2. ТАБЛИЦІ З ЯМР НА ЯДРАХ ^{13}C

Таблиця 2.1 – Інтервали хімічних зсувів ^{13}C (δ_{C} , м.ч.)

У вуглеводнях*

У функціональних групах

Сполука, група	δ_{C}	Сполука, група	δ_{C}
Алкани:		Альдегіди, кетони HCO , $>\text{CO}$	191–220
CH_3		Оксими, гідрозони:	152
$-\text{CH}<$, $>\text{C}<$,	6–30	$-\text{HC}=\text{N}-\text{OH}$	180
$>\text{CH}_2$	15–55	$>\text{C}=\text{N}-$	
Циклоалкани:		Карбонові кислоти ($-\text{COOH}$),	
$n=3$, $-\text{CH}<$,		їх естери ($-\text{COO}-$), аміди	
$>\text{C}<$, $>\text{CH}_2$		($-\text{CO}-\text{N}<$),	
$n > 3$,	8–18	іміди ($\text{O}-\text{C}=\text{N}-$),	
$>\text{CH}_2$		галогенангідриди	
	25–30	($-\text{COX}$), ангідриди	
		($-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$),	160–185
		кетони ($\text{O}=\text{C}<$)	
		естери карбонової кислоти	152–157
Олефіни:		$-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$	
$=\text{CH}_2$	100–115		
$=\text{CH}-$, $=\text{C}<$	123–153		
Циклопропени:			
$>\text{CH}-$, $>\text{C}<$	90–132		
Ароматичні сполуки			
$=\text{CH}-$	120–130		
$=\text{C}<$	135–150		
Дієни: $=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}$	200–214	Нітрили кислот $-\text{C}\equiv\text{N}$	114–125
$=\text{CH}_2$	72–80		
$=\text{CH}-$, $=\text{C}<$	84–114		
Ацетилени $\equiv\text{CH}$	66–81	Ізонітрили $-\text{N}=\text{C}$	156–158
$\equiv\text{C}-$	80–90		

* А також в їх похідних та фрагментах, віддалених від функціональної групи більш ніж на три зв'язки від даного карбонового атома.

Таблиця 2.2 – Дані для розрахунку δ_C (^{13}C) в алканах за формулою:

$$\delta_{C_k} = A_{ok} + \sum A_i^*$$

C _k	A ₀	A _α (CH _n)			A _γ	A _δ
		>CH ₂	-CH<	>C<		
-CH ₃	6,80	9,56	17,83	25,48	-2,99	0,49
-CH ₂ -	15,34	9,75	16,70	21,43	-2,69	0,25
-CH<	23,46	6,60	11,14	14,70	-2,07	0
>C<	27,77	2,26	3,96	7,35	0,86	0

*У фрагментах C_k-C_α-C_β-C_γ-C_δ прийнято, що A_α (CH₃) та A_β дорівнюють 0. Число атомів H при γ та δ карбонах не впливає на значення A_γ та A_δ.

Таблиця 2.3 – Розрахунок δ_C для похідних алканів та ненасичених сполук за формулою:

$$\delta_{C_k} = A_{ok} + \sum A_i + \sum \Delta A_k$$

А. Похідні алканів R _i -C _α -C _β -C _γ та R _i -C _{α'} (C _{β'} -C _{γ'}) ₂ *							
R _i	A _{α(α')}	A _{β(β')}	A _{γ(γ')}	R _i	A _{α(α')}	A _{β(β')}	A _{γ(γ')}
CH ₃	9(6)	10(8)	-2	NR ₂	42	6	-3
-CH=CH ₂	20(16)	7(8)	-3	N ⁺ R ₃ X ⁻	52(47)	0	-5
-CH=C=CH ₂	14	5	-5	NHCOCH ₃	26(22)	7	-5
-C≡CH	4	4	-3	NO ₂	63(57)	4(4)	
C ₆ H ₅	23(17)	9(7)	-7	OH ^{**}	48(41)	10(8)	-5
CF ₃	(8)	(-9)	0	OCOCH ₃	51(45)	6(5)	-3
HCO	30(24)	1(1)	-2	SH ^{**}	11(11)	11(11)	-3
COCH ₃	30(24)	1(1)	-2	F	68(63)	9(6)	-4
CO ₂ H(R)	20(16)	3(2)	-2	Cl	31(32)	11(10)	-4
COCl	33(28)	(2)		Br	20(25)	11(10)	-3
C≡N	4(1)	3(3)	-3	J	-6(4)	11(12)	-1
NH ₂ **	29(23)	11(10)	5				

*Додається до δ_C для карбонів в алканах (R_i = H)

** $\Delta A_\alpha = +9$, $\Delta A_\beta = -3$

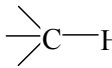
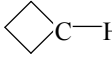
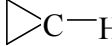
Б. Ненасичені сполуки R_γ-R_β-R_α-C_k=C-R_{α'}-R_{β'}-R_{γ'} :

A₀ = 123,3; A_α = 10,6; A_{α'} = -7,9; A_β = 7,2; A_{β'} = -1,8; A_γ = -1,5; A_{γ'} = 1,5;

ΔA_k : цис-зв'язок (-1,1); α,α-заміщення (-4,8);

α',α' чи β,β-заміщення (2,4).

Таблиця 2.4 – Спін-спінова взаємодія ^{13}C -H в ЯМР ^{13}C

Система	J, Гц	Частка s-орбіталі	$\text{CHXYZ } J_{\text{C-H}} = \sum \xi_i$ X, Y, Z	ξ_i
$\equiv\text{C-H}$	250	50 % sp-гібрид	H,R -C \equiv CR	41
$=\text{CH}$	158	33,3 % sp ² -гібрид	-CO-R	45
 C-H	125	25 % sp ³ -гібрид	-C \equiv CR, -NF ₂ , - CH _n Гал _m	48
 C-H	138		-OR	58
 C-H	163		галогени, нітрогрупа	66

3. ТАБЛИЦІ З МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ

Таблиця 3.1 – Вміст ізотопів основних елементів у природі

Елемент	A	%	A+1	%	Елемент	A	%	A+1	%	A+2	%
Гідроген	¹ H	100	² H	0,02	Оксиген	¹⁶ O	100	¹⁷ O	0,04	¹⁸ O	0,2
Карбон	¹² C	100	¹³ C	1,08	Сульфур	³² S	100	³³ S	0,78	³⁴ S	4,4
Нітроген	¹⁴ N	100	¹⁵ N	0,38	Хлор	³⁵ Cl	100	—	—	³⁷ Cl	32,5
Флуор	¹⁹ F	100	—	—	Бром	⁷⁹ Br	100	—	—	⁸¹ Br	98,0
Йод	¹²⁷ I	100	—	—							

Таблиця 3.2 – Маси та ізотопні співвідношення інтенсивностей для різних комбінацій C, H, N та O (таблиця Бейнона)

	M+1	M+2		M+1	M+2		M+1	M+2
41			C ₂ H ₄ O	2,26	0,21	C ₂ H ₆ O	2,30	0,22
CHN ₂	1,85		C ₂ H ₆ N	2,62	0,02	C ₂ H ₈ N	2,65	0,02
C ₂ HO	2,22	0,21	C ₃ H ₈	3,37	0,04			
C ₂ H ₃ N	2,59	0,02				55		
C ₃ H ₅	3,32	0,04	45			C ₂ HNO	2,60	0,22
			HN ₂ O	0,82	0,20	C ₂ H ₃ N ₂	2,97	0,03
43			CHO ₂	1,18	0,470	C ₃ H ₃ O	3,33	0,24
CHNO	1,52	0,21	CH ₃ NO	1,55	0,21	C ₃ H ₅ N	3,70	0,05
CH ₃ N ₂	1,89	0,01	CH ₅ N ₂	1,92	0,001	C ₄ H ₇	4,43	0,08
C ₂ H ₃ O	2,25	0,21	C ₂ H ₅ O	2,28	0,21			
C ₂ H ₅ N	2,62	0,02	C ₂ H ₇ N	2,66	0,02	72		
C ₃ H ₇	3,38	0,04				CH ₂ N ₃ O	2,20	0,22
			46			CH ₄ N ₄	2,67	0,03
44			NO ₂	0,46	0,40	C ₂ H ₂ NO ₂	2,65	0,42
N ₂ O	0,80	0,20	N ₂ H ₂ O	0,83	0,20	C ₂ H ₄ N ₂ O	3,03	0,23

