

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВАСИЛЯ СТУСА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ, БІОЛОГІЇ І БІОТЕХНОЛОГІЙ
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ, ОРГАНІЧНОЇ ТА АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
З ФІЗИЧНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН**

Навчально-методичний посібник
(для студентів спеціальності «Хімія»)

Вінниця
2023

УДК 544(076)

Л 12

*Рекомендовано до друку Вченою радою факультету хімії, біології і біотехнологій
Донецького національного університету імені Василя Стуса
(протокол № 11 від 23.06. 2023 р.)*

Укладачі:

К. С. Ютілова, канд. хім. наук, доцент;

О. М. Швед, д-р хім. наук, професор;

Г. М. Розанцев, д-р хім. наук, професор;

Л. С. Лісова, старший лаборант;

Н. С. Марценюк, старший лаборант.

Рецензенти:

С. А. Неділько, д-р хім. наук, професор кафедри неорганічної хімії КНУ імені Тараса Шевченка;

І. В. Шпанько, д-р хім. наук, проф., професор кафедри біофізичної хімії, фізики і педагогіки Донецького національного університету імені Василя Стуса.

Л 12 Лабораторний практикум з фізичних методів дослідження речовин: навч.-метод. посібник / уклад. К. С. Ютілова, О. М. Швед, Г. М. Розанцев, Л. С. Лісова, Н. С. Марценюк. Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2023. 132 с.

ISBN 978-617-8406-25-7

Навчально-методичний посібник включає комплект лабораторних робіт з фізичних методів дослідження речовин. Кожна робота містить теоретичну частину, експериментальні та розрахункові завдання, а також контрольні питання для самостійної підготовки до захисту лабораторних робіт. Лабораторні роботи спрямовані на розвиток умінь і навичок, пов'язаних із застосуванням фізичних методів дослідження у сучасній хімічній лабораторії. Запропоновано завдання підвищеної складності для поглибленого вивчення розглянутих методів дослідження речовин.

Навчально-методичний посібник призначено для студентів СО «Бакалавр» і «Магістр» хімічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Посібник може бути корисним для аспірантів, викладачів та науковців.

УДК 544(076)

ISBN 978-617-8406-25-7

© Ютілова К. С., 2023

© Швед О. М., 2023

© Розанцев Г. М., 2023

© Лісова Л. С., 2023

© Марценюк Н. С., 2023

© ДонНУ імені Василя Стуса, 2023

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
ПРОГРАМА КУРСУ	6
ПІДГОТОВКА ДО ВИКОНАННЯ, ОФОРМЛЕННЯ І ЗАХИСТ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ	8
ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ	9
1. Загальні правила поведінки у хімічній лабораторії	9
2. Робота зі скляним посудом.....	9
3. Безпека під час роботи з органічними розчинниками	10
4. Безпека використання електрообладнання	11
5. Пожежна безпека	11
6. Долікарська допомога	11
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1	
Встановлення структури речовини методом мас-спектрометрії.....	13
Теоретична частина.....	13
Приклад розв'язання	15
<i>Задачі для самостійної роботи</i>	18
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2	
Встановлення структурної формули речовини за фрагментацією у мас-спектрі. Мас-спектри продуктів ацидолізу епіхлоргідрину	27
Теоретична частина	27
Експериментальна частина.....	29
<i>Завдання до лабораторної роботи</i>	29
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3	
Встановлення структури речовини методом ІЧ-спектроскопії	31
Теоретична частина	31
Приклад розв'язання	32
<i>Задачі для самостійної роботи</i>	35
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4	
Зсуви в УФ-спектрах. Ефект замісника та розчинника	40
Теоретична частина	40
Частина 1. Ідентифікація заміщених бензойних кислот спектрофотометричним методом.....	41
Експериментальна частина.....	41
<i>Завдання до Ч. 1 лабораторної роботи № 4</i>	42

Частина 2. Спектральні властивості комплексів з переносом заряду.	
Комплекси йоду з ароматичними вуглеводнями	42
Експериментальна частина.....	42
<i>Завдання до Ч. 2 лабораторної роботи № 4</i>	43
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5	
Встановлення концентрації речовини спектрофотометричним методом	44
Теоретична частина.....	44
Експериментальна частина.....	45
<i>Завдання до лабораторної роботи</i>	47
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6	
Встановлення структури речовини методом ¹ H ЯМР.....	48
Теоретична частина.....	48
Частина 1.	52
Приклад розв'язання	52
<i>Задачі для самостійної роботи</i>	55
Частина 2.	59
<i>Задачі для самостійної роботи</i>	59
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7	
Комплексні задачі.....	63
Теоретична частина.....	63
Приклад розв'язання	64
<i>Задачі для самостійної роботи</i>	67
ЗАВДАННЯ ПІДВИЩЕНОЇ СКЛАДНОСТІ	
Комплексні задачі.....	93
ДОДАТКИ	
Додаток 1. Фрагментація молекул у мас-спектрі.....	113
Додаток 2. Встановлення кратних зв'язків за електронними спектрами ...	119
Додаток 3. Функціональний аналіз за ГЧ-спектрами	121
Додаток 4. Розрахунок хімічних зсувів у ¹ H ЯМР-спектрі	126
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	131

ВСТУП

Незалежно від того, була отримана сполука в лабораторії чи виділена з природного джерела, хімік-фахівець повинен уміти визначати її склад і структуру. Ще вісімдесят років тому цей процес включав у себе кілька складних і тривалих кроків: вимірювання фізичних характеристик (температура плавлення, кипіння, розчинність, густина), визначення функціональних груп за допомогою хімічних аналізів та перетворення невідомої сполуки на іншу фізичні та хімічні властивості якої вже були вивчені.

Незважаючи на те, що встановлення структури невідомої речовини досі залишається складним завданням, сучасні інструментальні методи значно полегшили процес визначення структури. Ці методи сприяли скороченню часу, необхідного для ідентифікації сполук, зменшенню кількості речовини, потрібної для аналізу, й дали змогу вивчати більш складні сполуки, структуру яких можна повністю визначити.

У цьому посібнику наведено лабораторні роботи у вигляді задач та експериментальних завдань, що потребують розуміння і практичного застосування методів мас-спектрометрії, інфрачервоної і електронної спектроскопії, спектроскопії ядерного магнітного резонансу, а також використання усіх означених методів для комплексної характеристики речовини. Кожен метод дає цінну інформацію для визначення структури органічних сполук.

Знання і вміння використовувати фізичні методи дослідження речовин є обов'язковою вимогою до роботи у сучасній хімічній лабораторії. Спектроскопічні методи встановлення структури речовини є ефективним, надійним, інформативним інструментом фахівця хімічної галузі – хіміка-синтетика, хіміка-аналітика, технолога хімічного виробництва тощо.

ПРОГРАМА КУРСУ

Вступ. Спектральні методи дослідження. Завдання курсу. Корпускулярно-хвильова природа електромагнітного випромінювання. Одиниці виміру довжин хвиль та частоти. Блок-схема спектральних приладів. Типи випромінювання. Пряма та зворотна задача фізичних методів дослідження.

Мас-спектрометрія. Іонізація і типи іонів у мас-спектроскопії. Значення методу для хімії і фармацевтичної хімії та його суть. Іонізація молекул, формування іонного пучка, розділення іонів за масою та їх визначення. Методи іонізації: електронний удар, дія фотонів, іонізація сильним електричним полем, високою температурою, хімічна іонізація. Блок-схема мас-спектрометра. Прилади з високою та низькою роздільною здатністю. Можливості та обмеження методу.

Застосування мас-спектрометрії. Хромато-мас-спектрометрія. Визначення молекулярної формули речовини. Структурний аналіз за мас-спектрами низької розрізняювальної здатності. Хромато-мас-спектрометрія у фармацевтичній хімії. Фармакокінетика та фармакодинаміка.

Область оптичних спектрів. Способи зображення спектрів поглинання. Оптичні методи розкладання випромінювання. Прилади однопроменеві та двопробеневі. Блок-схема двопробеневого приладу. Фур'є ІЧ-спектроскопія. Діапазони випромінювання. Взаємодія випромінювання з речовиною. Види спотворення спектрів.

Коливальна спектроскопія. Теорія коливань. Гармонічний осцилятор: класичне та квантово-механічне розв'язання. Ангармонічний осцилятор. Коливання багатоатомних молекул: ступені свободи руху молекул, нормальні коливання. Заселеність коливальних рівнів.

Абсорбційна інфрачервона спектроскопія (ІЧС). Сутність абсорбційної ІЧ-спектроскопії. Правила добору в ІЧС: за симетрією коливальних функцій, за квантовим числом, за числом збуджуваних коливань. Групові коливання. Виконання правил добору. Резонанс Фермі. Розв'язання зворотної коливальної задачі. ІЧ-спектри окремих класів сполук. Застосування ІЧС. Задачі, що розв'язуються методами ІЧС. Обмеження методів ІЧС.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання (СКР). Сутність методу. Класична теорія розсіяного випромінювання. Квантово-механічний підхід. Правила добору. Порівняння ІЧС та СКР.

Електронні спектри поглинання. Сутність методу. Теорія МО ЛКАО. Теорія електронної спектроскопії. Інтенсивність електронних переходів. Правила добору. Ідентифікація електронних переходів. Електронні спектри окремих класів органічних сполук. Застосування електронної спектрометрії.

Теорія ядерного магнітного резонансу. Магнітні властивості ядер. Взаємодія магнітного моменту ядер із зовнішнім магнітним полем та його енергія. Умови спостереження ЯМР. Фактори, що визначають частоту резонансу.

Класична модель ЯМР. Протонний магнітний резонанс (ПМР). Класична модель ЯМР. Система координат, що обертаються. Принципи реєстрації сигналів ЯМР. Імпульсний метод ЯМР з Фур'є перетворенням. Стаціонарний метод спостереження: частотна та польова розгортка спектра для спектрометра з повільним проходженням частоти резонансу. Попередній розгляд проблеми форми сигналу ЯМР.

Хімічний зсув у ЯМР-спектрах. Оточення електронами та ядрами. Хімічний зсув. Природа хімічного зсуву. Правила адитивності хімічних зсувів. Мультиплетність. Константа спін-спінової взаємодії магнітних ядер та фактори, що їх визначають. Спінові системи ядер. Число сигналів: спінові системи A_nX_n та $A_nM_zX_m$. Спектри ЯМР I та II порядків.

Фактори, що визначають форму сигналу ЯМР. Спін-граткова та спін-спінова релаксації. Ширина сигналу в ЯМР. Ефекти обміну в ЯМР. Ефект квадрупольної релаксації.

Сучасні методи ЯМР. Застосування ЯМР. Можливості та обмеження методу. Двовірна кореляційна спектроскопія ЯМР. Гетероядерна кореляційна спектроскопія. Експерименти COSY, INADEQUATE та NOESY (обмінна спектроскопія).

Розв'язання спектральних задач комплексом спектральних методів. Встановлення будови речовини за допомогою комплексного використання методів ІЧС, мас-, УФ- та ПМР-спектрометрії.

ПІДГОТОВКА ДО ВИКОНАННЯ, ОФОРМЛЕННЯ І ЗАХИСТ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Перед початком виконання роботи здобувачі повинні ознайомитись із її змістом, зрозуміти послідовність дій та вміти описати їх. Потрібно отримати дозвіл від викладача, перш ніж розпочати виконання роботи.

У лабораторний журнал здобувача до початку роботи мають бути внесені записи теми, мети, послідовності виконання; має бути місце для записів під час роботи.

Після виконання роботи здобувачі повинні оформити результати та висновки згідно зі вказівками, наведеними у завданні до роботи. Для самостійної підготовки до захисту можна використовувати контрольні питання, наведені у кінці вказівок до роботи. Письмові відповіді на контрольні питання *не є обов'язковими* і не будуть перевірятися.

Для успішного захисту лабораторної роботи студенти мають надати письмово оформлену роботу, включно з усіма попередніми записами, математичну обробку результатів з розрахунками відповідно до завдання роботи, а також висновки. До того ж здобувачі мають відповісти на кілька теоретичних запитань. Підтвердженням успішного захисту буде відповідна позначка в лабораторному журналі.

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

1. Загальні правила поведінки у хімічній лабораторії

Під час виконання роботи у хімічній лабораторії необхідно дотримуватись норм безпеки. Насамперед це стосується загальних правил, яких повинні дотримуватися всі, хто працює у лабораторії.

Для допуску до роботи у лабораторії необхідно пройти інструктаж з охорони праці зі внесенням запису про виконання у спеціальний журнал з техніки безпеки. Починати роботу можна тільки з дозволу викладача або лаборанта. Одноосібна робота у хімічній лабораторії заборонена.

Виконуючи роботу, необхідно дотримуватися правил чистоти, тиші, порядку та техніки безпеки. Кожен учасник повинен працювати на відведеному місці, одягнути халат, а за потреби – рукавички та захисні окуляри. У лабораторії мають бути наявні мило та рушник. Заборонено працювати з брудним посудом і залишати його після себе – його необхідно мити негайно після використання. Залишення увімкнених приладів без нагляду не допускається.

Кожен виконавець лабораторної роботи має бути ознайомлений з розташуванням засобів пожежної безпеки: це вогнегасники, ящик із піском, азбестова або повстяна ковдра, аптечка з медикаментами для надання першої допомоги (розчини борної кислоти, йоду, гідрокарбонату натрію, а також вата, бинти, пластирі, мазь від опіків).

Заборонено пробувати реактиви на смак, всмоктувати розчини ротом через піпетки. Нюхаючи речовину, слід бути обережним і спрямовувати її пари до себе легким рухом руки. У лабораторії заборонено споживання їжі та напоїв, розміщення продуктів на робочій поверхні, а також куріння.

Роботу з їдкими, отруйними та сльозогінними речовинами можна проводити лише у витяжній шафі. Пляшки з рідинами та твердими речовинами слід піднімати однією рукою за горловиною, а іншою підтримувати дно.

Залишки кислот, лугів, вогнебезпечних рідин тощо не можна виливати у раковину. Ці речовини слід зливати у спеціальні ємності, розташовані у витяжній шафі. Перед виливанням розчинів із концентрованими кислотами та лугами до каналізаційної системи їх потрібно нейтралізувати відповідними речовинами до нейтрального рН за індикаторним папером. Речовини не повинні залишатися в основному чи допоміжному посуді без етикеток.

2. Робота зі скляним посудом

Закриваючи тонкостінний скляний посуд пробкою (наприклад, мірні колби), варто тримати його за верхню частину шийки ближче до пробки. Під час використання гарячого посуду необхідно зачекати, поки він охолоне, перед тим, як

герметично закривати його пробкою. Мірний скляний посуд не можна сушити у сушильний шафі, його варто сушити на повітрі за кімнатної температури.

Складаючи установки зі скла, варто уникати підвищених зусиль. Кювети у спектрофотометричних комірках варто розмішувати обережно, без надмірного тиску, тримаючи виключно за притерті сторони. Кювети кришками не закривати.

Про будь-які випадки розбиття скляного посуду необхідно повідомляти лаборанту. Великі фрагменти розбитого скла можна обережно зібрати, обгорнувши руки папером або вдягнувши текстильні рукавички. Дрібні уламки варто прибрати за допомогою віника.

3. Безпека під час роботи з органічними розчинниками

Багато органічних розчинників проявляють токсичні властивості та можуть бути легкозаймистими. Під час роботи з розчинниками завжди треба бути дуже обережним, не можна допускати навіть незначної недбалості, бо це може призвести до нещасного випадку.

Роботу з розчинниками виконувати обов'язково у витяжній шафі. Посуд, у якому виконується дослід з органічними розчинниками, перед заповненням повинен бути чистим і сухим.

Розчинники необхідно зберігати у товстостінному скляному посуді з притертою пробкою.

Під час роботи з легкозаймистими розчинниками всі пальники, що є у витяжній шафі, де виконується дослід, треба погасити, а електричні нагрівальні прилади вимкнути.

Недопустимо під час дослідів з розчинниками залишати робоче місце без нагляду.

Кількість пляшок з розчинниками, розташованих на робочій поверхні, не повинна перевищувати потреби для лабораторної роботи, яка проводиться.

