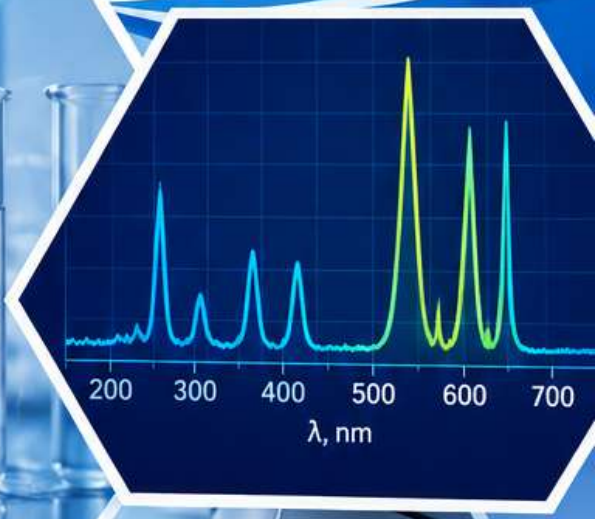
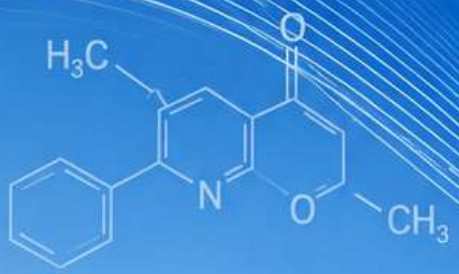
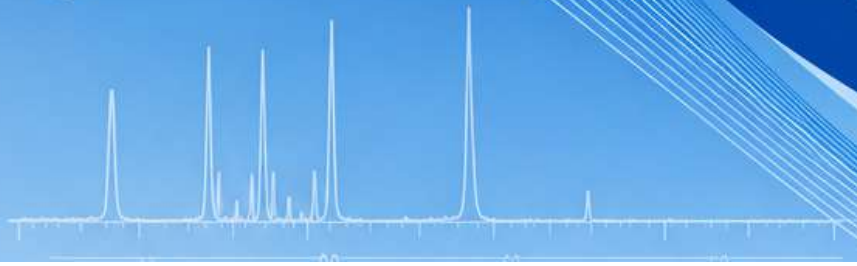
ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ СПОЛУК

- Теоретичні основи
- Методики та обладнання
- Аналіз та інтерпретація даних
- Практичне застосування







УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

імені МИХАЙЛА ДРАГОМАНОВА

В. О. Павленко, В.С. Толмачова

ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ СПОЛУК

Навчальний посібник

для здобувачів першого (бакалаврського) і другого (магістерського) рівнів вищої освіти за спеціальністю А4. 06 Середня освіта (Хімія)

Освітньо-професійна програма Середня освіта (Хімія)

Київ

2026

УДК [544.01:54.068](075.8)
П12

Рекомендовано до друку Вченою радою Українського державного університету імені Михайла Драгоманова
(протокол №15 від 25 червня 2026 року)

Рецензенти:
кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри органічної хімії хімічного факультету КНУ імені Тараса Шевченка Горічко Мар'ян Віталійович,
доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії хімічного факультету КНУ імені Тараса Шевченка Лампека Ростислав Дмитрович

Фізичні методи дослідження хімічних сполук: навчальний посібник для здобувачів першого (бакалаврського) і другого (магістерського) рівнів вищої освіти за спеціальністю А4.06 Середня освіта (Хімія)
Освітньо-професійна програма Середня освіта (Хімія)
Електронне видання

ISBN 978-966-931-368-3

Викладено основи електронної, коливальної спектроскопій, мас-спетрометрії та ^{1}H ЯМР спектроскопії та продемонстровоно їх використання для встановлення будови хімічних речовин.

Друге видання (доповнене)

УДК [544.01:54.068](075.8)

ISBN 978-966-931-368-3

© Павленко В.О., Толмачова В.С., 2026
© Український державний університет імені Михайла Драгоманова, 2026

ЗМІСТ

	Розділ 1. ЕЛЕКТРОННА (УЛЬТРАФІОЛЕТОВА) СПЕКТРОСКОПІЯ	5
1.1.	Характеристика ультрафіолетового і видимого електромагнітного випромінювання. Електронні переходи в молекулах органічних речовин	5
1.2.	Закон Бугера-Ламберта-Бера	6
1.3.	Основні визначення, що використовуються в електронній спектроскопії	10
1.4.	Характеристика електронних переходів у молекулах органічних сполук	11
1.5.	Класифікація електронних переходів.	12
1.6.	Основні типи хромофорів	23
	Завдання для самостійного рішення	36
	Розділ 2. КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ	44
2.1.	Типи коливань	45
2.2.	Правила відбору	47
2.3.	Одержання ІЧ-спектрів	48
2.4.	Порівняльна характеристика ІЧ- і КР-спектрів	51
2.5.	Інтерпретація спектрів	53
2.6.	Основні характеристичні коливання	56
2.7.	Практичні рекомендації	66
	Завдання для самостійного рішення	71
	Розділ 3. МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ	83
3.1.	Природа і одержання мас-спектрів	83
3.2.	Методи йонізації у газовій фазі	87
3.2.1.	Йонізація електронним ударом	87
3.2.2.	Хімічна йонізація	89
3.2.3.	Методи йонізації при випаровуванні	90
3.2.3.1.	Мас-спектрометрія з терморозпиленням	90
3.2.3.2.	Мас-спектрометрія з електророзпиленням	91
3.3.	Склад мас-спектру	94
3.3.1.	Молекулярний йон	94
3.3.2.	Ізотопний склад і характеристичні групи йонів.	96
3.3.3.	Фрагментні (осколкові) йони	98
3.3.4.	Метастабільні йони	98
3.4.	Основні напрямки фрагментації	99
3.5.	Мас-спектрометрична характеристика деяких класів органічних сполук	105
3.5.1.	Алкани	105
3.5.2.	Циклоалкани	106
3.5.3.	Алкени та алкіни	107
3.5.4.	Спирти	108
3.5.5.	Прості ефіри	109
3.5.6.	Альдегіди та кетони	109

3.5.7	Карбонові кислоти та їх похідні	110
3.5.8.	Ароматичні сполуки	112
3.6.	Методика інтерпретації мас-спектрів електронного удару	113
	Завдання для самостійного рішення	145
	Розділ 4. ОСНОВИ СПЕКТРОСКОПІЇ ЯМР	154
4.1.1	Магнітні властивості ядер. Ефект Зеємана. Основи спектроскопії ЯМР.	154
4.1.2.	Заселеність енергетичних рівнів. Чутливість різних ядер.	157
4.1.3.	Релаксаційні процеси і ширина ліній у спектрах ЯМР.	158
4.1.4.	Конструкція ЯМР-спектрометра	163
4.2.	СПЕКТРОСКОПІЯ ^{1}Н ЯМР	165
4.2.1.	Хімічний зсув.	166
4.2.2.	Спін-спінова взаємодія. Мультиплетність сигналів. Класифікація спінових систем.	176
4.2.3.	Константи спін-спінової взаємодії.	180
4.2.4.	Класифікація й приклади двокомпонентних спінових систем.	185
4.2.5.	Гемінальна спінова система поруч із асиметричним центром. Діастереотопія	187
4.2.6.	Трикомпонентні системи.	189
4.2.7.	Спінові системи, що містять хімічно еквівалентні, але магнітно нееквівалентні протони.	192
	Завдання для самостійної роботи.	194

Розділ 1.
ЕЛЕКТРОННА (УЛЬТРАФІОЛЕТОВА) СПЕКТРОСКОПІЯ

1.1. Характеристика ультрафіолетового і видимого електромагнітного випромінювання. Електронні переходи в молекулах органічних речовин

Ультрафіолетовим (УФ) випромінюванням, або ультрафіолетовим світлом, називається електромагнітне випромінювання з довжинами хвиль 10 - 400 нм. Видимим випромінюванням, або видимим світлом, називається електромагнітне випромінювання з довжинами хвиль 400 - 750 нм, що сприймається людським оком у вигляді відчуття кольорів. У діапазоні 80 - 750 нм розташовується більшість смуг поглинання органічних сполук, обумовлених переходами між енергетичними рівнями валентних електронів у їхніх молекулах.

Електронна спектроскопія вивчає електронні переходи між валентними молекулярними орбіталями.

Історично цей вид спектроскопії спочатку називався ультрафіолетовою спектроскопією. Хоча, у більше широкому сенсі, електронна спектроскопія охоплює спектри в ультрафіолетовій і видимій областях електромагнітного спектра. Залежно від будови, молекула органічної сполуки може містити наступні п'ять типів молекулярних орбіталей: σ, σ*, π, π* і n. Орбіталі σ і π є зв'язуючими, на яких, відповідно, перебувають σ-електрони одинарних (C-C, C-H, C-O, C-N, C-S, C-Halg[1] і ін.) і π-електрони кратних зв'язків (C=C, C=N, C=O, C≡C, C≡N і ін.) (рис. 1.1). Зв'язуючим орбіталям відповідають розрихляючі орбіталі (антизв'язуючі) σ* і π*. Молекули, що містять гетероатоми з вільними (неподіленими) електронними парами (O**:** , N**:** , S**:** , Halg**:** і ін.), мають також n-орбіталі незв'язуючих неподілених пар електронів, що істотно не беруть участь в утворенні хімічного зв'язку.

У результаті між п'ятьма різновидами молекулярних орбіталей - σ, π, n, σ* і π* - реалізується чотири типи енергетичних переходів: σ→σ*, π→π*, n→σ* і n→π* (рис. 1.1). Переходи σ→σ* і π→π* є дозволеними за правилами орбітальної симетрії, всі інші можливі комбінації переходів заборонені. Однак, формально заборонені n→σ* і n→π* переходи все-таки реалізуються з невеликою ймовірністю й проявляються в електронних спектрах у вигляді поглинання, що має відносно невисоку інтенсивність.

З огляду на співвідношення між енергією E, частотою ν і довжиною хвилі світла λ:

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

[1] Halg - галоген

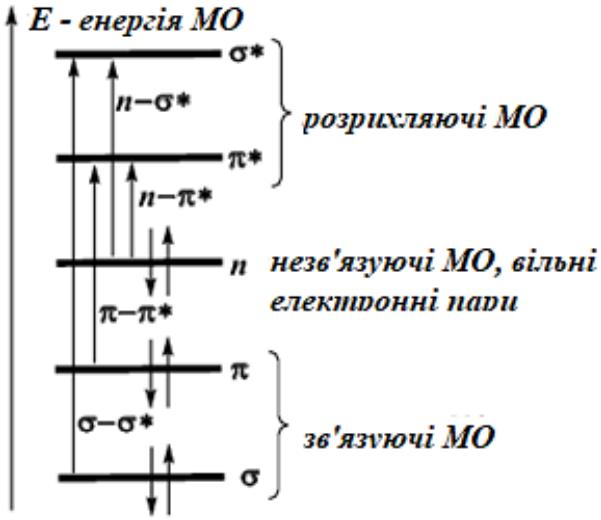


Рис. 1.1. Валентні молекулярні орбіталі (МО) і електронні переходи в молекулах органічних сполук.

де c – швидкість світла у вакуумі 3×10^8 м/с, h – стала Планка $6{,}63\times10^{-34}$ Дж×с, для енергії, частоти й довжини хвилі вищевказаних переходів, як правило, вірні наступні співвідношення:

$$E(\sigma\rightarrow\sigma^*) > E(n\rightarrow\sigma^*) \approx E(\pi\rightarrow\pi^*) > E(n\rightarrow\pi^*)$$
$$\nu(\sigma\rightarrow\sigma^*) > \nu(n\rightarrow\sigma^*) \approx \nu(\pi\rightarrow\pi^*) > \nu(n\rightarrow\pi^*)$$
$$\lambda(\sigma\rightarrow\sigma^*) < \lambda(n\rightarrow\sigma^*) \approx \lambda(\pi\rightarrow\pi^*) < \lambda(n\rightarrow\pi^*)$$

1.2. Закон Бугера-Ламберта-Бера

Поглинанням світла (електромагнітного випромінювання) називається явище зменшення енергії світлової хвилі при її поширенні в речовині, що відбувається внаслідок перетворення енергії хвилі у внутрішню енергію речовини або в енергію вторинного випромінювання, що має іншу спектральну складову й інші напрямки поширення.

Поглинання монохроматичного електромагнітного випромінювання кількісно описується об'єднаним законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg I_0/I = \varepsilon \times c \times l$$

D - оптична густина;
I_0 - інтенсивність падаючого світла;
I - інтенсивність минулого світла;
c - молярна концентрація речовини, моль/л;
l - довжина шляху світла, див;
ε – молярний коефіцієнт екстинкції (поглинання), л/моль×см.

За законом Бугера-Ламберта-Бера інтенсивність монохроматичного випромінювання зменшується експоненціально при проходженні через поглинаюче середовище. Дане співвідношення виражає залежність оптичної густини від концентрації поглинаючої речовини (рис. 1.2).

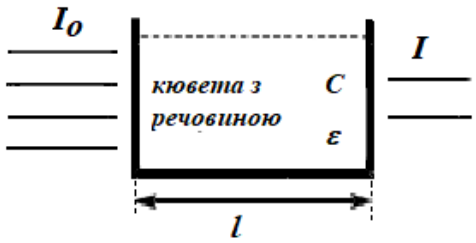


Рис. 1.2. Поглинання електромагнітного випромінювання розчином речовини.

Відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера спостерігаються при використанні немонохроматичного світла, нерівномірному заповненні кювети або неоднорідному розподілі поглинаючої речовини; пропорційність оптичної густини й концентрації може порушуватися у відносно концентрованих розчинах і при дуже великій інтенсивності падаючого світла (наприклад, для лазерного випромінювання). В ідеальному випадку коефіцієнт екстинкції ε залежить тільки від λ і не залежить від величин c і l. У концентрованих розчинах речовин коефіцієнт екстинкції може змінюватися внаслідок сильних міжмолекулярних взаємодій.

Приклад 1. Після трьох послідовних розведень отримано розчин, що містить $3{,}061 \cdot 10^{-4}$ г циклопентадієну в 9,3721 г гексану (густина гексану 0,6603); оптична густина розчину в кюветі з довжиною оптичного шляху 1 см при $\lambda_{макс}$ 240 нм становить 1,1. Обчисліть мольний коефіцієнт поглинання.

Рішення. Визначимо концентрацію розчину (c) у моль/л, нехтуючи різницею в густині речовини й розчинника і з огляду на те, що молекулярна маса циклопентадієну C_5H_6 дорівнює 66,10:

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

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

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

Остаточна обробка спектру приводить до залежності мольного коефіцієнта поглинання від довжини хвилі (або частоти). Зараз все частіше користуються шкалою частот (точніше, хвильових чисел), виражених у $см^{-1}$, тому що в цьому випадку енергія лінійно змінюється по осі абсцис. У зв'язку з тим, що значення ε можуть коливатися в дуже широких межах (від десятків до сотень тисяч), криву УФ-спектра часто представляють у вигляді залежності $\lg\varepsilon$ від λ (або від ν'). Спектр у більшості випадків є кривою з одним пологим максимумом (рис. 1.3).

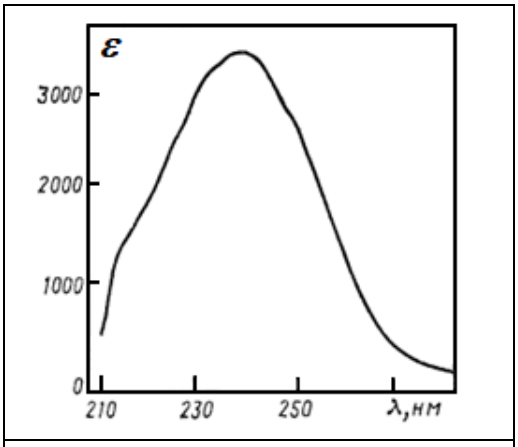


Рис. 1.3. УФ-спектр циклопентадієну.

Більша ширина смуги поглинання обумовлена тим, що крім основних рівнів електронних переходів існують підрівні, пов'язані з коливаннями молекули. Численність таких підрівнів звичайно призводить до того, що відповідні їм окремі максимуми зливаються в один, який має пологу форму. В окремих випадках, наприклад для ароматичних сполук, за рахунок коливальних підрівнів максимум поглинання є набором вузьких смуг по обидві сторони від основної (див. рис. 1.4). У таких випадках прийнято говорити, що максимум має тонку структуру.

Звичайно УФ-спектр характеризують довжиною хвилі, при якій спостерігається максимум поглинання, і мольним коефіцієнтом поглинання в цьому максимумі. Наприклад, спектр циклопентадієну (див. рис. 1.3) досить точно може бути переданий записом: $\lambda_{макс}$ (у гексані) 240 нм (ε = 3400). УФ-спектр речовини може мати декілька максимумів поглинання, кожний з яких відповідає різним типам електронних переходів. У цьому випадку при цифровому записі спектра перераховуються довжини хвиль максимумів поглинання й у дужках приводяться значення ε, що відповідають даному максимуму. Якщо спектр має відносно складний контур (наприклад, тонка структура якого-небудь із максимумів), доцільно наводити безпосередньо рисунок спектра, тому що часто його специфічні особливості характеристичні й дозволяють робити певні висновки.

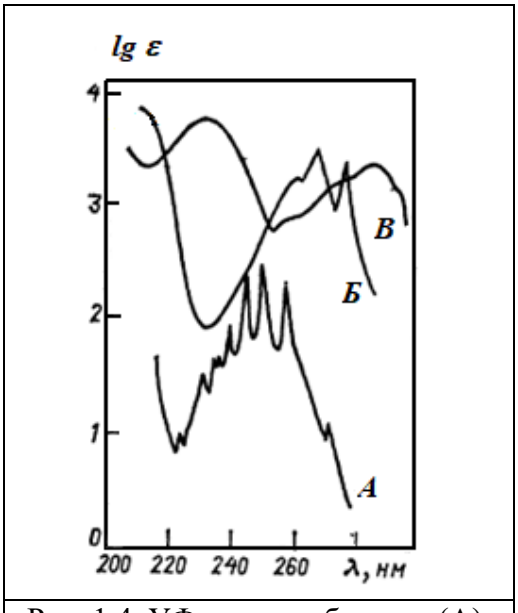


Рис. 1.4. УФ-спектри бензену (А), фенолу (Б), аніліну(В).

Мольний коефіцієнт поглинання для кожної речовини, яка поглинає в УФ-області при даній довжині хвилі в одному розчиннику, має строго постійне значення, що визначає оптичну густину розчину при заданій концентрації. Точність вимірювання оптичної густини досить висока - похибка вимірювання становить, залежно від конструкції приладу, ±0,2 - 1 % від обумовленої величини. Отже, вимірюючи оптичну густину розчину при відомому ε, можна з високою точністю визначати концентрацію речовини. Вимірювання не обов'язково проводити при довжині хвилі, що відповідає максимуму поглинання. Таким чином, УФ-спектроскопія

дозволяє легко й з високим ступенем точності здійснювати кількісний аналіз розчинів і, у тому числі, спостерігати зміну концентрації речовини в часі. Останнє знаходить широке застосування при дослідженні кінетики хімічних реакцій.

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

Рішення. Концентрація розчину визначається як

$$C = D/\varepsilon l = 0{,}83/(3400\times1) = 2{,}442 \times 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Як розчинники в УФ-спектроскопії використовуються алкани (гексан, гептан), етанол, вода, рідше - діоксан. Концентрації досліджуваних розчинів (за звичай 10^{-4} - 10^{-6} моль/л) підбираються так, щоб їхня оптична густина перебувала в межах 0,3-0,7, що забезпечує максимальну точність вимірювання. Для одержання настільки малих концентрацій з високою точністю використовується метод послідовних розведень зі зважуванням розчинів і розчинника, що дає значно меншу похибку, ніж розведення за об'ємом. Необхідно особливо ретельно очищувати розчинники, тому що домішка, наприклад, ароматичних сполук у кількості 10^{-5} моль/л робить алкани непридатними для роботи. Методи очищення розчинників добре відпрацьовані. Найбільше просто (перегонкою) очищається вода - найдоступніший розчинник. Заміна розчинника в окремих випадках може викликати деякі зміни як у положенні смуг (на 2-10 нм), так і в їхніх інтенсивностях (на 10-20%). Як правило, така заміна впливає на спектри полярних речовин і практично не позначається на УФ-спектрах неполярних сполук. Найбільш сильні зміни в спектрах обумовлені хімічною взаємодією речовини з розчинником (зокрема, утворенням водневого зв'язку), а також зміною ступеня дисоціації або співвідношення таутомерних форм речовини. В усіх таких випадках варто перевірити, чи виконується для даного розчину закон Бугера-Ламберта-Бера.

Таким чином, УФ-спектроскопія дозволяє визначити в досліджуваних сполуках угруповання-хромофори й дає прекрасну можливість для кількісного аналізу речовин, що містять такі угруповання. Цей метод знаходить широке застосування не тільки в лабораторній практиці, але й у хімічній і харчовій промисловості, наприклад для визначення стиролу в його сумішах з дивінілбензеном, визначення каротиноїдів, бензопірену тощо.

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

1.3. Основні визначення, що використовуються в електронній спектроскопії

Смуга поглинання - область спектра, у якій є детектований (зафіксований) сигнал з одним або декількома максимумами.

Електронний перехід - перехід електрона з однієї молекулярної орбіталі на іншу.

Тонка коливальна структура (тонка структура) - складний контур смуги поглинання, що виникає за рахунок переходу на різні коливальні рівні того самого електронного стану.

Ізобестична точка - довжина хвилі, при якій дві сполуки, що здатні перетворюватися одна на іншу, мають однаковий коефіцієнт екстинції.

Хромофор - структурна група в органічній сполуці, що спричиняється вибіркове поглинання світла в електронному спектрі. Звичайно це групи, для яких характерні переходи $\pi \rightarrow \pi^*$ і $n \rightarrow \pi^*$: C=C, C≡C, C=O, N=N, N=O, NO_2, ароматичні системи тощо.

Ауксохром - насичена група в органічній сполуці, приєднання якого до хромофора змінює положення й інтенсивність смуги поглинання останнього в спектрі. Звичайно це групи: -Alk, $-NR_2$, -OR, -Hal.

Батохромний (червоний) зсув - зсув смуги поглинання в довгохвильову область спектра (в область більших значень λ) (рис. 1.5).

Гіпсохромний (синій) зсув - зрушення смуги поглинання в короткохвильову область спектра (в область менших значень λ) (рис. 1.5).

Гіперхромний ефект - збільшення інтенсивності поглинання (рис. 1.5).

Гіпохромний ефект - зменшення інтенсивності поглинання (рис. 1.5).

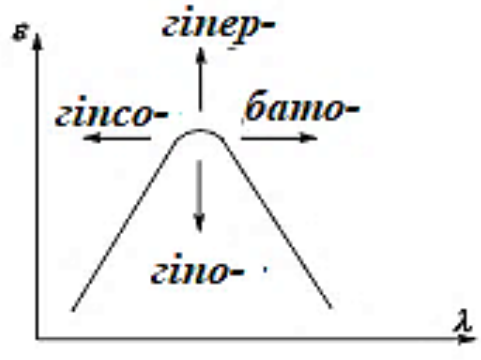


Рис. 1.5. Різні види зсуву смуги поглинання й зміни її інтенсивності в електронному спектрі.

1.4. Характеристика електронних переходів у молекулах органічних сполук

Енергія електромагнітного випромінювання з довжинами хвиль 800 - 200 нм приблизно дорівнює 150 - 600 кДж, відповідно, що близька до енергії хімічних зв'язків. Поглинання УФ і видимого світла супроводжується збудженням електронів (електронними переходами). При поглинанні УФ і видимого світла змінюються як електронна, так і коливальна та обертальна енергії молекули, тому такий перехід варто називати електронно-коливально-обертальним або вібронним. Кожний електронний перехід характеризується енергією й імовірністю переходу. Остання визначає інтенсивність поглинання. В основу інтерпретації електронних спектрів покладена теорія молекулярних орбіталей (МО), відповідно до якої при поглинанні УФ і видимого світла здійснюється перехід молекули з основного в збуджений стан з переходом валентного електрона із зайнятої на вільну МО.

Класифікація молекулярних орбіталей. Розрізняють зв'язуючі, розрихляючі (антизв'язуючі) і незв'язуючі МО. Якщо при видаленні електрона з даної МО енергія молекули підвищується, тобто система стає менш міцною, то орбіталь називається зв'язуючою, якщо енергія знижується – розрихляючою, а якщо практично не міняється – незв'язуючою. Таким чином, енергії МО збільшуються в наступному порядку: зв'язуючі, незв'язуючі й розрихляючі (див. рис. 1.1). Зв'язуючі МО утворюються при перекриванні різних атомних орбіталей (АО) у фазі (однакові знаки хвильових функцій), а що розрихляючі - у протифазі (різні знаки хвильових функцій). На рис. 1.6 показані різні способи перекривання АО s- і p-типу, а також гібридних АО в узагальненій формі (sp^n). При утворенні зв'язуючих МО електронна густина (імовірність знаходження електрона) в області простору між атомними ядрами зростає, тоді як при утворенні розрихляючих МО в даній області простору утворюється вузлова поверхня, де ймовірність знаходження електрона дорівнює нулю.

За симетрією МО підрозділяють на σ- і π-орбіталі. σ-Орбіталі мають циліндричну симетрію й не мають вузлових поверхонь, що проходять через атомні ядра. π-Орбіталі антисиметричні щодо площини, яка проходить через ядра атомів й мають одну вузлову поверхню.

Слід зазначити, що s-орбіталі й гібридні АО можуть утворювати тільки σ-орбіталі. p-орбіталі утворюють також і орбіталі π-типу.

В електронних переходах беруть участь валентні МО. Серед останніх найбільш важливе значення мають граничні орбіталі: вища зайнята (ВЗМО) і нижча вільна молекулярні орбіталі (НВМО).

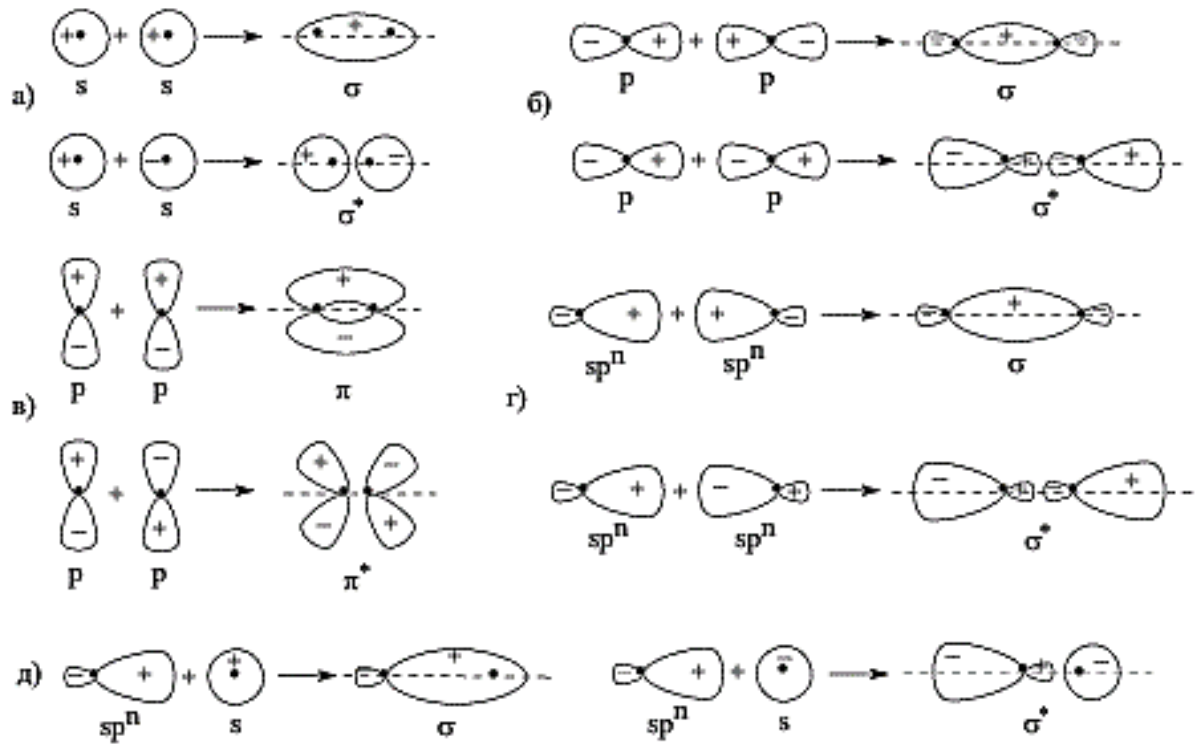


Рис. 1.6. Типи перекривання s, p і sp^n-гібридних АО і зв'язуючі та розрихляючі МО, що при цьому утворюються. Приклади: а) H_2, б) F_2, в) π-зв'язок в алкенах, алкінах, г) одинарний С-С зв'язок, д) С-Н зв'язок. Позначення: σ, π - зв'язуючі, σ*, π* - що розрихляючі орбіталі; + і - - знаки хвильової функції, • - атомні ядра.

1.5. Класифікація електронних переходів.

В основу сучасної класифікації електронних переходів покладений тип орбіталей, що приймають участь у переході. Переходи позначають за допомогою орбіталей вихідного й кінцевого станів електронів: σ→σ*, n→σ*, π→π* і n→π* (рис. 1.1).

Електронні переходи σ>σ* мають найбільшу енергію й характерні для всіх класів органічних сполук. Однак як єдиний тип електронного переходу зустрічаються тільки в насичених вуглеводнях (алканах і циклоалканах). Наприклад, метан і етан мають суцільний спектр поглинання з максимумами при 93 і 85 нм відповідно.

Для всіх органічних сполук, за винятком циклопропану ($\lambda_{макс.}$ 190 нм) і його похідних, σ→σ* переходи перебувають в області вакуумного УФ. Вони мають середню інтенсивність (lgε ~ 2 - 3). Внаслідок технічних труднощів реєстрації електронних спектрів в області вакуумного УФ σ→σ* переходи для аналізу не використовуються й мають найменшу характеристичність у порівнянні з іншими видами електронних переходів.

Електронні переходи n→σ* мають меншу енергію, ніж σ→σ* переходи. Більшість n→σ* переходів попадають у далеку УФ область.

Довжини хвиль максимумів смуг поглинання n→σ* переходів перебувають у діапазоні 150–250 нм із інтенсивністю поглинання, що характеризується величиною $\lg\varepsilon \sim 2 - 4$. Як правило, смуги n→σ* переходів досить широкі й розмиті. Переходи n→σ* характерні для органічних молекул, що містять гетероатоми з вільною електронною парою, наприклад, спиртів, тіолів, галогеналканів, простих ефірів, амінів, альдегідів, кетонів, складних ефірів тощо. У табл. 1.1 наведений ряд прикладів сполук, у яких спостерігаються n→σ* переходи.

Таблиця 1.1.

Характеристики n→σ* електронних переходів у різних сполуках.

Сполука	$\lambda_{макс.}$, нм	ε, л/моль× см	Розчинник
Вода	167	1480	–
Метанол	177	200	гексан
Етанол	182	320	–
Диметиловий етер	184	2500	газова фаза
Диетиловий етер	188 176	1990 4010	гексан
Тетрагідрофуран	190 172	~600 ~3000	гексан
Триметиламін	199 227	3950 900	гексан
Диетиламін	193	2500	гексан
Триетиламін	199	4000	гексан
Хлорметан	173	~200	гексан
Бромметан	204	264	гексан
Йодметан	257	378	гексан
н-C_3H_7Br	208	300	гексан
Формальдегід	175	18200	ізопентан
Ацетальдегід	181	10000	гексан
Ацетон	190	1050	циклогексан
Тіодипропілкетон	215	5100	гексан
Тіокамфора	214	4200	гексан
$CH_3CS–OC_2H_5$	241	2400	гексан
$[(CH_3)_2N]_2CS$	242	10000	гексан
$HSCH_3$	235 195	1800 180	газова фаза
C_2H_5 –S–C_2H_5	194 225	4500 1800	газова фаза
C_2H_5–S–S–C_2H_5	194 250	5500 380	гексан

Електронні переходи π→π* можна спостерігати в спектрах всіх ненасичених органічних сполук: алкенів, алкінів, дієнів, аренів, альдегідів, кетонів, фенолів, азо- і нітропохідних, тощо. Переходи даного типу мають високу інтенсивність (lgε ~ 3 - 4). Приклади простих хромофорів, у яких поглинання відбувається за рахунок π→π* електронних переходів, наведені в табл. 1.2, а характеристики поглинання представників різних класів органічних сполук - у табл. 1.3.

Таблиця 1.2.

Характеристики π→π* електронних переходів у простих хромофорах

Хромофор	$\lambda_{макс.}$, нм	lgε
C=C	173 – 195	3.9 – 4.1
C≡C	173 – 190	3.3 – 3.6
C=O	155 – 187	3.0 – 4.4
C=N	~190	2.0 – 3.0
C≡N	100 – 180	–
N=O	200	~3.7

Таблиця 1.3.

Характеристики π→π* електронних переходів у різних сполуках.

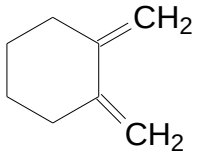
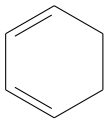
Сполука	$\lambda_{макс.}$, нм	ε, л/моль× см	Розчинник
Етилен	162	10000	гептан
Пропілен	173	11000	гексан
Цис-бутен-2	175	11000	гексан
Транс-бутен-2	177	10000	гексан
Гексен-1	180	12500	гептан
Гексен-2	183	12500	гептан
Октен-3	184	10000	гептан
Циклогексен	182	7500	гексан
2-метилпентен-2	192	10000	гептан
2,3-диметилбутен-2	196	10500	гептан
1,2-диметилциклогексен	194	9000	циклогексан
Етин	173	9000	гексан
Пропін	187	10000	гексан
Метаналь	175	11500	гексан
Ацетон	190	1000	гексан
Ацетонітрил	129	–	гексан
Нітрометан	210	5000	гексан

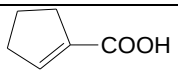
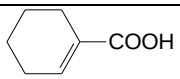
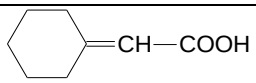
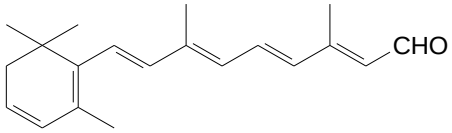
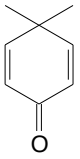
Істотно більше значення для електронної спектроскопії мають π→π* електронні переходи в молекулах із кон'югованими кратними зв'язками, які можуть попадати навіть у видиму й ближню інфрачервону області.

Переходи π→π* у кон'югованих системах іноді мають тонку коливальну структуру (неполярний розчинник або газова фаза). Слід зазначити, що в кон'югованих системах смуги поглинання мають набагато більшу інтенсивність (К-смуги, $\lg\varepsilon > 4$), чим у незв'язаних, причому коефіцієнт екстинкції зростає зі збільшенням ланцюга кон'югації (табл. 1.4).

Таблиця 1.4.

Характеристики π→π* електронних переходів у сполуках, що містять сполучені хромофори

Сполука	$\lambda_{макс.}$, нм	ε, л/моль× см	Розчинник
Дієни			
$CH_2=CH–CH=CH_2$	218	23000	циклогексан
$CH_3CH=CH–CH=CH_2$	223	25000	етанол
$(CH_3)_2C=CH–CH=C(CH_3)_2$	242	26000	етанол
	220	10000	ізооктан
	259	10000	етанол
$CH_3(CH=CH)_2CH_3$	227	24000	циклогексан
Полієни			
$CH_3(CH=CH)_3CH_3$	263	45000	гексан
$CH_3(CH=CH)_5CH_3$	326	12500	гексан
Еналі			
$H_2C=CH–CHO$	203	12000	циклогексан
$CH_3CH=CH–CHO$	213	17300	циклогексан
$H_2C=C(CH3)–CHO$	214	11700	ізооктан
$(CH_3)_2C=C(CH_3)–CHO$	240	13500	циклогексан
Енони			
$H_2C=CH–COCH_3$	203	9600	гексан
$H_3C–OC–HC=HCCH_3$	*цис*-221	8700	гексан
	транс-214	12300	
$(CH_3)_2C=CHCO–CH_3$	231	11520	гексан

Продовження таблиці 1.4			
Ненасичені кислоти і їхні похідні			
$H_2C=CH–COOH$	200	10000	етанол
$(CH_3)_2C=CH–COOH$	216	12000	етанол
	222	9500	етанол
	217	10000	етанол
	219	16100	етанол
транс-$CH_3CH=C(CH_3)–CONH_2$	214	12100	етанол
$CH_3CH=C(CH_3)–CN$	208	10000	етанол
$CH_3C(NH_2)=CH–COOC_2H_5$	268	16200	циклогексан
$(C_2H_5O)_2C=CH–COOC_2H_5$	234	14500	циклогексан
Полієнові альдегіди			
$CH_3(CH=CH)_2CHO$	260	25000	гексан
$CH_3(CH=CH)_4CHO$	353	41000	етанол
$CH_3(CH=CH)_7CHO$	415	63000	диоксан
	314	11100	етанол
	401	41500	
Крос-кон’юговані дієнони			
$CH_3CH=HC–OC–CH=CH_2$	228	9300	етанол
	236	9300	
$(CH_3HC=HC)_2CO$	245	15900	етанол
	251	15900	
	234	12720	етанол
Поліїни			
$CH_3–(C\equiv C)_3–CH_3$	207	135000	етанол
$CH_3–(C\equiv C)_4–CH_3$	234	281000	етанол
$CH_3–(C\equiv C)_6–CH_3$	284	445000	етанол
трет-$C_4H_9–(C\equiv C)_3–C_4H_9$-*трет*	213	140000	метанол
трет-$C_4H_9–(C\equiv C)_6–C_4H_9$-*трет*	289	500000	метанол
трет-$C_4H_9–(C\equiv C)_{10}–C_4H_9$-*трет*	363	850000	гексан
Ацетиленові альдегіди			
$HC\equiv C–CHO$	212	46500	ізооктан
$CH_3–C\equiv C–CHO$	225	2800	гексан

C_4H_9–C≡C–CHO	227	3200	гексан

До типових хромофорів, для яких характерні π→π* переходи, відносяться ароматичні системи. Для них спостерігається три смуги, що відповідають π→π* переходам: дві високої інтенсивності і одна (довгохвильова) середньої. Наприклад, у спектрі бензену спостерігаються смуги з $\lambda_{макс.:}$ 180 нм (Е-смуга; ε = 60000 л/моль×см), 204 нм (ε = 7400 л/моль×см) (К-смуга; тонка структура) і 254 нм (ε 204 л/моль×см) (В-смуга; тонка структура). Параметри електронних спектрів похідних бензену й гетероароматичних сполук наведені в табл. 1.5.

Таблиця 1.5.

Характеристики π→π* електронних переходів в ароматичних та гетероароматичних сполуках

Сполука	$\lambda_{макс.}$, нм	ε, л/моль×см	Розчинник
Бензен	180	60000	гексан
	204	7400	
	254	204	
Толуен	206	7000	вода
	261	225	
о-Ксилол	210	8500	метанол-вода
	263	300	
м-Ксилол	212	7200	метанол-вода
	265	300	
п-Ксилол	216	7500	гексан
	269	750	
трет-Бутилбензен	208	7800	етанол
	257	170	
1,2,3-Триметилбензен	214	9000	ізооктан
	265	165	
1,3,5-Триметилбензен	215	7500	етанол
	265	220	
1,2,4,5-тетраметилбензен	214 269	9800 620	етанол
Пентаметилбензен	270	270	гептан
Гексаметилбензен	215 278	12000 260	($н$-C_3H_7)$_2$O
Фенол	211 270	6200 1450	вода
Фенолят йон	235 287	9400 2600	вода
п-Хлорфенол	225 280	9000 1600	0.1 М HCl

Продовження табл. 1.5

Анізол	217 269	6400 1500	вода
Тіофенол	236 269	10000 700	гексан
Фенілетилсульфід	205 255 278	12500 8600 1000	етанол
Фторбензен	204 254	6200 900	етанол
Хлорбензен	210 257	7500 170	етанол
Бромбензен	210 257	7500 170	етанол
Йодбензен	226 256	13000 800	етанол
Анілін	230 280	8600 1430	вода
Аніліній катіон	203 254	7500 160	вода
N,N-Диметиланілін	251 299	14000 2100	етанол
n-Хлоранілін	239 290	11700 1500	0.1 M NaOH
Ацетанілід	242 280	14400 500	етанол
Стирол	248 282	14000 760	етанол
Фенілацетилен	236 278	12500 650	гексан
Ацетофенон	243 279	13000 1200	етанол
Бензальдегід	242 280	14000 1400	гексан
Нітробензен	269	7800	гептан
Дифеніл	246	20000	гексан
Бензофенон	254	18000	етанол
PhCO–COPh	259	20000	етанол

Електронні переходи n→π* спостерігаються в спектрах сполук, у структурі яких гетероатом з неподіленою електронною парою з'єднаний

кратним π-зв'язком (за звичай подвійний) із сусіднім атомом. Типові ізольовані (незв'язані) хромофори, для яких характерні n→π* переходи, наведені в табл. 1.6.

Таблиця 1.6.

Характеристики n→π* переходів в простих хромофорах.

Хромофор	$\lambda_{макс.}$, нм	ε, л/моль×см
C=O	205–280	10–20
C=N	230–250	~100
N=N	~350	10–20
N=O	~665	~20
NO_2	270–280	~20
O-N=O	~370	~80

Переходи n→π* мають найменшу енергію із всіх видів електронних переходів (див. рис. 1.1). Вони є мало інтенсивними $\lg\varepsilon < 2$. Смуги поглинання n→π* переходів звичайно перебувають в області, не закритій смугами інших переходів ($\lambda_{макс.} > 250$ нм, це самі довгохвильові переходи), що дозволяє їх спостерігати, незважаючи на малу інтенсивність. Як правило, n→π* смуги не мають тонкої коливальної структури. Ауксохроми з неподіленою електронною парою викликають гіпсохромне зрушення смуг n→π* поглинання; алкільні замісники - батохромний. Розпізнати смугу n→π* переходу можна за гіпсохромним зсувом при зміні неполярного розчинника на полярний або по зникненню смуги поглинання при реєстрації спектра в кислому середовищі, у якому відбувається протонування вільної електронної пари гетероатома. Переходи n→π* типу, поряд з π→π* переходами в кон'югованих системах, становлять найбільшу частину всіх практично значимих переходів в електронній спектроскопії. У табл. 1.7 представлені приклади органічних сполук різних класів, для яких характерний n→π* перехід.

Таблиця 1.7.

Характеристики n→π* електронних переходів в різних органічних сполуках

Сполука	$\lambda_{макс.}$, нм	ε, л/моль×см	Розчинник
C=O в альдегідах і кетонах			
Метаналь	305	5	Ізопентан
Етаналь	290	17	гексан
Пропаналь	290	18	гексан
Бутаналь	290	18	гексан
Ацетон	275	14	циклогексан
Бутанон	278	17	ізооктан

Продовження табл. 1.7.			
Пентанон-2	278	15	гексан
4-Метилпентанон-2	283	20	ізооктан
Ацетофенон	315	55	етанол
Бензальдегід	328	55	гексан
Бензофенон	333	160	етанол
PhCO–COPh	370	80	етанол
C=O в карбонових кислотах та їх похідних			
Мурашина кислота	205	45	–
Оцтова кислота	204	45	–
Масляна кислота	205	69	–
Формамід	205	30	–
Ацетамід	205	160	метанол
Метилметаноат	215	71	ізооктан
Метилаетаноат	210	57	ізооктан
Етилетаноат	211	58	ізооктан
Пропіолактон	207	54	ізооктан
Бутиролактон	214	25	ізооктан
Оцтовий ангідрид	217	56	–
Ацетилхлорид	220	100	гексан
C=S			
Гептан-4-тіон	503	9	гексан
Циклогексантіон	504	10	гексан
Тіокамфора	493	12	гексан
Тіобензофенон	620	70	диетиловий етер
$(CF_3)_2CS$	580	13	гексан
$(CH_3S)_2CS$	429	28	гексан
$CH_3CS–OC_2H_5$	377	19	гексан
$(CH_3CS–N(CH_3)_2$	365	41	гексан
$(C_2H_5O)_2CS$	303	12	гексан
C=N			
$C_2H_5CH=NC_4H_9$	238	200	ізооктан
$(CH_3)_3C–CH=NC_4H_9$	244	87	гексан
$(CH_3)_3C–CH=NCHCH_3C_2H_5$	243	85	гексан
$(CH_3)_3C–CH=NC(CH_3)_3$	250	79	гексан
Нітрозосполуки			
1-Нітрозобутан	665	20	диетиловий етер
Нітрозотрифторметан	695	22	циклогексан
Нітрозобензен	756	165	гептан

Продовження табл. 1.7.			
Нітросполуки			
$CH_3–NO_2$	270	15	0.01 н. HCl
$C_2H_5–NO_2$	275	12	гексан
н-$C_7H_{15}–NO_2$	274	30	етанол
$(CH_3)_2CH–NO_2$	280	22	гексан
$(CH_3)_3C–NO_2$	278	25	етанол
$Cl_3C–NO_2$	276	62	етанол
Діазосполуки			
Діазометан	420 452	10 6	гексан
Діазоетан	470 490	10 6	гексан
Азиди			
Етилазид	285	30	етанол
Бутилазид	216 287	446 24	етанол
Циклогексилазид	217 288	400 25	етанол
трет-бутилазид	216 288	400 25	етанол
$C_2H_5SCH_2N_3$	284	28	метанол
$C_2H_5OCH_2N_3$	276	33	метанол
$(CH_3)_2NCH_2N_3$	264	33	метанол
C=O в енонових структурах			
$H_2C=CH–CHO$	345	20	циклогексан
транс-$CH_3CH=CH–CHO$	327	23	циклогексан
$H_2C=C(CH_3)–CHO$	343	28	ізооктан
$H_2C=CH–COCH_3$	331	25	гексан
$H_3C–OC–HC=HCCH_3$	*цис*- 312 *транс*- 325	41 39	гексан
$(CH_3)_2C=CH–CO–CH_3$	328	47	гексан

У некон’югованих системах переходи π→π* близькі за енергією з n→π* переходами, тому вони також, в основному, реєструються у вакуумній УФ області (табл. 1.2, 1.3).

Відрізнити n→π* та π→π* переходи можна за напрямком зміщення максимуму поглинання (***правило Мак-Конеллі***) при переході від неполярних розчинників (наприклад, гептан, чотирихлористий вуглець) до полярних (спирт, вода). Для n→π* переходу в цьому випадку

спостерігається «синій» або гіпсохромний зсув (в сторону коротких хвиль), а для π→π* переходу частіше «червоний» або батохромний (довгохвильовий) зсув. Ефект розчинника для n→π* переходу можна спостерігати на прикладі ацетону (табл. 1.8).

Таблиця 1.8.

Ефект розчинника для n→π* переходу в ацетоні.

Розчинник	C_6H_{14}	$CHCl_3$	CH_3OH	H_2O
λ_{max}, нм	279	277	270	264.5

Надійним критерієм віднесення смуги до n→π* переходу за участю незв'язуючих електронів є її зникнення в кислих середовищах (табл. 1.9).

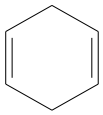
Таблиця 1.9.

Порівняльна характеристика електронних переходів

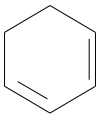
Тип переходу	Опис			
	структура смуг	вплив полярності розчинника	кисле середовище	положення смуги в спектрі, $\lambda_{макс}$
σ→σ*				дальня УФ-область, від 100 до 200 нм, ε 200-300
π→π*	помітна в більшості розчинників; набір коливальних смуг для C=C зв'язку	переходи зсуваються в батохромну область (червону)	не впливає	середня і ближня УФ область, від 130 до 300 нм (залежно від C=C зв'язку) $\varepsilon_{макс}$ 10000
n→π*	чітка в неполярних розчинниках; розмазана в полярних; набір коливних смуг C=O зв'язку	Переходи зсуваються в гіпсохромну (синю) область	зникає	ближня УФ-область чи видима; від 250 до 500 нм, ε_{max} 10-400 (низька)
n→σ*				середня УФ-область, від 190 до 250 нм,

1.6. Основні типи хромофорів

Відсутність в УФ-спектрі досліджуваної речовини максимуму поглинання в області 200-800 нм є надійним доказом того, що в цій речовині не містяться кон'юговані дієнові або полієнові системи, ароматичне ядро чи карбонільна група. Ця ознака часто виявляється корисною при встановленні структури сполуки, наприклад, дозволяє легко розрізнити ізомери з кон'югованими й ізольованими подвійними зв'язками, як у випадку пари, що наводиться нижче:



відсутність максимуму поглинання вище 200 нм



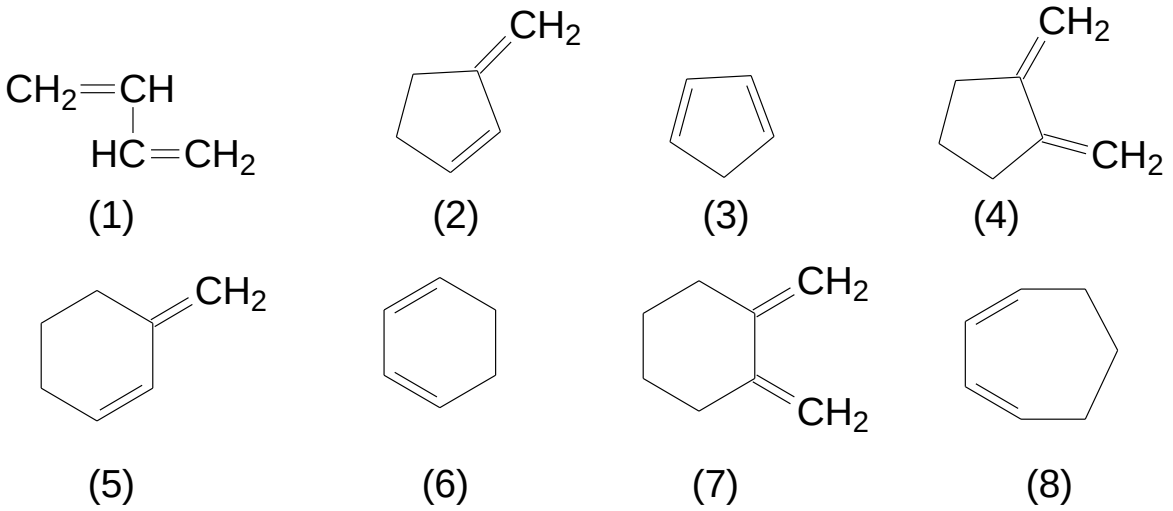
$\lambda_{макс}$ 258 нм (ε 7200)

Дієнові системи. Для УФ-спектрів кон'югованих дієнів характерний максимум дозволеного переходу π→π* в області 215 - 270 нм, причому його положення й інтенсивність поглинання визначаються будовою дієна й практично не залежать від природи розчинника. Максимум звичайно має форму пологої кривої. Найбільше впливає на УФ-спектр дієна конформація дієнової системи. Параметри УФ-спектрів основних типів дієнових хромофорів представлені в табл. 1.10. Ациклічні дієни існують практично повністю в трансоїдній конформації, тому що в ній кон'югація проявляється більшою мірою, що робить її енергетично більше вигідною. У циклічних сполуках конформація дієнової системи може бути закріплена.

Таблиця 1.10.

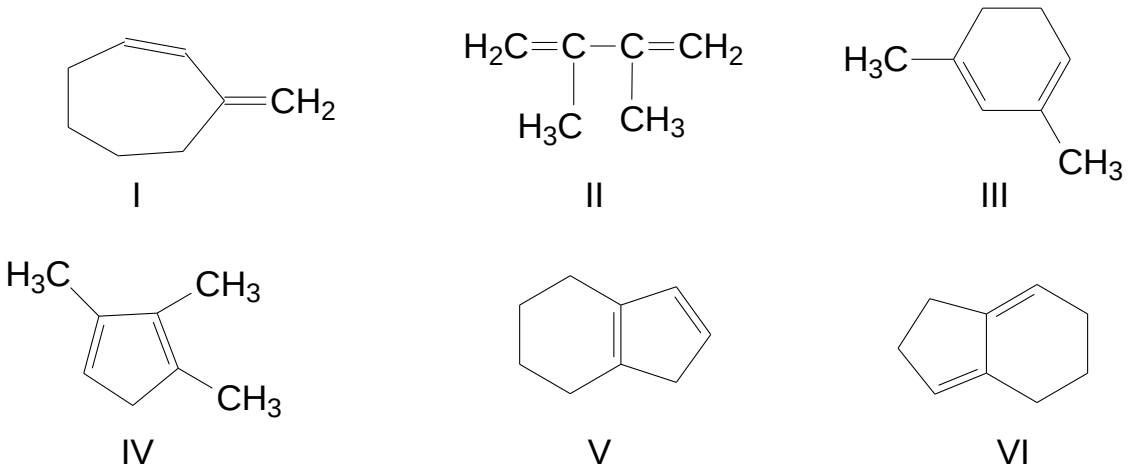
УФ-спектри основних дієнових систем (хромофорів) у гексані або гептані

Хромофор	Конформація *	$\lambda_{макс}$, нм	ε
транс-Бутадієн-1,3 (1)	Т	217	21000
3-Метиленциклопентен-1 (2)	ЗТ	234	14 000
Циклопентадієн-1,3 (3)	ЗЦЦ	240	34 00
1,2-Диметиленциклопентан (4)	ЗЦЕ	243	12 000
3-Метиленциклогексен-1 (5)	ЗТ	231	19 800
Циклогексадієн-1,3 (6)	ЗЦЦ	258	7 200
1,2-Диметиленциклогексан (7)	ЗЦЕ	243	12 000
Циклогептадієн-1,3 (8)	ЗЦЦ	248	76 000
*Т-трансоїдная; ЗТ - закріплена трансоїдна; ЗЦЦ - закріплена цисоїдна внутрішньоциклічна; ЗЦЕ - закріплена цисоїдна екзоциклічна.			



При переході від дієна з двома внутрішньоциклічними подвійними зв'язками до ізомерного дієну із закріпленою трансоїдною системою подвійних зв'язків спостерігається гіпсохромний зсув максимуму поглинання на 15-20 нм і збільшення мольного коефіцієнта поглинання не менш ніж на 10000-12000. У найпростіших випадках для ізомерного дієну з іншою конфігурацією системи подвійних зв'язків УФ-спектр може бути обчислений з використанням виправлень для $\lambda_{макс}$:±18 і для ε ±12 000.

Нижче наведені структури дієнів до прикладів 3-8:



Приклад 3. Розрахуйте передбачувані параметри УФ-спектра для 3-метиленциклогептена-1 (дієн I).

Рішення. У табл. 1.10 знаходимо дані для ізомерного 1-метилциклогептадієна-1,3: $\lambda_{макс}$ 257 нм (ε = 7600). Для дієну (I) = 257-18 = 239 + 2 нм; ε = 7600 + 12 000 = 20 000 ± 1000.

Певний вплив на положення максимуму поглинання в УФ-спектрі кон'югованих дієнів роблять алкільні замісники, що перебувають при системі подвійних зв'язків, що легко пояснюється ефектом суперкон'югації. Характер цього впливу визначається ***правилом Вудворда***: *введення*

додаткової алкільної групи поза системою подвійних зв'язків практично не відбивається на положенні максимуму поглинання; наявність додаткової алкільної групи в положенні 1 (або 4) дієнової системи викликає батохромний зсув максимуму поглинання на 7-10 нм, а в положенні 2 (3) - на 3-4 нм (див. табл. 1.11). На цій підставі положення максимуму поглинання для багатьох кон'югованих дієнів може бути розраховане з достатнім ступенем точності (до ±5 нм). Такий розрахунок робиться наступним чином: у табл. 1.1 обирають УФ-спектр незаміщеного дієну даного типу (основного хромофору) і на кожний алкільний замісник у положенні 1 (4) додають по 8 нм, а на кожний замісник у положенні 2(4) - по 4 нм. П'яти- і шестичленне кільце, що примикає до дієнової системи, розглядається як два алкільних замісники (із введенням тих же поправок). Нижче наводяться приклади таких обчислень.

Приклад 4. Обчисліть $\lambda_{макс}$ для дієну (II).

Рішення. Відповідний хромофор - бутадієн-1,3 [табл. 1.10, (1)]: $\lambda_{макс}$ 217 нм. Для дієну (II): $\lambda_{макс}$ = 217+ (4·2) = 225 нм (знайдено: 226 нм).

Приклад 5. обчисліть $\lambda_{макс}$ для дієну (III).

Рішення. Відповідний хромофор - циклогексадієн-1,3 [табл. 1.10, (6)]: $\lambda_{макс}$ 258 нм. Для дієну (III): $\lambda_{макс}$ = 258 + 8 + 4 = 270 нм (знайдено: 265 нм).

Приклад 6. Обчисліть $\lambda_{макс}$ для дієну (IV).

Рішення. Відповідний хромофор : [табл. 1.10, (3)]: $\lambda_{макс}$ 240 нм. Для дієну (IV): 240 + 8 +(2·4) = 256 нм (знайдено: 253 нм).

Приклад 7. Обчисліть $\lambda_{макс}$ для дієну (V).

Рішення. Відповідний хромофор - циклопентадієн-1,3 [табл. 1.10, (3)]: $\lambda_{макс}$ 240 нм. Для дієну (V): В = 240 + 8 + 4·4 = 253 нм (знайдено: 251 нм).

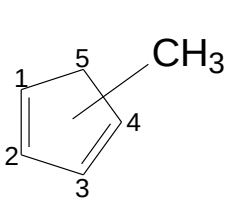
Приклад 8. Обчисліть $\lambda_{макс}$ для дієну (VI).

Рішення. Відповідний хромофор - 3-метиленциклопентен-1 [табл. 1.10 (2)]: $\lambda_{макс}$ 234 нм. Для дієну (VI): $\lambda_{макс}$ = 234 + 8 + 4 = 246 нм (знайдено: 245 нм).

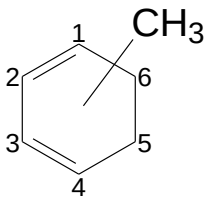
Таблиця 1.11.

Положення максимума поглинання ($\lambda_{макс}$, нм) в УФ спектрах метилзаміщених циклічних дієнів (А-В)

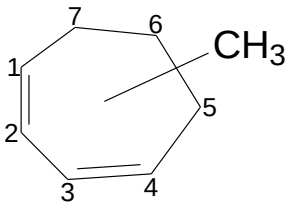
Положення замісника	А $\lambda_{макс}$ нм	В $\lambda_{макс}$ нм	С $\lambda_{макс}$ нм
5-	241	259	249
1-	249	265	257
2-	243	261	252



(A)



(B)

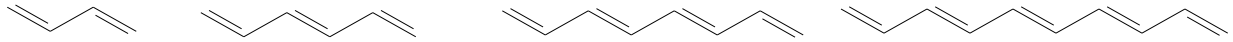


(C)

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

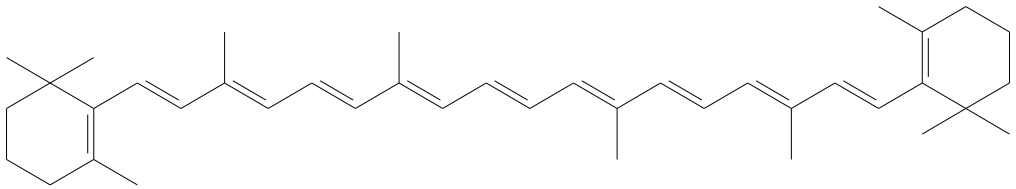
Інші замісники, у тому числі й утримуючі гетероатоми з неподіленими парами електронів, впливають на положення максимуму в УФ-спектрі дієна менше, ніж алкільні групи. Наприклад, у випадку бутадієну-1,3 батохромний зсув максимуму становить (у нм): 9 (CH_3), 5 (Cl), 6 (OCH_3), 0 (CH_3COO) і 1 [$N(CH_3)_2$] при наявності зазначеного замісника в положенні 1 дієнової системи. Таким чином, УФ-спектр дозволяє виявити в досліджуваній речовині дієнову систему й зробити певні висновки щодо її конфігурації й ступеня заміщеності, однак ці висновки є скоріше припущеннями, чим доказами. Кон'юговані подвійний і потрійний зв'язок утворюють хромофор, УФ-спектр якого близький до спектра відповідного дієну.

Полієнові системи. Збільшення довжини ланцюга кон'югації приводить до батохромного зсуву максимуму поглинання в УФ-спектрі й значного зростання мольного коефіцієнта поглинання. При послідовному подовженні ланцюга кон'югації $\lambda_{макс}$ зміщається приблизно на 50, 40, 30, 25 і далі на 20 нм для кожного додаткового подвійного зв'язку. Наприклад:



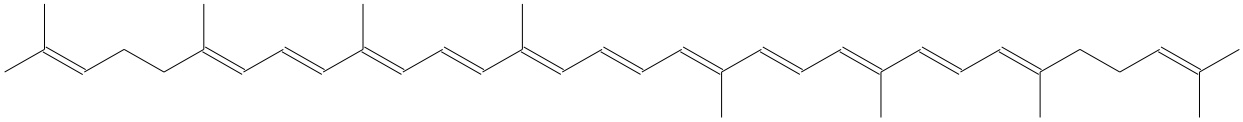
$\lambda_{макс}$ 217 нм (ε 21 000) $\lambda_{макс}$ 267 нм (ε 34 600) $\lambda_{макс}$ 307 нм (ε 58 000) $\lambda_{макс}$ 364 нм (ε 138 000)

При великому числі кон'югованих подвійних зв'язків максимум поглинання попадає у видиму область і речовина стає забарвленою як, наприклад, β-каротин (А), лікопін (Б) і їм подібні структури:



(A)

Жовтий $\lambda_{макс}$ 452 нм (ε 140 000) (11 кон'югованих зв'язків)



(Б)

Червоний $\lambda_{макс}$ 474 нм (ε 186 000) (11 кон’югованих зв’язків)

Для полієнів, які містять чотири й більше подвійних зв'язків вдається розрізнити тонку структуру максимуму. Відстань між окремими смугами, що утворять цей максимум, становить 9-15 нм і відповідає частоті валентних коливань системи подвійних зв'язків в ІЧ-спектрі. Інтерпретація УФ-спектрів полієнів, як правило, більше складна, ніж у випадку дієнових систем. Для заміщених полієнів правило Вудворда практично непридатне, тому що зміна конфігурації хоча б одного подвійного зв'язку (зокрема, за рахунок явища *цис-транс*-ізомерії) може викликати в спектрі значно більші зміни, чим поправки на введення додаткових замісників. Таким чином, за даними УФ-спектра в досліджуваній речовині вдається надійно встановити присутність полієнової системи й орієнтовно визначити число подвійних зв'язків, що перебувають у кон’югації.

Карбонільна група. Для УФ-спектрів насичених альдегідів і кетонів характерна смуга $\lambda_{макс}$ 275-290 нм, що відповідає n→π*-переходу[2]. Перехід є забороненим за симетрією, тому максимум дуже слабкий (ε 15-20) (рис. 1.7). Для ациклічних альдегідів [$\lambda_{макс}$ (у гексані) 290 нм] і ациклічних кетонів [$\lambda_{макс}$ (у гексані) 279 нм] характер заміщення практично не позначається на положенні смуги. Для циклічних кетонів положення максимуму в значній мірі залежить від розміру циклу ($\lambda_{макс}$, у гексані): циклобутанон 280 нм; циклопентанон 300 нм; циклогексанон, циклогептанон 292 нм.

[2] Інтенсивна смуга дозволеного переходу n→π*розташована поза межами вимірів ($\lambda_{макс}$ ≈ 180 нм)

Для альдегідів і кетонів на положення смуги поглинання істотно впливає природа розчинника. У полярних розчинниках і особливо в розчинниках, здатних утворювати з карбонільною групою водневий зв'язок, спостерігається гіпсохромний зсув максимуму поглинання, тому що водневий зв'язок знижує енергетичний рівень *n*-орбіталі. Середні поправки для визначення положення $\lambda_{макс}$ при використанні різних розчинників становлять (у нм): етанол (0), вода (-7), вуглеводні (+11), діоксан (+5). У кислому середовищі смуга поглинання в УФ-спектрах альдегідів і кетонів повністю зникає, тому що вільна пара атома оксигену приєднує протон. Це переконливо доводить, що дана смуга відноситься саме до n→π*-переходу.

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

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

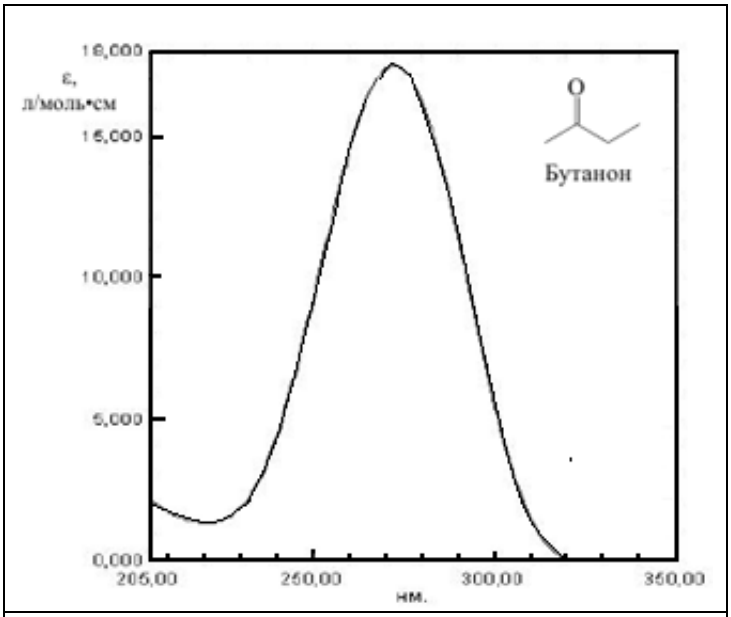


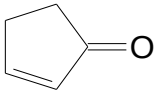
Рис. 1.7. УФ-спектр поглинання бутанону (в ізооктані)

CH_2=CH-CHO (I)

$\lambda_{макс}$ 203 нм (ε 9600)

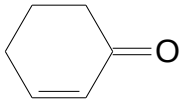
CH_2=CH-CO-CH_3 (II)

$\lambda_{макс}$ 203 нм (ε 12 000)



(III)

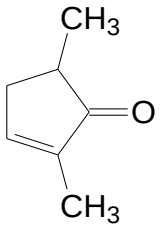
$\lambda_{макс}$ 217 нм (ε 11 600)



(IV)

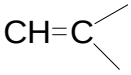
$\lambda_{макс}$ 225 нм (ε 13 800)

Приклад 9. Обчисліть $\lambda_{макс}$ для 2,5-диметилциклопентен-2-она-1:



Рішення. Відповідний хромофор - циклопентен-2-он-1 (III): $\lambda_{макс}$ 217 нм. Для шуканого кетона: $\lambda_{макс}$ = 217 + 10 = = 227 нм (знайдено: 227 нм).

Це правило дотримується досить чітко тільки для *транс*-конфігурації ненасиченої системи; для УФ-спектрів *цис*-систем можливі істотні відхилення. Для ациклічних кетонів варто враховувати можливість некопланарності кратних зв'язків, що також відбивається на УФ-спектрі.

Інші замісники при подвійному зв'язку α,β-ненасичених альдегідів і кетонів можуть викликати значний батохромний зсув максимуму поглинання смуги π→π*-переходу; у середньому значення таких зсувів становлять (у нм): 32 (), 32 (OCH_3), 27 (Br), 10 (CH_3) і 6 (CH_3COO).

УФ-спектри α,β-ненасичених кетонів настільки ж чутливі до зміни розчинника, як і спектри насичених кетонів.

Характер зсуву смуги переходу n→π* однаковий з описаним вище для насичених карбонільних сполук. Смуга переходу n→π* у більш полярному розчиннику зміщується убік більш довгих хвиль (до 10 нм) внаслідок того, що в полярному розчиннику більшою мірою проявляється поділ зарядів і, відповідно, полегшується перехід π-електронів у збуджений стан. Таким чином, з ростом полярності розчинника дві смуги поглинання α,β-ненасичених альдегідів і кетонів зміщаються в різні сторони - відбувається їхнє зближення. Прикладом можуть служити УФ-спектри 4-метилпентен-3-ону-2 (окису мезитилу), одержані в різних розчинниках:

$(CH_3)_2C=CH-CO-CH_3$

$\lambda_{макс}$ (в етанолі) 236 нм (ε 10 600), 310 нм (ε 52)

$\lambda_{макс}$ (в ізооктані) 231 нм (ε 11 900), 321 нм (ε 38)

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

α,β-ненасичені карбонові кислоти. У карбонових кислотах смуга n→π*-переходу карбонільної групи, що володіє малою інтенсивністю, розташована в області ≈ 200 нм і практично непридатна для ідентифікації; наприклад, для оцтової кислоти (рис. 1.8):

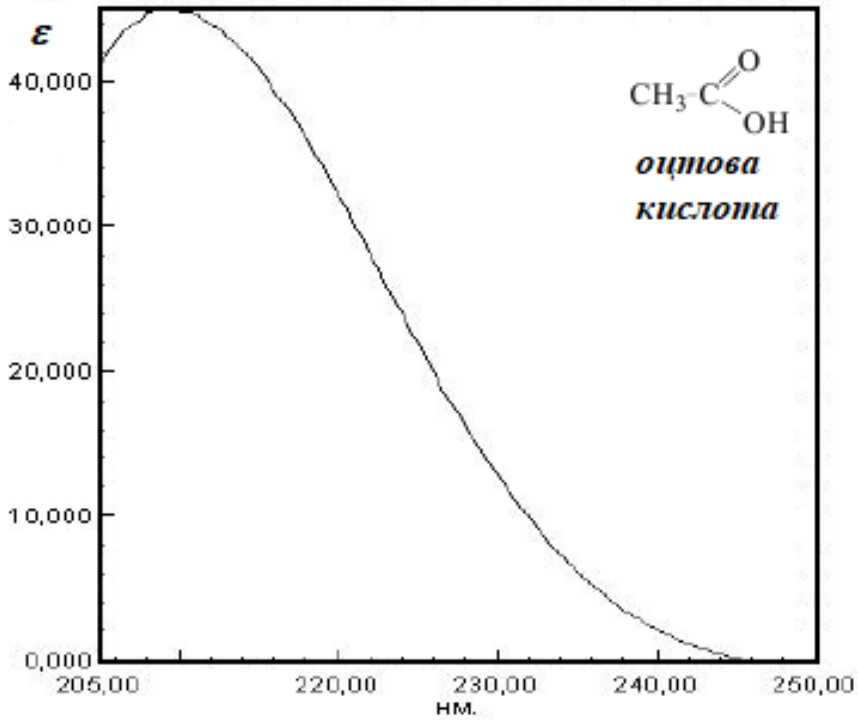


Рис. 1.8. УФ-спектр поглинання CH_3COOH $\lambda_{макс}$ (в ізооктані) 204 нм (ε 60)

В УФ спектрах α,β-ненасичених кислот проявляється інтенсивний максимум π→π*-переходу практично в тій же області; наприклад, для акрилової кислоти CH_2=CH-COOH $\lambda_{макс}$ (в ізооктані) 200 нм (ε 10 000). Введення алкільної групи в α-положення приводить до батохромного зсуву максимуму на ≈10 нм, заміщення в β-положенні - на ≈ 5 нм; наявність п'яти- і шестичленного кільця рівнозначно двом алкільним замісникам. На цій підставі, приймаючи за вихідні дані (основний хромофор) спектр акрилової кислоти, можна з достатнім ступенем точності обчислити УФ-спектри найпростіших α,β-ненасичених кислот. Слід зазначити, що УФ-спектри цих сполук значно менше, ніж спектри відповідних альдегідів і кетонів, залежать від геометрії молекули й природи розчинника. УФ-спектри ефірів, амідів, хлорангідридів і ангідридів α,β-ненасичених карбонових кислот практично не відрізняються від спектрів насичених аліфатичних кислот.

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

Нітрогрупа. В УФ-спектрах нітросполук спостерігається інтенсивна смуга поглинання, що відповідає переходу π→π* в області, близької до нижньої межі вимірів ($\lambda_{макс}$ ≈ 200 нм, ε ≈ 5000), і малоінтенсивна смуга забороненого n→π*-переходу при 276-280 нм (ε 15-35). Характер замісника практично не впливає на положення смуги. Зі збільшенням полярності розчинника смуга переходу n→π* зміщається в короткохвильову область, як у випадку УФ-спектрів карбонільних сполук.

Виправлення, що враховує вплив застосовуваного розчинника, становить (у нм): вуглеводні (0), діоксан (-5), етанол (-5), вода (-7)..

Таким чином, УФ-спектри нітросполук відносно мало інформативні.

Ароматичні системи. У порівнянні зі спектрами кон'югованих дієнів і полієнів УФ-спектри ароматичних сполук мають більше складний і тому сугубо специфічний характер. УФ-спектр незаміщеного бензолу [$\lambda_{макс}$ 200 нм. (ε 8000), 255 нм (ε 200)] представлений на рис. 1.4А. Найбільш інтенсивна смуга поглинання, що відповідає єдиному дозволеному n→π*-переходу, перебуває в області, незручній для вимірів ($\lambda_{макс}$ 180 нм). Але для ряду заміщених бензенів і багатоядерних ароматичних сполук ця смуга попадає в робочу частину спектру; наприклад, у спектрі дифенілу ця смуга є основною [$\lambda_{макс}$ (в етанолі) 201 нм (ε 46 500), 247 нм (ε 17 000)]. Характерною рисою спектра бензолу є тонка структура довгохвильової смуги. У шкалі довжин хвиль відстань між максимумами становить 5-6 нм, а в шкалі хвильових чисел щораз 900 $см^{-1}$, що відповідає частоті коливання бензенового ядра. Тією чи іншою мірою ця особливість зберігається в спектрах всіх похідних бензену, включаючи ди- і поліядерні. Цей найбільш характерний для ароматичних сполук максимум поглинання відносно мало інтенсивний, оскільки відповідний електронний перехід є забороненим внаслідок втрати симетрії шостого порядку. Ступінь виразності тонкої структури цієї смуги залежить від характеру розчинника: у полярних розчинниках вона менш виразна, чим у неполярні.

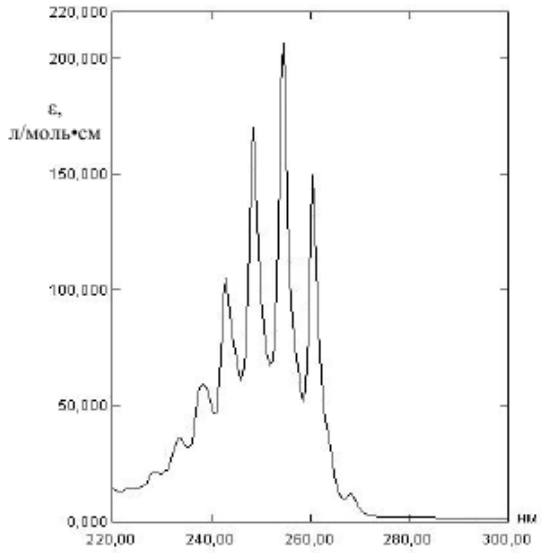
Введення в бензенове ядро замісника приводить до батохромного зсуву максимуму поглинання (див. рис. 1.9). Для замісників, що проявляють в основному індукційний ефект, цей зсув менш значний (алкіл +6 нм, галоген +9 нм), ніж для замісників, що мають неподілену пару електронів, взаємодіючу з бензеновим ядром (OH і OCH_3 + 15 нм, NH_2 + 25 нм). Чим більший батохромний зсув довгохвильової смуги бензенового ядра, тим, як правило, менш виражена її тонка структура. При наявності в бензеновому ядрі декількох замісників, особливо різного типу, положення максимуму поглинання в УФ-спектрі практично не піддається прогнозуванню, але в кожному разі зберігається контур довгохвильової смуги.

Своєрідний характер носять УФ-спектри похідних бензолу, у яких ароматичний хромофор перебуває в сполученні з іншим хромофором. У цьому випадку спектр містить три максимуми (два від ароматичного ядра й один від іншого хромофора), причому всі вони зміщені в довгохвильову область і їхня інтенсивність вища, ніж для бензену. Так, для стиролу (вінілбензену) [$\lambda_{макс}$ (в етанолі) 214 нм (ε 140000), 244 нм (ε 12 000), 282 нм (ε 450)] перший з максимумів належить π→π*-переходу подвійного зв'язку. У спектрах ацетофенона (метилфенілкетона) [$\lambda_{макс}$ (в етанолі) 238 нм (ε 13 000), 278 нм (ε 1 000), 320 нм (ε 40)] і бензальдегіда [$\lambda_{макс}$ (в етанолі) 241 нм

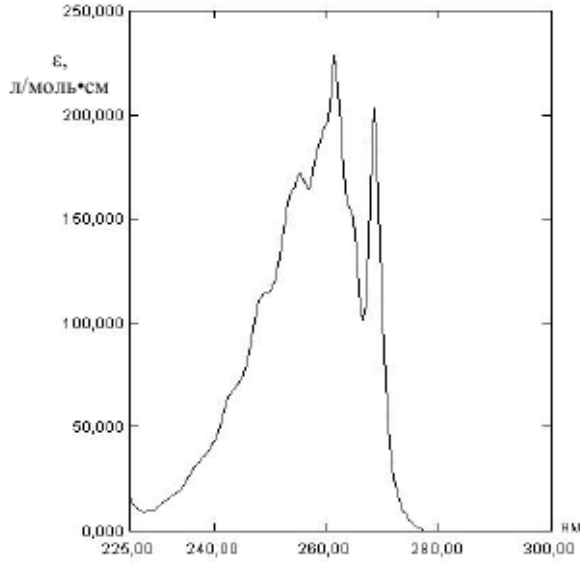
(ε 13800), 279 нм (ε 1120), 300 нм (ε 30)] довгохвильовий максимум відповідає n→π*-переходу карбонільної групи. Подібний вид має УФ-спектр нітробензену: $\lambda_{макс}$ (в етанолі) 250 нм (ε 8900), 275 нм (ε 1000), 340 нм (ε 120).