	M+1	M+2		M+1	M+2		M+1	M+2
CO ₂	1,16	0,40	CH ₂ O ₂	1,19	0,40	C ₂ H ₆ N ₃	3,40	0,44
CH ₂ NO	1,53	0,21	CH ₄ NO	1,57	0,21	C ₃ H ₄ O ₂	3,38	0,44
CH ₄ N ₂	1,91	0,01	CH ₆ N ₂	1,94	0,01	C ₃ H ₆ NO	3,76	0,25
C ₃ H ₈ N ₂	4,13	0,07	C ₃ H ₈ N ₃	4,51	0,08	98		
C ₄ H ₈ O	4,49	0,28	C ₄ H ₆ O ₂	4,50	0,48	C ₂ H ₂ N ₄ O	3,76	0,26
C ₄ H ₁₀ N	4,86	0,09	C ₄ H ₈ NO	4,87	0,30	C ₃ H ₂ N ₂ O ₂	4,12	0,47
C ₅ H ₁₂	5,60	0,13	C ₄ H ₁₀ N ₂	5,25	0,11	C ₃ H ₄ N ₃ O	4,49	0,28
			C ₅ H ₁₀ O	5,60	0,33	C ₃ H ₆ N ₄	4,86	0,10
73			C ₅ H ₁₂ N	5,98	0,15	C ₄ H ₂ O ₃	4,47	0,68
CHN ₂ O ₂	1,94	0,41	C ₆ H ₁₄	6,71	0,19	C ₄ H ₄ NO ₂	4,85	0,49
CH ₃ N ₃ O	2,31	0,22	C ₇ H ₂	7,60	0,25	C ₄ H ₆ N ₂ O	5,22	0,31
CH ₅ N ₄	2,69	0,03				C ₄ H ₈ N ₃	5,60	0,13
C ₂ HO ₃	2,30	0,62	87			C ₅ H ₆ O ₂	5,58	0,53
C ₂ H ₃ NO ₂	2,67	0,42	C ₂ HNO ₃	2,68	0,62	C ₅ H ₈ NO	5,95	0,35
C ₂ H ₅ N ₂ O	3,04	0,23	C ₂ H ₃ N ₂ O ₂	3,05	0,43	C ₅ H ₁₀ N ₂	6,33	0,17
C ₂ H ₇ N ₃	3,42	0,04	C ₂ H ₅ N ₃ O	3,43	0,25	C ₆ H ₁₀ O	6,68	0,39
C ₃ H ₅ O ₂	3,40	0,44	C ₂ H ₇ N ₄	3,80	0,06	C ₆ H ₁₂ N	7,06	0,21
C ₃ H ₇ NO	3,77	0,25	C ₃ H ₃ O ₃	3,41	0,64	C ₇ H ₁₄	7,79	0,26
C ₃ H ₉ N ₂	4,16	0,07	C ₃ H ₅ NO ₂	3,78	0,45			
C ₄ H ₉ O	4,51	0,28	C ₃ H ₇ N ₂ O	4,16	0,27	100		
C ₄ H ₁₁ N	4,88	0,10	C ₃ H ₉ N ₃	4,53	0,08	C ₂ H ₂ N ₃ O ₂	3,42	0,45
C ₆ H	6,50	0,18	C ₄ H ₇ O ₂	4,51	0,48	C ₂ H ₄ N ₄ O	3,79	0,25
			C ₄ H ₉ NO	4,89	0,30	C ₃ H ₂ NO ₃	3,77	0,63
84			C ₄ H ₁₁ N ₂	5,26	0,11	C ₃ H ₄ N ₂ O ₂	4,15	0,47
C ₂ H ₂ N ₃ O	3,38	0,24	C ₅ H ₁₁ O	5,62	0,33	C ₃ H ₆ N ₃ O	4,52	0,28
C ₂ H ₄ N ₄	3,75	0,05	C ₅ H ₁₃ N	5,99	0,15	C ₃ H ₈ N ₄	4,90	0,10
C ₃ H ₂ NO ₂	3,73	0,45	C ₆ HN	6,88	0,20	C ₄ H ₄ O ₃	4,50	0,68
C ₃ H ₄ N ₂ O	4,11	0,22	C ₇ H ₃	7,61	0,25	C ₄ H ₆ NO ₂	4,88	0,50
C ₃ H ₆ N ₃	4,48	0,81				C ₄ H ₈ N ₂ O	5,25	0,31
C ₄ H ₄ O ₂	4,47	0,48	94			C ₄ H ₁₀ N ₃	5,63	0,13
C ₄ H ₆ NO	4,84	0,29	CH ₄ NO ₄	1,68	0,81	C ₅ H ₈ O ₂	5,61	0,53
C ₄ H ₈ N ₂	5,21	0,11	CH ₆ N ₂ O ₃	2,06	0,62	C ₅ H ₁₀ NO	5,98	0,35
C ₅ H ₈ O	5,57	0,33	C ₂ H ₆ O ₄	2,41	0,82	C ₅ H ₁₂ N ₂	6,36	0,17
C ₅ H ₁₀ N	5,95	0,15	C ₃ H ₂ N ₄	4,80	0,09	C ₆ H ₁₂ O	6,72	0,39
C ₆ H ₁₂	6,68	0,19	C ₄ H ₂ N ₂ O	5,16	0,31	C ₆ H ₁₄ N	7,09	0,22
			C ₄ H ₄ N ₃	5,53	0,13	C ₇ H ₂ N	7,98	0,28
86			C ₅ H ₂ O ₂	5,51	0,52	C ₇ H ₁₆	7,82	0,26
CH ₂ N ₄ O	2,68	0,23	C ₅ H ₄ NO	5,89	0,34			
C ₂ H ₂ N ₂ O ₂	3,03	0,43	C ₅ H ₆ N ₂	6,26	0,17	102		
C ₂ H ₄ N ₃ O	3,41	0,24	C ₆ H ₆ O	6,62	0,38	C ₃ H ₂ O ₄	3,43	0,84
C ₂ H ₆ N ₄	3,78	0,06	C ₆ H ₈ N	6,99	0,21	C ₃ H ₄ NO ₃	3,81	0,66
C ₃ H ₄ NO ₂	3,77	0,45				C ₃ H ₈ N ₃ O	4,55	0,28
C ₃ H ₆ N ₂ O	4,14	0,27				C ₃ H ₁₀ N ₄	4,93	0,10

	M+1	M+2		M+1	M+2		M+1	M+2
C ₄ H ₆ O ₃	4,54	0,68	C ₅ H ₇ NO ₂	5,98	0,53	C ₅ H ₃ N ₄	6,98	0,21
C ₄ H ₈ NO ₂	4,91	0,50	C ₅ H ₉ N ₂ O	6,35	0,37	C ₅ H ₁₁ O ₃	5,70	0,73
C ₄ H ₁₀ N ₂ O	5,28	0,32	C ₅ H ₁₁ N ₃	6,72	0,19	C ₅ H ₁₃ NO ₂	6,07	0,56
C ₄ H ₁₂ N ₃	5,66	0,13	C ₆ H ₉ O ₂	6,71	0,59	C ₆ HNO ₂	6,96	0,91
C ₅ H ₁₀ O ₂	5,64	0,53	C ₆ H ₁₁ NO	7,08	0,42	C ₆ H ₃ N ₂ O	7,33	0,43
C ₅ H ₁₂ NO	6,02	0,35	C ₆ H ₁₃ N ₂	7,46	0,24	C ₆ H ₅ N ₃	7,71	0,26
C ₅ H ₁₄ N ₂	6,39	0,17	C ₇ H ₁₃ O	7,81	0,46	C ₇ H ₃ O ₂	7,69	0,66
C ₆ H ₁₄ O	6,75	0,39	C ₇ H ₁₅ N	8,19	0,29	C ₇ H ₅ NO	8,07	0,48
C ₈ H ₆	8,74	0,34	C ₈ H ₁₇	8,92	0,35	C ₇ H ₇ N ₂	8,44	0,31
						C ₈ H ₇ O	8,80	0,54
108			114			C ₈ H ₉ N	9,17	0,37
C ₃ H ₈ O ₄	3,53	0,85	C ₄ H ₆ N ₂ O ₂	5,26	0,51			
C ₄ H ₂ N ₃ O	5,54	0,33	C ₄ H ₁₀ N ₄	6,01	0,15	120		
C ₄ H ₄ N ₄	5,91	0,15	C ₅ H ₆ O ₃	5,62	0,73	C ₃ H ₁₀ N ₂ O ₂	4,62	0,49
C ₅ H ₂ NO ₂	5,90	0,54	C ₅ H ₈ NO ₂	5,99	0,55	C ₃ H ₁₂ N ₄ O	5,00	0,31
C ₅ H ₄ N ₂ O	6,27	0,37	C ₅ H ₁₀ N ₂ O	6,37	0,37	C ₄ H ₈ O ₄	4,61	0,88
C ₅ H ₆ N ₃	6,64	0,19	C ₆ H ₁₀ O ₂	6,72	0,59	C ₄ H ₁₀ NO ₃	4,98	0,70
C ₆ H ₄ O ₂	6,63	0,59	C ₆ H ₁₄ N ₂	7,47	0,24	C ₄ H ₁₂ N ₂ O ₂	5,36	0,52
C ₆ H ₆ NO	7,00	0,41	C ₇ H ₁₄ O	7,83	0,47	C ₅ H ₂ N ₂ O	6,62	0,39
C ₆ H ₈ N ₂	7,38	0,24	C ₈ H ₁₈	8,89	0,35	C ₅ H ₄ N ₄	6,99	0,21
C ₇ H ₆ O	7,73	0,46				C ₅ H ₁₂ O ₃	5,71	0,74
C ₈ H ₁₂	8,84	0,34	116			C ₆ H ₂ NO ₂	6,98	0,61
			C ₄ H ₄ O ₄	4,64	0,88	C ₆ H ₄ N ₂ O	7,35	0,43
112			C ₄ H ₈ N ₂ O ₂	5,29	0,52	C ₆ H ₆ N ₃	7,72	0,26
C ₄ H ₈ N ₄	5,98	0,15	C ₄ H ₁₂ N ₄	6,04	0,16	C ₇ H ₄ O ₂	7,71	0,66
C ₅ H ₄ O ₃	5,58	0,73	C ₅ H ₈ O ₃	5,65	0,73	C ₇ H ₆ NO	8,08	0,49
C ₅ H ₆ NO ₂	5,96	0,55	C ₅ H ₁₂ N ₂ O	6,40	0,37	C ₇ H ₈ N ₂	8,46	0,32
C ₅ H ₈ N ₂ O	6,33	0,37	C ₆ H ₁₂ O ₂	6,75	0,59	C ₈ H ₈ O	8,81	0,54
C ₅ H ₁₀ N ₃	6,71	0,19	C ₆ H ₁₄ NO	7,13	0,42	C ₉ H ₁₂	9,92	0,44
C ₆ H ₈ O ₂	6,69	0,59	C ₆ H ₁₆ N ₂	7,50	0,24			
C ₆ H ₁₀ NO	7,06	0,41	C ₇ H ₁₆ O	7,86	0,47	122		
C ₆ H ₁₂ N ₂	7,44	0,24	C ₈ H ₄ O	8,75	0,54	C ₄ H ₂ N ₄ O	5,92	0,35
C ₇ H ₁₂ O	7,80	0,46	C ₈ H ₆ N	9,12	0,37	C ₄ H ₁₀ O ₄	4,64	0,89
C ₇ H ₁₄ N	8,17	0,29	C ₉ H ₈	9,85	0,43	C ₅ H ₂ N ₂ O ₂	6,28	0,57
C ₈ H ₂ N	9,06	0,36				C ₅ H ₄ N ₃ O	6,65	0,39
C ₈ H ₁₆	8,90	0,35	119			C ₅ H ₆ N ₄	7,03	0,21
			C ₄ H ₇ O ₄	4,59	0,88	C ₆ H ₂ O ₃	6,63	0,79
113			C ₄ H ₉ NO ₃	4,97	0,70	C ₆ H ₄ NO ₂	7,01	0,61
C ₄ H ₇ N ₃ O	5,62	0,33	C ₄ H ₁₁ N ₂ O ₂	5,34	0,52	C ₆ H ₆ N ₂ O	7,38	0,44
C ₄ H ₉ N ₄	5,99	0,15	C ₄ H ₁₃ N ₃ O	5,71	0,34	C ₆ H ₈ N ₃	7,76	0,36
C ₅ H ₅ O ₃	5,60	0,73	C ₅ HN ₃ O	6,60	0,39	C ₇ H ₆ O ₂	7,74	0,66
122			C ₇ H ₅ N ₃	8,79	0,34	C ₈ H ₁₀ NO	9,23	0,58
C ₇ H ₈ NO	8,12	0,49	C ₇ H ₁₅ O ₂	7,88	0,67	C ₈ H ₁₂ N ₂	9,60	0,41