Забороняється виливати органічні розчинники в каналізацію. Потрібно збирати їх після проведеної роботи у призначену для цього тару, що герметично закривається, і знищувати в місцях, погоджених із санітарною та пожежною інспекціями.

Якщо під час роботи будуть розлиті органічні розчинники, то необхідно: повідомити викладача або лаборанта; погасити всі пальники і вимкнути електричні прилади; зачинити двері, відчинити вікна або кватирки; розливу рідину засипати піском або тирсою, за допомогою дерев'яного совка або двох дерев'яних дощочок зібрати в тару і знешкодити в той самий день; припинити провітрювання приміщення тільки після того, як повністю зникне запах розлитого розчинника; під час прибирання треба користуватися захисними окулярами та гумовими рукавичками.

4. Безпека використання електрообладнання

Для уникнення ураження електричним струмом обов'язково потрібно дотримуватись правил безпеки використання електроприладів.

Не доторкайтеся руками до клем електроприладів, як-от лабораторні автотрансформатори (ЛАТР), електропечі, вимірювальні прилади, і не торкайтеся струмопровідних дротів.

Не підключайте та не відключайте електричні прилади вологими руками. Також уникайте торкання руками захисного кожуха електричних приладів під час їх роботи.

Заборонено регулювати або ремонтувати прилади, які працюють під напругою. Не використовуйте несправні або незаземлені прилади.

Уникайте користування вогнебезпечними речовинами поблизу увімкнених електронагрівальних пристроїв.

Після завершення експерименту установки обов'язково мають бути повністю вимкнені з електромережі. Увімкнення та вимкнення установок повинен виконувати обслуговуючий персонал.

5. Пожежна безпека

У разі виникнення пожежі необхідно діяти ретельно та швидко, дотримуючись таких кроків:

1. негайно відключіть електроприлади в усій лабораторії для зниження ризику подальшого розповсюдження пожежі.

2. Швидко приберіть усі горючі матеріали та матеріали, які містять горючі речовини, якнайдалі від зони загоряння.

3. Для гасіння пожежі використовуйте вуглекислотний вогнегасник, пісок або протипожежну ковдру. Уникайте заливання полум'я водою, оскільки це може призвести до розповсюдження вогню та збільшення пожежі.

4. Якщо виникло загоряння на одязі когось із присутніх, швидко накрийте постраждалого повстяною ковдрою. Не дозволяйте постраждалому бігти, оскільки це може лише посилити полум'я. Ви можете також допомогти гасити одяг на собі, обливаючи його водою або швидко перекочуючись по підлозі.

6. Долікарська допомога

Якщо під час виконання роботи у лабораторії стався нещасний випадок, необхідно негайно повідомити викладача про інцидент, незалежно від його тяжкості.

Після надання долікарської допомоги потерпілому завжди необхідно викликати швидку медичну допомогу або супроводити його до медпункту.

У разі потрапляння розчинів кислот або лугів на шкіру негайно промийте уражену ділянку сильним струменем прохолодної води. Потім застосуйте 3 %-вий

розчин соди (у разі опіку кислотою) або 2 %-вий розчин борної кислоти (у разі опіку лугом). Після цього ополосніть місце водою і накладіть пов'язку з антисептиком (наприклад, риванол або фурацилін).

У разі потрапляння кислоти або луку в очі негайно промийте очі великою кількістю води та викличте швидку медичну допомогу. Якщо потерпілий носить контактні лінзи, вони повинні бути зняті перед промиванням очей, якщо це можливо.

У випадку отруєння виведіть потерпілого на свіже повітря, викличте лікаря та зробіть штучне дихання, якщо це необхідно.

У разі порізів видаліть уламки і бруд з рани, продезінфікуйте краї рани спиртовим розчином йоду та накладіть стерильну пов'язку. У разі сильної кровотечі використовуйте джгут і викличте лікаря.

У разі забоїв накладіть тугу пов'язку та холод (наприклад, лід у поліетиленовому мішечку). Забитий орган розташуйте на піднесенні і залиште у спокої.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1

Встановлення структури речовини методом мас-спектрометрії

Мета роботи: оволодіти навичками встановлення молекулярної структури речовини за фрагментарними іонами у мас-спектрі.

Теоретична частина

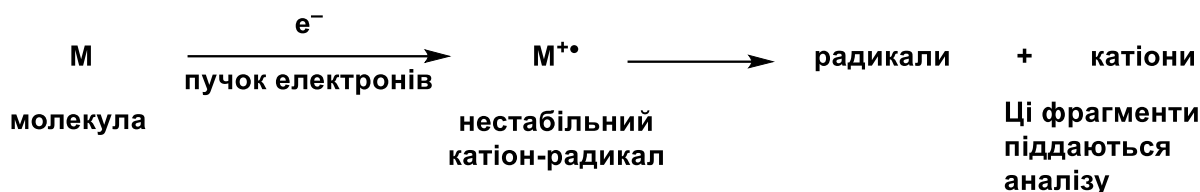
Мас-спектрометрія – це інструментальний метод, який використовується для вимірювання молекулярної маси та визначення молекулярної формули органічної молекули.

У найпоширенішому типі мас-спектрометра молекули досліджуваної речовини випаровуються та іонізуються зазвичай шляхом бомбардування пучком електронів високої енергії, як показано на рис. 1.1. Енергія цих електронів зазвичай становить приблизно 6 400 кДж, або 70 електрон-вольт (eV). Цей електронний промінь іонізує молекулу, змушуючи її відщеплювати електрон.



Рис. 1.1. Схема мас-спектрометра

У мас-спектрометрі внаслідок бомбардування пучком електронів молекула зразка перетворюється на нестабільний катіон-радикал, який далі розпадається на менші фрагменти. Позитивно заряджені іони прискорюються у напрямку негативно зарядженої пластини, а потім проходять крізь зігнуту аналізаторну трубку, розташовану у магнітному полі, де вони поєднуються у пучки і відхиляються від єдиної траєкторії, згідно з розподілом їх масових чисел (відношення маси до заряду, m/z або m/e). **Мас-спектр** – це набір інтенсивностей сигналу кожного іона відносно m/z .



Частинки, що утворюються у мас-спектрометрі, є катіон-радикалами, що позначаються $M^{+\bullet}$. Вони є радикалами, оскільки мають неспарений електрон, та катіонами, оскільки мають на один електрон менше, ніж вихідна молекула. Катіон-радикал $M^{+\bullet}$ називається *молекулярним іоном*.

Маса одного електрона є незначною, тому маса молекулярного іона $M^{+\bullet}$ дорівнює молекулярній масі вихідної молекули M . Катіон-радикал $M^{+\bullet}$ є нестабільним і розпадається з утворенням фрагментів – радикалів і катіонів, що мають нижчу, ніж молекулярний іон, молекулярну масу. Мас-спектрометр аналізує лише маси катіонів. Катіони прискорюються в електричному полі і відхиляються під дією магнітного поля, внаслідок чого молекулярний іон і фрагменти розподіляються за масовими числами m/z . Оскільки z майже завжди дорівнює +1, m/z фактично відповідає молекулярній масі індивідуальних іонів. Отже, мас-спектр відображає кількість катіонів (їх відносний вміст), що мають певну масу.

Мас-спектрометр аналізує маси індивідуальних молекул, а не середньозважену масу групи молекул, тому для обчислення маси молекулярного іона необхідно використовувати цілочисельні маси більшості звичайних індивідуальних ізотопів.

Отже, маса молекулярного іона для CH_4 повинна дорівнювати 16. Внаслідок цього мас-спектр CH_4 показує сигнал для молекулярного іона – молекулярний пік – на $m/z = 16$ (рис. 1.2).

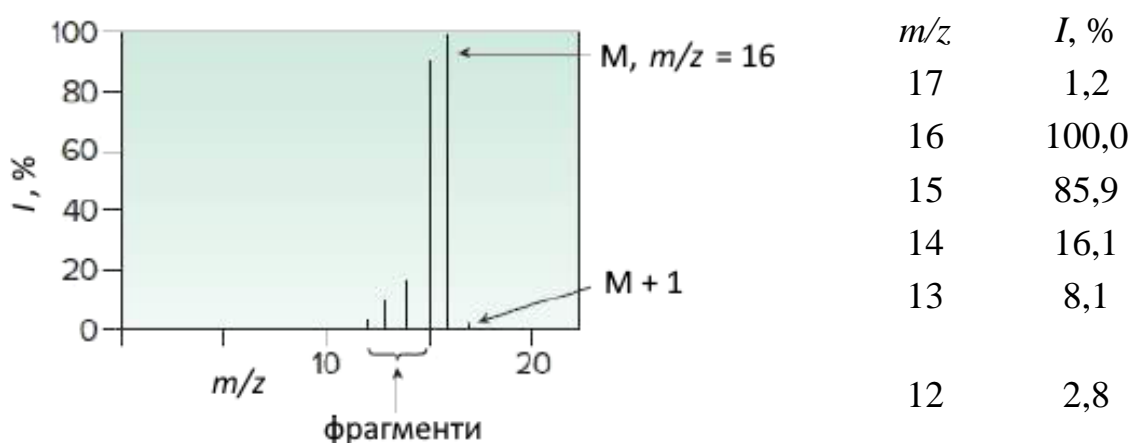


Рис. 1.2. Схема мас-спектрометра

Молекулярний пік у мас-спектрі CH_4 є найбільш інтенсивним, хоча у загальному випадку для всіх органічних сполук це не завжди так.

Мас-спектр CH_4 містить й інші піки, крім $m/z = 16$. Сигнали, що відповідають $m/z < 16$, є наслідком фрагментації молекули CH_4 з утворенням катіонів і катіон-радикалів з меншою масою ($m/z = 15, 14, 13, 12$; фрагменти $\text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}, \text{C}$ відповідно).

Як пояснити пік $m/z = 17$? Більшість атомів карбону мають атомну масу 12 а. о. м., проте 1,1 % їх має додатковий протон у ядрі, що спричиняє їх масу, що дорівнює 13 (ізоотоп ^{13}C). Якщо у молекулі метану міститься атом ізоотопу карбону ^{13}C , це проявляється у вигляді **ізоотопного піку** $M + 1$. Він має значно нижчу інтенсивність, ніж молекулярний пік, через низьку ймовірність перебування ^{13}C в молекулі. Ще менш імовірним, але можливим, є вміст в одній молекулі ізоотопу карбону ^{13}C та ізоотопу гідрогену з масою 2 (дейтерію ^2D). У такому разі спостерігається малоінтенсивний ізоотопний пік $M + 2$.

Більшість елементів, що містяться в органічних сполуках, як-от карбон, гідроген, кисень, нітроген, сульфур, фосфор, флуор і йод, мають один головний ізоотоп. Хлор і бром, з іншого боку, мають два, що надає характерного вигляду мас-спектрам їх сполук.

Хлор має два головні ізотопи, ^{35}Cl і ^{37}Cl , які зустрічаються в природі у співвідношенні 3 : 1. Отже, є два піки у співвідношенні 3 : 1 для молекулярного іона алкілхлориду. Більший пік – пік M – відповідає сполуці, що містить ^{35}Cl , і менший пік – пік $M + 2$ (але значно інтенсивніший, порівняно з незаміщеними вуглеводнями) – відповідає сполуці, що містить ^{37}Cl .

Бром має два загальні ізотопи, ^{79}Br і ^{81}Br , які зустрічаються в природі у співвідношенні 1 : 1. Отже, є два піки, M і $M + 2$, у співвідношенні 1 : 1 для молекулярного іона алкілброміду.

Область молекулярного піку і фрагментація іонів знаходять застосування для встановлення невідомої структури органічної речовини за її мас-спектром.

Приклад розв'язання

Задача. Встановити будову органічної сполуки за її мас-спектром.

Розв'язання. Спочатку необхідно визначити сигнали та їх інтенсивність у наведеному спектрі. Складемо таблицю, у яку занесемо значення масових чисел m/e (або m/z), та відповідну відносну інтенсивність I у відсотках:

m/e	I (%)	m/e	I (%)
61	3	41	4
60	75	29	8
45	92	28	4
43	100	15	18
42	13	14	5

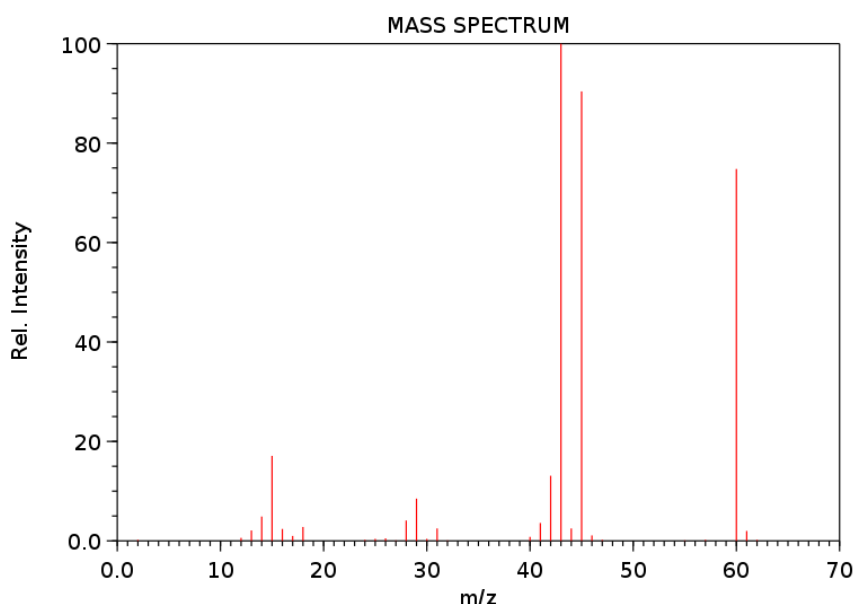


Рис. 1.3. Мас-спектр невідомої речовини

Сигнали за умови $m/e = 46, 44, 31, 18, 17, 16, 13$ і 12 , що мають відносну інтенсивність $I \leq 3\%$, були відкинуті як малозначущі. Сигнал з $m/e = 61$, втім його внесено до таблиці, оскільки він відрізняється за масою на 1 від останнього найбільш інтенсивного піку в цьому мас-спектрі і може належати до ізотопного іону ($M = 60, M + 1 = 61$). Не буде помилкою, якщо величина m/e для іону $M + 1$ не буде наведена у таблиці, як малозначуща. Не завжди молекулярний пік має високу інтенсивність, як у наведеному прикладі.

Отже, у цьому мас-спектрі молекулярний пік очевидний, і вихідна органічна речовина має молекулярну масу $M = 60$. Тоді можемо скласти наступну таблицю, у яку внесемо масові числа лише фрагментарних іонів $(M - X)^+$ з попередньої таблиці, а також визначимо молекулярні маси M_X нейтральних фрагментів X , які утворюються під час фрагментації вихідної молекули, за формулою $M - (M - X)^+ = 60 - (M - X)^+ = 60 - m/e$. Наприклад, щоб визначити масу нейтрального фрагмента X , що утворився під час відщеплення фрагмента з $m/e = 45$, маємо від молекулярної маси вихідної сполуки відняти це значення: $60 - 45 = 15$.

До другого і третього стовпців таблиці далі будемо вносити ймовірні структури фрагментарних іонів $(M - X)^+$ і нейтральних фрагментів X .

m/e (I)	$(M - X)^+$	M_X	X
45 (92)		15	
43 (100)		17	
42 (13)		18	
41 (4)		19	
29 (8)		31	
28 (4)		32	
15 (18)		45	
14 (5)		46	

Для цього скористаємось Додатком 1 для структур $(M-X)^+$ і Додатком 2 для структур X . Якщо молекулярна формула речовини, для якої встановлюється структура, відома, то варто врахувати її кількісний атомний склад під час підбору будови можливих фрагментів.

Так, якщо відомо, що у молекулі немає нітрогену або сульфуру, немає сенсу включати до таблиці структури фрагментів із цими елементами. Також не варто включати комплементарні структури, що в сумі дають два чи більше атомів оксигену, якщо відомо, що до складу сполуки входить лише один атом оксигену (тим паче, якщо не входить взагалі).