Кожне додаткове конденсоване ядро зміщує специфічний для ароматичних сполук максимум поглинання в довгохвильову область і підвищує його інтенсивність. Основна смуга π→π*-переходу попадає при цьому в зручну для вимірів область. Прикладом можуть служити УФ-спектри нафталіну [$\lambda_{макс}$ (в етанолі) 221 нм (ε 117 000), 275 нм (ε 10 000), 297 нм (ε 650)] і антрацен [$\lambda_{макс}$ (в етанолі) 251 нм (ε 200 000), 365 нм (ε 7500)].

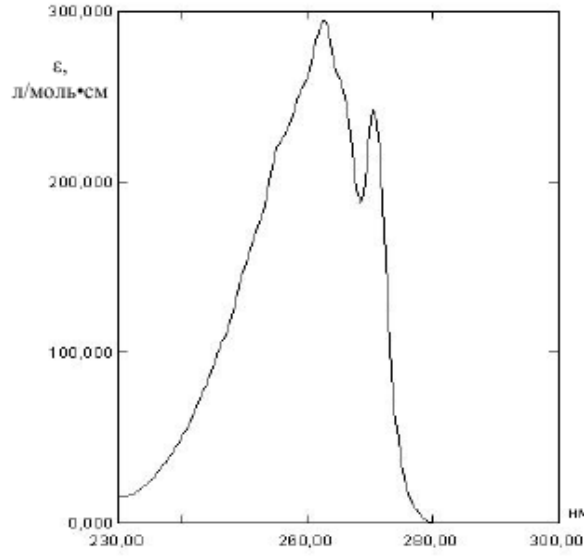
Таким чином, наявність у молекулі досліджуваної сполуки бензенового ядра може бути досить надійно встановлена за даними УФ-спектра.



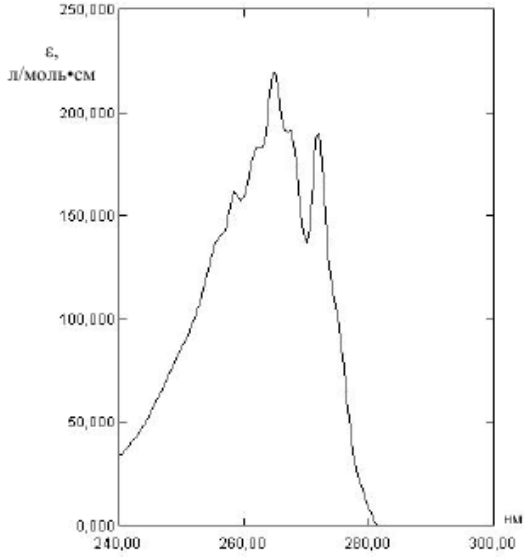
бензен



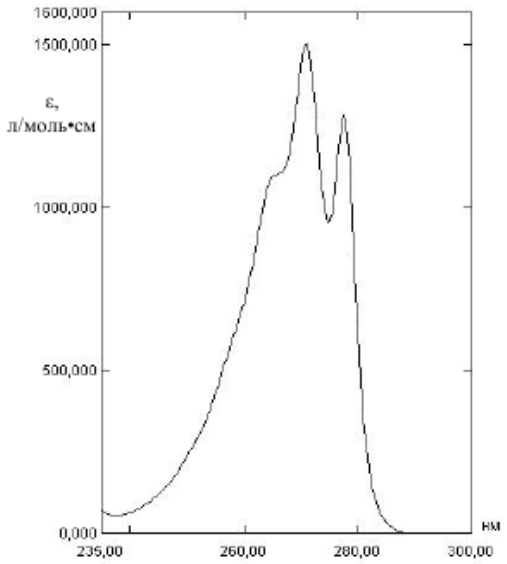
толуен

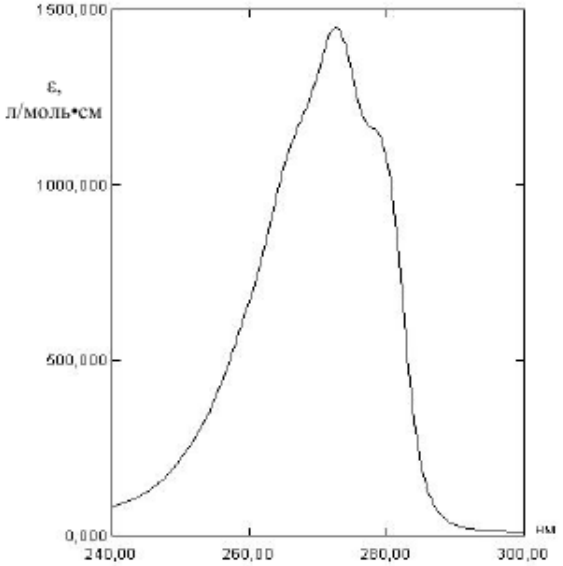


1,2-диметилбензен



1,3,5 -триметилбензен





метоксибензен фенол

Рис. 1.9. УФ спектри деяких ароматичних сполук

Ароматичні гетероциклічні системи. Подібно бензену, ароматичні гетероциклічні системи з п'ятичленним кільцем в УФ-спектрі мають дві смуги: інтенсивну в короткохвильовій області й малоінтенсивну - у довгохвильовій; такий же вид має УФ-спектр піридину. Однак при більш високій, у порівнянні зі спектром бензену, інтенсивності довгохвильової смуги її тонка структура практично зникає. Перехід $n \rightarrow \pi^*$ у спектрах п'ятичленних гетероциклів практично не проявляється, тому що вільна пара електронів гетероатома бере участь в утворенні ароматичного секстету електронів. В УФ-спектрі піридину довгохвильову смугу відносять до $n \rightarrow \pi^*$-переходу. УФ-спектри основних гетероциклічних сполук представлені нижче:

	$\lambda_{макс}$ (у гексані)	
фуран	200 (ε 10 000),	252 (ε 1)
тіофен		235 (ε 4500)
пірол	210 (ε 15 000),	350 (ε 300)
піридин	195 (ε 7 500),	250 (ε 2000)

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

Можливості методу: доказ наявності в досліджуваній речовині угруповань-хромофорів - сполученої дієнової, полієнівой і ароматичної систем, а також карбонільної групи або їхньої відсутності; у найпростіших випадках можливість визначення типу хромофора (табл. 3), довжини ланцюга сполучення, числа алкільних груп при хромофорі; кількісний аналіз, включаючи реєстрацію зміни концентрацій розчинів в часі.

Таблиця 3.

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

Число макси-мумів	Характер максимумів	Висновки про структуру
0	-	Відсутність хромофорних угрупувань (кон'югованих систем із кратними зв'язками, а також ароматичних систем і груп C=O і NO_2)
1	200-225 нм (ε 10 000-15 000) -	α,β-Ненасичена карбонова кислота або її похідні
	215-235 нм (ε 10 000-20 000) -	Нециклічний діен або циклічний діен з закріпленою трансоїдною конфігурацією подвійних зв'язків
	240-270 нм (ε 3 000-8 000)	Цисоїдний циклічний діен
	275-290 нм (ε 15-25)	Насичений альдегід або кетон
	270-370 нм (ε 50 000-150 000)*	Поліен з 3-6 кон'югованими подвійними зв'язками
	400-470 нм (ε 150 000-180 000)**	Поліен з 7-12 кон'югованими подвійними зв'язками
2	200-230 нм (ε 7000-9000) 260-280 нм (ε 200-210) **	Одноядерні похідні бензену
	200 нм (ε 500) 276-280 нм (ε 20)	α,β-Ненасичений альдегід або кетон
	200-230 нм (ε 12 000-20 000) 320-340 нм (ε 20-40)	Нітросполуки
3	*** ***	Ароматичне ядро, кон'юговане з додатковим хромофором, або багатоядерна ароматична сполука

* Може спостерігатися тонка структура смуги.

** Смуга має тонку структуру.

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

Обмеження методу: обмеженість рамок застосування, тому що багато типів органічних сполук не мають максимуму поглинання в досліджуваній області; порівняно малі можливості при рішенні структурно-

аналітичних завдань; у ряді випадків сильний вплив природи розчинника на характер спектра й можливість відхилень від закону Бугера - Ламберта - Бера; фотохімічна ізомеризація речовин у процесі роботи (наприклад, *цис*-транс-ізомеризація в дієнових і полієнових системах).

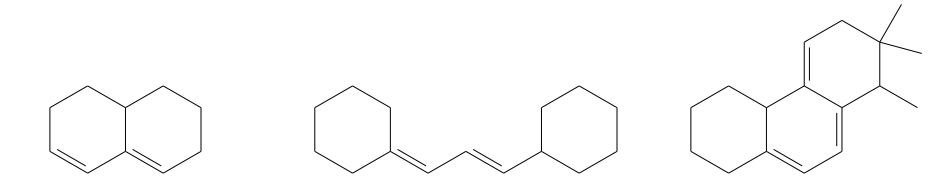
ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ ЗНАНЬ

1. Що є предметом спектроскопії? Чим зумовлена поява спектру?
2. Що називається смугою і спектром поглинання?
3. Що являє собою шкала електромагнітного випромінювання?
4. Які спектри називаються електронними?
5. Які одиниці виміру електронних спектрів.
6. Що являє собою УФ спектр поглинання?
7. Значення УФ спектроскопії.
8. Назвіть інтервали поглинання УФ спектру вакуумної, видимої, ближньої і дальньої областей в шкалі електромагнітних випромінювань.
9. Який зсув називається батохромним? Чим він відрізняється від гіперхромного ефекту? Якими причинами обумовлені ці обидва ефекти?
10. Що таке «вакуум» ультрафіолет?
11. Від чого залежить інтенсивність смуги поглинання? Чому смуги поглинання в УФ спектрі широкі?
12. Який тип електронних переходів має найбільшу інтенсивність?
13. Чому σ-σ* перехід потребує найбільшої кількості енергії? В якому інтервалі довжин хвиль він лежить?
14. У чому полягає суть законів Мак-Коннелі, Ламберта-Бугера-Бера? В якому випадку ці закони не дотримуються?
15. Для яких сполук УФ спектр не є інформативним? Вкажіть причину.
16. Поясніть причину появи забарвлення у органічних сполук. Наведіть приклад.
17. Чому рідкі алкани і циклоалкани використовуються для зняття УФ спектрів в серійних спектрофотометрах? Як підібрати розчинник для зняття УФ спектра?
18. Чому розчини алканів і циклоалканів прозорі? Чому спектри цих сполук не інформативні?
19. Назвіть типи електронних переходів можливих для алканів і циклоалканів.
20. Чому смуги поглинання алканів і циклоалканів мають малу інтенсивність і лежать в дальній області УФ спектру?
21. Чому пропан має довжину поглинання 140, а циклопропан 190 нм?
22. Чим викликане зміщення і незначне збільшення інтенсивності смуг поглинання у наступних сполук:
    а) метан 125 нм, хлорметан 173, нм,
    б) метан 125 нм, метиловий спирт 183 нм,
    в) метан 125 нм, метиламін 213 нм,
    г) етан 135 нм, триетиламін 227 нм,
    д) метан 135 нм, діметилсульфід 229 нм,
    е) метан 125 нм, Бромметан 204 нм,

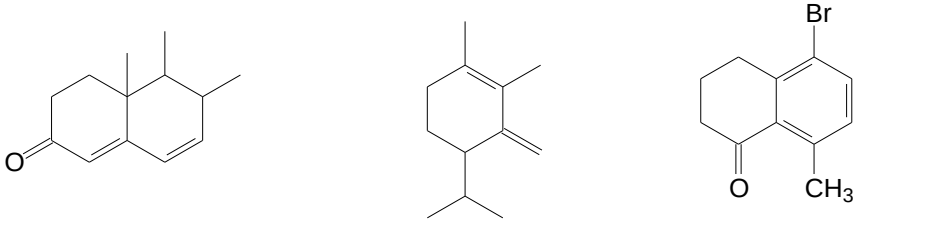
ж) метан 125 нм, йодметан 258 нм.

Намалюйте спектри цих сполук на одному рисунку і вкажіть причини зміщення смуг поглинання.

23. Охарактеризуйте УФ спектр ненасичених вуглеводнів. Від чого залежить діапазон смуг поглинання цих сполук?
24. Вкажіть причини появи УФ спектру алкенів, дієнів, полієнів.
25. Як змінюються параметри УФ спектру для сполук типу $CH_3(CH=CH)_nCH_3$? Чим зумовлений цей ефект?
26. До яких змін в УФ спектрі призводить накопичення C = C зв'язків, поява електронодонорних замісників, заміна подвійного зв'язку на потрійний, поява галогену в ланцюзі? У чому причина таких змін?
27. Чому УФ спектри алкенів називають інформативними?
28. Чим відрізняються УФ спектри алканів і алкенів? Назвіть причину такої відмінності.
29. Використовуючи дані таблиць нарисуйте спектри наступних сполук:
    а) етилену, дихлоретилену, метилетилену, диметилетилену, бутадієну-1,3,
    б) етилену, трихлоретилену, бутилетилену, декатетраєну-2,4,6,8,
    в) ацетилену, алкілацетилену, діалкілацетилену, бутадієну.
    Обгрунтуйте батохромний зсув, що спостерігаються.
30. Як впливає полярність розчинника на зміщення смуг поглинання, які відповідають переходам n-π*, π-π*?
31. Як можна встановити приналежність смуги в УФ-спектрі до n-π*, π-π* переходів?
32. Охарактеризуйте УФ-спектр карбонільної сполуки.
33. У чому полягає суть правила Вудворда?
34. Наведені нижче сполуки в експериментально отриманих УФ спектрах мають головну смугу поглинання, положення якої знаходиться в точній відповідності зі значеннями, розрахованими теоретично за правилом Вудворда. Які ці експериментальні значення? (Зверніться до таблиць 7, 10.)

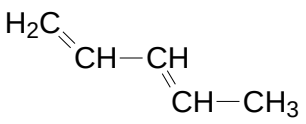


а **б** **в**

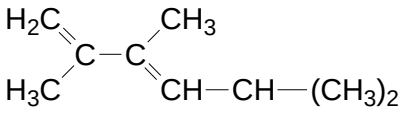


г **д** **е**

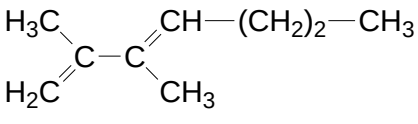
35. Використовуючи правило Вудворда (табл. 7) розрахуйте передбачувану довжину хвилі для наступних дієнів:



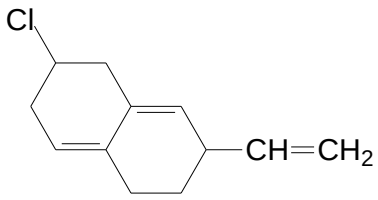
а



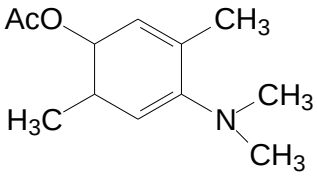
б



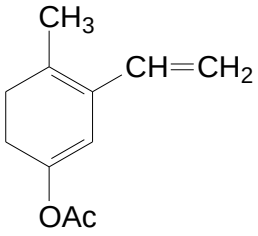
в



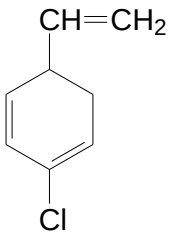
г



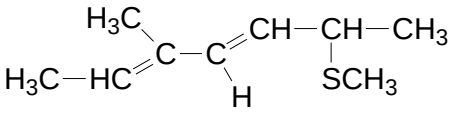
д



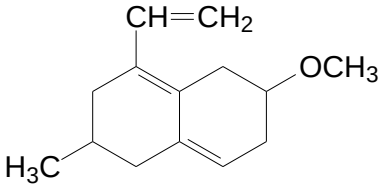
е



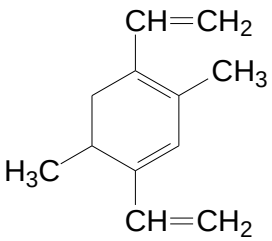
ж



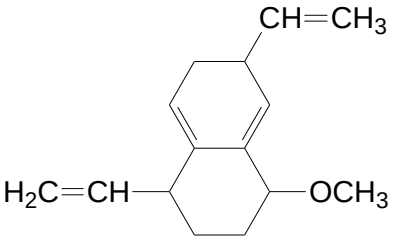
з



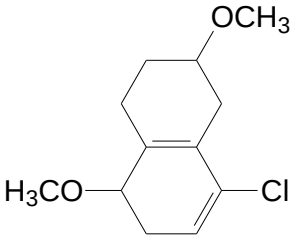
і



к

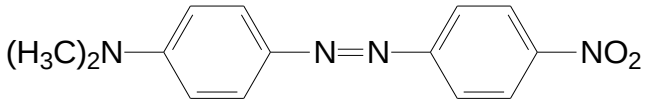


л

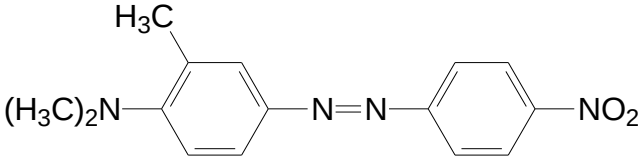


м

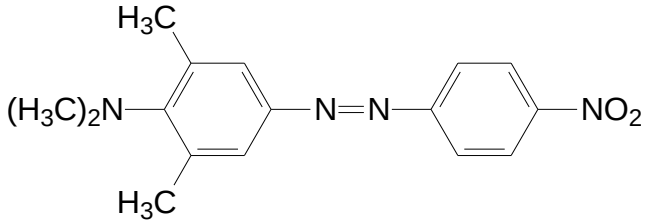
36. Поясніть зміни в електронному спектрі (в спирті) при переході від сполуки (а) до сполук (б) і (в)



а $\lambda_{макс} = 475,\ \varepsilon_{макс} = 32000$

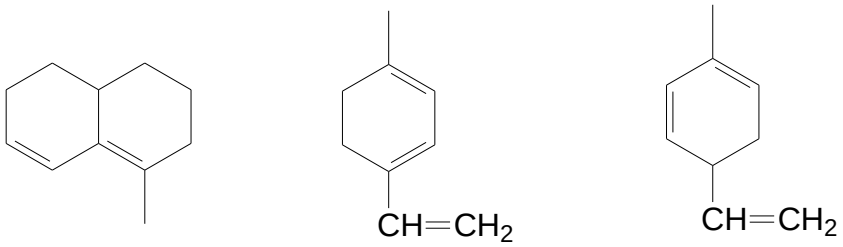


б $\lambda_{макс} = 438,\ \varepsilon_{макс} = 22000$



в $\lambda_{макс} = 420,\ \varepsilon_{макс} = 18600$

37. Обчисліть $\lambda_{макс}$ електронних спектрів поглинання (в спирті) для наступних дієнових вуглеводнів:

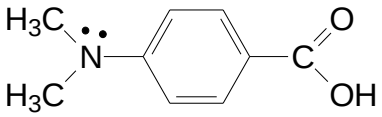


а **б** **в**

38. Експериментально отримані наступні дані за електронними спектрами поглинання: $\lambda_{макс}$ = 241нм, $\varepsilon_{макс}$ = 18.000. На підставі цього виберіть один з двох можливих ізомерів, відповідь обґрунтуйте.

а **б**

39. Поясніть зміни, що відбуваються в електронному спектрі поглинання *п*-диметиламінобензойної кислоти при зміні розчинника.

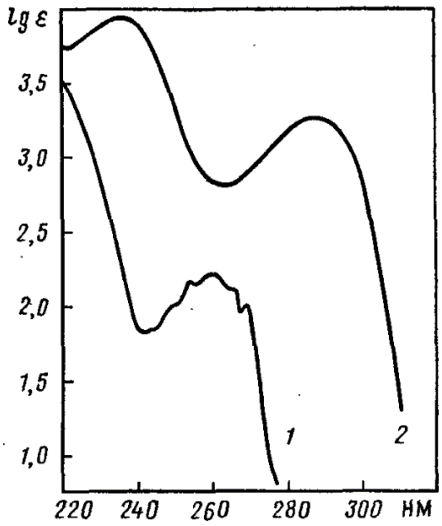


а) етер $\lambda_{макс}$ =277 нм, $\varepsilon_{макс}$ = 20600
б) етанол $\lambda_{макс}$ =288 нм, $\varepsilon_{макс}$ = 19000
в) соляна кислота $\lambda_{макс}$ =270 нм, $\varepsilon_{макс}$ = 960

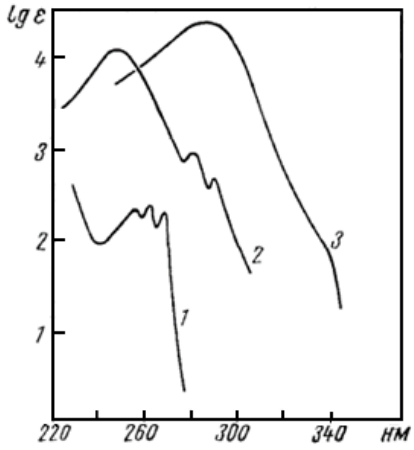
40. Вивчення УФ спектрів ряду ароматичних сполук в області вище 200 нм дає наступне положення різних смуг поглинання:
а) бензен 180 нм, 200 нм (ε=7 000), 260 нм (ε=200),
б) метилбензен 185 нм, 205 нм (ε=7 000), 265 нм (ε =200).
в) дифеніл 206 нм (ε =50 000), 246 нм (ε =20 000),
г) *п*-,*п*-диметилдифеніл 210 нм (ε =50 000), 255 (ε =20 000),
д) *м*-,*м*-диметилдифеніл 210 нм (ε =50 000), 255 нм (ε =20 000),
е) *о*-,*о*-диметилдифеніл 265 нм (ε =500-700).
Поясніть послідовну зміну спектрів наведених сполук порівняно зі спектром бензену.

41. До якого типу переходів відносяться смуги поглинання ацетофенону з максимумами при 240, 280 та 320 нм (у гексані) , якщо відомо, що D_{240} = 0,62 (ℓ = 0,5 см; C = 1 10^{-3} моль/л); D_{380} = 0,80 (ℓ = 1 см; C = 1 10^{-2} моль/л); D_{320} = 0,42 (ℓ = 0,5 см; C = 1 10^{-2} моль/л)

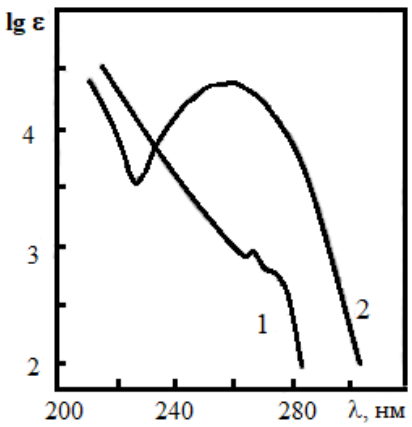
42. Яка з кривих поглинання наведених на рисунку відноситься до *м*-толуїдину і бензиламіну



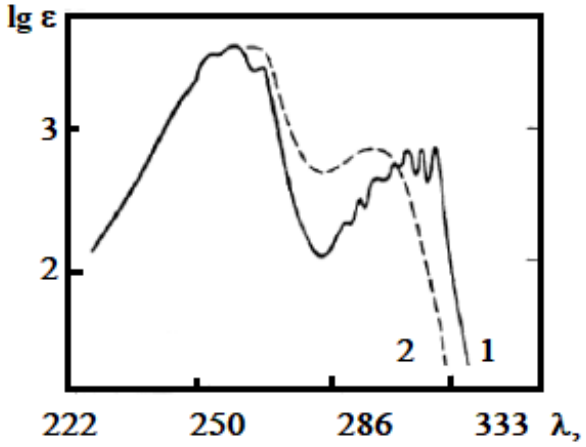
43. На рисунку нижче наведені спектри поглинання пропенілбензену $C_6H_5CH{=}CHCH_3$, алілбензену $C_6H_5CH_2CH{=}CH_2$ і 1-фенілпентадієна-1,3 $C_6H_5CH{=}CH{=}CHCH_3$. Якій сполуці відносяться кожна з кривих поглинання?



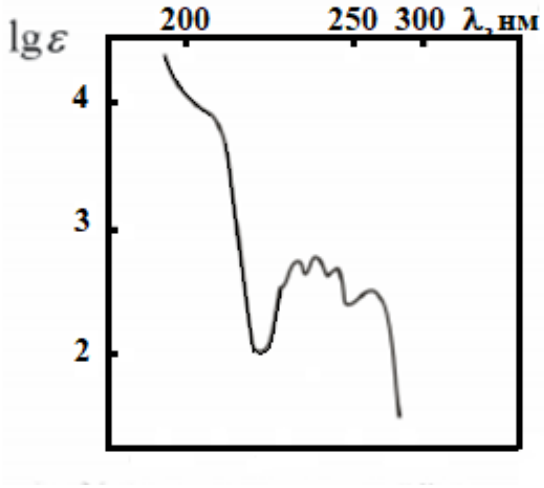
44. На рисунку наведені спектри 2,2'-дихлордифеніл 1,4'-дихлордифенілу. Якій сполуці відповідає кожна крива?



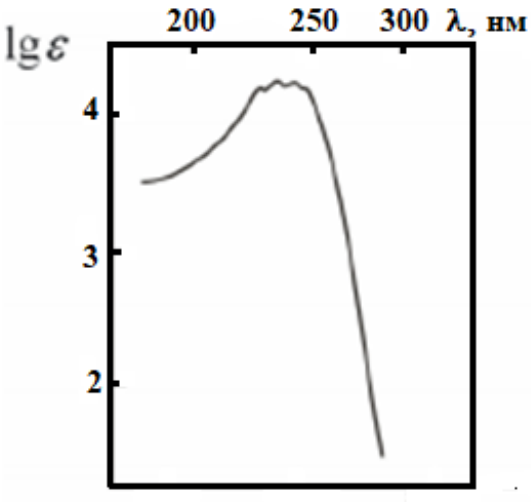
45. Спектр піразину змінюється при зміні полярності розчинника. Визначите, який спектр відповідає розчину у воді і в циклогексані, і поясніть зміни, що відбуваються.



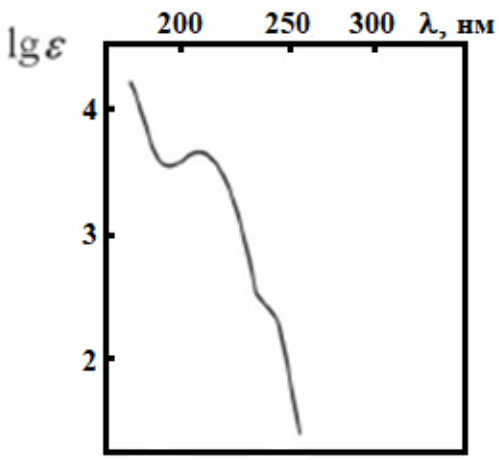
46. Передбачити будову молекули $C_9H_{10}O$ за виглядом УФ спектру поглинання.



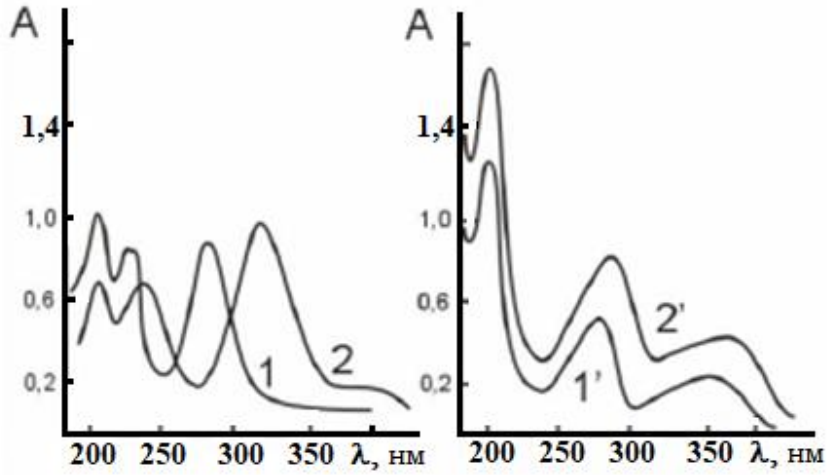
47. Встановити будову вуглеводню C_8H_{14} за виглядом УФ спектра



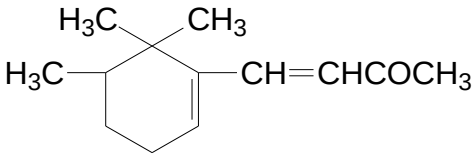
48. Вуглеводень $C_{10}H_{12}$ має УФ-спектр, поданий нижче. Висловити міркування щодо його будови, коли відомо, що він легко гідрується з поглинанням еквімолярної кількості водню.



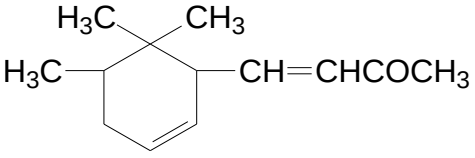
49. На рисунку наведені УФ-спектри *о*- і *п*-нітрофенолу в ізооктані (1 і 1') і етанолі (2, 2'). Якому ізомеру відповідає кожна пара?



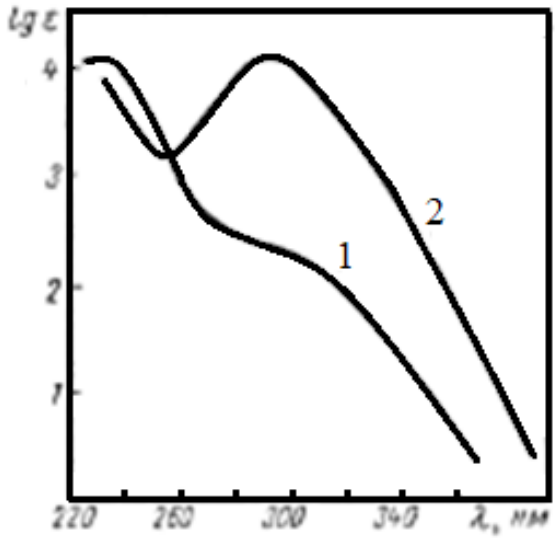
50. Яка з кривих наведених на рисунку належить α-ірону (I) і β-ірону (II)?



I



II


lg ε
4
3
2
1
220
260
300
340
λ, нм
1
2

Розділ 2. КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Початком історії інфрачервоної спектроскопії вважають 1800 рік, той час, коли Вільям Гершель відкрив інфрачервоний діапазон електромагнітного випромінювання. Інтерес до ІЧ-спектроскопії різко зріс після того як Вільям Кобленц у своїх роботах, перша з яких вийшла в 1905 році, опублікував результати дослідження ІЧ-спектрів сотень органічних і неорганічних речовин. В 1939 році з'явився перший ІЧ-спектрометр з автоматичною реєстрацією, що було заслугою Е. Лерера з Людвігсхафена-на-Рейні (ф. BASF, Баденська содово-анілінова фабрика)[3]. З того часу коливальна спектроскопія стала важливим інструментом для наукових досліджень і технічних потреб.

Поява на початку 1970-их років інфрачервоних спектрометрів з Фур'є-перетворенням (скорочено ІЧ-фур'є спектрометрів) ознаменувало новий етап розвитку ІЧ-спектроскопії. Завдяки своїм основним перевагам, таким як виграш у багатоканальності (мультиплексності) (виграш Фелжетта) і виграш у пропускній здатності (виграш Жакіно) техніка ІЧ-фур'є-спектроскопії дозволяє вивчення таких складних проб, які найчастіше не можуть бути досліджені за допомогою інших інструментальних методів.

ІЧ-спектроскопія заснована на поглинанні інфрачервоного випромінювання молекулами досліджуваної речовини. При поглинанні інфрачервоного випромінювання відбувається збудження коливань і обертань молекул.

З таблиці 1 видно, що інфрачервона область в електромагнітному спектрі безпосередньо граничить із діапазоном видимого випромінювання з боку більш довгих хвиль і мікрохвильового з боку більш коротких. Серед хіміків найбільше застосування знайшла тільки її обмежена частина між 4000 і 650 $см^{-1}$ (2,5-15 мкм). Однак останнім часом з'явився підвищений інтерес як до ближньої ІЧ-області (15000-4000 $см^{-1}$), так і особливо до довгохвильової (700-200 $см^{-1}$)[4].

Із подальшого буде видно, що навіть дуже прості молекули можуть дати надзвичайно складний спектр. Хімік користується цим, коли порівнює спектр невідомої речовини зі спектром відомого зразка. Збіг всіх смуг чудовий доказ ідентичності. Ніякі дві сполуки, за винятком оптичних ізомерів (енантіомерів), не можуть дати однакові ІЧ-спектри.

Хоча ІЧ-спектр є характеристикою всієї молекули, виявляється, що деякі групи атомів поглинають при певній частоті (або поблизу її) незалежно від структури іншої частини молекули. Ці смуги, які називаються характеристичними, настільки постійні, що за ними можна робити висновки про структурні елементи молекули. Для цього є великі таблиці (каталоги)

---

[3] Lehrer, E. Z. techn. Physik 23, 169 (1942).

[4] Остання у зв'язку з успіхами спектрального приладобудування просунулась до 10-30 $см^{-1}$, де міститься досить важлива інформація про металоорганічні сполуки, внутрішнє обертання молекул, конформації циклічних сполук, водневі зв'язки тощо.

характеристичних частот[5], за якими багато смуг ІЧ-спектра можуть бути пов'язані з певними структурними елементами (функціональними групами), що входять до складу молекули.

Майже у всіх академічних і промислових лабораторіях хіміки мають у своєму розпорядженні ІЧ-спектрофотометри, які є їхнім основним інструментом при ідентифікації нових синтезованих речовин. Простий ІЧ-спектрофотометр коштує недорого. У зв'язку з тим, що хімік часто знімає ІЧ-спектри самостійно, приготування зразків буде описано більш докладно, ніж у розділах, присвячених мас- і ЯМР-спектрометрії.

ІЧ-випромінювання із частотою менш 100 $см^{-1}$ поглинається й перетворюється органічною молекулою в енергію обертання. Поглинання квантоване, і, таким чином, обертальний спектр молекул складається з дискретних ліній.

ІЧ-випромінювання в інтервалі 10000-100 $см^{-1}$ при поглинанні перетворюється органічною молекулою в енергію коливання. Це поглинання також квантоване, але коливальний спектр складається не з ліній, а зі смуг, оскільки кожна зміна коливальної енергії супроводжується змінами численних дискретних станів обертальної енергії. Такі коливально-обертальні смуги, особливо ті, які проявляються між 4000 і 400 $см^{-1}$, і будуть розглядатися надалі. Частота, за якої спостерігається смуга поглинання, залежить від відносних мас атомів, силових сталих зв'язків і геометрії молекули.

2.1. Типи коливань

Енергія, що необхідна для збудження коливань атомів у молекулі, відповідає енергії квантів світла з довжиною хвилі 1-15 мкм або хвильовим числам 400-4000 $см^{-1}$, тобто електромагнітному випромінюванню середньої інфрачервоної (ІЧ) області. Коливальні рівні молекул квантовані, енергія переходів між ними а, отже, частоти коливань можуть мати тільки строго певні значення. Поглинаючи квант світла, молекула може переходити на більш високий коливальний рівень, звичайно з основного коливального стану в збуджений. Поглинута енергія передається потім на збудження обертальних рівнів або перетворюється на кінетичну енергію молекул. Коливання молекул проявляються у двох типах спектрів: спектри поглинання в інфрачервоній області (ІЧ-спектри) і спектри комбінаційного розсіювання світла (спектри КР).

Математична модель коливань багатоатомних молекул складна. Розрахунки проведені тільки для найпростіших двохатомних молекул. Коливальна спектроскопія носить в основному емпіричний характер, тобто основні частоти коливань отримані при зіставленні спектрів багатьох сполук одного класу. Це, однак, не зменшує цінності методу.

---

[5] Інформація про них наведена в кінці посібника.

Основними типами коливань є валентні та деформаційні.

Валентними коливаннями називаються коливання ядер атомів уздовж лінії зв'язку, вони позначаються буквою ν ($\nu_{C=C}$, $\nu_{C=O}$ тощо).

Наближеною механічною моделлю валентних коливань може служити система із двох куль, жорстко зв'язаних пружиною (тут кулі зображають атоми, а пружина - хімічний зв'язок) (рис. 2.1А). При розтяганні або стисканні пружини кулі почнуть коливатися навколо положення рівноваги, тобто буде здійснюватися гармонійне коливання, що описується рівнянням:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{F}{m_r}}$$

де ν - частота коливання; F - силова стала, що характеризує міцність зв'язку, або силу, що повертає кулі в положення рівноваги; m_r - приведена маса куль (атомів), що обчислюється за формулами:

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \qquad \text{або} \qquad m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

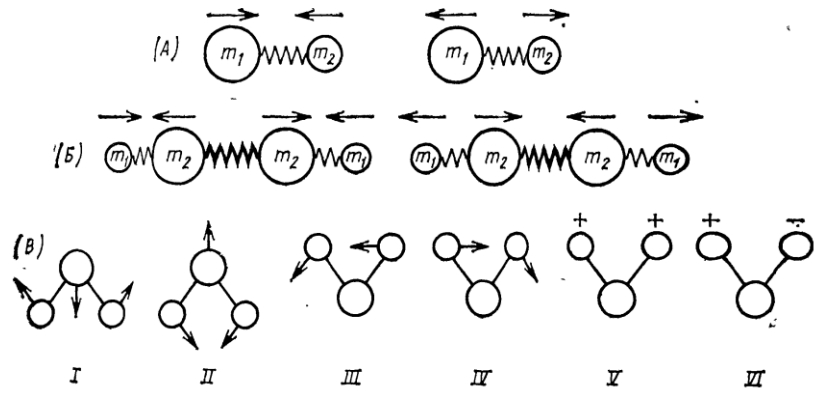


Рис. 2.1. А - механічна модель валентних коливань атомів у молекулі. Б - модель симетричних і асиметричних коливань для системи 4 атомів. В - різні типи деформаційних коливань атомів у молекулі: I, II - ножичні; III, IV - маятникові, V - крутильні, VI - віяльні (+ рух вперед у напрямку перпендикулярному площині; - рух у зворотному напрямку).

Частоти валентних коливань визначаються масою атомів і міцністю (енергією) зв'язку. Чим більшою є маса, тим меншою частота, наприклад: $\nu_{C\text{-}C} \approx 1000$ см$^{-1}$ $\nu_{C\text{-}H} \approx 3000$ см$^{-1}$

Чим міцніший зв'язок, тим вища частота коливань, наприклад:

$$\nu_{C\text{-}C} \approx 1000 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{C\text{-}O} \approx 1100 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{C\text{-}N} \approx 1050 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{C=C} \approx 1600 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{C=O} \approx 1700 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{C=N} \approx 1650 \text{ см}^{-1}$$

$$\nu_{C\equiv C} \approx 2200 \text{ см}^{-1} \quad \nu_{C\equiv N} \approx 2250 \text{ см}^{-1}$$

Можлива поява *обертонів* - коливань, частоти яких більші в ціле число раз, ніж в основних (2ν, 3ν тощо). Як правило інтенсивність обертонів на багато менша: для першого обертону вона складає 1-10 % від

інтенсивності основного коливання; третій обертон виявити зазвичай не вдається.

У системі із трьох або чотирьох атомів можливі два типи валентних коливань - синфазне (в одній фазі, або симетричне, ν_s) і антифазне (у різних фазах, або антисиметричне, ν_{as}) (рис. 2.1Б). Частота антисиметричного коливання завжди вище, ніж симетричного.

Деформаційні коливання пов'язані зі зміною валентного кута, утвореного зв'язками із спільним атомом; вони позначаються літерою δ. Види деяких деформаційних коливань показані на рис. 2.1В. Для збудження деформаційних коливань потрібна менша енергія, ніж у випадку валентних коливань, і, отже, вони мають меншу частоту.

Зі збільшенням числа атомів у молекулі число можливих коливань швидко збільшується. У реальній молекулі коливання атомів тісно пов'язані одне з іншим і взаємодіють між собою. Спектри молекул є складним набором різних коливань, кожне з яких проявляється у вузькому інтервалі частот.

Інтенсивність поглинання визначається, як і в УФ-спектроскопії, молярним коефіцієнтом поглинання, однак у цьому випадку точність виміру істотно менше. Звичайно інтенсивність смуг виражають як поглинання (A) або пропускання (T) світлового потоку у відсотках. Смуги також оцінюють за інтенсивністю як сильні (c, s), середні (серед., m) і слабкі (сл., w).

2.2. Правила відбору

Інфрачервоне випромінювання поглинається тільки в тому випадку, якщо відбувається взаємодія молекулярного коливання, що змінюється в результаті, дипольного моменту молекули з коливним вектором електромагнітного поля. Простої правило дозволяє визначити, коли саме наступає ця взаємодія й, отже, виникає поглинання: «Дипольний момент молекули в одному екстремумі коливання повинен відрізнятися від дипольного моменту в іншому екстремумі цього коливання». Таким чином, умовою порушення молекули в результаті поглинання електромагнітного випромінювання є те, що при зміні коливального стану молекули одночасно повинен змінюватися і її дипольний момент. Це означає, що всі коливання, при яких змінюється дипольний момент, активні, а всі коливання, що не викликають зміни дипольного моменту, неактивні, тобто заборонені. Оскільки симетричні молекули, такі як H_2 і N_2, не мають постійного дипольного моменту і цей момент через симетрію розподілу заряду не виникає також і при коливанні, то в таких молекул коливальні порушення неможливо. Тому по визначенню не можна одержати ІЧ-спектри деяких класів речовин, серед яких:

- інертні гази,

- солі без ковалентних зв'язків (наприклад, NaCl),
- метали
- і• двохатомні молекули з однакових атомів (наприклад, N_2, O_2, Cl_2).

ІЧ-спектроскопія знаходить застосування насамперед при аналізі органічних сполук, але й неорганічні сполуки, включаючи солі з ковалентними (атомними) зв'язками (наприклад, $KMnO_4$), також можна проаналізувати цим методом.

Прозорі в ІЧ-діапазоні сполуки теж мають певне значення в інфрачервоній спектроскопії. По-перше, гази типу кисню, азоту або інертні гази служать для продувки спектрометра, тому що вода й вуглекислий газ як складові частини повітря самі поглинають випромінювання в ІЧ-діапазоні. По-друге, як тримач для проби - а раніше для призменних монохроматорів - потрібні прозорі для інфрачервоного випромінювання матеріали, і саме для цієї мети використаються переважно лужні галогеніди.

2.3. Одержання ІЧ-спектрів

В основі одержання ІЧ-спектрів лежить пряме поглинання світла при проходженні через шар речовини. З великого діапазону ІЧ-випромінювання звичайно використається середня область (400 - 4000 $см^{-1}$). В області ближнього ІЧ (4000 - 14 300 $см^{-1}$), де проявляються в основному обертони, проводять іноді кількісний аналіз. У далеку ІЧ-область (100 - 400 $см^{-1}$) попадають практично тільки коливання зв'язків вуглець - метал.

Схема ІЧ-спектрометра подібна зі схемою УФ-спектрометра, однак конструкція приладів трохи складніша. ІЧ-випромінювання є тепловим; його джерелом звичайно служить керамічний стрижень, що розжарюється електричним струмом. За допомогою системи дзеркал світловий потік розділяється на два однакових промені, один із яких пропускається через кювету з речовиною, іншої - через кювету порівняння. Випромінювання, яке пройшло через кювету надходить у монохроматор, що складається з обертової призми, дзеркала й щілини, що дозволяє виділяти випромінювання зі строго певною частотою й плавно змінювати цю частоту.

З огляду на те, що в ІЧ-області більшість речовин непрозора, призми виготовляють із монокристалів солей. У приладах високого класу застосовують три призми: з LiF (2000-3800 $см^{-1}$), NaCl (700-2000 $см^{-1}$) і KBr (400-700 $см^{-1}$). Кожна із призм в іншому інтервалі хвильових чисел дає значно меншу чутливість. У ряді приладів дисперсія випромінювання здійснюється за допомогою дифракційних решіток.

Інтенсивності двох світлових потоків (основного й променю порівняння), що пройшли через монохроматор, автоматично віднімаються одна від іншої. Електричний імпульс, що утвориться при попаданні

результуючого світлового потоку на детектор типу термопари, підсилюється й реєструється самописним потенціометром. Запис являє собою ІЧ-спектр у вигляді залежності поглинання або пропускання (в %) від частоти (у $см^{-1}$) або довжини хвилі (у мкм); типовий ІЧ-спектр представлений на рис. 2.2А

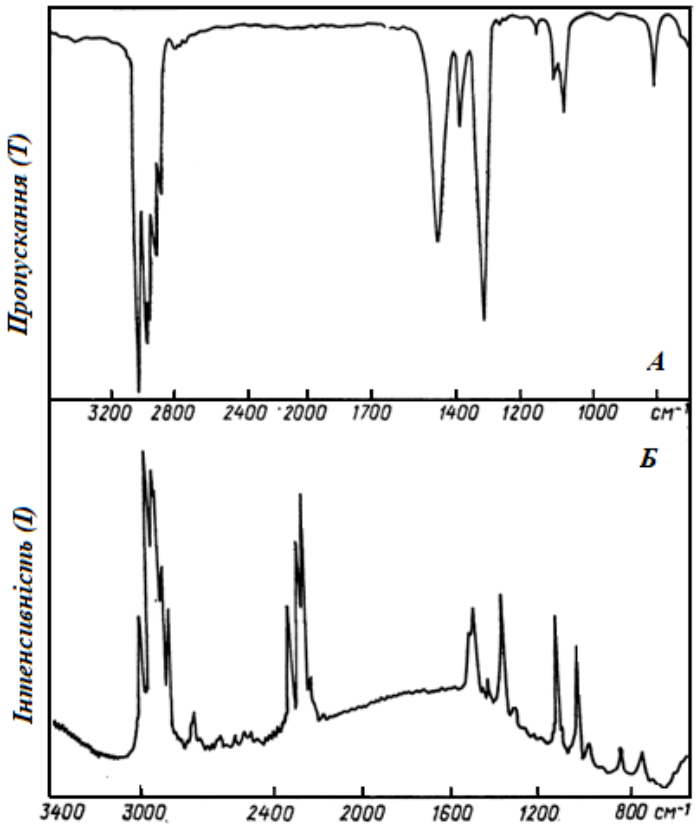


Рис. 2.2. ІЧ- (А) та КР- (Б) спектри гексину-3

Існують різні способи введення зразків в ІЧ-спектрометр.

1. Розчини речовин найбільш зручні для одержання спектрів, тому що в цьому випадку відсутні міжмолекулярні взаємодії. У зв'язку з тим, що в ІЧ-області поглинає будь-яка речовина, як розчинники використають сполуки найпростішої структури, спектр яких складається з мінімального числа смуг, і найчастіше це - тетрахлорид вуглецю, який прозорий вище 1300 $см^{-1}$, і сірковуглець, практично прозорий нижче 1300 $см^{-1}$. Послідовно розчинивши речовину в тому чи іншому розчиннику, вдається записати весь ІЧ-спектр. Для розчинів застосовують циліндричні кювети товщиною 0,1-1,0 мм із вікнами із сольових пластин. Необхідний для заповнення кювети об'єм розчину 0,1-1,0 мл при концентрації 0,05-10%.

2. Тонкі плівки (<0,01 мм) рідкої речовини, поміщені між сольовими пластинами, утримуваними капілярними силами.

3. Пасти, що готують ретельним розтиранням твердого зразка з вазеліновим маслом і, які поміщають у вигляді тонкого шару між сольовими пластинами. Саме вазелінове масло, що є сумішшю вуглеводнів, інтенсивно

поглинає в області ≈2900 $см^{-1}$ і ≈1400 $см^{-1}$. Іноді для приготування паст використовується гексахлоробутадієн, прозорий вище 1600 $см^{-1}$ і в області 1250-1500 $см^{-1}$, тобто в тих інтервалах частот, у яких поглинає вазелінове масло.

4. Тверді речовини у вигляді тонкого порошку (0,5-1 мг), ретельно перемішані з порошком калій броміду (~100 мг) і спресовані в спеціальному пресі під тиском до ≈ $4{,}5 \cdot 10^8$ Па в тонку пластину.

Кількість речовини, необхідна для одержання ІЧ-спектра, незалежно від способу приготування проби становить 0,5-2 мг. Оскільки матеріалом для кювет є сольові пластини, зразок не повинен містити воду.

Метод ІЧ-спектроскопії - один з найбільш доступних у лабораторній практиці. Прилади прості в обігу використанні, для одержання спектра потрібно всього декілька хвилин.

2.3. Одержання КР-спектрів

Проходячи через речовину, частину світла розсіюється, тобто змінює напрямок. У процесі комбінаційного розсіювання змінюється також частота світла. При пропусканні через речовину монохроматичного випромінювання з довжиною хвилі ≈ 400 нм (границя УФ і видимої області) відбувається поглинання квантів ν_o, що мають велику енергією. Частина енергії цього кванта може бути витрачена на перехід молекули з основного коливального стану в збуджений. У цьому випадку при випусканні молекулою випромінювання (у процесі розсіювання) виникає квант із меншою енергією й меншою частотою ν_i, причому різниця $\nu_0 - \nu_i = \Delta\nu$ ($см^{-1}$) не залежить від енергії збудження коливання, тобто частоти лінії збудження, а визначається тільки зміною коливальних рівнів. Незважаючи на те, що ефект проявляється в малому ступені (усього близько 10^7 від загальної інтенсивності розсіяного світла), коливання менших частот можуть бути зареєстровані в напрямку, перпендикулярному до шляху променя збудження.

Будова спектрографа КР винятково проста завдяки тому, що виміри переведені в зручну для фотографування область і оптичний матеріал може бути скло. Джерелом світла служить ртутна лампа (електрична дуга в парах ртуті при низькому тиску). Спектр випромінювання такої лампи складається з ряду окремих інтенсивних ліній. За допомогою світлофільтра одна з ліній («ртутна») може бути виділена й використана як збуджуюча. Відповідне монохроматичне випромінювання пропускається через кювету з речовиною. Розсіяний у перпендикулярному напрямку світловий потік попадає в монохроматор, де фокусується й розкладається призмою (або двома призмами) на окремі лінії ν_i. Реєстрація спектра може бути здійснена простим фотографуванням. При цьому біля основної лінії збудження ν_o

утвориться ряд вузьких ліній, що відповідають ν_i. За відстанями між ν_0 і ν_i визначаються величини $\Delta\nu$. Інтенсивність ліній вимірється шляхом фотометрування або оцінюється візуально за десятибальною шкалою. При такій реєстрації спектр КР являє собою колонки цифр.

Якщо призму, що розкладає розсіяне випромінювання, зробити обертовою, то можливо фотоелектричний запис спектра за допомогою фотоелемента, підсилювача й самописного потенціометра. У цьому випадку вид спектра буде подібний з одержуваним в ІЧ-спектроскопії (див. рис. 2). Слід зазначити, що одержання спектра шляхом фотореєстрації набагато більш трудоємне, ніж запис потенціометром, у зв'язку з необхідністю обробки пластинки за допомогою мікрофотометра.

У сучасних приладах порушення розсіяного світла створюється монохроматичним лазерним променем. Вихідний світловий потік у цьому випадку характеризується великою потужністю й вузькою спрямованістю, що дозволяє при одержанні спектра обходитися 1-10 мг речовини. Пробу можна вводити як у вигляді чистої рідини або розчину, так і у вигляді твердого порошку. Зразок поміщають в запаяний з одного кінця капіляр.

2.4. Порівняльна характеристика ІЧ- і КР-спектрів

За числовим значенням ν(ІЧ) = $\Delta\nu$(КР), тому що вони визначаються енергією тих самих коливальних переходів. Однак оскільки спектри мають різну природу, інтенсивність прояву в них тих самих коливань різна.

Електромагнітні коливання виникають за рахунок руху зарядів. Відповідно, їхнє поглинання пов'язане зі зміщенням зарядів. Очевидно, що пряме поглинання в ІЧ-області буде відбуватися з достатньою інтенсивністю, якщо зв'язок полярний. У спектрах КР інтенсивні смуги дають симетричні коливання неполярних зв'язків, тому що в цьому випадку важливий дипольний момент, що виникає в процесі коливання.

Отже, у найпростіших випадках в ІЧ-спектрах повинні проявлятися коливання, неактивні в спектрах КР, і, відповідно, навпаки. Для симетричних молекул в ІЧ-спектрах активні антисиметричні коливання, тоді як у спектрах КР симетричні. В міру зниження симетрії молекули багато коливань досить інтенсивно проявляються в одному чи іншому спектрі.

Отже, ІЧ- і КР-спектри доповнюють один одного, і при спільному застосуванні цих методів може бути отримана максимальна інформація про частоти коливань досліджуваної речовини.

Лазерні спектрометри КР стають усе більше доступними й зробленими по конструкції; варто очікувати, що даний метод найближчим часом широко ввійде в повсякденну лабораторну практику.

Смуги в коливальних спектрах діляться на два типи.

Характеристичні (в основному валентні), присутність яких у спектрі доводить наявність у досліджуваній речовині певних структурних елементів. Характеристичними є ті коливання, які хоча б за одним параметром (m_r або F) істотно відрізняються від основних коливань С-С (це коливання легких атомів: С-Н, О-Н, N-Н або кратних зв'язків). Характеристичне коливання належить певному зв'язку й, отже, має досить постійну частоту в різних речовинах, що змінюється лише незначно за рахунок взаємодії з іншою частиною молекули.

Нехарактеристичні, що займають область 400-1000 $см^{-1}$ де проявляються численні валентні коливання зв'язків С-С, С-N, N-O й деформаційні коливання, що не піддаються віднесенню. Це область коливань вуглецевого скелета молекули, що різко реагує на найменші зміни в структурі молекули. Нехарактеристичні коливання становлять основну частину спектра й для кожної речовини утворюють свій, неповторний набір смуг. Немає двох сполук за винятком енантіомерів (оптичних антиподів), які мали б однакові ІЧ-спектри (і спектри КР). Цим часто користуються для встановлення тотожності речовин, тому що збіг ІЧ-спектрів є переконливим доказом ідентичності досліджуваних зразків. Інакше кажучи, ІЧ- і КР-спектри речовини, є його найважливішими характеристиками, що мають більше значення, ніж температура плавлення або кипіння.

З огляду на те, що в спектрі однієї речовини завжди може бути знайдена смуга, відсутня в спектрі іншої, можливий якісний аналіз сумішей, якщо спектри компонентів відомі. На тій же підставі може бути виконаний кількісний аналіз шляхом виміру інтенсивності відповідних смуг.

Коли будова речовини уже встановлена, у нехарактеристичній області спектра деякі смуги вдається віднести до певних коливань. Однак перед дослідником стоїть зазвичай протилежне завдання - встановити будову за спектром. Щодо цього можливості ІЧ-спектроскопії не потрібно переоцінювати (як це робиться в багатьох книжках, особливо 60-х років минулого століття); варто використати тільки абсолютно надійні критерії. Зокрема, дані, отримані з розгляду області нижче 1500 $см^{-1}$, не можна розцінювати як доказ, а лише як свідчення на користь присутності того або іншого структурного елемента. До помилкових висновків може привести використання для структурних віднесень (зокрема, для визначення конформації й найближчого оточення) малих змін у величинах характеристичної частоти. Іншими словами, з коливальних спектрів не слід намагатися витягти інформацію, вірогідність якої сумнівна.

2.5. Інтерпретація спектрів

При інтерпретації ІЧ-спектрів немає твердих правил. Однак перш ніж приступати до цієї роботи, потрібно домогтися, щоб спектр задовольняв наступним вимогам.

1. Спектр повинен бути досить інтенсивним і добре дозволеним.
2. При зйомці спектра потрібно використати досить чистий зразок.
3. Спектрофотометр повинен бути прокалібрований так, щоб хвильові числа або довжини хвиль спостережуваних смуг відповідали їхнім істинним значенням. Калібрування спектрометра необхідно виконувати за підходящими стандартами, таким як полістирол або пари води.
4. Повинен бути описаний метод підготовки проби. При роботі з розчином повинні бути зазначені розчинник, концентрація й товщина кювети.

Точний розрахунок коливань складної багатоатомної молекули неможливий, тому ІЧ-спектр потрібно інтерпретувати на основі емпіричного порівняння спектрів і екстраполяції даних по більше простих молекулах. На багато питань, що виникають при інтерпретації ІЧ-спектрів, можна відповісти при вивченні даних, одержуваних з мас-спектрів (розділ. 3) і спектрів ЯМР (розділ 4).

Численні ІЧ-спектри органічних молекул узагальнені в таблицях характеристичних групових частот, які наведені в додатку Б. Багато групових частот змінюються в досить широких інтервалах, що викликано складними взаємодіями коливань усередині молекули. Однак ряд смуг поглинання може відповідати й простим коливанням. Наприклад, смуги, обумовлені валентними коливаннями груп C-H, O-H і C=O, залишаються у вузьких областях спектра. Важливі деталі структури молекули можна виявити по точному положенню смуги поглинання усередині цих обмежених областей. Зсуву положення смуг і зміни їхніх контурів, що супроводжують зміни оточення молекули, також можуть підтверджувати важливі деталі структури.

При попередньому розгляді спектра найбільш інформативними є дві області: 4000-1300 і 909-650 $см^{-1}$. Високочастотна частина спектра називається областю функціональних груп. У цій частині спектра спостерігаються характеристичні частоти валентних коливань таких функціональних груп, як OH, NH, C=O і інших. Відсутність смуг в областях, пов'язаних з поглинанням якої-небудь функціональної групи, звичайно використається як доказ відсутності цих груп у молекулі. При такій інтерпретації варто проявляти обережність, тому що деякі структурні особливості можуть настільки послабити й уширити смугу, що вона буде не помітна. Наприклад, внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок в енольній

формі ацетилацетону призводить до появи слабкої широкої смуги ОН, що може маскуватися іншими смугами. Відсутність поглинання в області 1850-1540 $см^{-1}$ виключає структури, що містять карбонільну групу. Основні коливання функціональних груп S-H і C=C дають слабкі смуги у високочастотній області, які досить важливі для структурного аналізу.

В інші, більше складних областях спектра подібні слабкі смуги не мали б такого значення. У високочастотній області нерідко проявляються обертони й складені частоти більше довгохвильових смуг. Ці смуги характеризуються малою інтенсивністю, за винятком тих випадків, коли спостерігається резонанс Фермі. Сильні смуги коливань вуглецевого кістяка (кістякові коливання) для ароматичних і гетероароматичних сполук попадають в область 1600-1300 $см^{-1}$.

Відсутність сильних смуг поглинання в області 900-650 $см^{-1}$ звичайно вказує на неароматичну структуру. У спектрах ароматичних і гетероароматичних сполук у цій області проявляються інтенсивні смуги поглинання, пов'язані із неплощинними деформаційними коливаннями С-Н і деформаційними коливаннями кільця, які часто корелюють із характером заміщення. Широкі помірної інтенсивності смуги поглинання в низькочастотній області підтверджують наявність димеру карбонової кислота, а також аміно- або амідного угруповань, внеплощинні деформаційні коливання яких перебувають у цій області. Якщо низькочастотну область продовжити до 1000 $см^{-1}$, то в неї потраплять смуги, характерні для алкенових структур.

Проміжну область спектра 1300-900 $см^{-1}$ зазвичай називають областю «відбитків пальців». Поглинання в цій області часто має складний вигляд, причому деякі смуги обумовлені взаємодією коливань. Ця частина спектра дуже інформативна, коли досліджується разом з іншими областями. Наприклад, якщо у високочастотній області спектра спиртів або фенолів проявляється поглинання групи О-Н, то положення смуги поглинання С-С-О в області 1260-1000 $см^{-1}$ часто дозволяє віднести поглинання групи О-Н до спиртів або фенолів зовсім певної структури. Кожний тип молекул має своє характерне поглинання в цій проміжній області спектра.

Будь-які висновки, зроблені на основі аналізу окремої характеристичної смуги, повинні підтверджуватися, по можливості, поглинанням в інших областях спектра. Наприклад, віднесення карбонільної смуги до альдегідної групи підтверджується появою смуги або пари смуг в області 2900-2695 $см^{-1}$, що ставляться до валентних коливань С-Н альдегідної групи. Подібним чином віднесення карбонільної смуги до ефірної групи повинне підтверджуватися появою сильної смуги в області 1300-1100 $см^{-1}$, що ставиться до валентних коливань С-О.

Сполуки подібної будови при звичайних умовах можуть давати практично ідентичні спектри, але відмінності в області відбитків пальців

можна помітити або при розтягнутій вертикальній шкалі, або для дуже великої проби (при цьому основні смуги будуть зашкалювати).

Наприклад, ІЧ-спектри пентану й гексану за звичайних умов власне кажучи однакові і їх можна відрізнити тільки на приладі з дуже високою чутливістю.

Потрібно визнати, що розмір повної діаграми групових характеристичних частот може злякати (додаток Б). При віднесенні смуг в ІЧ-спектрі допомагають наступні рекомендації й спрощена діаграма характеристичних частот (рис. 2.3).

Перша порада носить негативний відтінок: *не вживайте лобової прямої атаки на ІЧ-спектр*. Пошукайте доказу присутності або відсутності звичних функціональних груп з характеристичним поглинанням. Почніть із груп OH, C=O і NH, тому що пряма відповідь на рівні «так/ні» звичайно можлива за допомогою діаграми на рис. 2.2. Відповідь «так» для кожної із цих груп значно звужує коло пошуку. Певна відповідь дасть внесок в отриману з мас-спектра молекулярну формулу (розділ 3) і буде відправною крапкою при аналізі спектрів ЯМР (розділ 4). Ці спектри іншого типу визначають подальші кроки в ході розшифровки ІЧ-спектра.

На рис. 2.3 показана діаграма характеристичних частот розповсюджених функціональних груп.

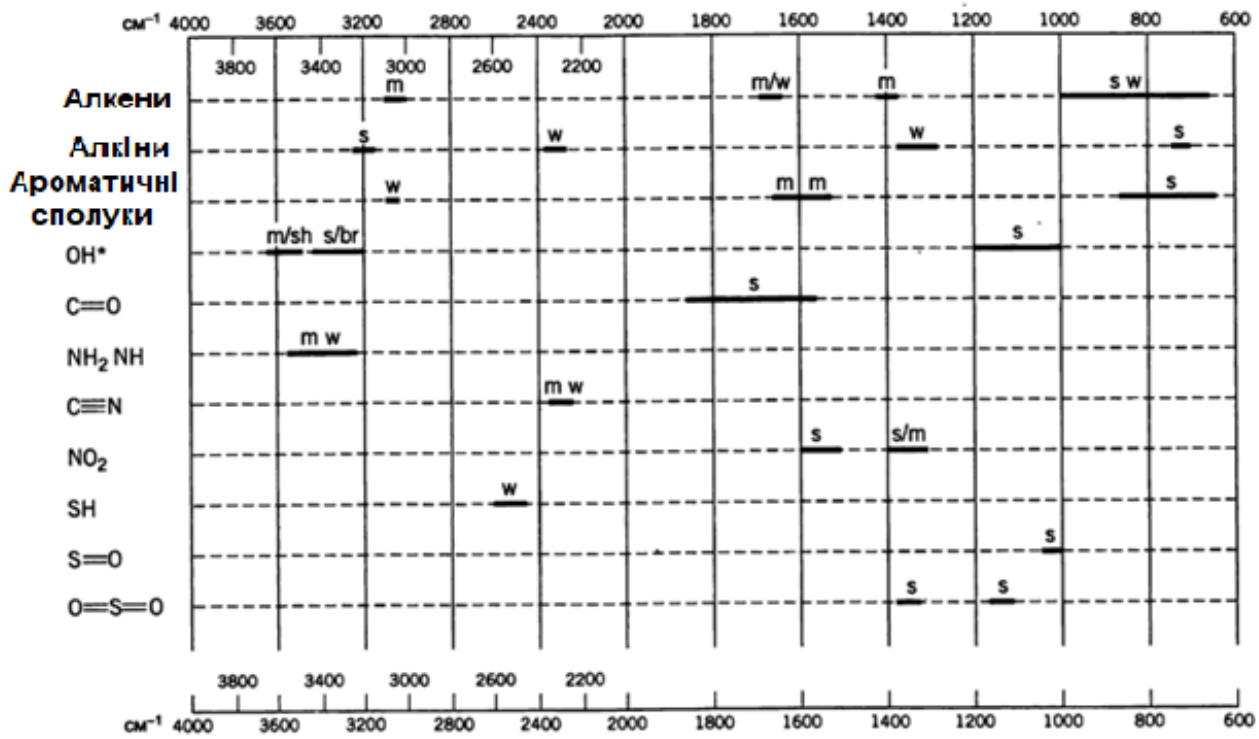


Рис. 2.3. Діаграма характеристичних частот розповсюджених функціональних груп.

2.6. Основні характеристичні коливання

Таблиця характеристичних групових частот дана в додатку Б. Спектральні інтервали, обрані для групових частот, були прийняті після дослідження великої кількості сполук, у яких є ці групи. Хоча інтервали визначені досить добре, точне значення частоти або довжини хвилі, де поглинає ця група, залежить від її оточення в молекулі й фізичному стані проби.

Цей розділ присвячений загальному розгляду характеристичних групових частот і їхнього зв'язку зі структурою молекул. Обговорення головних класів молекул або основних функціональних груп супроводжується прикладами ІЧ-спектрів з віднесенням найбільш важливих смуг.

Атоми усередині молекули перебувають у русі завдяки наявності взаємних атомних зв'язків. Вони коливаються з певними (резонансними) частотами, величина яких визначається атомною вагою й силою хімічного зв'язку. Через дуже малі розміри молекул резонансна частота становить порядку 10^{13} $с^{-1}$, що відповідає 10 мільярдам коливань у секунду. Якщо зрівняти це з коливанням пружини середньої твердості вагою 1 кг, то така пружина повинна була б коливатися із частотою близько 1 $с^{-1}$. Кожна молекула здатна виконувати коливання безліччю різних способів. Чим більше атомів містить молекула, тим більше варіантів коливань існує. Форми коливань визначаються структурою молекули і є специфічними для неї. Частота інфрачервоного випромінювання становить той же порядок величин, що й молекулярні коливання, - близько 10^{13} $с^{-1}$. Між ІЧ-випромінюванням і молекулою можливі взаємодії й перенос енергії, але тільки тоді, коли частота випромінювання ідентична частоті власних коливань молекули. Якщо молекула поглинає це випромінювання, вона коливається при тій же частоті, але з більшою амплітудою. Таким чином, коли інфрачервоне випромінювання із широким спектром частот проходить через пробу, те деякі частоти поглинаються, у той час як інші пропускаються без поглинання. Поглинені частоти відповідають власним (резонансним) частотам молекули або цілочисельному кратному цих частот. Щось схоже відбувається з монохромним світлом, що поглинається тільки в тому випадку, якщо його частота ідентична відповідній резонансній частоті в молекулі. Коли молекула поглинає ІЧ-випромінювання, кількість енергії в ній зростає, і вона починає коливатися більш інтенсивно. Але цей збуджений стан триває зовсім недовго. Дуже незабаром збуджена молекула в результаті зіткнень знову віддає надлишок своєї енергії сусіднім молекулам, що проявляється в підвищенні температури проби.

C-H. Валентні коливання С-Н при насиченому вуглецевому атомі проявляються в області 2800-3000 $см^{-1}$. Для ациклічних і ненапружених циклічних структур ν_{CH} мають наступні значення (у $см^{-1}$):

CH_3	ν^s_{CH}	2962	ν^{as}_{CH}	2972
CH_2	ν^s_{CH}	2853	ν^{as}_{CH}	2926
	CH	ν_{CH}	2890	

Смуги характеристичні, але мало інформативні, тому що в речовині зазвичай здійснюються різні коливання С-Н, які, крім того, можуть взаємодіяти між собою. Окремі смуги коливань накладаються одна на іншу, утворюючи в області 2800-3000 $см^{-1}$ смугу, що має окремі слабко виражені максимуми (див., наприклад, рис. 2.2А). Для визначення структури речовини ці смуги можуть виявитися корисними тільки в тому випадку, якщо в сполуці мало атомів гідрогену, як, наприклад, у полігалогеноалканах. Відсутність смуг у даній області є переконливим доказом відсутності в речовині атомів водню при насичених вуглецевих атомах.

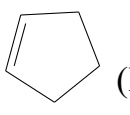
Деформаційні коливання δ_{CH}, розташовані, в області 4350-1470 $см^{-1}$, мало характеристичні, але звичайно можуть бути виявлені в спектрі:

CH_3	δ^s	1375 $см^{-1}$	δ^{as}	1450 $см^{-1}$
	CH_2	δ	1465 $см^{-1}$	

Досить характеристичним вважається поглинання двох метильных груп при одному вуглецевому атомі (гемінальне заміщення), що утворює два близьких максимуми (дублет) приблизно рівної інтенсивності в області 1370-1385 $см^{-1}$.

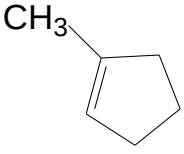
При аналізі сполук, мічених дейтерієм, досить характеристичною є смуга ν_{CD} 2100-2160 $см^{-1}$, розташована в області, де практично відсутні інші смуги.

C=C. У сполуках з ізольованим подвійним зв'язком $\nu_{C=C}$ перебуває при 1600-1680 $см^{-1}$. У циклічних системах, особливо в напружених, значення цієї частоти трохи нижче. Частота коливань подвійного зв'язку помітно підвищується з ростом ступеня їх заміщеності, наприклад:



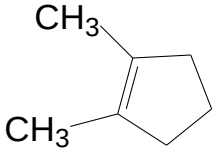
(I)

1612 $см^{-1}$



(II)

1636 $см^{-1}$



(III)

1655 $см^{-1}$

В ІЧ-спектрах симетрично заміщених алкенів (неполярний подвійний зв'язок) $\nu_{C=C}$ проявляється смугою мізерно малої інтенсивності, як, наприклад, у спектрах сполук (I) і (III); для несиметрично заміщеного подвійного зв'язку (наприклад, у сполуці II) ця смуга досить інтенсивна. У спектрах КР коливання C=C у будь-якому випадку активніше, ніж в ІЧ-спектрі, і будь-який подвійний зв'язок дає сильну (звичайно найбільш інтенсивну в спектрі) лінію.

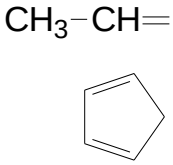
Про наявність у речовині подвійного зв'язку додатково може свідчити характеристична смуга (смуги) $\nu_{=CH}$, розташована в області 3000-3100 $см^{-1}$.

Деформаційні коливання $\delta_{=CH}$ можуть бути корисні для визначення конфігурації замісників при подвійному зв'язку: для *цис*-ізомерів вони розташовані в області 650-750 $см^{-1}$, а для *транс*-ізомерів - в області 960-970 $см^{-1}$.

Таким чином, на підставі даних коливальних спектрів (особливо спектра КР) може бути виявлена присутність у речовині ізольованого подвійного зв'язку й зроблені певні висновки про характер її заміщення.

Смуга $\nu_{=CD}$ досить характеристична (2200-2300 $см^{-1}$) і дозволяє впевнено відрізнити атом дейтерію, що перебуває при подвійному зв'язку, від атома D при насиченому вуглецевому атомі.

Кон'юговані дієнові системи в області 1500-1650 $см^{-1}$ мають дві смуги, що відповідають двом типам валентних коливань - симетричному й антисиметричному, наприклад:



$\nu^{s}_{C=C}$ 1600 $см^{-1}$ $\nu^{as}_{C=C}$ 1650 $см^{-1}$

$\nu^{s}_{C=C}$ 1500 $см^{-1}$ $\nu^{as}_{C=C}$ 1620 $см^{-1}$

У цілому смуги коливань дієнових систем в ІЧ- і КР-спектрах значно більш інтенсивні в порівнянні зі смугами ізольованих подвійних зв'язків, особливо якщо дієнова система має трансоїдну конфігурацію. В ІЧ-спектрі більш активне коливання $\nu^{as}_{C=C}$, тоді як у спектрі КР - коливання $\nu^{s}_{C=C}$ С. В ІЧ- спектрі симетричних дієнів (наприклад, бутадієну) інтенсивність смуги $\nu^{s}_{C=C}$ може бути зчезаюче малою.

При введенні в дієнову систему алкільних замісників значення частот $\nu^{s}_{C=C}$ і $\nu^{as}_{C=C}$ закономірно підвищуються.

Коливання $\nu_{=CH}$ у дієнах проявляються в тій же області, що й у алкенах (3000 - 3100 $см^{-1}$). Типові спектри дієнів представлені на рис. 2.4.

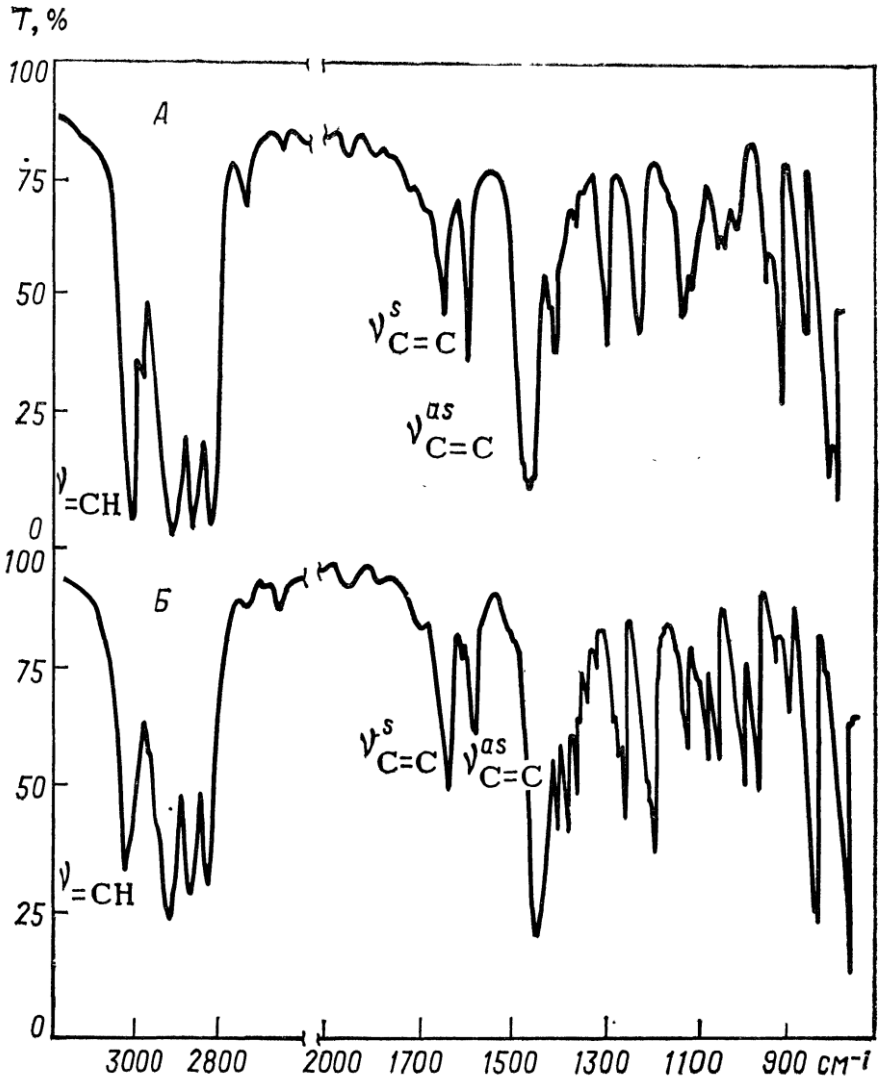


Рис. 2.4. ІЧ-спектри дієнів: 2-метилциклогексадієна-1,3 (А) і 1-метилциклогексадієна-1,3

Таким чином, наявність у речовині дієнової системи відносно легко визначається за даними коливальних спектрів.

При сполученні подвійного зв'язку з ароматичним ядром частота його коливання зміщується в низькочастотну область (на ≈30 $см^{-1}$), при цьому інтенсивність поглинання підвищується. При збільшенні довжини ланцюга сполучення (у спектрах полієнів) росте загальне число смуг $\nu_{C=C}$, причому частоти їхніх коливань зменшуються, а інтенсивність значно зростає.

Ароматичні системи. Валентні коливання С-С-зв'язків бензенового ядра дають смуги помірної інтенсивності при 1585-1600 $см^{-1}$ 1400-1500 $см^{-1}$, що робить їх незручними для ідентифікації, тому що ця область близька до коливань $\nu_{C=C}$. Коливання ν_{CH} аренів лежать в області 3020-3100 $см^{-1}$; зазвичай вони проявляються у вигляді групи смуг середньої інтенсивності, трохи більшої, ніж у поглинаючих у тій же області $\nu_{=CH}$ алкенів (див., наприклад, спектр толуену; рис. 2.5).