	M+1	M+2		M+1	M+2		M+1	M+2
C ₇ H ₁₀ N ₂	8,49	0,32	C ₇ H ₁₇ NO	8,26	0,50	C ₉ H ₁₂ O	9,96	0,64
C ₈ H ₁₀ O	8,84	0,54	C ₈ H ₃ O ₂	8,77	0,74	C ₉ H ₁₄ N	10,33	0,48
C ₈ H ₁₂ N	9,32	0,38	C ₈ H ₅ NO	9,15	0,57	C ₁₀ H ₂ N	11,22	0,57
C ₉ H ₁₄	9,95	0,44	C ₈ H ₇ N ₂	9,52	0,41	C ₁₀ H ₁₆	11,06	0,55
			C ₉ H ₇ O	9,88	0,64			
126			C ₉ H ₉ N	10,25	0,47	137		
C ₅ H ₄ NO ₃	5,97	0,75				C ₆ H ₃ NO ₃	7,03	0,81
C ₅ H ₆ N ₂ O ₂	6,34	0,57	134			C ₆ H ₅ N ₂ O ₂	7,41	0,64
C ₅ H ₈ N ₃ O	6,72	0,35	C ₅ H ₂ N ₄ O	7,00	0,41	C ₆ H ₇ N ₃ O	7,78	0,47
C ₅ H ₁₀ N ₄	7,09	0,22	C ₅ H ₁₀ O ₄	5,72	0,94	C ₆ H ₉ N ₄	8,15	0,29
C ₆ H ₆ O ₃	6,70	0,79	C ₅ H ₁₂ NO ₃	6,09	0,76	C ₇ H ₅ O ₃	7,76	0,86
C ₆ H ₈ NO ₂	7,07	0,62	C ₅ H ₁₄ N ₂ O ₂	6,47	0,58	C ₇ H ₇ NO ₂	8,14	0,69
C ₆ H ₁₀ N ₂ O	7,45	0,44	C ₆ H ₂ N ₂ O ₂	7,36	0,64	C ₇ H ₉ N ₂ O	8,51	0,52
C ₆ H ₁₂ N ₃	7,82	0,27	C ₆ H ₄ N ₃ O	7,73	0,46	C ₇ H ₁₁ N ₃	8,89	0,35
C ₇ H ₁₀ O ₂	7,80	0,66	C ₆ H ₆ N ₄	8,11	0,29	C ₈ H ₉ O ₂	8,87	0,75
C ₇ H ₁₂ NO	8,18	0,49	C ₆ H ₁₄ O ₃	6,83	0,80	C ₈ H ₁₁ NO	9,24	0,58
C ₇ H ₁₄ N ₂	8,56	0,32	C ₇ H ₂ O ₃	7,71	0,86	C ₈ H ₁₃ N ₂	9,62	0,41
C ₈ H ₂ N ₂	9,44	0,40	C ₇ H ₄ NO ₂	8,09	0,69	C ₉ H ₁₃ O	9,97	0,65
C ₈ H ₁₄ O	8,91	0,55	C ₇ H ₆ N ₂ O	8,46	0,52	C ₉ H ₁₅ N	10,35	0,48
C ₈ H ₁₆ N	9,28	0,38	C ₇ H ₉ N ₃	8,84	0,36	C ₁₀ HO	10,86	0,73
C ₉ H ₂ O	9,80	0,63	C ₈ H ₆ O ₂	8,82	0,74	C ₁₀ H ₃ N	11,24	0,57
C ₉ H ₄ N	10,17	0,46	C ₈ H ₈ NO	9,19	0,58	C ₁₀ H ₁₇	11,08	0,56
C ₉ H ₁₈	10,01	0,45	C ₈ H ₁₀ N ₂	9,57	0,41			
			C ₉ H ₁₀ O	9,93	0,64	138		
131			C ₉ H ₁₂ N	10,30	0,48	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	7,42	0,54
C ₄ H ₁₁ N ₄ O	6,06	0,36	C ₁₀ H ₁₄	11,03	0,55	C ₆ H ₈ N ₃ O	7,80	0,47
C ₅ H ₇ O ₄	5,67	0,93	C ₁₁ H ₂	11,92	0,65	C ₆ H ₁₀ N ₄	8,17	0,30
C ₅ H ₉ NO ₃	6,05	0,75				C ₇ H ₆ O ₃	7,78	0,86
C ₅ H ₁₁ N ₂ O ₂	6,42	0,58	136			C ₇ H ₈ NO ₂	8,15	0,69
C ₅ H ₁₃ N ₃ O	6,80	0,40	C ₅ H ₄ N ₄ O	7,04	0,42	C ₇ H ₁₀ N ₂ O	8,53	0,52
C ₅ H ₁₅ N ₄	7,17	0,22	C ₅ H ₁₂ O ₄	5,75	0,94	C ₇ H ₁₂ N ₃	8,90	0,35
C ₆ HN ₃ O	7,68	0,46	C ₆ H ₂ NO ₃	7,01	0,81	C ₈ H ₁₀ O ₂	8,88	0,75
C ₆ H ₃ N ₄	8,06	0,29	C ₆ H ₄ N ₂ O ₂	7,39	0,64	C ₈ H ₁₂ NO	9,26	0,58
C ₆ H ₁₁ O ₃	6,78	0,80	C ₆ H ₆ N ₃ O	7,76	0,46	C ₈ H ₁₄ N ₂	9,63	0,42
C ₆ H ₁₃ NO ₂	7,15	0,62	C ₆ H ₈ N ₄	8,14	0,29	C ₉ H ₁₄ O	9,99	0,65
C ₆ H ₁₅ N ₂ O	7,53	0,45	C ₇ H ₄ O ₂	7,75	0,86	C ₉ H ₁₆ N	10,36	0,48
C ₆ H ₁₇ N ₃	7,90	0,27	C ₇ H ₆ NO ₂	8,12	0,69	C ₁₀ H ₄ N	11,25	0,57
C ₇ HNO ₂	8,04	0,68	C ₇ H ₈ N ₂ O	8,49	0,52	C ₁₀ H ₁₈	11,09	0,56
C ₇ H ₃ N ₂ O	8,41	0,51	C ₈ H ₈ O ₂	8,85	0,75			
140			C ₁₀ H ₆ O	10,94	0,74	C ₈ H ₁₀ N ₂ O	9,61	0,61
C ₆ H ₄ O ₄	6,70	0,99	C ₁₀ H ₈ N	11,32	0,58	C ₈ H ₁₂ N ₃	9,98	0,46
C ₆ H ₆ NO ₃	7,08	0,82	C ₁₀ H ₂₂	11,16	0,56	C ₉ H ₁₀ O ₂	9,96	0,84
C ₆ H ₈ N ₂ O ₂	7,46	0,64				C ₉ H ₁₂ NO	10,34	0,68