Молекулярну формулу можна також визначити за областю молекулярного піку за таблицями Бейнона, але для малих органічних молекул, як у цьому випадку, можна розв'язати структурну задачу, навіть не знаючи брутто-формули речовини й елементів, що входять до її складу.

Покажемо, що це дійсно так. Згідно з даними Додатків 1 і 2, можливими структурними фрагментами, що відповідають мас-спектру і результатам розрахунку, є такі:

m/e (I)	$(M-X)^+$	M_X	X
45 (92)	CH_3CHOH , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, COOH , CH_2OCH_3 , $\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}$	15	CH_3
43 (100)	C_3H_7 , $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$	17	ОН (ознака карбонових кислот), NH_3
42 (13)	C_3H_6 , $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{C}=\text{O}$	18	H_2O (ознака спиртів і карбонових кислот)
41 (4)	C_3H_5 , $\text{CH}_2\text{C}=\text{N} + \text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{NH}$	19	$\text{H}_2\text{O}+\text{H}$ (ознака групи ОН), F
29 (8)	C_2H_5 , CHO	31	CH_3O
28 (4)	C_2H_4 , CO , N_2 (повітря), $\text{CH}\equiv\text{NH}$	32	CF (перфлуороарени), CH_3OH (ознака групи CH_3O), S, O_2
15 (18)	CH_3	45	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (етилові етери), COOH , HN_2O , CHS (тіофеноли)
14 (5)	CH_2	46	NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (етилові етери)

У Додатку 2 міститься інформація щодо характерних функціональних груп і класів речовин, що можуть давати ті чи інші фрагменти X . Для деяких фрагментів у цьому завданні вони наведені у таблиці у дужках курсивом (з ілюстративною метою; під час виконання письмового завдання наводити подібні коментарі не потрібно!). З огляду на те, що брутто-формула сполуки невідома, у таблиці наведено фрагменти з N, S, F. Проте необхідно зауважити, що усі шляхи фрагментації мають вказувати на одну і ту ж сполуку, тому ми маємо відкинути фрагменти, які є характерними для неможливих у цьому разі сполук і які не знаходять підтвердження в інших сигналах спектру.

Так, на можливу наявність F вказують фрагменти X із масами 19 і 32, але 32 характерний для перфлуороаренів, що є неможливим за умови $M = 60$.

Нітрогеновмісні фрагменти X зустрічаються з масами 17 і 46, але вони і відповідні їм фрагментарні іони не підтверджують один одного, тоді як більш імовірним фрагментом для 17 є OH , що зустрічається в різних комбінаціях в інших рядках таблиці. На наявність S вказують маси фрагментів 32 і 45, але відщеплення фрагмента CHS характерне для тіофенолів, що знову неможливе через низьку масу молекулярного піка.

Отже, найбільш імовірними і систематично повторюваними фрагментами у таблиці є ті, що відповідають або кислоті, або спирту, або етеру. Запишемо можливі структурні формули:



Правильна відповідь лише одна. Яку же формулу обрати?

Декілька сигналів у спектрі (зокрема і найбільш інтенсивний!) красномовно вказують на наявність OH -групи у досліджуваній сполуці. Тому формулу етеру можемо відкинути.



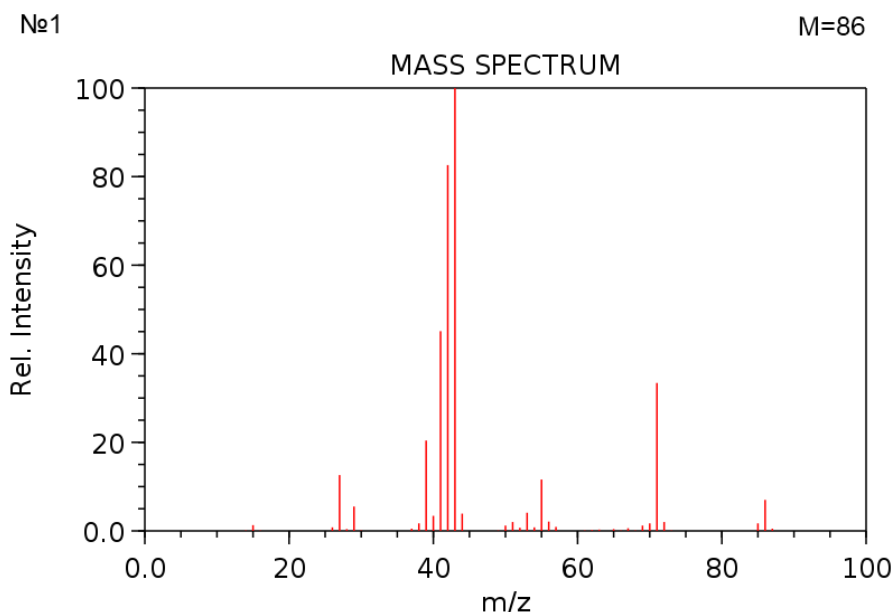
Спирт чи кислота? Знову звертаємо увагу на найбільш інтенсивний пік у спектрі. Йому відповідають як іон $\text{CH}_3\text{C=O}$, так і C_3H_7 , але відповідає йому нейтральний фрагмент OH , що є характерним для кислот, а не спиртів. До того ж спектр не містить підтвердження подальшої фрагментації C_3H_7 – ані пропільного фрагменту, ні ізопропільного. Фрагменти 14, 15, 28, 29 є характерними і для оцтової кислоти. Тому остаточна відповідь – $\text{CH}_3\text{--COOH}$, оцтова кислота.



Відповідь: $\text{CH}_3\text{--COOH}$.

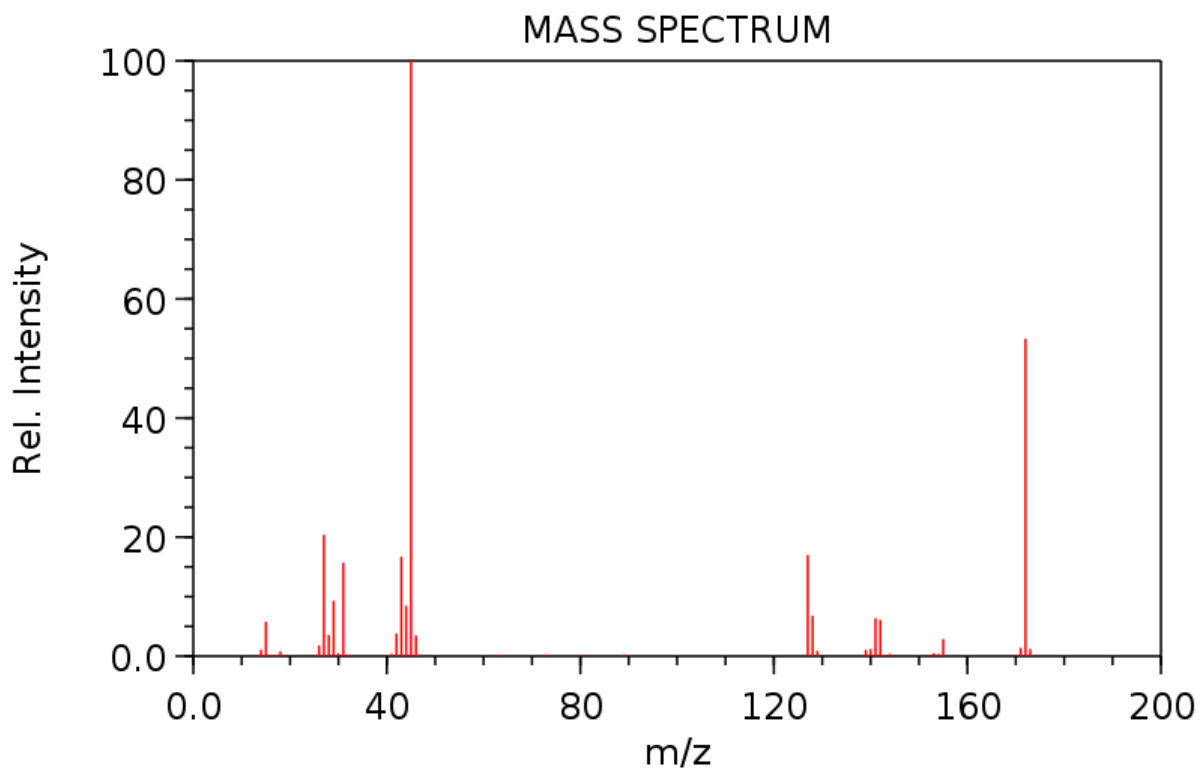
Задачі для самостійної роботи

Встановити будову органічної сполуки за її мас-спектром. Маса молекулярного іона зазначена у правому верхньому куті.