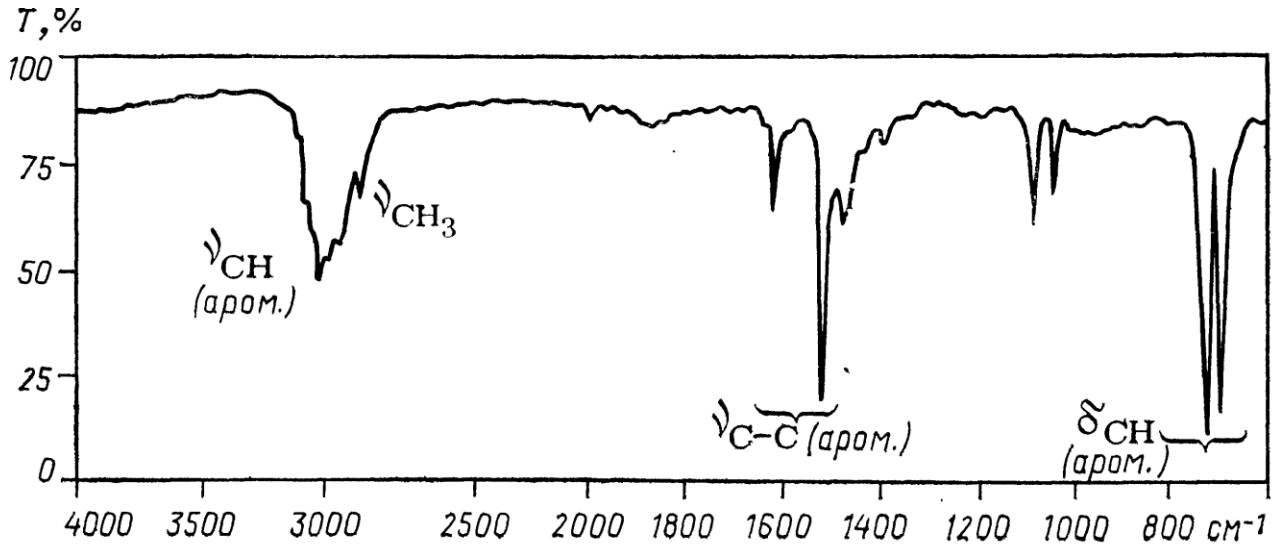
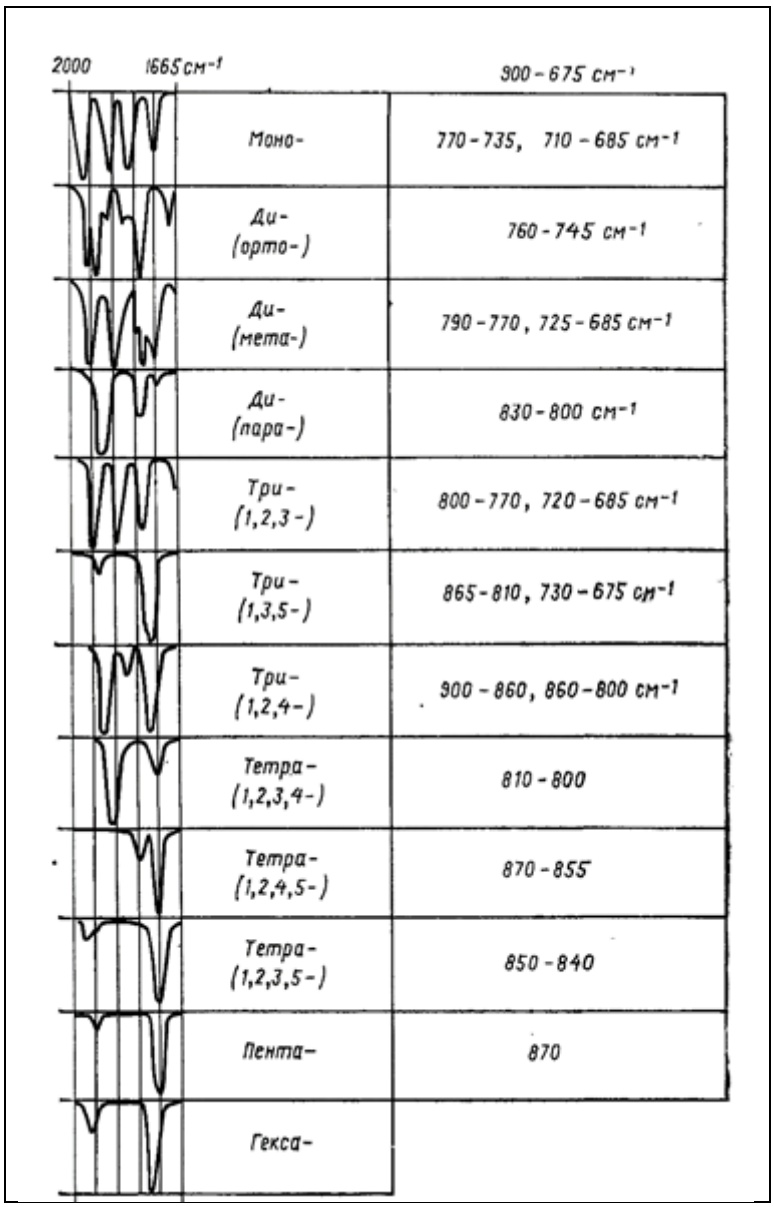


Рис. 2.5. ІЧ-спектр толуену

У спектрах ароматичних сполук є інтенсивні смуги неплощинних деформаційних коливань С-Н в області 650-900 $см^{-1}$. Ця область дає деякі можливості для визначення числа й розташування замісників в ароматичному ядрі, а також взаємного розташування бензенових кілець у поліядерних ароматичних сполуках. Як правило, відсутність сильних смуг в області 650-900 $см^{-1}$ свідчить про відсутність у речовині ароматичного ядра [6].

Для встановлення положення замісників в ароматичному ядрі іноді використають область 1650-2000 $см^{-1}$, де проявляються винятково слабкими смугами обертони й тони більше складного походження. Смуги в цій області залежно від характеру заміщення мають різний контур (рис. 2.6). Надійність даної ознаки невелика, і, крім того, ця область повністю перекривається при наявності в речовині карбонільної групи.

[6] У даній області можуть спостерігатися також інтенсивні смуги С-Х, де Х - галоген.



Коливальні спектри най-важливіших гетероциклічних систем мають багато загального зі спектрами похідних бензену: так, для (кільце) 1300 - 1600 $см^{-1}$, причому положення смуги ν_{C-C} істотно залежить від типу гетероцикла й характеру заміщення. У даній області може з'явитися від двох до чотирьох смуг. Нижче наводяться основні частоти в спектрах найважливіших гетероциклів (у $см^{-1}$):

фуран 3125-3165, 1500-1565

тіофен 3050-3125, 1040-1520

пірол 3400-3440, 1500-1565

піридин 3020-3070, 1430-1650

Для гетероциклічних систем, як і для похідних бензену, характерна область δ_{CH} 600-800 $см^{-1}$. Таким чином, наявність ароматичної системи в речовині може бути виявлене за допомогою коливальних спектрів.

C≡C. Наявність у сполуці потрійного зв'язку відносно легко визначається за даними коливальних (особливо КР) спектрів, тому що смуга $\nu_{C\equiv C}$ 2100-2250 $см^{-1}$ розташована в області, де інші смуги практично відсутні. Для алкінів-1 частота цієї смуги 2100-2140 $см^{-1}$для дизаміщених алкінів 2190-2250 $см^{-1}$. В ІЧ-спектрах ця смуга звичайно має помірну інтенсивність, однак при симетричному заміщенні інтенсивність може стати дуже малої. У спектрах КР смуга $\nu_{C\equiv C}$ завжди активна й володіє тим більшою інтенсивністю, чим більш симетричний є алкін.

В ІЧ- і КР-спектрах алкінів-1 звичайно вдається виявити вузьку смугу $\nu_{\equiv CH}$ 3260-3330 $см^{-1}$, що володіє помірною інтенсивністю.

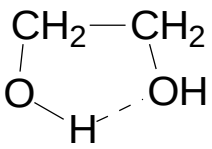
C-X. Смуги зв'язку вуглець-галоген (X) розташовуються в низькочастотній області спектра (490-780 $см^{-1}$), але звичайно вони досить легко визначаються внаслідок високої інтенсивності:

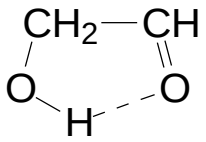
C-Cl	C-Br	C-I
550-850 см$^{-1}$	515-690 см$^{-1}$	500-600 см$^{-1}$

Корисність цих смуг при ідентифікації сполук досить обмежена, тому що про присутність галогену в молекулі відомо заздалегідь або із даних елементного аналізу, або мас-спектра. Смуги $\nu_{C\text{-}F}$, потрапляючи в область скелетних коливань $\nu_{C\text{-}C}$ (730-1400 см$^{-1}$), практично не піддаються визначенню.

О-Н. Валентне коливання ν_{OH}, одне з найбільш характерних для ІЧ-спектра, утворить інтенсивну смугу в області 3200- 3600 см$^{-1}$. Положення й характер смуги залежать від ступеня участі гідроксильної групи у водневому зв'язку. Водневий зв'язок змінює силову сталу зв'язку О-Н і, отже, приводить до зменшення частоти коливань.

У чистій рідині й у концентрованих розчинах гідроксильна група бере участь у міжмолекулярному водневому зв'язку; така група характеризується широким 3200-3600 см$^{-1}$ інтенсивним максимумом поглинання, як це видно з рис. 2.7. У гідроксилвмісних сполуках можливий внутрішньо молекулярний водневий зв'язок, наприклад у *цис*-діолах, у гідроксиальдегідах або гідроксикетонах:





У розведених розчинах тетрахлориду карбону з концентрацією ≤ 0,005 моль/л утворення міжмолекулярних водневих зв'язків практично повністю виключено. В ІЧ-спектрах таких розчинів гідроксильна група проявляється вузькою інтенсивною смугою, але для незв'язаної гідроксильної групи ця смуга розташована в області 3610-3620 см$^{-1}$, тоді як для ОН-групи, що утворить внутрішньо молекулярний зв'язок, - в області значно менших частот: ≈3500 см$^{-1}$ (див. рис. 2.7). Коливання незв'язаного гідроксилу ν_{OH} у фенолах проявляються із ще більшою інтенсивністю, ніж у спиртах, але мають меншу частоту (3600-3615 см$^{-1}$).

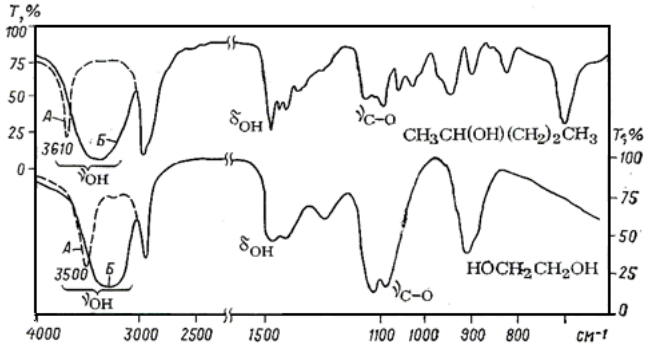
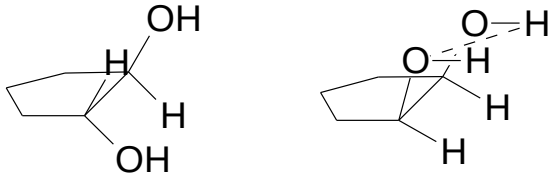


Рис. 2.7. ІЧ-спектр пентанолу-2 (А - ν_{OH} не зв’язаної міжмолекулярними водневими зв’язками; 0,03 М розчин сполуки у CCl_4; Б - ν_{OH} зв’язаної міжмолекулярними водневими зв’язками; у тонкому шарі) та ІЧ-спектр 1,2-етандіола (А - ν_{OH} зв’язаної внутрішньо

молекулярними водневими зв'язками; 0,05 М розчин сполуки у CCl_4; Б - ν_{OH} зв'язаної міжмолекулярними водневими зв'язками; у тонкому шарі)

У такий спосіб по коливальних спектрах можна не тільки надійно довести присутність гідроксильної групи, але й виявити її участь у водневому зв'язку[7]. Останнє дозволяє вирішити ряд структурно-аналітичних завдань, наприклад визначати конфігурацію 1,2-диолів (у нашому прикладі - *цис*- і *транс*-циклопентадіоли-1,2 у CCl_4): у *цис*-діолах, на відміну від *транс*-діолів, проявляється внутрішньомолекулярний водневий зв'язок.



транс ($\nu = 3500$ см$^{-1}$) *цис* ($\nu = 3600$ см$^{-1}$)

Деформаційні коливання δ_{OH} розташовані в області 1330-1420 см$^{-1}$ і не придатні для ідентифікації. У карбонових кислотах, що перебувають у димерній формі, ν_{OH} дає широку смугу 2500-3300 см$^{-1}$, причому ця смуга може перекриватися смугами ν_{CH}. В ІЧ-спектрах димерів кислот δ_{OH} проявляється широкою інтенсивною смугою в області 1200-1400 см$^{-1}$, однак зробити віднесення цієї смуги краще після того, як доведено, що речовина є карбоновою кислотою (див. нижче).

C-O. В спиртах і ефірах ν_{C-O} проявляється інтенсивною смугою (у складних ефірах - двома смугами) в області 1000-1275 см$^{-1}$. Положення смуги значною мірою залежить від структурних особливостей молекули, в основному від присутності по сусідству подвійного зв'язку й ароматичного ядра. Наявність двох смуг у спектрах складних ефірів пов'язане з коливаннями ν^{s}_{COC} 1020-1075 см$^{-1}$ (більше слабка в ІЧ-спектре) і ν^{as}_{COC} 1200-1275 см$^{-1}$ (більше слабка в спектрі КР). Смуги мало характеристичні, тому що в даній області проявляються й інші коливання. Однак їх найчастіше вдається виявити як найбільш інтенсивні в зазначеному інтервалі частот.

C=O. Валентні коливання карбонільної групи незалежно від того, у яку функціональну групу вона входить, проявляються високо інтенсивним максимумом в області 1650-1850 см$^{-1}$, де інші смуги практично відсутні. Коливання $\nu_{C=O}$ є одними з найбільше характеристичних і дозволяють переконливо довести наявність або відсутність у речовині карбонільної

[7] * Відмітимо, що саме внаслідок здатності утворювати міжмолекулярні водневі зв'язки розчини фенолу й спиртів не підкоряються закону Бугера-Ламберта- Бера, так що смуга ν_{OH} не може бути використана для кількісного аналізу

групи. Приклад ІЧ-спектра карбонільної сполуки представлений на рис. 2.8. Для різних типів сполук значення $\nu_{C=O}$ трохи варіюють (у $см^{-1}$):

альдегіди й кетони 1710-1750
карбонові кислоти 1750-1770 (мономери) і 1706-1720 (димери)
складні ефіри 1735-1750
аміди кислот 1650-1695
хлорангідриди кислот 1785-1815
фторангідриди кислот 1865-1875
ангідриди кислот1740-1790 і 1800-1850 (дві смуги)

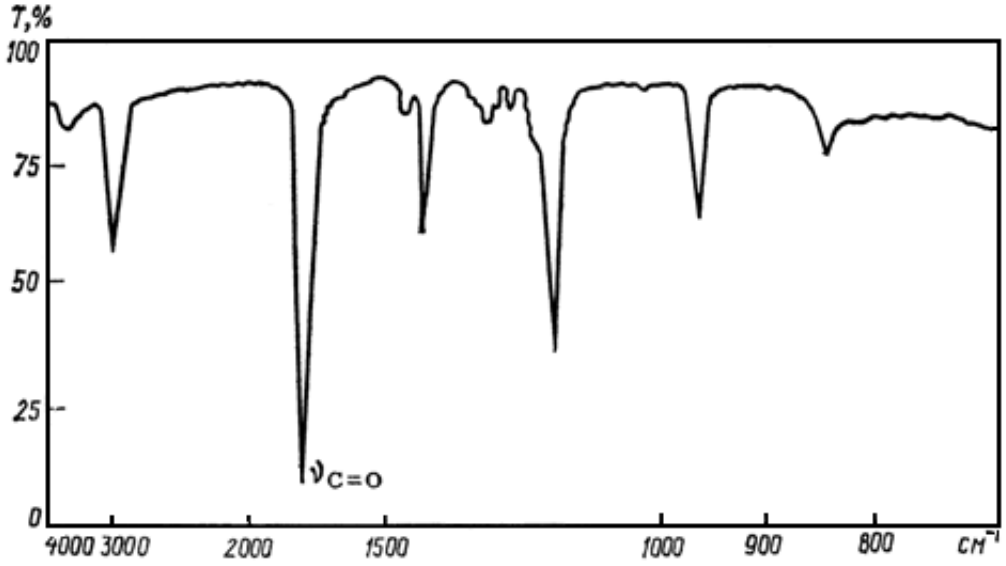


Рис. 2.8. ІЧ-спектр циклопентанона.

За рахунок індукційного ефекту (-I) зменшується довжина, зв'язку C=O і, отже, збільшується її силова стала й частота. Ефект сполучення за рахунок делокалізації π-електронів приводить до зменшення частоти $\nu_{C=O}$; наприклад, для систем C=C-C=O і C_6H_5-C=O частота цього коливання становить 1665-1685 $см^{-1}$. Отже, знаючи частоту карбонілу, можна припустити природу відповідної функціональної групи.

Положення $\nu_{C=O}$ циклічних кетонів змінюється залежно від розмірів циклу (пропанон-2 - 1715, циклогексанон - 1715, циклопентанон - 1751, циклобутанон - 1775 $см^{-1}$). Наведені розходження можуть виявитися корисними при визначенні приналежності кетогрупи до п’ятичленного або шестичленного циклу в поліциклічній сполуці.

Карбонільні сполуки мають додаткові відмінні ознаки, деякі з них досить надійні. У спектрах складних ефірів і ангідридів - це смуги ν_{C-O}, у спектрах амідів- смуги ν_{NH}, у спектрах альдегідів іноді вдається виявити смугу $\nu_{C(O)H}$ в області 2695-2830 $см^{-1}$ (смуга $\delta_{C(O)H}$ розташована в області 1390 $см^{-1}$, що не дозволяє робити які-небудь висновки).

Спектри карбонільних сполук, енолізованих у помітному ступені, являють собою суму спектрів кетонної і енольної форм.

N-H. Валентні коливання ν_{NH} проявляються в області 3100-3500 $см^{-1}$; інтенсивність смуг в ІЧ-спектрі значно нижча, ніж смуг ν_{OH}. Тоді як у спектрі КР спостерігається зворотне співвідношення. Частота ν_{NH} залежить від ступеня участі групи у водневому зв'язку, але це проявляється в меншою мірою, чим для ν_{OH}: ν_{NH} 3300-3500 $см^{-1}$ (вільна), 3100-3300 $см^{-1}$ (зв'язана). Характерно, що смуга, що відповідає первинній аміногрупі, подвійна; це особливо добре проявляється в розведених розчинах ($\nu^{s}_{NH} \approx 3400$ $см^{-1}$ $\nu^{as}_{NH} \approx 3500$ $см^{-1}$), У тих же умовах вторинні аміни мають одну смугу (у розчинах 3310-3350 $см^{-1}$). Типовий ІЧ-спектр аміну наведений на рис. 2.9. Деформаційні коливання δ_{NH} дають нехарактеристичні смуги помірної інтенсивності в області 1580-1625 $см^{-1}$ для первинної аміногрупи і 1500-1600 $см^{-1}$- для вторинної.

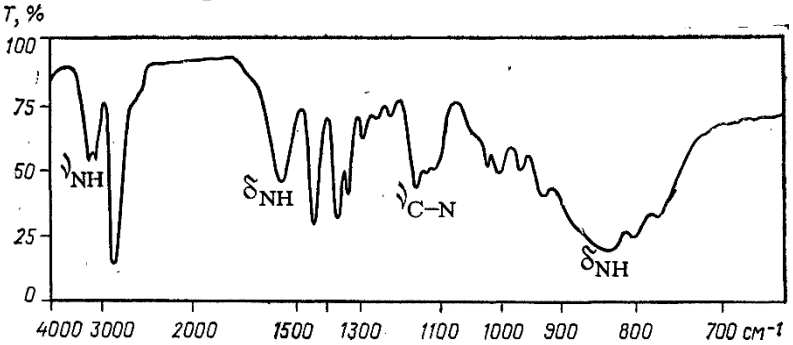


Рис. 2.9. ІЧ-спектр 2-амінобутану

У спектрах амідів карбонових кислот у розведених розчинах проявляються $\nu^{s}_{NH} \approx 3400$ $см^{-1}$ та $\nu^{as}_{NH} \approx 3500$ $см^{-1}$ помірної інтенсивності. Відзначимо, що ці частоти збігаються з ν_{NH} аміногрупи при насиченому вуглецевому атомі. Водневий зв'язок у спектрах амідів карбонових кислот у твердому стані зміщує ν^{s}_{NH} і ν^{as}_{NH} відповідно в область ≈3200 $см^{-1}$ і 3350 $см^{-1}$.

C≡N. Валентні коливання нітрильної групи розташовані в області 2240-2260 $см^{-1}$, тобто там, де звичайно немає інших смуг. Тому незважаючи на малу інтенсивність, смуга $\nu_{C\equiv N}$ досить характеристична. Кон'югація зміщає дану смугу убік менших частот - до 2215-2240 $см^{-1}$. У спектрі КР валентне коливання нітрильної групи проявляється інтенсивною смугою.

NO_2. Валентні коливання нітрогрупи проявляються в області ν^{s}_{NO2} 1370-1390 $см^{-1}$ і ν^{as}_{NO2} 1550-1580 $см^{-1}$. Незважаючи на присутність у цій області значного числа інших смуг, нітро-група в ІЧ-спектрі визначається досить надійно внаслідок винятково високої інтенсивності поглинання, причому смуга ν^{as}_{NO2}, природно, більш інтенсивна, чим смуга ν^{s}_{NO2}. При наявності кон'югації смуги зміщаються в низькочастотну область ν^{s}_{NO2} 1290-1360 $см^{-1}$ і ν^{as}_{NO2} 1500-1550 $см^{-1}$

S-H. Зв'язок легко ідентифікується по ІЧ-спектру, тому що ν_{SH} лежить в області 2550-2600 $см^{-1}$, практично вільної від інших смуг.

2.7. Практичні рекомендації

Намагаючись одержати максимум інформації про будову речовини з ІЧ- і КР-спектрів, варто враховувати, що смуги, що містяться в них, мають різний ступінь характеристичності. Тому, вивчаючи ІЧ-спектр, треба в першу чергу звернути увагу на ті області, у яких наявність інтенсивної смуги однозначно свідчить ,про присутність у досліджуваній речовині певної функціональної групи. Кожна з таких груп звичайно проявляється декількома смугами в різних частинах спектра; виявивши основну характеристичну частоту, обов'язково переконайтеся в наявності інших смуг, характерних для даного структурного елемента. При визначенні характеристичних смуг найважливіше значення має їхня інтенсивність. Так, слабка смуга в області 1700 $см^{-1}$ не може бути доказом присутності в досліджуваній молекулі карбонільної групи, оскільки характеристична для цієї групи смуга є однієї із самих інтенсивних у спектрі. Аналогічно, слабка смуга в області 3500-3600 $см^{-1}$ скоріше свідчить про присутність у речовині вологи, ніж гідроксильної групи в основній структурі. Слабка смуга в цій області може бути обумовлена також появою обертону або гідроксильної групи, що відповідає енольній формі карбонільної сполуки.

У першу чергу перевірте наявність найбільш характеристичних смуг в області 1700-1800 $см^{-1}$ (група C=O в сполуці будь-якої можливої функції) і області 3200-3600 $см^{-1}$, у яку попадають коливання груп O-H і N-H. Якщо смуги відповідної інтенсивності в тій і іншій області відсутні, то можна стверджувати, що молекула не містить перерахованих структурних елементів.

Якщо присутня смуга $\nu_{C=O}$, спробуйте по її положенню за допомогою даних розділу 5 припустити, до якої функціональної групи вона відноситься. Якщо смуг $\nu_{C=O}$ дві й вони мають відповідні значення частот, то досить імовірно, що речовина є ангідридом кислоти; у цьому випадку в області ν_{C-O} повинні також спостерігатися дві смуги. Якщо передбачувана група альдегідна, спробуйте відшукати в спектрі смугу $\nu_{C(O)H}$. Якщо речовина являє собою складний ефір, йому повинні відповідати дві смуги ν_{C-O}.

Якщо в спектрі сполуки виявляється смуга в області 3200-3600 $см^{-1}$, зверніть увагу на її інтенсивність і форму. Дані попереднього розділу допоможуть Вам установити, до якій з функціональних груп відноситься дана смуга. Наявності гідроксильної групи повинна, крім того, відповідати інтенсивна смуга мало характеристичного коливання ν_{C-O}. Якщо сполука містить потрійний зв'язок, у спектрі (особливо в спектрі КР) легко може бути виявлена характеристична смуга $\nu_{C\equiv C}$.

Приклад 1. Яку структуру має сполука C_3H_6O, спектр якого показаний на рис. 2.10?

Рішення. Наведений спектр свідчить, що в сполуці відсутня гідроксильна група і присутня карбонільна група, отже, сполука може мати будова CH_3COCH_3 (ацетон) або CH_3CH_2CHO (пропаналь). Вибір між двома цими структурами на користь першої може бути зроблений за наступними допоміжними ознаками: частота $\nu_{C=O}$ 1715 $см^{-1}$ відповідає ациклічному кетону; смуга ν_{CCOH} альдегідів в області 2695-2830 $см^{-1}$ відсутня; в області коливань ν_{CH} присутні всього дві смуги (тільки один тип CH_3-групи).

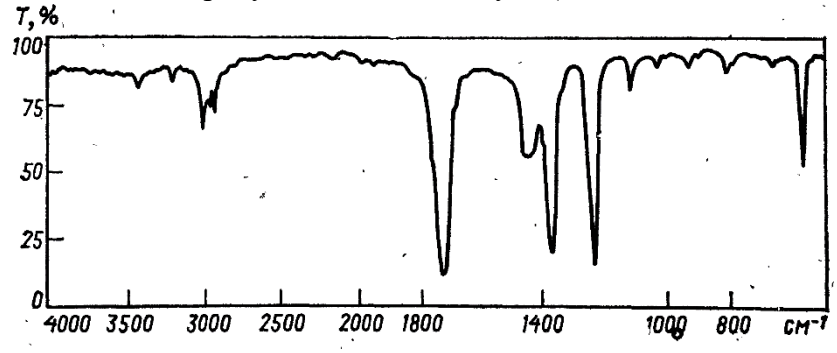


Рис. 2.10. ІЧ-спектр ацетону (до прикладу 1)

Приклад 2. Встановіть структуру сполуки C_2H_6O, ІЧ-спектр якої наведено на рис. 2.11.

Рішення. Наведеній брутто-формулі можуть відповідати дві структури: CH_3OCH_3 і C_2H_5OH; оскільки ІЧ-спектр показує присутність гідроксильної групи (широка смуга 3200-3600 $см^{-1}$), речовина є етанолом.

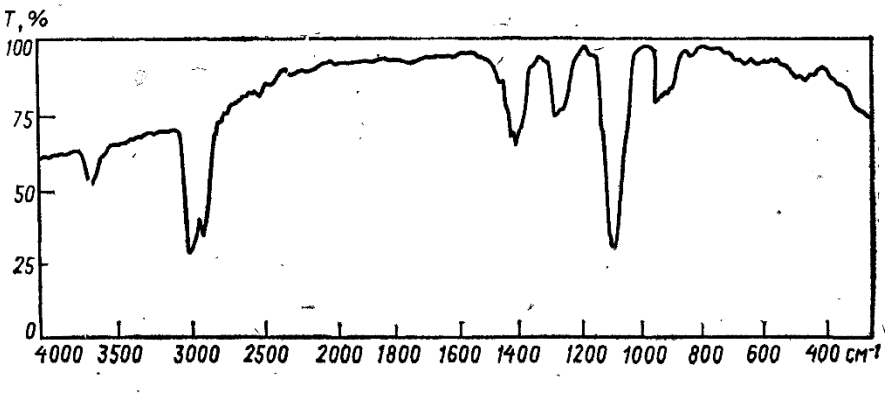
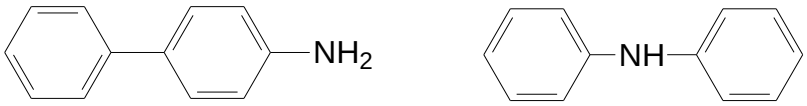


Рис. 2.11. ІЧ-спектр етанолу (до прикладу 2)

Приклад 3. Якій зі сполук - А чи Б — належить зображений на рис. 2.12 спектр?



(А) (Б)

Рішення. До поглинання аміногрупи (за положенням і інтенсивністю) слід віднести смугу ≈3400 $см^{-1}$. Спектр має належати дифеніламіну (Б), оскільки смуга одинарна а, отже, амін є вторинним.

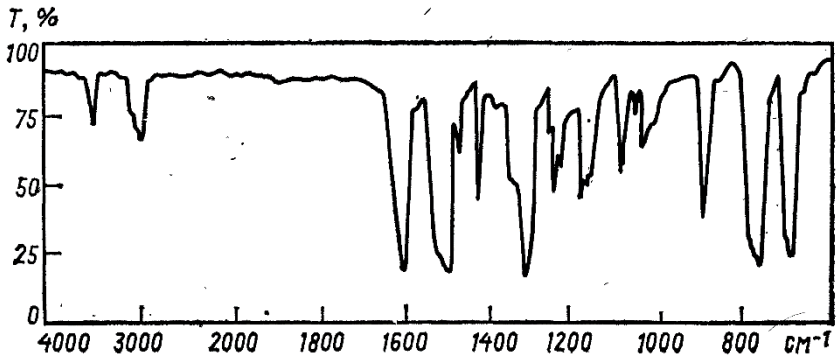


Рис. 2.12. ІЧ-спектр дифеніламіну

Зверніть увагу на форму смуги ν_{CH}, особливо на лінії спаду смуги як у довгохвильову, так і в короткохвильову область. Якщо на спаді смуги є максимуми в області 3000-3100 $см^{-1}$, це свідчить про присутність у молекулі атомів гідрогену при подвійному зв'язку, в ароматичному або гетероциклічному ядрі. Подальші висновки потрібно робити, керуючись даними для області 1500-1700 $см^{-1}$. На спаді смуги в сторону менших частот можуть проявитися вузькі максимуми середньої інтенсивності, які відповідають $\nu_{C(O)H}$ альдегідної групи (2695-2830 $см^{-1}$), групі S-H (2550-2600 $см^{-1}$), групі C≡N (2240-2260 $см^{-1}$) і потрійного зв'язку ($\nu_{C\equiv C}$ 2100-2250 $см^{-1}$). Відсутність у цій області ІЧ-спектра смуги переконливо свідчить про відсутність у сполуці сульфгідрильної та нітрильної груп. Смузі 2695—2830 $см^{-1}$ має відповідати інтенсивна смуга карбонільної групи. Для остаточного висновку про відсутність у речовині потрійного зв'язку (особливо симетрично заміщеного) необхідно мати дані спектра КР.

Уважно розгляньте область 1500-1700 $см^{-1}$. Якщо ви вже знайшли поглинання в області 3000-3100 $см^{-1}$, то за числом, інтенсивністю (особливо співвідношенню інтенсивностей в ІЧ- і КР-спектрах) та положенню смуги (або смуг) в області 1500-1700 $см^{-1}$ можна зробити деякі передбачення про те, чи є дана сполука алкеном, дієном або ароматичною сполукою. Присутність інтенсивних смуг в цій області можливе і за відсутності в речовині атомів гідрогену при подвійних зв'язках (і відповідно $\nu_{=CH}$ в спектрі). В спектрі ароматичної сполуки обов'язково має бути присутня інтенсивна смуга в області 650—900 $см^{-1}$. Відсутність у спектрі КР смуг в області 1500-1700 $см^{-1}$ (а також 3000-3100 $см^{-1}$) є переконливим доказом відсутності в досліджуваній сполуці подвійних зв'язків і ароматичного ядра.

Приклад 4. Сполуці C_6H_{12} відповідає ІЧ-спектр, наведений на рис. 2.13; установіть, чи є у сполуці подвійний зв'язок.

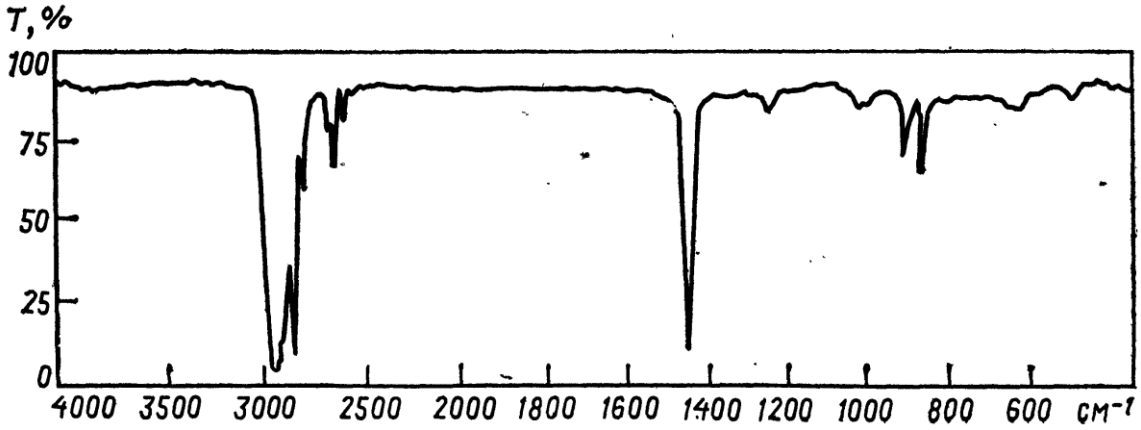


Рис. 2.13. ІЧ-спектр циклогексану (до прикладу 4)

Рішення. Смуги $\nu_{C=C}$ та $\nu_{=CH}$ в спектрі відсутні, проте за ІЧ-спектром однозначної відповіді отримати не можна, оскільки для структури $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ смуга $\nu_{C=C}$ може мати дуже маленьку інтенсивність. Відсутність цих смуг в спектрі КР могло б слугувати однозначним доказом відсутності у речовині С = С-зв'язку.

Приклад 5. Пентаметилциклопентадієну відповідає ІЧ-спектр, наведений на рис. 2.14; установить структуру дієна.

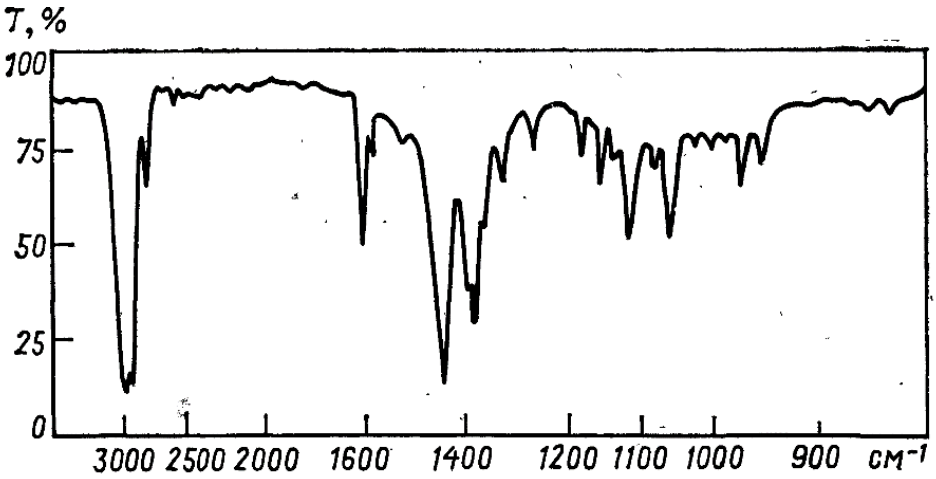
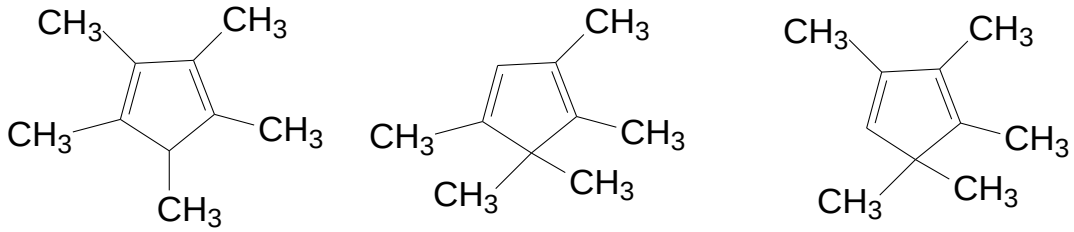


Рис. 2.14. ІЧ-спектр 1,2,3,4,5 -пентаметилциклопентадієну (до прикладу 5)

Рішення. Пентаметилциклопентадієн може існувати в вигляді трьох ізомерів:



I II III

Відсутність в спектрі смуги $\nu_{=CH}$ вказує, що дієн має будову (I).

Приклад 6. Спектр вуглеводню C_8H_{12} з лінійним ланцюгом наведено на рис. 2.15; установить будову вуглеводню.

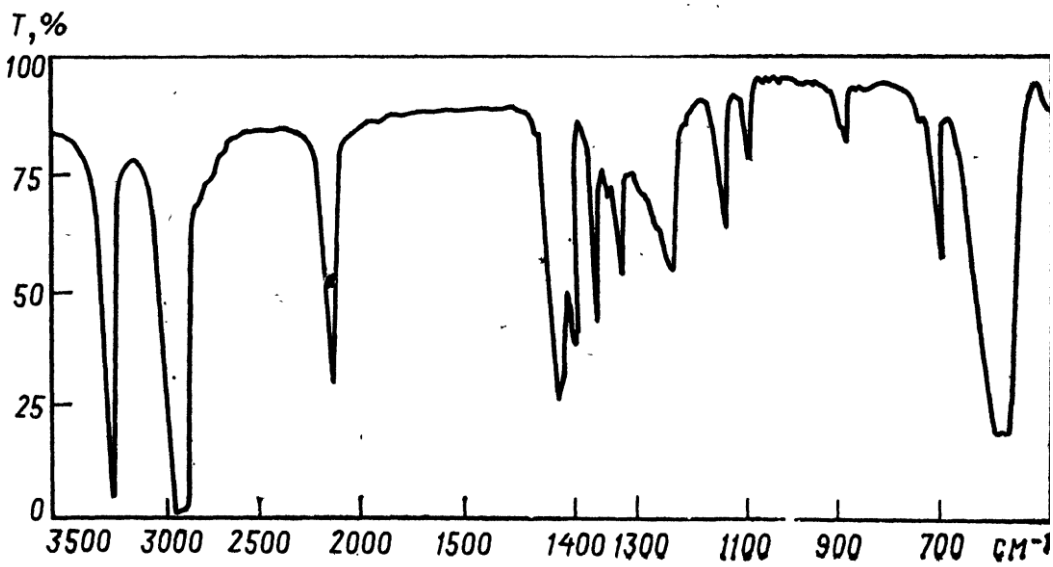


Рис. 2.15. ІЧ-спектр до прикладу 6

Рішення. Відповідно до брутто-формули, речовина може бути дієном або алкіном; присутність смуги $\nu_{C=C}$ 2220 см$^{-1}$ доводить, що це алкін; окрім того, в спектрі присутня смуга $\nu_{C\equiv C}$ 3313 см$^{-1}$ тобто досліджувана речовина — октин-1.

Приклад 7. Похідне циклогексадієну C_8H_{12} має ІЧ- спектр, представлений на рис. 2.16. Установить структуру, якщо відомо, що для циклогексадієна $\nu^s_{C=C}$ 1581 см$^{-1}$ і $\nu^{as}_{C=C}$ 1610 см$^{-1}$.

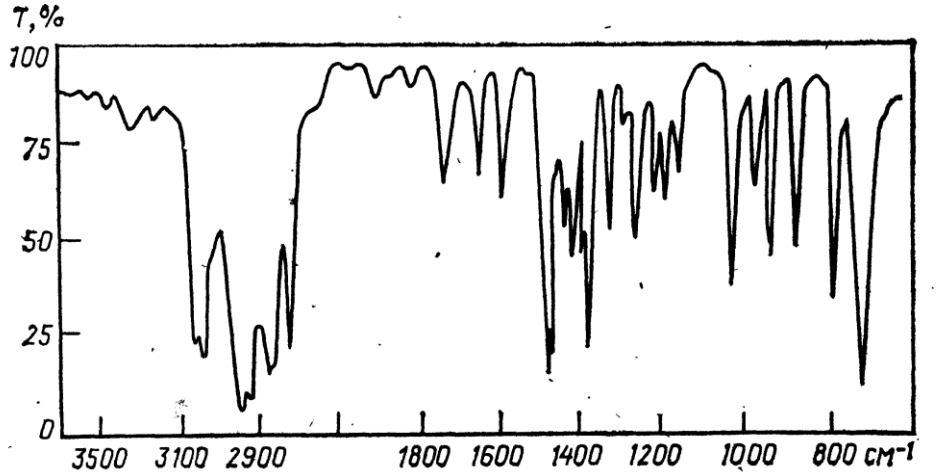
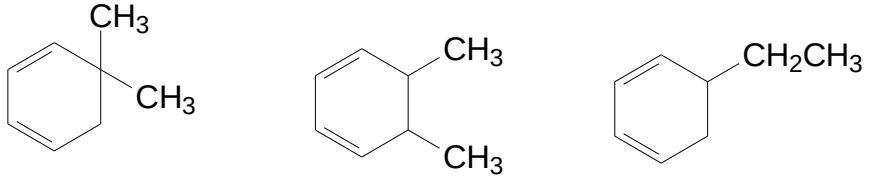


Рис. 15. ІЧ-спектр до прикладу 6

Рішення. В спектрі в вигляді складної смуги, спостерігаються смуги поглинання в області 3010-3060 см$^{-1}$, а також коливання 1579 см$^{-1}$ и 1630 см$^{-1}$, які слід віднести відповідно до $\nu^s_{C=C}$ і $\nu^{as}_{C=C}$ дієнової системи. Співпадіння з частотами спектра самого циклогексадієна значить, що замісники при подвійних зв'язках відсутні; отже, дієн може мати одну з будов (I-III),:



I II III

Перевагу слід надати структурі (I) Е,5-диметилциклогексадієн-1,3), оскільки в спектрі присутній характерний для гемінального заміщення (дві метильні групи при одному атомі С) дублет в області деформаційних коливань С—Н.

Приклад 8. Визначте будову сполуки C_7H_5N за ІЧ-спектром (рис. 2.17).

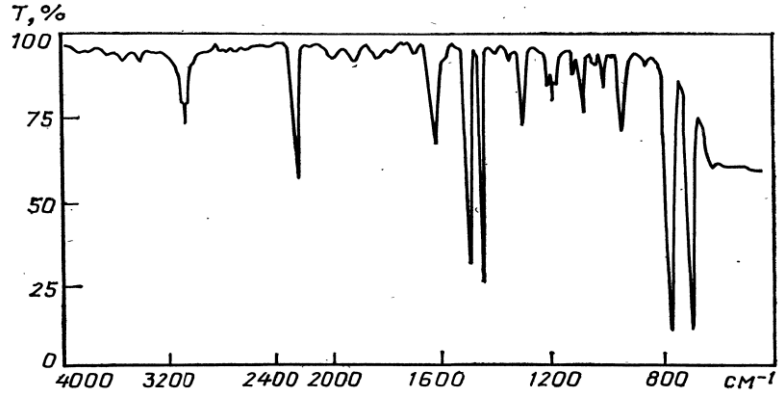


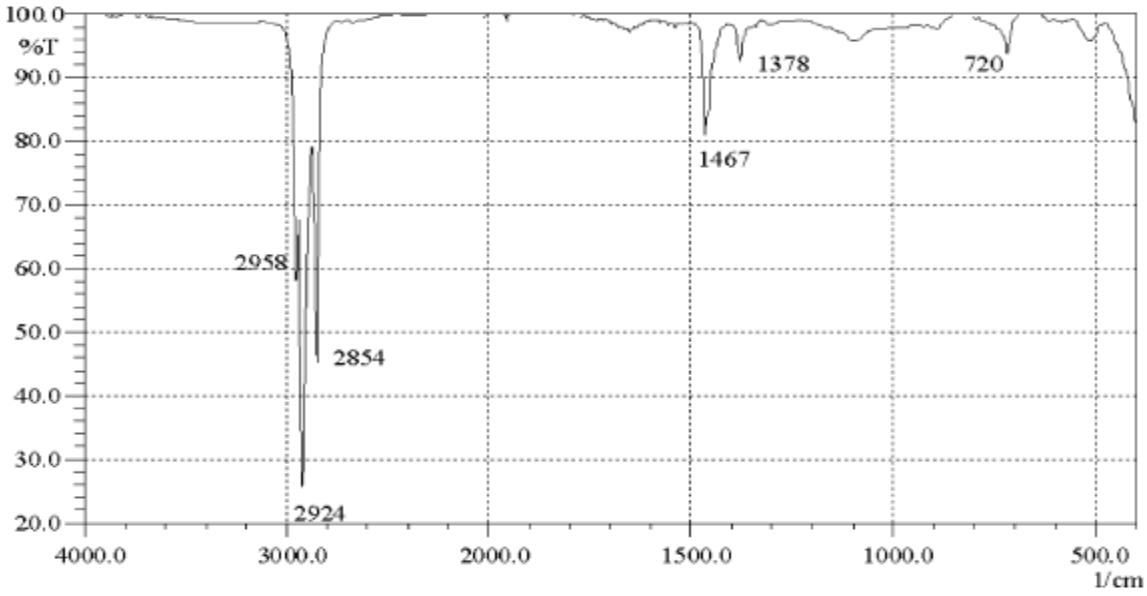
Рис. 2.17.

Рішення. Наведений спектр показує присутність нітрильної групи ($\nu_{C\equiv N}$ 2225 см$^{-1}$), ароматичного ядра (ν_{C-H} 3000—3080 см$^{-1}$, складний сигнал середньої інтенсивності, ν_{C-C} кільця 1600, 1500 и 1480 см$^{-}$1, δ_{CH} 760 та 690 см$^{-1}$) і відсутність атомів гідрогену при насичених вуглецевих атомів (відсутність смуг в області 2800-3000 см$^{-1}$). Отже, сполука є бензонітрилом C_6H_5-C≡N.

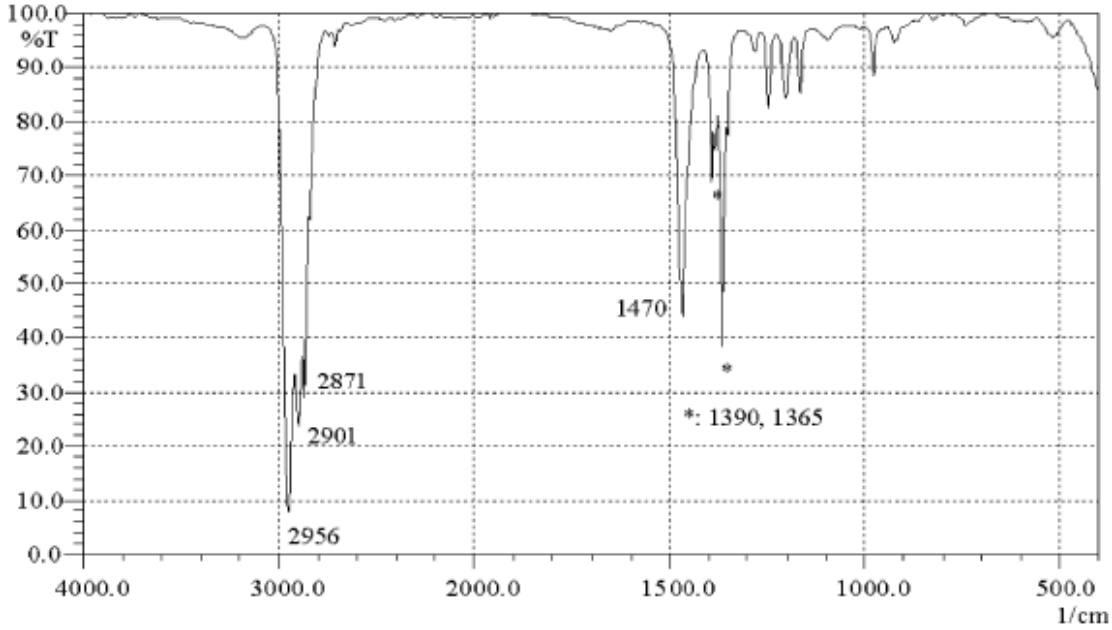
Завдання для самостійного рішення.

За даними наведених ІЧ-спектрів встановити будову органічної сполуки враховуючи наведену брутто-формулу.

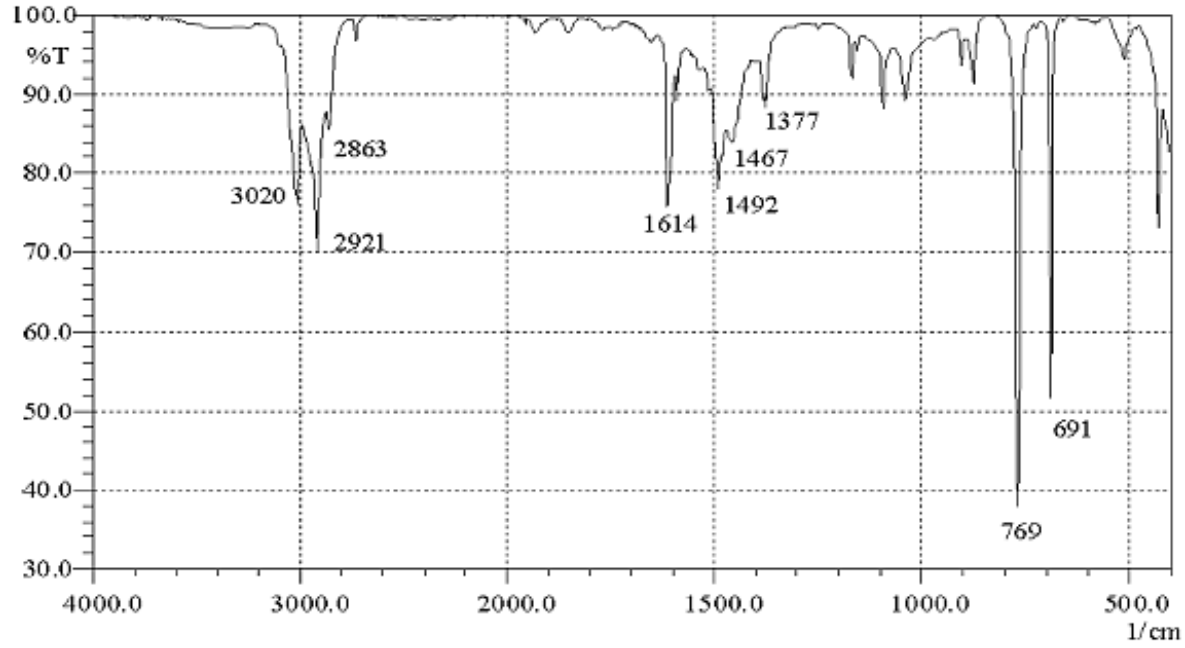
1. $C_{14}H_{30}$



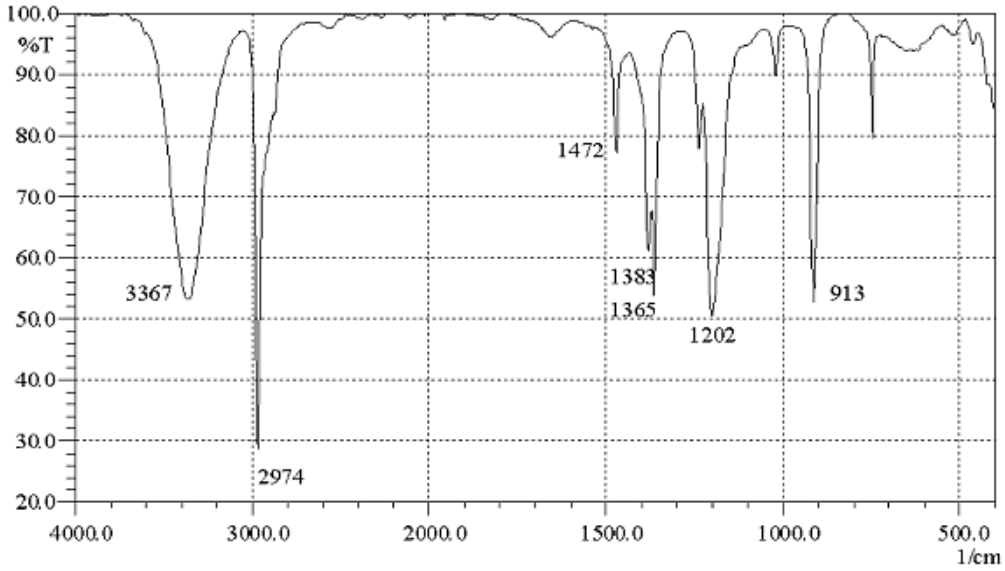
2. C_8H_{18}



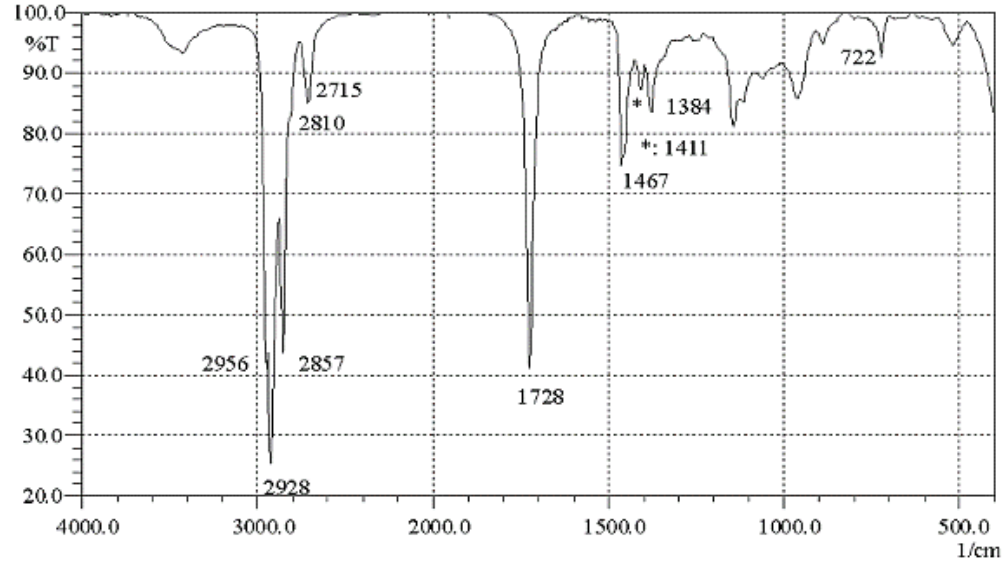
3. C_8H_{10}



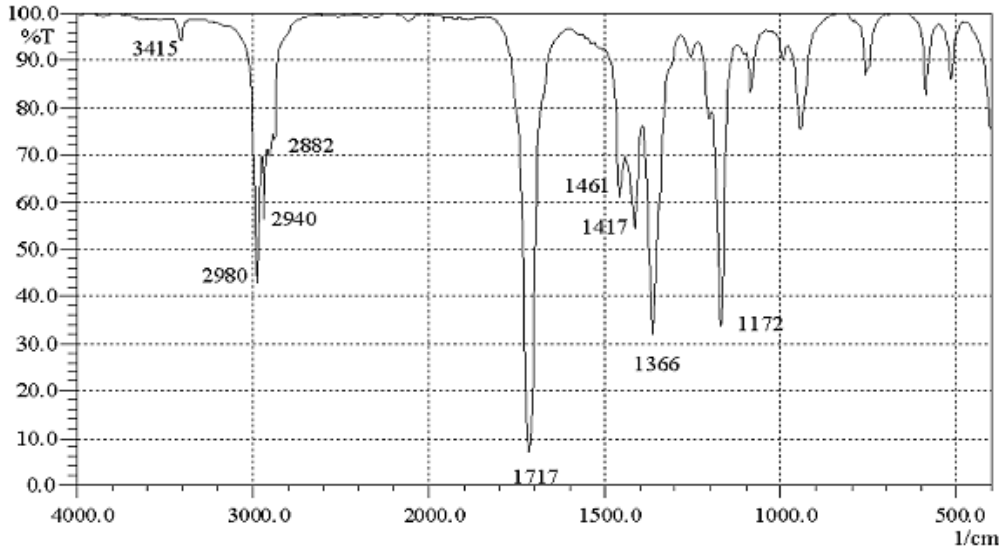
4. $C_4H_{10}O$



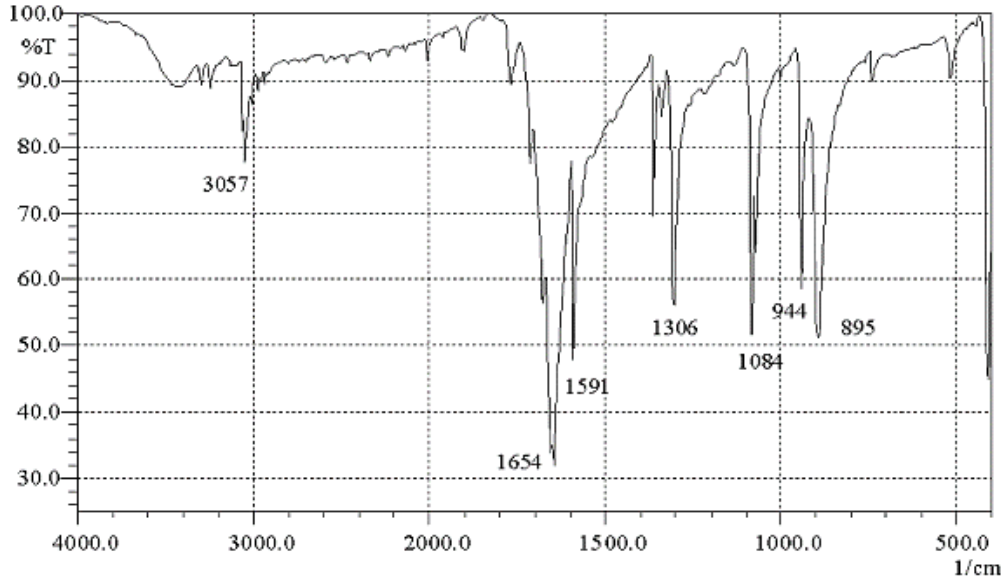
5. $C_8H_{16}O$



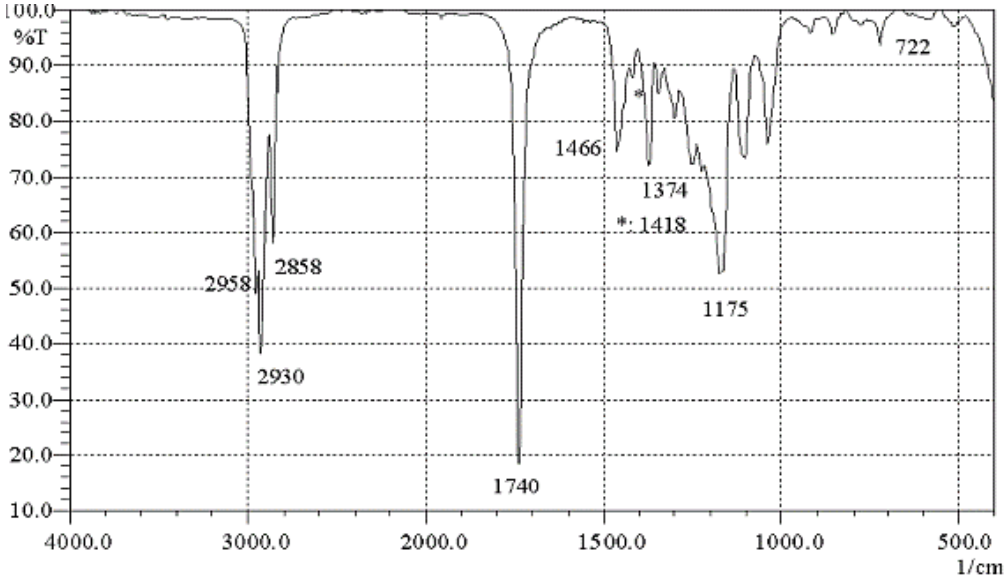
6. C_4H_8O



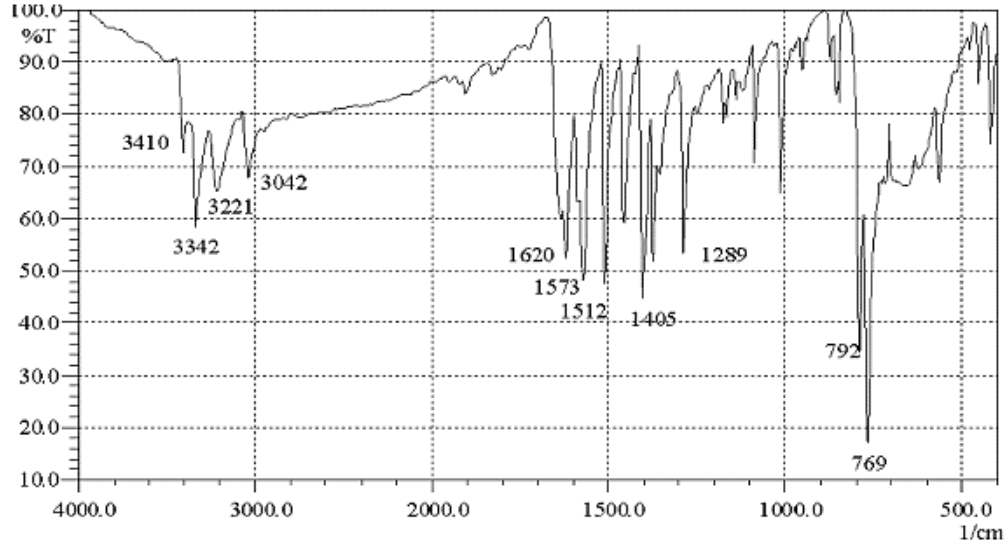
7. $C_6H_4O_2$



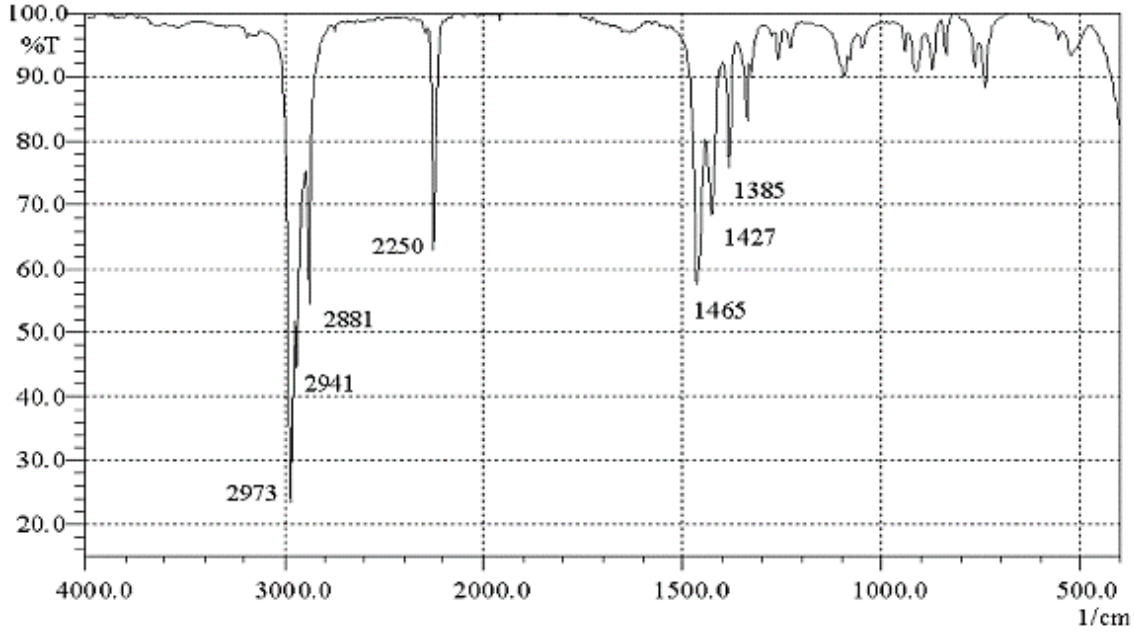
8. $C_{10}H_{20}O_2$



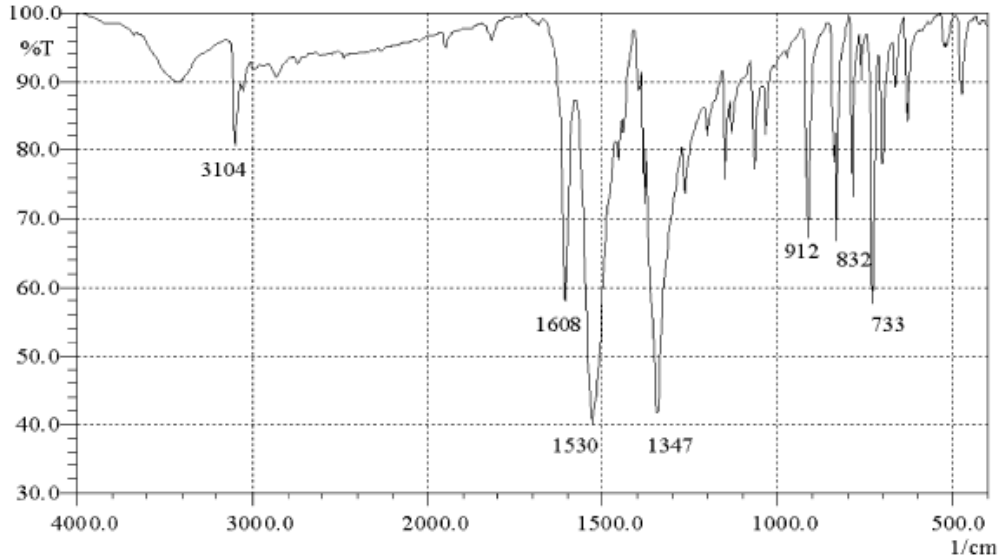
9. $C_{10}H_9N$



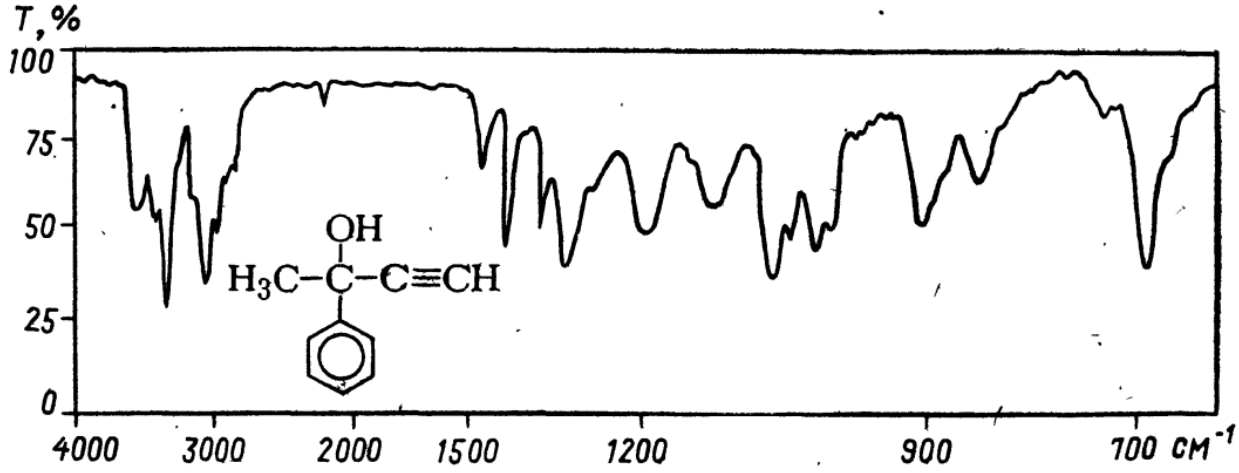
10. C_4H_7N



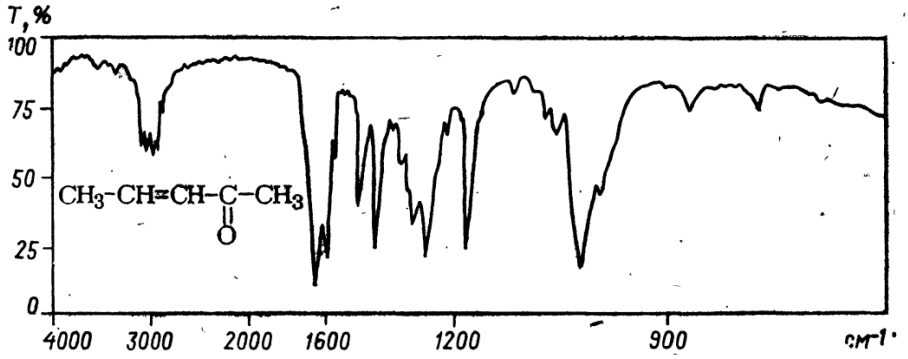
11. $C_7H_6N_2O_4$



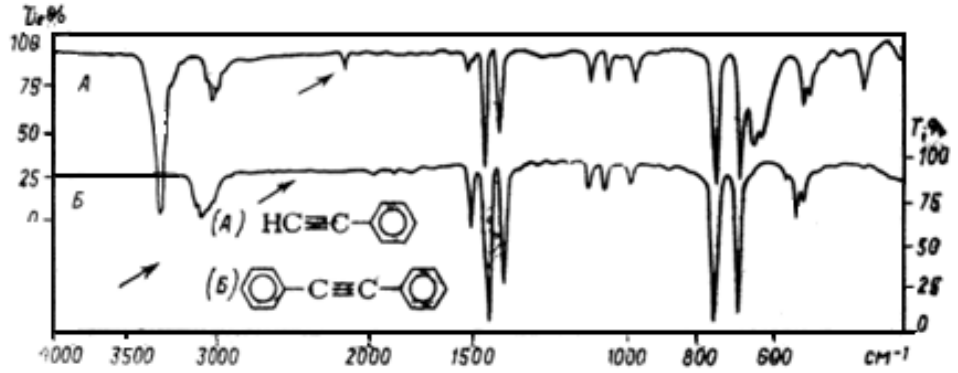
12. Зробіть віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрі зі структурою 2-фенілбутин-3-ола-2.



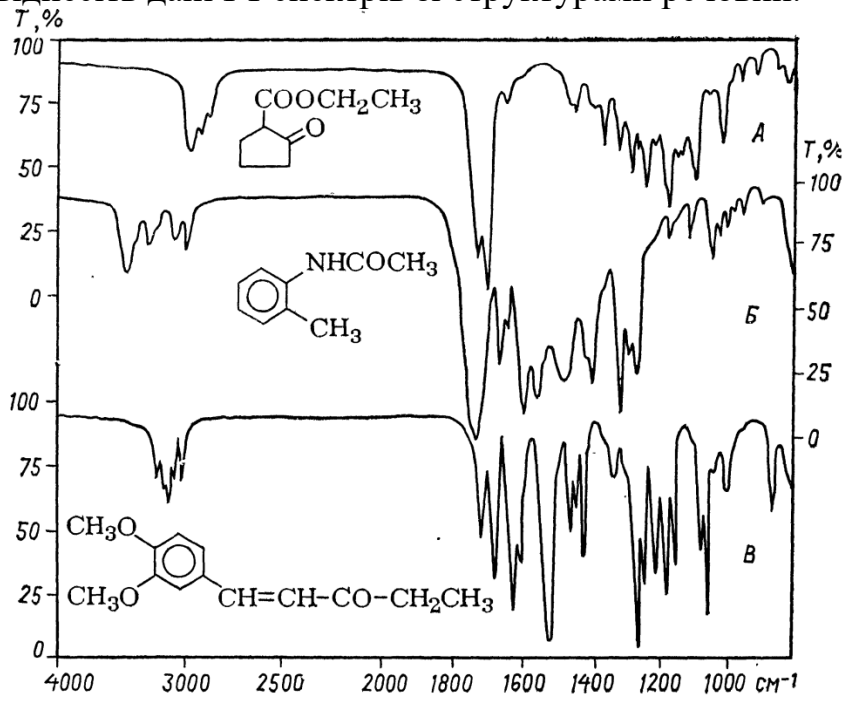
13. Зробіть віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрі пентен-3-она-2.



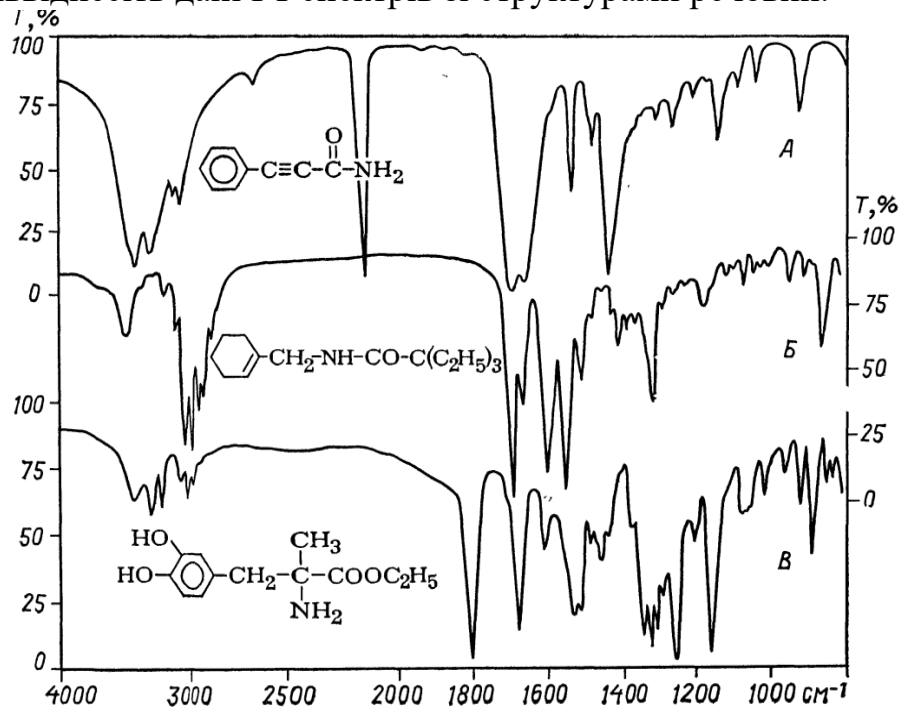
14. Поясніть розходження між смугами, відзначеними стрілками на ІЧ-спектрах фенілацетилену й дифенілацетилену. Чи будуть проявлятися коливання C=C у спектрі КР дифенілацетилена?



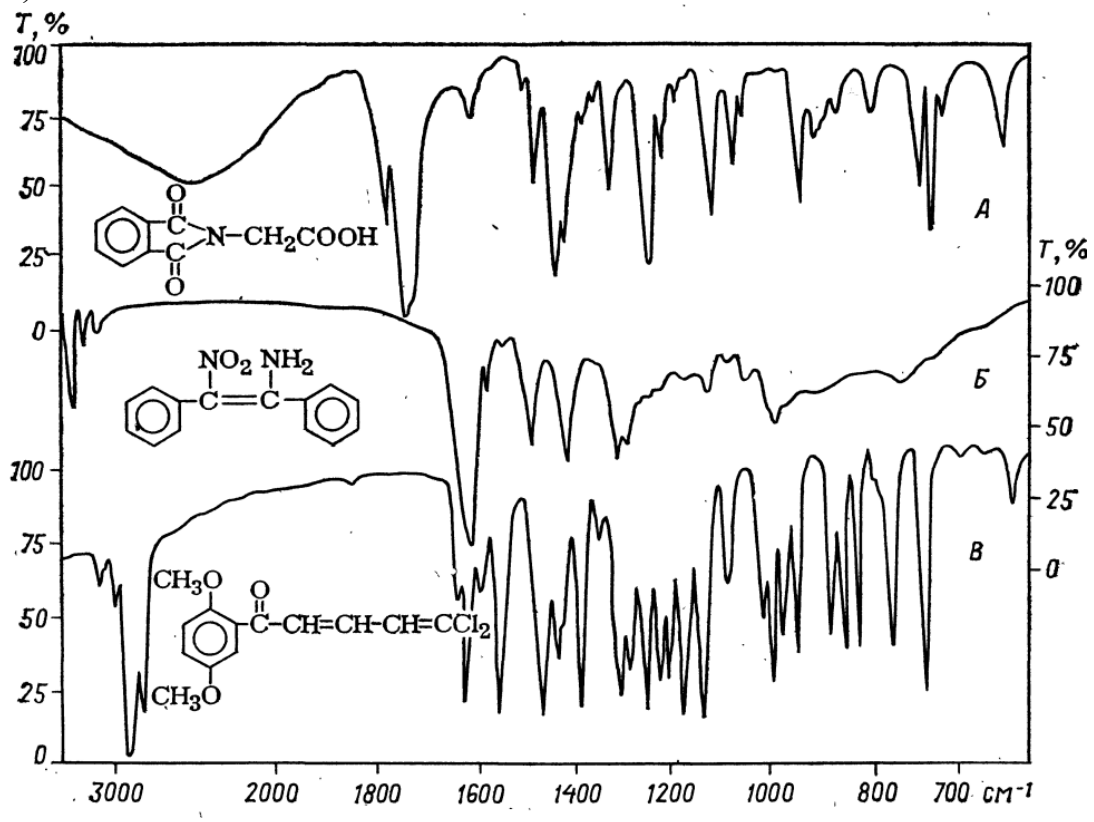
15. Співвіднесіть дані ІЧ-спектрів зі структурами речовин.