	M+1	M+2		M+1	M+2		M+1	M+2
C ₆ H ₁₀ N ₃ O	7,83	0,47	148			C ₉ H ₁₄ N ₂	10,71	0,52
C ₆ H ₁₂ N ₄	8,20	0,30	C ₅ H ₁₆ N ₄ O	7,22	0,43	C ₁₀ H ₂ N ₂	11,60	0,61
C ₇ H ₈ O ₂	7,81	0,87	C ₆ H ₂ N ₃ O ₂	7,74	0,66	C ₁₀ H ₁₄ O	11,07	0,75
C ₇ H ₁₀ NO ₂	8,18	0,69	C ₆ H ₄ N ₄ O	8,11	0,49	C ₁₀ H ₁₆ N	11,04	0,60
C ₇ H ₁₂ N ₂ O	8,56	0,52	C ₆ H ₁₂ O ₄	6,83	1,00	C ₁₁ H ₂ O	11,96	0,85
C ₇ H ₁₄ N ₃	8,93	0,36	C ₆ H ₁₄ NO ₄	7,21	0,83	C ₁₁ H ₄ N	12,33	0,70
C ₈ H ₁₂ O ₂	8,92	0,75	C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	7,58	0,65	C ₁₁ H ₁₈	12,18	0,68
C ₈ H ₁₄ NO	9,29	0,58	C ₇ H ₂ NO ₃	8,10	0,89			
C ₈ H ₁₆ N ₂	9,66	0,42	C ₇ H ₄ N ₂ O ₂	8,47	0,72	152		
C ₉ H ₄ N ₂	10,56	0,50	C ₇ H ₆ N ₃ O	8,84	0,55	C ₇ H ₆ NO ₃	8,16	0,89
C ₉ H ₁₆ O	10,02	0,65	C ₇ H ₈ N ₄	9,22	0,38	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	8,53	0,72
C ₉ H ₁₈ N	10,40	0,49	C ₇ H ₁₆ O ₃	7,94	0,88	C ₇ H ₁₀ N ₃ O	8,91	0,55
C ₁₀ H ₄ O	10,91	0,74	C ₈ H ₄ O ₃	8,83	0,94	C ₇ H ₁₂ N ₄	9,28	0,39
C ₁₀ H ₆ N	11,28	0,58	C ₈ H ₆ NO ₂	9,20	0,78	C ₈ H ₈ O ₃	8,89	0,95
C ₁₀ H ₂₀	11,13	0,56	C ₈ H ₈ N ₂ O	9,58	0,61	C ₈ H ₁₀ NO ₂	9,27	0,78
			C ₈ H ₁₀ N ₃	9,95	0,45	C ₈ H ₁₂ N ₂ O	9,64	0,62
142			C ₉ H ₈ O ₂	9,93	0,84	C ₈ H ₁₄ N ₃	10,01	0,45
C ₆ H ₆ O ₄	6,74	0,99	C ₉ H ₁₀ NO	10,31	0,68	C ₉ H ₂ N ₃	10,90	0,54
C ₆ H ₈ NO ₃	7,11	0,82	C ₉ H ₁₂ N ₂	10,68	0,52	C ₉ H ₁₂ O ₂	10,00	0,85
C ₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	7,49	0,63	C ₁₀ H ₁₂ O	11,04	0,75	C ₉ H ₁₄ NO	10,37	0,68
C ₆ H ₁₂ N ₃ O	7,14	0,82	C ₁₀ H ₁₄ N	11,41	0,59	C ₉ H ₁₆ N ₂	10,74	0,52
C ₆ H ₁₄ N ₄	8,23	0,30	C ₁₁ H ₂ N	12,30	0,69	C ₁₀ H ₂ NO	11,26	0,78
C ₇ H ₂ N ₄	9,12	0,37	C ₁₁ H ₁₆	12,11	0,67	C ₁₀ H ₄ N ₂	11,63	0,62
C ₇ H ₁₀ O ₃	7,84	0,87				C ₁₀ H ₁₆ O	11,10	0,76
C ₇ H ₁₂ NO ₂	8,22	0,70	150			C ₁₀ H ₂ N ₂	11,48	0,60
C ₇ H ₁₄ N ₂ O	8,59	0,53	C ₅ H ₁₄ N ₂ O ₃	6,51	0,78	C ₁₁ H ₄ O	11,99	0,46
C ₇ H ₁₆ N ₃	8,97	0,36	C ₆ H ₂ N ₂ O ₃	7,40	0,84	C ₁₁ H ₆ N	12,36	0,70
C ₈ H ₂ N ₂ O	9,48	0,60	C ₆ H ₄ N ₃ O ₂	7,77	0,67	C ₁₁ H ₂₀	12,21	0,68
C ₈ H ₄ N ₃	9,85	0,44	C ₆ H ₆ N ₄ O	8,15	0,49			
C ₈ H ₁₄ O ₂	8,95	0,75	C ₆ H ₁₄ O ₄	6,86	1,00	164		
C ₈ H ₁₆ NO	9,32	0,59	C ₇ H ₂ O ₄	7,75	1,06	C ₆ H ₄ N ₂ O ₂	8,15	0,70
C ₈ H ₁₈ N ₂	9,70	0,42	C ₇ H ₄ NO ₃	8,13	0,89	C ₆ H ₁₄ NO ₄	7,25	1,03
C ₉ H ₂ O ₂	9,84	0,83	C ₇ H ₆ N ₂ O ₂	8,50	0,72	C ₆ H ₁₆ N ₂ O ₃	7,62	0,86
C ₉ H ₄ NO	10,21	0,67	C ₇ H ₈ N ₃ O	8,88	0,55	C ₇ H ₂ NO ₄	8,13	1,09
C ₉ H ₆ N ₂	10,58	0,51	C ₇ H ₁₀ N ₄	9,25	0,38	C ₇ H ₄ N ₂ O ₃	8,51	0,92
C ₉ H ₁₈ O	10,05	0,65	C ₈ H ₆ O ₃	8,86	0,95	C ₇ H ₆ N ₃ O ₂	8,88	0,75
C ₉ H ₂₀ N	10,43	0,49	C ₈ H ₈ NO ₂	9,23	0,78	C ₇ H ₈ N ₄ O	9,25	0,70
C ₇ H ₁₆ O ₄	7,98	1,08	C ₁₀ H ₂₀ NO	11,55	0,61	C ₁₀ H ₂₀ N ₄	12,65	0,74
C ₈ H ₄ N ₄	8,87	1,15	C ₁₀ H ₂₂ N ₂	11,92	0,65	C ₁₁ H ₄ N ₂ O ₂	12,79	1,15
C ₈ H ₆ NO ₃	9,24	0,98	C ₁₁ H ₆ O ₂	12,06	1,06	C ₁₁ H ₆ N ₃ O	13,17	1,00
C ₈ H ₈ N ₂ O ₂	9,61	0,81	C ₁₁ H ₈ NO	12,44	0,91	C ₁₁ H ₈ N ₄	13,54	0,85
C ₈ H ₁₀ N ₃ O	9,99	0,65	C ₁₁ H ₁₀ N ₂	12,81	0,75	C ₁₁ H ₁₆ O ₃	12,26	1,39
C ₈ H ₁₂ N ₄	10,36	0,49	C ₁₁ H ₂₂ O	12,28	0,89	C ₁₁ H ₁₈ NO ₂	12,63	1,13

	M+1	M+2		M+1	M+2		M+1	M+2
C ₉ H ₈ O ₃	9,97	1,05	C ₁₂ H ₁₀ O	13,17	1,00	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O	13,07	0,98
C ₉ H ₁₀ NO ₂	10,35	0,88	C ₁₂ H ₁₂ N	13,57	0,85	C ₁₁ H ₂₂ N ₃	13,38	0,83
C ₉ H ₁₂ N ₂ O	10,72	0,72	C ₁₂ H ₂₆	13,38	0,83	C ₁₂ H ₄ O ₃	13,15	1,40
C ₉ H ₁₄ N ₃	11,09	0,56	C ₁₃ H ₁₄	14,27	0,94	C ₁₂ H ₆ NO ₂	13,52	1,24
C ₁₀ H ₂ N ₃	11,98	0,66				C ₁₂ H ₈ N ₂ O	13,90	1,09
C ₁₀ H ₁₂ O ₂	11,08	0,96	182			C ₁₂ H ₂₀ O ₂	12,37	1,22
C ₁₀ H ₁₄ NO	11,45	0,80	C ₁₁ H ₂ O ₃	12,04	1,26	C ₁₂ H ₂₄ N ₂	14,11	0,92
C ₁₀ H ₁₆ N ₂	11,83	0,64	C ₁₁ H ₆ N ₂ O	12,79	0,95	C ₁₃ H ₈ O ₂	14,25	1,34
C ₁₁ H ₂ NO	12,34	0,90	C ₁₁ H ₈ N ₃	13,16	0,80	C ₁₃ H ₁₂ N ₂	15,00	1,05
C ₁₁ H ₄ N ₂	12,74	0,74	C ₁₁ H ₁₈ O ₂	12,25	1,09	C ₁₃ H ₂₄ O	14,47	1,17
C ₁₁ H ₁₆ O	12,18	0,88	C ₁₁ H ₂₀ NO	12,63	0,93	C ₁₄ H ₁₂ O	15,36	1,30
C ₁₁ H ₁₈ N	12,56	0,72	C ₁₁ H ₂₂ N ₂	13,00	0,78	C ₁₄ H ₁₄ N	15,73	1,16
C ₁₂ H ₄ O	13,07	0,98	C ₁₂ H ₆ O ₂	13,14	1,19	C ₁₄ H ₂₈	15,51	1,13
C ₁₂ H ₆ N	13,45	0,83	C ₁₂ H ₈ NO	13,52	1,04			
C ₁₂ H ₂₀	13,29	0,81	C ₁₂ H ₁₀ N ₂	13,89	0,89	198		
			C ₁₂ H ₂₂ O	13,36	1,02	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₄	9,72	1,23
170			C ₁₂ H ₂₄ N	13,73	0,87	C ₈ H ₁₄ N ₄ O	10,47	0,90
C ₇ H ₁₀ N ₂ O ₃	8,60	0,93	C ₁₂ H ₁₀ O	14,25	1,14	C ₉ H ₂ N ₄ O ₂	11,36	0,99
C ₇ H ₁₂ N ₃ O ₂	8,98	0,75	C ₁₃ H ₁₂ N	14,62	0,99	C ₉ H ₁₄ N ₂ O ₃	10,83	1,13
C ₇ H ₁₄ N ₄ O	9,35	0,59	C ₁₃ H ₂₆	14,46	0,97	C ₉ H ₁₈ N ₄ O	11,58	0,82
C ₈ H ₂ N ₄ O	10,24	0,68	C ₁₄ H ₁₄	15,35	1,10	C ₁₀ H ₂ N ₂ O ₃	11,72	1,23
C ₈ H ₁₀ O ₄	8,96	1,16				C ₁₀ H ₄ N ₃ O ₂	12,09	1,07
C ₈ H ₁₂ NO ₃	9,34	0,99	196			C ₁₀ H ₆ N ₄ O	12,47	0,92
C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	9,71	0,82	C ₈ H ₈ N ₂ O ₄	9,69	1,22	C ₁₀ H ₁₄ O ₄	11,19	1,37
C ₈ H ₁₆ N ₃ O	10,08	0,66	C ₈ H ₁₀ N ₃ O ₃	10,07	1,06	C ₁₀ H ₁₈ N ₂ O ₂	11,94	1,05
C ₈ H ₁₈ N ₄	10,46	0,50	C ₈ H ₁₂ N ₄ O ₂	10,44	0,90	C ₁₀ H ₂₂ N ₄	12,68	0,74
C ₉ H ₂ N ₂ O ₂	10,60	0,91	C ₉ H ₁₀ NO ₄	10,42	1,29	C ₁₁ H ₂ O ₄	12,08	1,47
C ₉ H ₄ N ₃ O	10,97	0,75	C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₃	10,80	1,13	C ₁₁ H ₆ N ₂ O ₂	12,82	1,16
C ₉ H ₆ N ₄	11,35	0,59	C ₉ H ₁₄ N ₃ O ₂	11,17	0,97	C ₁₁ H ₁₀ N ₄	13,57	0,85
C ₉ H ₁₄ O ₃	10,07	1,06	C ₉ H ₁₆ N ₄ O	11,56	0,81	C ₁₁ H ₁₈ O ₃	12,29	1,29
C ₁₀ H ₂ O ₃	10,96	1,14	C ₁₀ H ₄ N ₄ O	12,44	0,91	C ₁₁ H ₂₂ N ₂ O	13,04	0,99
C ₁₀ H ₆ N ₂ O	11,70	0,83	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	11,15	1,37	C ₁₂ H ₆ O ₃	13,18	1,40
C ₁₀ H ₈ N ₃	12,08	0,67	C ₁₀ H ₁₄ NO ₃	11,56	1,21	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O	13,93	1,10
C ₁₀ H ₁₈ O ₂	11,17	0,97	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₂	11,90	1,05	C ₁₂ H ₂₂ O ₂	13,40	1,30
			C ₁₀ H ₁₈ N ₃ O	12,28	0,89	C ₁₂ H ₂₄ NO	13,77	1,08
C ₁₂ H ₂₆ N ₂	14,15	0,93	C ₁₁ H ₂ NO ₄	12,46	1,51	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O	15,04	1,25
C ₁₃ H ₁₀ O ₂	14,29	1,35	C ₁₁ H ₄ N ₂ O ₃	12,83	1,36	C ₁₃ H ₁₄ N ₃	15,42	1,11
C ₁₃ H ₁₄ N ₂	15,04	1,05	C ₁₁ H ₆ N ₃ O ₂	13,21	1,21	C ₁₃ H ₂₄ O ₂	14,52	1,38
C ₁₃ H ₂₆ O	14,50	1,18	C ₁₁ H ₈ N ₄ O	13,58	1,06	C ₁₃ H ₂₆ NO	14,88	1,23
C ₁₃ H ₂₈ N	14,88	1,03	C ₁₁ H ₁₆ O ₄	12,30	1,49	C ₁₃ H ₂₈ N ₂	15,26	1,09
C ₁₄ H ₂ N ₂	15,92	1,18	C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₂	13,05	1,19	C ₁₄ H ₂ N ₃	16,31	1,25
C ₁₄ H ₁₄ O	15,39	1,30	C ₁₁ H ₂₄ N ₄	13,80	0,88	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	15,40	1,50
C ₁₄ H ₁₆ N	15,77	1,16	C ₁₂ H ₄ O ₄	13,19	1,60	C ₁₄ H ₁₄ NO	15,77	1,36