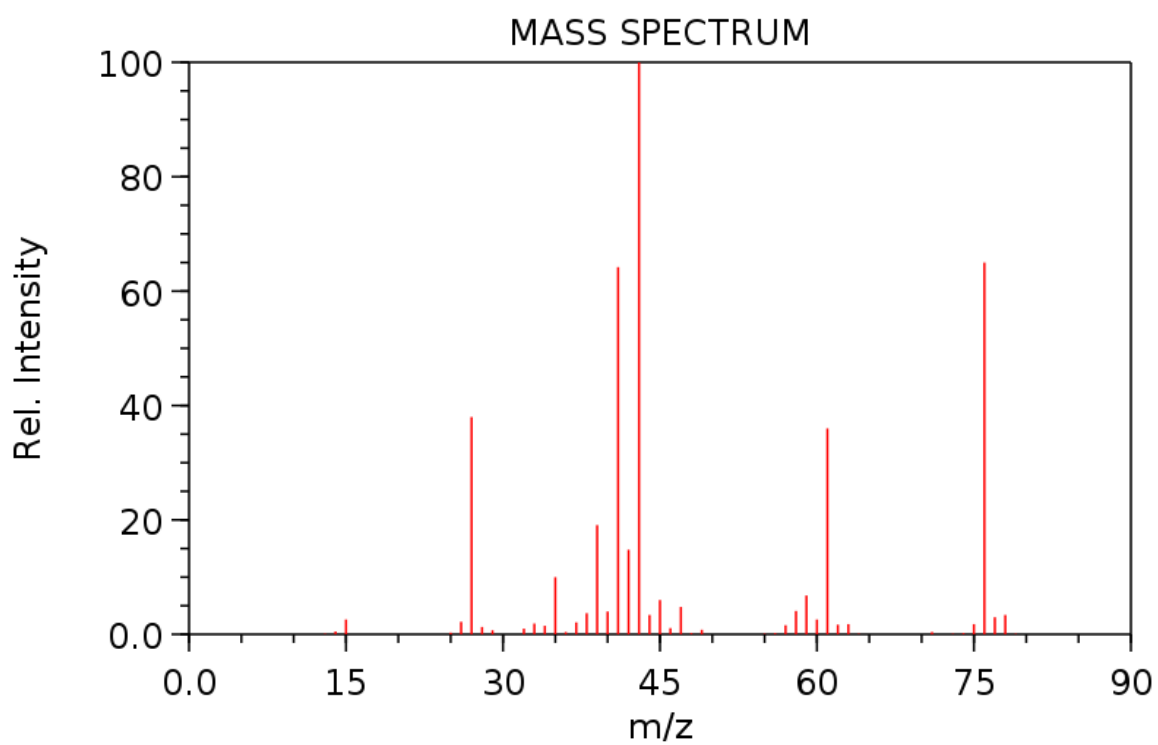
№2

M=172



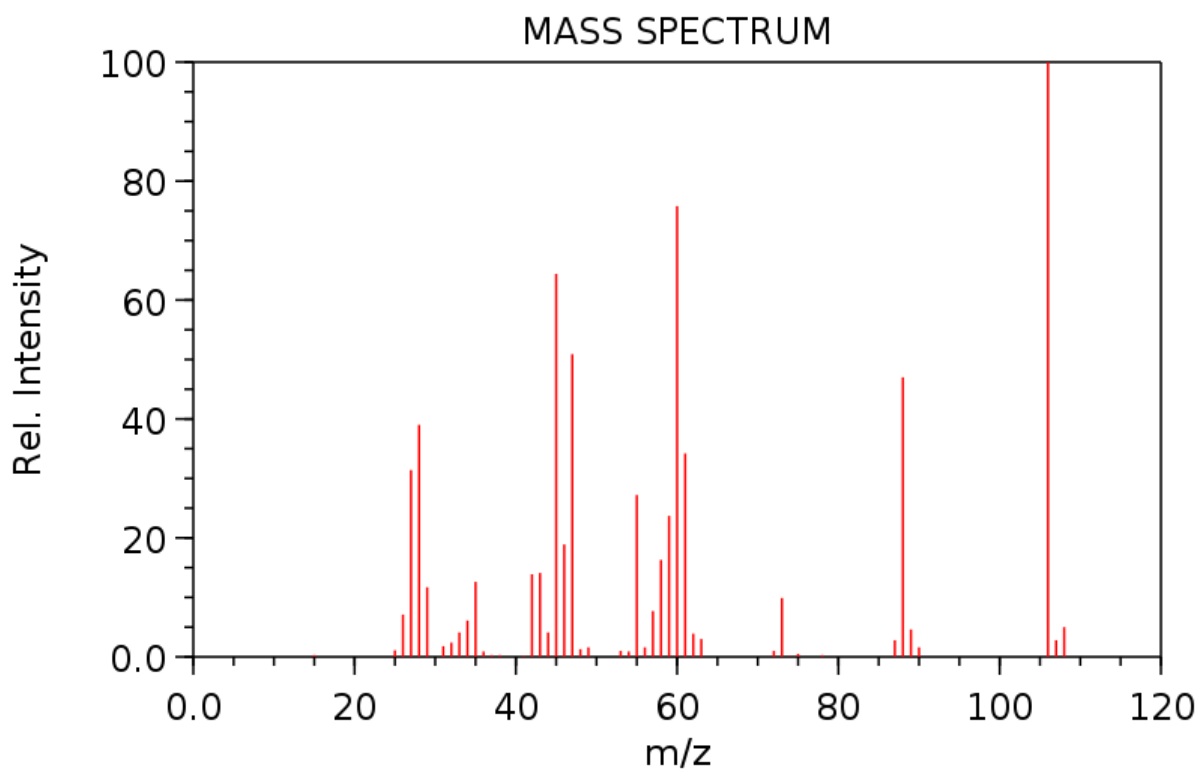
№3

M=76



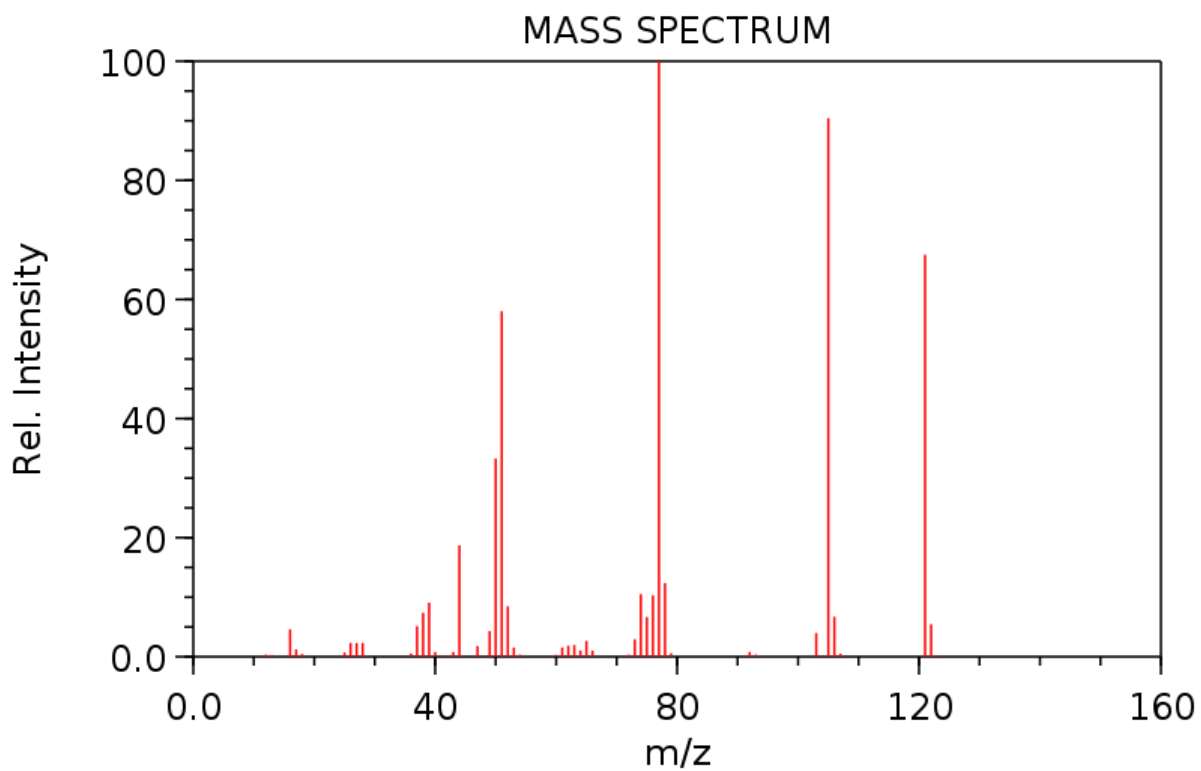
№4

M=106



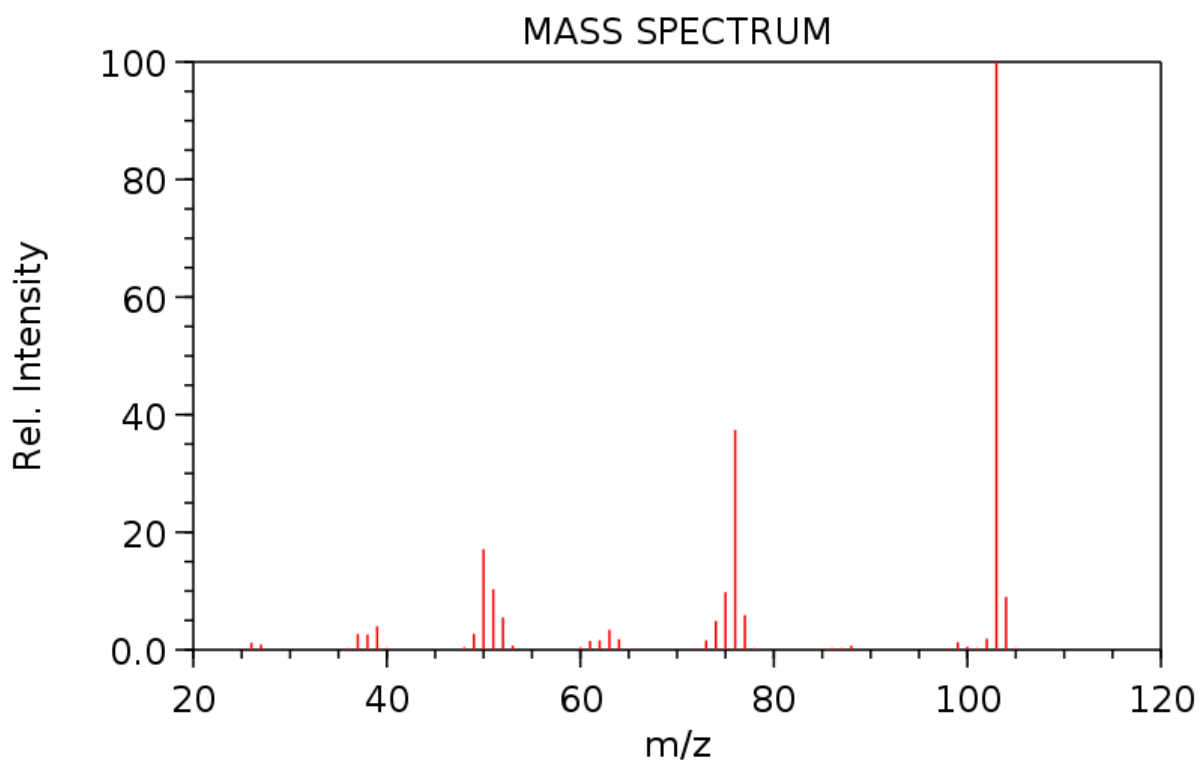
№5

M=121



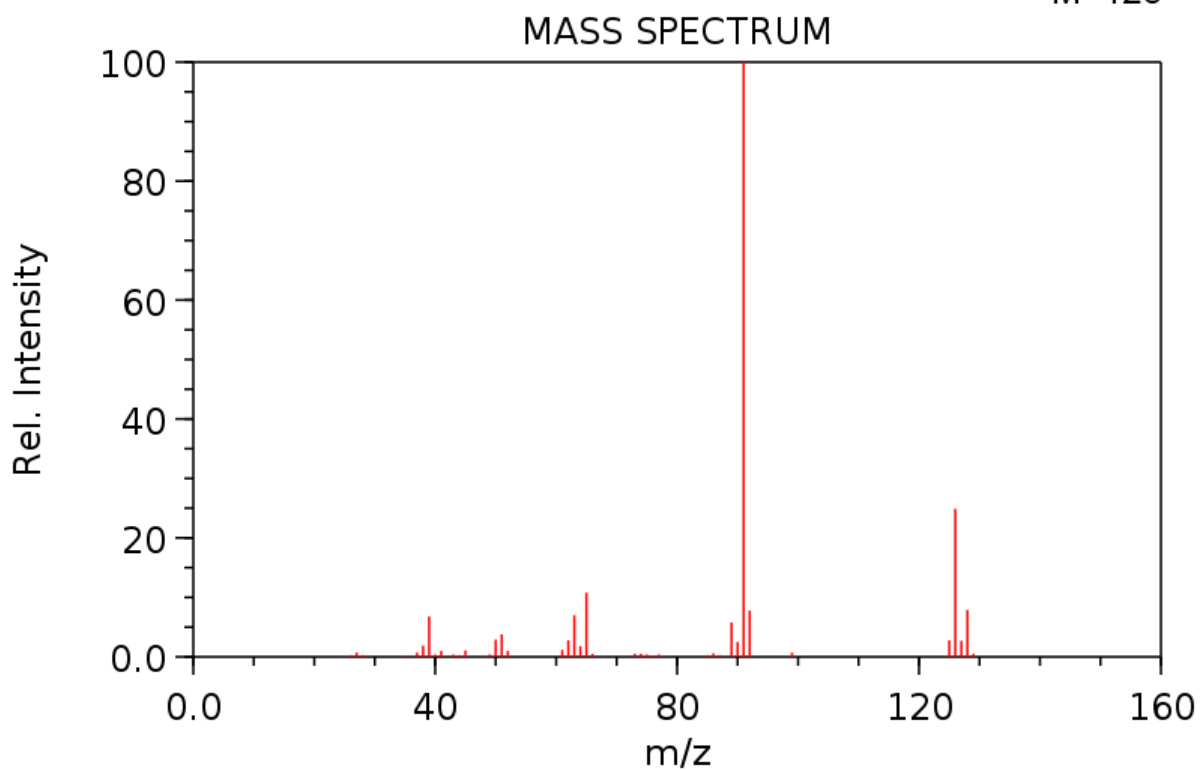
№6

M=103



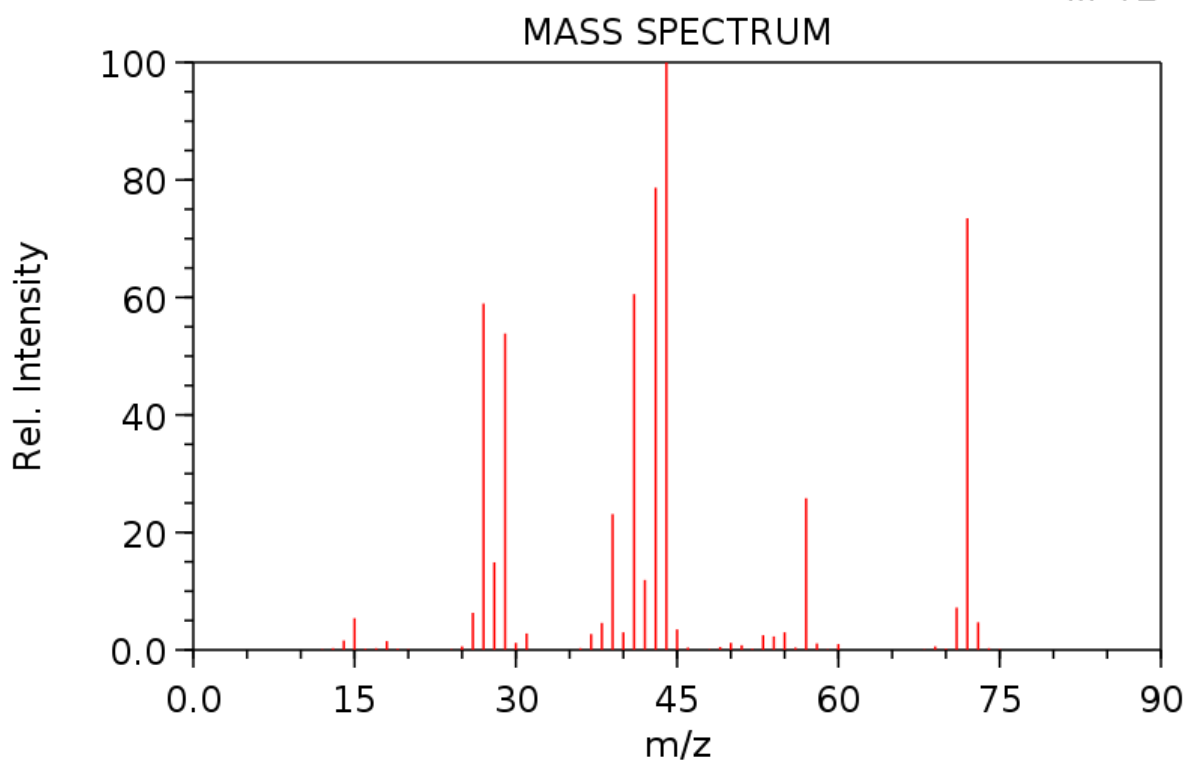
№7

M=126



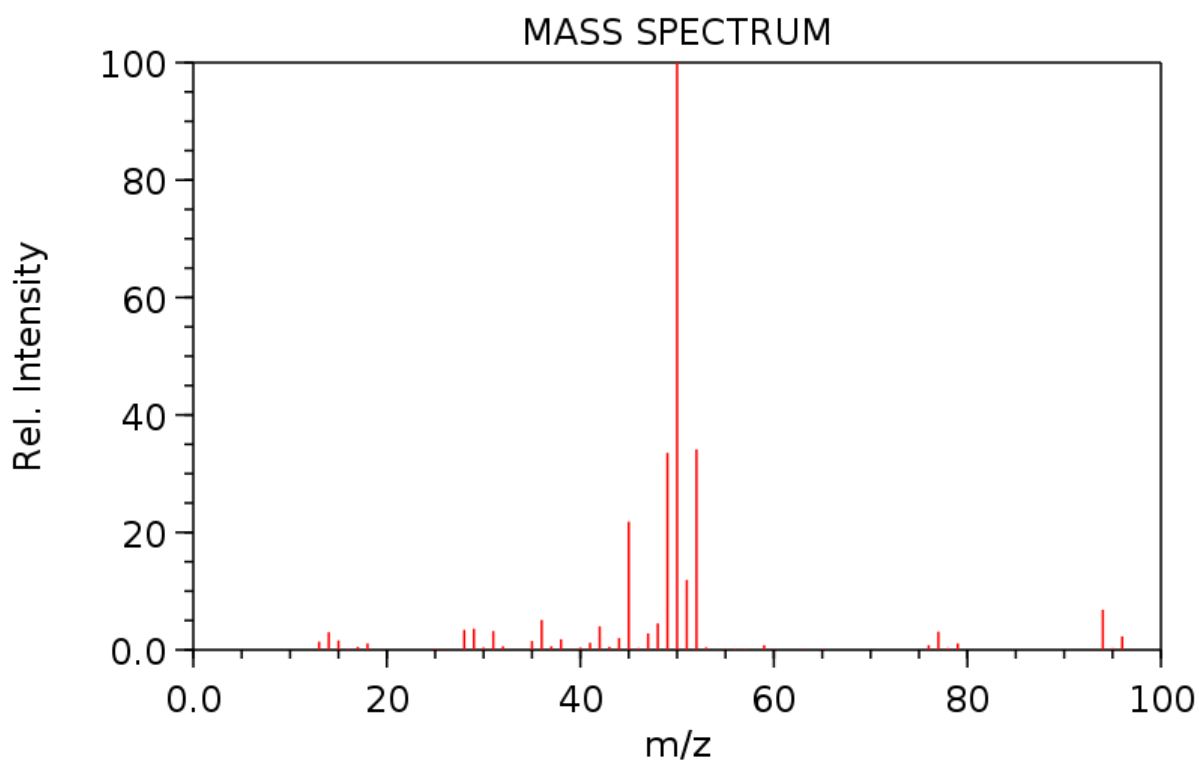
№8

M=72



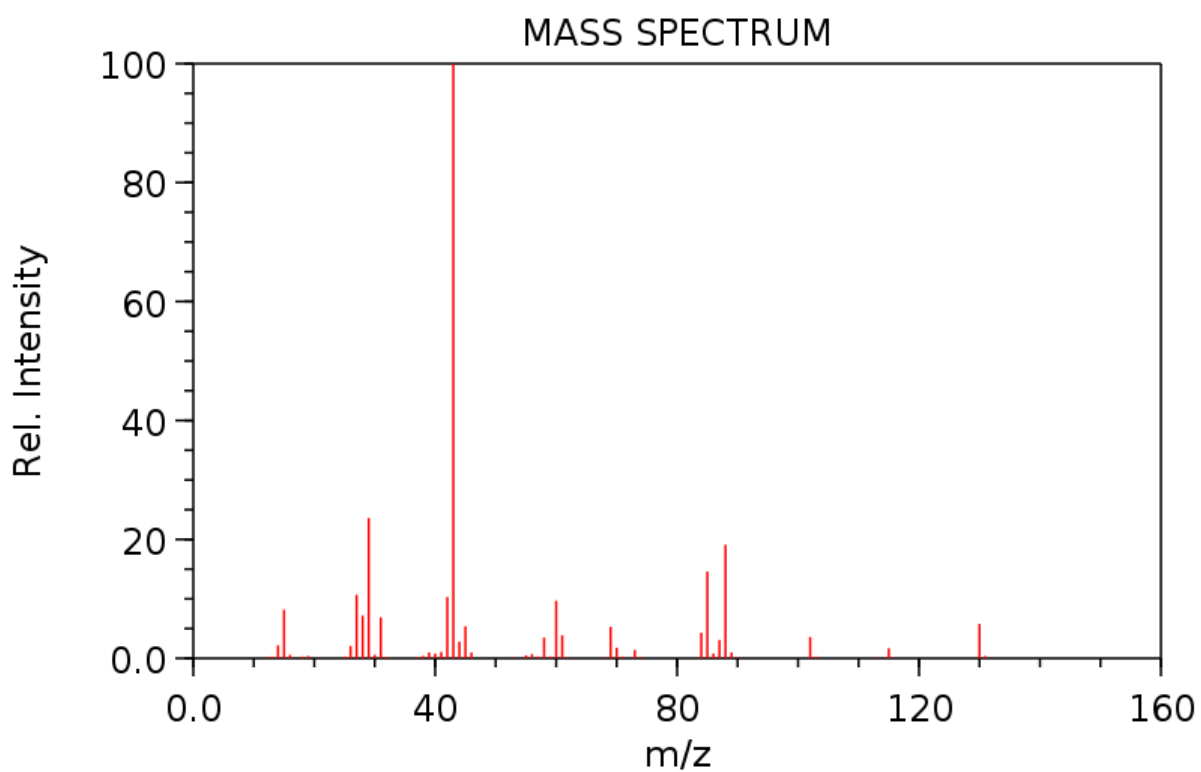
№9

M=94



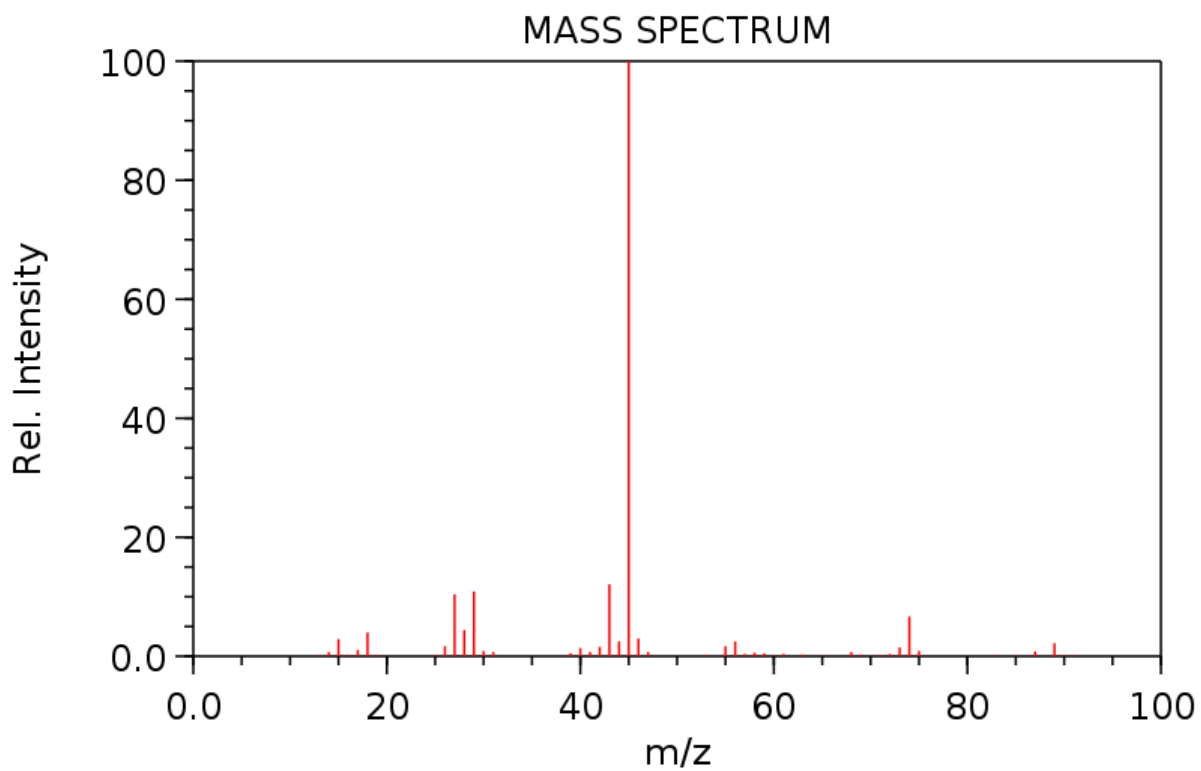
№10

M=130



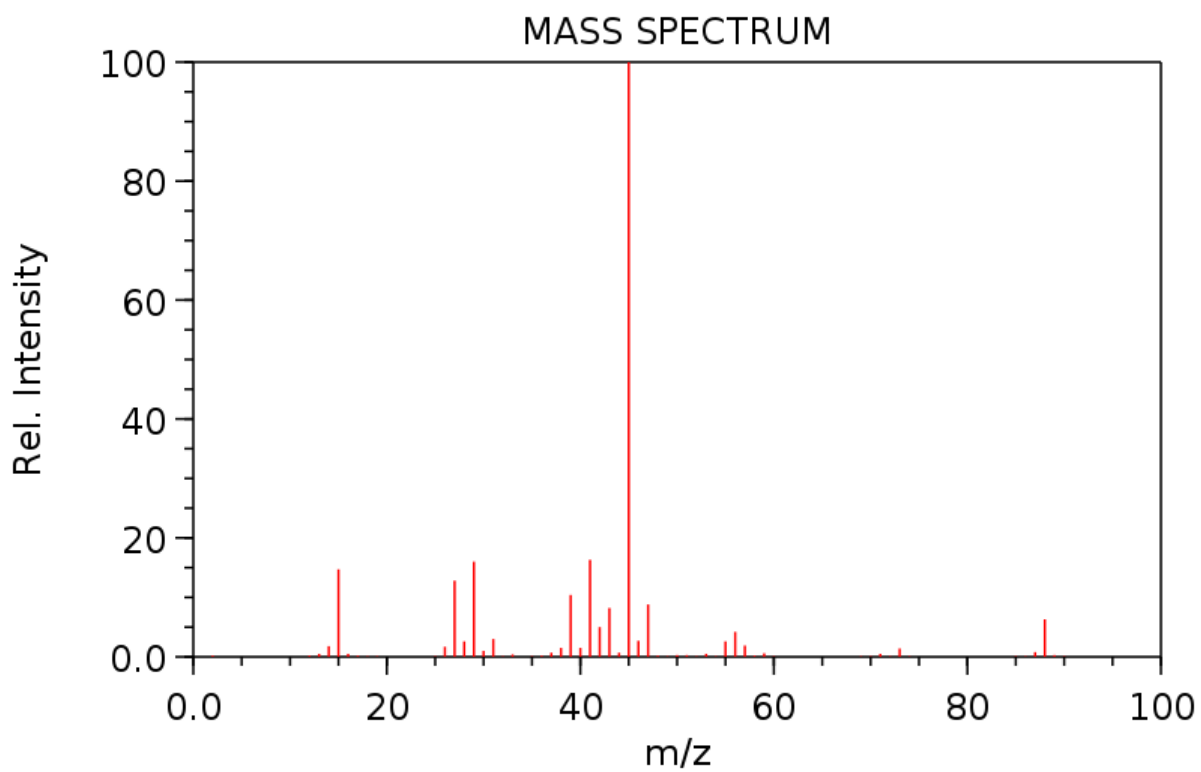
№11

M=90



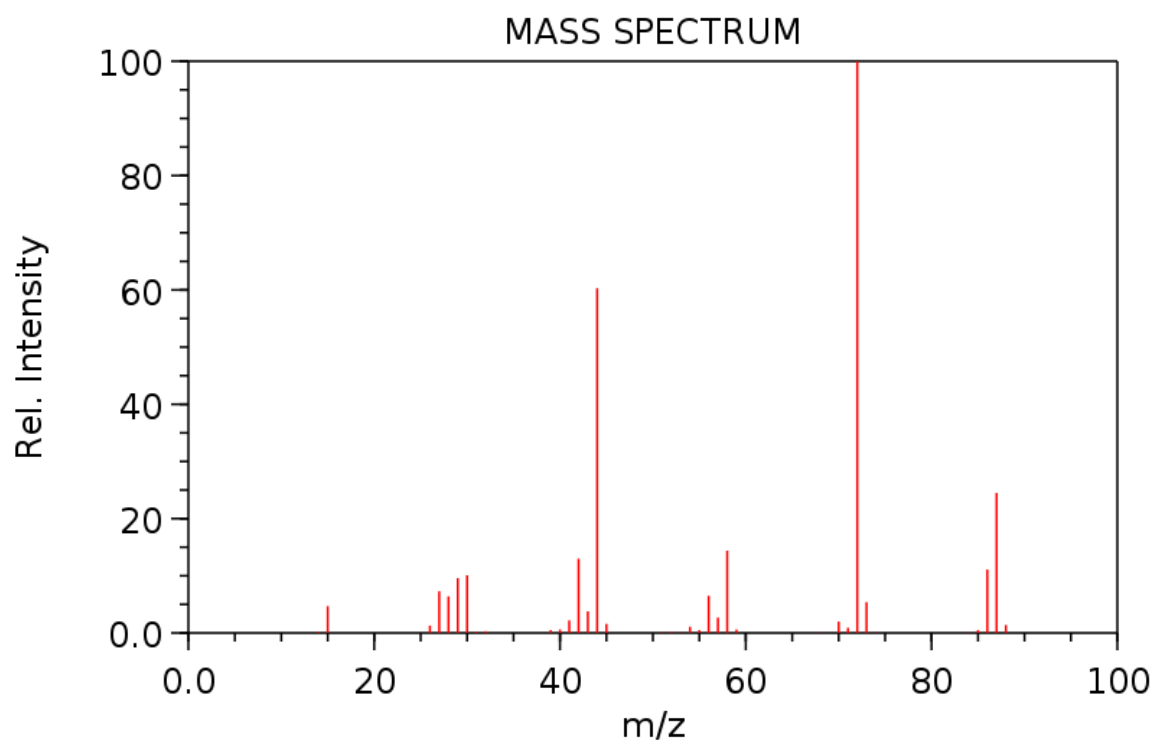
№12

M=88



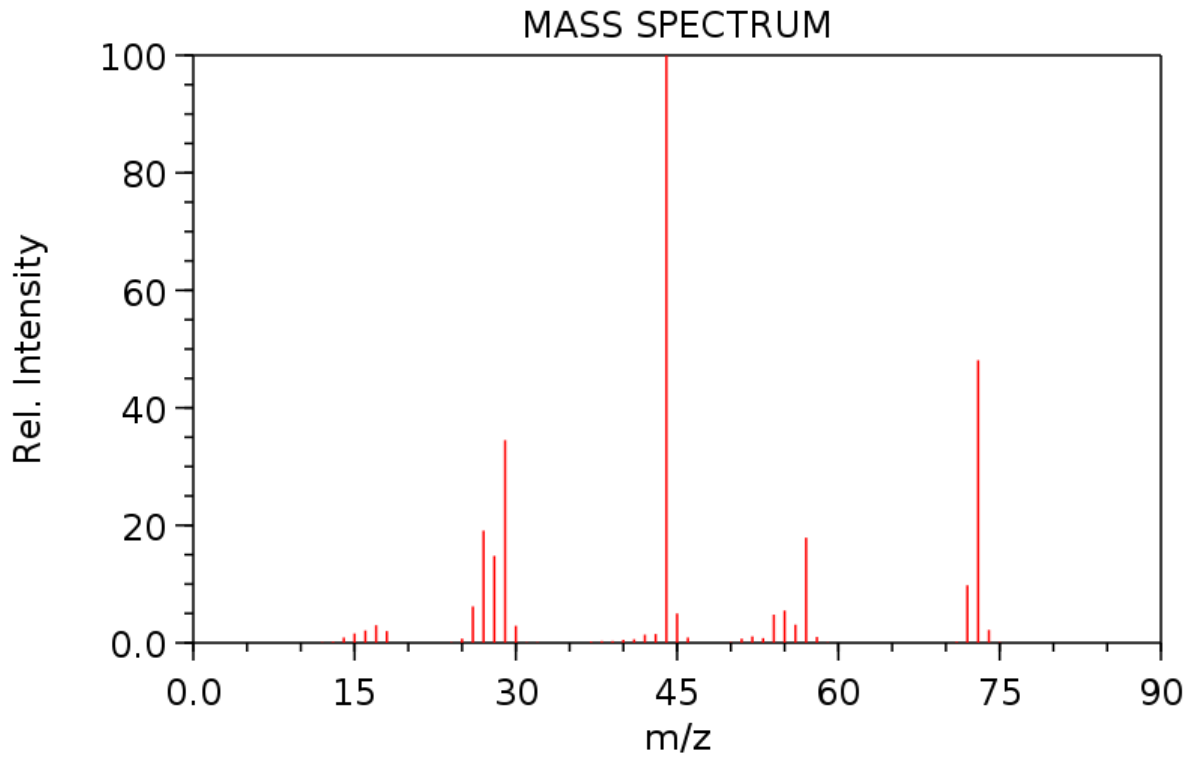
№13

M=87



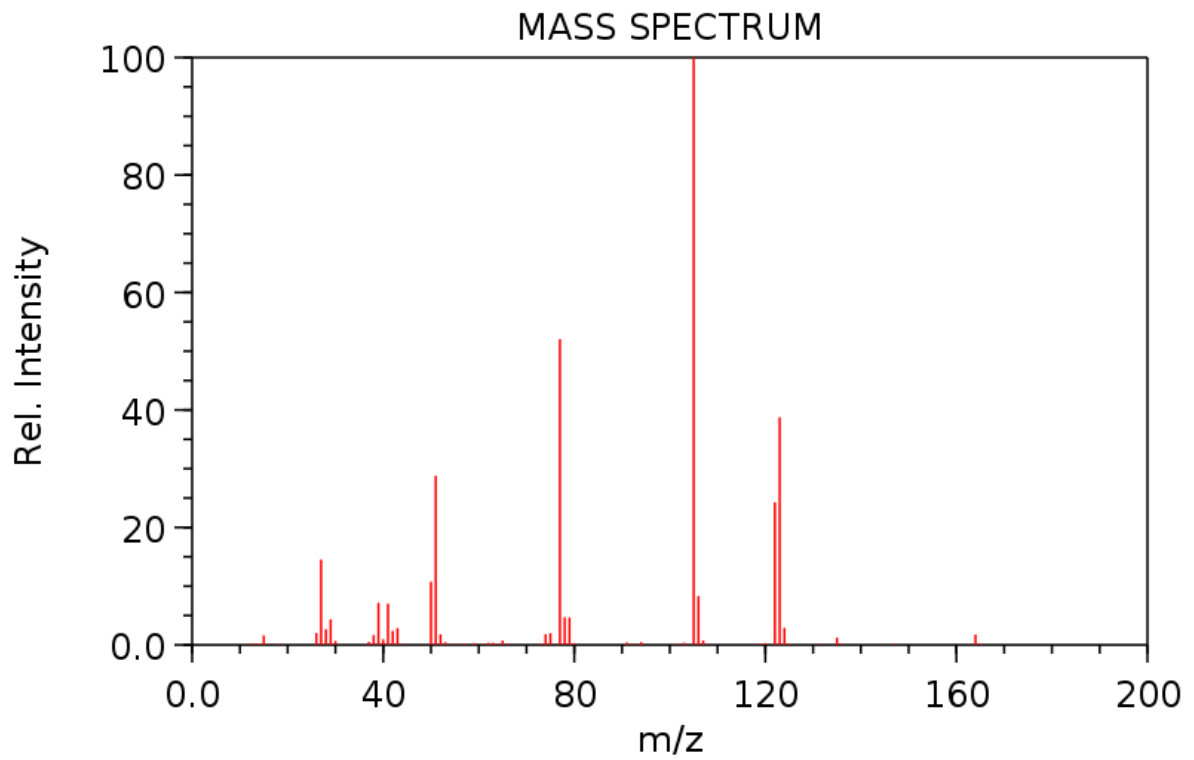
№14

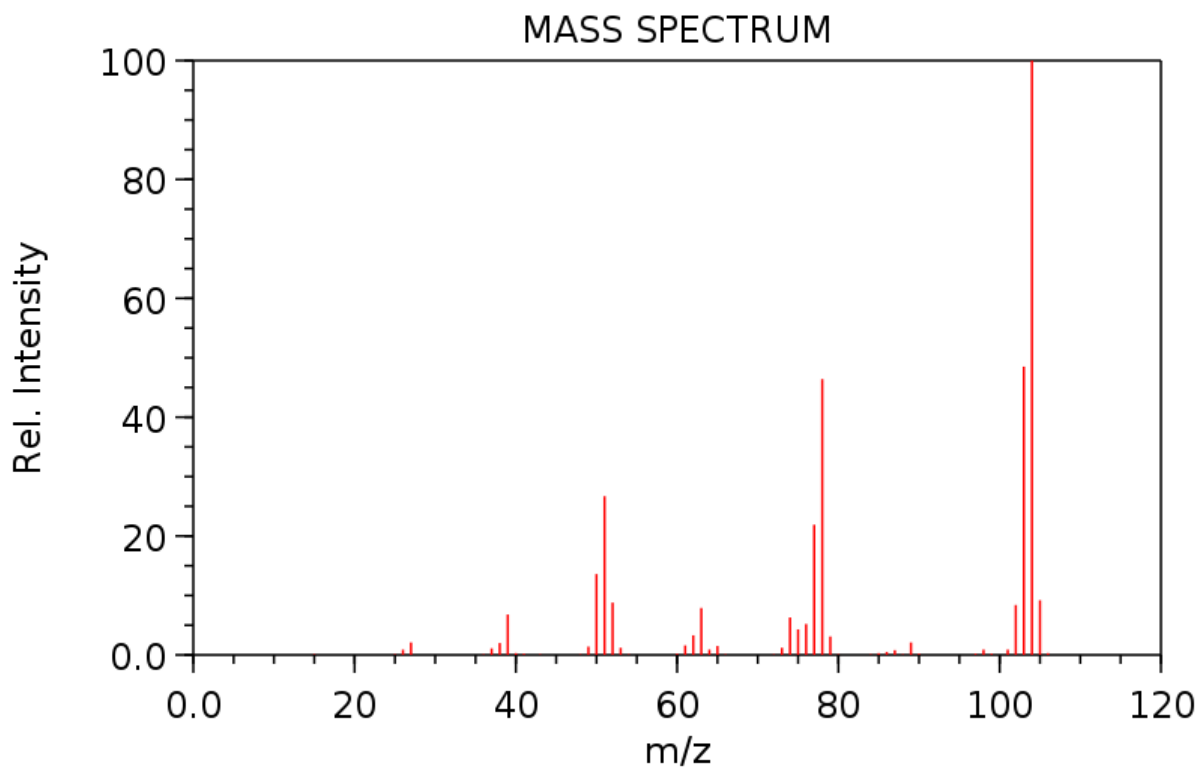
M=73



№15

M=164





Контрольні питання

1. Що відбувається зі зразком у мас-спектрометрі?
2. Які сигнали належать до області молекулярного іона?
3. Поясніть появу у спектрі піків з $m/e > M$.
4. Яке співвідношення інтенсивностей ізотопних піків спостерігається для монохлоро- і монобромпохідних?
5. Які сигнали у мас-спектрі дають змогу розрізнити спирти і карбонові кислоти?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

Встановлення структурної формули речовини за фрагментацією у мас-спектрі. Мас-спектри продуктів ацидолізу епіхлоргідрину

Мета роботи: проаналізувати структуру продуктів розкриття циклу епіхлоргідрину карбоновими кислотами на основі даних газової хромато-мас-спектрометрії.