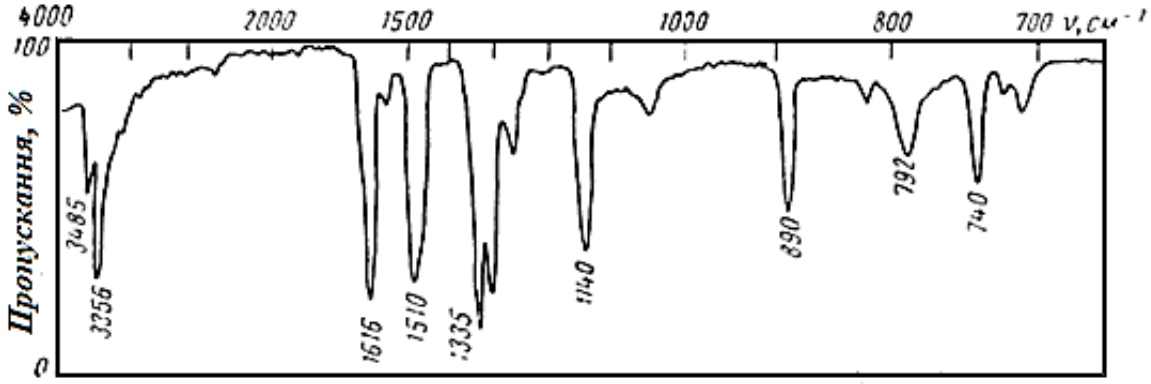
16. Співвіднесіть дані ІЧ-спектрів зі структурами речовин.



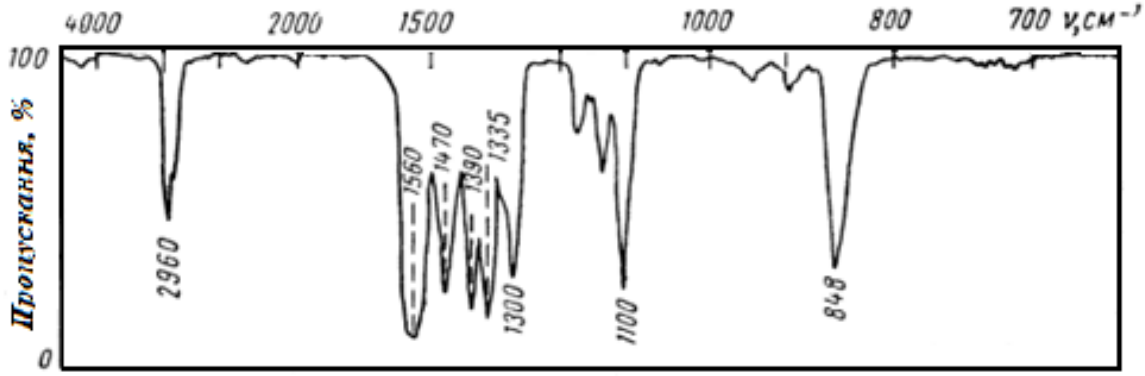
17. Інтерпретуйте ІЧ-спектри N-фталілгліцина (А), 2-нітро-1-аміно-1,2-дифенілетена (Б) і 1,1-дихлор-5-(2',5'-диметоксифеніл)пентадієн-1,3-она-5 (В).



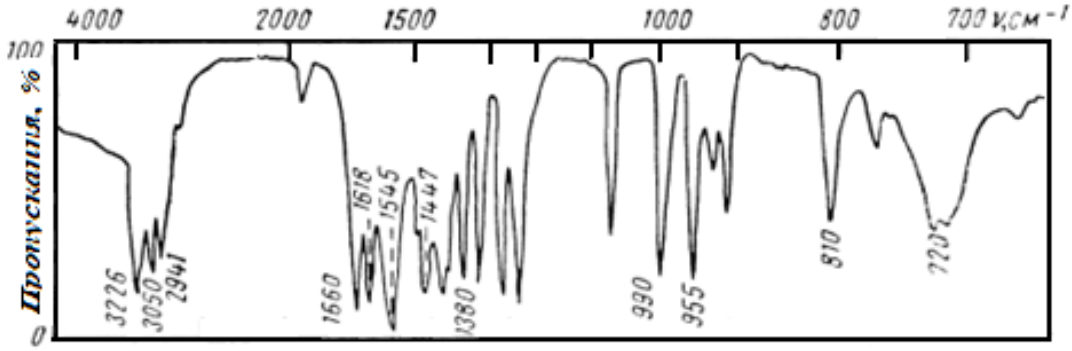
18. Сполука із брутто-формулою $C_6H_4Cl_2N_2O_2$ має спектр, наведений на рис. (у пластинці KBr). Визначите, у яку функціональну групу входять атоми оксигену й нітрогену.



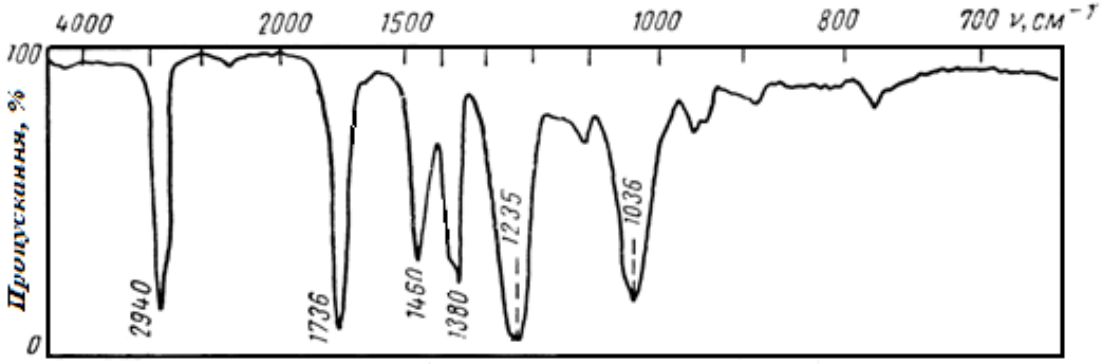
19. Які оксиген- і нітрогеновмісні групи входять у сполуку $C_3H_7O_2N$ (рис., рідка плівка)?



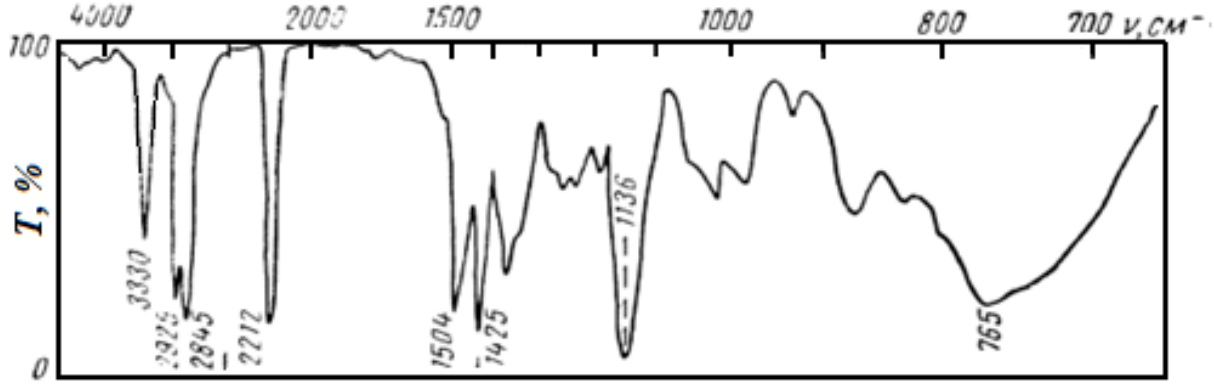
20. Спектр сполуки $C_7H_{13}ON$ представлений на рис. (у пластинці KBr). Які структурні елементи можна визначити за спектром?



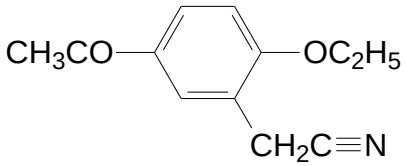
21. У які функціональні групи входять атоми оксигену б сполуці із брутто-формулою $C_8H_{16}O_2$ (рис., рідка плівка)?

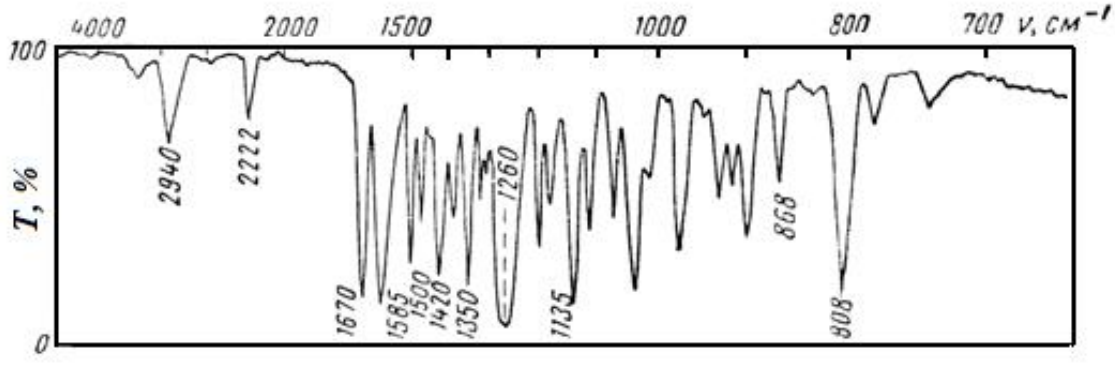


22. У які функціональні групи входять атоми нітрогену в сполуці $C_6H_9N_3$, спектр якого наведений на рис. (рідка плівка)?

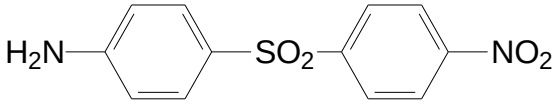


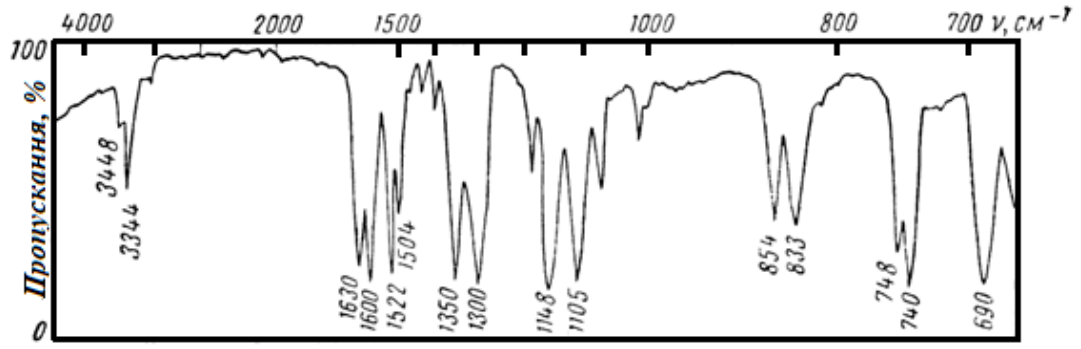
23. Віднесіть основні смуги поглинання в ІЧ-спектрі наведеному на рис., з відповідними коливаннями груп сполуки



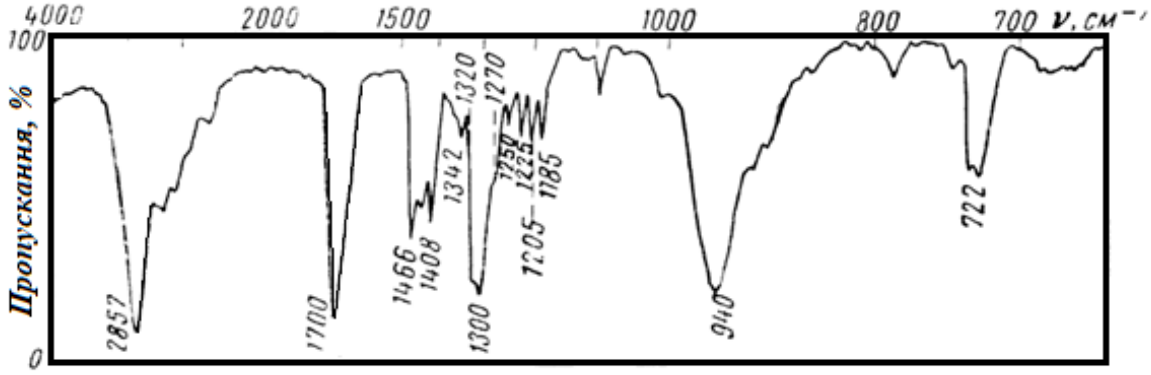


24. Зпівставте смуги поглинання (рис., у пластинці KBr) зі структурою сполуки

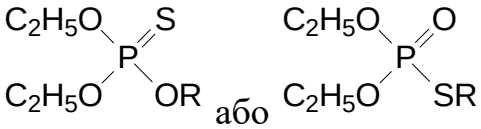




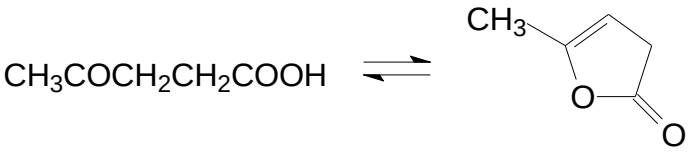
25. Поясніть спектр стеаринової кислоти $CH_3(CH_2)_{14}COOH$, (рис.), знятий для твердої сполуки. Які зміни можна спостерігати в спектрі рідкої кислоти або її розчину в CCl_4?



26. Якій формулі відповідає сполука, якщо в ІЧ-спектрі знайдена частота 1280 $см^{-1}$ і відсутнє поглинання в області 600-800 $см^{-1}$:



27. У якій формі - відкритої або лактоновій існує левулінова кислота, якщо в ІЧ-спектрі знайдені смуги 3260, 2970, 2930, 2870, 2850, 1720, 1705, 900 $см^{-1}$?



28. Яка формула речовини: $CH_3COOC_2H_5$ або C_2H_5COOH, якщо в ІЧ-спектрі поряд з іншими смугами є широка смуга в області 3250-2600 $см^{-1}$ і смуги при 1725 і 900 $см^{-1}$?

29. Яку формулу має сполука: $(CH_3)_2CHCH_2CH_2NO_2$ або $(CH_3)_2CHCH_2CH_2O\text{-}N{=}O$, якщо в його спектрі знайдені частоти 2970, 2930, 2870, 2850, 1653, 1613 $см^{-1}$ і дублет 1383 і 1370 $см^{-1}$

30. Який продукт утворився при окисненні диметилсульфіду $(CH_3)_2S$: сульфоксид $(CH_3)_2SO$ чи сульфон $(CH_3)_2SO_2$, якщо в ІЧ-спектрі знайдені смуги 1320 і 1150 $см^{-1}$ і відсутнє поглинання в області 1070-1030 $см^{-1}$?

31. Яку структуру має сполука: $CH_3CH(OH)NO_2$ чи $CH_3CH_2ONO_2$, якщо в ІЧ-спектрі знайдені частоти 3600, 1550, 1370 $см^{-1}$?

32. В ІЧ-спектрі розчину речовини знайдені смуги 3450, 3370, 1630 $см^{-1}$. Якій сполуці відповідає спектр: $CH_3CON(CH_3)_2$, $CH_3CONHCH_3$ чи CH_3CONH_2?

33. В ІЧ-спектрі речовини знайдена широка смуга в області 3000 $см^{-1}$ і смуги при 2970, 2930, 2895, 2870, 2850, 1705 $см^{-1}$. Якій сполуці відповідає спектр: $CH_3CH(OH)CH_2COCH_3$ чи $CH_3CH_2CH_2COOCH_3$?

34. В ІЧ-спектрі речовини спостерігаються смуги 3300, 2950, 2860, 2120, 1465, 1382 $см^{-1}$. Якій сполуці відповідає спектр: $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_3$, $HC\equiv CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, $CH_3C\equiv CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ чи $CH_3CH_2CH=CHCH=CHCH_2CH_3$?

35. В ІЧ-спектрі сполуки спостерігаються смуги поглинання при 970, 1380, 1640, 2850, 2860, 3030 і 3400 (широка) $см^{-1}$. У розчині в тетрахлориді вуглецю з'являється вузька смуга при 3600 $см^{-1}$. Якій з речовин належить спектр: $CH_3CH=CHCH_2OH$ або $CH_3COCH_2CH_3$?

36. Яка із двох речовин: $CH_3COCH_2CH_2CH=CH_2$ чи $CH_3COCH=CHCH_2CH_3$ буде мати в спектрі смуги поглинання при 1715, 1640, 995 і 915 $см^{-1}$?

37. У спектрі *о*-нітротолуолу є смуги поглинання 2960, 2870, 1520, 1465, 1380, 1330, 850 і 750 $см^{-1}$ Після проведення реакції в спектрі зникають смуги 1520, 1330, 850, 750 $см^{-1}$ і з'являються нові смуги при 3420, 3340, 1644 $см^{-1}$ і широка смуга при 680 $см^{-1}$. Яка реакція проведена? У результаті іншої реакції із *о*-нітротолуолом у спектрі зникають смуги поглинання при 2960, 2870, 1465, 1380 $см^{-1}$ і з'являється широка смуга в області 2700-2600 $см^{-1}$ і інтенсивна смуга при 1680 $см^{-1}$. Яка реакція проведена цього разу?

Розділ 3. МАС-СПЕКТРОМЕТРІЯ

3.1. Природа і одержання мас-спектрів

Даний метод принципово відрізняється від розглянутих вище спектроскопічних методів, в основі яких лежить поглинання електромагнітних коливань. В основі методу мас-спектрометрії лежить відносно проста ідея: молекули речовини піддаються йонізації тим чи іншим способом, йони, що утворилися, сортуються за величинами їх відношення маса/заряд, потім реєструється число йонів для кожного значення цього відношення у вигляді спектра. Наприклад, у широко використовуваному мас-спектрометрі з йонізацією електронним ударом (ЕУ, electron-impact, EI) молекули в паровій фазі бомбардуються пучком електронів з високою енергією, а результат реєструється у вигляді спектра позитивних йонів, які розділені за величинами маса/заряд (m/z)[8].

Допустимо, що через пари речовини проходить потік електронів, енергію яких можна поступово збільшувати. Якщо ця енергія досягне певного рівня, то при зіткненні електрона з молекулою може відбутися відрив («вибивання») з неї електрона з утворенням молекулярного йона M^{+*}

$$ABCD + e^- \rightarrow ABCD^{+*} + 2e^-$$

молекула молекулярний йон

Найменша енергія електронів, якими бомбардують (йонізуючих) речовину і при якій можливе утворення з даної молекули йона, називається енергією (або, менш вдало, «потенціалом») йонізації речовини (U_e). Енергія йонізації є мірою міцності, з якою молекула втримує найменш сильно пов'язаний з нею електрон, отже, чим міцніший зв'язок електронів з молекулою речовини, тим вища енергія йонізації. Як правило, для органічних молекул енергія йонізації становить 9-12 еВ (для циклогексану ≈10 еВ, для бензену ≈ 9 еВ).

Якщо енергія йонізуючих електронів значно перевищує енергію йонізації, то молекулярний йон, що утвориться - одержує надлишкову енергію, яка може виявитися достатньою для розриву в ньому зв'язків. У результаті такого розриву відбувається розпад молекулярного йона на частки меншої маси (фрагменти). Такий процес називається фрагментацією. У практиці мас-спектрометрії використовуються електрони з енергією 30-100 еВ, що набагато перевищує енергію йонізації й забезпечує фрагментацію молекулярного йона.

Для ілюстрації розглянемо мас-спектр із йонізацією електронним ударом бензаміду, показаний на рис. 3.1 і представляє діаграму відносного

[8] Одиницею маси є дальтон (Да), за визначенням, що дорівнює 1/12 маси атома ізотопу ^{12}C, якій приписано значення 12.0000 масових одиниць. Як правило, інтенсивність піків виражається у % щодо головного піку.

вмісту (висота вертикальних ліній) залежно від *m/z*. Пік позитивного йона з *m/z* 121 обумовлений цілою молекулою (М), яка втратила при ударній йонізації електронним пучком один електрон. Він називається піком молекулярного йона і позначається M^{*+}. Зі збудженого молекулярного йона виникає ряд фрагментних, або осколкових, йонів, утворення деяких з них пояснено на схемі на рис. 3.1.

Реальна структура йонів, що утворяться під електронним ударом, у переважній більшості випадків не встановлена. Для зображення будови фрагментів звичайно використаються стандартні структурні символи органічної хімії. Незважаючи на умовність такого зображення й, в основному, емпіричний характер закономірностей фрагментації, вимір маси осколків, що утворяться, і їхньої відносної кількості дозволяє одержати цінну інформацію про будову органічних сполук.

Для одержання мас-спектра пари речовини невеликими кількостями, за допомогою спеціальної системи напуску вводяться в йонізаційну камеру, де підтримується глибокий вакуум (залишковий тиск близько 10^{-6} мм рт. ст.). Молекули речовини бомбардуються потоком електронів, які випромінюються розпеченим катодом. Різниця потенціалів між катодом і анодом прискорює електрони до певного рівня енергії (наприклад, до 30 ±2 еВ).

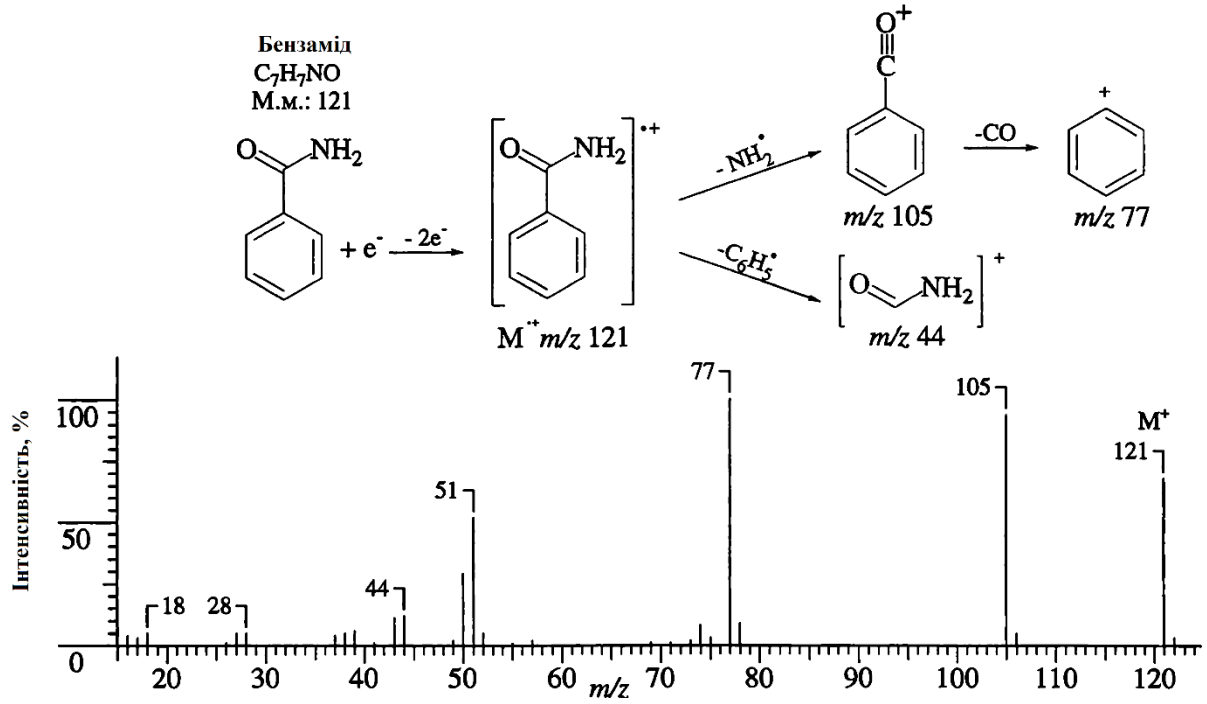


Рис. 3.1. Мас-спектр з йонізацією ЕУ бензаміду і схема утворення головних фрагментних йонів

Йони, що утворюються, виштовхуються з йонізаційної камери невеликою різницею потенціалів. Одержаний потік йонів прискорюється, фокусується сильним електричним полем і попадає в магнітне поле. У результаті бомбардування молекул речовини електронами утворюються

частки, що мають позитивний або негативний заряд, а також нейтральні частки. При проходженні потоку часток через магнітне поле нейтральні частки не змінюють напрямки, а позитивні і негативні відхиляються в різні сторони. Величини відхилення йонів пропорційні заряду й обернено пропорційні їхній масі, іншими словами, обернено пропорційні масі, що доводиться на одиницю заряду (*m/z*). У звичайній мас-спектрометрії прийнято реєструвати тільки частки, що мають позитивний заряд.

З огляду на те, що заряд частки, як правило, дорівнює одиниці, величина *m/z* еквівалентна масі йона. Якщо на виході йонів з магнітного поля встановити реєструючий пристрій, то частки, які розрізняються значеннями *m/z*, будуть давати роздільні сигнали. Інтенсивність сигналів буде пропорційна кількості часток з даним значенням *m/z*.

Аналіз йонів за величиною *m/z* зазвичай проводиться при зміні напруженості магнітного поля; йони поступово фокусуються в щілину колектора, де їх реєструє пристрій, що робить запис електричних імпульсів, що утворюються.

Запис спектра може бути зроблений за допомогою дзеркального гальванометра на фотопапері. Зазвичай запис проводиться при різній чутливості гальванометра. Характерний вигляд мас-спектра, який одержується при фотозаписі наведено на рис. 3.2. Інтенсивність сигналів визначається як їхня висота, виражена в мм. Висота піка з максимальною інтенсивністю приймається за 100%, інтенсивність інших піків перераховується пропорційно й виражається у відсотках. Для піків малої величини визначають відносну інтенсивність шляхом перерахування за шкалою більшої чутливості. Як правило, піки, інтенсивність яких менша 3 % (рідше - 1 %), не приймаються до уваги. Мас-спектр прийнято зображати у вигляді набору відрізків прямих ліній, довжина яких пропорційна інтенсивності піків, вираженої у відсотках, як це представлено на рис. 3.3.

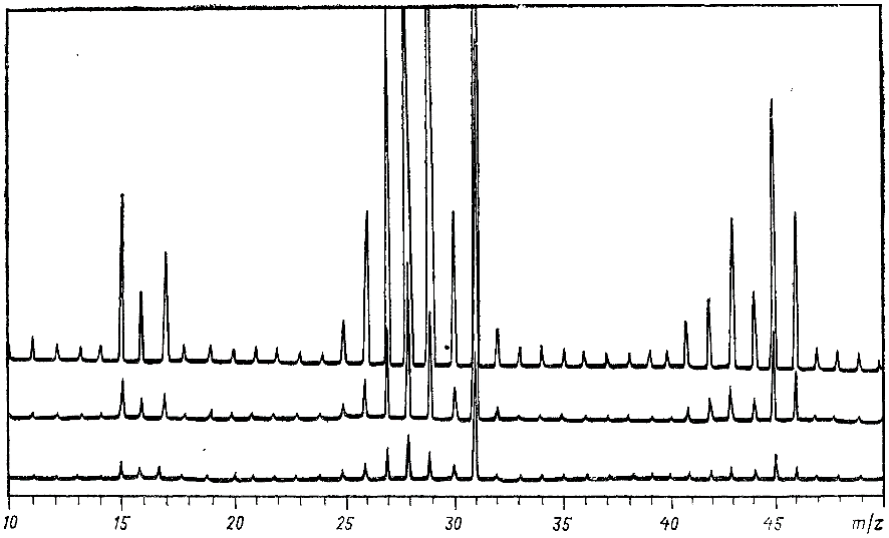


Рис. 3.2. Мас-спектр етанолу при фотозапису (100 ^{0}C, 30 еВ)

У сучасних приладах обробка інтенсивності електричних імпульсів, що відповідають пікам зі значеннями, що розрізняються, *m/z*, проводиться за допомогою комп'ютера, який видає результати вимірів у вигляді двох видрукуваних стовпчиків цифр: *m/z* і відносної інтенсивності (інтенсивність максимального піка приймається за 1000). Для етанолу, наприклад, мас-спектр якого представлений на рис. 3.2 і 3.3 прилад із реєструючим пристроєм такого типу видасть наступний запис:

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

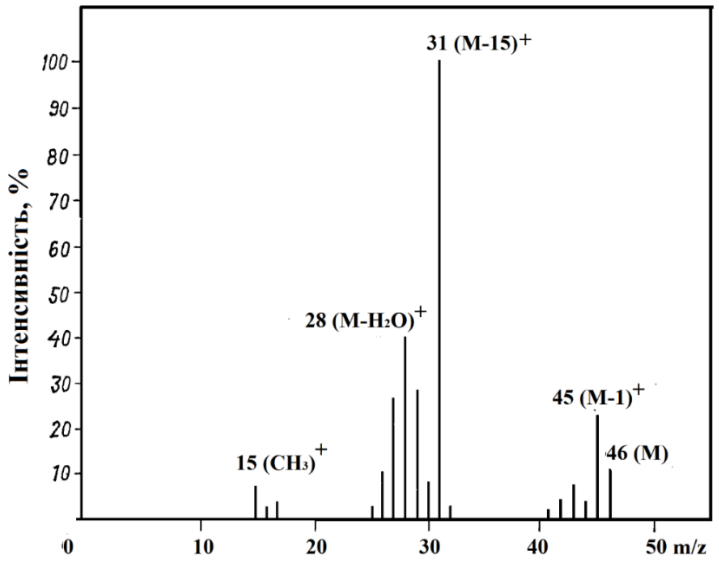


Рис. 3.3. Мас-спектр етанолу при фотозаписі (100^0C, 30еВ) в обробленому вигляді

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

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

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

$$R = M/\Delta M$$

де M - максимальна маса, для якої перекривання піків менш 10%; ΔM - одна атомна одиниця маси.

Стандартні прилади мають R ≈ 5000/1. Спеціальні прилади з подвійним фокусуванням потоку йонів за допомогою електричного й магнітного поля дозволяють досягти дозволу R ≈ 10000/1 - 100000/1. Такі прилади здатні вловити різницю в молекулярній масі йонів до 0,0001.

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

Загальний характер мас-спектра залежить від типу приладу й умов експерименту, особливо від енергії йонізуючих електронів. Для спектрів сумішей речовин з різною летючістю співвідношення інтенсивностей піків окремих компонентів може змінюватися в часі відповідно зі зміною їхніх відносних концентрацій у процесі напуску в йонізаційну камеру; це співвідношення залежить також від температури. Мас-спектрометрія, особливо в сполученні із хроматографією, - один з найбільш інформативних методів дослідження структури речовини. Для одержання мас-спектра потрібно мізерно мала кількість речовини - близько 1 мкг.

3.2. Методи йонізації у газовій фазі

У мас-спектрометрії найстарішими та найбільш популярними є методи йонізації у газовій фазі. Вони можуть бути застосовані до сполук, що мають мінімальний тиск парів близько 10^{-6} мм рт. ст. за температури, при якій сполука зберігає стійкість; цьому критерію відповідає більшість нейонних органічних молекул з молекулярною масою менше 1000).

3.2.1. Йонізація електронним ударом

Електронний удар (ЕУ, electron impact, EI) - найпоширеніший метод йонізації в мас-спектрометрії. Проба молекул речовини в газовій фазі бомбардується пучком електронів з високою енергією (зазвичай 70 еВ) і викидає електрон, утворюючи катіон-радикал, який називають молекулярним йоном. Потенціал йонізації молекули органічної сполуки зазвичай нижче 15 еВ, тому бомбардування електронами з енергією 50 еВ і вище надає надлишкову внутрішню енергію молекулярному йону, що утворюється. Ця енергія частково розсіюється за допомогою розриву ковалентних зв'язків, енергія яких лежить у межах від 3 до 10 еВ.

Зазвичай такий розпад відбувається вибірково, захоплює широке коло зв'язків, є високо відтворюваним і характеристичним для даної сполуки. Більше того, процеси фрагментації передбачувані, і саме вони зумовлюють широкі можливості мас-спектрометрії для структурного аналізу. Часто

надмірна енергія молекулярного йона дуже велика, що призводить до зникнення його піку в мас-спектрі (причина цього може полягати і в нестабільності молекулярного йона).

Зниження енергії електронного пучка є загальноприйнятим прийомом одержання молекулярного йона, при цьому ступінь фрагментації значно зменшується. Недолік цього прийому у тому, що спектр змінюється та його порівняння зі «стандартним» літературним спектром стає неможливим.

Для багатьох мас-спектрометрій з ЕУ синонімом є мас-спектрометрія взагалі. Ця зрозуміло з двох причин. По-перше, історично першим був метод ЕУ, перш ніж були розроблені інші методи йонізації. Більшість ранніх робіт з мас-спектрометрії було виконано з ЕУ. По-друге, основні бібліотеки та бази мас-спектрометричних даних, на які так часто посилаються, отримані на приладах ЕУ. Деякі з загальнодоступних баз даних містять спектри ЕУ більше 390000 сполук, які легко знайти за допомогою пошукових алгоритмів. Унікальність мас-спектру для кожної органічної сполуки, навіть для стереоізомерів, майже безсумнівна. Ця унікальність поєднується з великою чутливістю методу, що робить мас-спектрометрію таким потужним та популярним аналітичним методом.

3.2.2. Хімічна йонізація

Йонізація електронним ударом часто призводить до такої глибокої фрагментації, що молекулярний йон не спостерігається. Вирішити цю проблему можна, застосовуючи методи «м'якої йонізації», у тому числі найважливішим є хімічна йонізація (ХІ, chemical ionization, CI). При використанні хімічної йонізації молекули досліджуваної речовини в паровій фазі не піддаються бомбардування електронами з високою енергією. Газ-реагент (зазвичай використовують метан, ізобутан, аміак та деякі інші) вводиться в джерело та йонізується. Молекули досліджуваної речовини стикаються з йонізованими молекулами газу-реагенту (CH_5^+, $C_4H_9^+$ і т. д.) при відносно високому тиску в камері хімічної йонізації і зазнають вторинної йонізації шляхом перенесення протона з утворенням йонів $[M+1]^+$ та електрофільного приєднання з утворенням $[M+15]^+$, $[M+29]^+$, $[M+41]^+$, $[M+18]^+$ (у разі NH_4^+). Йон $[M]^+$ рідко утворюється з допомогою перенесення заряду.

Через гідридне перенесення в спектрах з ХІ іноді спостерігаються помітні сигнали квазімолекулярних йонів $[M-1]^+$. Так виникають йони з парним числом електронів. Надлишкова енергія, яка переноситься на молекули зразка під час йонізації, мала, звичайно менше 5 еВ, що набагато нижче енергії фрагментації. Як наслідок, фрагментація виявляється незначною, а чутливість підвищеною, тому що загальний йонний потік визначається лише декількома йонами. Однак інформації про структуру

молекул із спектрів XI одержується менше. Зазвичай квазімолекулярні йони досить стійкі і легко детектуються. При XI часто утворюються лише один або два фрагментні йони, а іноді і жодного. Наприклад, у мас-спектрі з ЕУ 3,4-диметоксиацетофенону (рис. 3.4), крім піку молекулярного йона з *m/z* 180 спостерігаються численні фрагментні піки з *m/z* інтервалі 15-167; в цей інтервал потрапляє домінуючий пік з *m/z* 165 і помітні піки з *m/z* 137 і *m/z* 77. У спектрі з XI (газ-реагент - метан, CH_4) спостерігається домінуючий пік (100%) йона ($[M+1]^+$, *m/z* 181), та з інших піків (кожний інтенсивністю всього кілька відсотків) тільки пік молекулярного йона *m/z* 180, пік *m/z* 209 ($[M+29]^+$ або $[M+C_2H_5]^+$) та пік *m/z* 221 ($[M+41]^+$ або $[M+C_3H_5]^+$). Ці останні два піки виникають у результаті електрофільного приєднання карбокатіонів і дуже корисні для ідентифікації піку молекулярного йона. Первинні йони CH_4^+ та CH_3^+ утворюються при йонізації електронним ударом надлишку газу-носія метану. Вони реагують із надлишком метану та дають вторинні йони.

$$CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ \text{ і } H_2$$

$$CH_4 + C_2H_5^+ \rightarrow C_3H_5^+ \text{ і } 2H_2$$

Енергонасиченість різних вторинних йонів (відповідно з метану, ізобутану та аміаку) зменшується у ряду $CH_3^+ > t\text{-}C_4H_9^+ > NH_4^+$. Вибираючи газ-реагент, можна спрямовувати процеси при хімічній йонізації від переважного утворення йона $[M+1]^+$ до фрагментації. Наприклад, у мас-спектрі диоктилфталату при використанні метану як газ-реагенту домінує пік ($[M+1]^+$ з *m/z* 391); важливішими є фрагментні піки (наприклад, з *m/z* 113 і 140) з інтенсивністю 30-60% від інтенсивності основного піку. При використанні ізобутану як газ-реагенту пік $[M+1]^+$ залишається основним, а інтенсивності фрагментних піків становлять ~5%. Мас-спектри, отримані з використанням хімічної йонізації, не придатні для пошуку (ручного чи комп'ютерного) в спектроскопічних базах даних, ні визначення структури. В основному вони використовуються для детектування молекулярних йонів та визначення молекулярних мас.

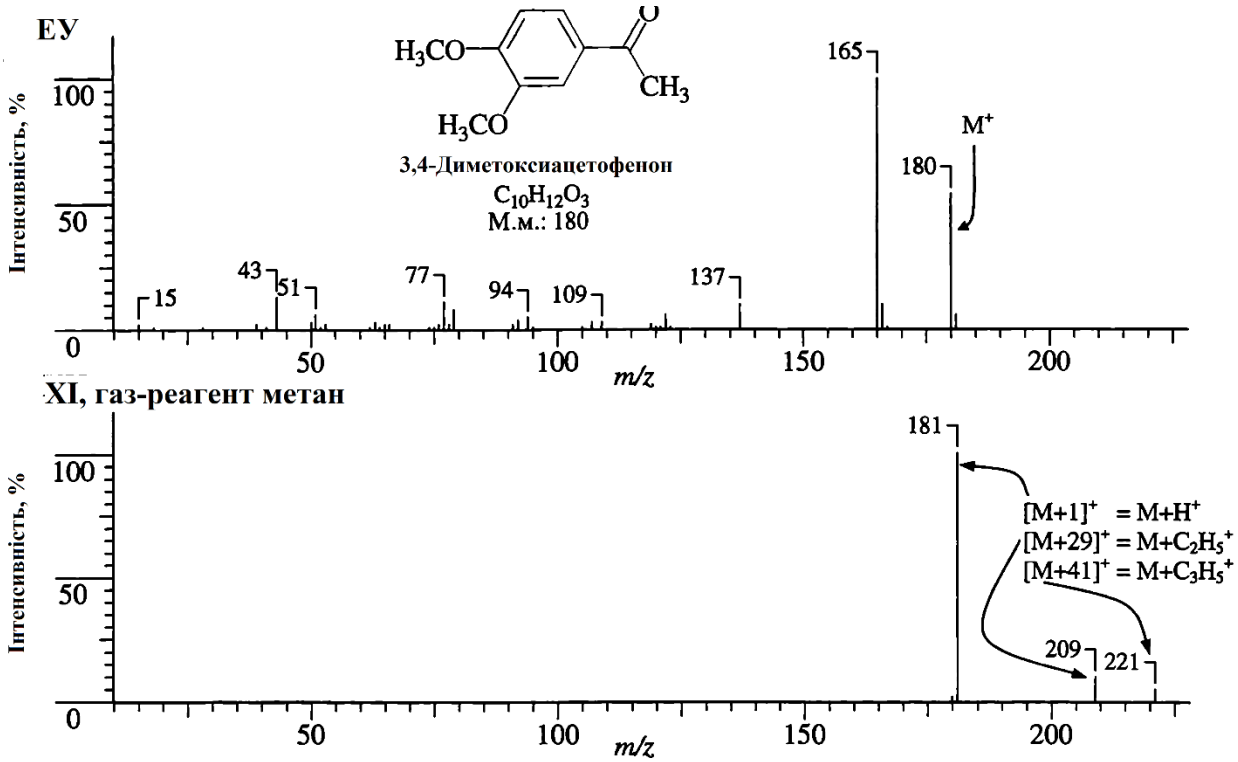


Рис. 3.4. Мас-спектри з йонізацією ЕУ і хімічною йонізацією 3,4-диметоксиацетофенона

3.2.3. Методи йонізації при випаровуванні

Існують два важливі методи, які засновані на тому, що йони або (рідше) нейтральні молекули, що знаходяться в розчині (розчинник часто містить мурашину кислоту), при випаровуванні розчинника одночасно піддаються йонізації та подальшому аналізу. У поєднанні з рідинною хроматографією ці методи стали надзвичайно популярними.

3.2.3.1. Мас-спектрометрія з терморозпиленням

У мас-спектрометрії з терморозпиленням (thermospray) розчин проби вводиться в спектрометр за допомогою нагрітого капіляра. При розпиленні та частковому випаровуванні розчинника утворюється потік дрібних крапель, які потрапляють до йонного джерела. Після повного випаровування розчинника йони проби потрапляють у аналізатор. У цьому методі використовують великі швидкості потоку досліджуваного розчину та буферного газу; на ранніх етапах розвитку такі мас-спектрометри поєднували з рідинними хроматографами. Надалі метод значною мірою був витіснений електророзпиленням.

3.2.3.2. Мас-спектрометрія з електророзпиленням

Джерело йонів з електророзпиленням (electrospray, ES, EP), схема якого показана на рис. 3.5 працює при атмосферному тиску, а метод називається йонізацією при атмосферному тиску (atmospheric pressure ionization, API). Розчин проби (зазвичай у полярному летючому розчиннику) потрапляє в йонне джерело через капіляр з нержавіючої сталі, який оточений коаксіальним потоком розпилювального газу - нітрогену. На наконечник капіляра подається високий потенціал (щодо допоміжного електрода), що створює неоднорідне електричне поле з градієнтом до 5 кВ/см. При виході з капіляра розчин перетворюється на аерозоль із заряджених крапельок. Потік розпилювального газу спрямовує аерозоль в мас-спектрометр.

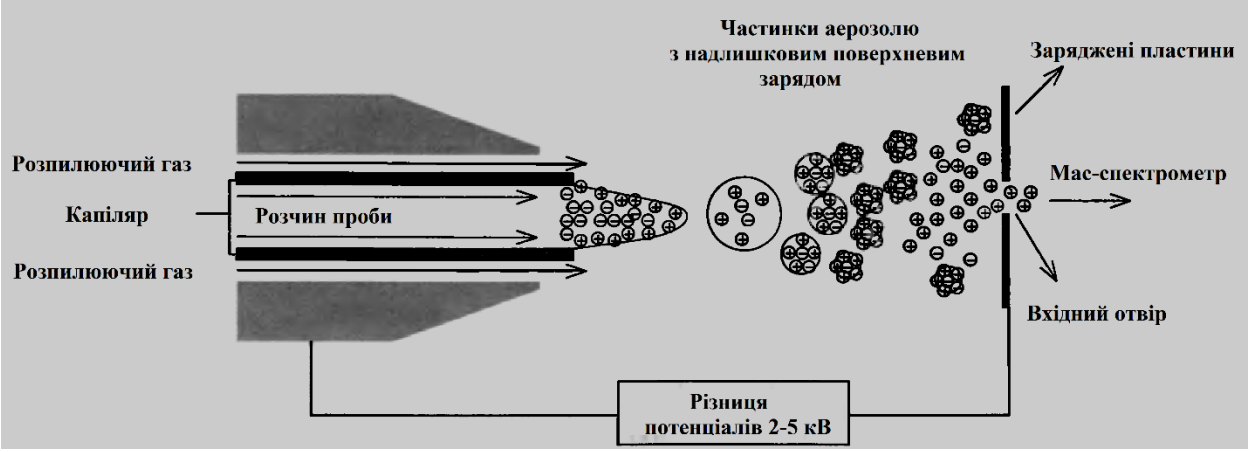


Рис. 3.5. Схема утворення йонів при випаровуванні розчинника в методі електророзпилення

При випаровуванні розчинника крапельки аерозолю стискаються, а концентрація йонів проби збільшується. При досягненні критичного розміру крапель сили поверхневого натягу стають менше сил кулонівського відштовхування. Відбувається так званий «кулонівський вибух», який призводить до йонізації проби речовини. Після фокусування сепараторами йони потрапляють до аналізатора мас-спектрометра.

У 90-ті роки. XX ст. почався швидкий розвиток мас-спектрометрії з електророзпиленням головним чином для сполук, молекули яких можуть нести кілька зарядів у різних місцях. Наприклад, білки можуть утворювати багатозарядні йони.

Так як в мас-спектрометрії вимірюються не маси, а відношення маси до заряду (*m/z*), ці багатозарядні йони реєструються при величинах мас, що здаються, 1/2, 1/3,..., 1/n від їх дійсних значень, де n – число зарядів (z). На великих молекулах білків може бути до 40 або більше зарядів, в результаті

йон з масою до 100 кДа можна зареєструвати на звичайному квадрупольному спектрометрі з йонною пасткою або магнітному секторному спектрометрі.

У цьому випадку в мас-спектрі з'являється ряд піків з масами, що збільшуються, які відповідають псевдомолекулярним йонам, що мають менше число протонів та, відповідно, менші заряди.

Для визначення фактичної маси йона необхідно знати його заряд. Якщо можна ідентифікувати два піки, які різняться на один заряд, обчислення зводиться до простої алгебри. Нагадаємо, що кожен йон молекули проби (M_s) у загальному вигляді можна уявити як $(M_s + zH)^{z+}$, де H - маса протона (1.0079 Да). Для двох йонів маси, що відрізняються на один заряд, становлять $m_1 = [M_s + (z + 1)H]/(z + 1)$ і $m_2 = [(M_s + z\ H)/z]$. Спільне розв'язання двох рівнянь дає заряд $z = (m_1 – H)/(m_2 – m_1)$. Проста програма дозволяє виконувати такий розрахунок для кожного піку у спектрі

На рис. 3.6 порівнюється мас-спектр ЕУ лактози (у нижній частині рисунка) із спектром, отриманим з використанням ЕР (верхня частина рисунка).

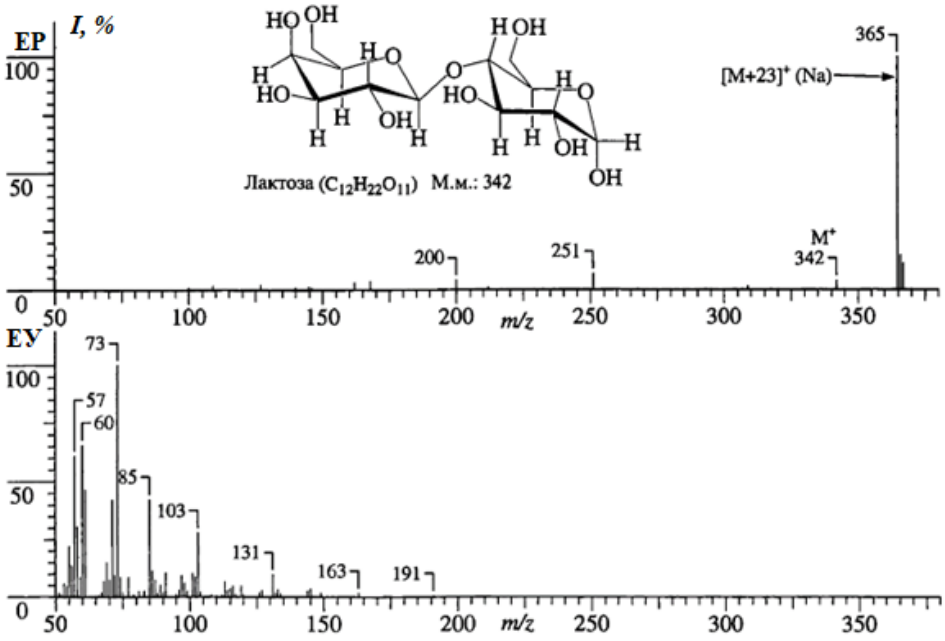


Рис. 3.6. Мас-спектри з йонізацією ЕУ і електророзпиленням лактози

Мас-спектр з ЕУ абсолютно неінформативний, оскільки у лактози низький тиск парів, вона термічно нестійка, і в її спектрі немає характерних піків. У мас-спектрі з ЕР спостерігається слабкий пік молекулярного йона при *m/z* 342 та характерний пік $[M+23]^+$ (молекулярний пік плюс натрій). Поява поширених йонів натрію у водному розчині носить загальний характер.

На рис. 3.7 показаний мас-спектр з ЕР тетрапептиду, що складається з валіну, гліцину, серину та глутамінової кислоти (VGSE). Основний пік $[M+1]^+$ проявляється при *m/z* 391, 90% його інтенсивності становить пік

$[M+23]^+$, обумовлений присутністю натрію. Крім цього, корисну додаткову інформацію дає характерна для кожної з амінокислот фрагментація.

Методи йонізації узагальнені у табл. 3.1.

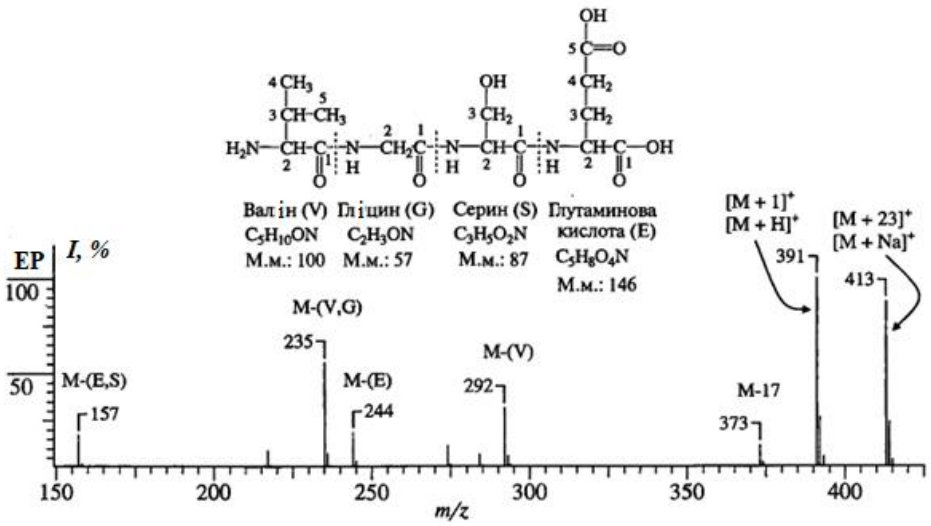


Рис. 3.7. Мас-спектр з електророзпиленням тетрапептиду, структура якого показана на рисунку

Таблиця 3.1.

Методи йонізації

Метод йонізації	Утворені йони	Чутливість, г	Переваги	Недоліки
Електронний удар	M^+	нг-пг	Можливість використання пошукових систем та баз даних, структурна інформація	M^+ іноді відсутній
Хімічна йонізація	M+1, M+18, тощо.	нг-пг	Як правило присутній молекулярний йон M^+	Мало інформації про структуру молекули.
Польова десорбція	M^+	мкг-нг	Нелеткі сполуки	Спеціальне обладнання
Бомбардування швидкими атомами	M+1, M+катіон M+матриця	мкг-нг	Нелеткі сполуки, інформація про порядок сполучення фрагментів	Заважаючий вплив матриці, труднощі інтерпретації
Плазменна десорбція	M^+	мкг-нг	Нелеткі сполуки	Заважаючий вплив матриці

Лазерна десорбція	M+1, M+матриця	мкг-нг	Нелеткі сполуки, викид йонів	Заважаючий вплив матриці
Електро-розпилення	M^+, M^{++}, M^{+++} тощо	нг-пг	Нелеткі сполуки, об'єднується з методом ЖХ (водної), утворюються багатозарядні йони	Обмежені класи сполук, мало інформації про структуру молекул

3.3. Склад мас-спектру

Мас-спектр може складатися з декількох типів йонів:
молекулярний йон;
фрагментні йони;
перегруповані йони;
багатозарядні йони;
метастабільні йони.

3.3.1. Молекулярний йон

Молекулярний йон M^+ першпочатково утворюється при електронній йонізації (ЕУ) і у ряді інших методів йонізації. Це молекулярна частинка з позитивним зарядом (катіон-радикал), яка одержується за рахунок відриву одного електрона від нейтральної молекули. Молекулярний йон дає інформацію про масу молекули, у випадку вимірювання точної маси або аналізу інтенсивності ізотопних ліній про брутто-формулу молекули. Молекулярний йон відповідає наступним критеріям:

а) зазвичай має найбільшу масу (*m/e*) у спектрі;

б) має непарну кількість електронів;

в) здатен утворювати найважливіші фрагментні йони з великою масою за рахунок втрати (викиду) реальних нейтральних часток табл. 3.2.);

г) містить усі елементи, присутність яких можна бачити по фрагментних йонам.

Таблиця 3.2.

Деякі нейтральні фрагменти R^*, що викидаються молекулярними йонами: $M^+ \rightarrow K^+ + R^*$

Фрагмент R*, що елімінується		Можливе джерело елімінованого фрагмента
Маса, а.о.м.	Склад	
1	H*	Углеводородные остатки
2	H_2	
15		

	*CH_3	
16	*NH_2	$RCONH_2$ аміди
	O	RNO_2 нітро-, R_2SO_2 сульфони
18	H_2O	Спирти, альдегіди, карбонові кислоти
26	C_2H_2	Ароматичні сполуки
28	C_2H_4	Перегрупування Мак-Лафферті
29	*CHO	Альдегіди
43	*CH_3CO	Метилкетони
45	*CO_2H	Карбонові кислоти
57	*C_4H_9	Алкани, алкілбензоли

Інтенсивність піка молекулярного йона M^{+*} тим вища, чим цей йон стабільніший. У свою чергу, чим вигідніше утворення осколкових йонів, тобто чим вони й нейтральні частки, що утворюються одночасно з ними, стійкіші, тим нижче інтенсивність піка M^{+*}. Відносна стабільність молекулярного йона пов'язана зі стабільністю відповідної молекули. Розпад молекулярного йона здійснюється завжди значно легше, тому що він менш стабільний у порівнянні з вихідною молекулою. Із ростом довжини й особливо розгалуженості ланцюга вуглеводневого радикала збільшується число ймовірних напрямків розпаду молекулярного йона й відповідно зменшується інтенсивність його піка. Значення $I_{відн}$ варіюють у широких межах від значної (для ароматичних сполук і дієнів) до зчезаюче малої (для спиртів і сильно розгалужених алканів).

Так, у спектрах бензену й нафталіну основним сигналом є M^{+*}, тоді як для вищих аліфатичних спиртів пік молекулярного йона виявити не вдається. За відносною величиною піка молекулярного йона можна орієнтовно судити про клас сполук, до якого належить досліджувана речовина.

«***Показник ненасиченості***». За молекулярною масою M^{+*}, точніше, за брутто-формулою можна визначити «показник ненасиченості» молекули за гідрогеном, тобто число пар атомів гідрогену, які повинні бути вилучені з формули відповідного граничної ациклічної сполуки, щоб одержати формулу даної сполуки. Цей показник є сумою числа наявних у молекулі подвійних зв'язків і циклів, а також подвоєного числа потрійних зв'язків.

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

3.3.2. Ізотопний склад і характеристичні групи йонів.

Молекулярному йону супутніми є так звані «ізотопні піки» - піки йонів, що мають масу більшу ніж молекулярний йон. Ізотопні піки (за виключенням бромовмісних сполук) зазвичай суттєво меншої інтенсивності ніж молекулярний йон, але при цьому їх інтенсивності підпорядковуються ряду закономірностей, що дозволяє проводити навіть по спектру з низькою роздільною здатністю елементний аналіз зразка чи йона. Для цього проводять аналіз групи ліній молекулярного йона M^+, а також йонів $(M+1)^+$ та $(M+2)^+$ тощо, порівнюючи їх інтенсивності. Інтенсивність ізотопних спектральних ліній , що відповідають певному йону, залежить від елементного складу даного йону.

Будь-який йон у мас-спектрі представлений кластером піків через присутність ізотопів елементів (табл. 3.3.)

На структуру мас-спектра впливає ізотопний склад елементів. Більшість елементів є неоднорідними за ізотопним складом. Зокрема, карбон складається з атомів ^{12}C та ^{13}C у співвідношенні 108 : 1. Отже, у мас-спектрах крім основного піка M^{+*} (тільки ^{12}C) з'являється пік $[M+1]^{+*}$ (що містить ^{13}C). З ростом числа С-атомів у молекулі інтенсивність піка $[M+1]^{+*}$ росте пропорційно збільшенню ймовірності появи атома ^{13}C. Так, якщо для сполуки, що містить один карбоновий атом, співвідношення [M]:[M+1] = 100 : 1,12, то для речовини, що має 20 карбонових атомів, воно дорівнює 100 :(1,12·20)= 100:22,4. Співвідношення [M]:[M+1] дозволяє для простих молекул орієнтовно оцінити число атомів карбону в молекулі (збільшення інтенсивності піка $[M+1]^{+*}$ приблизно на одиницю з ростом карбонового ланцюга на кожний С-атом). Нехай, наприклад, йону M^{+*} відповідає йон $[M+1]^{+*}$ інтенсивність якого менше в 10 разів; тоді можна припустити, що досліджувана сполука містить близько 9-10 карбонових атомів.

Таблиця 3.3.

Природна розповсюдженість ізотопів основних елементів органогенів

Ізотопи	Атомна маса	Природна розповсюдженість
^{1}H	1,0078	99,98
^{2}H	2,0141	0,02
^{12}C	12,000	98,93
^{13}C	13,0034	1,07
^{14}N	14,0031	99,63
^{15}N	15,0001	0,37
^{16}O	15,9949	99,76
^{17}O	16,9991	0,04
^{18}O	17,992	0,20

^{35}Cl	34,9689	75,53
^{37}C	36,9659	24,47
^{79}Br	78.9183	50.52
^{81}Br	80.9163	49.48
^{32}S	31.9721	95.03
^{33}S	32.9715	0.75
^{34}S	33.9679	4.2

З інших елементів, ізотопний склад яких істотно відбивається на «рисунку» мас-спектра, варто назвати хлор і бром. Хлор складається із двох ізотопів ^{35}Cl і ^{37}Cl (3:1). Виходить, піку молекулярного йона, що містить один атом хлору, відповідає пік $(M + 2)^{+*}$ утроє меншої інтенсивності. Таке ж розщеплення на два піки зі співвідношенням інтенсивностей 3:1 буде спостерігатися й для всіх фрагментів, що містять один атом хлору. Бром містить два ізотопи - ^{79}Br і ^{81}Br - у рівних кількостях. Відповідно в сполуках, що містять один атом брому, молекулярний йон (а також бромовмісні фрагменти) буде являти собою два піки M^{+*} і $[M+2]^{+*}$ рівної інтенсивності. Характерне розщеплення спостерігається для M^{+*} і фрагментів, що містять два атоми хлору

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

і для фрагментів із двома атомами брому

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

Звідси за характером розщеплення молекулярного йона може бути визначена кількість атомів хлору й брому в досліджуваній молекулі.

Ряд елементів (наприклад, фтор, йод, фосфор) складаються тільки з одного ізотопу. Для інших звичайних для органічних сполук елементів (оксиген, нітроген) вплив їхнього ізотопного складу на мас-спектр незначний, за винятком сульфуру. Так, при наявності одного атома оксигену пік $[M+2]^{+*}$ зростає на ≈0,2%; атом нітрогену дає збільшення піка $[M+ 1]^{+*}$ на ≈ 0,4%; атом сірки дає ріст піка $[M+1]^{+*}$ на ≈ 0,8 % і піка $[M+2]^{+*}$ на 4,5%.

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

$^{12}C_2$ 24,0000	^{12}C 12,0000	^{12}C 12,0000
$^{1}H_4$ 4,0312	^{16}O 15,9949	$^{1}H_2$ 2,0156
	^{14}N 14,0031	
28,0312	27,9949	28,0187

Якщо мас-спектрометр має високу роздільну здатність і здатний зафіксувати наведені розходження в масах, то за точним значенням маси йона може бути визначена його брутто-формула.

Аналіз точного значення масових чисел у мас-спектрах високої роздільної здатності проводиться автоматично за допомогою комп'ютера. Результат видається у вигляді стовпчика цифр; наприклад, для наведених нижче фрагментів

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

Мас-спектрометрія високої роздільної здатності завдяки можливості визначення елементного складу як молекулярного йона, так і фрагментів, що утворяться з нього, зараз набуває все більшого поширення.

3.3.3. Фрагментні (осколкові) йони.

При достатній енергії електронного пучка молекулярній йон, що утворюється володіє великою внутрішньою енергією, що приводить до його подальшого розпаду – фрагментації з утворенням йон-радикалів та нейтральних молекул (рис. 3.8)

Рис. 3.8. Схема утворення йонів при електронному ударі

Основний йон – йон інтенсивність якого в мас-спектрі максимальна. В мас-спектрометрії реєструються тільки заряджені частки: катіон радикали ABC^{+*} катіони A^+, AB^+, C^+ (табл. 3.4). Незаряджені радикальні частинки BC^*, C^*, AB^* і нейтральні молекули не реєструються.

Таблиця 3.4.

Деякі типові структуры осколкових йонов K^+ :

$M^+ \rightarrow K^+ + R^*$

Осколковий йон K^+		Можливі попередники осколкових йонів
Маса, а.о.м.	Структура	
19	$[F]^+$	Алкілфториди

20	$[HF]^+$	
29	$[C_2H_5]^+$	Алкільні залишки
30	$[CH_2=NH_2]^+$	Первинні алкіламіни
36/38	$[HCl]^+$	Алкілхлориди
43	$[C_3H_7]^+$	Алкани
	$[CH_3CO]^+$	Метилкетони
50	$[C_4H_2]^+$	Арени
60	$\bullet[CH_2=C(OH)_2]^+$	Карбонові кислоти (продукт перегрупування Мак-Лаффертi)
77	$[C_6H_5]^+$	Арени
80/82	$[HBr]^+$	Алкілброміди

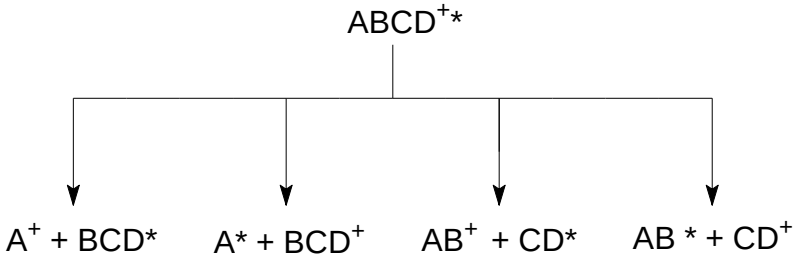
3.3.4. Метастабільні йони

Метастабільні йони – йони с формальною масою $m^* = m_2^2/m_1$, які утворюються при розпаді йонів з масою m_1 на йони меньшої маси m_2 в процесі прольоту в магнітному полі мас-спектрометра, які мають час життя $\sim 10^{-6}$–10^{-5} с, і які в подальшому розпадаються на йон і нейтральну частинку. Час життя метастабільних йонів менше, ніж час прольоту через мас-аналізатор. В результаті зареєстроване детектором відношення маси до заряду змінюється, що приводить до утворення слабкого уширеного (розмитого) піку, при цьому максимум піку, зазвичай, відповідає не цілочисельним значенням масових чисел. Реєстрація в мас-спектрі метастабільного йона в деяких випадках є корисною, бо дозволяє доказати протікання конкретної реакції, що пов’язує «батьківський» та «дочірній» йони.

3.4. Основні напрямки фрагментації

При надлишку енергії йонізуючих електронів молекулярний йон може розщеплюватися на частку, що має позитивний заряд, меншої маси і нейтральну частку. Відомі два основних типи фрагментації молекулярного йона - дисоціація й перегрупування.

Дисоціація - простий розпад молекулярного йона зі збереженням послідовності зв'язків. У результаті процесу утворюється катіон і радикал (нейтральна частка):



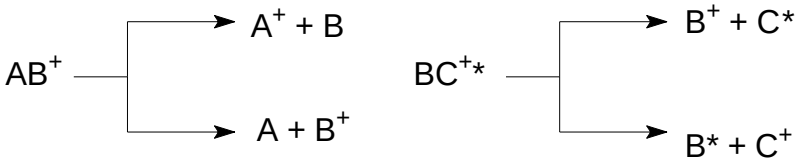
Дисоціація вуглеводнів і оксигеновмісних сполук приводить до фрагментів з непарними значеннями *m/z*.

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

$$ABCD^{+}* \rightarrow AD + BC^{+}*$$

Дисоціація вуглеводнів і оксигеновмісних сполук приводить до фрагмента з парним значенням *m/z*.

Якщо осколкові йони, що утворюються з молекулярного йона, мають енергію, достатньої для розриву в них зв'язків, може відбутися подальша фрагментація. Такої фрагментації можуть піддаватися йони, що виникають як при дисоціації, так і при перегрупуванні:



Головні напрямки фрагментації визначаються наступними основними правилами.

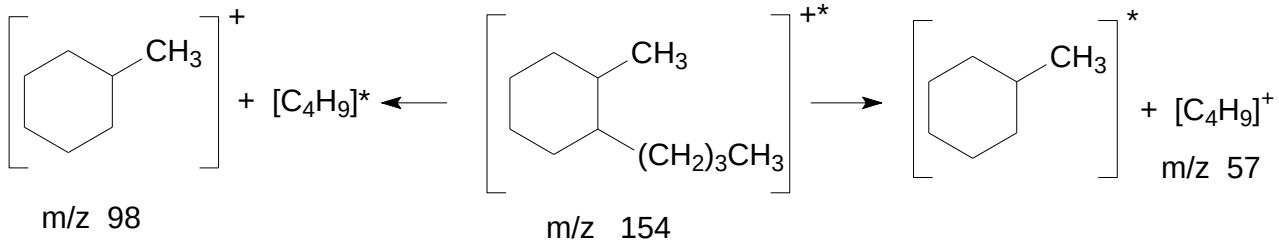
а) Розпад молекулярного йона й інших йонів легше протікає по зв'язках, що мають меншу енергію розриву. Так, енергія зв'язку С-С менша енергії зв'язку С-Н; відповідно в алканах (як і взагалі в вуглеводневих ланцюгах) фрагментація здійснюється шляхом розриву С-С-зв'язків.

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

У зв'язку з тим, що третинний катіон більш стабільний, ніж вторинний, а вторинний більш стійкий, ніж первинний, розщеплення вуглеводневих ланцюгів відбувається переважно в місцях розгалужень. Якщо одночасно можуть утворюватися йони, що мають позитивний заряд при третинному і вторинному вуглецевих атомах, то інтенсивність піка, що відповідає третинному катіону, значно вища. Той же принцип зберігається при розриві зв'язку між третинним і первинним, а також вторинним і первинним С-атомами. У насичених циклічних системах основним типом розпаду є відрив замісника від циклу.

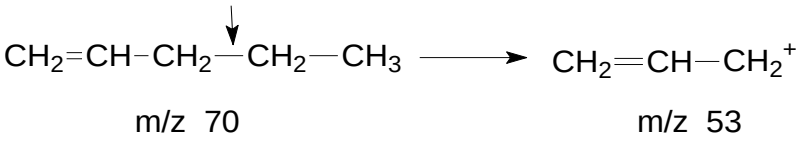
в) При двох можливих варіантах того самого типу розриву, наприклад при відриві різних алкільних груп від одного циклу, легше відбувається відщеплення замісника з більшим числом С-атомів. При цьому в мас-

спектрі досить інтенсивними сигналами проявляються йони того й іншого фрагмента.

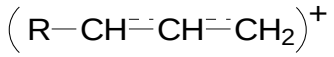


Велика стабільність відщеплених за даним напрямком катіонів або радикалів обумовлена більшими можливостями для делокалізації заряду або неспареного електрона.

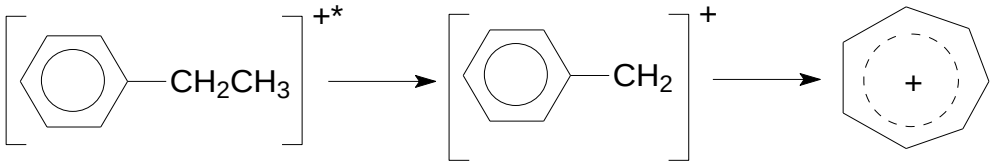
г) У ненасичених або ароматичних системах вуглеводневий ланцюг переважно розривається відповідно до правила «β-розриву» (в β-положенні до подвійного зв'язку або ароматичного ядра), наприклад:



Очевидно, алкени утворюють при цьому стійкий алільний катіон

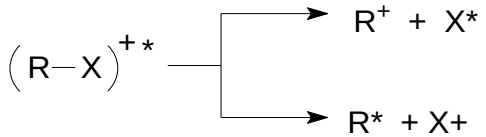


Передбачається, що розрив такого типу в ароматичних системах приводить до стабільного катіона тропілію (або відповідних йому похідних):



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

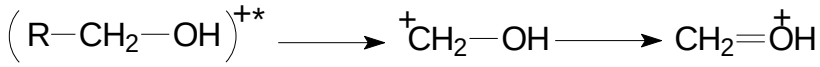
д) Зв'язки C-X, C-O й C-N розщеплюються легше, ніж зв'язку C-C, але інтенсивний пік, що відповідає відщепленню гетеро-атома, є присутнім тільки в спектрах галогенопохідних:



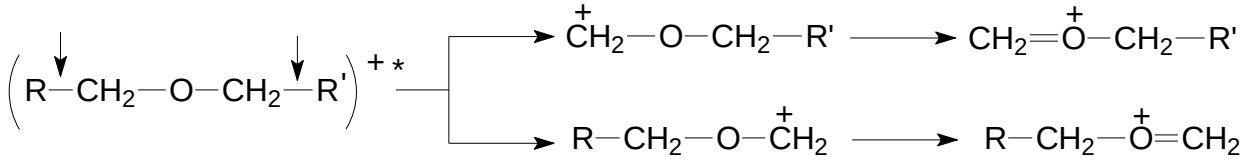
При легкому розриві зв'язків C-O й C-N позитивний заряд переважно локалізується на гетеро-атомі й пік, що відповідає відриву гетеро-атома, наприклад пік йона $(M - OH)^+$ або $(M - NH_2)^+$, у мас-спектрах практично не проявляється. У той же час розрив щодо слабких зв'язків O-H і N-H приводить до появи в спектрах піків $(M-1)^+$, інтенсивність яких, як правило,

невелика, тому що в таких сполуках легко здійснюються інші типи розпаду (див. нижче). Відповідно, якщо в результаті розпаду йона утворяться два фрагменти, з яких один містить гетеро-атом, а іншої такого атома не містить, заряд переважно локалізується на фрагменті, що містить гетеро-атом. Отже, такий фрагмент проявляється в спектрі значно більше інтенсивним піком.

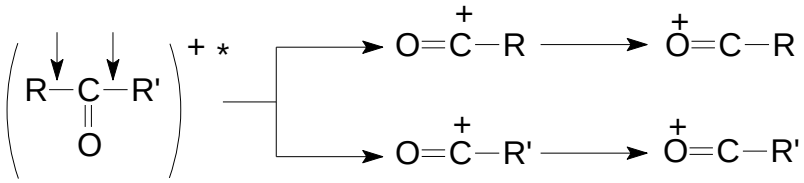
е) У сполуках, що містять гетеро-атом (зокрема, O або N), розрив зв'язку C-C найбільш легко здійснюється в α-положенні до вуглецевого атома, пов'язаного з гетеро-атомом, тому що в цьому випадку позитивний заряд легко локалізується на гетеро-атомі, очевидно, приводячи до систем оксонієвого або амонієвого типу, наприклад у спиртах:



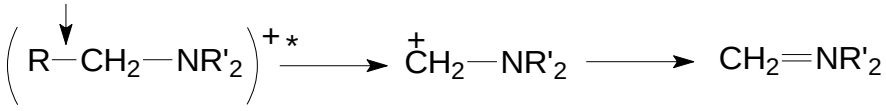
в простих ефірах:



в альдегідах і кетонах:



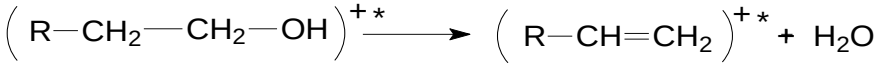
а амінах:



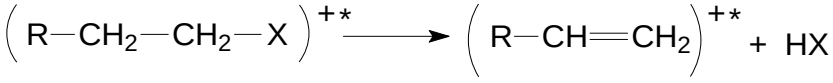
Як правило, у перерахованих класах сполук зазначений напрямок фрагментації є основним. Якщо α-розрив можливий за двома напрямками, з відщепленням двох різних вуглеводневих радикалів, то, відповідно до правила «в», переважно відщеплюється більший радикал.

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

дегідратація спиртів[9] $(M - H_2O)^+$

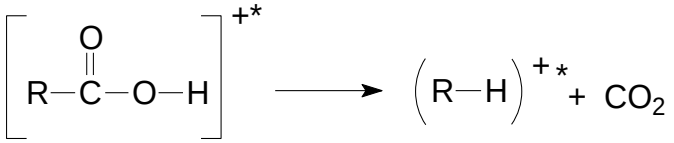


дегідрогенгалогенування галогеноалканів $(M - HX)^+$

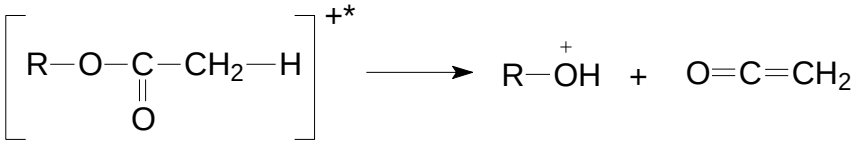


декарбоксилювання карбонових кислот $(M - CO_2)^+$

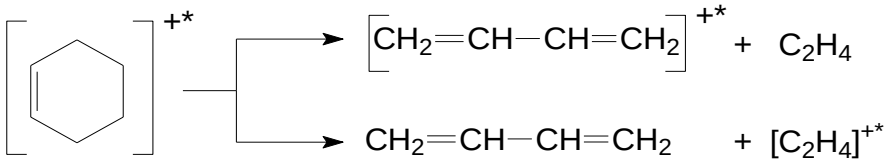
[9] Видалення атома гідрогену не обов'язково походить із β-положення до гідроксильної групи.



відщеплення кетена та його похідних від складних ефірів $(M\text{-}C_2H_2O)^+$:



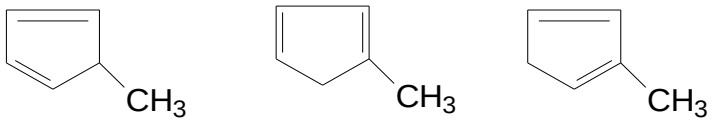
ретродієновий розклад, включно з розщепленням речовин, які теоретично можна розглядати як продукти дієнової конденсації, наприклад:



Піки йонів, що відповідають таким перегрупуванням, звичайно бувають одними з найбільш інтенсивних сигналів спектра.

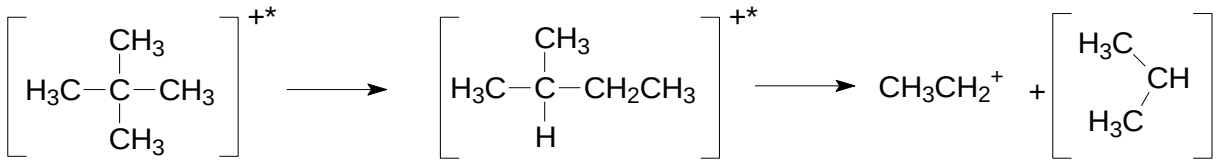
В умовах електронного удару легко здійснюється ізомеризація речовин, зокрема переміщення подвійних зв'язків в алкенах і особливо легко в дієнах. Це обумовлює велику подібність їхніх мас-спектрів, аж до повної тотожності, що спостерігається, наприклад, для ізомерних алкілциклопентадієнів.

Так, мас-спектри 5-, 1- і 2-метилциклопентадієнів практично однакові, оскільки ці дієни легко перетворюються один на інший внаслідок реакції 1,5-зрушення гідрогену.



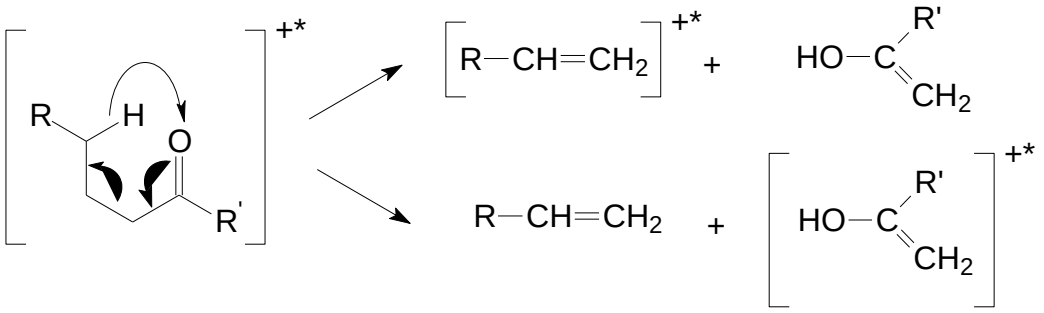
Ще один вид ізомеризації алканів під дією електронного удару - переміщення алкільних груп. У результаті спектри ізомерних алканів мають більше подібності, чим розходжень.

Цим же обумовлений і той факт, що в мас-спектрах з'являються іноді сигнали «несподіваних» йонів, наприклад:



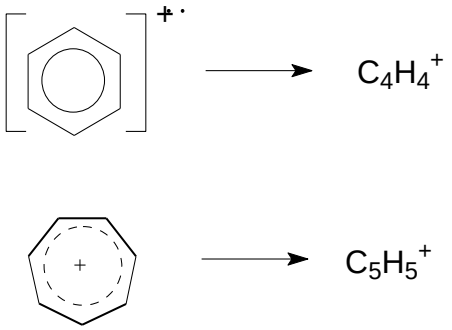
з) Для карбонільних сполук (кетонів, альдегідів і, меншою мірою, складних ефірів) в умовах електронного удару характерне перегрупування з розривом С-С-зв'язку в β-положенні до карбонільної групи й переносом

атома гідрогену від γ-вуглецевого атома до атома кисню (перегрупування Мак-Лафферті):



Це перегрупування протікає через циклічний шестицентровий перехідний стан. Незважаючи на те, що такий процес здійснюється тільки під електронним ударом, він зазвичай приводить до піку істотної інтенсивності.