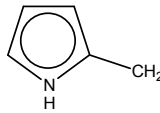
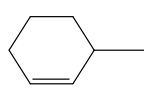
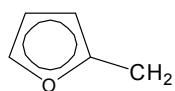
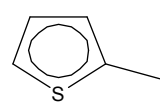
	M+1	M+2		M+1	M+2		M+1	M+2
C ₁₄ H ₃₀	15,61	1,14	C ₁₂ H ₆ NO ₃	13,56	1,45	C ₁₄ H ₁₆ N ₂	16,15	1,22
			C ₁₂ H ₈ N ₂ O ₂	13,94	1,30	C ₁₄ H ₂₈ O	15,62	1,34
212			C ₁₂ H ₁₀ N ₃ O	14,31	1,15	C ₁₄ H ₃₀ N	15,99	1,20
C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₄	10,84	1,34	C ₁₂ H ₁₂ N ₄	14,69	1,01	C ₁₅ H ₂ NO	16,66	1,50
C ₉ H ₁₆ N ₄ O ₂	11,59	1,02	C ₁₂ H ₂₀ O ₃	13,41	1,43	C ₁₅ H ₄ N ₂	17,04	1,36
C ₁₀ H ₄ N ₄ O ₂	12,47	1,12	C ₁₂ H ₂₂ NO ₂	13,78	1,28	C ₁₅ H ₁₆ O	16,50	1,47
C ₁₀ H ₁₄ NO ₄	11,57	1,41	C ₁₂ H ₂₄ N ₂ O	14,15	1,13	C ₁₅ H ₁₈ N	16,88	1,34
C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₃	11,94	1,25	C ₁₂ H ₂₆ N ₃	14,53	0,98	C ₁₅ H ₃₂	16,72	1,31
C ₁₀ H ₂₀ N ₄ O	12,69	0,94	C ₁₃ H ₈ O ₃	14,29	1,55	C ₁₆ H ₄ O	17,39	1,62
			C ₁₃ H ₁₀ NO ₂	14,67	1,40	C ₁₆ H ₂₀	17,61	1,46

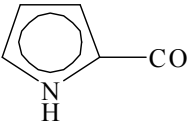
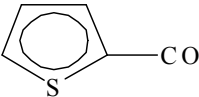
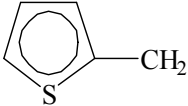
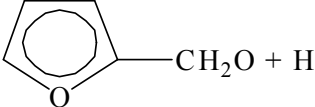
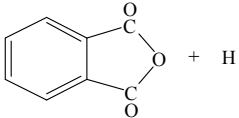
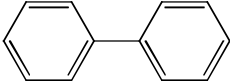
Таблиця 3.3 – Інтенсивності ізотопних піків відносно піка молекулярного іона для різних кількостей атомів бромю та хлору, %

Галоген	M+2	M+4	M+6	M+8	M+10	M+12
Br	93					
Br ₂	195	96				
Br ₃	293	136	93			
Cl	32,5					
Cl ₂	65,3	10,6				
Cl ₃	97,8	31,9	3,5			
Cl ₄	131,0	63,9	14,0	1,2		
Cl ₅	163	106	34,7	5,7	0,37	
Cl ₆	196	161	69,4	17,0	2,23	0,11
BrCl	130	31,9				
BrCl ₂	163	74,4	10,4			
Br ₂ Cl	223	159	31,2			

Таблиця 3.4 – Найбільш розповсюджені фрагментарні іони*

m/e	Іони	m/e	Іони
14	CH ₂	59	(CH ₃) ₂ COH, C ₂ H ₅ OCH ₂ , COOCH ₃ H ₂ N-CO-CH ₂ +H, CH ₃ OCHCH ₃ , CH ₃ CHCH ₂ OH
15	CH ₃		
16	O		
17	OH	60	CH ₂ -COOH+H, CH ₂ ONO
18	H ₂ O, NH ₄	61	CO- OCH ₃ +2H, CH ₂ CH ₂ SH, C ₂ H ₅ S
19	F, H ₃ O	65	C ₅ H ₅

26	CN	66	C ₅ H ₆
27	C ₂ H ₃	67	C ₅ H ₇
28	C ₂ H ₄ , CO, N ₂ (повітря), CH≡NH	68	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C=N
29	C ₂ H ₅ , CHO	69	C ₅ H ₉ , CF ₃ , CH ₃ CH=CHC=O CH ₂ =C(CH ₃)C=O
30	CH ₂ NH ₂ , NO	70	C ₅ H ₁₀
31	CH ₂ OH, OCH ₃	71	C ₅ H ₁₁ , C ₃ H ₇ C=O
32	O ₂ (повітря)	72	C ₂ H ₅ CO-CH ₂ +H, C ₃ H ₇ CHNH ₂ , (CH ₃) ₂ N=C=O, C ₂ H ₅ NHCHCH ₃ та ізомери
33	SH, CH ₂ F	73	гомолога 59
34	H ₂ S	74	CH ₂ -CO-OCH ₃ +H
35	Cl	75	CO-OC ₂ H ₅ +2H, CH ₂ SC ₂ H ₅ , (CH ₃) ₂ CSH, (CH ₃ O) ₂ CH
36	HCl	77	C ₆ H ₅
39	C ₃ H ₃	78	C ₆ H ₅ +H
40	CH ₂ C=N, Ar(повітря)	79	C ₆ H ₅ +2H, Br
41	C ₃ H ₅ , CH ₂ C=N + H, C ₂ H ₂ NH	80	CH ₃ SS + H, 
42	C ₃ H ₆ , H ₂ C=C=O, N=C=O	81	C ₆ H ₉ ,  
43	C ₃ H ₇ , CH ₃ C=O, C ₂ H ₅ N	82	(CH ₂) ₄ C≡N, CCl ₂ , C ₆ H ₁₀
44	CH ₂ -CHO+H, CO ₂ , H ₂ NC=O, (CH ₃) ₂ N, CH ₃ CHNH ₂	83	C ₆ H ₁₁ , CHCl ₂ , 
45	CH ₃ CHOH, CH ₂ CH ₂ OH, COOH, CH ₂ OCH ₃ , CH ₃ CHO+H	85	C ₆ H ₁₃ , C ₄ H ₉ CO, CClF ₂
46	NO ₂	86	C ₃ H ₇ CO-CH ₂ та ізомери
47	CH ₂ SH, CH ₃ S	87	C ₃ H ₇ COO, гомолога 73, CH ₂ CH ₂ COOCH ₃
48	CH ₃ SH, CH ₃ S+H		
49	CH ₂ Cl		
51	CHF ₂ , C ₄ H ₃		
53	C ₄ H ₅		
54	CH ₂ CH ₂ C≡N		
55	C ₄ H ₇ , CH ₂ =CHC=O		
56	C ₄ H ₈		
57	C ₄ H ₉ , C ₂ H ₅ C=O		