Реактиви і обладнання: зразки продуктів ацидолізу епіхлоргідрину (попередньо очищені), суміш етилацетат : гексан 1 : 1 об. (елюент), газовий хромато-мас-спектрометр.

Теоретична частина

Два аналітичні інструменти – газова хроматографія (GC) і мас-спектрометрія (MS) – можуть бути поєднані в одному приладі, **хромато-мас-спектрометрії** (GC-MS) для аналізу складних сумішей органічних сполук (рис. 2.1).

Газовий хроматограф розділяє суміш, а потім мас-спектрометр записує спектр окремих компонентів. Газовий хроматограф складається з тонкої капілярної колонки, що містить в'язку висококиплячу рідину. Колонка розміщена в нагрівачі (випаровувачі). Коли зразок вводиться в газовий хроматограф, він випаровується та виноситься інертним газом через колонку. Компоненти складної суміші проходять через колонку з різною швидкістю, часто згідно з розподілом за температурою кипіння – сполуки з нижчою температурою кипіння виходять із колонки перед сполуками з вищою температурою кипіння.

Потім кожна сполука потрапляє в мас-спектрометр, де іонізується з утворенням молекулярного іона та фрагментів з меншою молекулярною масою. GC-MS записує газову хроматограму для суміші, яка показує залежність кількості кожного компонента від часу його утримання, тобто часу, необхідного для проходження через колонку. Кожен компонент суміші характеризується часом утримування на газовій хроматограмі та своїм молекулярним іоном у мас-спектрі (рис. 2.2).

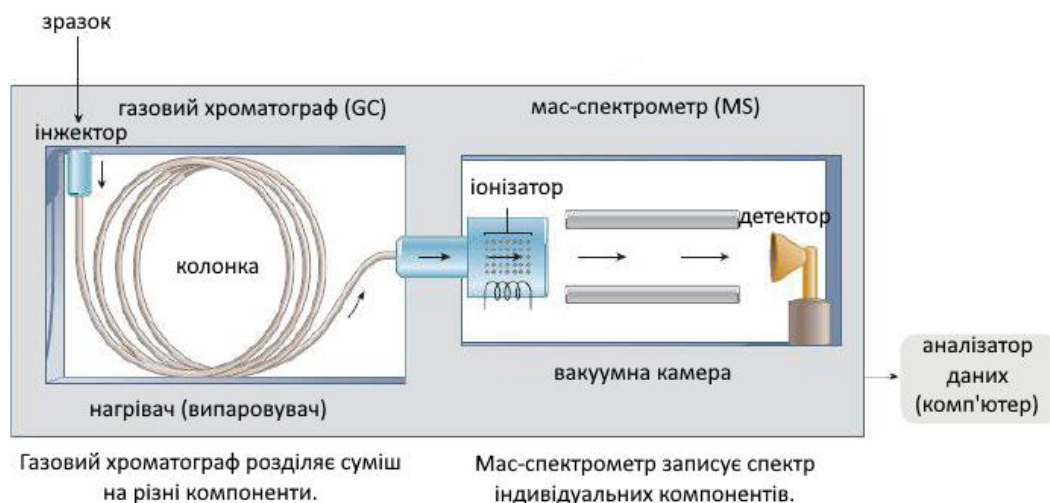


Рис. 2.1. Блок-схема газового хромато-мас-спектрометра

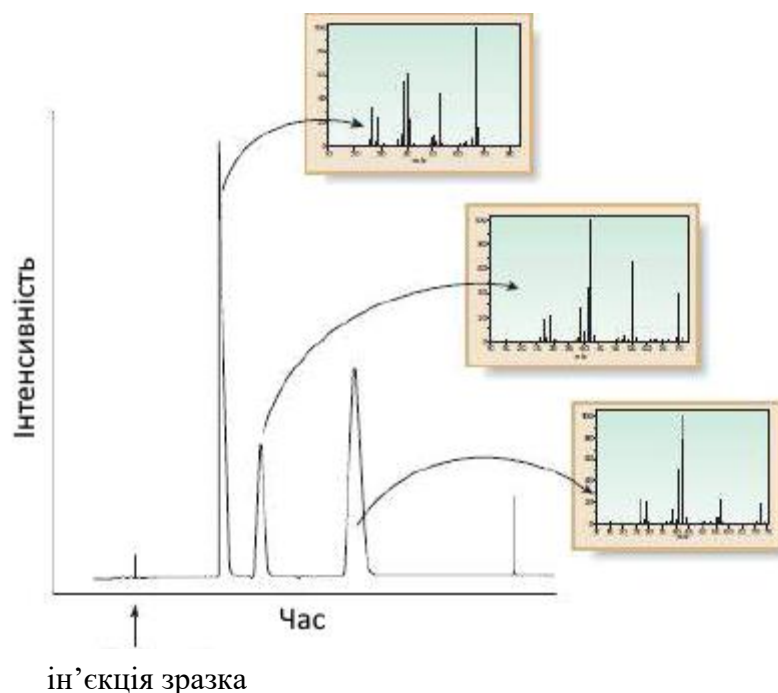


Рис. 2.2. Представлення результатів хромато-мас-спектрометрії

GC-MS широко використовується для характеристики сумішей, що містять забруднювачі навколишнього середовища. Цей метод також використовується для аналізу зразків сечі та волосся на наявність незаконних лікарських препаратів або заборонених речовин, які, як вважають, покращують спортивні результати. Хромато-мас-спектрометрія може бути використана для розділення продуктів паралельних реакцій, що мають подібну будову і близькі температури кипіння, як ізомерні продукти розкриття циклу епіхлоргідрину карбоновими кислотами.

Епіхлоргідрин (ЕХГ) – універсальний синтон в органічному синтезі. Завдяки напруженості тричленного циклу ЕХГ він легко реагує з протонівмісними реагентами з утворенням продуктів, усі три атоми карбону яких мають функціональну групу. Структура ЕХГ надає широкі можливості енантіо- і регіоселективного синтезу. Особливий науковий та технологічний інтерес становить реакція розкриття циклу ЕХГ з такими протонодонорами, як карбонові кислоти НА (схема 2.1). Серед ефективних каталізаторів ацидолізу ЕХГ широко використовуються солі тетраалкіламонію, третинні аміни (В). Продуктами реакції є хлоргідринові естери: продукт «нормального» розкриття *n*-Р (1-хлор-3-ацетоксіпропанол-2) і продукт «аномального» розкриття *a*-Р (1-хлор-2-ацетоксіпропанол-3).

Співвідношення продуктів *n*-Р і *a*-Р має важливе значення у цілеспрямованому синтезі, оскільки лише продукт «нормального» розкриття здатний до подальшої циклізації з утворенням гліцидилового естеру (ГЕ), що використовується в синтезі епоксидних смол. Шлях реакції залежить від низки факторів, як-от розчинник, температура, стерична та електронна будова реагента і каталізатора.

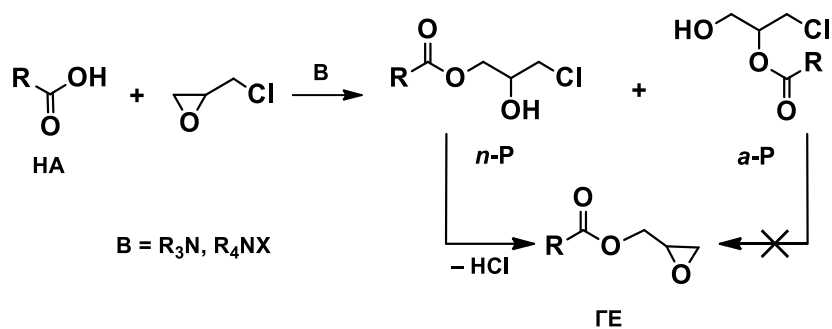


Схема 2.1 Схема ацидолізу епіхлоргідрину

Експериментальна частина

1. Увімкніть газовий хромато-мас-спектрометр. Перед початком роботи спектрометр повинен прогрітися протягом 20 хвилин.
2. За допомогою панелі керування спектрометром введіть дані про об'єм проби (0,1 мкл), тип колонки (силікагель) та температуру проби.
3. Введіть назву проби, зазначивши тип реакційної системи, з якої одержано продукт розкриття оксиранового циклу (наприклад, «ECH_AcOH_Et3N_THF»).
4. За допомогою спеціального шприца дуже обережно введіть пробу об'ємом 0,1 мкл у випарник хромато-мас-спектрометра.
5. Після введення проби натисніть кнопку початку розділення суміші і запису спектра.
6. Після завершення аналізу проби збережіть результат у форматі PDF.
7. Повторіть п. 3–6 для всієї серії зразків.
8. Після закінчення роботи вимкніть хромато-мас-спектрометр.

Завдання до лабораторної роботи

1. Отримайте мас-спектри для серії зразків продуктів розкриття циклу ЕХГ карбоновими кислотами.
2. Встановіть значення масових чисел m/z та відповідних їм відносних інтенсивностей $I_{\text{відн}}$ для мас-спектрів продуктів ацидолізу ЕХГ у різних реакційних системах. Внесіть дані у таблицю нижче.
3. За отриманими даними наведіть структури можливих продуктів реакції.
4. Зробіть висновок про вплив каталізатора і розчинника на склад суміші продуктів розкриття оксиранового циклу епіхлоргідрину карбоновими кислотами.

№ з/п	Каталізатор	m/z ($I_{\text{відн}}$)		
		Розчинник		
		ЕХГ : ТГФ 1 : 1 об.	ЕХГ	ЕХГ : НБ 1 : 1 об.
1				
2				
...				

Контрольні питання

- 1.** Які переваги перед традиційним методом мас-спектрометрії має хромато-мас-спектрометрія?
- 2.** Чи базується метод хромато-мас-спектрометрії на процесі деструкції чи синтезу? Що відбувається з речовиною у приладі?
- 3.** Опишіть функціональні компоненти хромато-мас-спектрометра (блок-схема приладу).
- 4.** Які задачі розв'язує мас-спектроскопія?
- 5.** Наведіть алгоритм встановлення структури речовини за її мас-спектром.
- 6.** Запишіть загальну схему реакції розкриття оксиранового циклу ЕХГ карбоновими кислотами. У чому полягає практична цінність хлоргідринового естеру *n*-Р?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

Встановлення структури речовини методом ІЧ-спектроскопії

Мета роботи: оволодіти навичками встановлення молекулярної структури речовини за положенням і формою сигналу в ІЧ-спектрі.

Теоретична частина

Інфрачервона спектроскопія – це інструментальний метод, який використовує інфрачервоне світло для взаємодії зі сполуками, викликаючи коливання і вібрацію зв'язків, внаслідок чого одержують спектри із характерним поглинанням для певних функціональних груп.

Оскільки властивості та реакції органічної сполуки значною мірою визначаються тим, які функціональні групи вона містить, інфрачервона спектроскопія є цінним методом для визначення структури сполук, виділених із природних джерел, і для моніторингу перебігу реакцій, які призводять до приєднання або відщеплення функціональних груп.

Джерелом енергії в інфрачервоній спектроскопії є інфрачервоне випромінювання ($\lambda = 2,5 - 25$ мкм).

Інфрачервоне світло має дещо більшу довжину хвилі, ніж видиме світло, тому інфрачервоне світло має нижчу частоту та меншу енергію, ніж видиме світло. Частоти в ІЧ-спектроскопії повідомляють за допомогою одиниці, яка називається хвильовим числом ($\tilde{\nu}$):

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda. \quad (3.1)$$

Хвильове число обернено пропорційне довжині хвилі та виражається у зворотних сантиметрах (см^{-1}). Хвильове число ($\tilde{\nu}$) пропорційне частоті (ν). Частота (а отже, енергія) зростає зі збільшенням хвильового числа. У діапазоні ІЧ-поглинання хвильове число приймає значення від 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} .

Різні види зв'язків під час поглинання ІЧ-випромінювання коливаються на різних частотах. ІЧ-спектроскопія розрізняє різні типи зв'язків у молекулі, що дає змогу визначити наявні функціональні групи.

В ІЧ-спектрометрі оптичне випромінювання проходить через зразок. Частоти, які збігаються з частотами коливань, поглинаються, а решта світла передається на детектор. Спектр являє собою графік залежності кількості пропущеного світла від його хвильового числа. ІЧ-спектр пропан-1-олу, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, ілюструє кілька важливих особливостей ІЧ-спектроскопії (рис. 3.1).

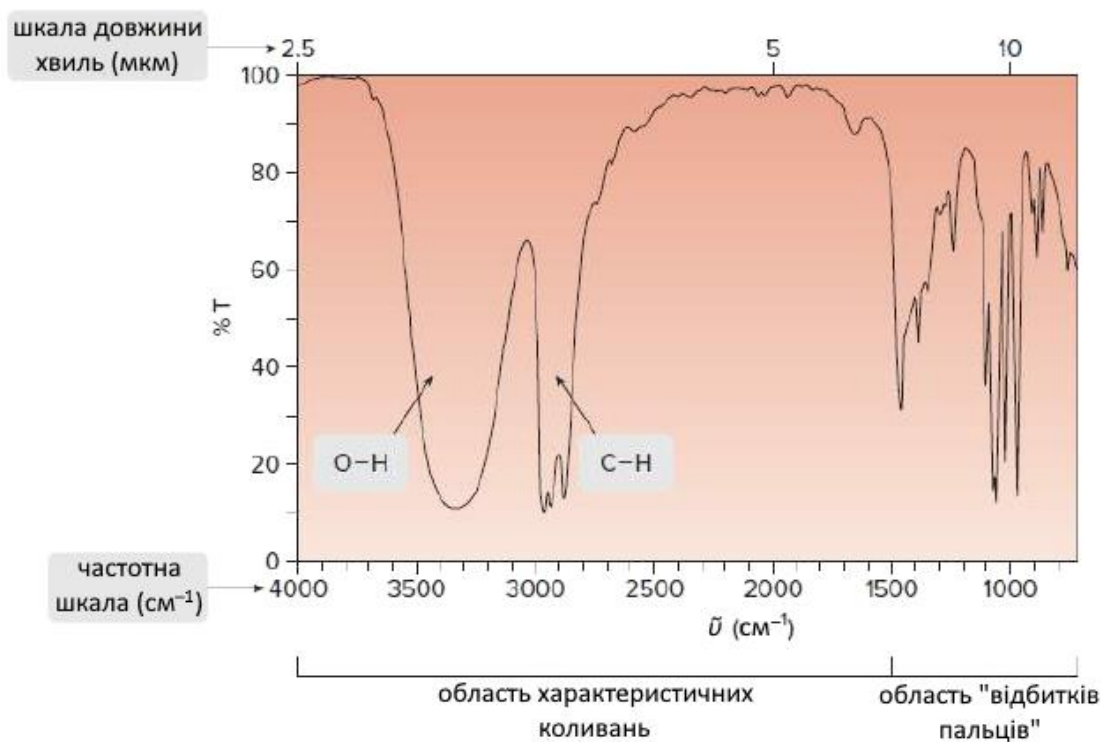


Рис. 3.1. ІЧ-спектр пропан-1-олу

- ІЧ-спектр є набором мінімумів (піки пропускання T). За віссю ординат відкладають відсоток пропускання: 100 % пропускання означає, що все світло, яке потрапляє на зразок, пропускається, і жодне не поглинається; коефіцієнт пропускання 0 % означає, що світло, яке потрапляє на зразок, не пропускається, а все поглинається. Сильне поглинання має низький відсоток пропускання, оскільки поглинається багато світла.