і) Для циклічних сполук первісний розрив зв'язку в молекулярному йоні не утворить фрагмента, маса якого відрізняється від вихідного M^{+*}. Наступний розрив приводить, як правило, до викиду з ланцюга двох С-атомів у вигляді C_2H_2 $(M - 26)^+$, C_2H_4 $(M - 28)^+$ або C_2H_5 $(M - 29)^+$, наприклад:



Часто такий другий розрив супроводжується переміщенням атома гідрогену. Як правило, фрагментація молекулярного йона протікає одночасно за декількома напрямками. Варто враховувати також, що у функціональних похідних вуглеводнів після розпаду, обумовленого наявністю функціональної групи, здійснюється також фрагментація вуглеводневого ланцюга.

Закономірності цієї фрагментації ті ж, що й для відповідних вуглеводнів. Основні напрямки можливої фрагментації найважливіших класів органічних сполук представлені в табл. 3.2 Ступінь фрагментації суттєво залежить від енергії йонізуючих електронів, так що мас-спектри сполук можуть значно розрізнятися, маючи у своєму складі від украй малого набору піків (для спектрів простих стійких сполук) до складного набору численних піків.

Більша частина піків, особливо в спектрах простих сполук, піддається розшифровці, і за цими даними можуть бути зроблені цінні висновки про будову речовини. Як приклад приведемо аналіз спектра етанолу (див. рис. 3.3):

46 - молекулярний йон M^+

45 - йон $[M-H]^+$; розрив найбільш слабкого зв'язку О-Н

31 - йон $[M-CH_3]^+$; α-розрив

28 - йон $[M-H_2O]^+$; дегідратація

15 - йон $[M-CH_2OH]^+$; α-розрив

Мас-спектри речовин, що розрізняються, як правило, відрізняються один від іншого. Якщо відомі спектри компонентів суміші, можливий її кількісний аналіз із порівняння інтенсивності піків спектра однієї речовини, відсутніх у-спектрах іншого. З огляду на, що мас-спектр звичайно записується з різним ступенем посилення, можна зрівняти інтенсивності дуже слабких сигналів, отриманих при одній чутливості, із сильними сигналами, отриманими при іншій чутливості. При цьому інтенсивності обох сигналів рівняються із третім, що має помірну інтенсивність в обох записах спектра. Це дозволяє переводити величини інтенсивності з однієї шкали в іншу. Таким шляхом можна визначити в сумішах досить незначні кількості компонентів.

Можливості методу: визначення молекулярної маси речовини; установлення будови речовини за характером фрагментів, що утворюються; кількісний аналіз сумішей, включаючи визначення мікро-домішок; визначення ступеня чистоти речовини; визначення ізотопного складу речовини, наприклад кількості атомів дейтерію в молекулі міченої органічної сполуки.

Обмеження методу: складність одержання спектрів речовин з великою молекулярною масою (вище 500): неможливість розрізняти ізомери положення подвійних зв'язків; складність виявлення в ряді випадків піка молекулярного йона у зв'язку із зчезаюче малою його інтенсивністю.

3.5. Мас-спектрометрична характеристика деяких класів органічних сполук

3.5.1. Алкани

Зазвичай дають малоінтенсивні піки молекулярного йона M^+. В мас-спектрах характерна присутність гомологічних йонів алканів загальної формули $[C_nH_{2n+1}]^+$ (m/z 29 $[C_2H_5]^+$, m/z 43 $[C_3H_7]^+$ і m/z 57 $[C_4H_9]^+$) і алкенів $[C_nH_{2n-1}]^+$ (m/z 27 $[C_2H_3]^+$, m/z 41 $[C_3H_5]^+$ і m/z 55 $[C_4H_7]^+$) (рис. 3.9).

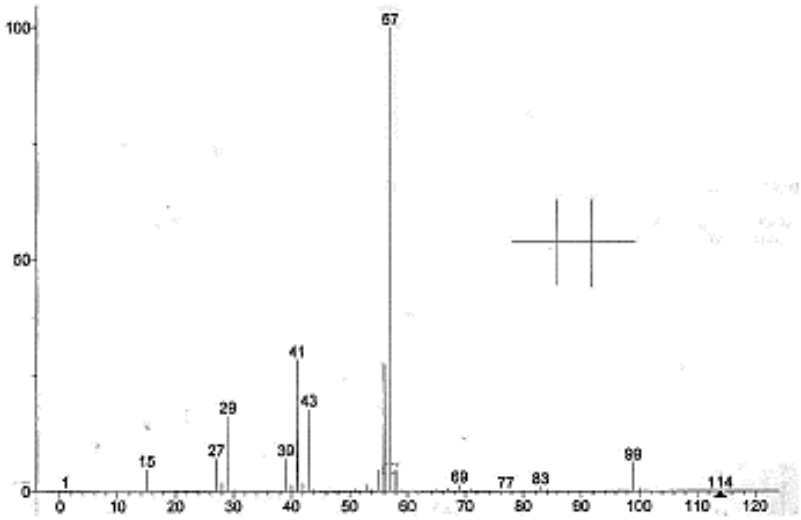


Рис. 3.9. Мас-спектр електронного удару 2,2,3,3-тетраметилбутана

3.5.2. Циклоалкани

Характерна присутність інтенсивних піків M^+. Звичний шлях фрагментації – викид молекули алкену (рис. 3.10).

В мас-спектрах характерна присутність гомологічних йонів алканів з загальною формулою $[C_nH_{2n+1}]^+$ (m/z 29 $[C_2H_5]^+$, m/z 43 $[C_3H_7]^+$ та m/z 57 $[C_4H_9]^+$) і алкенів $[C_nH_{2n-1}]^+$ (m/z 27 $[C_2H_3]^+$, m/z 41 $[C_3H_5]^+$ і m/z 55 $[C_4H_7]^+$) (рис. 3.11, 3.12).

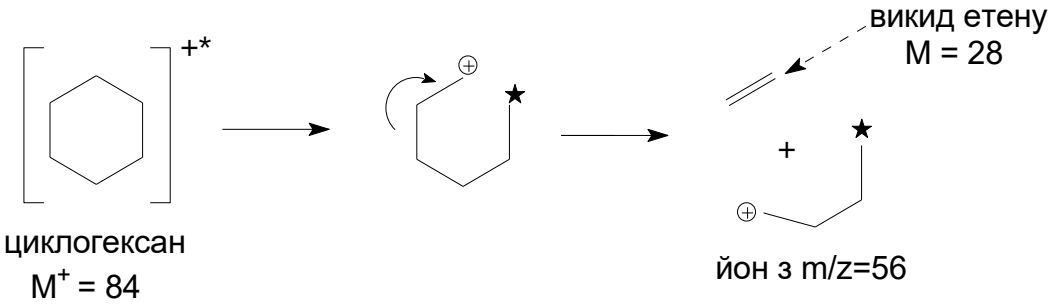


Рис. 3.10. Шлях фрагментації циклоалканів – викид молекули алкену.

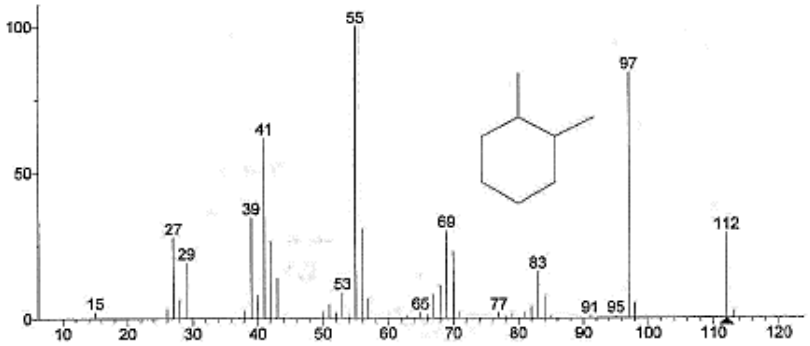


Рис. 3.11. Мас-спектр електронного удару 1,2-диметилциклогексану

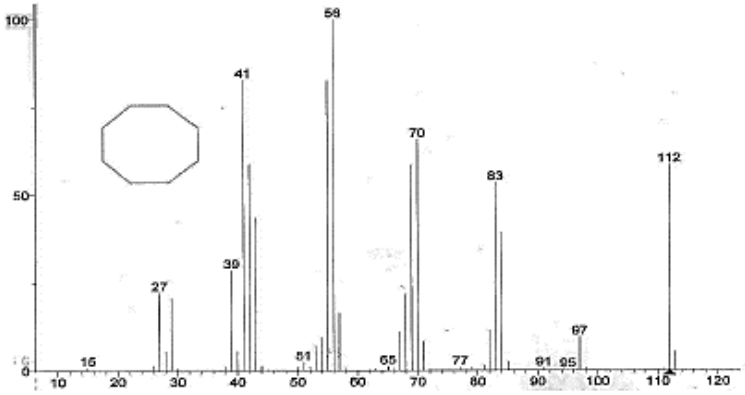


Рис. 3.12. Мас-спектр електронного удару циклооктану

3.5.3. Алкени та алкіни

Піки M^+ зазвичай інтенсивніші, ніж у алканів. В мас-спектрах характерна присутність гомологічних йонів $[C_nH_{2n-1}]^+$ та $[C_nH_{2n-3}]^+$.

Розпад молекул супроводжується перегрупуваннями з міграцією кратного зв'язку. Найінтенсивніші піки m/z 27 $[C_2H_3]^+$, m/z 41 $[C_3H_5]^+$, m/z 55 $[C_4H_7]^+$, m/z 69 $[C_5H_9]^+$ (рис. 3.13–3.15).

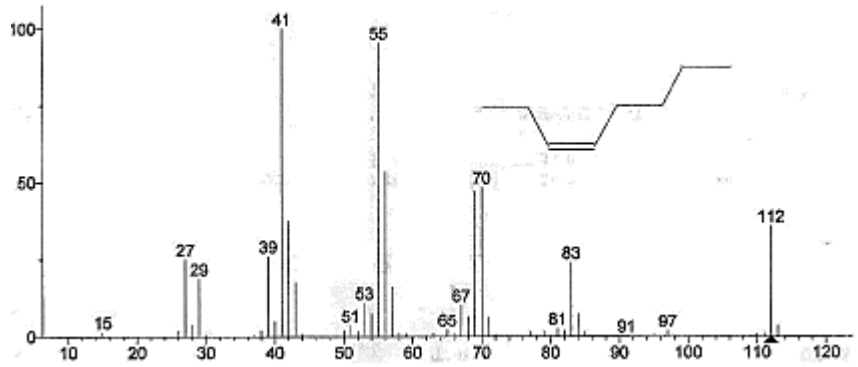


Рис. 3.13. Мас-спектр електронного удару Z-окт-3-ену

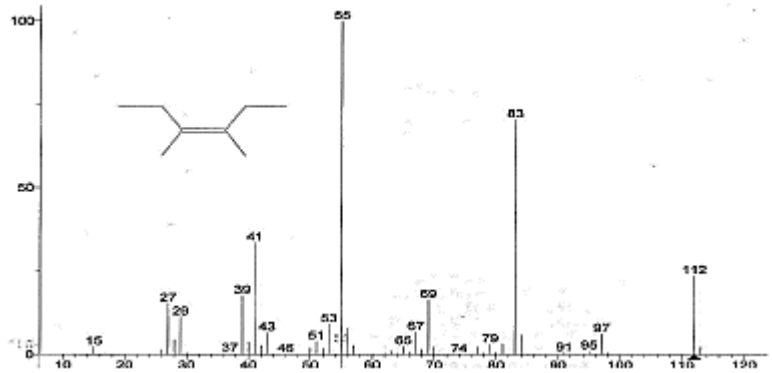


Рис. 3.14. Мас-спектр електронного удару Z-3,4-диметилгекс-3-ена

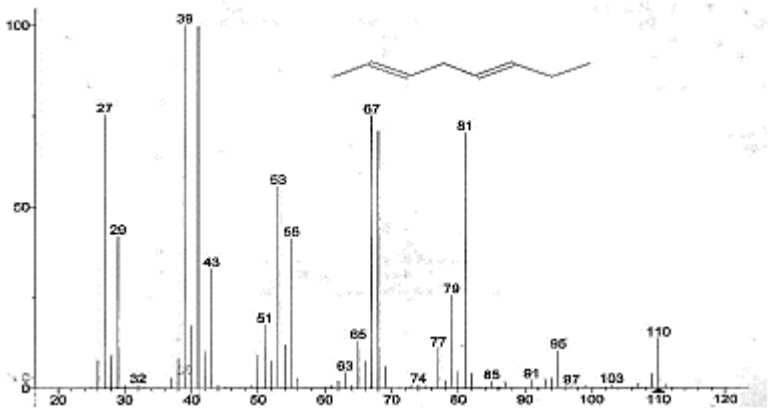


Рис. 3.15. Мас-спектр електронного удару окта-2,5-дієна

3.5.4. Спирти

Молекулярні йони M^+ утворюються при втраті електрона від неподіленої електронної пари атома оксигену.

Основні шляхи розпаду:

- елімінування молекули H_2O;
- розрив α–β звязку і викид молекул олефінів.

В результаті виникають йони $[M–2H]^+$, $[M–H_2O]^+$, $[M–H_2,–H_2O]^+$ і з m/z 31$[CH_2OH]^+$, 45$[C_2H_4OH]^+$, 59$[C_3H_6OH]^+$, 73$[C_4H_8OH]^+$ тощо. (рис. 3.16-3.18).

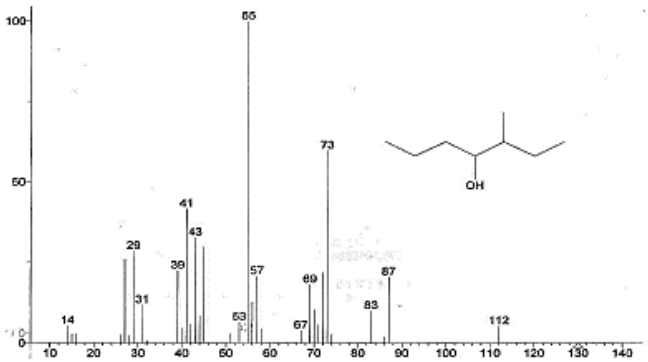


Рис. 3.16. Мас-спектр електронного удару 3-метилгептан-4-ола

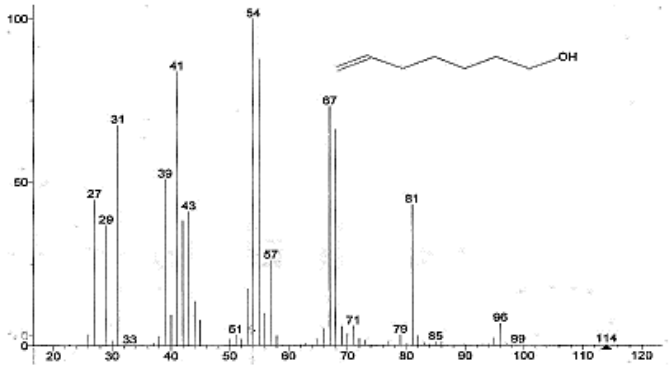


Рис. 3.17. Мас-спектр електронного удару гепт-6-ен-1-ола

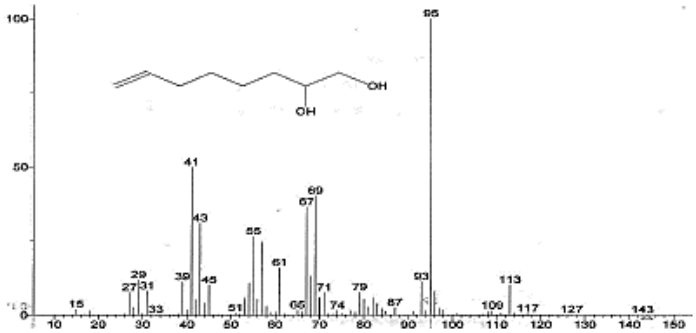


Рис. 3.18. Мас-спектр електронного удару окт-7-ен-1,2-діола

3.5.5. Прості ефіри

Характерний розрив α–β зв'язку (рис. 3.19, 3.20):

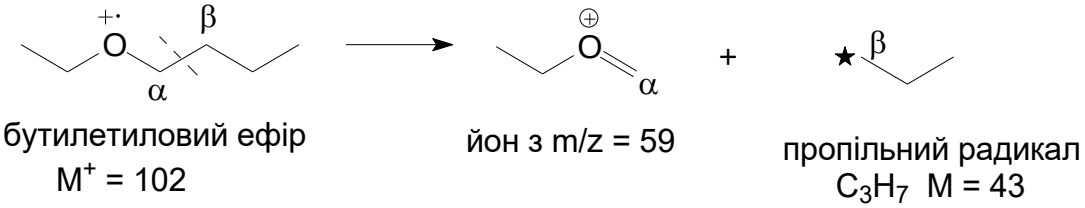


Рис. 3.19. Схема розриву α–β зв'язку в простих ефірах

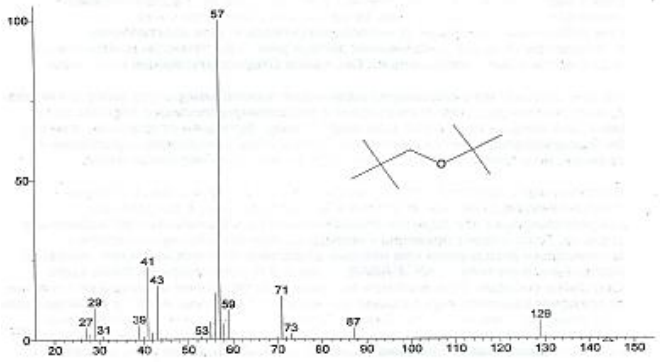


Рис. 3.20. Мас-спектр електронного удару *трет*-бутилнеопентилового ефіру.

3.5.6. Альдегіди та кетони

Характерний розрив α–β зв'язку з утворенням ацильних катіонів (рис. 3.21):

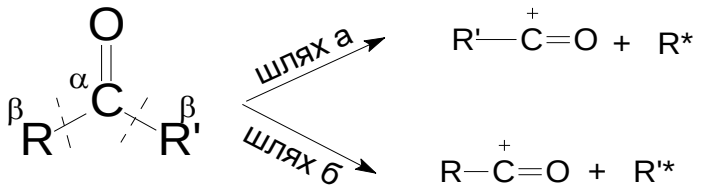


Рис. 3.21. Схема розриву α–β зв'язку в альдегідах і кетонах

Для альдегідів та кетонів характерне перегрупування Мак-Лафферті (рис. 3.22–3.24):

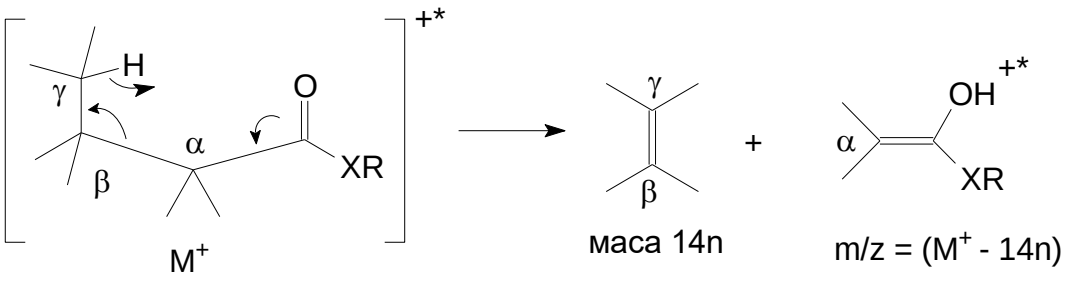


Рис. 3.22. Схема перегрупування Мак-Лафферті в альдегідах та кетонах

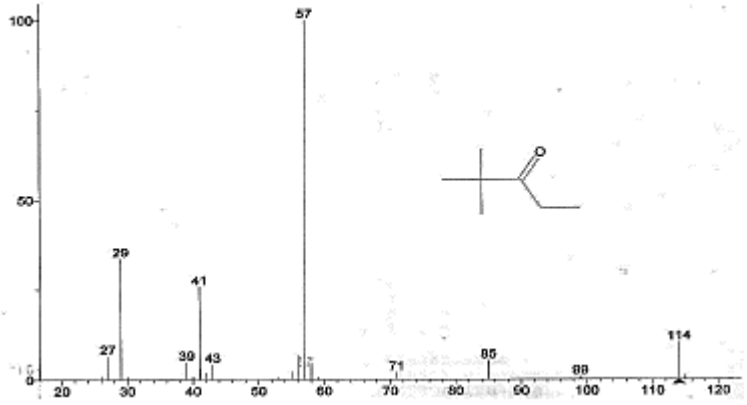


Рис. 3.23. Мас-спектр електронного удару 2,3-диметилпентан-3-она

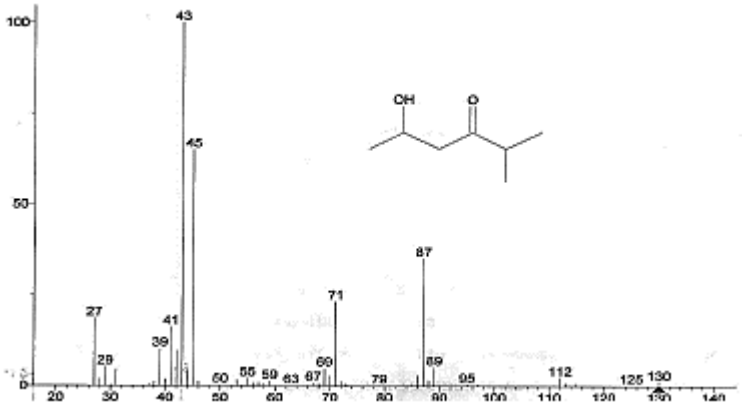


Рис. 3.24. Мас-спектр електронного удару 5-гідрокси-2-метилгексан-3-она

3.5.7. Карбонові кислоти та їх похідні

Основні шляхи розпаду молекулярних йонів:
шлях а: X = OH, NH_2;
шлях б: X = OR, NHR, NR_2, Hlg (рис. 3.25–3.31).

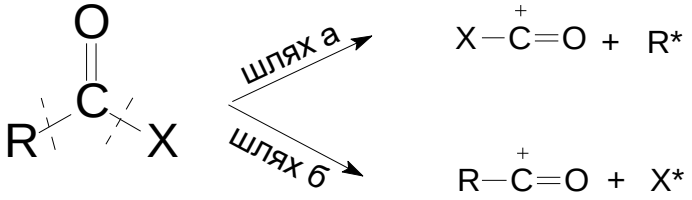
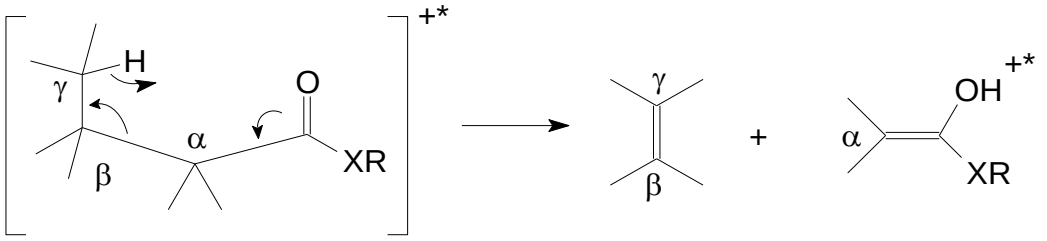


Рис. 3.25. Основні шляхи розпаду молекулярних йонів карбонових кислот.

Для карбонових кислот і їх похідних характерне перегрупування Мак-Лафферті (см. рис. 3.26):



XR = OH, OAlk, OAr, NRR'

Рис. 3.26. Схема перегрупування Мак-Лафферті в карбонових кислотах і їх похідних

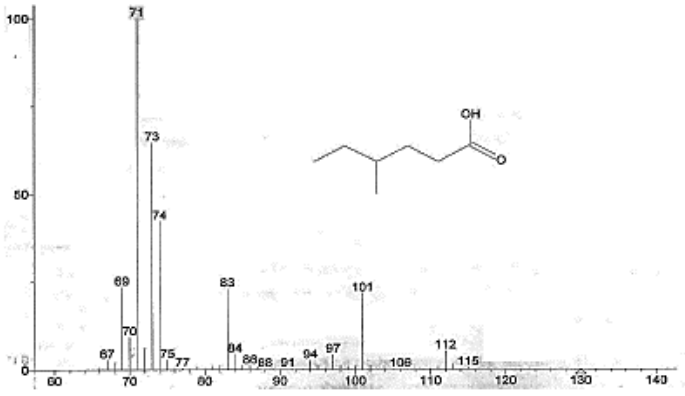


Рис. 3.27. Мас-спектр електронного удару 4-метилгексанової кислоти: $[M\text{-}H_2O]^+$ з m/z 112, $[M\text{-}C_2H_5]^+$з m/z 101, $[M\text{-}C_4H_9]^+$ з m/z 83 тощо.

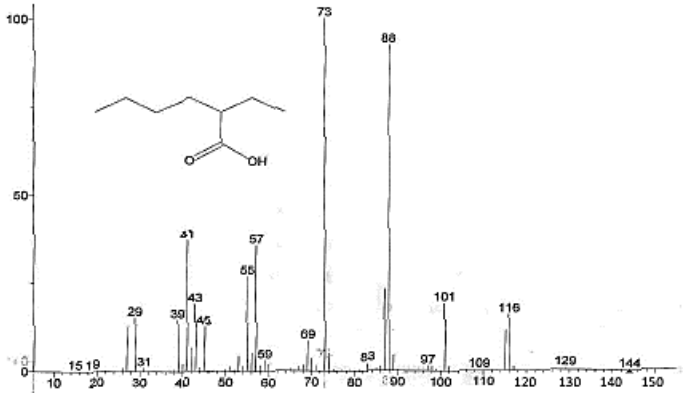


Рис. 3.28. Мас-спектр електронного удару 2-етилгексанової кислоти: $[M\text{-}CH_3]^+$ з m/z 129, $[M\text{-}C_2H_4]^+$ з m/z 116, $[M\text{-}C_2H_5]^+$ з m/z 115, $[M\text{-}C_3H_7]^+$ з m/z 101, $[M\text{-}C_4H_8]^+$ з m/z 88, $[C_2H_4COOH]^+$ з m/z 73.

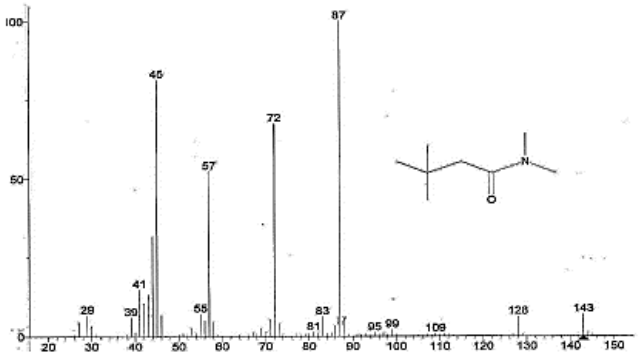


Рис. 3.29. Мас-спектр електронного удару N,N-диметиламіду-3,3-диметилбутанової кислоти: $[C_3H_9NCO]^+$ з m/z 87, $[C_3H_9NCO\text{-}CH_3]^+$ з m/z 72

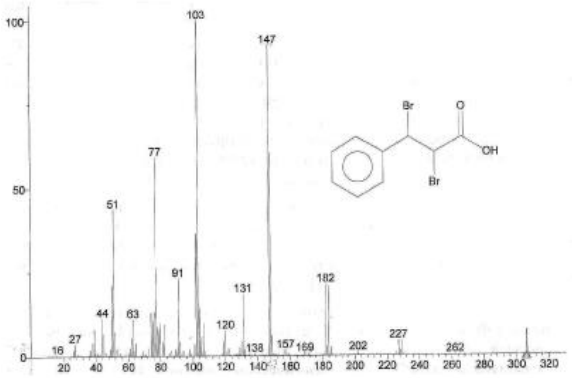


Рис. 3.30. Мас-спектр електронного удару 2,3-дибром-3-фенілпропанової кислоти: $[M\text{-}Br]^+$ з m/z 227, $[M–Br–Br]^+$ з m/z 147

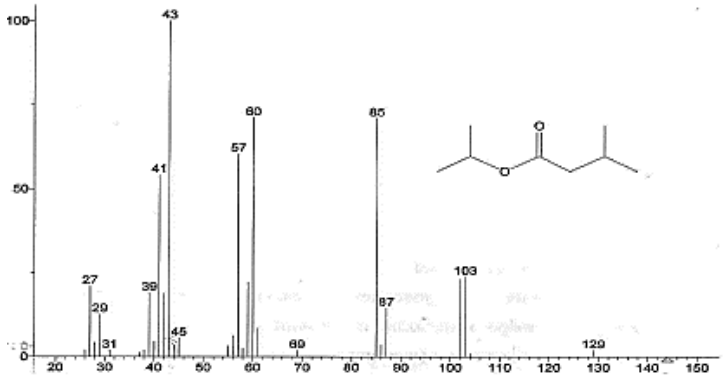


Рис. 3.31. Мас-спектр електронного удару 1-метилетилового ефіру 3-метилбутанової кислоти: $[M\text{-}CH_3]^+$ з m/z 129, $[(OH)_2–C=CH–C_3H_7]^+$ з m/z 102, $[C_4H_9CO]^+$ з m/z 85, $[C_3H_7CO_2]^+$ з m/z 87, $[CH_2=C(OH)_2]+$ з m/z 60

3.5.8. Ароматичні сполуки

Характерне утворення стабільних високо інтенсивних молекулярних йонів M^+. В мас-спектрах похідних бензену містяться характеристичні піки з m/z 78–76, 65–63, 52–50, 39–37. Характер мас-спектрометричного розпаду аренів визначається замісниками в ароматичному кільці (рис. 3.32, 3.33).

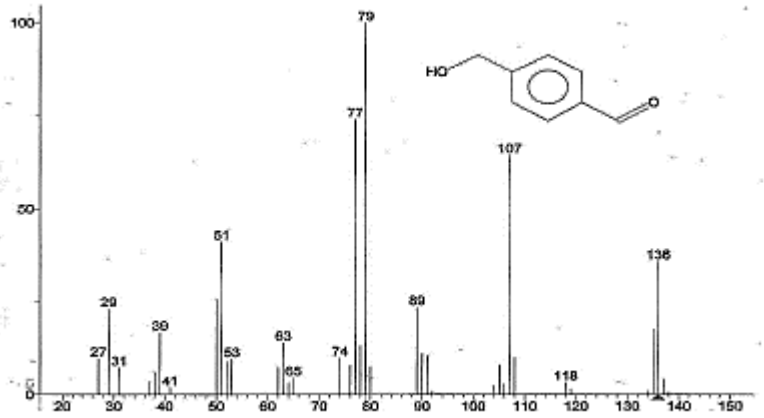


Рис. 3.32. Мас-спектр електронного удару 4-гідроксиметилбензальдегіду: $[M-H_2O]^+$ з m/z 118, $[M-C_2H_5]^+$ з m/z 107

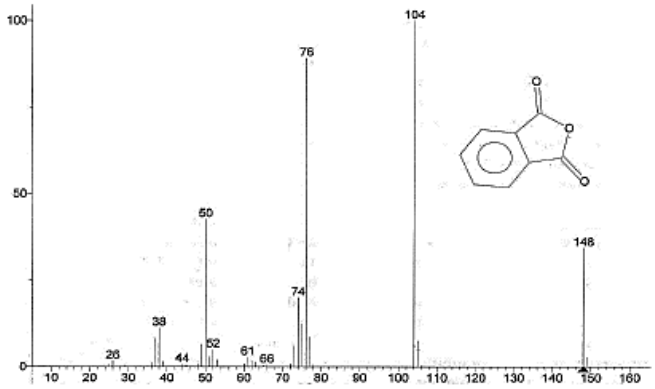


Рис. 3.33. Мас-спектр електронного удару фталевого ангідриду: $[M-CO_2]^+$ з m/z 104.

3.6. Методика інтерпретації мас-спектрів електронного удару

Все викладене вище свідчить про те, що мас-спектрометричний метод дозволяє одержувати багато інформації, яка стосується структурних особливостей органічних сполук. На жаль, цей метод не настільки універсальний. Тому при рішенні структурно-аналітичних завдань він найчастіше використається в сукупності з іншими фізико-хімічними методами, такими, як УФ-, ІЧ-, ЯМР-спектроскопія. На відміну від цих методів, які дають відомості про наявність тих або інших функціональних груп, мас-спектрометрія представляє інформацію про молекулярну масу, елементний склад, інших особливостях структури й дозволяє розглядати молекулу як субстанцію в цілому.

До теперішнього часу отримані мас-спектри ЕУ сотень тисяч органічних сполук, на основі яких складені каталоги, бібліотеки, а також комп'ютерні бази даних. Природно, що жодна з таких баз не може містити мас-спектри всіх відомих органічних сполук, оскільки щорічно їх синтезується сотні тисяч. Проте спектр невідомої сполуки може бути порівняний зі спектрами в базі даних. При збігу зареєстрованого спектра з

одним зі спектрів з бази, аналізована речовина може бути ідентифіковане без інтерпретації мас-спектра. У наш час найбільш ефективною і високоякісною є база мас-спектрів ЕУ, створена Національним інститутом стандартів і технології (NIST, США). Нею забезпечуються комп'ютерні системи обробки мас-спектральних даних практично всіх мас-спектрометрів, що виробляються в усьому світі.

Дана база дозволяє за спеціальною програмою шукати мас-спектри сполук за назвою речовини, брутто формулі, молекулярній масі, номеру по "Chemical Abstract", будь-яким пікам і порівнювати їх з мас-спектром, зареєстрованим користувачем. Ця база, крім того, за специфічними піками у спектрі дає можливість із високою ймовірністю визначати окремі елементи структури (substructure) досліджуваної сполуки.

.

Таблиця 3.

Характерні особливості мас-спектрів деяких класів сполук

Клас сполук	Інтенсивність M^+*	Основні напрямки фрагментації
Алкани	Невелика	В *н*-алканах $[M\text{-}CH_3]^+$*; в розгалужених алканах переважно розрив по місцю розгалуження; далі послідовне відщеплення CH_2 (набір піків з різницею *m/z* 14)
Алкени	Середня	β-розрив ланцюга і наступне розщеплення як у алканів - в основному набір піків з різницею *m/z* 14
Арени $C_6H_5CH_2R$	Висока	Для незаміщених $[M\text{-}C_2H_2]^+$*; для алкілзаміщених - β-розрив бокового ланцюга $[M\text{-}R]^+$*
Галогенопохідні $R\text{-}CH_2CH_2X$	Невелика	Розрив слабкого зв'язку: $R\text{-}CH_2CH_2^+$ (I > Br > Cl > F), α-розрив: $R\text{-}CH_2^+$ та CH_2X^+ (F > Cl > Br > I); перегрупування: $[R\text{-}CH{=}CH_2]^+$ і HX (F > Cl > Br > I). Характерне ізотопне розщеплення бромовмісних (^{79}Br:$^{81}Br \approx 1:1$) та хлоровмісних ($^{35}C1$:$^{37}C1 \approx 3:1$) фрагментів
Спирти $R\text{-}CH_2OH$	Дуже мала	Перегрупування: $[M\text{-}H_2O]_+$; α-розрив: R^+ і $CH_2{=}OH$
Прості ефіри $R\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}R'$	Невисока	α-розрив: $[M\text{-}R]^+$, $[M\text{-}R']^+$, R^+, R^+*; розрив зв'язку C-O: $[M\text{-}CH_2R]^+$, $[M\text{-}CH_2R']^+$, RCH_2^+, $R'CH_2^+$
Альдегіди і кетони R-CHO і $R\text{-}CO\text{-}CH_2CH_2CH_2R'$	Середня	α-розрив: для альдегідів: $[M\text{-}H]^+$, $[M\text{-}CHO]^+$, CHO^+; для кетонів $[M\text{-}R]^+$, $[M\text{-}CH_2CH_2CH_2R]^+$; R^+, $[CH_2CH_2CH_2R']^+$; для альдегідів і кетонів з ланцюгом більше C_3 - перегрупування: $[R\text{-}CO\text{-}CH_3]^+$ і $(CH_2{=}CH\text{-}R')^+$
Карбонові кислоти R-COOH	Невисока	α-розрив: R^+ і $[RCO]^+$; перегрупування: RH^+
Складні ефіри $R\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CH_2CH_2R'$	Середня	α-розрив: $[COOCH_2CH_2R']^+$ і $[RCH_2]^+$, $[R\text{-}CH_2C{\equiv}O]^+$ і $[R'\text{-}CH_2CH_2O]^+$; перегрупування: $[RCH_2COOH]^+$ і $(R'\text{-}CH{=}CH_2)^+$ перегрупування: $[R\text{-}O\text{-}CH_2CH_2R']^+$
Аміни $R\text{-}CH_2\text{-}NH_2$ $R\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}R'$	Мала	α-розрив: R^+ і $[R'\text{-}CH_2\text{-}NH{=}CH_2]^+$; для вторинних і третинних переважно відрив більшого ланцюга

Ефективність таких мас-спектральних баз особливо висока, коли мова йде про ідентифікації сполук, мас-спектри яких є в базі. Однак у багатьох випадках виявити в базі схожий мас-спектр не вдається, тому виникає необхідність інтерпретації мас-спектра з метою встановлення будови досліджуваної сполуки.

Слід зазначити, що нині немає універсального підходу, який дозволяє одержувати структурну інформацію з будь-якого мас-спектра. Звичайно перед інтерпретацією спектра корисно мати іншу доступну інформацію, наприклад "походження" речовини, реагенти й реакції, що використовувалися для її синтезу, додаткові спектральні дані (наприклад, спектри УФ, ІЧ, ЯМР).

На відміну від інтерпретації інших спектрів інтерпретація мас-спектрів ґрунтується цілком на емпіричному підході, тобто на правилах і закономірностях фрагментації, виявлених при мас-спектрометричному дослідженні великого числа різноманітних органічних сполук відомої структури.

Перш ніж перейти до інтерпретації мас-спектра, необхідно представити його в графічному або табличному виді. Якщо мас-спектр записаний на діаграмному або фотографічному папері осцилографа, то:

а) ідентифікуйте типові піки фону, звичайно присутні у всіх мас-спектрах: m/z 18 ($[H_2O]^+$*), 28 ($[N_2]^+$*), 32 ($[O_2]^+$*), 40 ($[Ar]^+$*), 44 ($[CO_2]^+$*), і інші реперні піки з відомим значенням масового числа (наприклад, піки еталонної речовини, доданої до зразка);

б) зважаючи на те, що в мас-спектрі можна зустріти піки при всіх значеннях m/z, і використовуючи як точки відліку масові числа зазначених фонових піків або піків еталона, визначте масові числа всіх піків у мас-спектрі аж до піка з найбільшим масовим числом;

в) виміряйте інтенсивності всіх піків у мас-спектрі;

г) знайдіть найбільш інтенсивний пік (основний) у спектрі;

д) приймаючи інтенсивність основного піка за 100%, виразіть інтенсивності інших піків у відсотках до основного піка (звичайно враховуються ті піки в мас-спектрах, які мають інтенсивність, більшу 1 або 2%);

е) складіть таблицю мас-спектра, що містить масові числа піків і їхню інтенсивність;

ж) на підставі цих табличних даних побудуйте графік мас-спектра на міліметровому папері (по осі абсцис відкладається m/z, а по осі ординат - інтенсивність, в %); як правило піки, що розрізняються на 1 а.о.м., розміщуються один від другого на 1 мм; інтенсивність в 100% відповідає 100 мм осі ординат;

з) на графіку мас-спектра відзначте найбільш інтенсивні піки з парним і непарним значенням m/z;

і) ідентифікуйте, визначите *m/z* дифузійних (метастабільних) піків, а також піків двозарядних йонів і відзначте їх на вільному полі графіка мас-спектра;

к) поруч із масовим числом дифузійного (метастабільного) піка відзначте, якому процесу розпаду він відповідає.

Якщо мас-спектр забезпечений системою обробки даних, то мас-спектр може бути автоматично отриманий у табличному або графічному вигляді. Єдина проблема виникає з визначенням метастабільних переходів. У цьому випадку проводять ті чи інші спеціальні експерименти для аналізу метастабільних йонів, реалізовані на двофокусних мас-спектрометрах.

Процедура інтерпретації мас-спектра для встановлення будови органічної сполуки включає спеціальну послідовність дій:

А. Ідентифікація піка молекулярного йона;

Б. Визначення елементного складу молекули (якщо можливо);

В. Загальний розгляд мас-спектра;

Г. Визначення нейтральних фрагментів, що утворюються при фрагментації;

Д. Постулювання структури найбільш інтенсивних йонів;

Е. Порівняння зі спектрами родинних (подібних) сполук;

Ж. Підтвердження структури сполуки іншими доступними методами.

А. Ідентифікація піка молекулярного йона - найбільш важливий момент у процедурі інтерпретації. Молекулярний йон є відправною точкою при інтерпретації й, крім того, він дозволяє довідатися молекулярну масу сполуки. Помилкове віднесення піка до молекулярного йона може призвести до помилки при встановленні структури. У мас-спектрометрії молекулярним уважають той йон, який утворений найпоширенішими ізотопами. Він звичайно з'являється в супроводі сателітних піків з масовим числом, на 1 і 2 одиниці більшим (для хлоридів і бромідів характерні мультиплети). Потрібно, однак, мати на увазі, що в речовин, здатних легко губити функціональні групи під дією ЕУ, пік молекулярного йона може бути відсутнім. Іноді піки йонів $[M-H]^+$ й $[M-2H]^+$ перевищують пік M^{+}*. У мас-спектрах можуть зустрітися піки з масовим числом, більшим, ніж для M^{+}*, які можуть бути обумовлені більш високомолекулярними домішками. Таким чином, найбільш важкий за масою йон у мас-спектрі не обов'язково є молекулярним.

Пік M^* повинен задовольняти наступним вимогам:

а) Він повинен мати найбільше масове число в мас-спектрі, якщо не вважати піки M+1 і M+2, обумовлені менш розповсюдженими ізотопами (^{13}C, ^{18}O, ^{34}S тощо). Потрібно бути уважним, щоб не прийняти "фонові" піки, обумовлені, наприклад, вакуумним маслом, пластифікаторами, фазою хроматографічної колонки, а також піки мінорних домішок у зразку за пік M^{+}*.

б) З молекулярного йона сполуки, утвореного з найпоширеніших елементів (C, H, N, O, S, галоген тощо) не можуть викидатися частки з масою від 5 до 14 і від 21 до 25 включно. Можна іноді очікувати викид з M^{+*} часток C, CH, CH_2 і N з масою 12, 13 і 14 відповідно, однак на практиці цього не спостерігається. Якщо різниця в масовому числі між передбачуваним молекулярним йоном і більш легким йоном становить 14 а.о.м., то перший або зовсім не молекулярний, або обидва цих піки відповідають молекулярним йонам гомологів, що є присутнім у зразку. З іншого боку, викид з M^{+}* таких часток, як H або CH_3, дуже характерний для багатьох органічних сполук.

в) Відповідно до "азотного" правила, всі сполуки, що містять тільки C, H, O або C, H, O плюс парне число атомів N, повинні мати парне масове число піка M+ про, а при непарному числі N-атомів - непарне масове число піка M^{+}* .

г) Молекулярні йони повинні містити всі елементи, які так чи інакше проявляються в низькомолекулярних частинах мас-спектра. Наприклад, якщо в низькомолекулярній області мас-спектра чітко спостерігаються піки хлоро- або бромовмісних фрагментів (відповідні мультиплети), молекулярний йон також повинен проявлятися у вигляді відповідного мультиплету піків.

д) Якщо в мас-спектрі є дифузійний (метастабільний) пік, що свідчить про перехід від якогось більш важкого, але не зафіксованого йона до передбачуваного молекулярного йона, то останній не є молекулярним йоном.

Якщо пік молекулярного йона відсутній у спектрі або інтенсивність його дуже мала, то зниженням енергії йонізуючих електронів можна підвищити його інтенсивність у порівнянні з піками фрагментних йонів і тим самим підтвердити приналежність піка молекулярному йону. Інший можливий спосіб ідентифікації піка M^{+}* полягає у використанні хімічної йонізації, оскільки мас-спектри XI багатьох органічних сполук містять дуже інтенсивні піки протонованих молекулярних йонів $[M+H]^+$ і кластерів-йонів. Для цієї ж мети можна застосовувати польову йонізацію, польову десорбцію, бомбардування швидкими атомами, що забезпечують одержання інтенсивних піків у молекулярній області. Потрібно мати на увазі, що навіть у спектрах ЕУ деяких сполук, наприклад амінів, ціанідів, внаслідок легкого протонування молекул можна спостерігати піки йонів $[M+H]^+$. У випадку хінонів різко виростають піки $[M+2H]^+$*.

Б. Після ідентифікації піка M^{+*} та визначення цілочисельного значення молекулярної маси сполуки бажано встановити її елементний склад. Найкраще для цієї мети скористатися мас-спектрометром високої роздільної здатності й визначити точну масу молекулярного йона. Наприклад, виміряна цим способом молекулярна маса невідомої сполуки становить 139,0744. З різних комбінацій атомів, що утворюють молекулу із цілочисельною масою 139, найближче до цієї точної маси лежить комбінація $C_6H_9N_3O$ (розрахункова маса становить 139,0745). Помилка між виміряною й розрахованою масами

становить 0,0001. Цю помилку виражають у частинах на мільйон, тобто у мільйонних частках (м.ч.). У цьому прикладі розходження між виміряною й розрахованою масами становить 0,0001 а.о.м., тобто одна частина на 1390745, що в перерахуванні на 1 млн становить - 0,7, тобто ця різниця дорівнює 0,7 м.ч. Звичайно помилка ±10 м.ч. цілком прийнятна для визначення складу. Однак чим меншою є ця помилка, тим більша ймовірність визначити точну молекулярну формулу сполуки.

При відсутності мас-спектрометра високої роздільної здатності молекулярна формула в деяких найпростіших випадках може бути знайдена з даних звичайного мас-спектра шляхом аналізу ізотопних піків. Нагадаємо, що характеристичні мультиплети піків молекулярних йонів дозволяють робити висновки про число атомів Cl і/або Br у молекулі. В інших випадках кількість С-атомів може бути визначена за відношенням інтенсивностей піків I_M/I_{M+1}. Оскільки природна поширеність ізотопу ^{13}C становить -1,1 %, приблизне число С-атомів (N_C) визначається за співвідношенням $N_C = 100 \cdot \times (I_{M+1}/1{,}1 I_M)$. Наприклад, в мас-спектрі нафталіну, який містить 10 атомів С, співвідношення $I_{M+1}/I_M = 10{,}9/100$. Таким чином, $N_C = (100 \times 10{,}9)/(1{,}1 \times 100) \approx 10$, тобто близьке до відомого числа С-атомів в молекулі нафталіну.

Цей підхід стає менш точним, коли молекула містить нітроген, оскільки ізотоп ^{15}N вносить вклад у пік М+1.

Внесок в останній пік можуть вносити й домішки, а також протонування сполуки, яке може протікати при великому напуску зразка в йонне джерело. Для визначення молекулярної формули за співвідношенням інтенсивностей I_{M+1}/I_M і навіть I_{M+2}/I_M можна користуватися довідковими таблицями, де наведені також відношення для різних комбінацій і кількості елементів.

В. Наступним кроком при інтерпретації мас-спектра є розгляд його загального виду. Для цієї мети мас-спектр найкраще мати в графічному вигляді. Насамперед варто звернути увагу на інтенсивність піка M^{+}*. Ароматичні сполуки, особливо поліядерні, як правило мають інтенсивні піки M^{+}*. У алканів та аліфатичних сполук ці піки малоінтенсивні. Інтенсивність M^{+}* зазвичай зростає зі збільшенням ступеня ненасиченості (особливо ступеня кон'югації) та числа кілець. Мас-спектри ароматичних сполук зазвичай мають малу кількість інтенсивних піків; для них також характерна присутність двозарядних йонів.

Спектри аліфатичних сполук містять багато піків, інтенсивність яких часто зростає в міру зменшення масового числа. Це особливо характерно для алканів.

Г. Далі необхідно ідентифікувати невеликі нейтральні осколки, які губляться безпосередньо з молекулярних або із фрагментних йонів. Особливо важливо визначити ті частки, які викидаються з M^{+}*, оскільки молекулярні йони до розпаду не завжди встигають перегрупуватися й характер частки, що

елімінується, свідчить про наявність того або іншого угруповання у вихідній молекулі. Наприклад, у мас-спектрах органічних сполук можна зустріти йони $[M-15]^{+*}$ і $[M-18]^{+}$*, які говорять про відрив з M^{+}* часток CH_3 і H_2O відповідно. А це, у свою чергу, свідчить про наявність у молекулі метильних замісників бо ОН-груп.

Краще допомогають в ідентифікації таких осколків дифузійні (метастабільні) піки, масові числа яких (згадаємо рівняння $m^* = m_2^2/m_1$) показують, що йон з масою m_2 утворився з йона m_1 в одну стадію.

Елементний склад цих часток часто може бути визначений просто з різниці мас двох йонів, оскільки багато нейтральних часток з маленькою масою мають один або вкрай обмежений набір елементних складів. В ідеальному випадку для встановлення складу частки добре знати елементні склади йонів m_1 і m_2 які можуть бути визначені за мас-спектрами високої роздільної здатності.

У табл. 3 Додатка наведений характер часток Х, що утворюються при розпаді молекулярних йонів конкретних типів органічних сполук. Цією таблицею зручно користуватися для визначення елементів структури досліджуваної сполуки й, отже, її типу, хоча вона й не зачіпає всіх класів органічних сполук. Однак потрібно мати на увазі, що та сама частка Х може вириватися з M^{+*}, органічних сполук двох і більше класів. Крім цього, потрібно пам'ятати, що те ж саме цілочисельне масове число можуть мати різні частки (наприклад, CO, C_2H_4 і N_2 мають масу 28, а частки CH_3CO, C_3H_7 - масу 43), тому завжди бажано знати елементний склад M^{+}* і йона $[M-X]^{+}$.

Д. Ключовим моментом у процедурі інтерпретації мас-спектрів з метою встановлення структури молекули є виявлення основних характеристичних йонів, постулювання їхньої можливої структури й з'ясування основних напрямків фрагментації. Поряд з розглянутими вище загальними й частковими закономірностями фрагментації органічних сполук при цьому зручно користуватися кореляційною таблицею (табл. 2), наведеною в Додатку. У цій таблиці наведені масові числа (*m/z*) і передбачувані склади або структури йонів, що зазвичай спостерігаються в мас-спектрах сполук конкретних типів. Користуючись цією таблицею, можна в ряді випадків приписати структури основним йонам у мас-спектрі й висловити міркування про наявність тих або інших груп у молекулі, а також про тип сполуки. Оскільки ту саму цілочисельну масу можуть мати кілька ізобарних йонів, бажано визначити елементний склад йонів, що цікавлять нас, у досліджуваному спектрі за допомогою мас-спектрометрії високої роздільної здатності. У цьому випадку приписання структури сполуці буде більше надійним.

Е. Попередні етапи інтерпретації дозволяють висловити міркування про структуру сполуки. Для її підтвердження необхідно порівняти досліджуваний мас-спектр зі спектрами, що перебувають у каталогах або базах даних (в останньому випадку, як відзначалося вище, порівняння проводиться за

допомогою комп'ютера). Якщо в каталозі або базі даних немає ідентичного мас-спектра, можна порівняти його з мас-спектром родинної сполуки, найкраще гомолога. При цьому потрібно, однак, завжди пам'ятати, що іноді навіть невеликі зміни в структурі можуть різко змінити характер фрагментації сполуки й, отже, весь мас-спектр.

Ж. Після того як зроблені висновки про структуру сполуки, важливо підтвердити її іншими доступними методами, наприклад УФ-, ІЧ- і ЯМР-спектроскопією.

3.7. Приклади

У цьому розділі будуть розглянуті приклади встановлення структури органічних сполук за допомогою тільки мас-спектральних даних.

Приклад 1. Встановіть структури вуглеводнів, мас-спектри яких наведені на рис. 3.34, а й 3.34, б.

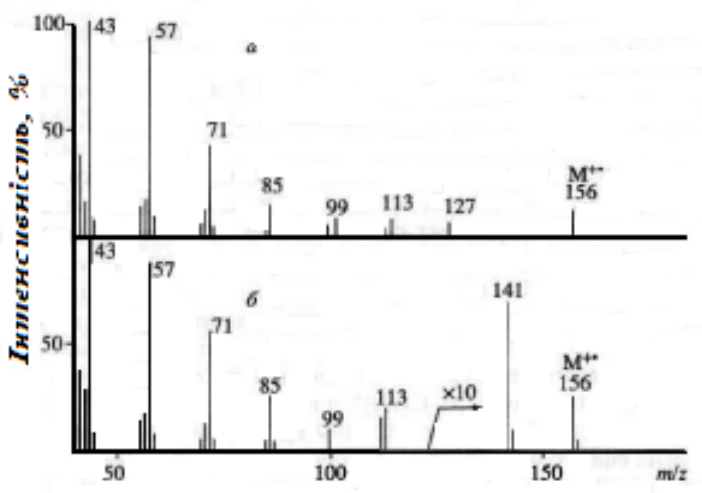


Рис. 3.34. Мас-спектри сполук до прикладу 1

Рішення. Мас-спектри сполук 1 і 2 містять максимальні за масовим числом піки з *m/z* 156, які з упевненістю можуть бути прийняті за піки молекулярних йонів. Дійсно, ці піки мають парне масове число. Крім того, найважчий осколковий йон у випадку сполуки 1 з *m/z* 127 відповідає відриву частки з масою 29, тобто найбільш імовірний радикал C_2H_5, а у випадку сполуки 2 пік з *m/z* 141 відповідає викиду частки з масою 15, що може бути тільки радикалом CH_3. Утворення таких часток з M^{+}* органічних сполук цілком реальне, а для вуглеводнів взагалі характерне.

В умові вказано, що обидві аналізовані сполуки є вуглеводнями. За масовим числом піку M^{+}* можна визначити тип вуглеводню (алкан, алкен, циклоалкан тощо). Брутто-формулу алканів C_nH_{2n+2} можна перетворити у формулу $n(CH_2)+2H$. Це означає, що якщо залишок, одержаний після вирахування числа 2 з масового числа M^{+}*, ділиться на 14 (тобто на гомологічну різницю CH_2) без залишку, то сполука є алканом, причому частка

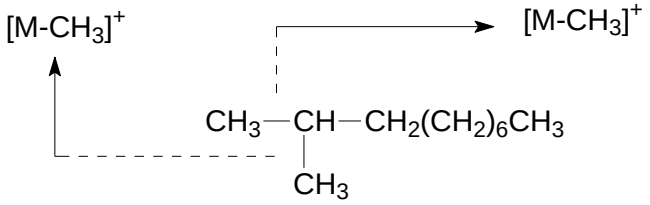
від ділення є числом атомів вуглецю в молекулі. Дійсно, віднявши 2 з 156, одержуємо число 154, що при діленні на 14 дає 11.

Таким чином, обидва вуглеводні (сполуки 1 і 2) є ізомерними ундеканами.

Загальний вид мас-спектра сполуки 1 (див. рис. 3.8, а) дозволяє впевнено говорити, що вона є *н*-ундеканом. Дійсно, у спектрі міститься велика кількість піків йонів складу $[C_nH_{2n+1}]^+$ з *m/z* 43, 57, 71, 85 тощо, інтенсивність яких монотонно зростає при переході від більших масових чисел до менших. Такий вид мас-спектра типовий для *н*-алканів.

У сукупності з масовим числом M^+*, що завжди є присутнім у мас-спектрах, цей вид дозволяє впевнено ідентифікувати *н*-алкани. Варто звернути увагу на те, що в спектрах *н*-алканів найбільш важкий з осколкових йонів зазвичай відповідає йону $[C_2H_5]^+$, а не $[M\text{-}CH_3]^+$.

Мас-спектр сполуки 2 (рис. 3.8, б) значною мірою схожий на спектр сполуки 1. Однак у ньому інтенсивність піка M^+* дуже низка й з'являється помітний пік йона $[M\text{-}CH_3]^+$. Оскільки ймовірність розриву зв'язку С-С збільшується, якщо хоча б один із цих атомів вуглецю є третинним або четвертинним, поява йона $[M\text{-}CH_3]^+$ свідчить про наявність розгалуження в алкільному ланцюзі, причому, найбільше імовірно, - біля другого вуглецевого атома. Таким чином, сполука 2 є *ізо*-ундеканом (або 2-метилдеканом)



У випадку розгалужених алканів поряд з піками йонів $[C_nH_{2n+1}]^+$ з'являються значні піки йонів $[C_nH_{2n}]^+$. Дійсно, в спектрі сполуки 2 присутній дублет піків майже рівної інтенсивності з *m/z* 113 і 112, що відповідають подібним йонам $[C_8H_{17}]^+$ і $[C_8H_{16}]^+\cdot$.

Приклад 2. Встановіть структуру вуглеводню (сполука 3), мас-спектр якого наведений на рис. 3.35.

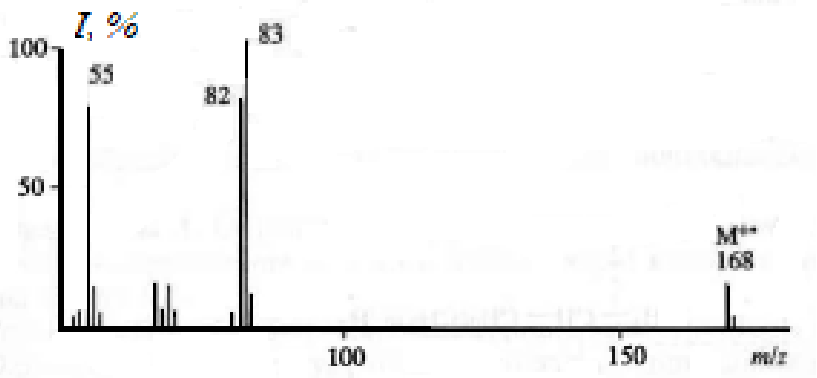
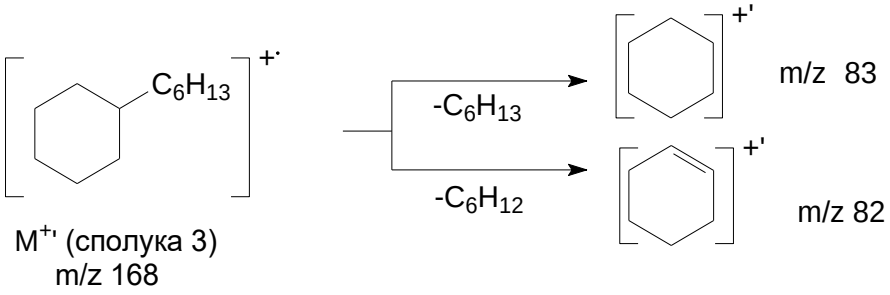


Рис. 3.35. Мас-спектр сполуки 3

Рішення. Максимальний за масовим числом пік m/z 168, найімовірніше, відповідає молекулярному йону. Це число ділиться на 14. Отже, сполука є алкеном або моноциклічним вуглеводнем складу $C_{12}H_{24}$.

Вид мас-спектра типовий для моноалкілциклогексанів, при розпаді яких легко протікає розрив зв'язку в місцях приєднання алкільної групи до циклу (утворення йонів з *m/z* 82 і 83).



В області мас-спектра між *m/z* 83 і M^{+}* відсутні будь-які піки, що свідчить про відсутність розгалуження в бічному ланцюзі. У принципі найбільш інтенсивні піки з *m/z* 82 і 83 можуть бути присутнім і в мас-спектрах дизаміщених циклопентанів, а саме метил(гексил)циклопентанів. Однак загальний вид мас-спектрів останніх сполук трохи інший: для них характерний набір піків $[M\text{-}C_nH_{2n+1}]^+$ і $[M\text{-}C_nH_{2n+2}]^+$ (n ~ 2), що не спостерігається в мас-спектрі, наведеному на рис. 3.35.

Таким чином, сполука 3 є *н*-гексилциклогексаном.

Приклад 3. Визначте структуру ізомерних моноалкілбензенів (сполуки 4, 5 і 6), мас-спектри яких наведені на рис. 3.36.

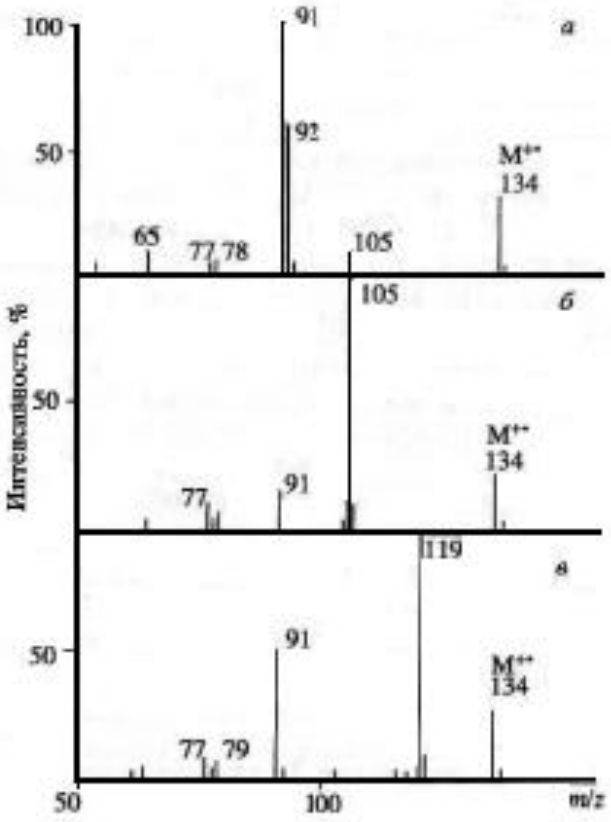
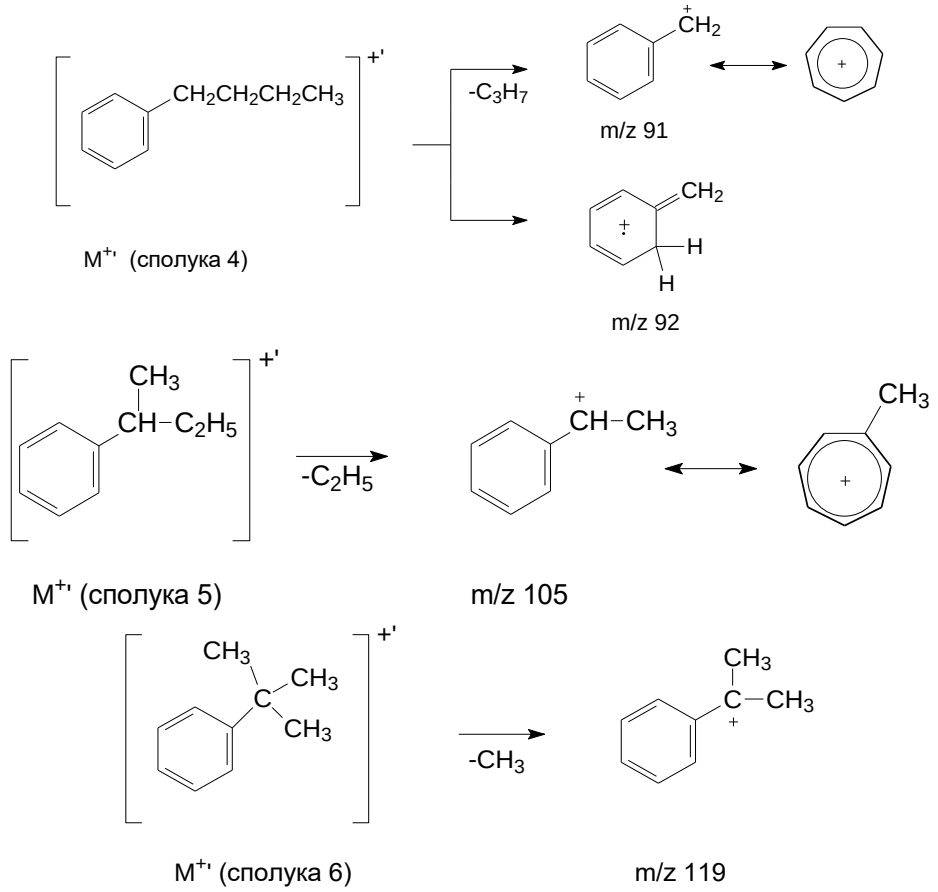


Рис. 3.36. Мас-спектри сполук 4 (а), 5 (б) та 6 (в)

Рішення. Загальний вид мас-спектрів, наведених на рис. 3.36, а,б,в, свідчить про те, що ці сполуки є ароматичними (мало інтенсивних піків; досить інтенсивні піки M^{+*}).

Найбільше парне масове число мають піки з *m/z* 134, які, найімовірніше, відповідають молекулярним йонам. Всі три сполуки є алкілбензенами, оскільки в спектрах присутні малоінтенсивні піки йонів з *m/z* 77 $[C_6H_5]^+$ і 78 $[C_6H_6]^+$ обумовлені бензеновим кільцем. Окрім того, якщо від маси молекулярного йона (134) відняти масу фенільного радикала (77), одержимо 57, що відповідає масі бутильного радикала C_4H_9.

Найбільш інтенсивні піки з m/z 91, 105 і 119 у мас-спектрах сполук 4, 5 і 6 відповідно типові для алкілбензолів (Додаток, табл. 2) і обумовлені бензильними розривами. У мас-спектрі сполуки 4 (рис. 3.10, а), крім того, є інтенсивний пік з *m/z* 92, обумовлений перегрупуванням Мак-Лаффертi. Всі ці дані дозволяють припустити для сполук 4, 5 і 6 структури *н*-бутил-, *втор*-бутил- і *трет*-бутил бензенів відповідно.



В умові було вказано, що всі три сполуки є монозаміщеними бензенами (ці дані могли бути отримані іншими методами, наприклад за допомогою ІЧ- або ЯМР-спектроскопії). У противному випадку сполуку 5 можна було прийняти за метил(н-пропіл)бензен, а сполуку 6 - за диметилетил- або навіть метил(ізопропіл)бензен, бензильні розриви в алкільних групах яких

приводили б до характеристичних йонів з тими ж масовими числами, які спостерігаються в мас-спектрах, зображених на рис. 3.36, б і 3.36, в.

Приклад 4. Запропонуйте структуру сполуки 7, мас-спектр якої наведений на рис. 3.37.

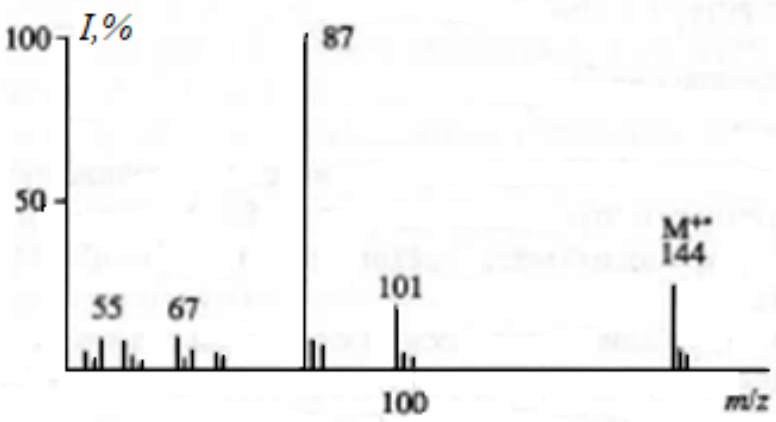
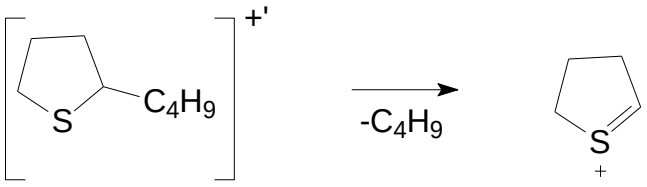


Рис. 3.37.Мас-спектр сполуки 7

Рішення. Пік з *m/z* 144, найімовірніше, відповідає молекулярному йону. Цей пік з'являється в супроводі сателітних піків з *m/z* 145 і 146, причому другий близький за інтенсивністю до першого. Таке співвідношення інтенсивностей піків M+1 і M+2 характерне для сульфурвмісних сполук. До речі, два інших інтенсивних піки з *m/z* 87 і 101 за даною ознакою також відповідають сульфурвмісним йонам.

З табл. 2 (Додаток) видно, що гомологічні йони з *m/z* 87, 101, 115 і т.д. типові для тіоциклоалканів, причому інтенсивний пік йона з *m/z* 87 відповідає тіоциклопентильному залишку. Той факт, що пік з *m/z* 87 є максимальним у спектрі, свідчить про те, що замісник перебуває біля α-С-атома відносно сульфуру. Різниця в масових числах між піками з m/z 144 і 87 становить 57, що відповідає бутильному радикалу.

Всі ці міркування дозволяють приписати сполуці 7 структуру 2-бутилтіолана (будову бутильного замісника за мас-спектром визначити не вдається).



$M^{+\cdot}$ (сполука 7) m/z 87

Приклад 5. Запропонуйте структуру сполуки 8, мас-спектр якої наведений на рис. 3.38. У мас-спектрі виявлені дифузійні (метастабільні) піки з *m/z* = 113,6; 111,6; 78,8 і 77,6.

Запропонуйте структуру сполуки 8, мас-спектр якої наведений на рис. 3.38. У мас-спектрі виявлені дифузійні (метастабільні) піки з *m/z* = 113,6; 111,6; 78,8 і 77,6.

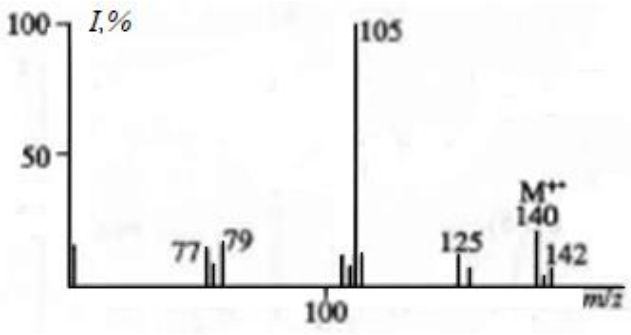


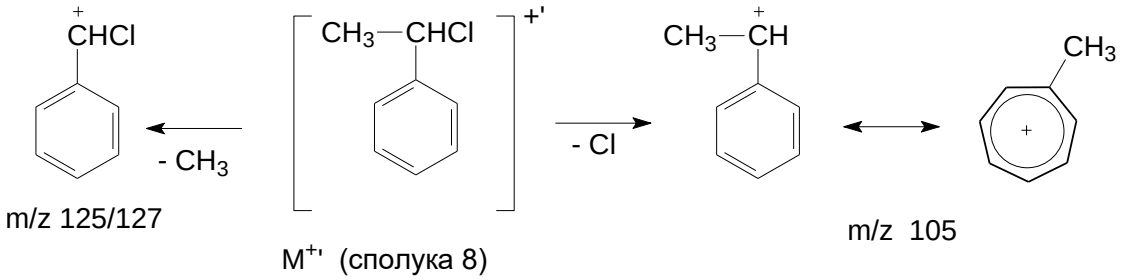
Рис. 3.12. Мас-спектр сполуки 8

Рішення. Загальний вид мас-спектра даної сполуки типовий для ароматичних структур. Дублет піків з *m/z* 140 і 142, найбільш імовірно, відповідає йону M^+*. Відношення інтенсивностей цих піків 3:1 характерне для хлоровмісних сполук. Дифузні піки 113,6 та 111,6 відповідають переходам *m/z* 142 ~ *m/z* 127 і m/z 140 ~*m/z* 125 відповідно. Таким чином, дублет піків с *m/z* 125 та 127 (співвідношення інтенсивностей 3:1) відповідає викиду радикала CH_3 з молекулярного йона, а утворений йон також містить хлор.

Основний пік у мас-спектрі має *m/z* 105. Просте арифметичне віднімання масового числа 105 від 140 і 142 приводить до чисел 35 і 37, що дорівнюють масам ізотопів C_5Cl і C_7Cl.

Метастабільні піки з *m/z* 78,8 і 77,6 відповідають переходам *m/z* 140 ~ *m/z* 105 і *m/z* 142 ~ *m/z* 105. Таким чином, йон з *m/z* 105 обумовлений викидом атома Cl з $M^{+\cdot}$. Масове число основного піка (*m/z* 105) є характеристичним для відповідних бензенів.

Отже, у мас-спектрі сполуки 8 присутні два характеристичних піки, що відповідають йонам $[M\text{-}CH_3]^+$ і $[M\text{-}Cl]^+$. Уже цих даних у сукупності з виявленою приналежністю сполуки до ряду бензолу досить, щоб приписати сполуці 8 структуру 1-хлор-1-фенілетану.



Мас-спектр ізомерного 1-хлор-2-фенілетана ($C_6H_5CH_2CH_2Cl$) принципово відрізняється від мас-спектра сполуки 8 наявністю максимального за інтенсивністю піка з *m/z* 91, обумовленого бензильним розривом: $C_6H_5CH_2CH_2Cl^+$* → $C_6H_5CH_2^+$. Набір осколкових йонів, масове число яких аналогічно масовому числу спостережуваних у мас-спектрі сполуки 8, може утворюватися й при розпаді під дією ЕУ етилбензенів, що містять Cl біля атомів кільця. Тому для остаточного судження про структуру сполуки 8

бажано порівняти його мас-спектр зі спектрами автентичної сполуки і його ізомерів.

Приклад 6. Встановіть структуру сполуки 9, мас-спектр якої наведений на рис. 3.39.

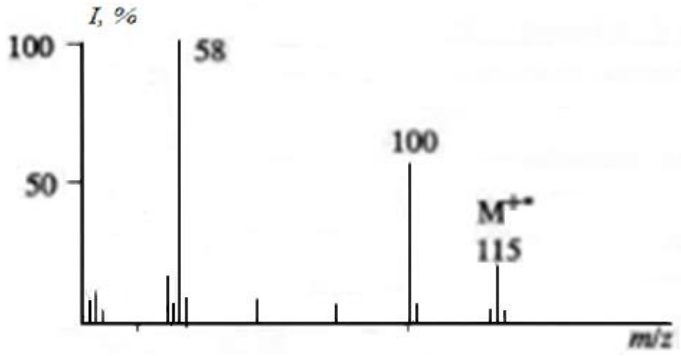


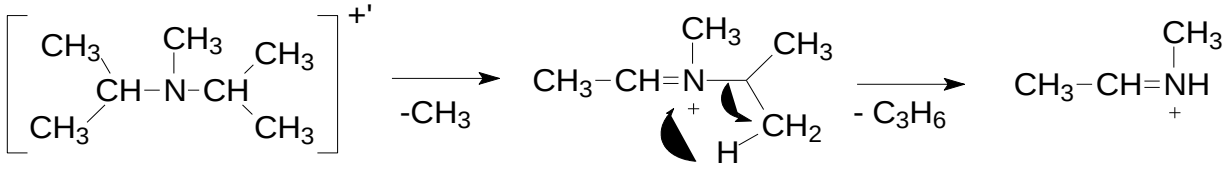
Рис. 3.39. Мас-спектр сполуки 9

Рішення. Найбільше масове число в мас-спектрі має пік з *m/z* 115. З великою часткою впевненості можна вважати, що він обумовлений молекулярним йоном. На користь цього свідчить хоча б наявність піка з *m/z* 100, що може відповідати йону $[M\text{-}CH_3]^+$, що часто зустрічається в спектрах органічних сполук.

Сполука 9 містить непарне число атомів нітрогену (згадаємо "азотне" правило), швидше за все один атом. Дана сполука є аміном, оскільки в спектрі є максимальний пік з *m/z* 58, що входить у гомологічний ряд аліфатичних амонійних йонів (Додаток, табл. 2). З огляду на молекулярну масу, елементний склад цього аміну $C_7H_{17}N$, даний амін не може бути первинним, тому що в спектрі інтенсивність піка M^+* досить велика.

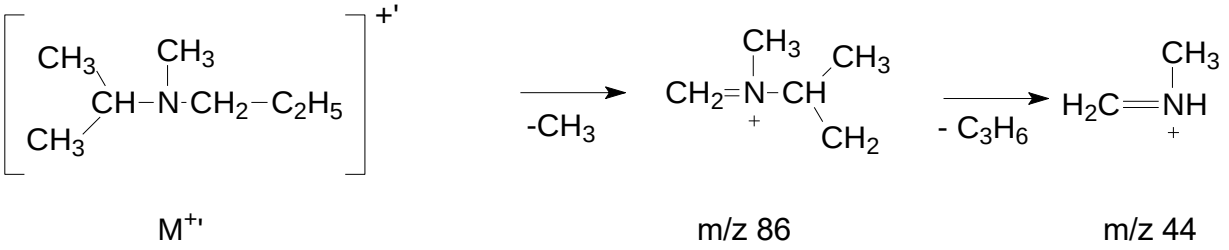
Висока інтенсивність піка йона $[M\text{-}CH_3]^+$ говорить про легку втрату радикала CH_3, який, отже, повинен розташовуватися біля α-С-атома щодо нітрогену. Такий розпад типовий для структур, що мають фрагмент -N~H(CH_3)R. Група R не може бути більше, ніж CH_3, тому що в противному випадку в мас-спектрі слід очікувати більше інтенсивного піка йона $[M\text{-}R]^+$, якого на рис. 3.39 немає.

Йон з *m/z* 58 виникає при викиді алкена C_3H_6 (маса 42) з йона $[M\text{-}CH_3]^+$ за рахунок другої алкільної групи при нітрогені. В остаточному підсумку мас-спектру задовольняє структура N-метил-N,N-диізопропіламіна.



$M^{+\cdot}$ (сполука 9) m/z 100 m/z 58

Якби якась (або дві) із груп при нітрогені була н-пропільною, то легко протікав би α-розрив з викидом радикала $C_2H_5^{\bullet}$ Наступний викид C_3H_6; привів би до максимального піку йона з *m/z* 44.