58	$\text{CH}_3\text{COCH}_2+\text{H},$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHNH}_2$ $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}, (\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2,$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_2$	88	$\text{CH}_2\text{-CO-OC}_2\text{H}_5+\text{H}$
90	$\text{CH}_3\text{CHONO}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$	89	$\text{CO-OC}_3\text{H}_7+2\text{H}$
91	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{-N}$	106	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-CH}_2$
92	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N-CH}_2,$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2+\text{H}$	107	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$ (орто, пара)
93	$\text{CH}_2\text{Br}, \text{C}_6\text{H}_4\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{O},$ C_7H_9 (терпени)	108	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}+\text{H}$
94	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O} +\text{H},$ 	111	
95	$(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{N}$	119	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_3)_2,$
96	C_7H_{13}	121	$\text{CH}_3\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2, \text{CO-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$
97	C_7H_{13} 	123	$\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{-OH}, \text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2$ C_9H_{13} (терпени)
98	 $+\text{H}$	125	$\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{-F}$
99	$\text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$	127	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}$ J
100	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COCH}_2+\text{H},$ $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHNH}_2$	131	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-CO}$
101	$\text{CO-OC}_4\text{H}_9$	135	$(\text{CH}_2)_4\text{Br}$
102	$\text{CH}_2\text{CO-OC}_3\text{H}_7+\text{H}$	138	$o\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-COO}$
103	$\text{CO-OC}_4\text{H}_9+2\text{H}, \text{C}_5\text{H}_{11}\text{S},$ $\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$	139	$\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$
104	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONO}_2$	149	 $+\text{H}$
105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$	154	

* Іони (фрагмент + nH, де n = 1, 2, 3 тощо) утворюються внаслідок перегрупування, що включає перенесення гідрогену.

Таблиця 3.5 – Нейтральні фрагменти X, що втрачаються молекулярними іонами органічних сполук, та характеристичність іонів¹ [M–X]⁺

Маса	Фрагмент	Характеристичність піка
X	X	
1*	H	Альдегіди, ароматичні сполуки
2	2H	За інтенсивним піком [M–1] ⁺ – ознака незаміщених аренів. Малоінтенсивний в спектрах деяких алканів.
3	H + H ₂	За інтенсивного піка [M–1] ⁺ – ознака аренів чи дуже ненасичених сполук
4–14		Неможливі
15*	CH ₃	Може бути і у спектрах сполук без CH ₃
16	NH ₂	Аміди та ароматичні гідрозини
	CH ₄	Алкани, нафтени (тільки разом з піком [M–15] ⁺)
	O	Оксиди амінів, ароматичні нітросполуки, сульфоксиди
17	OH	Карбонові кислоти, нітрозаміни, оксими, сполуки з о-нітрофенільною групою
	NH ₃	Ароматичні гідрозини (разом з піком [M–16]), аліфатичні діаміни
18	H ₂ O	Спирти (переважно первинні, циклічні, ненасичені, багатоатомні), альдегіди, ненасичені карбонові кислоти
19	H ₂ O+H	Допоміжна ознака групи OH
	F	Перфлуорвуглеводні
20	HF	Флуорвуглеводні
21–24		Неможливі
25	C ₂ H	Сполуки з пропаргільною групою X–CH ₂ C=CH (X – гетероатом): пік малоінтенсивний
26	C ₂ H ₂	Конденсовані незаміщені арени
27	C ₂ H ₃	Сполуки з алільною групою X–CH ₂ CH=CH ₂ чи групою X=CXC ₂ H ₅ (X – гетероатом), арени
	HCN	Ароматичні аміни, азотисті гетероцикли
28	C ₂ H ₄	Ознака перегрупування Мак-Лаферті
	HCN+H**	Азотисті гетероцикли (разом з піком [M–27])
	N ₂	Діазирини, діазосполуки, арилазиди, діарилдііміди
	CO	Гетероцикли, що містять оксиген, феноли, хінони
29*	C ₂ H ₅	Неспецифічний при визначенні класу сполуки
	HCO	Гетероцикли, що містять оксиген, феноли, хінони (разом з піком [M–23]), ароматичні альдегіди, формаміди
30	CH ₂ O	Циклічні етери, метилові етери фенолів
	CH ₄ N	Метиламіді
	NO	Ag–NO ₂ , алкілнітрити, нітрозаміни
		Алкани, нафтени (тільки разом з піком [M–29])

31	CH ₃ O	CH ₃ O–CO–R, діметилацеталі, метилові ортоестери, групи CH ₂ OH в місці розгалуження ланцюга чи в β-позиції до гетероатома
32	CF	Перфлуорарени
	CH ₃ OH	Метилові естери ненасичених та дикарбонових кислот, допоміжна ознака групи CH ₃ O
	S	Діарилсульфіди та полісульфіди
	O ₂	Озоніди
33	CH ₃ +H ₂ O	Аліфатичні спирти
	SH	Тіоаміди, тіогідразиди, тіоізоціанати, тіоестери
	CH ₂ F	Флуорвуглеводні
34	H ₂ S	Тіоли
35–37	Cl	Хлориди
36–38	HCl	
33	C ₃ H ₂	Дуже ненасичені вуглеводні, в тому числі і ароматичні
39	C ₃ H ₃	
40	C ₃ H ₄	
41	C ₃ H ₅	Сполуки з групами XCH ₂ CH=CH ₂ чи X=CXC ₃ H ₇ ненасичені вуглеводні
	CH ₃ CN	Метилзаміщені азотисті гетероцикли
42	C ₃ H ₆	Ознака перегрупування Мак-Лаферті
	H ₂ C=C=O	Ацетильні похідні XCOCH ₃ , циклобутанони, β-дикетони
	CH ₂ N ₂	Пурини, птеридини
43*	C ₃ H ₇ **	Неспецифічний при визначенні класу речовини
	CH ₃ CO**	Ацетильні похідні
	HNCO	Семікарбазони, лактами
44	C ₃ H ₈	Алкани, нафтени (тільки разом з піком [M–43])
	C ₂ H ₄ O	Альдегіди, епоксиди
	CONH ₂ **	Ароматичні аміди
	CO ₂	Лактони, ангідриди карбонових кислот
	CS	Тіофеноли, гетероцикли, що містять сульфур
	C ₂ H ₆ N**	Диметиламіди, етиламіди
45	C ₂ H ₅ O**	C ₂ H ₅ O–CO–R, діетилацеталі, етилові ефіри, групи CH ₂ OCH ₃ чи CH ₃ CHOH в місці розгалуження ланцюга чи в β-положенні до гетероатому*
	CO ₂ H**	Карбонові кислоти
	HN ₂ O	Арил та бензилнітрозаміни
	CHS	Тіофеноли, гетероцикли, що містять сульфур (разом з піком [M–44])
46	NO ₂ **	Ароматичні нітросполуки, алкілнітрати
	C ₂ H ₅ OH**	* Допоміжна ознака етоксигрупи
47	CH ₃ S	Меркаптани, алкілсульфіди, тіоестери
	C ₂ H ₄ F**	Флуорвуглеводні

48	CH ₃ SH	Мегалтіоетери
	SO	Діарилсульфоксиди, діарилсульфони
49	CH ₂ Cl	Хлорвуглеводні
50	C ₄ H ₂	Дуже ненасичені вуглеводні
	CH ₃ OH+H ₂ O	Метиллові естери ненасичених кислот

¹ Зірочкою позначено нехарактеристичні фрагменти X, двома зірочками – іони, які можуть утворюватися з молекулярного йона в декілька стадій. У фрагментів з масою більше 50 ймовірність їх відщеплення в декілька стадій дуже збільшується, тому нижче подано найбільш вірогідні одностадійні фрагменти без віднесення їх до відповідного класу речовин:

Маса X	Фрагмент X
51	CHF ₂ , CH ₂ ³⁷ Cl
52	C ₄ H ₄
53	C ₄ H ₅
54	CH ₂ =CH-CH=CH ₂
55	C ₂ H ₅ CN, CH ₂ =CHCHCH ₃
56	C ₄ H ₈
57	C ₄ H ₉ , C ₂ H ₅ CO
53	NCS, CH ₃ COCH ₃
59	CH ₃ OOC, C ₂ H ₃ S, CH ₃ CONH ₂
60	C ₃ H ₇ OH, ONOCH ₂
61	CH ₃ CH ₂ S
69	CF ₃ , C ₅ H ₉
71	C ₅ H ₁₁
73	C ₂ H ₅ OCO, (CH ₃) ₃ S
76	C ₆ H ₄ , CS ₂
77	C ₆ H ₅
78	C ₆ H ₆ , C ₅ H ₄ N
30	H ⁷⁹ Br
105	C ₆ H ₅ CO
122	C ₆ H ₅ COOH
127	J

4. ТАБЛИЦІ З ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

Таблиця 4.1 – Валентні коливання основних функціональних груп

Функція	Хвильове число, см ⁻¹	Функція	Хвильове число, см ⁻¹
–O–H*	3650–2500, ш	–C=N	2260–2240
–N–H	3500–3300	–C≡C–	2260–2100, сл, в
≡C–H	3300±10		
		C=C=C	1950–1930 ас,с *** 1075–1060, сл.
=C–H	3100–3010		
–C–H	3000–2800		
		N=C=O	2280–2230 с, в, ас. 1450–1380
У тому числі:		C=O	1900–1350
–CH ₃ **	2975–2950 2885–2860	C=C	1760–500
–CH ₂ –	2940–2915 2870–2845	C=N	
–CH<	3000–2840	Арома- тичні	1600 ± 25 1580 ± 10
C–H в O=CH	2900–2800	C=C	1500 ± 25 1450 ± 10
альдегіду	2775–2750	N=O	1680–1430
–S–H	2600–2500	NO ₂	1650–1450 1390–1250
C–O	1400–1000, с		
N–O в N-оксиді:		SO ₂	1420–1300 ас, дуже с 1200–1000 сим, дуже с
Аліфатичні	970–950	S=O	1060–1015
ароматичні	1300–1250		

* У карбонових кислотах коливання O–H, валентні: мономер 3525±25, сер; димер 3300–2500, ш, сл, розщеплюється на декілька смуг. Деформаційні коливання для будь-якої форми: 955–890, ш.