- Кожен пік відповідає певному типу зв'язку, і кожен тип зв'язку (наприклад, O–H і C–H) проявляється в ІЧ-спектрі.

- В ІЧ-спектрах позначається як довжина хвилі, так і шкала хвильового числа на осі абсцис. Довжини хвиль записуються в мкм (2,5–25). Хвильове число, частота та енергія зменшуються зліва направо. Положення піку вказується у зворотних сантиметрах (cm^{-1}).

- Область характеристичних коливань має значення $\tilde{\nu} \geq 1\,500\text{ cm}^{-1}$. Основні функціональні групи дають один або два піки в цій області з характеристичною частотою.

- Область «відбитків пальців» має значення $\tilde{\nu} < 1\,500\text{ cm}^{-1}$. Ця область зазвичай містить складний набір піків і є унікальною для кожної сполуки. Частоти у цій області не є характеристичними.

Приклад розв'язання

Задача. Визначити структуру сполуки C_8H_{10} за її ІЧ-спектром:

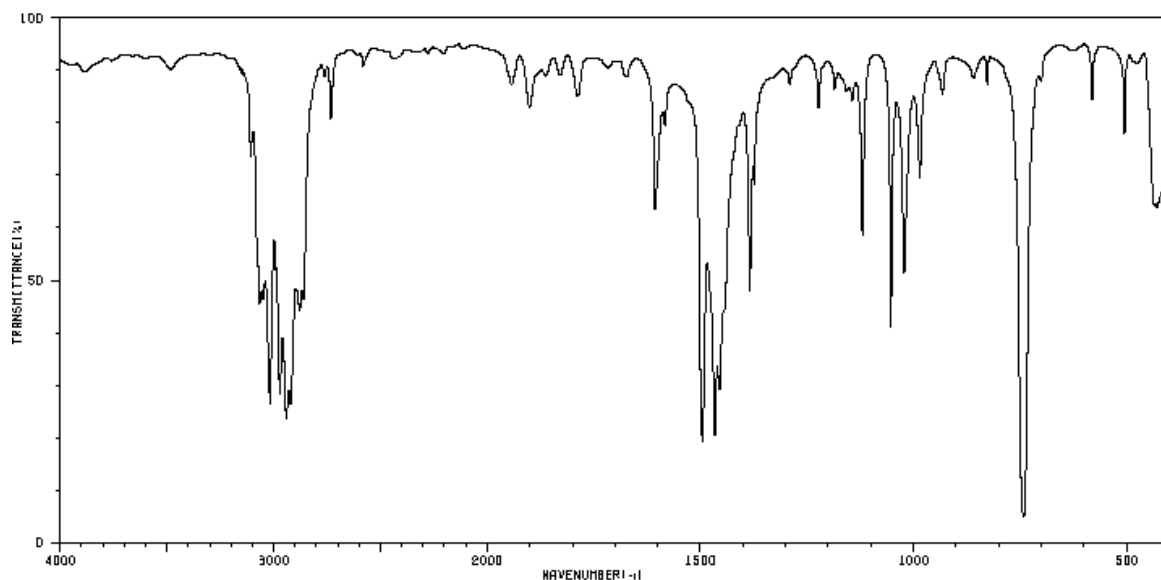


Рис. 3.2. ІЧ-спектр C_8H_{10}

Розв'язання. У цьому прикладі відомою є молекулярна формула досліджуваної сполуки, що дає змогу визначити формальну ненасиченість (ФН) і припустити, до якого класу органічних речовин ця сполука належить. Для розрахунку ФН скористаємося формулою:

$$\text{ФН} = n_{IV} + \frac{n_{III}}{2} - \frac{n_I}{2} + 1, \quad (3.2)$$

де n_{IV} – число атомів з валентністю IV;

n_{III} – число атомів з валентністю III;

n_I – число атомів з валентністю I у складі сполуки відповідно.

Тоді:

$$\text{ФН} = 8 - 5 + 1 = 4. \quad (3.3)$$

Формальна ненасиченість, що дорівнює 4, означає здатність сполуки приєднати 4 молекули водню і є характерною для ароматичних сполук. Для ненасичених ациклічних речовин вона також є можливою, але вимагає одночасної присутності у сполуці двох чи більше кратних зв'язків, ненасиченої циклічної системи. Тому насамперед варто перевірити наявність сигналів, які відповідають ароматичним системам.

Визначимо положення (хвильове число ν), форму та інтенсивність сигналів у наведеному спектрі і занесемо у таблицю.

Малоінтенсивні сигнали не були взяті до розгляду як незначущі.

Тепер необхідно зіставити положення сигналів у спектрі з відповідними функціональними групами за допомогою Додатку 3. Аналіз починають з області характеристичних коливань ($3\ 600\text{--}1\ 000\ \text{cm}^{-1}$). До цієї області належать валентні

коливання ν зв'язків C–H, O–H, N–H, S–H, C=C, C=O, C=N тощо. Зважаючи на відомий якісний і кількісний склад молекули і визначену формальну ненасиченість, можна перевірити наявність коливань ароматичних зв'язків.

$\nu, \text{см}^{-1}$	Функціональні групи	$\nu, \text{см}^{-1}$	Функціональні групи
3080		1390	
2980		1120	
2880		1055	
1610		1025	
1495		740	
1450		440	

В ароматичному ядрі наявні два типи валентних коливань – C=C (чотири області, принаймні дві мають спостерігатися: 1 600, 1 580, 1 500 і 1 450 см^{-1}) і C–H (3 080–3 030 см^{-1}). Такі сигнали дійсно спостерігаються у досліджуваному спектрі, тому внесемо ці групи у таблицю і далі будемо брати до уваги ароматичний характер сполуки, для якої встановлюємо будову. Уся обчислена ФН пояснюється ароматичним циклом, тому інші групи у сполуці – насичені. Зважаючи на формулу сполуки, C_8H_{10} , замісник(и) має (мають) бути насиченим(и) і містити 2 атоми карбону, оскільки 6 атомів вже задіяні у циклі.

$\nu, \text{см}^{-1}$	Функціональні групи	$\nu, \text{см}^{-1}$	Функціональні групи
3080	$\nu (\text{C}-\text{H}_{\text{Ar}})$	1390	
2980		1120	
2880		1055	
1610	$\nu (\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}})$	1025	
1495	$\nu (\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}})$	740	
1450	$\nu (\text{C}=\text{C}_{\text{Ar}})$	440	

Отже, це може бути або один етильний замісник, або дві метильні групи.

Наявність насичених зв'язків C–H підтверджується валентними коливаннями за умови 2 980 і 2 880 см^{-1} , а також деформаційними коливаннями за умови 1 450 (накладається з ароматичними C=C) і 1390 см^{-1} , властивими для CH_3 . Більш точно встановити кількість і положення замісників у ароматичному ядрі можна за деформаційними коливаннями δ зв'язків C–H циклу (880–750 см^{-1}). У наведеному спектрі є лише один сигнал у цьому діапазоні, 740 см^{-1} , що відповідає 4 сусіднім атомам водню (*орто*-заміщення). Цей сигнал міг би бути віднесений до 5 сусідніх H (єдиний замісник), однак для цього мав спостерігатися другий сигнал такої ж інтенсивності при 700 см^{-1} , якого у цьому спектрі немає.

Для деяких сигналів у спектрі не вдалося встановити відповідність тим чи іншим функціональним групам. Такі сигнали можуть бути результатом накладання різних типів коливань – проявом змішаних коливань, які є індивідуальними

для кожної окремої сполуки і не можуть бути ідентифіковані. Сигнал 440 см^{-1} за відсутності галогенів у формулі сполуки також не стосується.

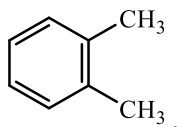
$\nu, \text{см}^{-1}$	Функціональні групи	$\nu, \text{см}^{-1}$	Функціональні групи
3080	$\nu (\text{C-H}_{\text{Ar}})$	1390	$\delta (\text{CH}_3)$
2980	$\nu (\text{CH}_3)$	1120	–
2880	$\nu (\text{CH}_3)$	1055	–
1610	$\nu (\text{C=C}_{\text{Ar}})$	1025	–
1495	$\nu (\text{C=C}_{\text{Ar}})$	740	$\delta (\text{C-H}_{\text{Ar}}) - 4\text{H}$
1450	$\nu (\text{C=C}_{\text{Ar}}), \delta (\text{CH}_3)$	440	–

Отже, одержано таку інформацію про сполуку:

- ароматичний цикл;
- *орто*-заміщення (два замісники);
- замісники – дві метильні групи.

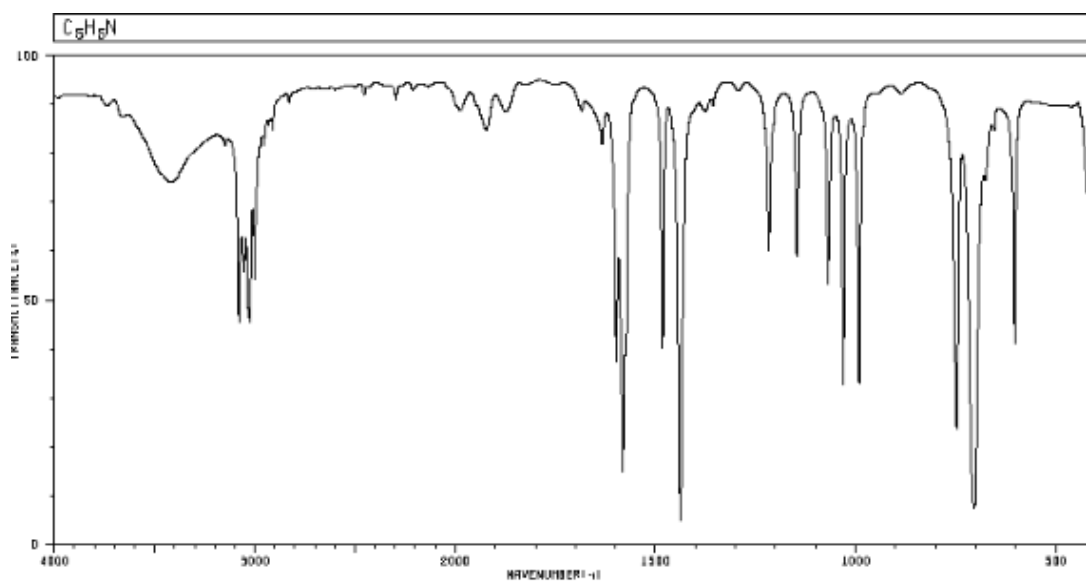
Поєднуючи ці дані, одержуємо структурну формулу *орто*-ксилолу.

Відповідь:

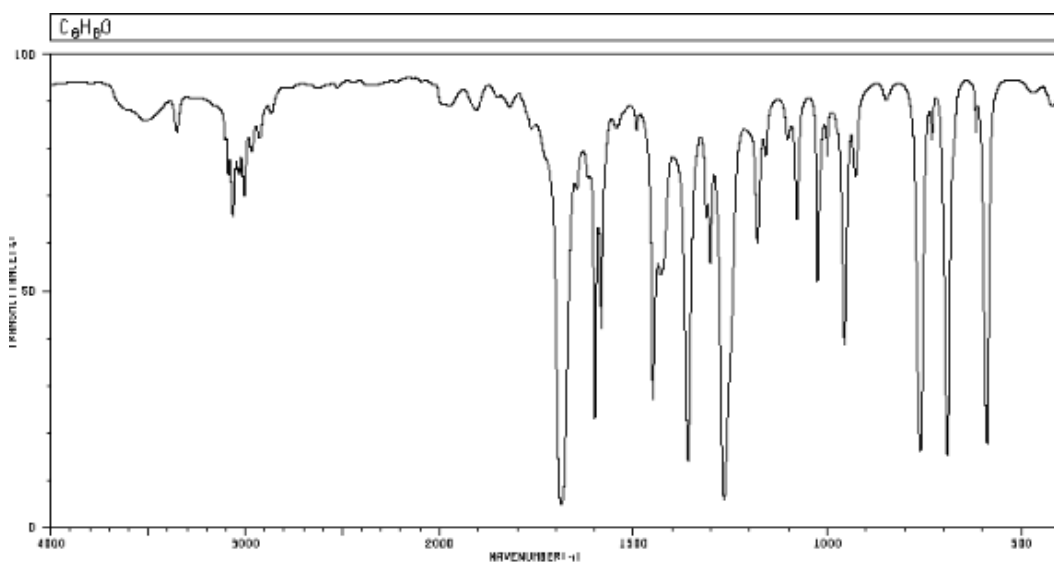


Задачі для самостійної роботи

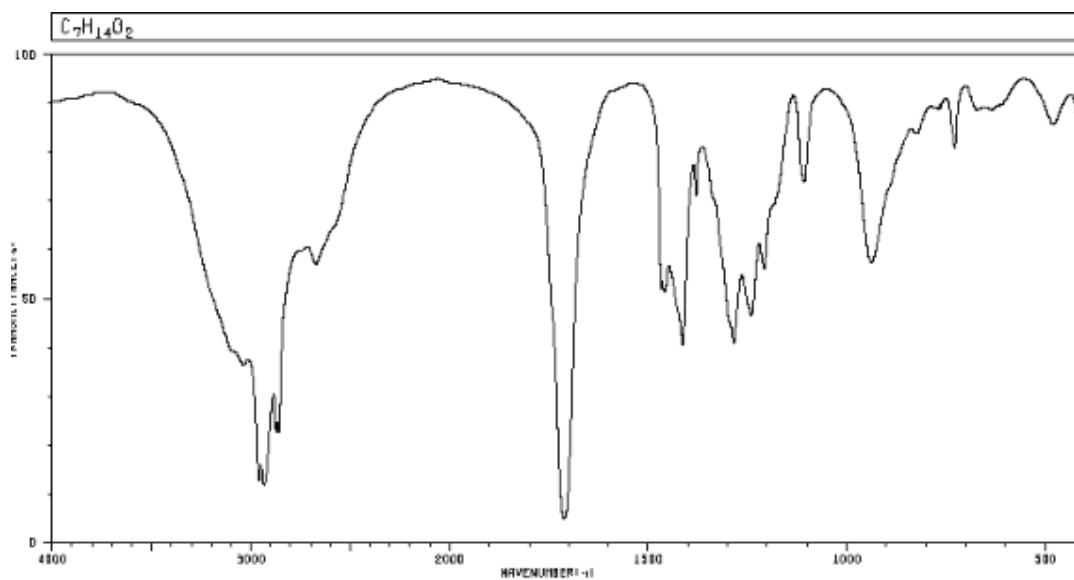
Визначити структуру сполуки за її ІЧ-спектром. Молекулярна формула сполуки наведена у лівому верхньому куті спектра.