$M^{+\cdot}$ m/z 86 m/z 44

Однак жодного із цих піків У мас-спектрі немає (рис. 3.39). Отже, досліджуване сполука 9, дійсно, є N-метил-N,N-диізопропіламіном.

Приклад 7. Встановіть структуру сполуки 10, мас-спектр якої зображений на рис. 3.40, а. При дослідженні цієї сполуки методом реакційної хромато-мас-спектрометрії з використанням мікрореактора дегідрування (мідний порошок, 320 °С) був зареєстрований мас-спектр, наведений на рис. 3.40, б.

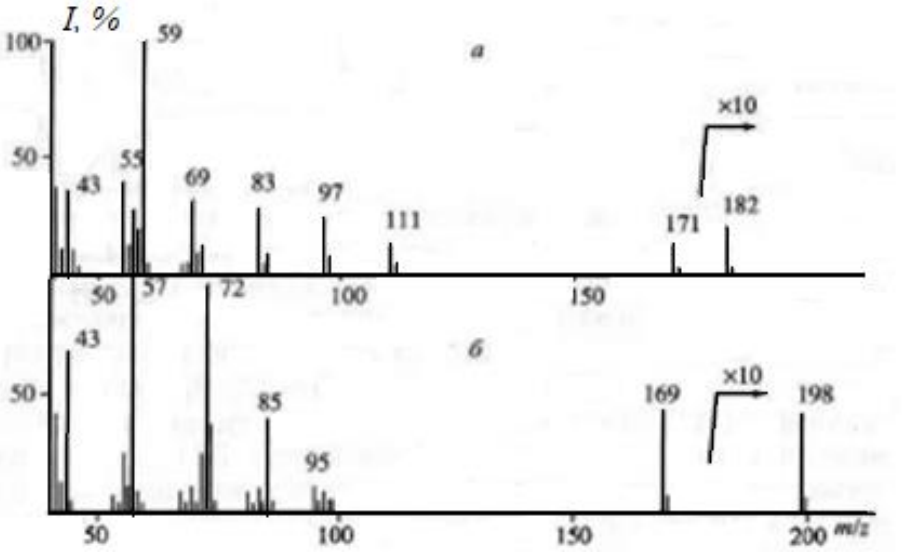
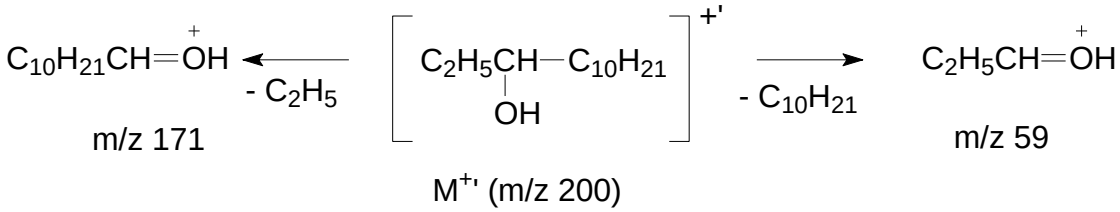


Рис. 3.40. Мас-спектри сполуки 10 (а) та продукту його дегідрування (б)

Рішення. У мас-спектрі досліджуваної сполуки найбільше масове число має мало інтенсивний пік з *m/z* 182. Це число парне, ділиться на 14. Тому даний пік може бути прийнятий за пік M^+- алкена сполуки $C_{13}H_{26}$. Однак загальний вид мас-спектра відмінний від виду спектрів алкенів. По-перше, у спектрі присутній пік з *m/z* 171, що не може виникати з йона з *m/z* 182 (частка з масою 11 не існує). По-друге, у низькомолекулярній області мас-спектра спостерігається максимальний пік з *m/z* 59, масове число якого входить у гомологічний ряд йонів з *m/z* 31, 45, 59, 73 тощо, типових для алканолів. Зважаючи на те, що в мас-спектрах алканолів часто відсутні піки M^{+*}, які легко дегідратуються, можна припустити, що пік з *m/z* 182 відноситься до йона $[M-H_2O]^{+*}$ спирту. Отже, молекулярна маса сполуки дорівнює 182 + 18 = 200.

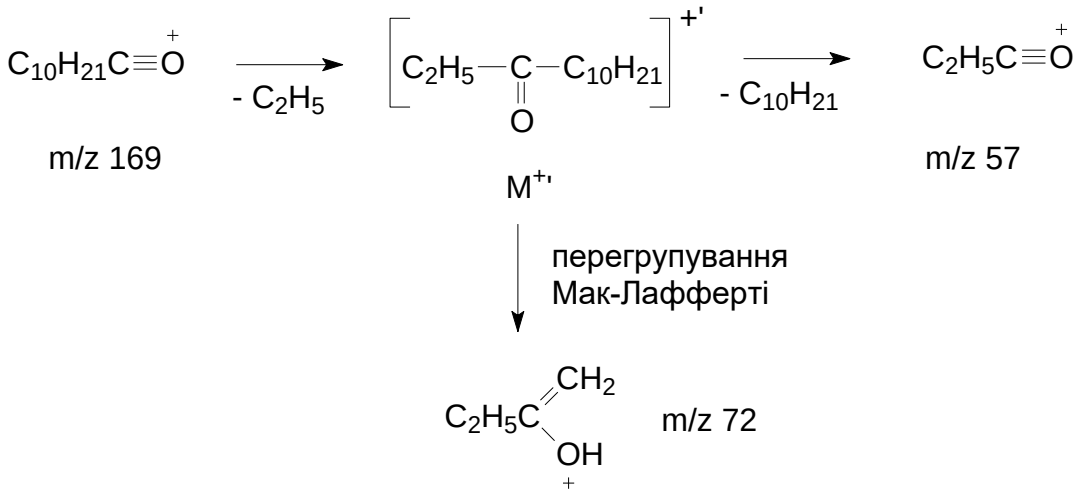
Якщо це так, то стає зрозумілою поява піків з *m/z* 171 і 59. Дійсно, вони обидва повинні бути обумовлені оксонієвими йонами, утворення яких пов'язане з α-розривами по обидві сторони від карбінольного вуглецю, тобто перший з них (200 - 29 = 171) є йоном $[C_2H_5]^+$, а другий (200 - 541 = 59) - йоном $[M\text{-}C_{10}H_{21}]^+$.

Ці дані дозволяють приписати досліджуваній сполуці структуру вторинного спирту.



Подальше підтвердження й уточнення цієї структури знаходимо при аналізі мас-спектра, зареєстрованого для продукту дегідрування (рис. 3.40, б). Максимальне масове число в ньому має пік з *m/z* 198, що, найбільше імовірно, відповідає молекулярному йону. У такому випадку припущення про те, що молекулярна маса сполуки 10 дорівнює 200, вірно, адже при дегідруванні спирту отщеплюється молекула H_2, тобто молекулярна маса зменшується на 2 а.о.м.

Характер фрагментації продукту дегідрування добре узгоджується зі структурою аліфатичного кетона, а саме тридеканона-3.



Дані мас-спектрів як самого досліджуваної сполуки, так і утворюваного з неї кетона не дозволяють судити про будову вуглецевого скелету. На основі масового числа йона з *m/z* 72, що утвориться в результаті перегрупування Мак-Лаффферті, можна лише припустити, що в α-С-атома біля карбонільної групи в кетоні (і, отже, біля гідроксильної групи в спирті) немає розгалуження. У цілому ж досить монотонний характер зміни інтенсивностей піків при зменшенні *m/z* у мас-спектрі спирту дозволяє з великою ймовірністю приписати сполуці 10 структуру *н*-тридеканола-3.

Приклад 8. Встановіть структури сполук 11 і 12, мас-спектри яких наведені на рис. 3.41, а й 3.41, б.

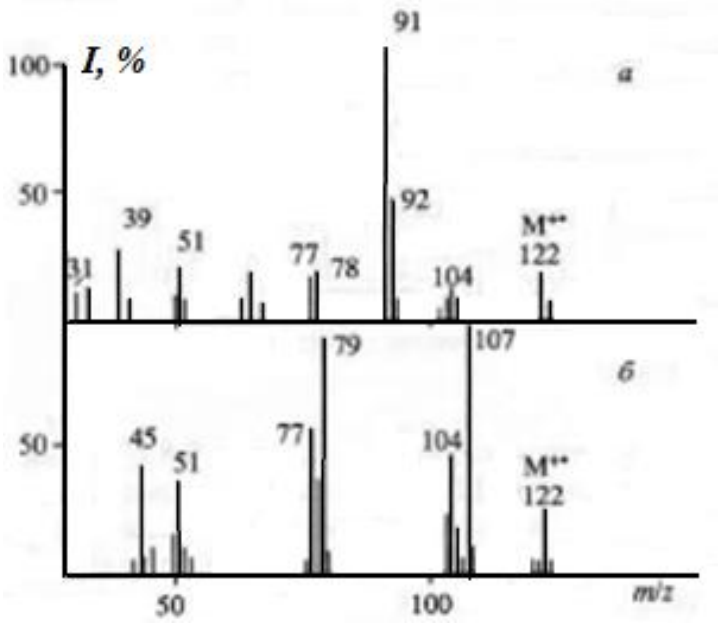


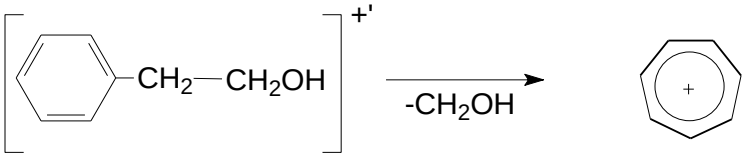
Рис. 3.41. Мас-спектри сполуки 11 (а) та 12 (б)

Рішення. Максимальні по масовому числу піки в обох мас-спектрах мають *m/z* 122 і, найімовірніше, обумовлені молекулярними йонами. Обидві сполуки, безумовно, є похідними бензолу, тому що в мас-спектрах присутні піки йонів $[C_6H_5]^+$ (*m/z* 77) і $[C_6H_6]^{+}$* (*m/z* 78).

Різниця між масою молекулярного йона (122) і фенільного радикала (77) становить 45. Це означає, що замісники в обох сполуках є оксигенвмісними й мають склад C_2H_5O. В обох мас-спектрах є пік з *m/z* 104, що відповідає йонам $[M\text{-}H_2O]^{+}\cdot$. Таким чином, обидві сполуки, найімовірніше, є спиртами.

Основний пік у мас-спектрі сполуки 11 з *m/z* 91 типовий для алкілбензенів і обумовлений бензильним розривом. Різниця в масах між цим і молекулярним йонами становить 31.

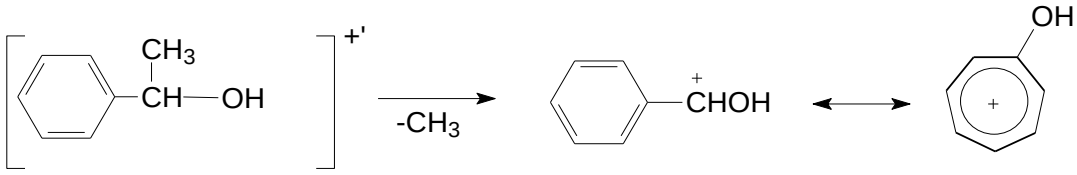
Якщо звернутися до табл. 3 (Додаток), то можна бачити, що частка з масою 31 найчастіше має склад CH_2OH. Таким чином, сполука 11 є 2-фенілетанолом.



$M^{+\cdot}$ (сполука 11) m/z 91

Хоча мас-спектр сполуки 12 (рис. 3.35,б) різко відрізняється від спектра сполуки 11, вони є ізомерами. Максимальний пік з *m/z* 107 у мас-спектрі сполуки 12 відповідає йону $[M\text{-}CH_3]^+$. Оскільки він, швидше за все, утворюється при бензильному розриві, то має структуру гідрокситропілієвого йона. Підтвердженням цьому служить наявність піків йонів $[C_6H_5]^+$ (*m/z* 77), $[C_6H_7]^+$ (*m/z* 79) і йона з *m/z* 51, які зазвичай утворюються при розпаді

гідрокситропілієвих катіонів. Всі ці дані дозволяють запропонувати для сполуки 12 структуру l-фенілетанола.



$M^{+\cdot}$ (сполука 12) m/z 107

За масовими числами основних фрагментів сполуку 12 можна віднести до ізомерних етилфенолів, хоча в спектрах останніх піки йонів $[M\text{-}H_2O]^+$ відсутні. Проте бажано порівняти обговорюваний мас-спектр зі спектрами автентичної сполуки й інших його можливих ізомерів.

Приклад 9. Визначте структуру сполуки 13, мас-спектр якої зображений на рис. 3.42. При дослідженні цієї сполуки методом реакційної хромато-мас-спектрометрії з використанням каталізатора дегідрування (мідний порошок, 320 °С) був зареєстрований мас-спектр, що відповідає вихідній речовині 13.

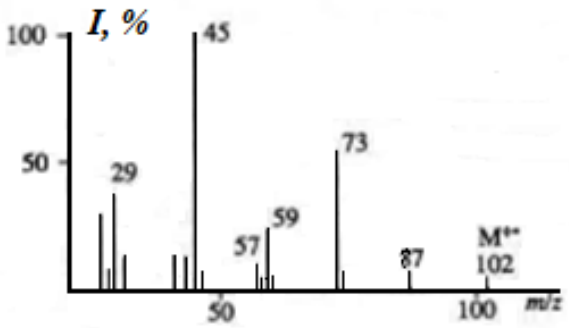
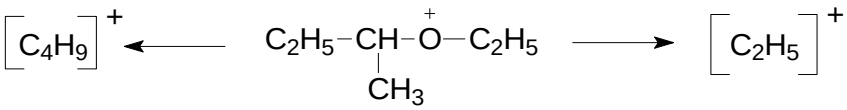
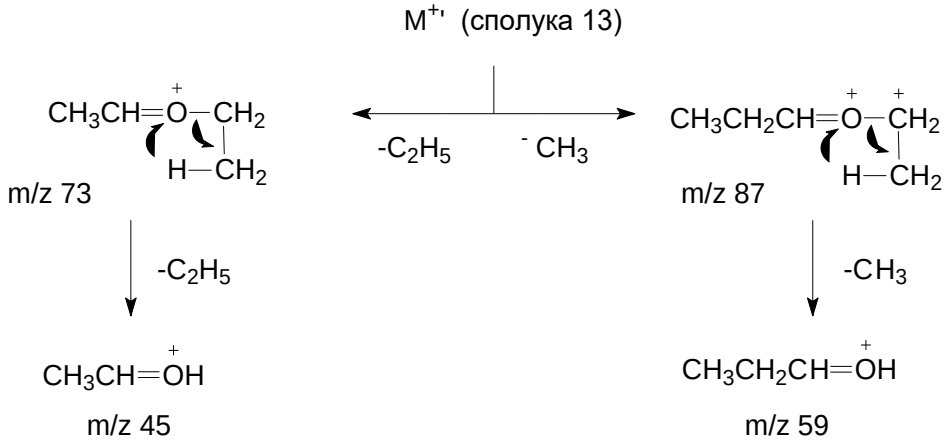


Рис. 3.42. Мас-спектр сполуки 13

Рішення.. Максимальний по масовому числу пік у мас-спектрі з *m/z* 102 відповідає молекулярному йону. Найближче до 102 число, що ділиться на 14, це 98, а маса найближчого алкана - гептану - 100. Збільшення маси сполуки на 2 а.о.м. у порівнянні з масою алкана означає, що сполука є оксигеновмісною, а саме спиртом або простим ефіром.

Той факт, що сполука не міняється в умовах реакції дегідрування, а -Б мас-спектрі немає піку йона $[M\text{-}H_2O]^+$, доводить, що ця сполука - не спирт, але, може бути, простий ефір.





Користуючись закономірностями фрагментації простих ефірів під дією ЕУ, можна укласти, що в α-С-атома щодо кисню присутні групи CH_3 і C_2H_5 (наявність піків йонів $[M\text{-}CH_3]^+$ з *m/z* 87 і $[M\text{-}C_2H_5]^+$ з *m/z* 73). Ці йони далі здатні губити C_2H_4 завдяки процесам перегрупування, пов'язаним з міграцією атома Н. Всі ці дані дозволяють приписати сполуці 13 єдино можливу структуру етил(*втор*-бутилового) ефіру.

Приклад 10. Визначте структуру сполуки 14, мас-спектр якого наведений на рис. 3.43.

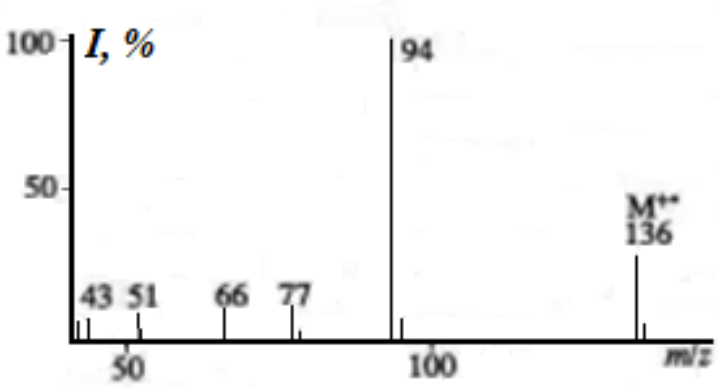
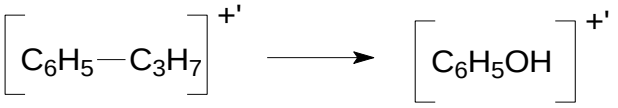


Рис. 3.43. Мас-спектр сполуки 14

Рішення. Пік молекулярного йона в мас-спектрі цієї сполуки, найбільше імовірно, має *m/z* 136. Характер мас-спектра й, зокрема, малу кількість інтенсивних піків доводять, що сполука 14 є ароматичним, а саме похідним бензолу (наявність піків йонів $[C_6H_5]^+$ з *m/z* 77).

Найбільш інтенсивний пік у спектрі з *m/z* 94, згідно з даними табл. 2 (Додаток), відповідає йону-радикалу незаміщеного фенолу й характерний для алкілових і циклоалкілових ефірів фенолу. Утворення цього йона пов'язане з викидом молекули алкена, у цьому випадку пропіляна C_3H_6 (маса 42).

Таким чином, досліджуваному сполуці варто приписати структуру пропілфенілового ефіру.



$M^{+\cdot}$ (сполука 14) m/z 94

За мас-спектром важко розрізнити *н*-пропілфеніловий і *ізо*-пропілфеніловий ефіри. В останньому випадку можна було очікувати утворення йона $[M\text{-}CH_3]^+$ за рахунок розщеплення *ізо*-пропільної групи (C_6H_5-O-$CH(CH_3)_2]^{+*}$ → C_6H_5-O^+=$CHCH_3)\cdot$ Однак такого піка в мас-спектрі немає, тому сполука 14 повинна бути *н*-пропілфеніловим ефіром $C_6H_5OCH_2CH_2CH_3$.

Слід зазначити, що мас-спектр н-пропілфенілового ефіру досить схожий на спектр фенілацетату, у якому основним також є пік йона *m/z* 94, утвореного при викиді кетена з $M^{+\cdot}$. Щоб розрізнити ці дві сполуки, найкраще використовувати мас-спектрометрію високої роздільної здатності, оскільки точна маса молекулярного йона дозволить розрізнити брутто-формули пропілфенілового ефіра $C_9H_{12}O$ і фенілацетату $C_9H_8O_2$.

Приклад 11. Встановіть структуру сполуки 15, мас-спектр якої наведений на рис. 3.44.

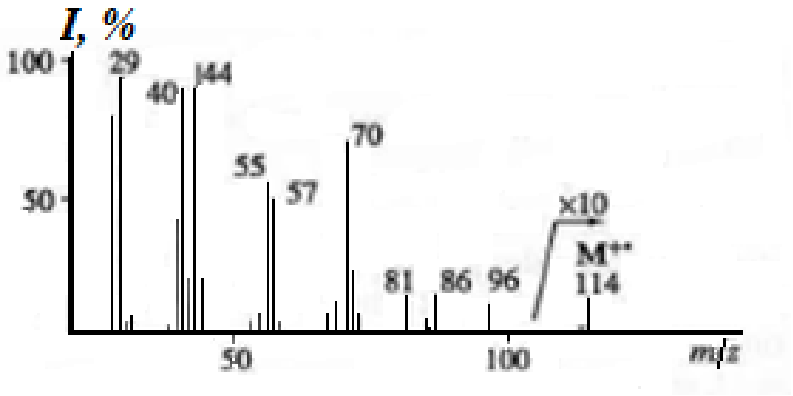


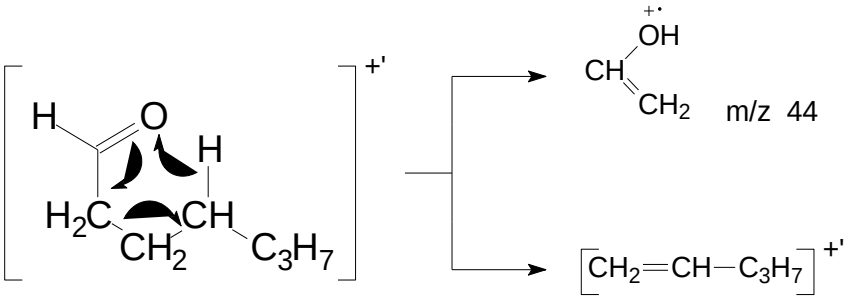
Рис. 3.44. Мас-спектр сполуки 15

Рішення. Найбільше масове число в мас-спектрі має вкрай мало інтенсивний пік з *m/z* 114. Його варто прийняти за пік молекулярного йона, тому що в спектрі є піки з *m/z* 98 і 86, обумовлені викидом H_2O та C_2H_4, тобто процесами, що часто зустрічаються при розпаді молекулярних йонів органічних сполук.

Загальний вид мас-спектра, що характеризується великою кількістю піків, інтенсивність яких особливо висока в низькомолекулярній області, свідчить про аліфатичний характер сполуки. Молекулярна маса (114) така ж, як і вуглеводню октану. Але таку ж масу може мати й альдегід - гептаналь - або кетон - гептанон. Наявність у мас-спектрі великої кількості парних піків доводить, що це не вуглеводень. Особливо звертають на себе увага піки з парними масовими числами *m/z* 44 і 70. Якщо звернутися до табл. 2 (Додаток), то можна побачити, що піки з m/z 44 дуже характерні для алканалів, що не

містять замісників біля α-С-атома щодо карбонілу. Наявність піка йона [M-44]$^{+}$* з *m/z* 70, як було відзначено раньше і видно з табл. 3 (Додаток), типова для мас-спектрів *н*-алканалів.

Таким чином, сполука 15 може бути ідентифіковане як *н*-гептаналь.



$M^{+'}$ (сполука 15) m/z 70

На користь структури альдегіду нормального ряду говорить і наявність піків з *m/z* 96 [M-H_2O]$^{+}$* і 86 [C_2H_4]$^{+}$*, типових для мас-спектрів альдегідів такої будови.

Приклад 12. Встановіть структуру сполуки 16, мас-спектр якої наведений на рис. 3.45. У мас-спектрі є дифузійні (метастабільні) піки з m* 72,2, 51,8 і 18,5, що відповідають одностадійним переходам 100 ~ 85, 100 ~ 72 і 100 ~ 4 3.

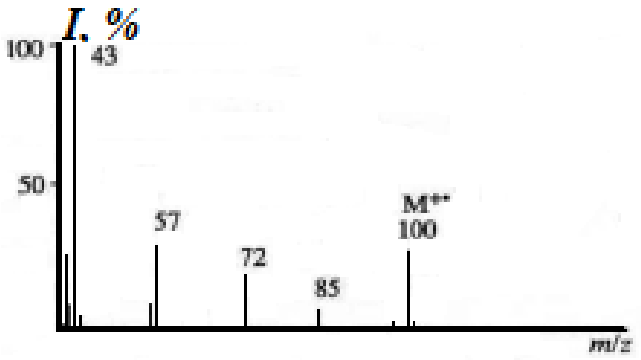
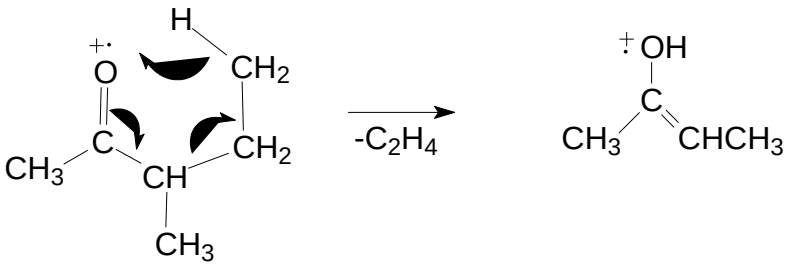


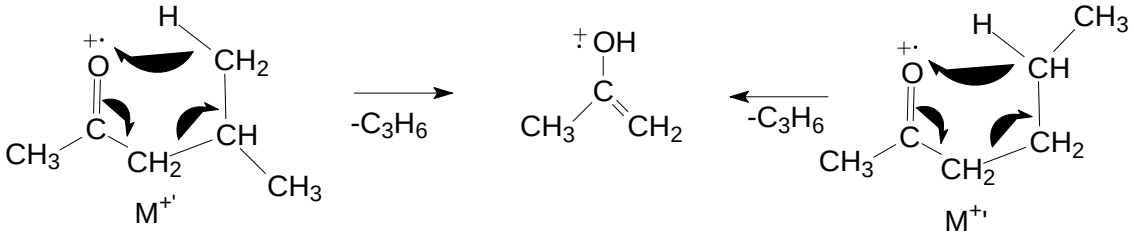
Рис. 3.45. Мас-спектр сполуки 16

Рішення. Мас-спектр містить пік M^{+}* з *m/z* 100. По виду мас-спектра досліджувана сполука є аліфатичною. Таку молекулярну масу можуть мати гептани, гексаналі й гексанони. Наявність парного піка з *m/z* 72 дозволяє відразу ж відкинути структуру гептану й припустити структуру кетона - гексанона. Дійсно, такий йон може виникати в результаті перегрупування Мак-Лафферті. Якщо це кетон, то наявність піків йонів . [M-CH_3]$^{+}$ (*m/z* 85), CH_3CO (*m/z* 43) і [C_4H_9]$^{+}$ (*m/z* 57) дозволяє припустити, що сполука є метилбутилкетоном. Тоді утворення йона з *m/z* 72 може відбуватися в результаті перегрупування Мак-Лафферті за рахунок бутильного залишку. Масове ж число цього йона говорить про те, що в С-атома в α-положенні до карбонілу розташована група CH_3, а сам кетон, отже, є 3-метилпентаноном-2.



$M^{+\cdot}$ (сполука 16) m/z 72

При іншому розташуванні метильної групи, тобто якщо бутильний радикал має нормальну або *ізо*-будову, у результаті перегрупування Мак-Лафферті втрачалася б молекула пропілену C_3H_6•



Однак пік з *m/z* 58 у мас-спектрі відсутній, і, отже, висновки, зроблені про структуру сполуки 16, вірні.

Приклад 13. Встановіть структуру сполуки 17, мас-спектр якої наведений на рис. 3.46.

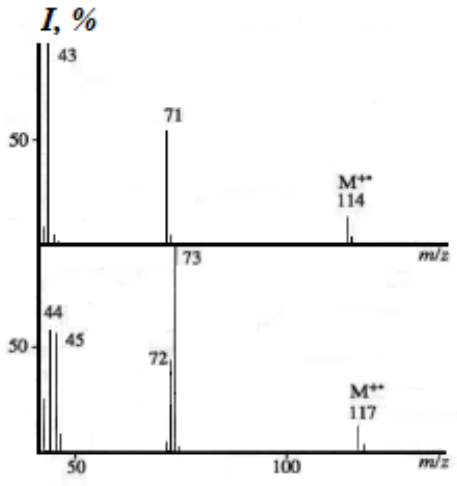


Рис. 3.46. Мас- спектр сполуки 17 (вгорі), та продукта основного дейтерообміну сполуки 17 (внизу)

Рішення. При дослідженні цієї сполуки методом реакційної хроматомас-спектрометрії з використанням стовпчика, що забезпечує основний WD-обмін, зареєстрований мас-спектр тридейтероаналога сполуки 17 (рис. 3.46, нижній). Наявність піка $M^{+\cdot}$, а також вид мас-спектра доказують, що сполука 17, найімовірніше є кетоном. Дійсно, при основному дейтерообміні, який легко протікає в молекулах карбонільних сполук, одержують тридейтеропохідне (пік молекулярного йона має *m/z* 117, тобто спостерігається зсув на 3 а.о.м. в сторону більших мас). Факт входження трьох атомів дейтерія показує, що у α-

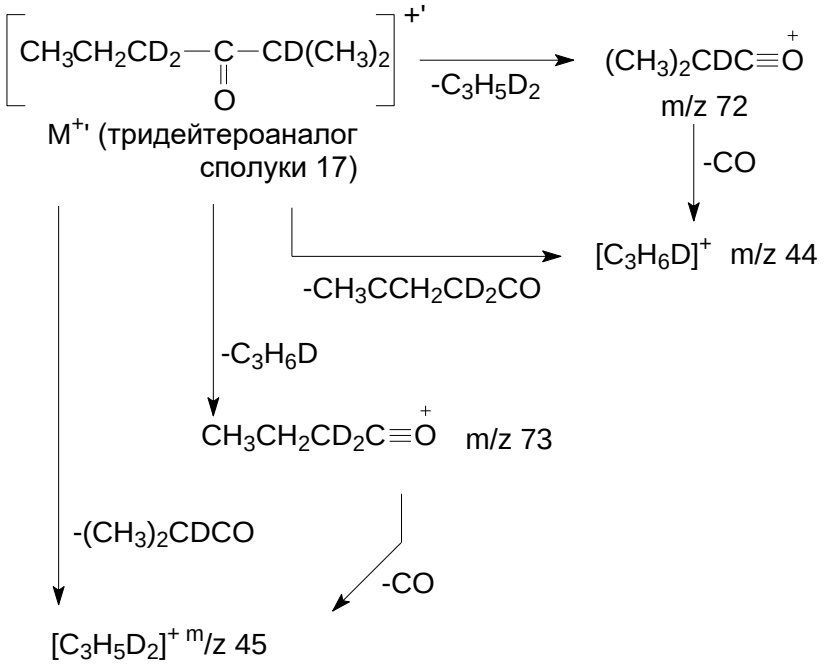
С-атомів відносно карбоніла в молекулі даного кетона є три енолизуємих Н-атома.

У мас-спектрі сполуки 17 присутні тільки два інтенсивні піки фрагментних йонів з *m/z* 43 і 71, які можуть належати йонам $[C_3H_7]^+$ і $[C_3H_7CO]^+$ відповідно.

Дійсно, при переході до тридейтероаналогу пік з *m/z* 71 зсувається до *m/z* 72 і 73, причому останні йони повинні мати склад C_3H_6DCO й $C_3H_5D_2CO$ відповідно. Пік з *m/z* 43, що міститься в мас-спектрі сполуки 17, у спектрі тридейтероаналога перетворюється на дублет піків з *m/z* 44 і 45, які відповідають дейтерованим йонам $[C_3H_6D]^+$ і $[C_3H_5D_2]^+$ відповідно. Всі ці дані дозволяють зробити однозначний висновок, що сполука 17 є 2-метилгексаноном-3.

Варто відмітити, що тільки за мас-спектральним даними, але без даних по дейтерообміну сполуку 17 не вдається відрізнити від ізомерного йому гептанона-4 ($CH_3CH_2CH_2COCH_2CH_2CH_3$).

У той же час застосування дейтерообміну дозволяє дуже просто вирішити цю проблему: у молекулу гептанона-4 входять чотири атоми D, а не три, як у випадку кетона 17.



Приклад 14. Встановіть структуру метилового ефіру кислоти (сполука 18), мас-спектр якого наведений на рис. 3.47.

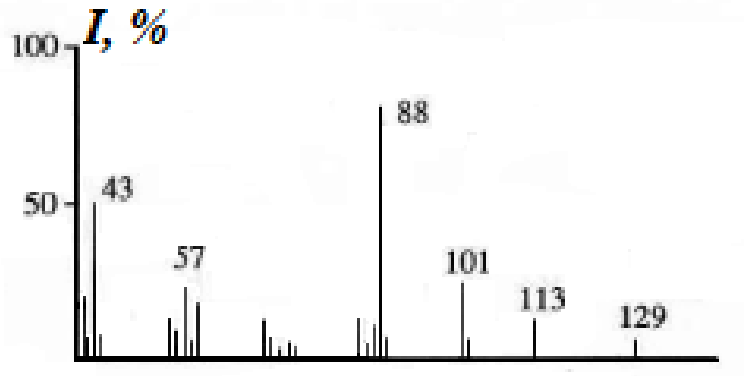
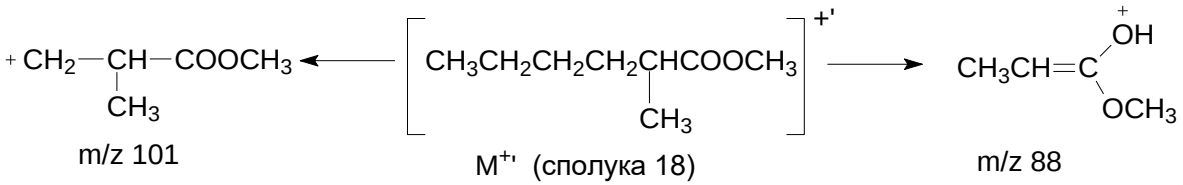


Рис. 3.47. Мас-спектр сполуки 18.

Рішення. У мас-спектрі найбільше масове число має пік з *m/z* 129. Якщо це пік молекулярного йона, то сполука повинна містити непарну кількість атомів нітрогену. Однак у мас-спектрі наступний пік має *m/z* 113, що відповідало б викиду частки в 16 а.о.м., що може бути тільки оксигеном (Додаток, табл. 3). Такий процес зустрічається вкрай рідко, тому пік з *m/z* 129, швидше за все; не пов'язаний з йоном $M^{+}\cdot$. Якщо взяти до уваги відомості про те, що сполука 18 є метиловим ефіром карбонової кислоти, слід очікувати присутності в мас-спектрі піка йона $[M\text{-}CH_3O]^{+}$, тобто М-31 . Такому йону має відповідати пік с m/z 113. Дійсно, при додаванні 31 до 113 одержимо 144. Тоді зрозумілим є і пік з *m*/z 129, який обумовлений йоном $[M\text{-}CH_3]^{+}$.

Таким чином, молекулярна маса досліджуваної сполуки дорівнює 144. Якщо звернутися до табл. 2 (Додаток), то можна побачити, що для метилових ефірів аліфатичних кислот, які не мають замісника в α-положенні до карбометоксильної групи, дуже характерні піки з *m/z* 74 і 87. У мас-спектрі ж аналізованої сполуки присутні піки гомологічних йонів з *m/z* 88 і 101. Отже, у молекулі досліджуваного ефіру в ї-положенні до карбометоксильної групи розташований метильний замісник, а сполука є метиловим ефіром 2-метилкапронової кислоти.



Приклад 15. Встановіть структуру метилового ефіру кислоти (сполука 19), мас-спектр якого зображений на рис. 3.48.

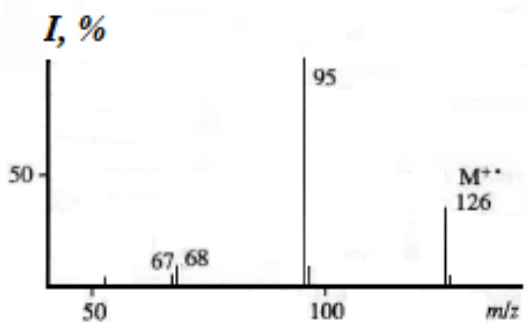
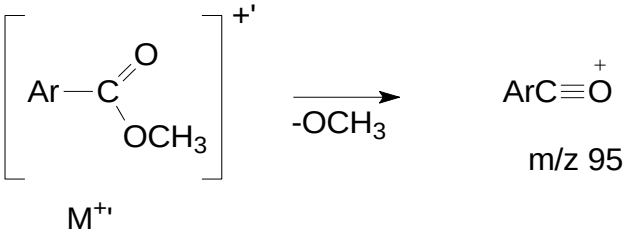
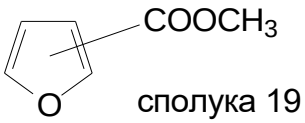


Рис. 3.22. Мас-спектр сполуки 19.

Рішення. Пік молекулярного йона в цьому мас-спектрі має *m/z* 126. Характер мас-спектра показує, що сполука ставиться до ароматичного ряду. Найбільш інтенсивний пік у мас-спектрі з *m/z* 95 відповідає йону $[M\text{-}OCH_3]^+$. Цей факт дозволяє попередньо приписати сполуці 19 наступну структуру:



Якщо з маси 95 відняти масу частки CO (28), то одержимо 67. Згідно табл. 2 (Додаток), таку масу має фурильний залишок. До речі, у мас-спектрі присутні малоінтенсивні піки з *m/z* 67 і 68, які відповідають відповідно фурильному катіону й катіон-радикалу фурана. Таким чином, сполука є метиловим ефіром фуранкарбонової кислоти, положення карбометоксильної групи в якому по мас-спектрі визначити не можна.



сполука 19

Приклад 16. Запропонуєте структуру сполуки 20, мас-спектр якої зображений на рис. 3.49.

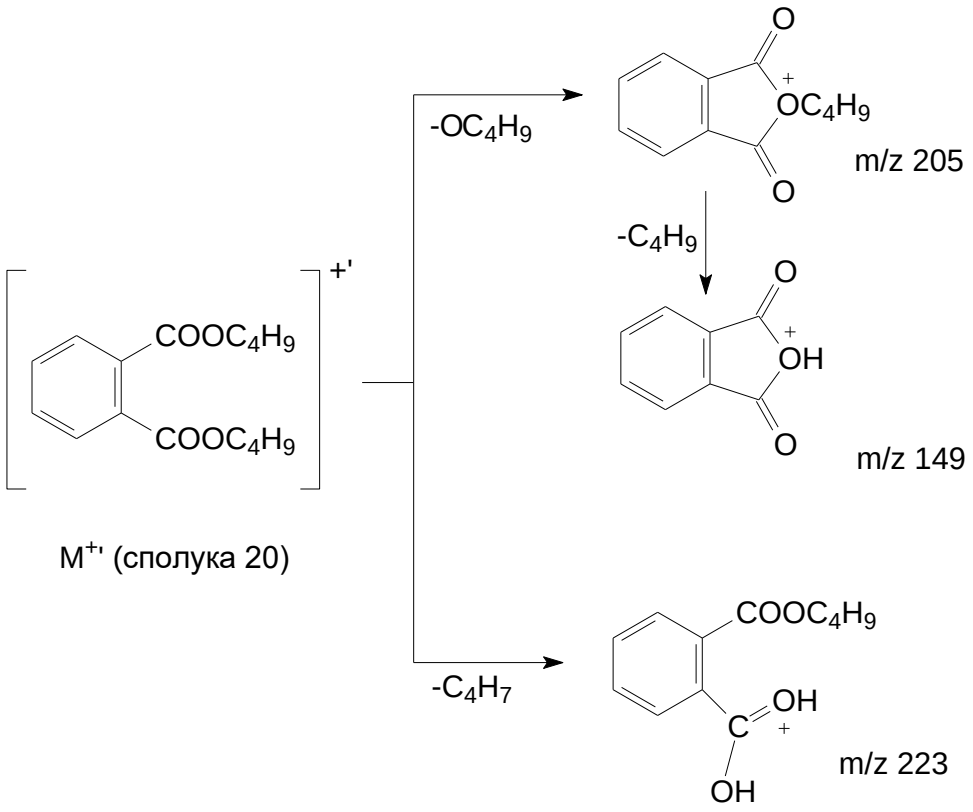
Рис. 3.49. Мас-спектр сполуки 20

Рішення. Мас-спектр містить дуже мало піків фрагментних йонів, що свідчить про ароматичний характер сполуки. Максимальний по масовому числу пік у ньому з m/z 278, найбільше імовірно, відповідає молекулярному

йону. Основний пік у спектрі з *m/z* 149, як видно з табл. 2 (Додаток), є винятково характеристичним для диалкілфталатів, якщо алкіл більше CH_3.

Два мало інтенсивних, але досить характеристичних піки з *m/z* 205 і 223 відповідають викиду з молекулярного йона часток з масою 73 і 55. Згідно із закономірностями фрагментації диалкілфталатів цими частками повинні бути радикали C_4H_9O та C_4H_7 відповідно. Таким чином, досліджувана сполука є дибутилфталатом, який дуже часто використовують як пластифікатор. За мас-спектром не вдається встановити будову бутильних груп.

Однак відомо, що промислові пластифікатори найчастіше є фталатами, що містять обидві н-бутильні або ізобутильні групи.



Приклад 17. Визначте структуру сполуки 21, мас-спектр якої наведений на рис. 3.50.

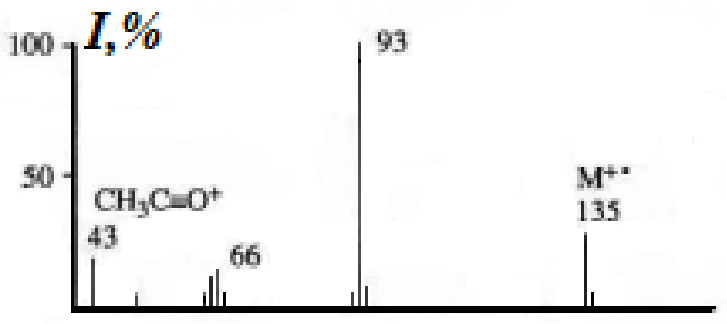
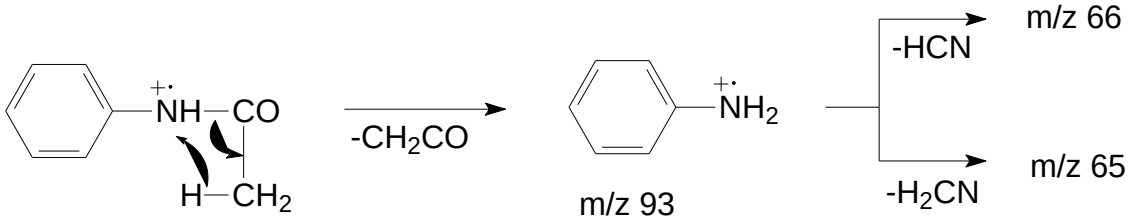


Рис. 3.50. Мас-спектр сполуки 21

Рішення. Пік з *m/z* 135 обумовлений молекулярним йоном. Він має непарне масове число. Отже, сполука 21 містить непарне число атомів нітрогену, але, швидше за все, один.

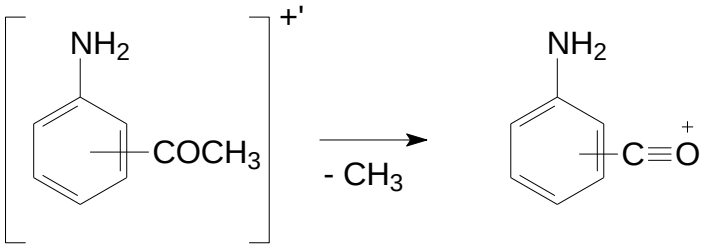
Загальний вид мас-спектра свідчить про ароматичний характер сполуки 21.

Різниця в масових числах між піками з *m/z* 135 і 93 становить 42 а.о.м. Як треба з табл. 3 (Додаток), що відповідає частка може бути кетеном, що легко викидається з молекулярних йонів N-ацетильних похідних ароматичних амінів. Максимальну інтенсивність у спектрі має пік з *m/z* 93, масове число якого дорівнює молекулярній масі аніліну. Наявність піків з *m/z* 66 і 65 також характерно для мас-спектра аніліну. Всі ці дані дозволяють однозначно приписати сполуці 21 структуру ацетаніліда.



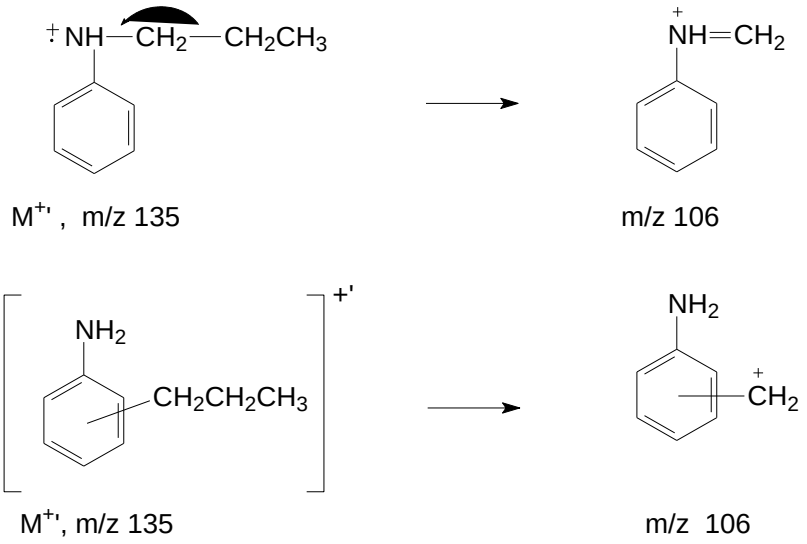
$M^{+\cdot}$ (сполука 21)

Такі ізомери ацетаніліду, як 2-, 3- і 4-ацетиланіліни, мають принципово різні мас-спектри. їхній вид обумовлений переважним розривом зв'язку CO-CH_3.



$M^{+\cdot}$, m/z 135 m/z 120 (100%)

Молекулярну масу 135 мають і похідні аніліну, що містять N- або C-пропільні залишки. Однак у цих випадках основний розпад обумовлений розривом або бензильним розривом і приводить до йонів з парною масою, наприклад:



Жоден з таких процесів розпаду не спостерігається у випадку сполуки 21.

Таким чином, структура ацетаніліда встановлюється за мас-спектром однозначно.

Приклад 18. Визначте структуру сполуки 22, мас-спектр якої зображений на рис. 3.51.

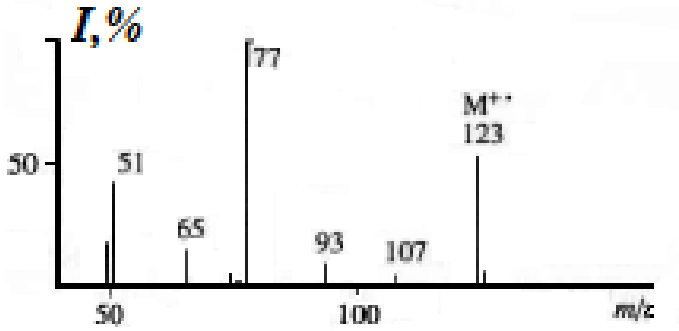
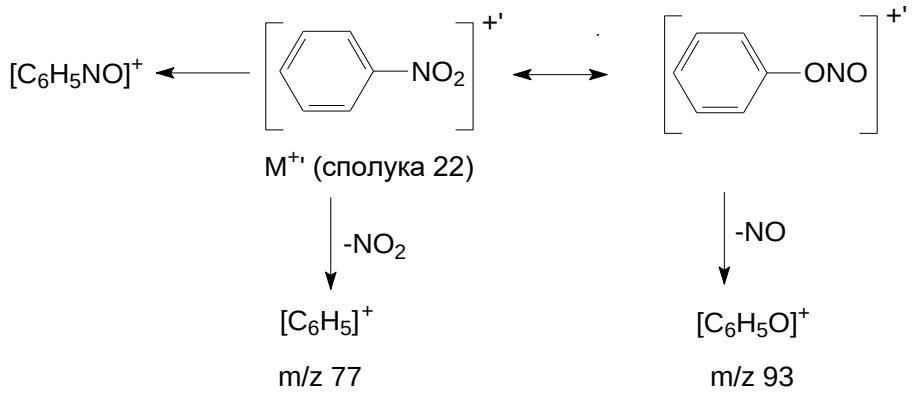


Рис. 3.51. Мас-спектр сполуки 22

Рішення. Наявність у мас-спектрі інтенсивного піка M^{+}* з *m/z* 123 і невелике число інтенсивних піків фрагментних йонів свідчать про ароматичний характер сполуки 22. Воно ставиться до ряду бензолу, оскільки в спектрі є пік з *m/z* 77 $[C_6H_5]^+$. Непарне масове число піка M^{+}* указує на наявність у молекулі непарного числа атомів нітрогену, але, швидше за все, одного. Досить показательныии є піки з *m/z* 107, 93 і 77, обумовлені викидом O (16 а.о. м.), NO (30 а.о.м.) і NO_2 (46 а.о.м.). Набір всіх цих піків досить характерний для нітросполук. Тому сполуці 22 можна однозначно приписати структуру нітробензолу.



Приклад 19. Встановіть структуру сполуки 23, мас-спектр якої зображений на рис. 3.52.

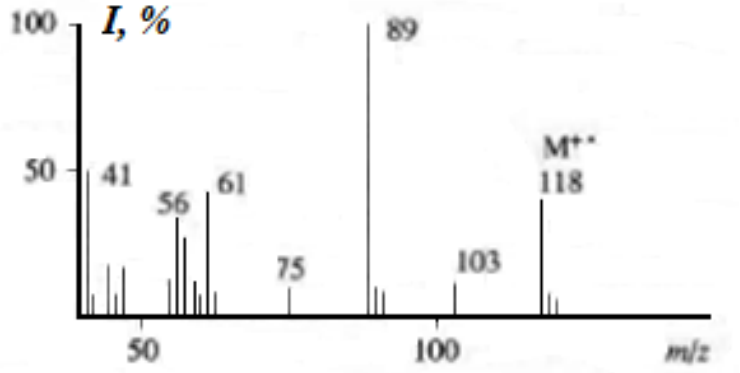


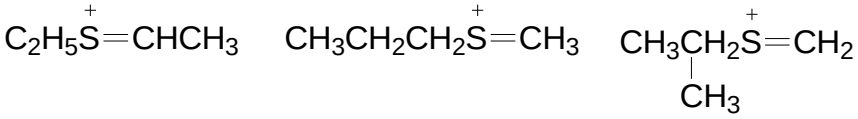
Рис. 3.52. Мас-спектр сполуки 23.

Рішення. Мас-спектр містить максимальний за масовим числом пік з *m/z* 118, що відповідає молекулярному йону.

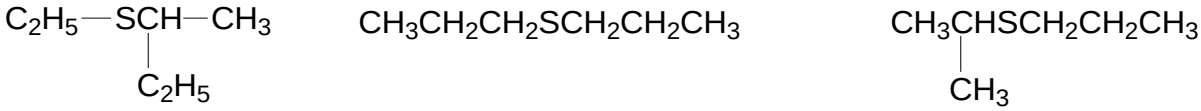
Дійсно, це йон з парною масою, а наступні йони з m/z 103 і 89 можуть відповідати викиду радикалів CH_3 і C_2H_5 . з M^+, що часто спостерігається при розпаді органічних сполук. Особливо звертає на себе увагу - наявність сателітних піків з m/z 119 і 120, що супроводжують пік M^+*, і піків з m/z 90 і 91, що супроводжують пік з m/z 89. Підвищена інтенсивність других із цих піків указує на присутність у молекулі атома сірки, швидше за все одного. Якщо відняти від маси M^+* атомну масу сірки (118 - 32), то одержимо 86, що відповідає вуглеводню складу C_6H_{14}.

Таким чином, досліджуване сполука 23 має елементний склад $C_6H_{14}S$.

З мас-спектра видно, що дана сполука відноситься до аліфатичного ряду, причому, з високою імовірністю, є диалкілсульфідом, а не алкілмеркаптаном, оскільки в спектрі немає піку йона $[M-H_2S]^+$*, типового для меркаптанів. Максимальний за інтенсивністю пік у спектрі з m/z 89 відповідає відриву з йона M^+* радикала C_2H_5. Найімовірніше,. він обумовлений α-розривом, характерним- для диалкілсульфідів. У такому випадку йон, що утворюється, з m/z 89 повинен мати склад C_4H_9S. Цій сполуці можуть відповідати, тільки наступні структури:



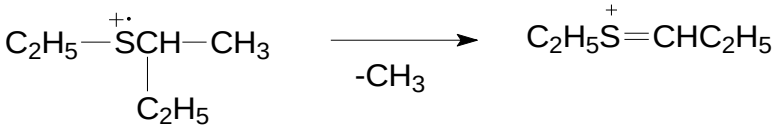
Якщо до атомів вуглецю при подвійному зв'язку цих тіонієвих йонів приєднати радикал C_2H_5, що був викинутий з M^+, то одержимо відповідно структури:



А **Б** **В**

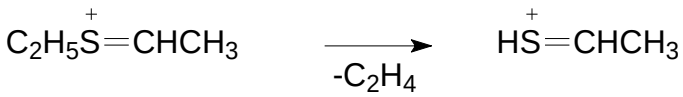
Мас-спектр досліджуваної сполуки 23 задовольняє тільки структурі А з наступних причин:

1. У мас-спектрі є пік йона $[M\text{-}CH_3]^+$, що може утворюватися зі структури А в результаті α-розриву.



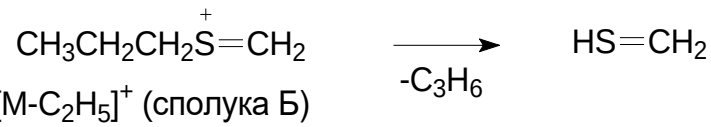
$M^{+\cdot}$ (сполука А)

2. Пік з *m/z* 61 відповідає викиду молекули C_2H_4 з йона $[M\text{-}C_2H_5]^+$ (*m/z* 89), що може реалізуватися тільки у випадку зазначеної структури.



$[M\text{-}C_2H_5]$ (сполука А)

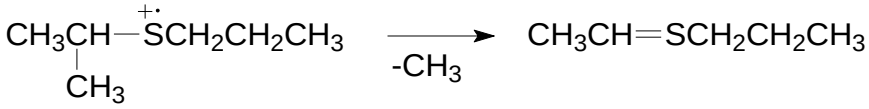
3. У випадку структури Б йон $[M\text{-}CH_3]^+$ не може утворюватися, а з йона $[M\text{-}C_2H_5]^+$ може губитися тільки C_3H_6.



$[M\text{-}C_2H_5]^+$ (сполука Б)

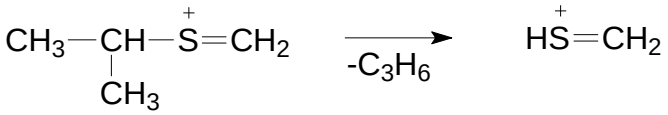
Такого піка в мас-спектрі сполуки 23 немає.

4. У випадку структури В йон $[M\text{-}CH_3]^+$ може утворюватися.



$M^{+\cdot}$ (сполука В)

Однак з йона $[M\text{-}C_2H_5]^+$, що утвориться з M^{+}* цієї сполуки, може втрачатися тільки C_3H_6, що також приводить до піка з *m/z* 47, який відсутній у мас-спектрі сполуки 23.



$[M-C_2H_5]^+$
(сполука В)

Таким чином, із трьох наведених структур лише структура А повністю корелює з мас-спектром, зображеним на рис. 9.16. Отже, сполука 23 є етил(*втор*-бутил)сульфідом.

Приклад 20. Встановіть структуру ацеталю 24, мас-спектр якого зображений на рис. 3.53.

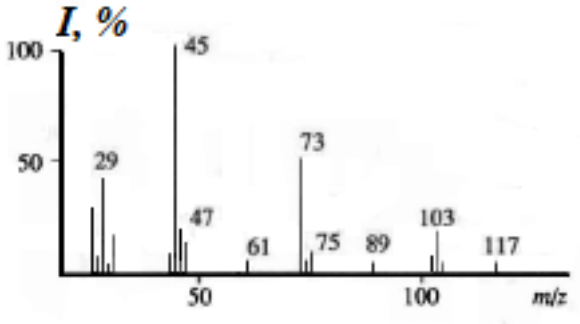
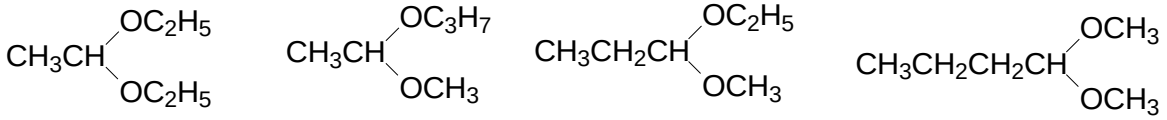


Рис. 3.53. Мас-спектр сполуки 24

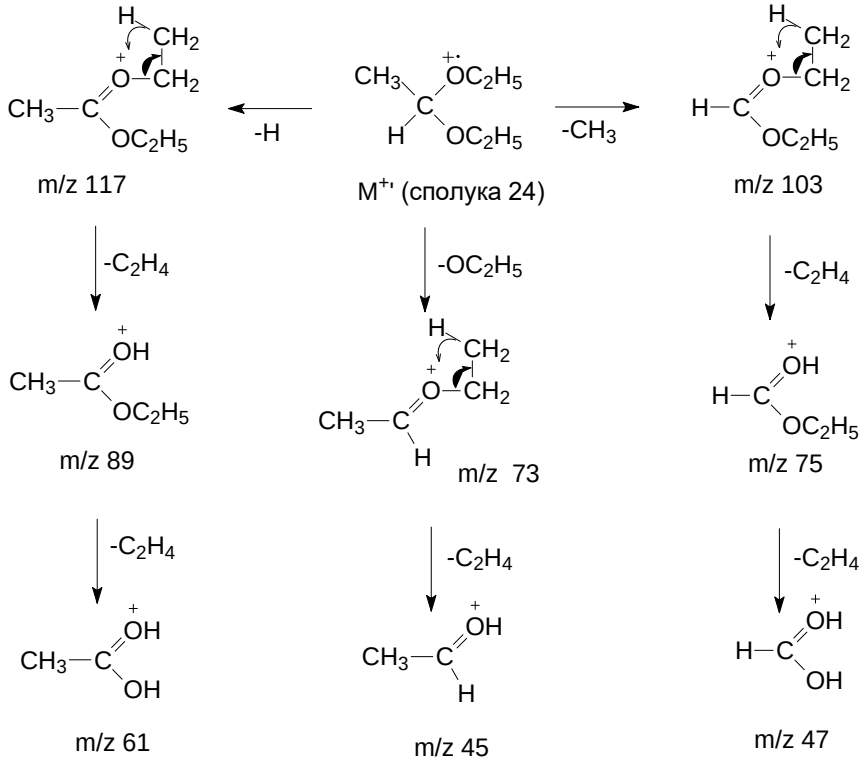
Рішення. Максимальний по масовому числу пік у мас-спектрі має m/z 117. Оскільки сполука, найбільше імовірно, не містить атомів нітрогену, цей пік не може відноситися до I молекулярного йона. Зважаючи на те, що наступний, більш низько- 11 молекулярний, пік має *m/z* 103 і відрізняється від піка з m/z 117 на 14 а.о.м., можна припустити, що молекулярна маса сполуки 118 (тобто 117 + 1, доданий Н-атом) або в крайньому випадку 132 (тобто 117 + 15, додана одна група CH_3). Тоді пік з 1 *m/z* 117 буде відповідати йону $[M-H]^+$ або $[M-CH_3]^+$ відповідно. Зупинимося на першому варіанті й припишемо сполуці молекулярну масу 118. Якщо не взяти до уваги диалкілацеталь формальдегіду, то таку молекулярну масу можуть мати наступні ацеталі:



А **Б** **В** **Г**

Згадаємо закономірності фрагментації диалкілацеталей RCH. Перші акти розпаду молекулярних йонів таких сполук обумовлені паралельними викидами R, OR_1 і OR_2. Виникаючі йони $[M-R]^+$, $[M-OR_1]^+$ і $[M-OR_2]^+$ далі втрачають алкени за рахунок збережених у них алкоксильних груп. Відповідно до цього при розпаді $M^{+\cdot}$ сполуки Б повинні утворюватися йони $[M-CH_3]^+$ і $[M-OC_3H_3]^+$ С *m/z* 103, 87 і 59, з $M^{+\cdot}$ сполуки В - йони $[M-C_2H_5]^{+*}$ $[M-OCH_3]^+$ і $[M-OC_2H_5]^+$ з *m/z* 89, 87 і 73, а з M^{+*} сполуки Г - йони $[M-C_3H_7]^+$ та $[M-OCH_3]^+$ з *m/z* 75 і 87. Однак жоден з повних наборів таких йонів не спостерігається в

мас-спектрі сполуки 24. У той же час у мас-спектрі є обидва піки $[M\text{-}CH_3]^+$ (*m/z* 103) і $[M\text{-}OC_2H_5]^+$ (*m/z* 73), які повинні утворюватися при первинному розпаді M^+ сполуки А. Походження всіх інших характеристичних піків у мас-спектрі сполуки 24 добре описується схемою розпаду сполуки А. що дозволяє впевнено приписати досліджуваній сполуці 24 структуру диетилацеталя й ацетальдегіду.



Скориставшись такими інформативними закономірностями фрагментації, читач може самостійно показати, що сполука 24 не може мати молекулярну масу 132 і не є яким-небудь диалкілацеталем формальдегіду.

Завдання для самостійного рішення

1. Запропонуйте структур сполуки, мас-спектр якої наведений на рис. 1.

2. Які висновки можна зробити про елементний склад речовини (рис.2), якщо відносні інтенсивності піків йонів *m/e* 78, 77 і 76 дорівнюють відповідно 8,8; 2,7 і 100%?

3. Запропонуйте структуру і поясніть походження основних фрагментарних йонів речовини мас-спектр якої наведений на рис…..

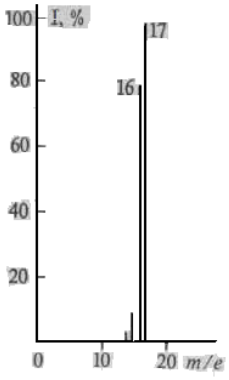


Рис. 1.

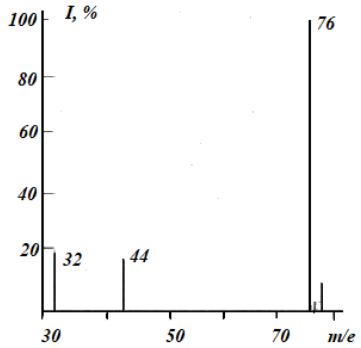


Рис. 2

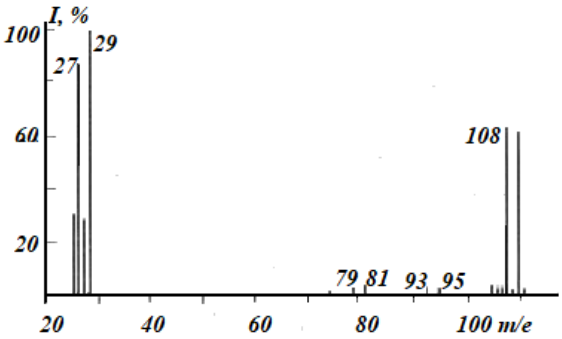
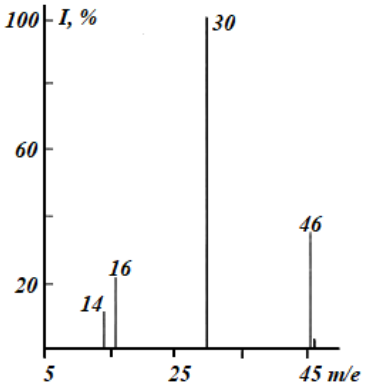
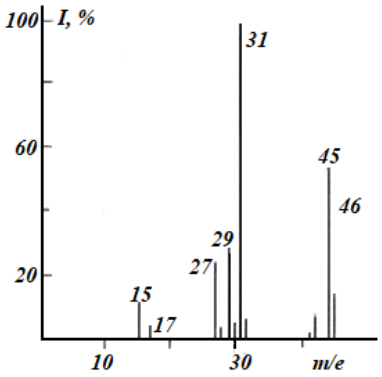


Рис. 3

4. На рис. 4 (а) та (б) наведені мас-спектри сполук з однаковою молекулярною масою. Чи однакові їх елементні склади? Запропонуйте їх структуру і поясніть походження основних йонів.



(а)



(б)

Рис. 4

5. У мас-спектрі сполуки (рис. 5) інтенсивності піків йонів *m/e* 62, 63 і 64 дорівнюють відповідно 56,0; 1,28 і 0,24%. Які висновки можна зробити про елементний склад даної речовини? Яка її структурна формула, якщо відомо, що в її спектрі ПМР всього один сигнал δ = 3,27 м.д.?

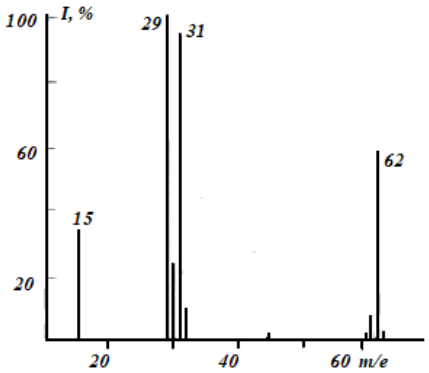


Рис. 5.

6. Назвіть причину появи двох піків молекулярного йона у мас-спектрі сполуки наведеному на рис. 6. Яка її структура?

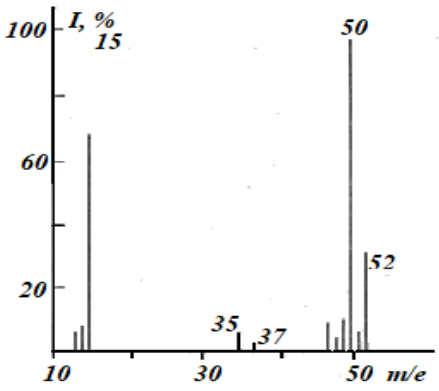


Рис. 6

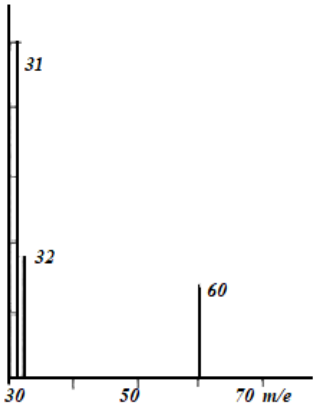


Рис. 7

7. Запропонуйте схему розпаду сполуки, мас-спектр якої зображено на рис. …., якщо її брутто-формула $C_2H_4O_2$

8. Який елементний склад сполуки, мас-спектр якої наведений на рис. 8

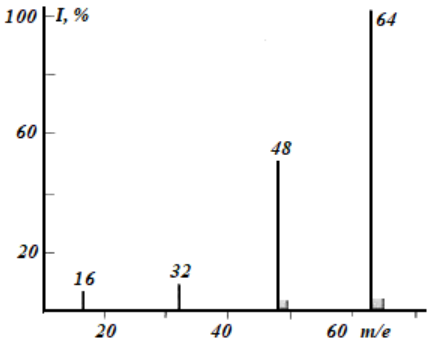


Рис. 8.

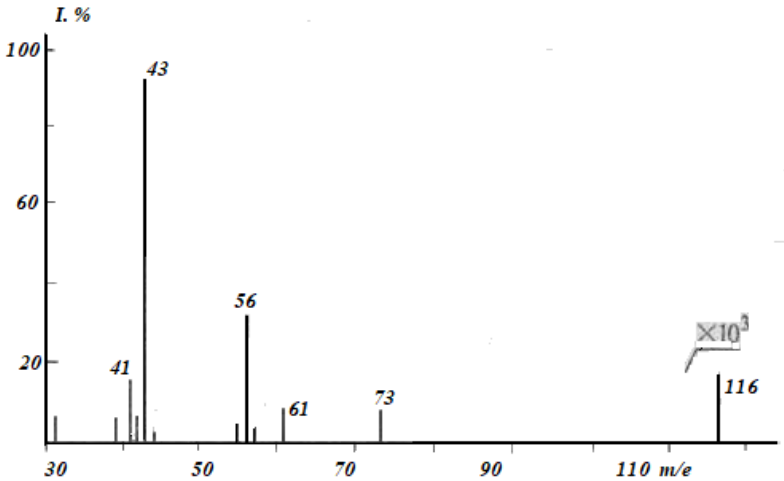


Рис. 9.

9. Мас-спектр якої сполуки наведений на рис. 9? Зобразіть схему утворення йонів *m/e* 43, 56, 61.

10. На рис. 10 наведені мас-спектри з рівними молекулярними масами. Визначте їх будову на основі мас фрагментів, що утворюються при мас-спектральному розпаді кожної зі сполук.

11. Запропонуйте структуру двох ізомерних сполук, мас-спектри яких наведені на рис.11.

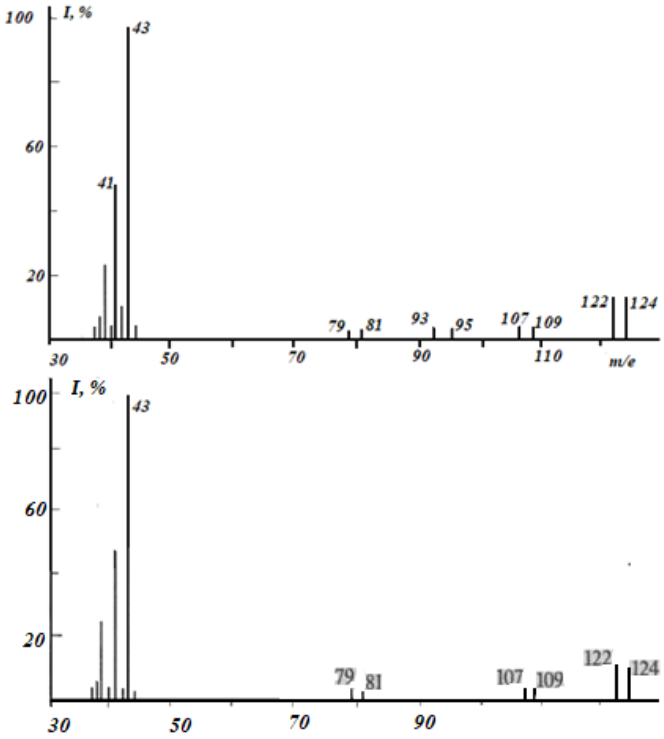


Рис. 11.

12. Запропонуйте схему розпаду 3-етилтіофену. Яким процесам мідповідають метастабільні йони з масами 83,9; 41,3; 29,0?

13. На рис. 12 наведені мас-спектри двох ізомерних складних ефірів Що можна сказати про їх будову.

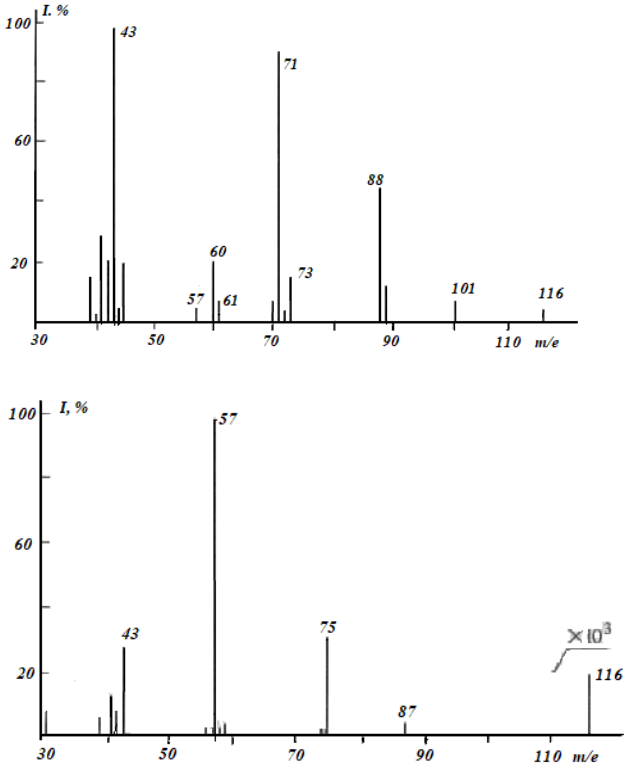


Рис. 12.

14. Чим можна пояснити малолінійчастість мас-спектра сполуки зображеного на рис. 13. Що можна сказати про її структуру?

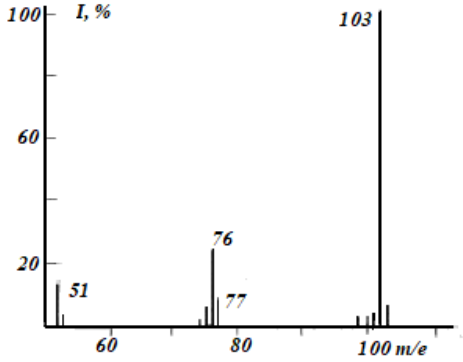


Рис. 13.

15. На рис. 14 та 15 наведені мас-спектри ізомерних кислот. Запропонуйте їх структури

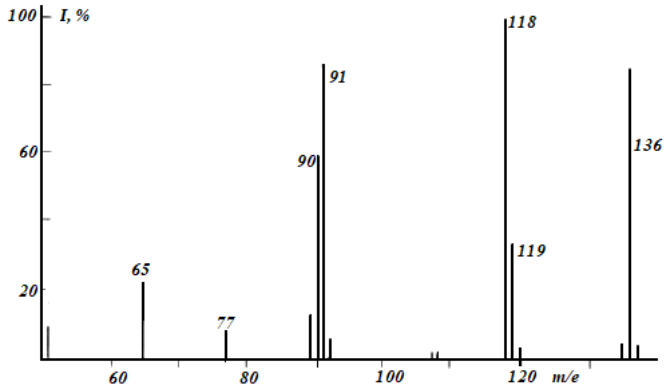


Рис. 14

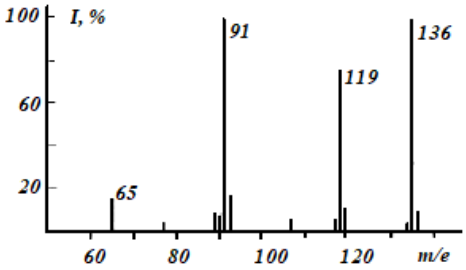
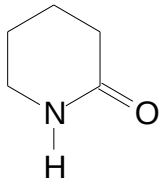


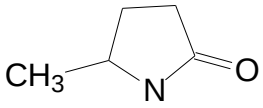
Рис. 15

16. Запропонуйте структурну формулу сполуки у мас-спектрі якої спостерігаються наступні піки йонів. Наведені m/e (відносна інтенсивність, %): 102(0,10); 101(1,7); 100(1,3); 86(11,0); 85(1,7); 73 (3,4); 69(3,7); 60(2,9) 59(100); 58(1,1); 57(11,0); 56(1,7); 55(1,4); 45(1,3); 44(31); 43(20,0); 42(6,4); 41(17,0); 40(1,0); 39(7,1); 29(9,8); 28(2,1); 27(6,4). За виключенням області молекулярного йона, наведено піки йонів, що мають інтенсивність >1,0%/

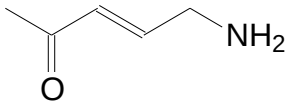
17. Яка з наведених нижче структурних формул відповідає мас-спектру (рис.) сполуки з брутто-формулою C_5H_9NO:



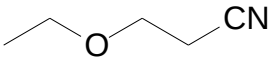
А



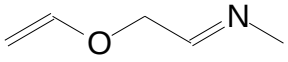
Б



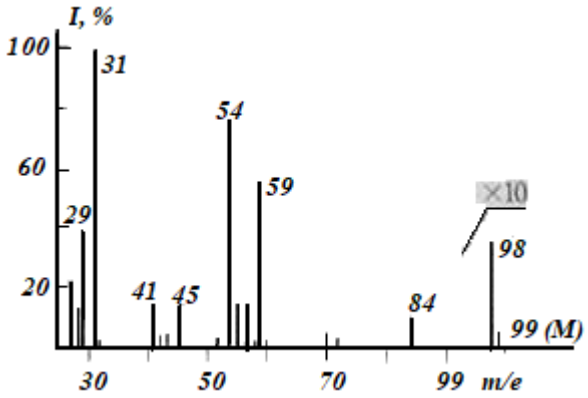
В



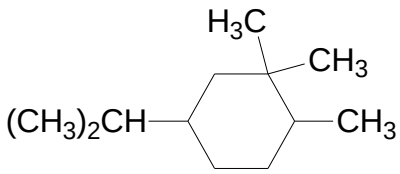
Г



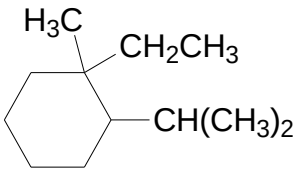
Д



18. 5-1. В мас-спектрі речовини є піки *m/z*: 168, 139, 125, 97. Якій структурі - А чи Б - відповідає спектр?



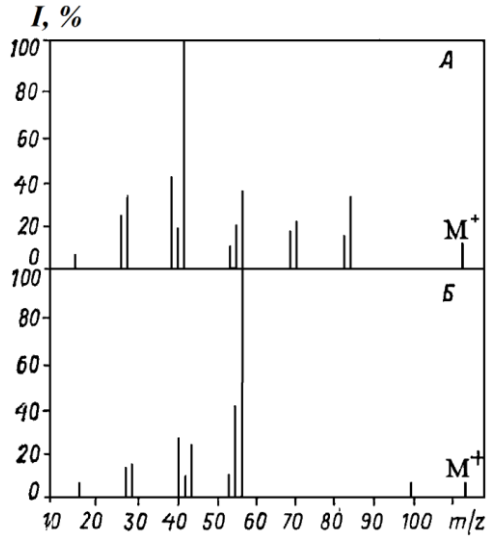
(А)



(Б)

19. 5-2. В мас-спектрі пропанолу є піки *m/z* - 27(14), 28(11), 29(17), 31(100), 39(6), 41(10), 42(13), 43(4), 45(5), 58(5), 59(15), 60(10). Якому з ізомерних спиртів він належить? Поясніть шляхи утворення основних фрагментних йонів.