** В CH₃–O 2830-2815, в CH₃–N ν_s 2820–2730.

*** Дублет 1970-1930 при кінцевому положенні й приєднанні EWC₁-груп

Форма смуг для валентних коливань O–H:

Концентрація цикло-
гексанолу в CCl₄,

моль/л

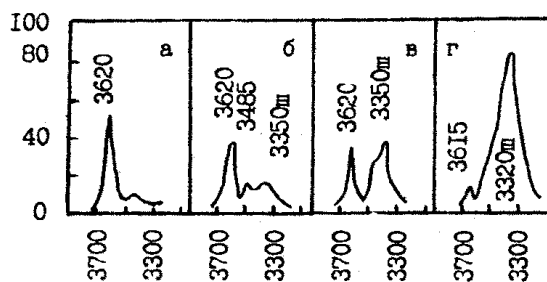
а – 0,01;

б – 0,1;

в – 0,2;

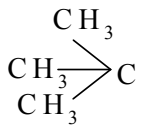
г – 1,0

Хвильове
число



Скорочення: с – сильна, сер – середня, сл – слабка, зм – змінна, ш – широка, в – вузька, об – обертон, х – характеристична смуги.

Таблиця 4.2 – Поглинання функціональними групами

Група, тип коливання	см ⁻¹	Група, тип коливання	см ⁻¹
А. ВУГЛЕВОДНЕВІ ХРОМОФОРИ			
1. Валентні коливання С-Н (ν)			
а. Алкени		RCH=CHR` (цис, транс)	3040–3010, сер
RCH=CH (ν) (CH)	3040–3010, сер		
2	$\nu_{as}(CH_2)$	б. Ароматичні вуглеводні	3080–3030
	$\nu_s(CH_2)$	в. Фуран, тіофен	3170–3050
R ₂ C=CH ₂	3095–3075, сер		
2. Деформаційні коливання (δ)			
а. Алкани			
CH	1340, сл	(CH ₃) ₂ C	1175–1165, с
CH ₂	1475–1450, сер		1170–1140, с
CH ₃	1470–1430, сер, ас		840–790, с
	1395–1365, сер		1395–1385, сер
(CH ₃) ₂ C	1385–1370, сер		1365, с
	1370–1365, сер		
б. Алкени			
RCH=CH ₂	1850–1800, об, сл	RR`=CH ₂	1420–1410, с, плоске 895–885, с
	1420–1410, с, плоске		
	1300–1290, плоске		
	995–985, с, неплоске	RCH=CHR`. цис	1420–1400, плоске 730–665, неплоске
	915–905, с, неплоске	RCH=CHR, транс	1310–1290, сер, плоске
RR`C=CHR``	850–790, с, неплоске		980–960, с, неплоске
в. Алкіни	700–600, с, шир		
г. Ароматичні сполуки			
Бензен: сусідні атоми гідрогену		Фуран	1030–1015
П'ять	750 ± 20, с		885–870, с, х
	700 ± 10, с		800–740, ш
Чотири	750 ± 20, с	Тіофен	~ 1040
Три	780 ± 30, сер		750–690, с
	700 ± 20, зм		~ 1200, с
Два	830 ± 30, зм	Піридин	1100–1000, с
Один	880 ± 20, зм		900–670
			710

3. Валентні коливання кратних зв'язків C=C чи C≡C

а. Алкени

Некон'юговані	1680–1620, зм	$RR'C=CHR''$	1675–1665, зм
$RCH=CH_2$	1645–1640, сер	$C=C-C=O$	1660–1580, с
Дво-цис	1665–1635, сер	Дієни	~ 1650, сл
замі-транс	1675–1665, сер		~ 1600, сл
щені гем	1660–1640, сер	$C=C-Ar$	~ 1625, с
б. Алкіни			
$R-C\equiv C-H$	2140–2100, сер	Складова частота	1660–1640
$R-C\equiv C-R'$	2260–2190, зм, сл		
в. Гетероцикли			
скелетні коливання кілець			
Фурані	1610–1560	Піридини,	1650–1530, сер
	1510–1475	Хіноліни	1580–1550, сер
Тіофени	1535–1515		1510–1480, сер
	1455–1410		
Піроли	1590–1560, зм		
	1540–1500, зм	Піримідини	1580–1520, сер

Б. КАРБОНІЛЬНИЙ ХРОМОФОР

1. Кетони

а. Насичені ациклічні	1725–1700, с
б. Насичені циклічні	
$n \geq 6$	1720–1700, с
$n = 5$	1750–1740, с
в. α, β -ненасичені ациклічні	1695–1660, с
г. Алкіларил	1700–1680, с
д. Діарильні	1670–1660, с
е. α -Дикетони	1730–1710, с
ж. β -Дикетони (єнол)	1655–1635, с
и. 1,4-Хінони	1690–1660, с
к. Кетени	2155–2130, с, ас

2. Альдегіди

а. Насичені	1740–1720, с
б. α, β -ненасичені	1705–1685, с
в. Ароматичні	1710–1685, с

3. Естери

а. Насичені, ациклічні	1750–1735, с
б. Насичені циклічні	
δ -лактони	1750–1735, с
γ -лактони	1780–1760, с
β -лактони	~ 1820, с
в. Ненасичені:	
вінілові естери	1800–1770, с
α, β -ненасичені та ароматичні	1730–1717, с
α, β -ненасичені δ -лактони	1730–1717, с
γ -лактони	1760–1740, с
β, γ -ненасич.	
γ -лактони	~ 1800, с
г. α -Кетоестери	1755–1725, с
д. β -Кетоестери (єнол)	1650, с
е. Карбонати	1780–1740, с

4. Карбонові кислоти

а. Насичені	~1760 мономер 1725–1700, с, димер
б. α,β -ненасичені	~1720 мономер 1715–1690, с, димер
в. Ароматичні	~1720 мономер 1700–1680, с, димер
г. R–CO ²⁻	1610–1550, с 1450–1400, с

6. Галогенангідриди

а. RCOF	1900–1870, с
б. RCOCl	1815–1770, с

5. Ангідриди

а. Насичені	1840–1800, с
ациклічні	1790–1740, с
б. α,β -ненасичені	1830–1780, с
ацикл., аромат.	1770–1720, с
в. 5-членні насичені цикли	1870–1820, с 1800–1750, с
г. 5-членні α,β -ненасичені цикли	1850–1800, с 1795–1740, с

RCOBr	~ 1810, с
-------	-----------

В. ЗМІШАНІ ХРОМОФОРНІ ГРУПИ

1. Амідні

1. Валентні N–H коливання	
а. Первинні вільні	будь-який стан 3420–3380, с
зв'язані водневим зв'язком	3360–3320, сер 3220–3180, сер
б. Вторинні вільні	3460–3420, с
зв'язані.	3330–3070, сер
2. Валентні C = O коливання	
а. Первинні амідні	
тверді, конц	
розчини	~1650, с
розб. розчини	~1690, с
б. Вторинні амідні (Амід I)	
тверді, конц	
розчини	1680–1630, с
розв. розчини	1700–1670, с
в. Третинні амідні	
стан будь-який	1670–1630, с
г. Лактами, розв. розчини,	
δ	1650, с
γ	1700, с
β	~1750

3. Деформаційні N–H коливання

а. Первинні амідні	
розв. розчин	1610–1590, сер
тверді	1650–1620, сер
б. Вторинні амідні	
коливання Амід II	
розв.розчин	1550–1510, сер
тверді	1570–1515, сер
коливання Амід III	
будь-який стан	1305–1200, сер
4. Інші коливання	
	770–620, сер, ш 630–530, с

2. Спирти, феноли

1. Валентні O–H коливання	
а. Мономер	
б. Димер	3650–3590, в,зм 3550–3450, зм
в. Полімер	3500–3200, сш
г. Внутрішньомолекуляр. Н-зв'язок*	
один місток	3570–3450, в,зм
хелати	3200–2500, в,сл
2. Деформаційні O–H коливання	
а. Спирти	
первинні	1350–1260, с, ш 1075–1000

вторинні	1350–1260, с, ш 1125–1030
третинні	1410–1310, с, ш 1170–1100
б. Феноли	1410–1310, с, ш 1230–1140

3. Аміни

1. Валентні N–H коливання

а. Первинні –NH ₂	3500–3300, сер 3400–3300, сер
б. Вторинні R ₂ NH	3500–3300, сер
в. Іміни (=NH)	3400–3200, сер

2. Деформаційні плоскі

N–H коливання

а. Первинні	1650–1590, с
б. Вторинні	1650–1550, сл
в. Солі амінів RNH ₃ ⁺	1600–1575, с ~ 1500

3. Деформаційні неплоскі

N–H коливання

будь-які	900–660, сер, ш
----------	-----------------

4. Коливання C–N

а. Ароматичні	
первинні	1340–1250, с
вторинні	1350–1280, с
третинні	1360–1310, с
б. Аліфатичні	1220–1020, сер

4. Ненасичені нітрогенні основи

I. Валентні коливання

а. Нітрили R–C=N	
насичені	2260–2240, сер
ненасичені та ароматичні	2240–2215, сер
б. Групи C=N _X в імінах (X =H) та оксимах (X =OH)	
насичені	1690–1640, зм
ненасичені	1660–1615, зм
в. Групи —N=N— в азосполуках	1600–1400, зм
г. Азиди (-N ₃)	2160–2120, с 1350–1180, сл

д. Дііміди (-N=C=N-)	2155–2130, с
е. Коливання -NO ₂ в нітросполуках	
насичені	1570–1550, с 1360–1320, с
ароматичні	1560–1500, с 1365–1335, с
нітрати	1655–1100, с RONO ₂

ж. Коливання-N=O	1600–1500, с
нітрозосполуки	
Нітрити транс	1680–1650, с
RO–N=O цис	1625–1610, с