20. 5-3, На рисунку нижче наведено мас-спектри *н*-октану та 2,2,4-триметилпентана. Які структурні формули речовини А та Б?



21. 5-6. Вторинні гептаноли мають наступні мас-спектри (*m/z*):

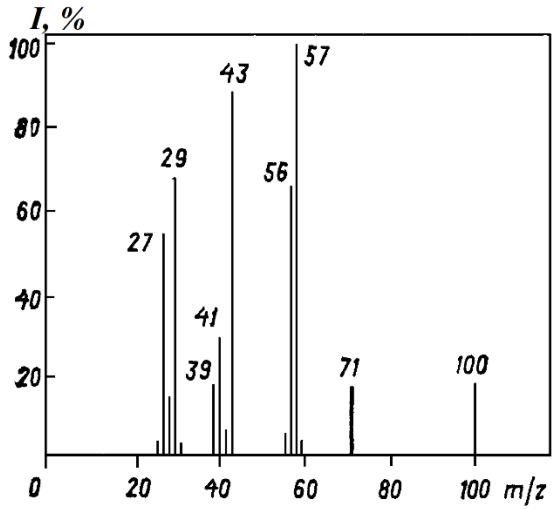
А - 116(25), 98(12), 73(72), 55(100), 45(8), 44(10), 43(48), 41(12),39(10), 31(25);

Б - 116(18), 101 (8), 98(10), 70(7), 59(4), 55(20), 45(100), 44(10), 43(20), 41(17), 39(7), 31(8);

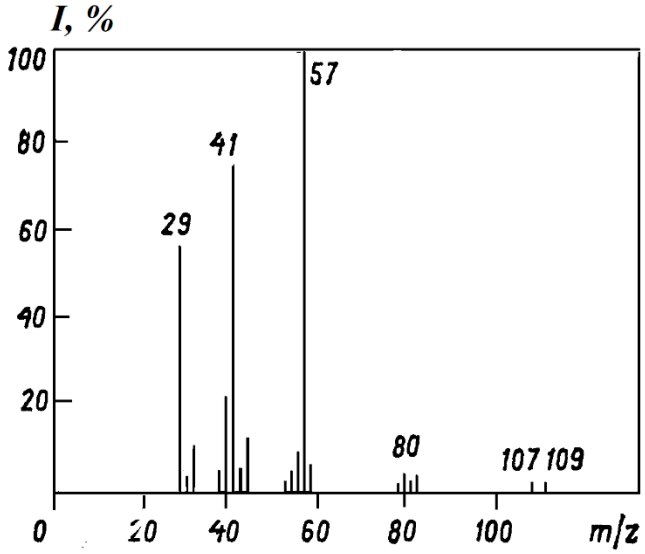
В - 116(18), 98(5), 87(30), 70(4), 69(40), 59(100), 58(12), 57(20), 55(10), 45(14), 43(27), 41(48), 39(11), 31(44).

Яким ізомерним гептанолам належать мас-спектр А-В? Поясніть походження основних фрагментних йонів.

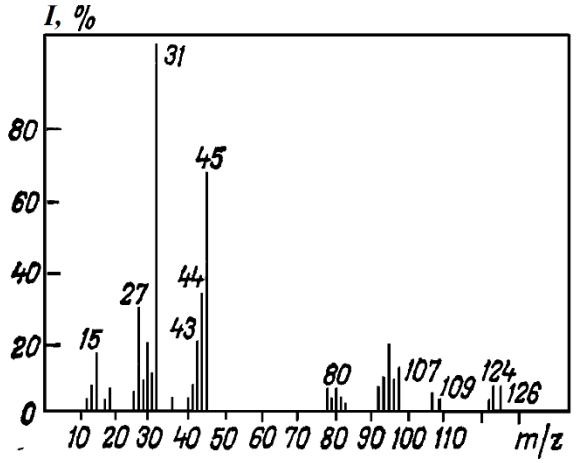
22. 5-13. Визначте будову кетона $C_6H_{12}O$ за його мас-спектром.



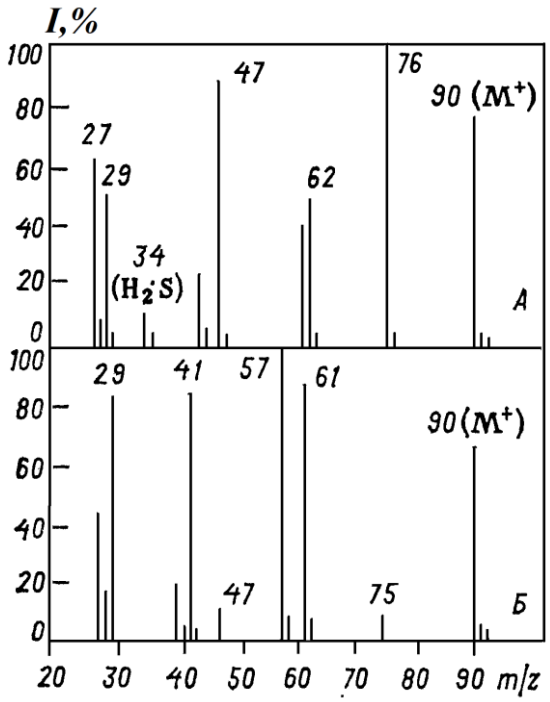
23. 5-14. Якому ізомеру C_4H_9Br відповідає даний мас-спектр?



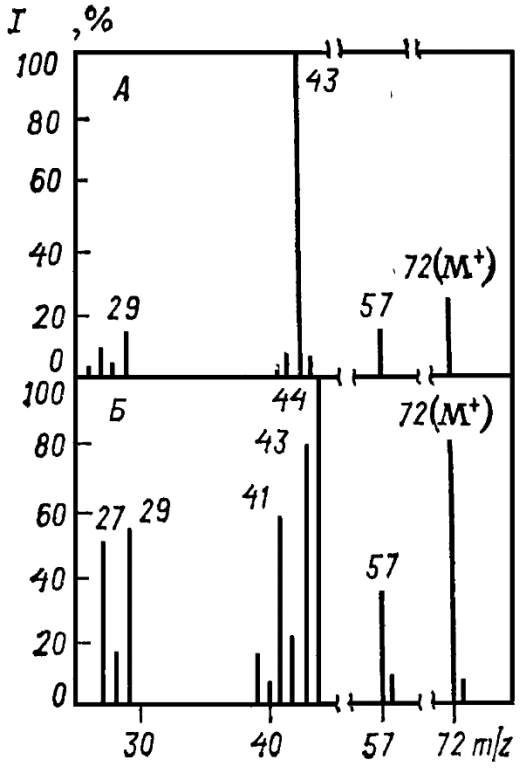
24. 5-15. До складу сполуки входять Карбон, Гідроген, Оксиген і галоген, молекулярна маса рівна 124. Визначте будову речовини за даним мас-спектром.



25. 5-22. На рисунку наведено мас-спектри двох ізомерних сульфурвмісних органічних сполук $C_4H_{10}S$. Назвіть речовини А і Б.



26. 5-23. Встановіть структури ізомерних речовин А та Б складу C_4H_8O, мас-спектри яких наведені на рисунку.



Розділ 4. ОСНОВИ СПЕКТРОСКОПІЇ ЯМР.

Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) – це фізичне явище, яке використовується для вивчення властивостей молекул при опроміненні ядер атомів радіохвилями у магнітному полі. Використовується це явище понад півстоліття у різних формах для проведення хімічного аналізу, у медичній діагностиці, біомедичних дослідженнях, при визначенні характеристик матеріалів, у хімічній інженерії та геофізиці. Незважаючи на порівняльну простоту цього явища, різні способи застосування ЯМР як методу отримання інформації про молекули незмінно збільшують кількість досягнень у суміжних галузях електроніки і обробки експериментальних даних.

Виняткова роль методу ЯМР у хімічних дослідженнях визначається тим, що він є корисним, а часто незамінним джерелом інформації на всіх стадіях дослідження – від вивчення складу багатокомпонентних реакційних сумішей до встановлення будови та динамічних характеристик складних сполук, розподілу електронної густини в них та міжмолекулярних взаємодій.

4.1.1 **Магнітні властивості ядер. Ефект Зеємана. Основи спектроскопії ЯМР**.

Оскільки ядерний магнетизм є досить складним фізичним поняттям, то для його опису використовується математичний апарат квантової механіки, теж досить непростий. Однак для розуміння суті ефекту ядерного магнітного резонансу досить використання простої "класичної" моделі.

Якщо уявити собі ядро атома у вигляді позитивно зарядженої кульки, яка обертається, то ми побачимо, що заряд обертається по коловій орбіті, породжуючи мікроскопічний кільцевий струм (рис. 4.1)

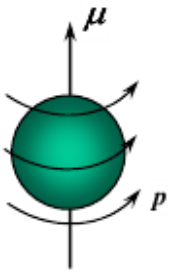


Рис. 4.1. Механічна модель ядра

Оскільки кільцевий струм індукує магнітне поле, таке ядро є ні чим іншим, як мікроскопічним магнітом. Магнітний момент ядра спрямований уздовж осі обертання (якщо бути точним, прецесіює щодо цієї осі) (рис. 4.2) - і його можна порівняти з маленьким стрижневим магнітом з характерними спіновими (обертальними) і магнітними моментами.

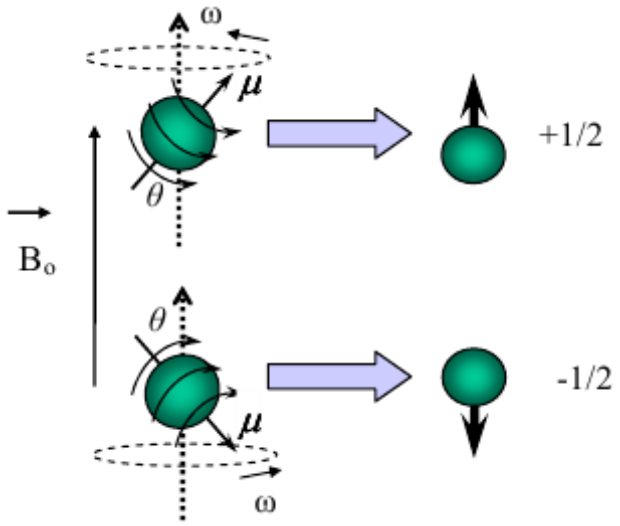


Рис. 4.2. Прецесія протона в магнітному полі

Обертаючись навколо своєї осі ядро має власний момент кількості руху (кутовий момент, або спін) P. Магнітний момент ядра μ прямо пропорційний спіну: $\mu = \gamma P$. γ - коефіцієнт пропорційності, який називають гіромагнітним відношенням. Ця величина є характерною для кожного типу ядер і становить, наприклад, для ^{1}H $2.675 \cdot 10^{-8}$ рад/(Тл·с), для ^{13}C $0.673 \cdot 10^{-8}$ рад/(Тл·с).

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

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

де m_I - магнітне квантове число; h - стала Планка.

Вона може приймати значення, рівні I, I-1; ... -I, де I - спінове квантове число, іншими словами, перебувати в одному з 2I+1 спінових станів. При I = 1/2 можливі 2 спінові стани (+1/2 і - 1/2) При I = 1 - 3 спінові стани (-1, 0, +1) При I = 3/2 - 4 спінові стани (-3/2, -1/2, +1/2 та +3/2).

Всі ядра з непарними масовими числами, а також ядра, що мають непарне число протонів і нейтронів, мають магнітний момент (I ≠ 0). У першому випадку I приймає дробні (напівцілі) значення (1/2, 3/2, 5/2...), у другому - цілі (1, 2, 3...).

Із практично важливих спінове число 1/2 мають наступні ядра: ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P, ^{15}N. Ядра ^{2}H і ^{14}N мають I = 1; ядра ^{11}B, ^{35}Cl, ^{37}Cl, ^{79}Br і ^{81}Br - 3/2.

Для спектроскопії ЯМР, яка широко використовується в практиці, найбільше значення мають ядра, які мають I = 1/2 (причому переважна більшість спектрів реєструється на ядрах ^{1}H і ^{13}C). З ядер, що мають I = 1, важливе значення мають ядра ^{2}H (в основному - через використання дейтерованих розчинників).

Величина проекції магнітного моменту $\mu_Z = \gamma h m_I / 2\pi$. Для протонів ця величина становить $\pm\gamma h/2\pi$. За відсутності зовнішнього магнітного поля

спінові стани вироджені за енергією. Якщо ж помістити ядра в зовнішнє магнітне поле B_o енергетичне виродження ядер знімається (ядра з магнітними моментами спрямованими "по полю" і "проти поля" мають різну енергію) - і виникає можливість енергетичного переходу з одного рівня на інший (рис. 4.3):

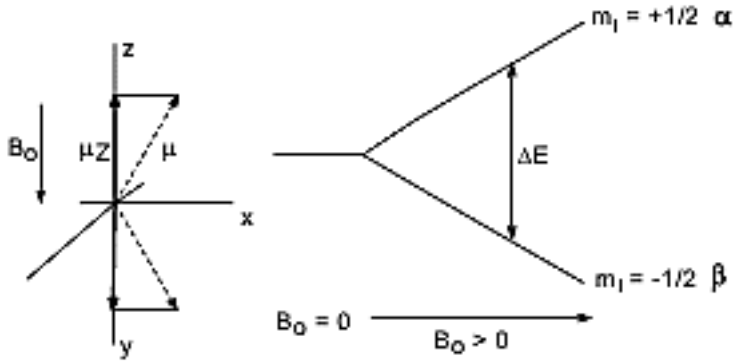


Рис. 4.3. Розщеплення ядерних спінових рівнів у зовнішньому магнітному полі.

Цей перехід і є фізичною основою спектроскопії ядерного магнітного резонансу, заснованої на поглинанні електромагнітного випромінювання ядрами зразка, поміщеного в магнітне поле. У загальному випадку розщеплення енергетичних рівнів у магнітному полі називають ефектом Зеємана.

Таким чином, у спрощеному вигляді експеримент зі спектроскопії ЯМР виглядає наступним чином: ампула зі зразком досліджуваної речовини поміщається в магнітне поле й опромінюється електромагнітним випромінюванням із частотою ν. При деякій частоті ν_o, що відповідає енергії $\Delta E = h\nu_o$ (різниця між розщепленими спіновими рівнями), спостерігається поглинання енергії. Графічно це поглинання представляють у вигляді спектра - залежності інтенсивності поглинання від частоти (рис. 4.4):

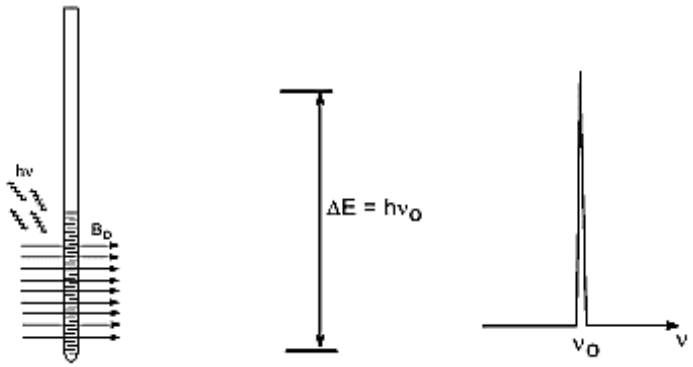


Рис. 4.4. Схема ЯМР-експерименту та вигляд спектру

Оскільки енергія магнітного диполя дорівнює $\mu_Z B_o$, при I = 1/2 різниця енергій між двома спіновими станами ядра описується рівнянням:

$$\Delta E = 2\,\mu_Z B_o = \gamma B_o h/2\pi = h\nu_o$$

де B_o - магнітна індукція зовнішнього магнітного поля (густина магнітного потоку), що виражає в одиницях СІ для індукції - Тесла (Тл), $\nu_o = \gamma B_o/2\pi$ - резонансна частота поглинання.

Можна оцінити величину ν_o. Так, для протона, що перебуває в магнітному полі з індукцією 1.41 Тл, вона становить ~60 Мгц (радіочастотний діапазон).

4.1.2. Заселеність енергетичних рівнів. Чутливість різних ядер.

Заселеність енергетичних рівнів, що відповідають величинам $m = +1/2$ і -1/2, визначається розподілом Больцмана:

$$N_\alpha / N_\beta = exp(-\Delta E/kT) = exp(-\gamma\hbar B_o/2\pi kT), \text{ або } \approx 1 - (\gamma\hbar B_o/2\pi kT)$$

Із цього виразу випливає, що різниця в заселеності енергетичних рівнів N_α і N_β, що визначає ймовірність переходу й, отже, інтенсивність сигналу в спектрі, безпосередньо пов'язана з температурою - при зниженні температури чутливість спектроскопії ЯМР зростає. Чутливість методу ЯМР при дослідженні деякого ядра залежить від величини магнітного моменту ядра m, що визначає різницю енергії між ядерними спіновими станами й, відповідно до вищенаведеного рівняння, надлишок заселеності нижнього стану. Було показано, що інтенсивність сигнала ядра пропорційна $[(I+1)/I^2]\mu^3 B_o^2$.

Нижче наведені магнітні властивості ядер, важливих для спектроскопії ЯМР органічних сполук.

Таблиця 4.1.

Магнітні властивості деяких ядер

Ядро	*I*	Магнітний момент у одиницях μ_N*	Гіромагнітне відношення γ, 10^{-8} рад/(Тл·с)	Відносна чутливість	Природний вміст,%
^{1}H	1/2	2.79277	2.675	1	99.98
^{2}H	1	0.85735	0.411	0.009	0.0156
^{10}B	3	1.8007	0.288	0.02	18.83
^{11}B	3/2	2.6880	0.858	0.165	81.17
^{13}C	1/2	0.70216	0.673	0.016	1.108
^{14}N	1	0.40369	0.193	0.001	99.63
^{15}N	1/2	-0.28298	-0.271	0.001	0.365
^{17}O	5/2	-1.8930	-0.363	0.029	0.037
^{19}F	1/2	2.6273	2.517	0.834	100
^{29}Si	1/2	-0.55492	-0.531	0.079	4.70
^{31}P	1/2	1.1316	1.083	0.066	100

*μ_N - ядерний магнетон, рівний $eh/4\pi m_p$, де e - заряд електрона, h - стала Планка, а m_p - маса протона. Його величина - $5.0505 \cdot 10^{-27}$ Дж/Тл.

4.1.3. Релаксаційні процеси і ширина ліній у спектрах ЯМР.

При поглинанні ядром кванта електромагнітного випромінювання воно переходить на вищий енергетичний рівень - тобто має місце поглинання випромінювання, що і реєструється ЯМР-спектрометром. Поглинання електромагнітного випромінювання відбувається не точно за певної частоти, а в межах деякого інтервалу частот - тобто реальні лінії поглинання в спектрах ЯМР є уширеними. Уширення ліній пов'язане з безліччю факторів, основними з яких є:

• однорідність магнітних і радіочастотних полів (це завдання в сучасних спектрометрах ЯМР в основному вирішене). Крім усього іншого, одним зі шляхів досягнення однорідності магнітних і радіочастотних полів є швидке обертання ампули з досліджуваним зразком;

• спонтанне випромінювання енергії ядром, що спричиняє так звану природну ширину ліній (нажаль має надзвичайно малий внесок);

• ширина, обумовлена релаксацією.

Релаксація - це переходи між енергетичними станами, для відновлення звичайного больцманівського розподілу. Такі переходи, як правило, не супроводжуються радіочастотним випромінюванням. Існують різні типи й механізми релаксації.

Для того, щоб одержати уявлення про ці механізми, необхідно трохи поглибити наші знання про поведінку ядра в магнітному полі. Нагадаємо, що класичним аналогом енергетичної діаграми для двох спінових станів ядра зі спіном I = 1/2 є паралельна (основний стан) і антипаралельна (збуджений стан) орієнтації z-компоненти магнітного моменту μ_Z щодо прикладеного зовнішнього магнітного поля B_o. У цій моделі поглинання енергії в результаті взаємодії електромагнітного випромінювання з ядерним моментом приводить до інверсії μ.

Насправді картина трохи складніша: на магнітний момент у полі B діє обертальний момент, що прагне зорієнтувати його паралельно напрямку прикладеного поля. Тому кутовий момент ядра викликає прецесію магнітного моменту μ навколо осі z, так звану ларморову прецесію (див. рисунок, 4.5 а). Кутова швидкість цієї прецесії задається виразом $\omega_o = -\gamma B_0$ (вектор ω_o орієнтований у негативному z-напрямку) і, таким чином, ларморова частота має величину $v_o = (\gamma/2\pi)B_0$. Введемо систему координат x'y'z, що обертається відносно z з кутовою швидкістю ω. У цій системі на магнітний момент впливає не статичне поле B_0, а магнітне поле $B' = B_o + \omega/\gamma$ (ω/γ - фіктивне поле B_f, що існує тільки за рахунок обертання системи координат). Тепер

розглянемо вплив додаткового магнітного поля B_1. Допустимо, його вектор спрямований перпендикулярно μXY і осі z, і обертається в площині xy з кутовою швидкістю ω (см. рисунок, 4.5. б).

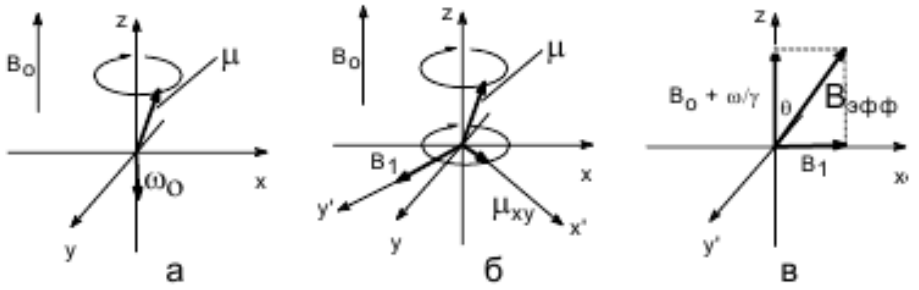


Рис. 4.5. Явище ларморової прецесії спінового моменту ядра у зовнішньому магнітному полі

Вираз для ефективного поля: $B_{еф} = B' + B_1 = B_o + \omega/\gamma + B_1 = B_o(1- / \omega_o) + B_1$. Тоді кут θ, утворений $B_{еф}$ із віссю z (див. рисунок, 4.5 в) визначається виразом:

$$tg\Theta = \frac{B_1}{B_0(1 - \frac{\omega}{\omega_0})}$$

За умови $B >> B_1$ зміна ω приводить до наступних результатів:

Якщо ω і ω_o сильно розрізняються, то ефективне поле спрямоване паралельно осі z, оскільки tgΘ прямує до нуля. Якщо ж $\omega \approx \omega_o$, то $tg\theta \to \infty$ і $\theta = 90^o$. $B_{еф}$ стає рівним B_1, і μ переходить із основного стану в збуджений стан. Оскільки $B >> B_1$, цей процес є типовим резонансним явищем (малий періодичний вплив приводить до великої зміни). Таким чином:

Для того, щоб це поле викликало інверсію вектора магнітного моменту μ, вектор B_1 повинен бути спрямований перпендикулярно μ_{XY} і обертатися в площині xy з кутовою швидкістю, що збігається за знаком і величиною з ларморовою частотою. Якщо ця умова дотримується, ми й спостерігаємо, власне, явище резонансу - тобто раніше введене поняття резонансної частоти й ларморова частота синонімічні.

На практиці для створення обертового поля B_1 використається магнітне поле B_X, що генерується вздовж осі x. Це поле, лінійно поляризоване в напрямку x, із частотою ω і амплітудою $2B_1$, може бути представлене у вигляді двох обертових магнітних векторів B_1(l) і B_1(r), один із яких обертається в потрібному напрямку й, властиво, забезпечує виникнення резонансу, а другий практично не впливає на експеримент.

При розгляді замість ізольованого ядра макроскопічного зразка - сукупності великої кількості ядер, що, власне, і є об'єктом дослідження, одержуємо наступне: після включення поля B система наближається до рівноважного розподілу ядер між рівнями α і β. Цей процес протікає протягом деякого часу й приводить до співвідношення $N_\beta > N_\alpha$. У результаті з'являється

макроскопічна рівноважна намагніченість M з амплітудою M_o, що є результуючих індивідуальних магнітних моментів ядер, що становлять надлишок заселеності основного стану (див. рисунок, 4.6 а). Ця намагніченість називається поздовжньою. Оскільки ядерні моменти обертаються не у фазі, а розподілені по поверхні конуса, у площині xy не виникає ніякого компонента макроскопічної намагніченості. Тепер накладаємо поле з напруженістю $2B_1$, лінійно поляризоване уздовж осі x і стаціонарне в обертовій системі координат x'y'z. У момент резонансу відбувається взаємодія між індивідуальними ядерними моментами й полем B_1, що виводить вектор M з його рівноважного положення уздовж осі z. У результаті з'являється кінцева поперечна намагніченість MY' уздовж осі y' - тобто в нерухомій системі координат M прецесіює навколо осі *z* - і виникла поперечна намагніченість також обертається й може бути зареєстрована за допомогою прийомної котушки уздовж осі y. На практиці ідеальний випадок, коли всі ядра досліджуваного зразка мають однакову ларморову частоту, не реалізується, тому поперечна намагніченість виникає як до, так і після досягнення резонансних умов. Якщо ω_o змінюється досить повільно, те вектор M прецесує в обертовій системі координат (див. рисунок, 4.6 б). Якщо зобразити його компоненти MX' і MY' як функцію різниці частот $\Delta\omega = \omega_o - \omega$, то одержимо криву дисперсії для MX' і криву поглинання для MY' (див. рисунок, 4.6 в)

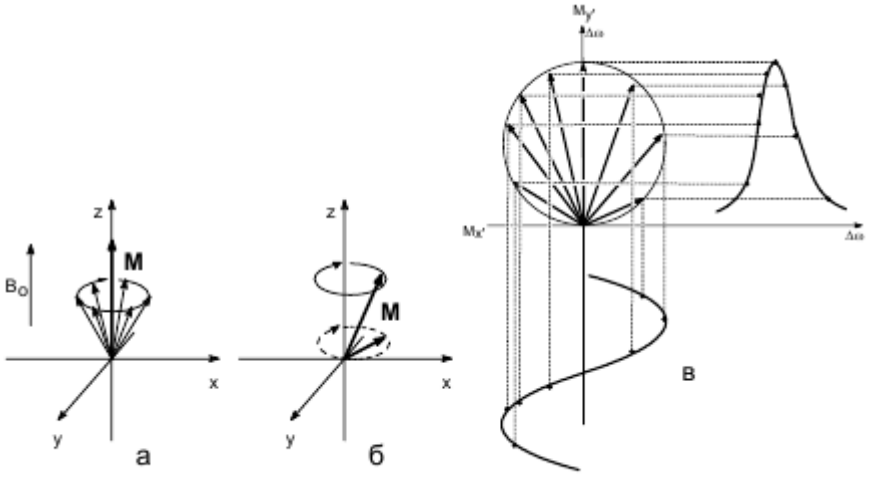


Рис. 4.6

Кількісний математичний опис наведеної вище моделі було розвинено Блохом. Його результатом стали так звані рівняння Блоха. Виведення цих рівнянь досить громіздке, і тут ми наведемо тільки вираз для поперечної намагніченості MY', що відповідає сигналу поглинання:

$$M_{Y'} = \frac{-M_0 \gamma B_1 T_2}{1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2+\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$$

Це рівняння дозволяє розрахувати компоненту поперечної намагніченості як функцію різниці частот ω_o-ω, амплітуди поля B_1, рівноважної намагніченості M_o й двох часів релаксації T_1 і T_2 - відповідно, часів поздовжньої й поперечної релаксації. Розглянемо їх докладніше. T_1 - час, що потрібний для створення рівноважної намагніченості M_o після включення зовнішнього магнітного поля B_o. Зміна *z*-компоненти макроскопічної намагніченості підкоряється диференціальному рівнянню першого порядку:

$$dM_Z/dt = (M_o\text{-}M_Z)/T_1.$$

Процес, що описується цим виразом, називається поздовжньою релаксацією. Його механізм - перенос енергії від спінової системи до оточення ("решітки"), тому T_1 називають як часом поздовжньої, так і спін-решіткової релаксації.

Вище було показано, що на додаток до поздовжньої намагніченості M_Z є й поперечна намагніченість M_{XY}. Її зміна характеризується часом T_2 - часом поперечної релаксації.

Найбільш важливим релаксаційним процесом є так звана спін-решіткова релаксація (позначається T_1), механізмом здійснення якої є взаємодії магнітного ядра з локальними електромагнітними полями навколишнього середовища. Було показано, що у випадку сильних радіочастотних полів B_1 інтенсивність I у максимумі сигналу (при резонансній частоті ν_o) задається виразом:

$$I(\nu_o) = const/B_1T_1$$

Тобто довгі (тривалі) часи релаксації й більші амплітуди високочастотного поля зменшують інтенсивність сигналу (насичення резонансної лінії). З іншого боку, якщо час T_1 малий, спостерігається розширення резонансної лінії. Це розширення є результатом зменшення часу життя ядра в збудженому стані, що приводить до невизначеності в значенні різниці енергій. Відповідно до принципу невизначеності:

$$\delta E \cdot \delta t = h/2\pi \text{ і, оскільки } \delta E = h\nu,\ \delta\nu = 1/(2\pi\cdot\delta t)$$

Ширина лінії (пов'язана з невизначеністю в значенні частоти) залежить від $1/\delta t$, тобто від $1/T_1$. В органічних рідинах T_1 для протонів звичайно має величину порядку декількох секунд, що дає величину невизначеності порядку 0.1 Гц.

Існує ряд механізмів спін-решіткової релаксації:

• обумовлений диполь-дипольною магнітною взаємодією з молекулами розчинника, у результаті якої магнітна енергія перетворюється в теплову. Більш полярні розчинники є й більш ефективними релаксуючими агентами. Величина T_1 пов'язана з в'язкістю досліджуваного зразка - у більше в’язкому зразку релаксаційні процеси прискорюються, що приводить до уширення ліній.

• обумовлений наявністю у досліджуваного ядра квадрупольного електричного моменту. Момент мають ядра з I > 1/2. Вони мають сферично несиметричний розподіл заряду й характеризуються, так званим, електричним квадрупольним моментом Q. Цей момент може взаємодіяти із градієнтом електричного поля на ядрі, що викликає релаксацію ядра. Наприклад, для ядер галогенів, що мають магнітний момент, - Cl, Br і I цей механізм настільки ефективний, що вони практично немагнітні. У випадку ядер ^{14}N сигнали уширені дуже сильно, сигнали ж ^{2}H також уширені, але незначно.

• обумовлений диполь-дипольними взаємодіями між сусідніми ядрами, що приводить до зменшення T_1. Очевидно, подібні взаємодії ефективні, коли обидва взаємодіючих ядра є магнітними. Цей механізм проявляється найсильніше, якщо поруч із досліджуваним ядром перебуває ядро з електричним квадрупольним моментом. На практиці це проявляється, наприклад, у спектрах молекул, що містять атоми нітрогену (квадрупольне уширення). Даний механізм найбільш важливий для спектроскопії ЯМР ^{13}C - так, четвертинні атоми вуглецю, не пов'язані з магнітними ядрами, мають більші часи релаксації, внаслідок чого інтенсивність їхніх сигналів дуже мала.

• обумовлений взаємодією магнітних ядер з парамагнітними частками, що приводить до різкого зменшення T_1. Це пов'язане з тим, що неспарений електрон має набагато більший магнітний момент. Якщо в досліджуваному зразку є парамагнітні домішки (речовини з непарною кількістю електронів), цей процес домінує над іншими механізмами релаксації. У деяких випадках навіть присутність слідів кисню приводить до розширення сигналів, тому спектроскопія ЯМР дуже високої роздільною здатністю вимагає спеціальної підготовки зразків.

Другий процес - ***спін-спінова релаксація*** T_2, полягає в обміні енергією усередині спінової системи. Він практично не впливає на відносні населеності спінових станів, але скорочує час існування даного спінового стану, тому що будь-який перехід ядра між його спіновими станами змінює локальне поле на сусідніх ядрах на частоті, що викликає перехід у зворотному напрямку. Скорочення часу життя спінового стану приводить до уширення ліній. У випадку спін-спінової релаксації загальна енергія спінової системи не змінюється (ентропійний процес). Спін-спінова релаксація є причиною уширення ліній при реєстрації спектрів ЯМР твердих тіл (у твердих тілах кожний спін піддається впливу локального поля, що трохи відрізняється, у результаті дипольної взаємодії із сусідами.

Різні локальні поля приводять до "розбігання" ларморових частот - спостерігається так званий процес розфазування спінів).

Короткий висновок: вузькій спектральній лінії ($\delta\nu$ = 1 Гц) відповідає час існування спінового стану ~0.16 с. При менших величинах лінія резонансного сигналу уширюється - тому спектроскопія ЯМР мало застосовна для аналізу парамагнітних зразків (малий час T_1 спричиняє широкі й погано інтерпретовані сигнали у спектрах) і твердих тіл (малий час T_2). Важливо що час релаксації не повинен бути дуже великими, тому що при поглинанні електромагнітного випромінювання зразком з більшими величинами T_1 досягається насичення, що є небажаним при реєстрації багатопрохідних спектрів з безперервною реєстрацією й неприпустиме при реєстрації імпульсних спектрів з фур'є-перетворенням (в останньому випадку досліджуваний зразок випробовує вплив потужних коротких імпульсів електромагнітного випромінювання через кожні кілька секунд - тобто цього часу повинно вистачати для релаксації ядер зразка).

4.1.4. Конструкція ЯМР-спектрометра.

Для реєстрації спектрів ЯМР можуть бути використані два принципово різних типи спектрометрів:

Спектрометри з безперервною розгорткою радіочастоти або магнітного поля, принципова схема якого наведена на рисунку 4.7:

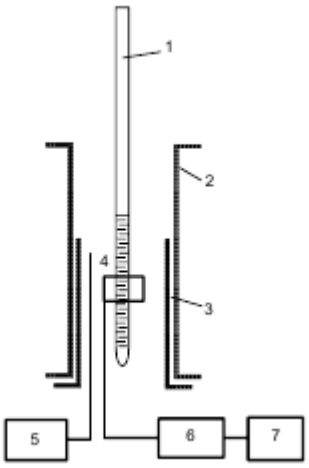


Рис. 4.7. Схема ЯМР спектрометра безперервною розгорткою радіочастоти.

1. ампула з досліджуваним зразком;
2. електромагніт;
3."свіп" котушки;
4. прийомна котушка;
5. генератор;
6. підсилювач;
7. пристрій висновку або обробки отриманих даних.

Експеримент виглядає наступним чином: досліджуваний зразок поміщають у скляну ампулу, яка обертається в магнітному полі (обертанням досягається компенсація неоднорідності магнітного поля).

Ампулу охоплює котушка, у яку при відповідній величині індукції магнітного поля подається змінний струм певної частоти (наприклад, при реєстрації ^{1}H ЯМР спектрів величина індукції - 1.41 Тл, частота - 60 Мгц, причому детектор настроюють на ту ж частоту). Частоту генератора

підтримують постійною, а магнітне поле поступово змінюють до досягнення резонансу для кожної групи сигналів - і в результаті одержують спектр. Можна змінювати й частоту генератора при постійному магнітному полі - з тим же результатом. Даний тип приладів можна використати для реєстрації спектрів ЯМР на ядрах з високим гіромагнітним відношенням γ і високим природним вмістом (^{1}H, ^{19}F, ^{31}P). Для реєстрації ^{13}C-ЯМР спектрів вони малоефективні: різниця гіромагнітних відношень між ядрами ^{13}C та ^{1}H така, що в однаковому зовнішнім магнітному полі різниця між енергіями спінових станів ^{13}C істотно менша, ніж для ^{1}H - і в результаті інтенсивність резонансного сигналу ядра ^{13}C становить лише 1.6% від інтенсивності сигналу ^{1}H. З огляду на природний вміст ізотопу ^{13}C (1.1%), одержуємо відносну чутливість спектроскопії ^{13}C : ^{1}H ~ 1 : 5700. Тому на приладах прямого проходження необхідно використовувати спеціальні методики (збільшення напруженості магнітного поля, багаторазове сканування, тощо). Електромагніт такого спектрометра, що дозволяє реєструвати спектри ЯМР ^{13}C, важив близько 5 тон!

Імпульсні спектрометри ЯМР із фур'є-перетворенням (їх іноді називають просто фур'є-спектрометрами ЯМР)

Магнітне поле, у якому перебуває досліджуваний зразок, у цих приладах постійне.

Як правило, використовують дуже сильні поля, що створюються надпровідними магнітами (чим і обумовлюється висока вартість цих приладів). Зразок піддають не тривалому безперервному опроміненню, а впливу короткочасного потужного радіочастотного прямокутного імпульсу, що повторюється через певні проміжки часу. Тривалість імпульсу дуже мала (1-50 мікросекунд), що відповідно до принципу невизначеності приводить до того, що фактично імпульс генерує радіочастотне поле в широкому діапазоні, збуджуючи одночасний резонанс всіх ядер даного типу. По завершенні імпульсу індукована намагніченість ядер швидко зникає/спадає внаслідок релаксації T_1, і відновлюється звичайний больцманівський розподіл. Процес цього відновлення, який називають "спадом вільної індукції" (СВІ), описується великою кількістю згасаючих синусоїдальних кривих у часовій шкалі, кожна з яких відповідає якійсь резонансній частоті. Оскільки лінія СВІ є набором гармонійних функцій, її можна аналізувати за допомогою комп’ютера на базі математичної операції, яку називають фур'є-перетворенням - і в результаті перетворення часової шкали в частотну виходить звичайна спектральна картина, залежність поглинання випромінювання зразком від частоти (рис. 4.8).

Багаторазово повторюючи цю процедуру, одержують усереднений спектр, при цьому знижується співвідношення сигнал-шум. У результаті з використанням фур'є-спектроскопії ЯМР можна реєструвати спектри ядер ^{13}C

(і інших ядер з низьким природним змістом), до того ж істотно скорочується час звичайного експерименту, а одержуваний спектр стає більш інформативним.

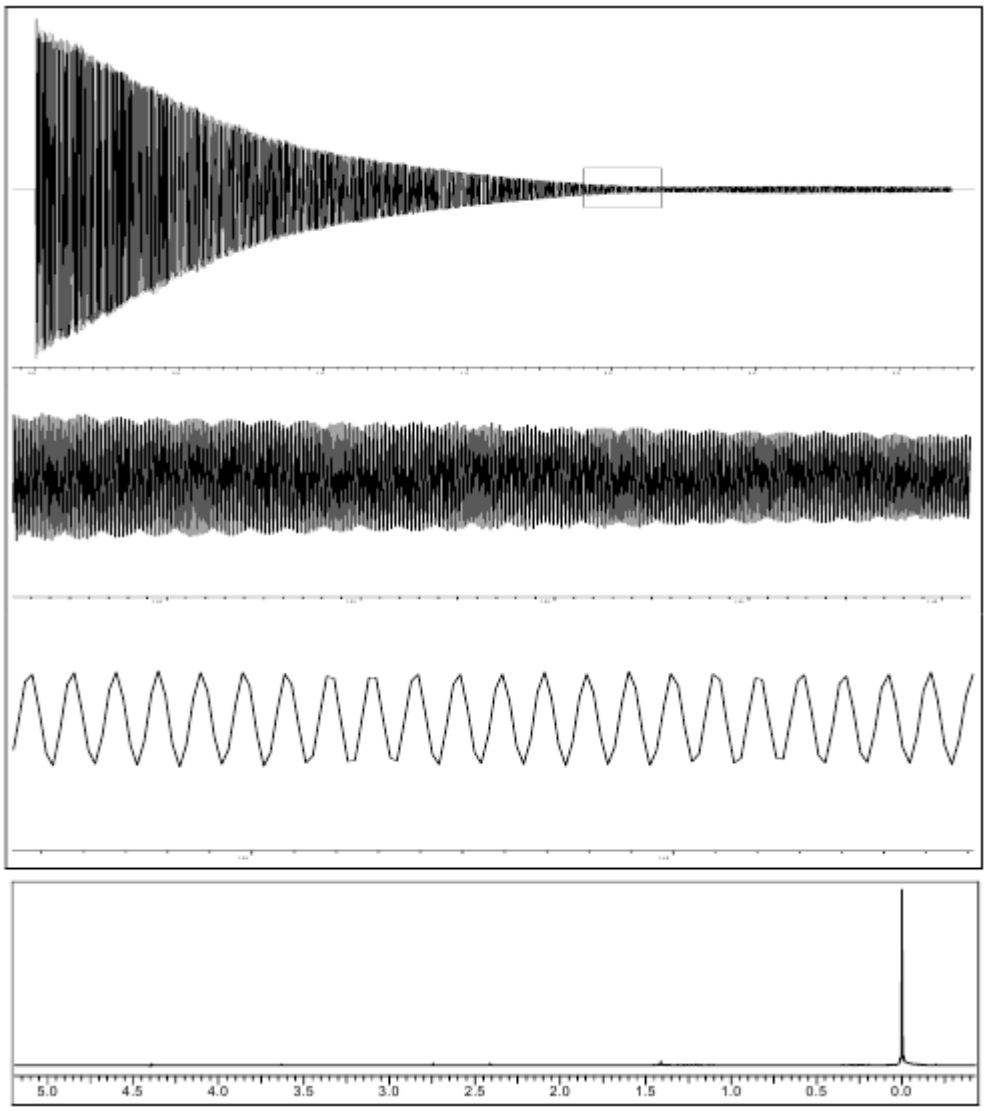


Рис. 4.8.

Картина, яку одержують "на виході" імпульсного ЯМР-спектрометра (спад вільної індукції за час 3.2 с, "вирізані" ~1/10 і ~1/100 частини) і результат фур'є-перетворення (спектр ^{1}H ЯМР). Об'єкт - тетраметилсилан $Si(CH_3)_4$

4.2. СПЕКТРОСКОПІЯ ^{1}H ЯМР.

У цьому розділі будуть розглянуті основні принципи й поняття спектроскопії ЯМР у застосунку до магнітних ядер, що мають спінове число 1/2, максимальне гіромагнітне відношення й високий природний зміст - протонам.

4.2.1. Хімічний зсув.

Гіромагнітне відношення ядра - величина стала, і в ідеальному випадку при реєстрації протонного спектра ЯМР ми б спостерігали єдиний сигнал. Однак у реальних молекулах крім накладеного зовнішнього поля на протони впливають електромагнітні поля молекули - проявляється так зване діамагнітне екранування. Напруженість результуючого (локального) поля $B_{лок}$:

$$B_{лок} = B_o(1-\sigma)$$

де σ - константа екранування

У результаті екранування резонансний сигнал протона спостерігається в більш сильному полі (при меншій частоті) у порівнянні із сигналом ізольованого ядра. Залежно від ступеня екранування кожний протон досліджуваної молекули буде поглинати електромагнітне випромінювання при певній частоті, яка залежить від його хімічного оточення. Таку зміна резонансної частоти часто називають ***хімічним зсувом*** резонансної частоти або просто хімічним зсувом.

Величина екранування σ пропорційна зовнішньому полю, отже, йому пропорційна й локальна напруженість поля $B_{лок}$ - і резонансна частота поглинання ν_o. В різних приладах використовуються різні напруженості полів (а, відповідно, робочі частоти різні). Тому:

Вводиться єдина відносна шкала (δ-шкала), що виражає в мільйонних частках - м.ч., ppm (за 0 приймають сигнал протонів $Si(CH_3)_4$ (ТМС), шкала росте в напрямку ослаблення поля, або збільшення частоти), і величина відносного хімічного зсуву δ визначається наступним виразом:

$$\delta = (\nu_{реч.} - \nu_{еталон})/\nu_{приладу}$$

Припустимо, при робочій частоті приладу 400 МГц різниця в частотах поглинання між протонами ТМС і досліджуваної сполуки становить 800 Гц. Тоді величина хімічного зсуву цих протонів дорівнює (800/400000000)×1000000, тобто 2 м.ч.

Сучасні спектрометри ЯМР у деякий випадках дозволяють розрізняти сигнали, що мають різниці частот порядка 0.1 Гц (для приладу з робочою частотою 500 Мгц - 0.0002 м.ч.). Величина дозволу в "рутинних" спектрах ^{1}H ЯМР - 0.01 - 0.005 м.ч.

Хімічний зсув протонів молекули залежить від їхнього хімічного оточення і на його величину впливають наступні фактори:

1. Локальний внесок електронної хмари навколо протона $\sigma_{лок}$

2. Ефекти сусідніх атомів і груп: Ці групи можуть змінювати електронну густину біля протона ($\sigma_{лок}$) (прояв індуктивного й мезомерного ефектів замісників).

Викликана B_o циркуляція електронів у цих атомах і групах породжує виникнення вторинних магнітних полів, які змінюють поле $B_{лок}$.

Приклад впливу індуктивного ефекту: зі збільшенням електронегативності замісників сигнали протонів зміщуються в область слабких полів (високих частот). Нижче наведений ряд характерних прикладів (рис. 4.9 та 4.10)

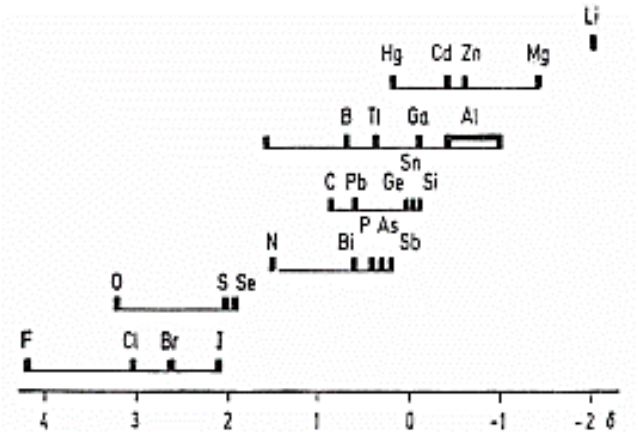
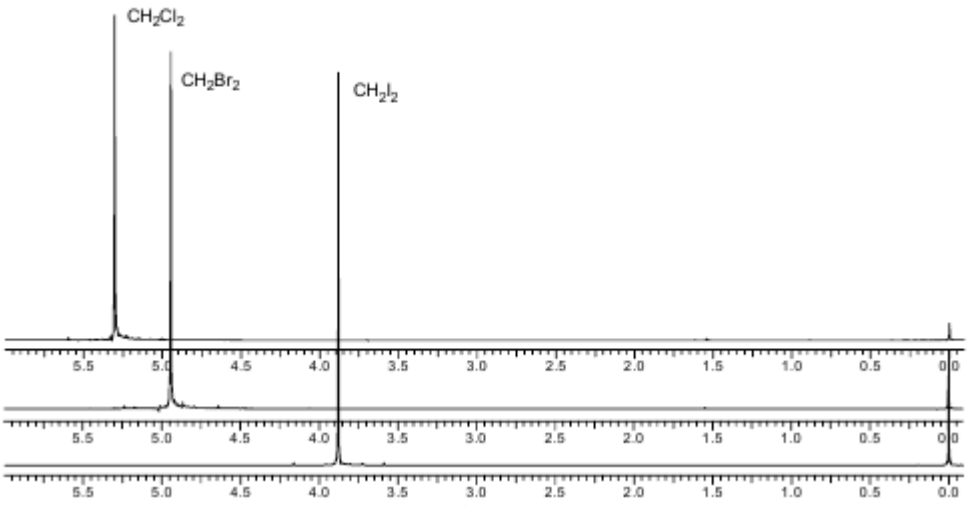


Рис. 4.9. Хімічні зсув метильних похідних ряду елементів [3]



4.10. Спектри ^{1}H ЯМР сполук CH_2Hal_2.

Ще один характерний приклад - спектр ^{1}H ЯМР метил-*трет*-бутилового ефіру. Він являє собою 2 сигнали з хімічними зсувами 3.21 і 1.19 м. ч. (рис. 4.11):

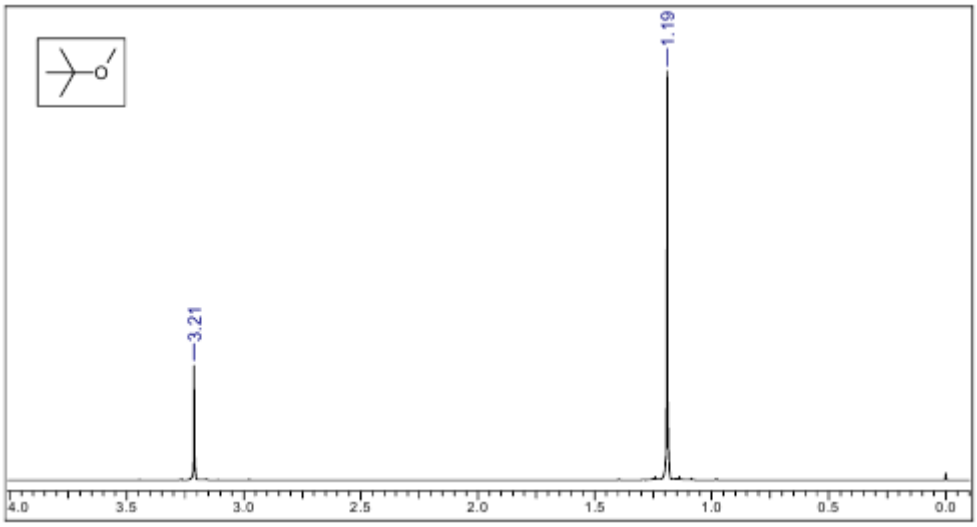


Рис. 4.11. Спектр ^{1}H ЯМР метил-*трет*-бутилового ефіру

Дуже важливим практичним моментом використання ^{1}H ЯМР - спектроскопії є те, що інтенсивність кожного сигналу (площа під відповідним піком) пропорційна числу протонів кожного типу (їх називають еквівалентними), що в багатьох випадках дозволяє використати спектроскопію ^{1}H ЯМР поряд з іншими методами для встановлення молекулярних формул сполук. У цьому випадку з використанням процедури інтегрування ми одержуємо спектр наступного виду (рис. 4.12).

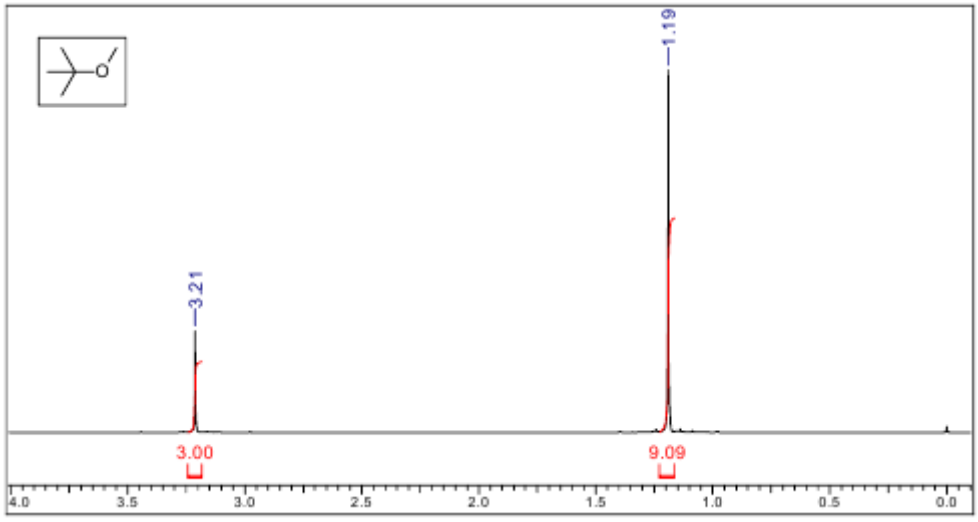


Рис. 4.12. спектр ^{1}H ЯМР метил-*трет*-бутилового ефіру з результатами інтегрування площ сигналів.

Сигнал при 3.21 м.ч. з інтегралом 3 відповідає групі -OCH_3, а сигнал при 1.19 м.ч. з інтегралом 9 - протонам *трет*-бутильної групи.

Зростання хімічних зсувів протонів δ зі збільшенням електронегативності пов'язаних із сусіднім атомом карбону замісників носить досить загальний характер, і в багатьох випадках існує кореляція між "кислотністю протона" і його хімічним зсувом: чим більш кислим є протон,

тим у більш слабкому полі розташований його сигнал, наприклад, для *трет*-бутанола і оцтової кислоти (розчинник - $CDCl_3$) (рис. 4.13 та 4.14).

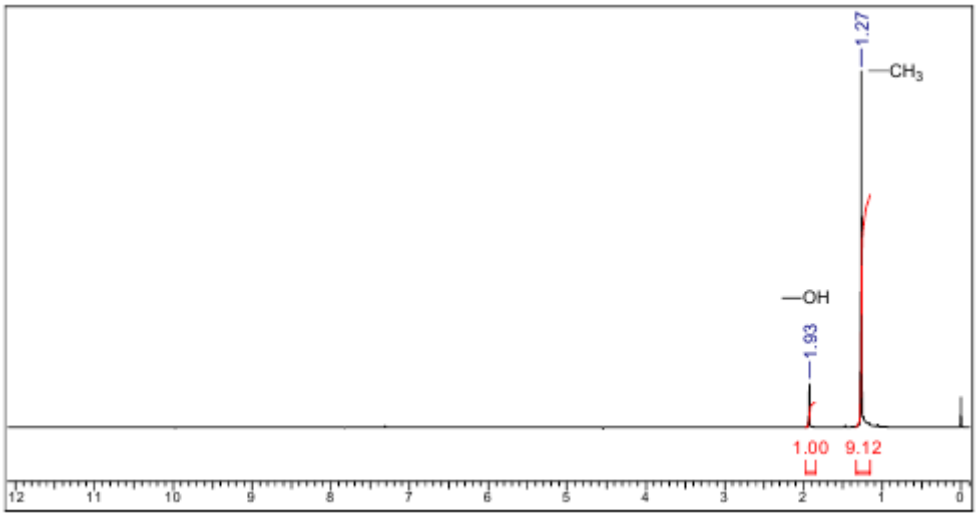


Рис. 4.13. Спектр ^{1}H ЯМР *трет*-бутанолу

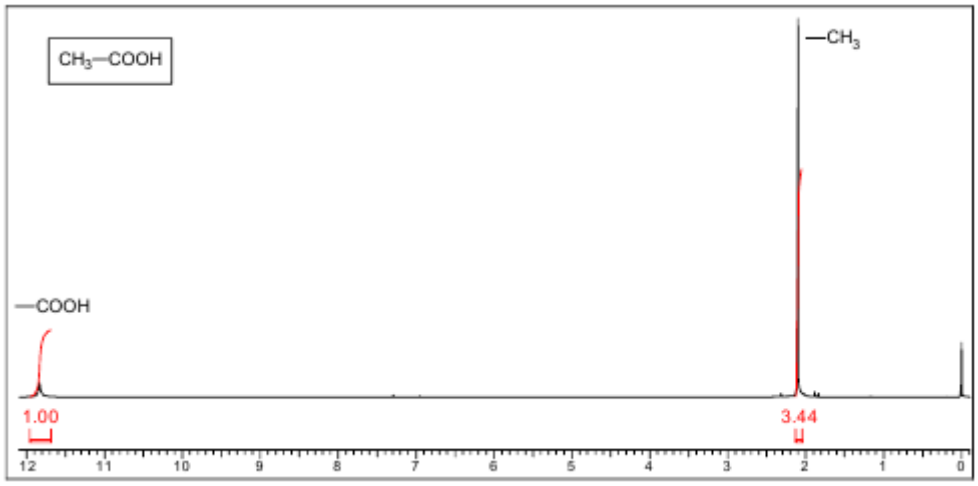


Рис. 4.14. Спектр ^{1}H ЯМР ацетатної кислоти.

Окрім індуктивного та мезомерного ефектів сусідніх атомів та груп на величину хімічного зсуву можуть кардинально впливати й фактори, обумовлені циркуляцією електронів у замісниках. Через взаємодію електронних хмар функціональних груп з полем B_o виникають так звані області екранування й дезекранування.

Так, для простого зв'язку С-С спостерігається наступна картина ("+" - область екранування, "-" - область дезекранування) (рис. 4.15).

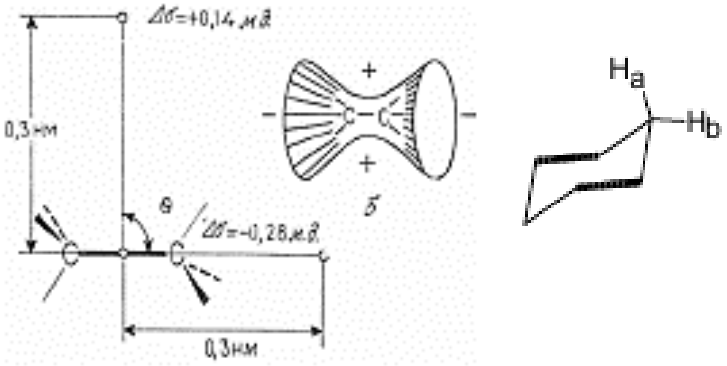


Рис. 4.15. зони екранування(+) та дезекранування(-) у циклогексані.

Цей вплив проявляється, наприклад, у спектрі циклогексану. При низьких температурах вдається розрізнити сигнали аксіальних і екваторіальних протонів, причому сигнал аксіального протона розташований на 0.5 м. ч. правіше (більше екранований), ніж сигнал екваторіального протона.

Нижче наведені спектри ^{1}Н ЯМР тетраметилбутану й циклогексану (рис. 4.16 та 4.17).

На цих спектрах видно, що сигнали метильних груп розташовані в області 0.9 м.ч. Сигнали метиленових протонів - у більше слабкому полі (дезекранування) - при 1.4 м.ч. (в алканах сигнали протонів груп -CH_2- і -CH< розташовані в області 1.2 - 1.4 м.ч.)

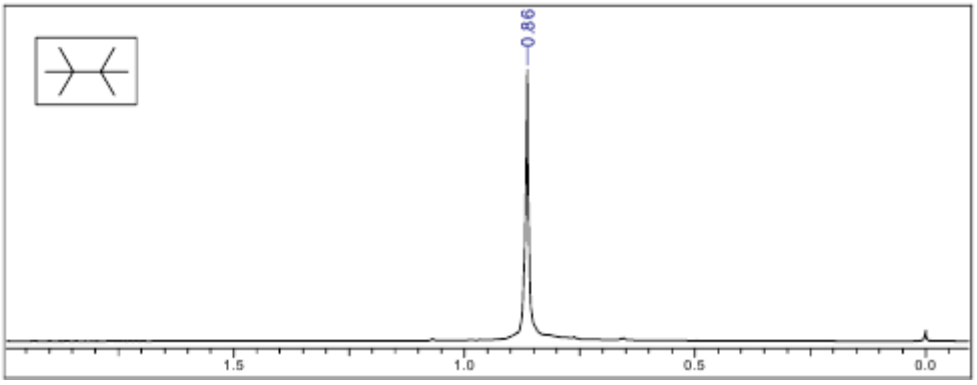


Рис. 4.16. спектр ^{1}Н ЯМР тетраметилбутану

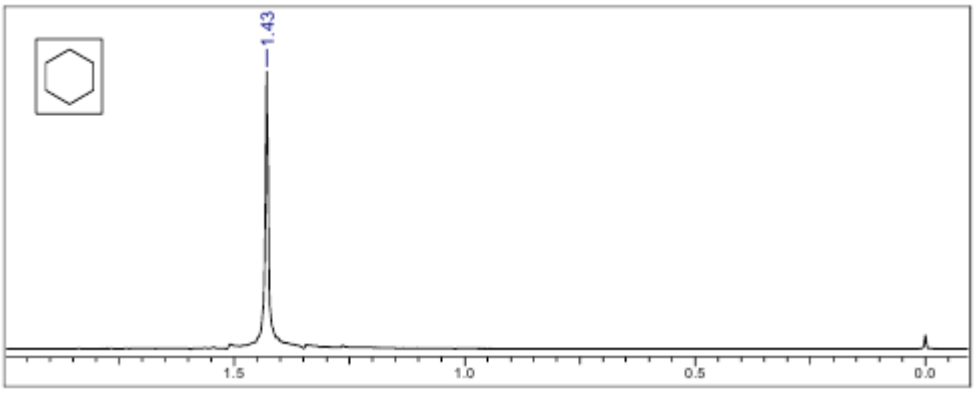


Рис. 4.17. Спектр ^{1}H ЯМР циклогексану

В алкінах сигнали протонів C≡CH розташовані при ~3 м. ч. У той же час в алкенах сигнали вінільних протонів -CH= розташовані в області 5-6 м. ч., тобто протони, пов'язані з менш електронегативним атомом (sp^2-гібридизованим), виявляються більш дезекранованими. Для пояснення цього факту також використовується поняття про області екранування. В алкінах "у конусі" C≡C перебуває область екранування:

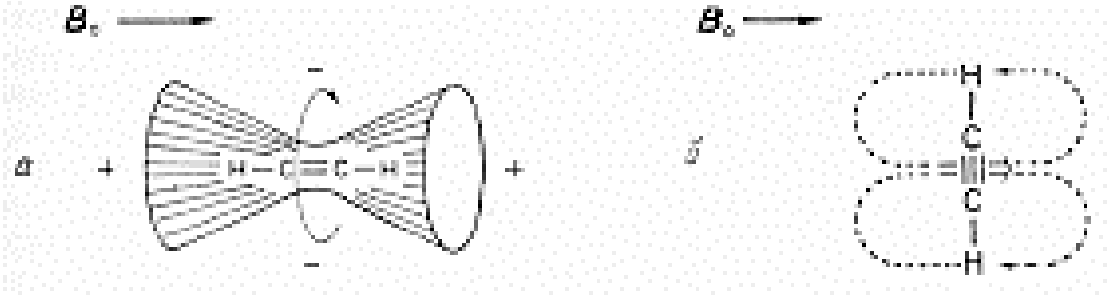


Рис. 4.18. Зони екранування (+) та дезекранування (-) у етині

Навпроти, в алкенах і карбонільних сполуках (і взагалі, у випадку sp^2-гібридизованного атома C) у площині sp^2-гібридизованної системи розташована область дезекранування:

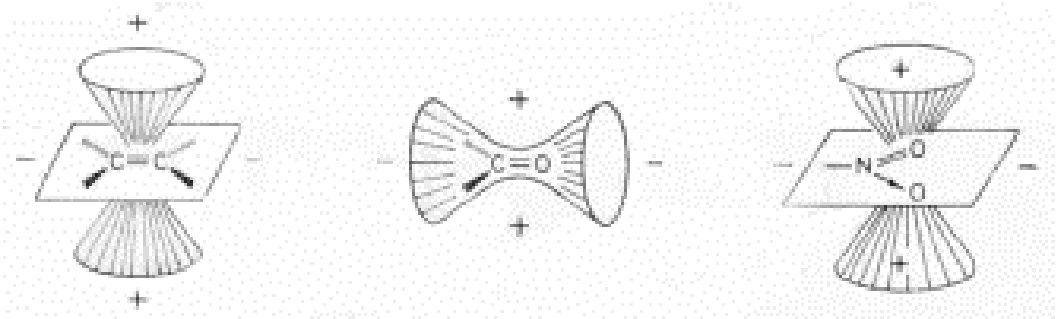


Рис. 4.19. Зони екранування(+) та дезекранування(-) у алкенах, карбонільних та нітросполуках

Характерні приклади спектрів наведено на рис. 4.20 – 4.22:

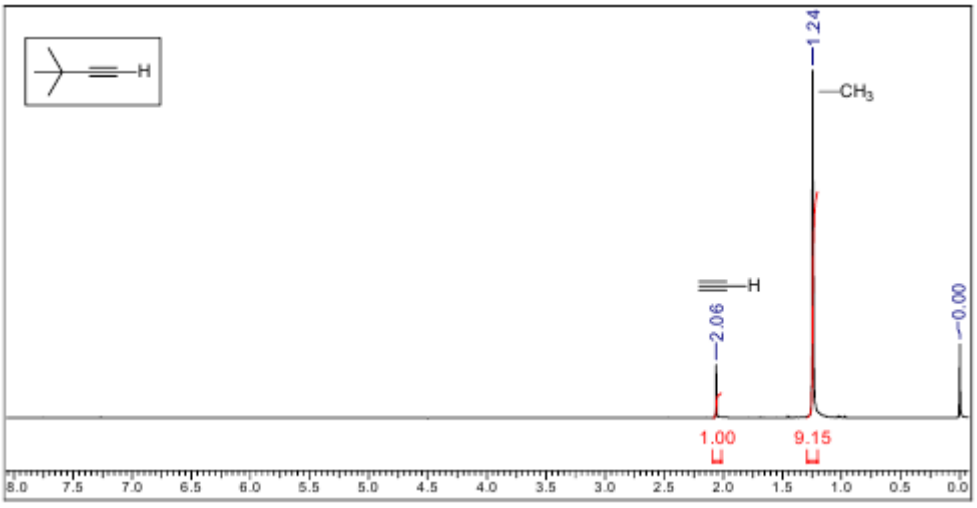


Рис. 4.20. Спектр ^{1}H ЯМР пропіну-1

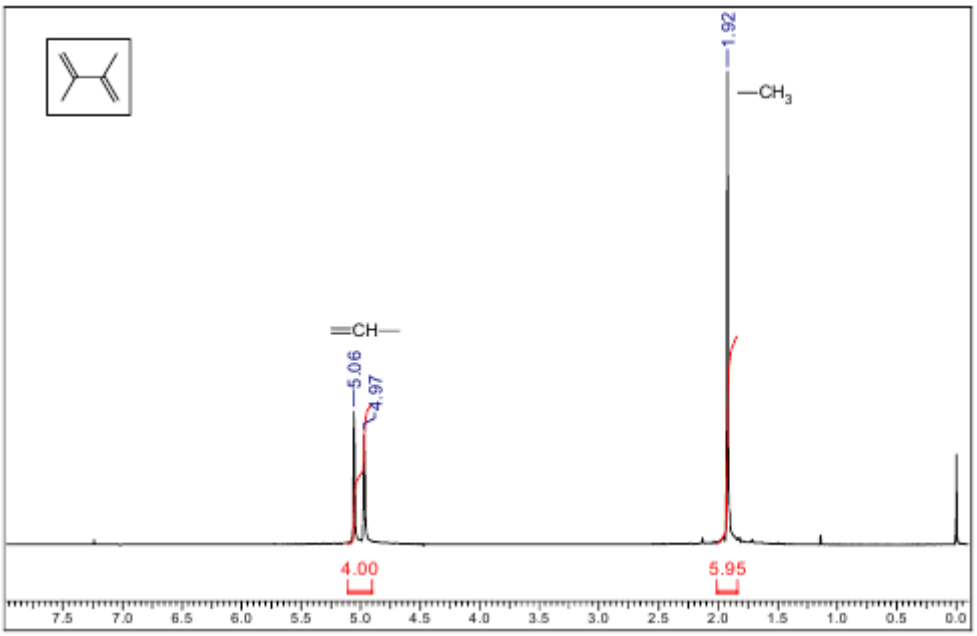


Рис. 4.21. Спектр ^{1}H ЯМР бутадієну-1,3

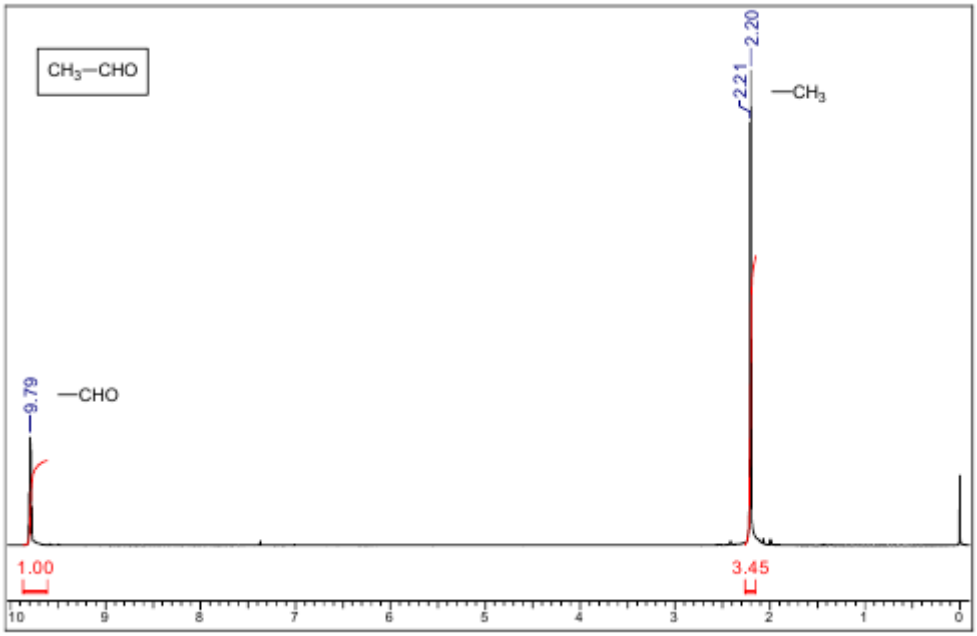


Рис. 4.22. Спектр ^{1}H ЯМР етаналю.

Дуже важливим ефектом, що впливає на величину хімічного зсув, є приналежність відповідного протона до ароматичної системи: як правило, такі протони сильно дезекрановані, наприклад (рис. 4.23):

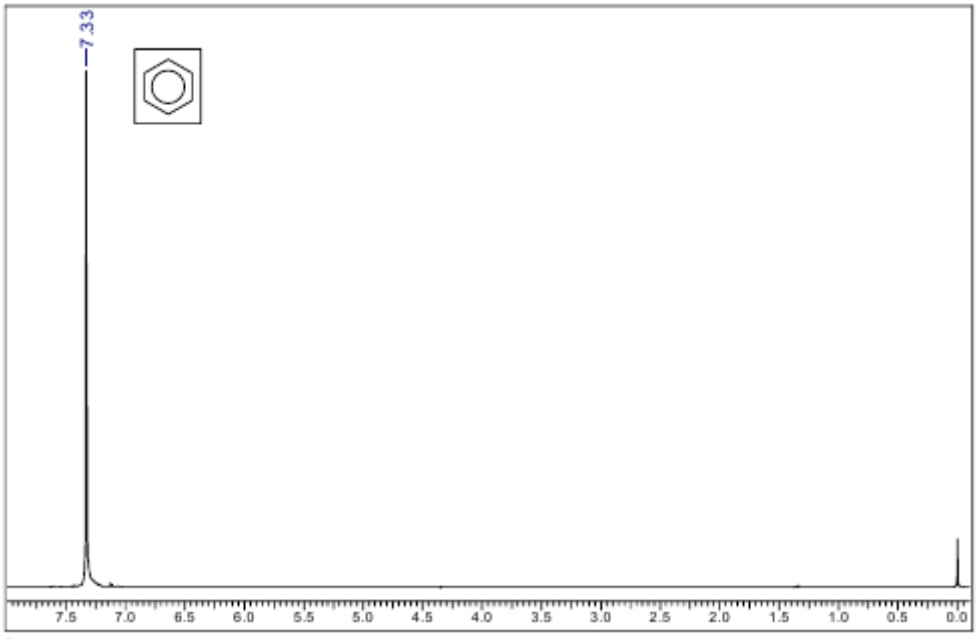


Рис. 4.23. ^{1}H ЯМР спектр бензену.

Якщо в диметилбутадієні сигнали -CH= розташовані при ~5 м.ч., в бензені їх хімічний зсув дорівнює 7.33 м.ч)

Це пояснюється тим, що π-системи ароматичних сполук є замкнутими, і в них проявляється так званий ефект діамагнітного кільцевого струму. Сполуки, здатні втримувати діамагнітний кільцевий струм, називаються діатропними. Нижче схематично зображене бензольне кільце в зовнішнім магнітному полі. Знаком "-" відзначені області дезекранування, "+" - екранування.

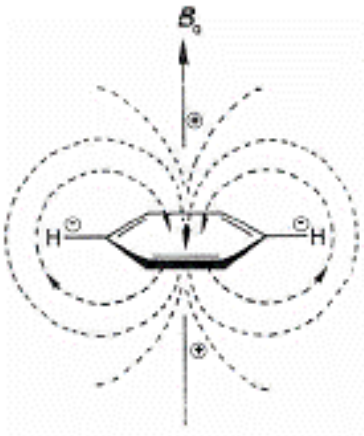


Рис. 4.24. Області дезекранування(-) та екранування (+) у молекулі бензену

Нижче наведений спектр метациклофану.

Сигнали його ароматичних протонів розташовані при 6.5 м.ч. - тобто вони менш дезекрановані, ніж у бензолі, тому що попадають одночасно в області дезекранування "свого" кільця й екранування - другої ароматичної системи.

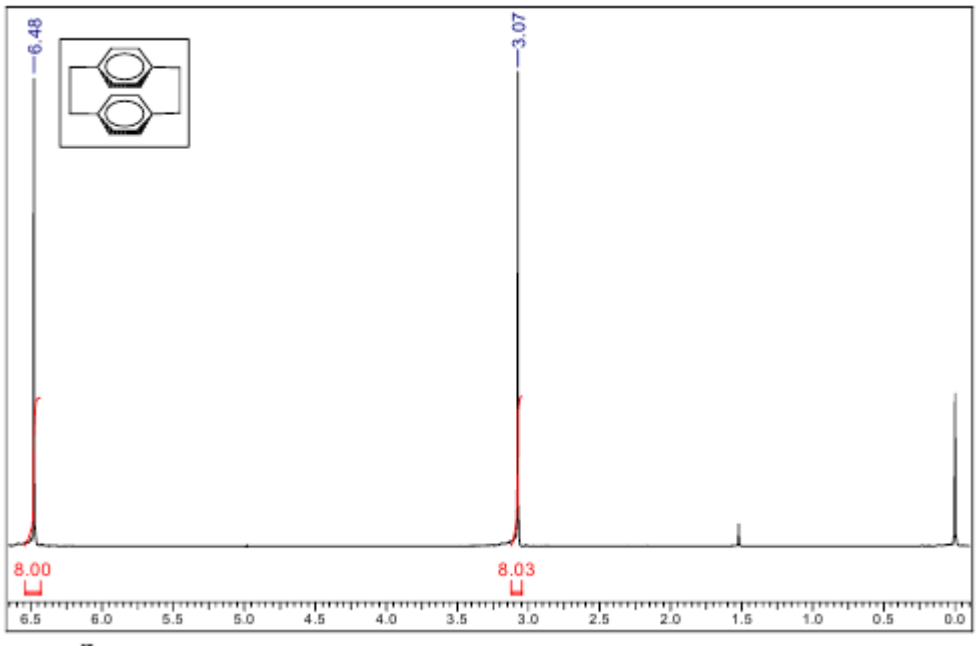
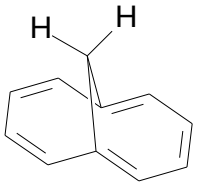
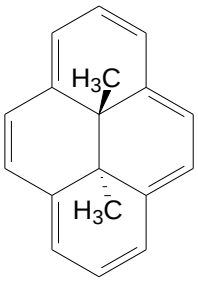


Рис. 4.25. Спектр ЯМР 1Н метациклофану

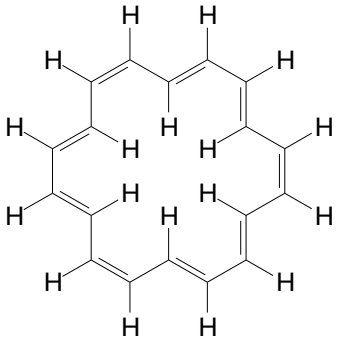
Інші характерні приклади діатропних систем:



δ (кільце) 7.27 і 6.95
δ (-CH_2-) -0.51



δ (кільце) 8.14-8.67
δ (CH_3-) -4.25



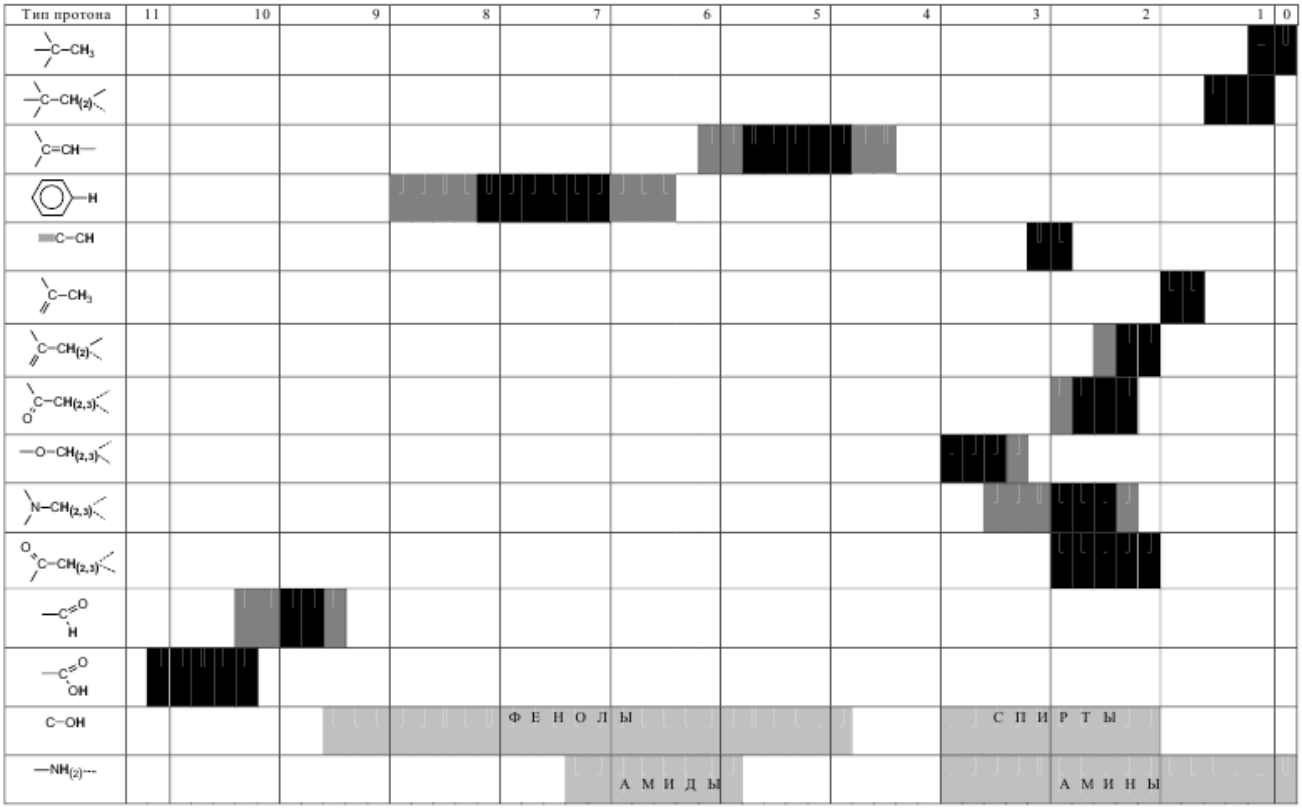
δ (зовнішн.) 9.28
δ (внутрішн.) -2.99

Необхідно відзначити, що на величину хімічного зсуву протонів впливає не тільки структура молекули, але й природа розчинника, у якому реєструється спектр досліджуваної сполуки. Це й не дивно - у принципі, природа розчинника є таким же фактором зміни хімічного оточення, як і структура досліджуваної молекули. Крім того, можливі специфічні взаємодії між молекулами розчинника й досліджуваної речовини (утворення водневих зв'язків, обмін протонами між досліджуваною речовиною й розчинником, утворення комплексів з переносом заряду тощо). На практиці під час відсутності специфічних взаємодій спостерігається, наприклад, що резонансні сигнали речовин, розчинених в ароматичних розчинниках, проявляються в більше сильному полі, чим в аліфатичних розчинниках. У

багатьох випадках заміна розчинника приводить не тільки до зсуву загальної спектральної картини - змінюється й сам вид спектра, тому що зміни δ для різних фрагментів молекули відрізняються один від іншого. Цей факт можна використати, якщо при реєстрації спектра сигнали різних фрагментів накладаються один на інший: заміною розчинника в багатьох випадках вдається домогтися того, щоб ці сигнали "розійшлися". Характерні області хімічних зсувів протонів різних фрагментів органічних молекул у спектрах ^{1}H ЯМР наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2.

Характерні величини хімічних зсувів протонів різних груп.



4.2.2. Спін-спінова взаємодія. Мультиплетність сигналів. Класифікація спінових систем.

На рис. 4.26 зображений ^{1}H ЯМР спектр (E)-ClCH=CHCOOH

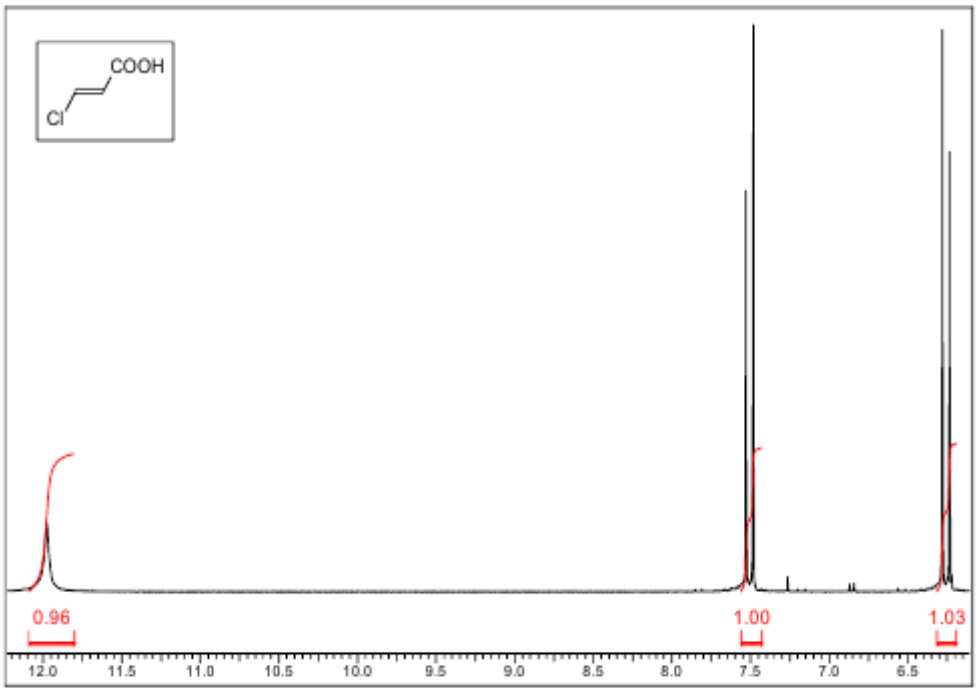


Рис. 4.26. ^{1}H ЯМР спектр (E)-ClCH=CHCOOH

Розширений сигнал при 12 м.ч. відповідає протону -COOH-групи. Сигнали двох -CH= - протонів, що залишилися, подвоєні (прийнято говорити: мають форму дублетів) - у цьому випадку має місце так звана спін-спінова взаємодія. Слід зазначити, що ця взаємодія між двома протонами фактично передається через 3 хімічні зв'язки: H-C, C=C і C-H.

Взаємодіючі між собою протони утворять так звану спінову систему. Принципи класифікації спінових систем досить прості: групи еквівалентних ядер позначаються буквами латинського алфавіту в порядку переходу з області слабких в область сильних полів (у порядку зменшення екранування). Для системи, що складається із двох нееквівалентних ядер позначення AX використовується, якщо різниця в хімічних зсувах між цими ядрами значна (для низькочастотних спектрометрів - декілька м.ч.). Якщо різниця в хімічних зсувах поряд з робочою частотою спектрометра мала, говорять про спінову систему AB. Проміжний варіант - спінова система AM. У випадку двох взаємодіючих ядер система відноситься до AX-типу, якщо інтенсивності компонентів кожного з дублетів однакові. Тобто в (E)-ClCH=CHCOOH вінільні протони утворюють AM-систему. Якщо спінову систему утворюють не окремі ядра, а групи еквівалентних ядер, їхнє число в кожній групі позначається підрядковими індексами, як у хімічних формулах (AB_2, A_2X_3, AMX тощо). Приклади таких систем будуть розглянуті нижче.

Проаналізуємо проблеми в загальному вигляді. Припустимо, у молекулі є структурний фрагмент, що містить два протони, які мають різне оточення (іншими словами: розглянемо спінову систему типу АХ). Резонансний сигнал цієї спінової системи представляє два дублети. Розглянемо причини виникнення цього явища. Розглянемо протон А. Під час відсутності зовнішнього поля спінові стани вироджені за енергіями (випадок а). У зовнішнім полі ядра приймають одну із двох можливих різних за енергіями орієнтацій (випадок б). На зовнішнє магнітне поле поблизу ядра А впливають два різні поля, обумовлених різними спіновими станами (+1/2 і -1/2) сусіднього ядра Х (система енергетичних рівнів ще більше ускладнюється, випадок в). Тепер можна перейти безпосередньо до аналізу спін-спінової взаємодії в системі АХ: сумарний стабілізуючий ефект роблять антипаралельні орієнтації спінов (↓↑ і ↑↓), що дестабілізує - паралельні (↑↑ і ↓↓). Переходи між спіновими станами підлеглі певним правилам відбору: дозволеними є переходи з $\Delta m = \pm 1$ (-1/2, +1/2 → +1/2, +1/2 або -1/2, -1/2 → +1/2, -1/2). Таких переходів два. Одержуємо наступну загальну картину (рис. 3.27):

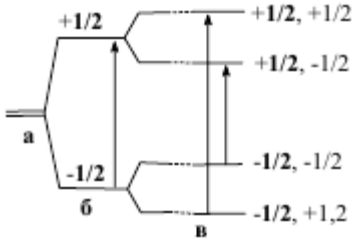


Рис. 4.27.

Цими двома різними за енергіями дозволеними переходами й обумовлена поява дублета в А-компоненти спінової системи АХ, що відбиває можливість поглинання випромінювання ядром А при двох різних частотах. Все сказане вище справедливо й для Х-компоненти. Поява мультиплетності сигналів у ЯМР-спектрі системи АХ можна пояснити й у такий спосіб: вона є результатом непрямої взаємодії протонів, що перебувають поруч, яка передається електронами, що перебувають між ними. Оскільки кожний із цих протонів може мати 2 можливі спінові орієнтації, сусідній здатний поглинати електромагнітне випромінювання двох можливих енергій - і в розглянутому випадку виникають 2 дублети, характерних для спінової системи АХ. Для аналізу спінових систем різних типів уводять поняття повного спіна сукупності протонів m_r, що характеризує магнітні властивості не одного ядра, а всієї групи магнітно еквівалентних ядер. Розглянемо це поняття на прикладі більш складного варіанта спінової системи. Допустимо, взаємодіють 2 ядра одного типу й 1 ядро іншого. Нижче наведений спектр $CHCl_2CH_2Cl$ (рис.3.28), протони якого можна представити як спінову систему AX_2.

Він складається із сигналу, що складається з 3 ліній (загальноприйняте в спектроскопії ЯМР назва - триплет), що має інтеграл 1 (-CH<) і дублета, що має інтеграл 2 (-CH_2-).

Така мультиплетність сигналів розглянутої спінової системи AX_2 (триплет -CH< і дублет -CH_2-фрагментів) пояснюється в такий спосіб: протон А може мати 2 можливих спінові стани (+1/2 і - 1/2), повний спін цих станів також дорівнює +1/2 і -1/2, і сигнал X_2 - фрагменти має форму дублета. Два Х-протони можуть мати 4 можливі спінові стани (+1/2 | +1/2; +1/2 | -1/2; -1/2 | +1/2; -1/2 | -1/2), причому повний спін цих станів становить +1 (для (+1/2 | +1/2); 0 (для +1/2 | -1/2 і -1/2 | +1/2) або -1 (для -1/2?-1/2). Але: Станів з нульовим повним спіном два! Тому сигнал протона А проявляється у вигляді триплету, інтенсивність компонентів якого - 1:2:1.

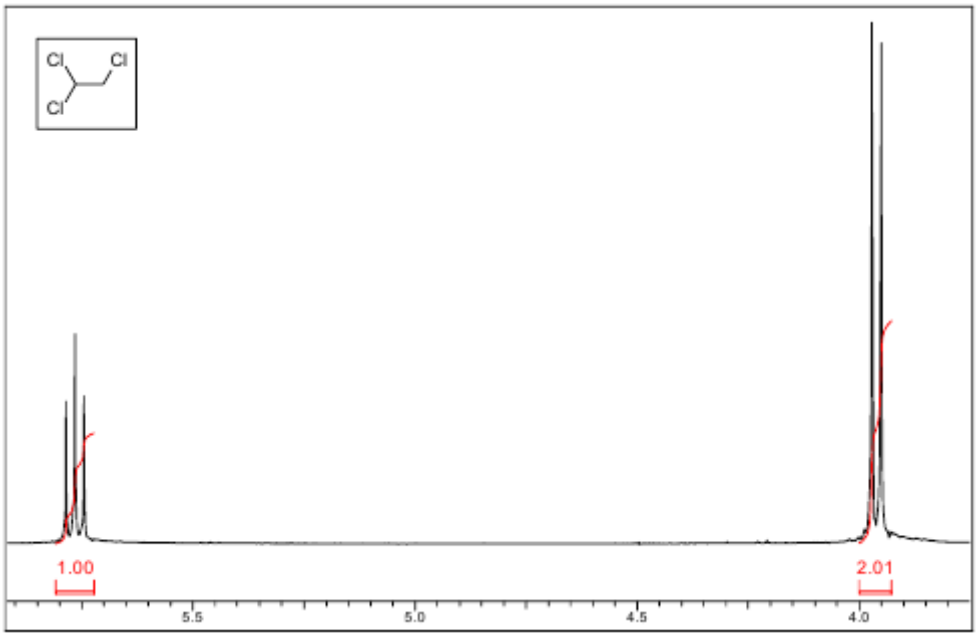


Рис. 4.28. ^{1}H ЯМР спектр 1,1,3-трихлороетану

У загальному випадку для різних спінових систем у спектроскопії ^{1}H ЯМР діє наступному простої правило (правило n+1): мультиплетність сигналу дорівнює числу еквівалентних протонів, взаємодіючих із протонами цього типу плюс одиниця. Якщо це правило виконується, то говорять про взаємодію першого порядку. Очевидно, що повний спін також може приймати n+1 значень. Нижче наведений 1Н ЯМР спектр диетилового ефіру, що іллюструє це правило (рис. 4.29).

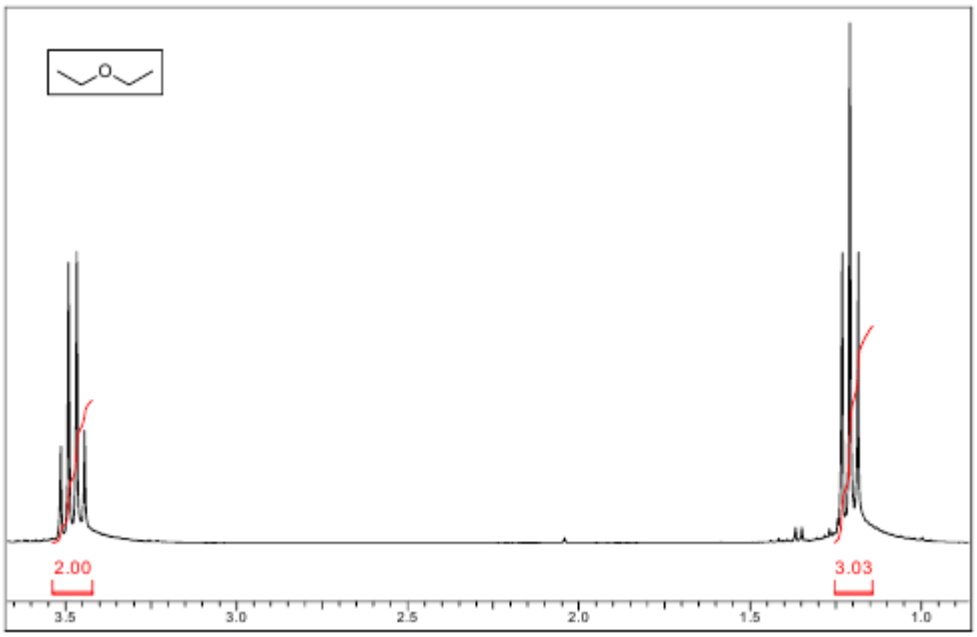


Рис. 4.29. ^{1}H ЯМР спектр диетилового ефіру

У цьому спектрі ми спостерігаємо 2 сигнали - квадруплет і триплет з інтегральними інтенсивностями 4 і 6, що відносяться до -CH_2- і -CH_3 - груп. Спінова система - A_2X_3. Число протонів -CH_3 групи + 1 = 4 - тобто сигнал -CH_2- групи являє собою квадруплет. У той же час, число протонів -CH_2- групи + 1 = 3 - і сигнал групи -CH_3 є триплетом.

З використанням уявлення про сумарний спін доцільно представити можливі поєднання спінів ядер, що утворюють систему A_2X_3, у формі таблиці 3.3. У ній кожній групі поєднань спінів окремих ядер відповідає певне значення m_r, що спрощує підрахунок можливого числа таких поєднань із однаковими m_r - а таке число, наприклад, для A_2 є не що інше як відносна інтенсивність певного сигналу в X-мультиплеті, і навпаки.

Таблиця 4.3.

-CH_2-		m_r (-CH_2-)	-CH_3			m_r (-CH_3)
+1/2 +1/2		1 (1)	+1/2 +1/2 +1/2			3/2 (1)
+1/2 -1/2	-1/2 +1/2	0 (2)	+1/2 -1/2+1/2	+1/2 +1/2 -1/2	-1/2 +1/2+1/2	1/2 (3)
-1/2 -1/2		-1 (1)	+1/2 -1/2 -1/2	-1/2 +1/2 -1/2	-1/2 -1/2 +1/2	-1/2 (3)
			-1/2 -1/2 -1/2			-3/2 (1)

Тобто протони CH_3-групи взаємодіють із протонами -CH_2-групи з утворенням триплету (інтенсивності компонент 1:2:1), і навпаки: сигнал -

CH_2-групи являє собою квадруплет (інтенсивності компонентів 1:3:3:1, за числом еквівалентних станів -CH_3 - компоненти).

Для визначення відносних інтенсивностей ліній у будь-якому мультиплеті зручно використати трикутник Паскаля:

Число сусідніх ядер	Інтегральна інтенсивність ліній	Назва і загальноприйняте позначення мультиплета
0	1	Синглет, s
1	1 1	Дублет, d
2	1 2 1	Триплет, t
3	1 3 3 1	Квадруплет (квартет), q
4	1 4 6 4 1	Квінтеплет (квінтет), p
5	1 5 10 10 5 1	Секстиплет (секстет)
6	1 6 15 20 15 6 1	Септиплет (септет),
7	1 7 21 35 35 21 7 1	Октиплет (октет)

Відносна інтенсивність ліній мультиплету поряд із числом цих ліній також досить важлива при встановленні структури сполуки: допустимо, у спектрі ви спостерігаєте сигнал з 5 розташованих поряд ліній - формально "квінтет" - однак інтенсивність цих ліній - 1:2:2:2:1 (рис. 4.30). Це дозволяє зробити висновок про те, що перед вами не "істинний" квінтет (тобто результат спін-спінової взаємодії з 2 еквівалентними групами -CH_2-, у цьому випадку співвідношення інтенсивностей становило б 1:4:6:4:1), а, наприклад, два випадково "накладених" один на одного крайніми компонентами триплету (інтенсивністю 1:2:1 кожний).

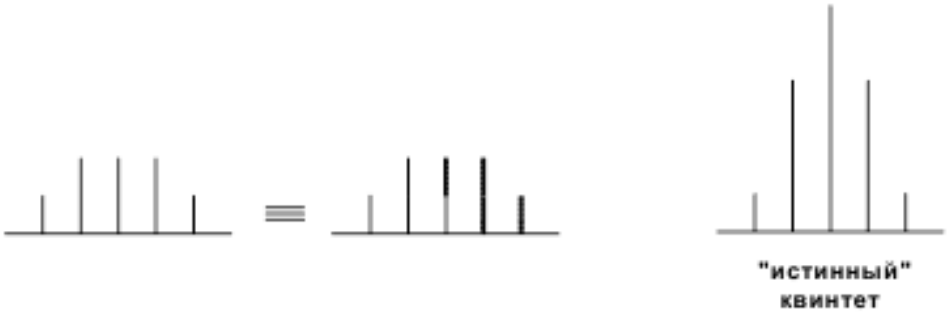


Рис. 4.30. Утворення псевдоквінтету за рахунок складання двох триплетів та вигляд «істинного» квінтету.

4.2.3. Константи спін-спінової взаємодії.

Енергія спін-спінової взаємодії між ядрами A і X пропорційна скалярному добутку їх ядерних спінових моментів m і m, і її можна записати у вигляді:

$$E = J_{AX} I_A I_X$$

де I_A і I_X - ядерні спінові вектори взаємодіючих ядер, пропорційні їхнім магнітним моментам m, а J_{AX} - константа спін-спінової взаємодії (КССВ) між A і X

У спектрах першого порядку КССВ являють собою виражені в Гц відстані між сусідніми лініями в мультиплеті. Для компонентів окремо взятої спінової системи ці величини рівні (нижче розглянутий приклад 3-хлоропропанової кислоти, рис. 4.31), сигнал -COOH протона при 11.5 м.д. не наведений, для наочності величини хімічних зсувів компонентів спінової A_2X_2-системи зазначені не в м.д., а в Гц[10]. Як Ви можете переконатися самі, у розглянутому випадку $J_{AX}= J_{XA}= 6.7$ Гц):

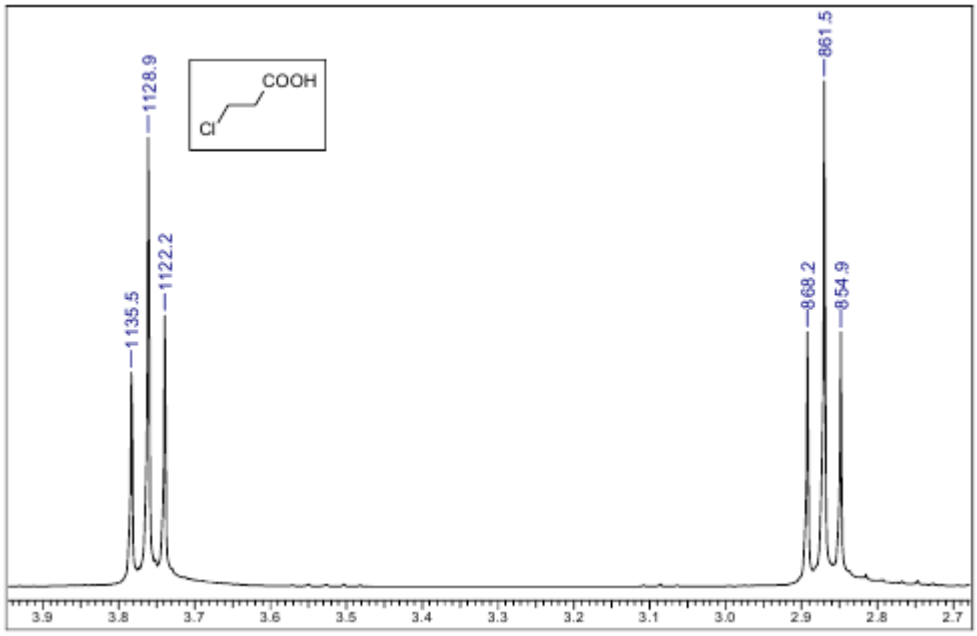


Рис. 4.31. ^{1}H ЯМР- спектр 3-хлоропропанової кислоти

Важливим наслідком цього наведеного вище виразу для енергії спін-спінової взаємодії є наступне:

На противагу хімічному зсуву (в одиницях частоти) КССВ не залежить від напруженості зовнішнього поля (робочої частоти спектрометра), і її доцільно й повсюдно прийнято вимірювати в одиницях частоти - Гц. Якби в наведеному вище прикладі для кожного компонента A_2X_2-системи ми вказали хімічний зсув в м.д., величину J_{AX} можна було б легко визначити за формулою: $J_{AX} = \Delta\delta \times 300$ ($\Delta\delta$ − різниця хімічних зсувів у м.д. між двома компонентами кожного із триплетів, 300 - робоча частота ЯМР-спектрометра, на якому реєстрували цей спектр, 300 МГц). Саме час знову відзначити, що наведені вище приклади є спектрами *першого порядку*. Іншими словами:

Спектр першого порядку ми спостерігаємо, якщо велике співвідношення різниці хімічних зсувів взаємодіючих ядер і константи спін-спінової взаємодії $\Delta\nu/J$ (10 або більше).

[10] Для переведення значення хімічного зсуву вираженного δ достатньо помножити його частоту на величину робочої частоти ЯМР-спектрометра.

КССВ від напруженості поля - тобто від робочої частоти спектрометра - не залежить. У той же час Δν прямо їм пропорційна - таким чином, одним зі шляхів спрощення спектральної картини для зведення її до спектра першого порядку є збільшення напруженості магнітного поля спектрометра, тобто його робочої частоти.

Нижче це проілюстровано на прикладі найпростішої спінової системи, що складає із двох нееквівалентних ядер із близькими хімічними зсувами (рис. 4.32). Нижче наведені розрахункові спектри $Cl_2CHCHBr_2$ для реєстрації на ЯМР-спектрометрах з робочими частотами 100, 400 і 1000 Мгц. Видно, що типова для класичної АХ-системи картина спостерігається тільки для гігагерцового приладу (а такі прилади - велика рідкість) - але навіть у цьому випадку помітно проявляється ефект відхилення від ідеального відношення інтенсивностей ліній компонентів кожного з дублетів (проявляється так званий "ефект даху"). У загальному випадку інтенсивність крайніх ліній зменшується, центральних - зростає, і цей ефект проявляється тим сильніше, чим нижче робоча частота приладу (чим менше співвідношення Δν/J).

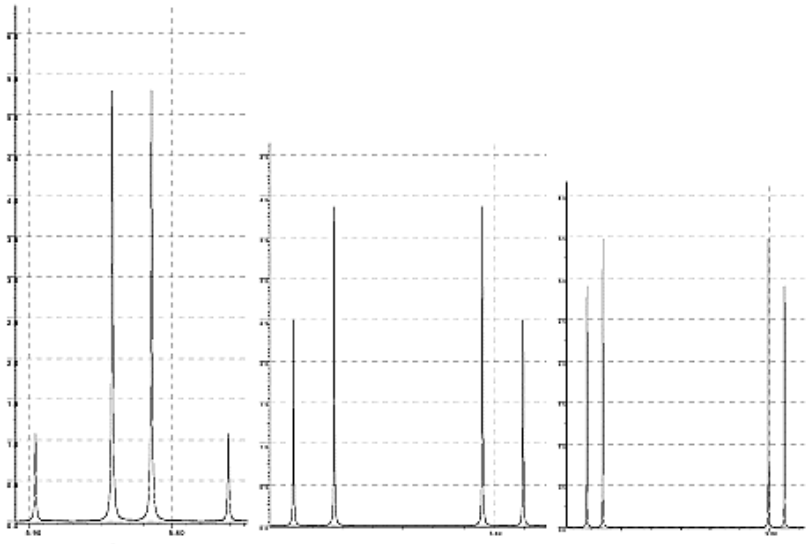


Рис. 4.32. Вид спектрів ^{1}H ЯМР $Cl_2CHCHBr_2$ при реєстрації на приладах з робочими частотами 100, 400 і 1000 Мгц.

Чим складнішою є молекула органічної сполуки, тим більше сигналів у її ^{1}H ЯМР спектрі (це особливо відноситься до біомолекул), при цьому неминуча поява сигналів із близькими хімічними зсувами. Збільшення робочої частоти спектрометра зовні "розсовує" мультиплети взаємодіючих протонів: хімічні зсув ядер залишаються незмінними, у той же час видима ширина кожного мультиплету (у м.д.) зменшується, у результаті виходить більш проста спектральна картина. Якщо 15-20 років тому спектрометри з робочою частотою 400 Мгц були мало поширені, зараз для аналізу складних об'єктів використаються прилади з робочою частотою 800 Мгц - 1 Ггц. Їхня мала поширеність обумовлена високою вартістю - робочій частоті 1 Ггц (для ядер протонів) відповідає магнітне поле напруженістю порядку 20 Тл, для створення якого необхідно використати надпровідні магніти досить складної

конструкції й розмірів - із двоповерховий будинок. Для реєстрації ЯМР-спектрів нескладних органічних сполук використовують прилади з робочими частотами 200-400 Мгц. Однак і в цих приладах необхідні надпровідні магніти.

Отже, ми познайомилися із двома величинами, що характеризують сигнали протонів у молекулі органічних сполук - хімічним зсувом δ і константою спін-спінової взаємодії J.

Нарешті час увести досить важливе в спектроскопії ЯМР поняття про *магнітну еквівалентність ядер* (протонів).

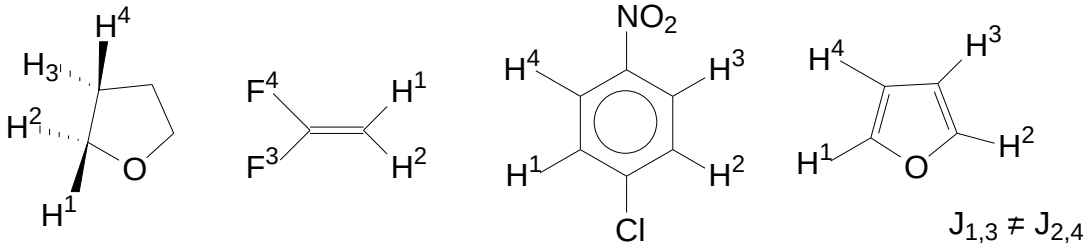
Магнітно еквівалентними називаються такі ядра, які є хімічно еквівалентними, мають ту саму резонансну частоту й загальні для кожного з них значення КССВ із ядрами будь-якої сусідньої групи.

Спін-спінова взаємодія між магнітно еквівалентними ядрами в спектрі не проявляється!!!

Протони хімічно еквівалентні, якщо однаково їхнє хімічне оточення й, як наслідок, реакційна здатність.

Важливо розрізняти поняття про хімічну й магнітну еквівалентність - хімічно еквівалентні протони не обов'язково є магнітно еквівалентними!

Розглянемо молекулу тетрагідрофурану. Протони H^1 і H^2 є, безумовно, хімічно еквівалентними. Однак магнітно еквівалентними вони не є, тому що, наприклад, $J_{1,3} \neq J_{1,4}$ (або $J_{цис} \neq J_{транс}$). Інші приклади:

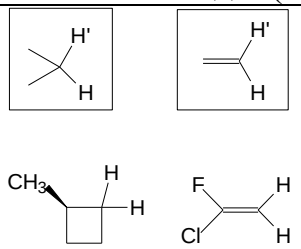
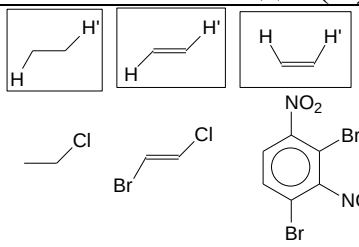
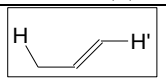
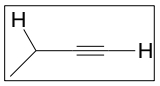
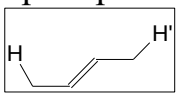


Спектри органічних сполук представлений у вигляді сукупності синглетів украй рідкісний випадок. Найчастіше спектри мають мультиплетні сигнали, і при їхньому аналізі крім величин хімічних зсувів велике значення мають типи й величини констант спін-спінової взаємодії (КССВ) *J*.

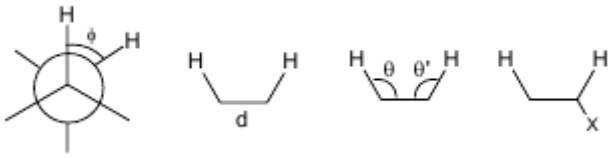
Величина констант спін-спінової взаємодії багато в чому визначає форму сигналів у спектрах ЯМР і залежить від багатьох факторів: величин кутів між хімічними зв'язками, природою цих зв'язків (наявністю делокалізованих π-систем, наприклад, ароматичних), і ін. Класифікація КССВ досить проста: КССВ розрізняють за числом хімічних зв'язків між взаємодіючими ядрами, таким чином (таб. 4.4):

Таблиця 4.4

Класифікація КССВ

Гемінальна спін-спінова взаємодія (^{2}J)	Віцинальна спін-спінова взаємодія (^{3}J)	Дальні спін-спінові взаємодія (^{4}J, ^{5}J)
		 алільна  пропаргільна  гомоалільна

У спектрах аліфатичних сполук, як правило, проявляються тільки ^{2}J і ^{3}J. ^{2}J може приймати різні значення, що залежать від різноманітних структурних і електронних факторів. Ця залежність досить складна, однак при аналізі спектрів однотипних сполук (наприклад, стероїдів) ^{2}J має велике значення. Залежність ^{3}J від ряду структурних факторів, таких як:



- двогранного кута ϕ між розглянутими С-Н зв'язками
- довжиною С-С зв'язку d
- валентними кутами θ і θ'
- електронегативністю замісника у фрагменті Н-С-С-Н.

Так:

Залежність КССВ від двогранного кута ϕ описується кривою Карплуса-Конроя (нижче наведені властиво крива й заштриховані області реально спостережуваних значень КССВ) (рис. 4.33).

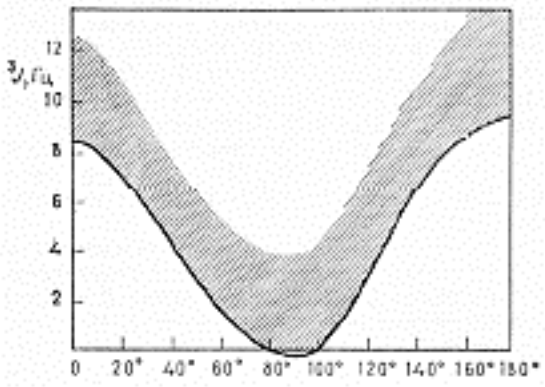
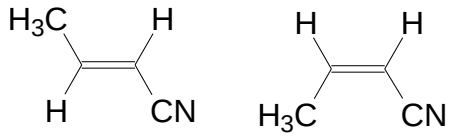


Рис. 4.33. Крива Карплуса-Конроя

Мабуть, найбільш характерним прикладом, що ілюструє цю залежність є те, що в ізомерних заміщених алкенах $J_{транс} > J_{цис}$:



16,0 Гц 11.0 Гц

Вплив інших структурних факторів:

- Збільшення d приводить до зменшення ^3J.
- Збільшення θ приводить до зменшення ^3J.
- Ріст електронегативності X також приводить до зменшення ^3J

4.2.4. Класифікація й приклади двокомпонентних спінових систем.

Розглянемо класифікацію спінових систем з погляду співвідношення різниці хімічних зсувів і величин КССВ. Для двокомпонентної системи позначення AX використається, якщо має місце співвідношення Δν/J більше 10 (до нього наближається правий спектр із наведених на малюнку, що ілюструє залежність виду спектра двокомпонентної системи від робочої частоти спектрометра). Якщо різниця в хім. зсувах поряд з робочою частотою спектрометра мала, або при дуже малій різниці хім. зсувів (порядку 0.1 м.д.) говорять про спінову систему AB (лівий спектр, що, строго говорячи, уже не є спектром першого порядку. Як ми бачимо, при низьких величинах Δν/J для спінової системи AB загальна картина спектра принципово міняється в порівнянні з AX (як показане на рисунку) - але, принаймні, незмінним залишається число сигналів. У випадку більше складних двокомпонентних систем при переході $AX_2 \rightarrow AB_2$, $A_2X_2 \rightarrow A_2B_2$ міняється не тільки форма сигналів, але й сумарне число спектральних ліній. Якщо ядра, що утворюють спінову систему хімічно еквівалентні, але магнітно нееквівалентні, використають позначення "зі штрихом" (AA'BB' і т.д.). Раніше нами були розглянуті приклади AX_2 ($CHCl_2CH_2Cl$), A_2X_2 (3-хлорпропановая кислота) і A_2X_3 (диетиловий ефір) - спінових систем. Нижче наведені приклади деяких інших двухкомпонентных (2 нееквівалентні ядра) спінових систем.

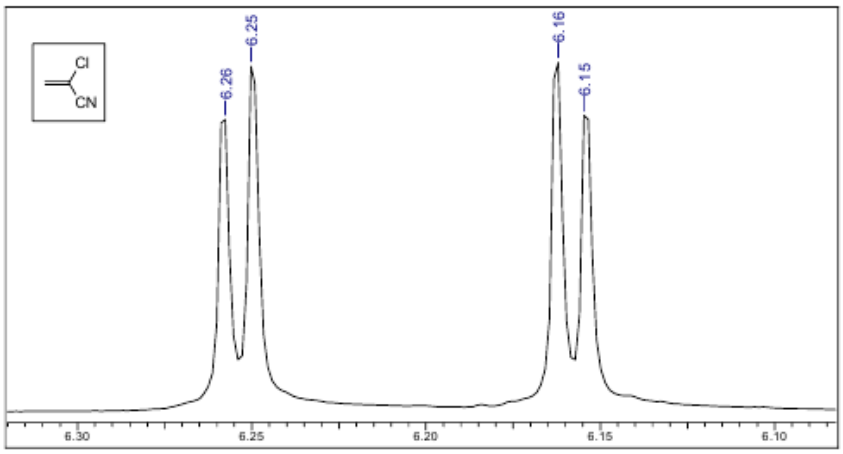


Рис. 4.34. ^{1}H ЯМР- спектр

Приклад гемінальної АВ-спінової системи. У наведеному спектрі величина КССВ невелика (близько 3 Гц), і віднесення спінової системи саме до Тип-АВ-типу визначається малою різницею хім. зсувів (0.1 м.д.).

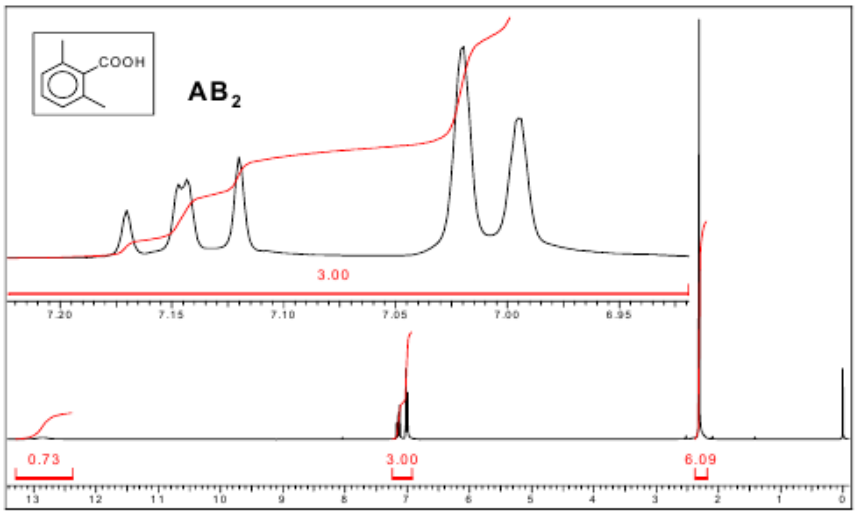


Рис. 4.35. ^{1}H ЯМР спектр 2.6-диметилбензойної кислоти. Через близькість хім.зсувів симетрія мультиплетів порушена, сигнали "скошені" друг до іншого.

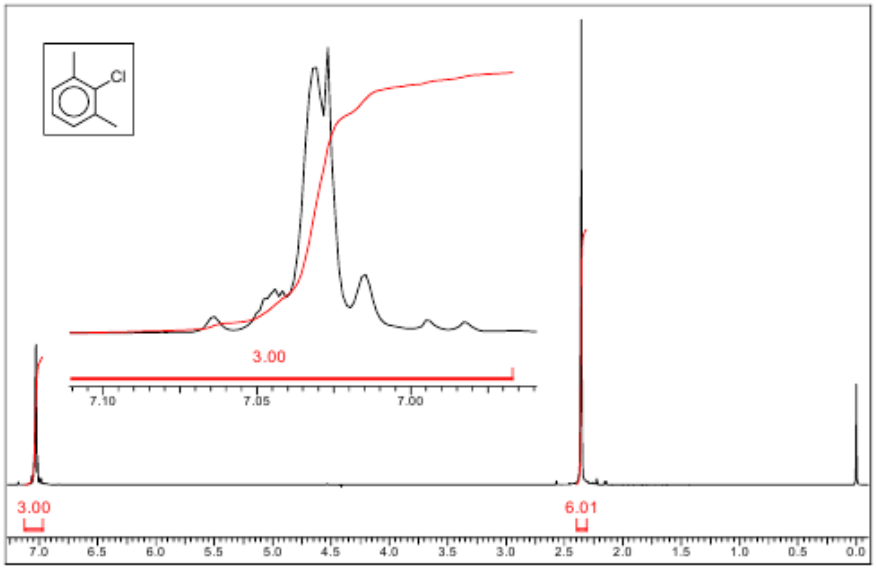


Рис. 4.36. Приклад спінової системи AB_2, що містить хімічно нееквівалентні ароматичні протони, але є практично виродженою через збіг хім. зсувів.

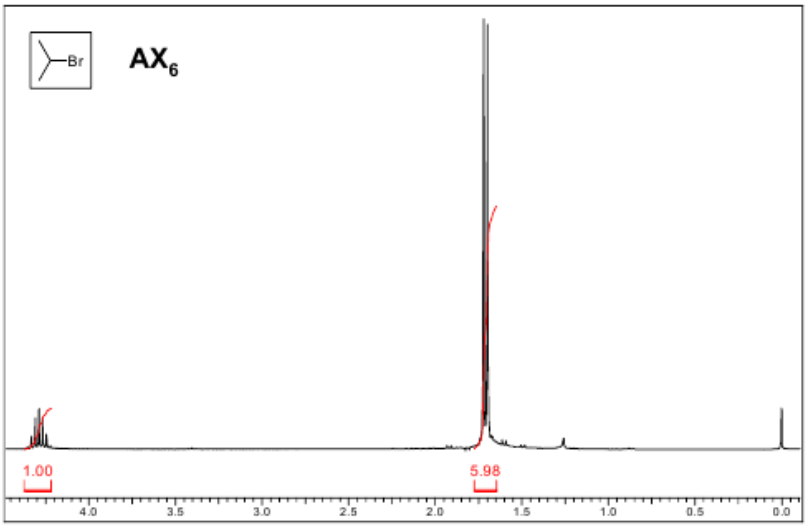


Рис. 4.36. Приклад спінової системи AX_6. Сигнал -CH< складається з 7 спектральних ліній

4.2.5. Гемінальна спінова система поруч із асиметричним центром. Діастереотопія.

Цікавим випадком двухкомпонентной спінової системи є гемінальна AB або AX система $-CH_2-$групи поруч із хіральним центром. Нижче наведений спектр $HOOC-C(OH)(CH_3)CH_2COOH$ (рис. 4.37)

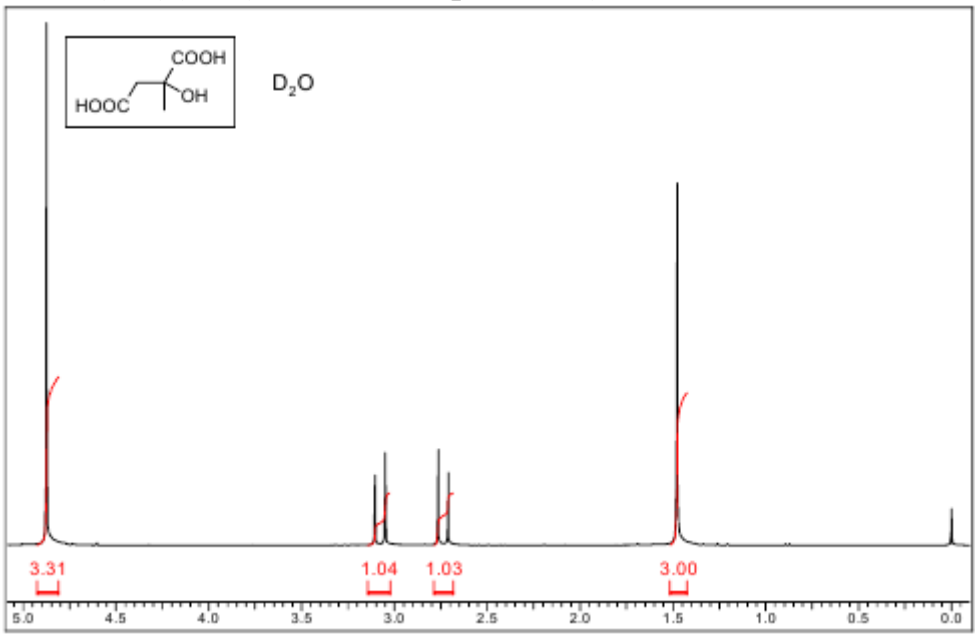
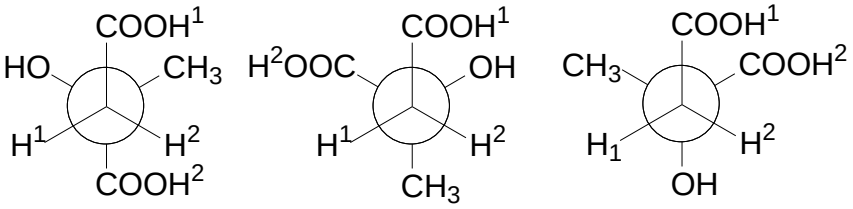


Рис. 4.37. ^1H ЯМР спектр $HOOC-C(OH)(CH_3)CH_2COOH$

Видно, що сигнали $-CH_2-$групи в цій сполуці являють собою AB-систему, тобто протони метиленової групи є нееквівалентними. Для пояснення цього

факту розглянемо проекції Ньюмена загальмованих конформацій одного з енантіомерів:



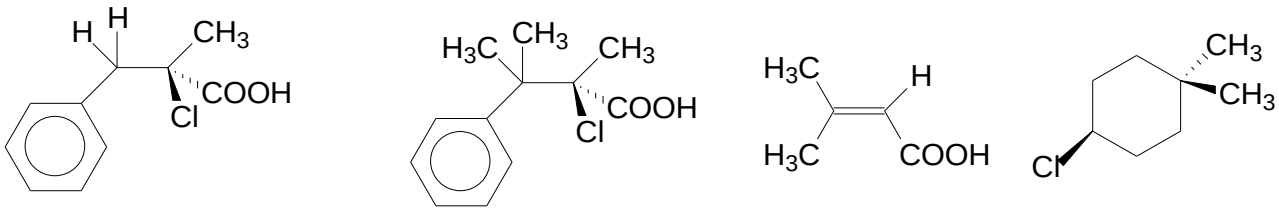
1 2 3

У якості "реперної" групи виберемо, наприклад, -$COOH^2$ і далі проаналізуємо хімічне оточення протонів H^1 і H^2 - замісники при сусідньому з -CH_2- асиметричному атомі. У проекції 1 між H^1 і $COOH^1$ розташована група -OH. Тоді "близьким" до H^1 β-замісником є $COOH^2$. Група -OH розташована між H^2 і $COOH^1$ у проекції 2 - але в цьому випадку "близьким" до H^2 β-замісником є CH_3. Звідси ясно, що H^1 і H^2 є хімічно й, отже, магнітно нееквівалентними. Такі протони -CH_2-групи поруч із хіральним центром є діастереотопними.

У загальному випадку (з позицій стереохімії) дається наступне визначення:

Діастереотопними називають групи, які не можна взаємозамінити у результаті будь-яких операції симетрії.

Нижче наведені приклади молекул, що містять діастереотопні (з погляду стереохімії) атоми або групи (виділені жирним шрифтом)



У практиці спектроскопії ЯМР традиційно діастереотопними називають атоми або групи, розташовані поруч із центром хіральності. У молекулі сполуки, ^1H ЯМР спектр якої наведений нижче, діастереотопними є й протони метиленової групи, і метили ізопропільної групи:

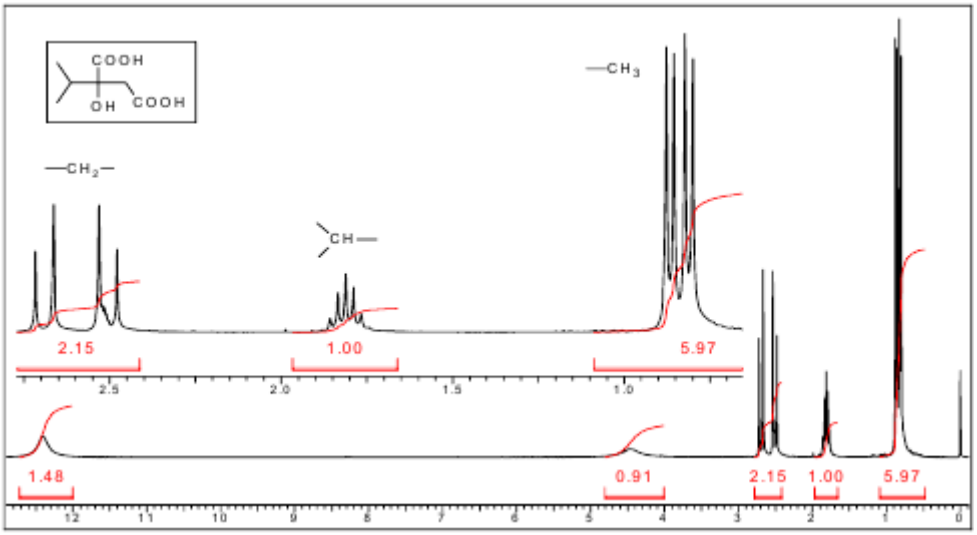


Рис. 4.38. ^{1}H ЯМР

4.2.6. Трикомпонентні системи.

Крім двокомпонентних спінових систем аналізу цілком піддаються й трикомпонентні системи – які містять 3 хімічно нееквівалентних протони. Найпростіший випадок такої системи - AMX (три нееквівалентних ядра, різниця хімічних зсувів між якими - іншими словами, співвідношення $\Delta\nu/J$ - досить велике). При зближенні мультиплетів, що відповідають сигналам різних протонів, ця система переходить, мабуть, у систему ABX або ABC

Класичний приклад – стирен (рис. 4.39):

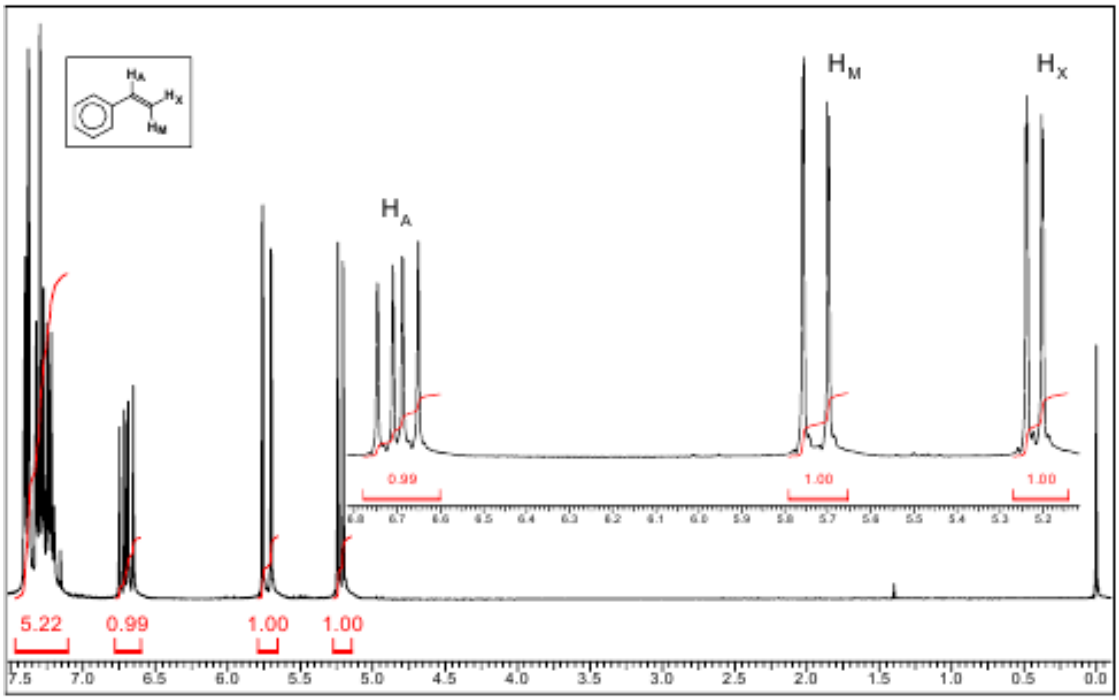
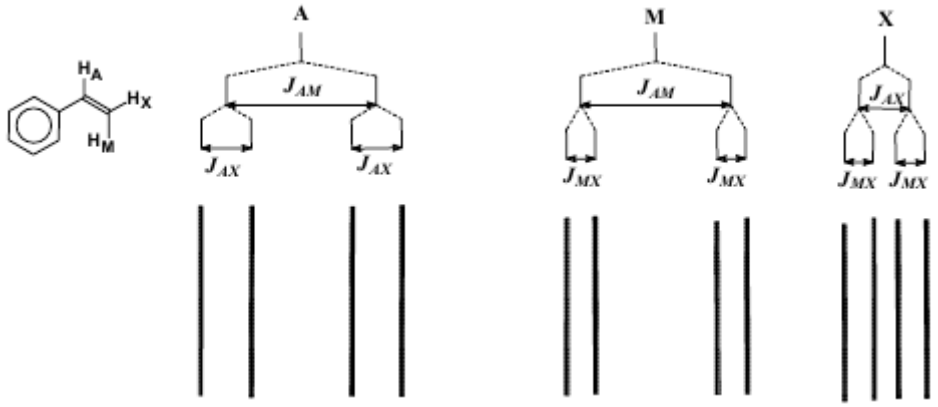


Рис. 4.39. ^{1}H ЯМР спектр стирену

Схематичне зображення виникнень спектральних ліній системи AMX (на прикладі вінільної групи стирену). Відзначимо, що величина ^{2}J MX для

=CH_2 - групи стиролу досить мала й становить 1.1 Гц (на відміну від ^{3}J AX = 11.3 Гц і ^{3}J AM = 18.0 Гц).



Протони, що утворюють спінову систему AMX, можуть бути зв'язані не із двома, а із трьома різними атомами С. Якщо у випадку стирену маленьку величину мала КССВ ^{2}J, те в цьому випадку, як правило, мале значення ^{4}J, і спектр приймає вид дублет / дублет / дублет дублетів (або триплет), причому дублети є сигналами "крайніх" протонів спінової системи. Нижче наведений ряд інших прикладів.

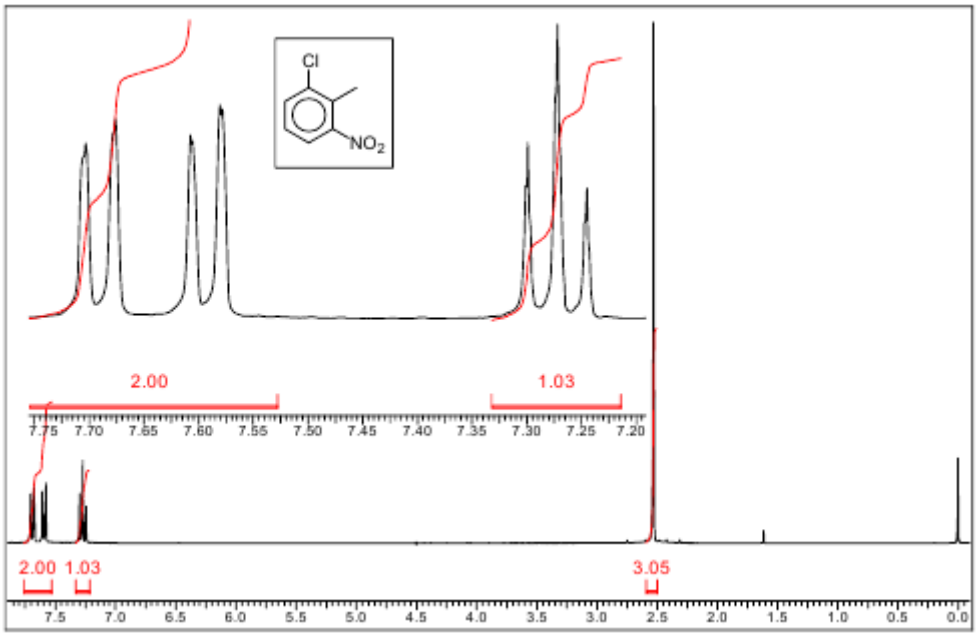


Рис. 4.40. ^{1}H ЯМР спектр 2-нітро-6-хлоротолуену

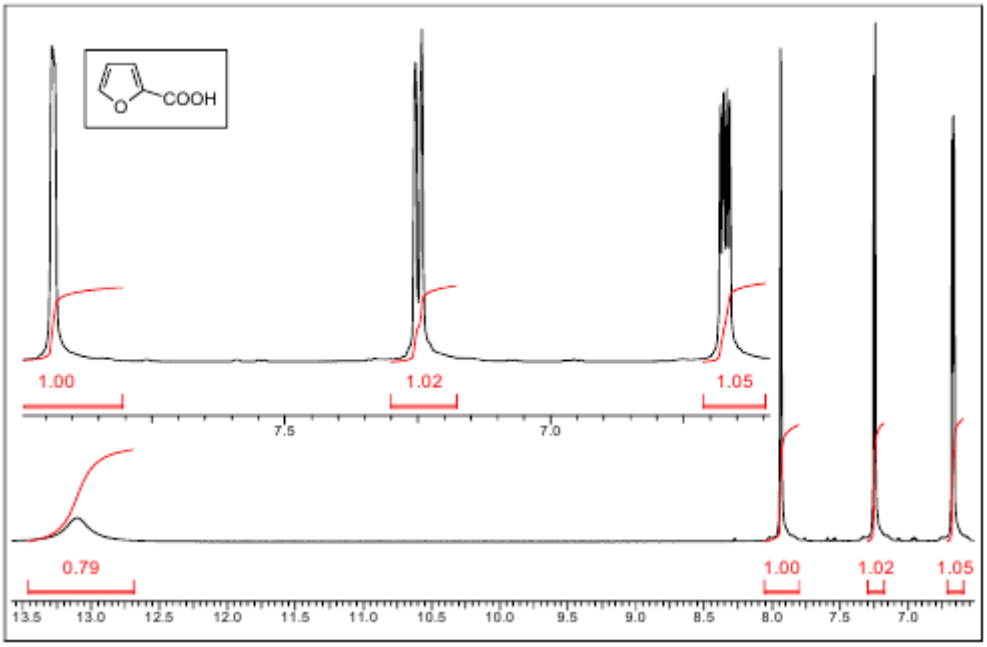
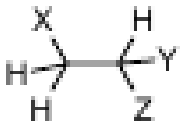


Рис. 4.41. ^{1}H ЯМР спектр

Ще однією дуже важливою групою сполук, протони яких формують спінову систему AMX (або ABX), є в-ва загальної формули XCH_2CHYZ:



де X, Y і Z - деякі заступники, причому Y і Z обов'язково різні (якби вони були однаковими, виходила б звичайна AX_2 або A_2X-система). У цих сполуках протони $-CH_2-$групи є нееквівалентними. Це - окремий випадок уже розглянутого вище для явища діастереотопії протонів метиленової групи, що сусідить із центром хіральності.

Нижче наведений ^{1}H ЯМР спектр 2,3-дибромпропанової кислоти $BrCH_2CHBrCOOH$ (рис. 4.42.).

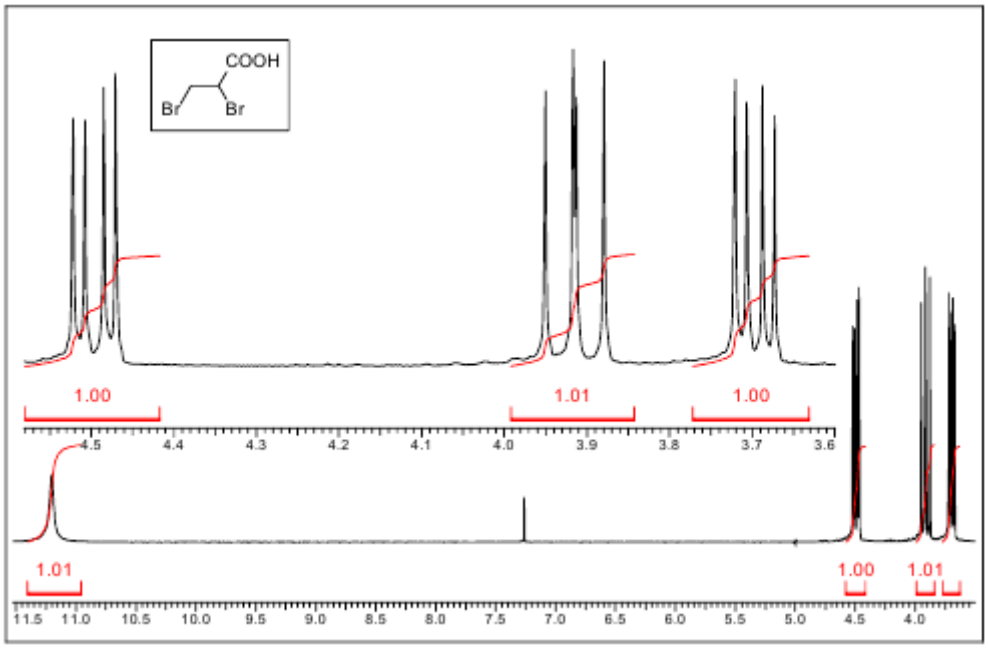


Рис. 4.42. ^{1}H ЯМР спектр 2,3-дибромопропанової кислоти

4.2.7. Спінові системи, що містять хімічно еквівалентні, але магнітно нееквівалентні протони.

Нагадаємо, що позначення спінових систем "зі штрихом" використається в тих випадках, коли спінова система включає хімічно еквівалентні ядра, які не є магнітно еквівалентними. Як приклади подібних систем вище були наведені тетрагідрофуран і дизаміщений бензен. Розглянемо їх ^{1}H ЯМР спектри.

У молекулі тетрагідрофурана протони H^1-H^4 утворять спінову AA'XX'-систему. Пари H^1-H^2 і H^3-H^4 хімічно еквівалентні, однак, наприклад, J1,3 ? J1,4, тобто магнітно еквівалентними ці пари не є. У результаті замість очікуваної для A_2X_2 - системи картини (два триплети) ми спостерігаємо мультиплети, які не можуть бути інтерпретовані в наближенні спектрів першого порядку.

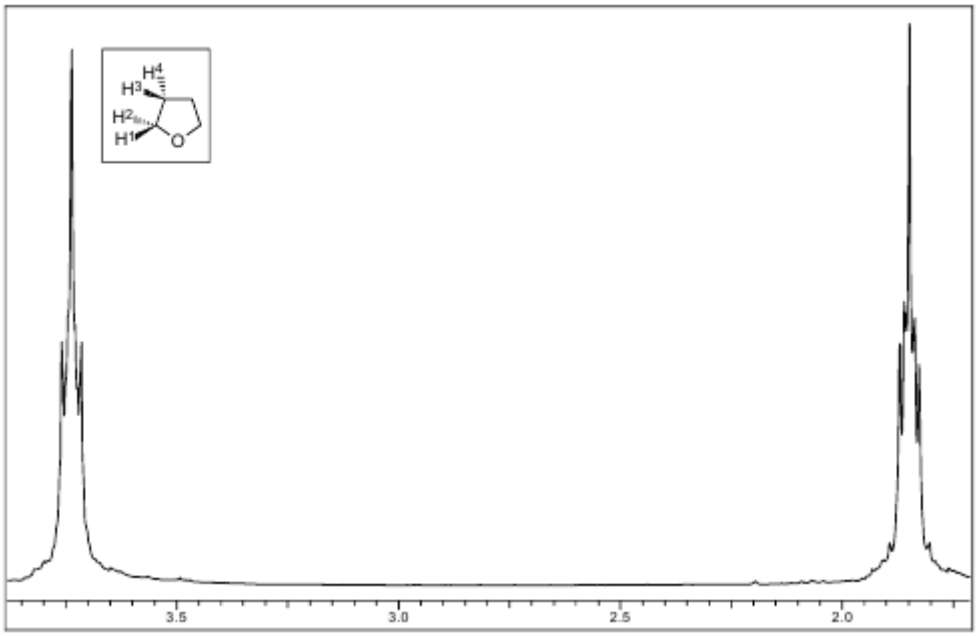


Рис. 4.43. ^{1}H ЯМР спектр тетрагідрофурану

Аналогічно, у *пара*-нітрохлорбензені замість очікуваного для АМ - системи дублета спостерігається наступне (спінова система AA'MM'):

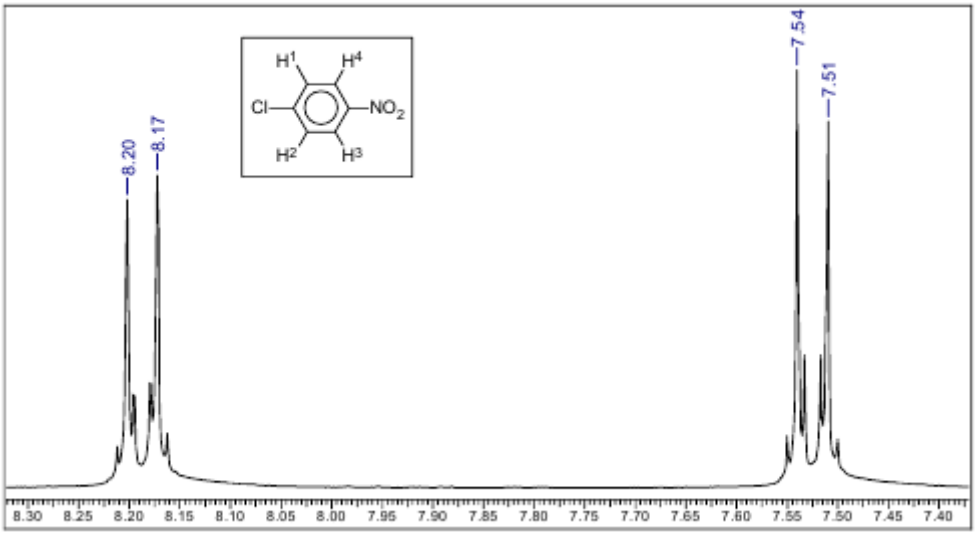


Рис. 4.44. ^{1}H ЯМР спектр *пара*-нітрохлорбензену

На розгляді спінових систем AMX і AA'MM' має сенс завершити даний розділ, тому що:

• більше складні багатокомпонентні спінові системи є занадто складними для аналізу (уже системи AA'MM' не можна інтерпретувати в наближенні спектрів I порядку) - і їхній аналіз вимагає застосування математичного апарата квантової механіки.

• спін-спінова взаємодія рідко передається по довгих ланцюжках хімічних зв'язків, завдяки чому спектри досить складних молекул іноді можна представити як накладення спектрів щодо простих частин, що утворять легко розпізнавані спінові системи.

Завдання для самостійної роботи.

1. Спектри ПМР метилбензена, 1,4-диметилбензена та 1,3,5-триметилбензена містять по два синглети при δ ≈ 2,0 і ≈7,2 м. д. Якій речовині відповідає кожен спектр (А—В), якщо відношення інтенсивностей вказаних сигналів складає 3:5 (А), 3:2 (Б) і 3:1 (В)?

2. Спектри ПМР двох органічних речовин із загальною формулу $C_3H_6O_3$, є одиночними синглетами при δ 3,6 (речовина А) і 5,0 м. д. (речовина Б). Назвіть сполуки А і Б.

3. Після обробки броммалонового ефіру розчином соди в спектрі ПМР залишаються два сигнали: триплет при δ 1,1 м.д. і квадруплет при δ 4,0 м. д. Сполука не містить натрію. На яку речовину перетворився броммалоновий ефір?

4. Рідина C_6H_6S нерозчинна в воді та розбавлених кислотах, розчинна в розчинах лугів; на повітрі повільно окиснюється (спектр ПМР продукту окисненяя: δ 7,2—7,7 м. д., мультиплет). В спектре ПМР вихідної речовини присутні наступні сигнали: δ 3,4 м. д. (синглет, 1Н) і 7,1 м. д. (уширений синглет, 5Н). Яка будова речовини C_6H_6S.

5. Якій із двох структур - $CH_3C_5H_4OCH_2CH_3$ чи $C_6H_5CH_2OCH_2CH_3$ - відповідає спектр ПМР, що містить триплет, квадруплет і два синглети при δ 1,0; 3,7; 4,6 і 7,3 м. д. відповідно.

6. Встановіть будову сполуки C_3H_8S за даними спектру ПМР (δ, м. д.): 1,2 (триплет), 2,05 (синглет); 3,35 (квадруплет); відношення інтегральних інтенсивностей сигналів 3:3:2 відповідно.

7. Напишіть структури сполук, які відповідають наступним параметрам спектрів ПМР (δ, м. д.):

1) C_4H_9Br - 1,05 (дублет, 6Н); 1,95 (мультиплет, 1Н); 3,35 (дублет, 2Н);

2) $C_3H_3Cl_5$ - 5,4 (триплет, 1Н); 3,9 (дублет, 2Н);

3) C_2H_6O - 1,2 (триплет, 3Н); 3,6 (квадруплет, 2Н); 4,0 (синглет, 1Н);

4) $C_{10}H_{14}$ - 1,30 (синглет, 9Н); 7,28 (синглет, 5Н);

5) $C10H_{14}$ - 0,88 (дублет, 6Н); 1,86 (мультиплет, 1Н); 2,45 (дублет, 2Н); 7,12 (синглет, 5Н);

6) $C_2H_4O_2$ - 1,3 (синглет, 3Н); 11,5 (синглет, 1Н);

7) C_3H_8O - 1,13 (дублет, 6Н); 3,2 (септет, 1Н); 3,9 (синглет, 1Н);

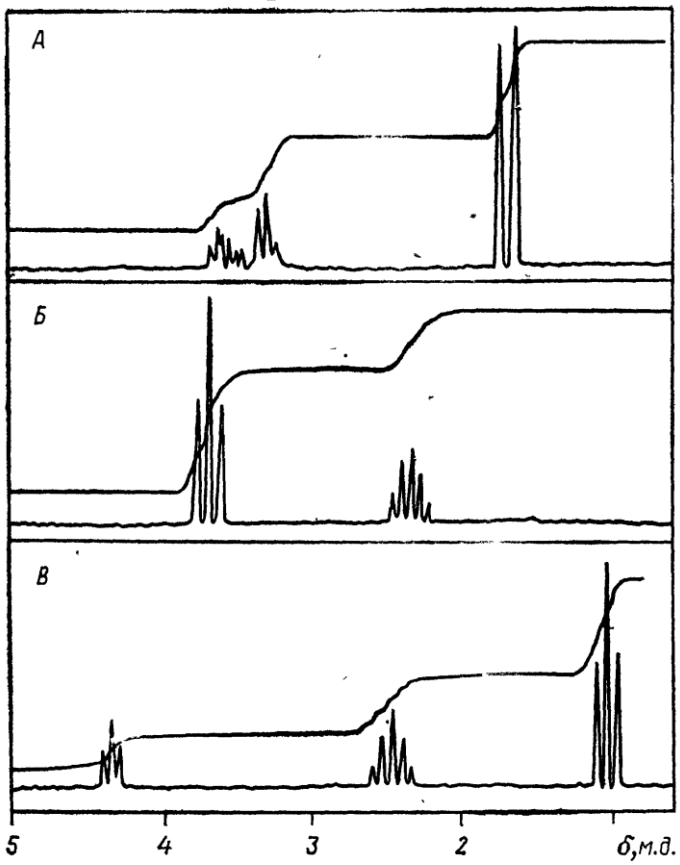
8) $C_4H_8O_2$ - 1,21 (триплет, 3Н); 1,93 (синглет, 3Н), 4,0 (квадруплет, 2Н).

8. Ізобутилен обробили бромоводнем. Дані спектру ПМР продукту реакції (δ, м. д.): 1,0 (дублет); 2,1 (мультиплет); 3,2 (дублет); відношення інтенсивностей сигналів 6:1:2. Встановіть, приєднання відбулося за правилом Марковнікова чи ні.

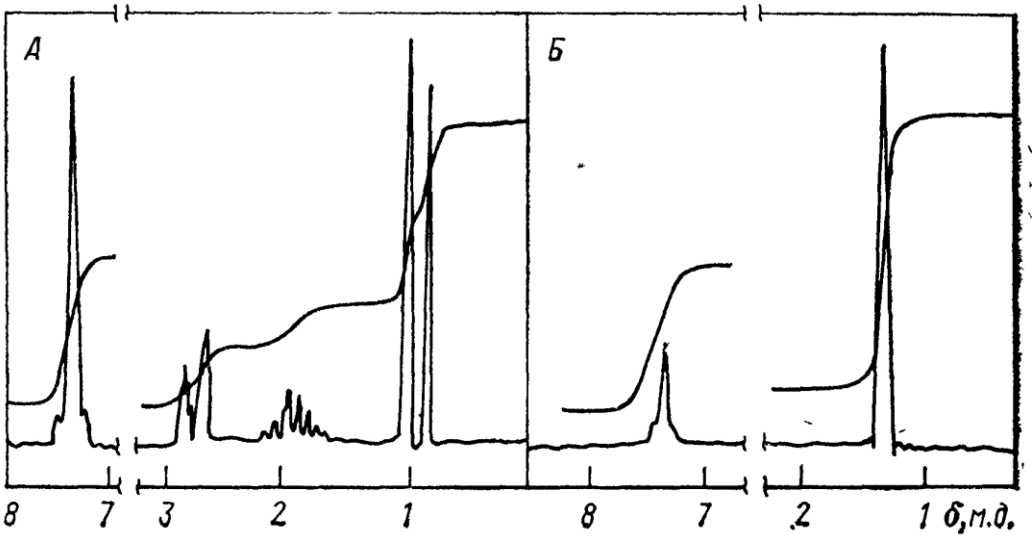
9. При гідратації ненасиченого вуглеводню C_4H_8 одержали спирт, що містить у спектрі ПМР два синглети при δ 1,1 і 4,1 м. д. з відношенням інтенсивностей 9: 1. Напишить рівняння реакції.

10. Який вигляд мають спектри ПМР і інтегральні криві для нижченаведених сполук (укажите положение линий в δ): 1) CH_3CH_2I; 2) $(CH_3)_2CHBr$; 3) $(CH_3)_3CCl$; 4) CH_3OCH_3; 5) $CH_3CH_2C{\equiv}CH$; 6) $HCOOCH_2CH_3$; 7) метилбензен; 8) 1,4-диметилбензен; 9) 1,2,4,5-тетраметилбензен; 10) гексаметилбензен; 11) 4-метоксибензальдегід; 12) 2,4,6-триметилбензойна кислота.

11. Встановіть структуру трьох ізомерних сполук А — В загальної формули $C_3H_6Cl_2$ за даними їх спектрів ПМР.

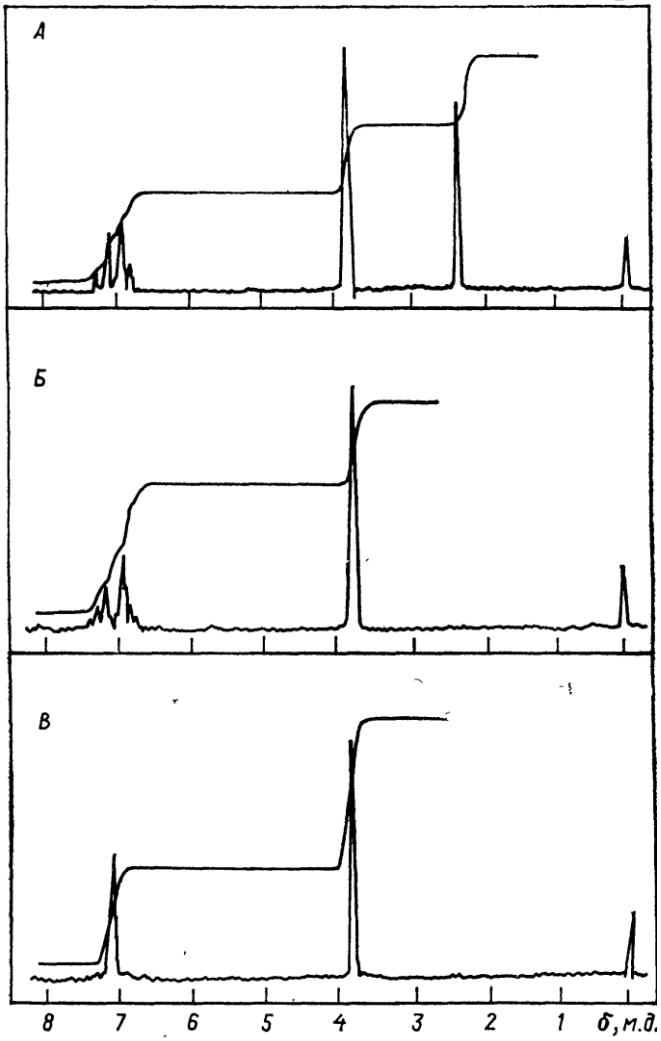


12. Два ізомерних вуглеводні А і Б з брутто-формулою $C_{10}H_{14}$ при окисненні калій перманганатом утворюють одну й ту ж кислоту. Використовуючі дані спектрів ПМР встановіть структури сполук А та Б.



13. В спектрі ПМР сполуки $C_2H_3Br_3$ присутні наступні сигнали: δ 4,3 (дублет) і 5,9 м. д. (триплет). Встановіть будову речовини.

14. Нижче наведені спектри ПМР метоксибензену $CH_3O\text{-}C_6H_5$, 1-метокси-4-метилбензену $CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3$ і 1,4-диметоксибензену $CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3$ (А—В). Якій сполуці відповідає кожен із спектрів?



15. Вуглеводень $C_{10}H_{14}$ при окисненні калій перманганатом утворює терефталеву кислоту. Дані спектру ПМР цього вуглеводню (δ, м. д.): 1,2

(дублет); 2,3 (синглет); 2,8 (септет); 7,2 (синглет); відношення інтегральних інтенсивностей 6:3:1:4. Встановіть його будову.

16. Два ізомерних метилциклогексеноли мають наступні спектри ПМР (δ м.д.).

Речовина А - 0,7 (дублет, 3Н, CH_3); 1,1 (квадруплет, 1Н, C^5H); 1,3-2,1 (мультиплет, 4Н, $C^{4,6}H$); 4,1 - 4,5 (мультиплет, 2Н, C^1H, ОН); 5,58 (дублет, 2Н, = СН).

Речовина Б - 1,3-2,0 (мультиплет, 6Н, $C^{4,6}H$); 1,77 (синглет, 3Н, CH_3); 2,9 (синглет, 1Н, ОН); 3,55 (уширений синглет, 1Н, C^1H); 5,49 (синглет, 1Н, = C^2H). Напишіть структурні формули речовин А і Б.

Навчальне видання

В. О. Павленко, В.С. Толмачова

ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ СПОЛУК

Навчальний посібник

для здобувачів першого (бакалаврського) і другого (магістерського) рівнів вищої освіти за спеціальністю А4. 06 Середня освіта (Хімія)

Освітньо-професійна програма Середня освіта (Хімія)

Електронне видання

Підписано до друку 29.06.2026 р. Формат 60х84
Гарнітура Times.
Облік.видав.арк. 11,42
Зам. № 054
Віддруковано з оригіналів.

Видавництво Українського державного університету
імені Михайла Драгоманова.
01601, м. Київ-30, вул. Пирогова, 9
Свідоцтво про реєстрацію ДК 7896 від 25.07.2023.
(044) 239-30-26.

9 789669 313683