2. Деформаційні коливання

а. Коливання C–NO₂

насичені	920–830, зм
ароматичні	860–840, с ~750, с
б. Нітрити RO–N=O (трас)	815–750, с 625–565, с

5. Галогенпохідні сполуки

Валентні коливання

C–F	1400–1000, с
C–Cl	830–600, с
C–Br	700–500, с
C–J	650–450, с

6. Сполуки, що містять сульфур

1. Валентні коливання

а. Групи C=S	1275–1030, с
б. Групи S=O:	
сульфоксиди	
R–SO–R	1060–1015, с
сульфони	
R–SO ₂ –R	1420–1300, с 1200–1000, с
сульфохлориди R–SO ₂ Cl	1410–1375, с 1205–1170, с
сульфонаміди	
R–SO ₂ –NH ₂	1365–1315, с 1180–1150, с

сульфонової кислоти R-SO ₂ -OH	1355–1340, с 1165–1150, с	2. Деформаційні коливання сульфонової кислоти R-SO ₂ -OH ~ 650, с
---	------------------------------	--

* – Частоти не змінюються в разі розведення розчину

5. ТАБЛИЦІ З УФ-СПЕКТРОСКОПІЇ

Таблиця 5.1 – Поглинання найважливіших хромофорів*

А. Смуги $n \rightarrow \sigma^*$ переходів у насичених системах:

Група	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max}	Група	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max}
C-O	160–190	500	C-Cl	175	200
C-S	205–215	1200	C-Br	200–210	400
	235–240	100	C-I	250–260	500
C-N	190–210	2000			


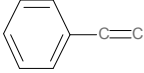
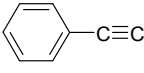
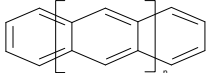
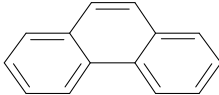

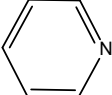
Б. Смуги $n \rightarrow \pi^*$ та $\pi \rightarrow \pi^*$ у некон'югованих ненасичених системах

C=C	180-200	7000 – 12000	C=N	230–250*	100–250
C=C-O	190–210	10000	N=N	340–380*	15–400
C=C-N	220–240	10000	N=O	660–690*	20
C=C=C	185, 230	7000, 600	N ₂	200	4000
C=O	185($n \rightarrow \sigma^*$)	2000		270–285*	20
	275–295*	10 – 100			
O(N)-C=O	205 – 220*	30 – 150	C=C	190, 225	2000, 150
			C=N	< 175	

В. Смуги $n \rightarrow \pi$ та $\pi \rightarrow \pi^*$ у кон'югованих хромофорах

(C=C) ₂	220–245	10000 – 25000	$\tilde{N}=\tilde{N}-\tilde{N}=\tilde{O}$	205–250	~ 10000
			$\begin{array}{c} \backslash \\ H(R) \end{array}$		
				310–340*	25–50
(C=C) ₃	250–280, тс	~ 40000	(C=C) ₂ - $\tilde{N}=\tilde{O}$	250–290,	~ 20000
			$\begin{array}{c} \backslash \\ H(R) \text{ тс} \end{array}$		
(C=C) ₄	270–320, тс	~ 70000		330–350*	50

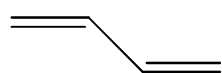
б. Ароматичні системи

Структурний елемент	Сполука	λ_{\max} , нм	(lgε) в гексані
	Бензен	134(4,8), 204(3,9),	254(2,4) тс
	Стирен	215(3,7), 248(4,2),	282(2,9) тс
	Фенілацетилен	236(4.1)	278(2,8) тс
	Нафтапен, n=0	221(5,0)	275(3,8) тс, 297(2,5) тс
	Антрацен, n=1	252(5,3)	356(3,9) тс
	Фенантрен	251(4,8),	292(4,2) тс, 330(2,4) тс
	Фуран (X =O)	207(3,8),	220(3,2)
	Тіофен (X =S)	231(3,9)	
	Пірол (X =NH)	208(3,9)	
	Піридин	198(3,8),	251(3,3)

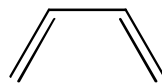
* Позначення: тс – тонка (коливальна) структура смуг поглинання, знак * також позначає $n \rightarrow \pi^*$ перехід

Таблиця 5.2 – Обчислення λ_{\max} для дієнів та полієнів за формулою:

$$\lambda_{\max} = \lambda_0 + \sum \Delta\lambda_i$$



(s-транс), $\lambda_0 = 214$ нм



(s-цис), $\lambda_0 = 253$ нм

Замісник	$\Delta\lambda_i$ (нм), заміщення		Замісник	$\Delta\lambda_i$ (нм), заміщення	
	некінцеве	кінцеве		некінцеве	кінцеве
Br, Cl	5	10	Зв'язок C=C, що подовжує ланцюг кон'югації	—	30
O-CO-CH ₃	0	0			
O-алкіл	0	25			
S-алкіл	—	30	Кінцеве цис-алкільне заміщення	—	5
N(алкіл) ₂	—	60			
Алкіл чи циклічний залишок	5	5	Наявність екзоциклічного зв'язку*	5	5

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Олійник М. М. Методичні вказівки до самостійної роботи з фізичних методів дослідження (для студентів спеціальності «Хімія») / М. М. Олійник, І. М. Серебряков, М. А. Сінельникова. – Донецьк: ДонНУ, 2010. – 105 с.
2. Казицына Л. А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР и масс-спектрометрии в органической химии / Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 230 с.
3. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил. – М.: Мир, 1977. – 590 с.
4. Иоффе В. В. Физические методы определения строения органических соединений / В. В. Иоффе, Р. Р. Костиков, В. В. Разин. – М.: Высш. шк., 1984. – 336 с.
5. Сергеев Н. М. Спектроскопия ЯМР / Н. М. Сергеев. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1981. – 279 с.
6. Драго Р. Физические методы в химии: в 2-х т. / Р. Драго. – М.: Мир, 1981. – Т. 1. – 422 с.; Т. 2. – 456 с.
7. Экспериментальные методы химической кинетики / под ред. Н. М. Эмануэля, М. Г. Кузьмина. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 384 с.
8. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР / Х. Гюнтер. – М.: Мир, 1984. – 478 с.
9. Джаффе Г. Симметрия в химии / Г. Джаффе, М. Орчин. – М.: Мир, 1967. – 233 с.
10. Вилков Л. В. Определение геометрического строения свободных молекул / Л. В. Вилков, В. С. Мاستрюков, Н. И. Садовая – Л.: Химия, 1978. – 224 с.
11. Коптев Г. С. Расчет колебаний молекул / Г. С. Коптев, Ю. А. Пентин. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. – 208 с.
12. Полякова А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений / А. А. Полякова. – М.: Химия, 1983. – 248 с.
13. Семенов Г. А. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии / Г. А. Семенов, Е. Н. Николаев, К. Е. Францева. – Л.: Химия, 1976. – 151 с.
14. Бейкер А. Фотоэлектронная спектроскопия / А. Бейкер, Д. Беттеридж. – М.: Мир, 1975. – 200 с.
15. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии / О. В. Свердлова. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.
16. Колебательная спектроскопия: современные воззрения / под ред. А. Бариса, У. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1981. – 480 с.
17. Химическое применение месбауэровской спектроскопии / под ред. В. И. Гольданского. – М.: Мир, 1970. – 502 с.

18. Дунина В. В. Получение и исследование оптически активных веществ / В. В. Дунина, Е. Г. Рухадзе, В. М. Потапов. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 328 с.
19. Бенуэл К. Основы молекулярной спектроскопии / К. Бенуэл. – М.: Мир, 1985. – 384 с.
20. Миронов В. А. Спектроскопия в органической химии / В. А. Миронов, С. А. Янковский. – М.: Химия, 1985. – 230 с.
21. Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии: структурные методы в оптической спектроскопии / Л. В. Вилков, Ю. А. Пентин. – М.: Высш. школа, 1987. – 368 с.
22. Ионин Б. И. ЯМР-спектроскопия в органической химии / Б. И. Ионин, Б. А. Ершов, А. И. Кольцов. – Л.: Химия, 1983. – 269 с.
23. Грасселли Дж. Применение спектроскопии комбинационного рассеивания в химии / Дж. Грасселли, М. Спеивили, В. Балкин. – М.: Мир, 1984. – 216 с.
24. Терентьев Л. Б. Масс-спектрометрия в органической химии / Л. Б. Терентьев. – М.: Высш. школа, 1979. – 224 с.
25. Афанасьев В. А. Физические методы в химии / В. А. Афанасьев, Г. Е. Зайков. – М.: Наука, 1984. – 174 с.
26. Сидоров Л. И. Масс-спектральные термодинамические исследования / Л. И. Сидоров, М. В. Коробов, Л. В. Журавлева. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 208 с.
27. Багатоядерний ЯМР: посібник для студентів та аспірантів хімічних спеціальностей / Г. Шредер, Б. Герчик, Й. Опейда та ін. – Донецьк: ДонНУ, 2000. – 112 с.
28. Бахшиев Н. Г. Введение в молекулярную спектроскопию / Н. Г. Бахшиев. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1974. – 183 с.
29. Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии / Ю. А. Пентин, Л. В. Вилков. – М.: Мир, 2006. – 683 с.
30. Воловенко Ю. М. Ядерний магнітний резонанс / Ю. М. Воловенко, Р. Ф. Туров. – К.; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. – 475 с.
31. Блюмих Б. Основы ЯМР / Б. Блюмих. – М.: Техносфера, 2007. – 160 с.

Навчальне видання

Олійник Микола Максимович
Горічко Мар'ян Віталійович
Швед Олена Миколаївна та ін.

ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ В ХІМІЇ

Редактор *В. В. Федоренко*
Технічний редактор *О. К. Гомон*

Підписано до друку
Формат 60×84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн.-друк. арк. 11,5.
Тираж 300 прим. Зам. № 25.

Донецький національний університет
21021, м. Вінниця, вул. 600-річчя, 21.
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК №1854 від 24.06.2004 р.