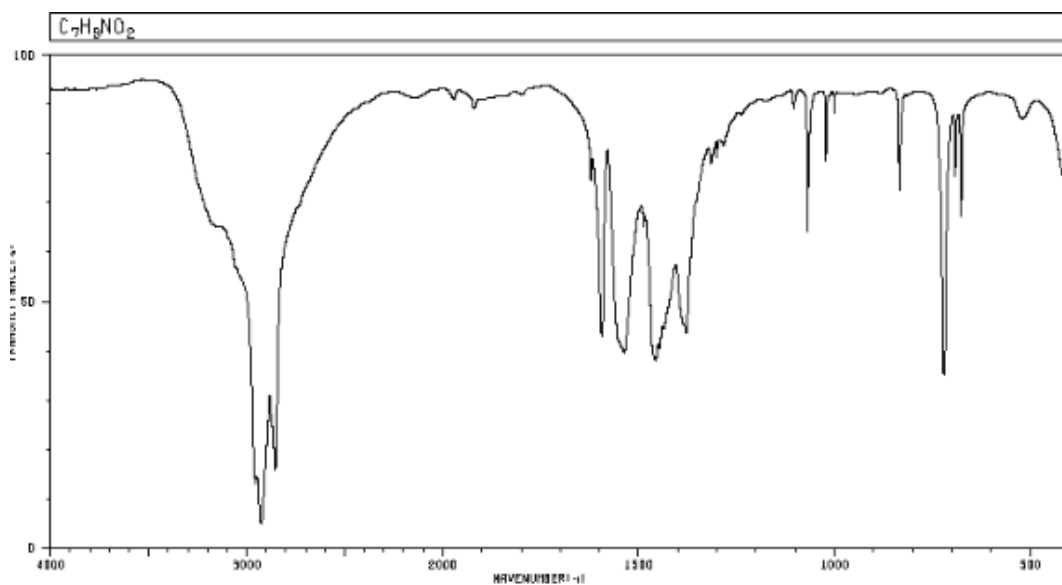
№ 1.



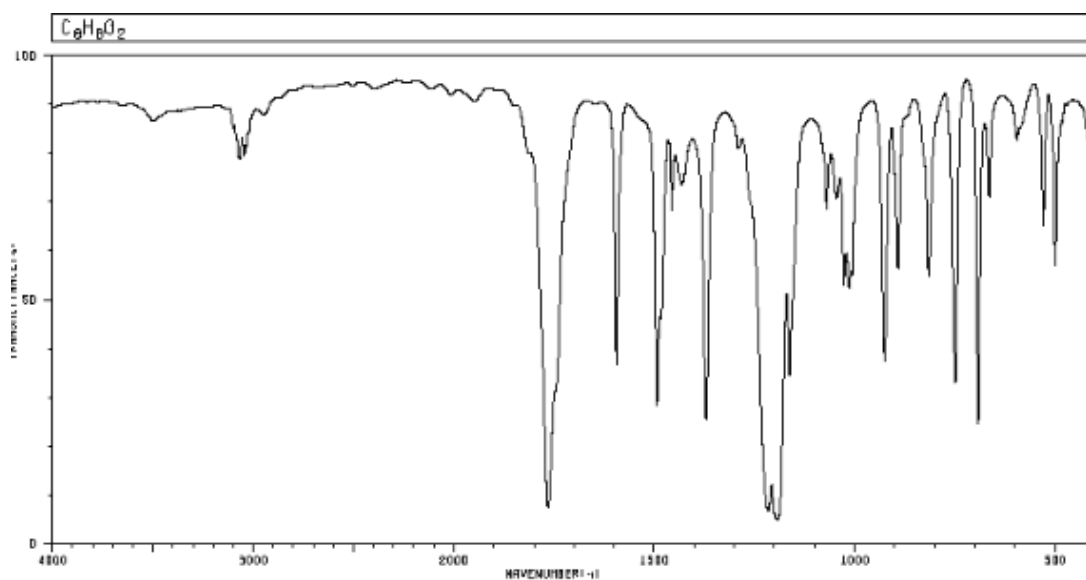
№ 2.



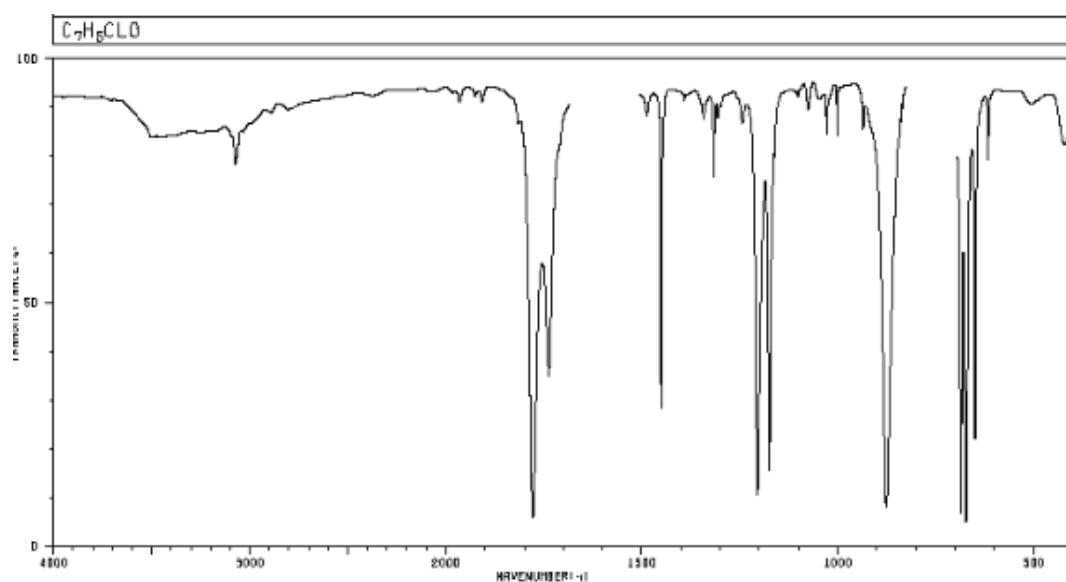
№ 3.



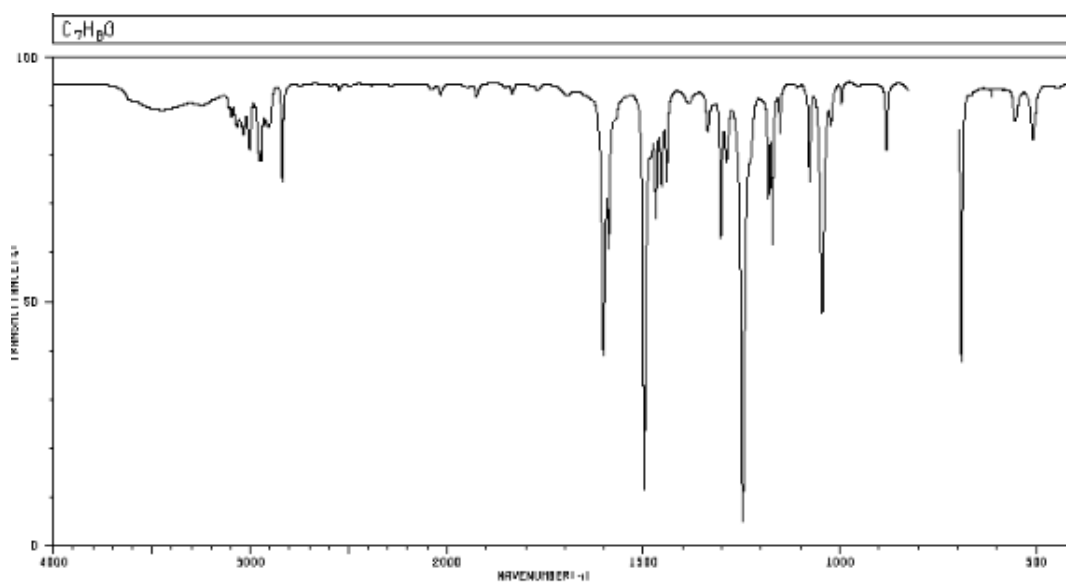
№ 4.



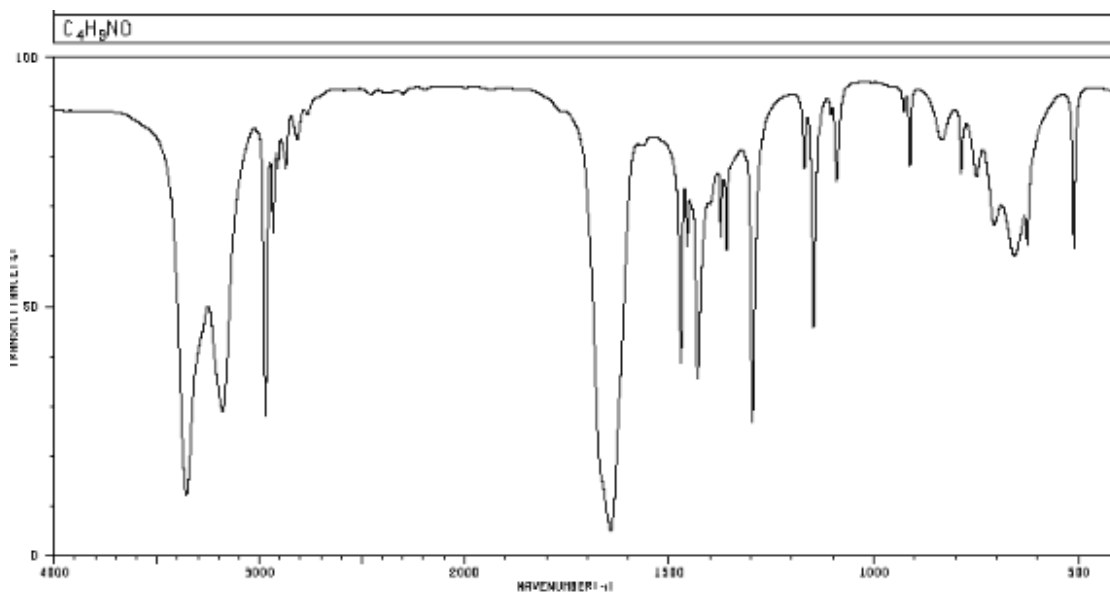
№ 5.



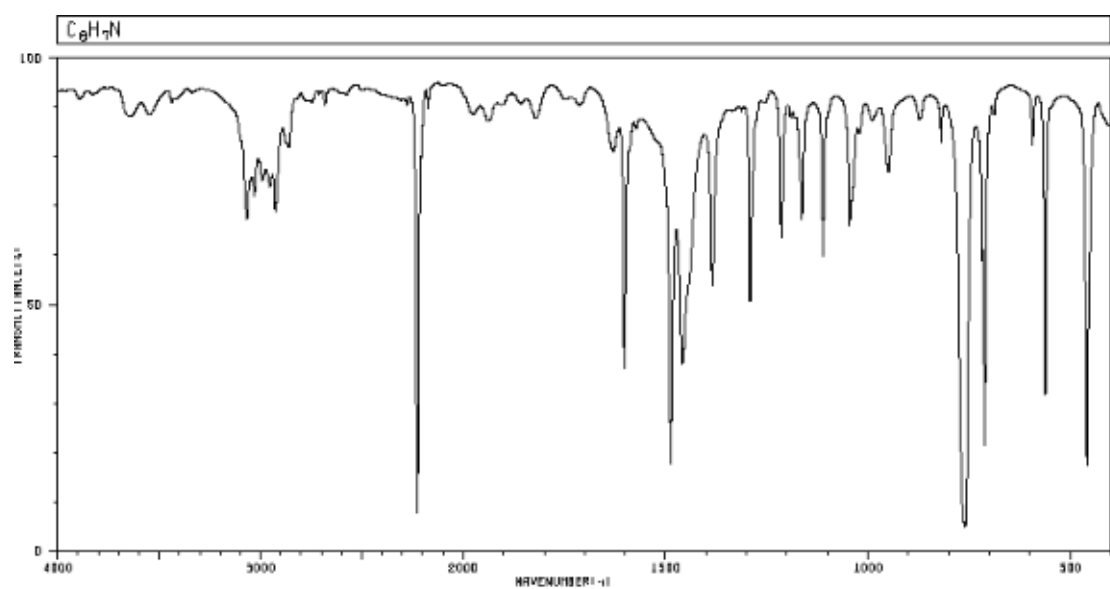
№ 6.



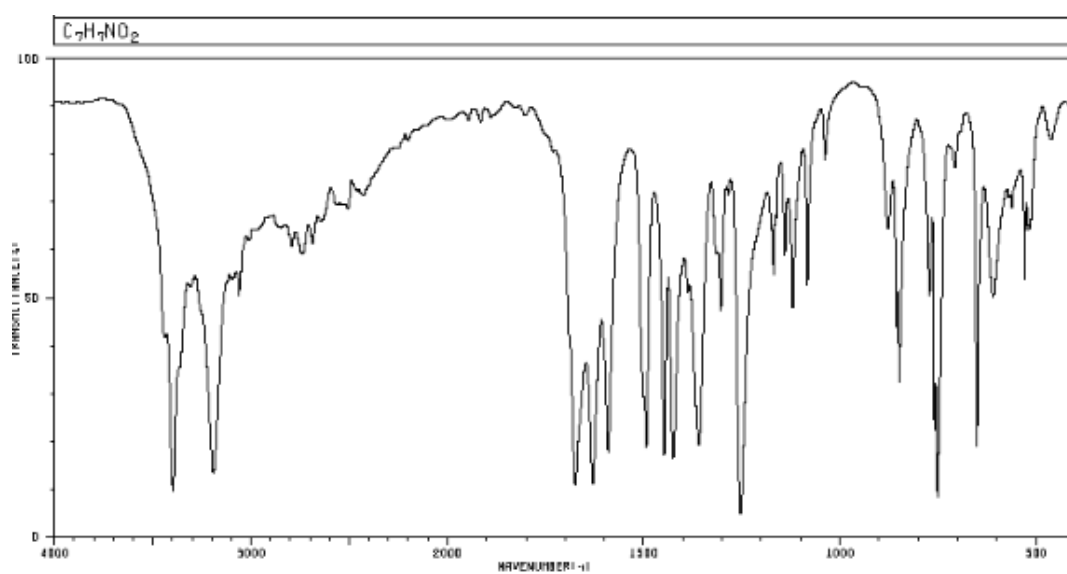
№ 7.



№ 8.



№ 9.



№ 10.

Контрольні питання

1. Що є джерелом енергії в інфрачервоній спектроскопії?
2. Яку інформацію про структуру сполуки надає ІЧ-спектроскопія?
3. Що є одиницею вимірювання в ІЧ-спектрах?
4. Чи є метод ІЧ-спектроскопії деструктивним?
5. Наведіть формулу для визначення інтегральної інтенсивності.
6. Що є характерною ознакою гідроксильної групи в ІЧ-спектрі?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

Зсуви в УФ-спектрах. Ефект замісника та розчинника

Мета роботи: навчитись розрізняти тип заміщення і вплив розчинника за характером зсуву в УФ-спектрі.

Теоретична частина

Методи *електронної спектроскопії* (або спектроскопії в УФ і видимій області) ґрунтуються на електронних переходах, тобто на переходах між різними електронними станами частинок. Властивість атомів і молекул поглинати світло з певною довжиною хвилі, характерною для цієї речовини, широко використовується для якісних і кількісних досліджень її складу. Для реєстрації спектрів поглинання використовують спектрофотометри. Зазвичай спектрофотометри мають діапазон вимірювань за довжинами хвиль 180–1 100 нм. Цей діапазон включає в себе три області спектра: ближню ультрафіолетову область (УФ) – 180–380 нм; видиму – 380–760 нм і ближню інфрачервону (ІЧ) – 760–1 100 нм.

Для фотометричного дослідження органічного реагенту необхідно зняти спектр поглинання або пропускання його водного розчину або розчину в неводному розчиннику, якщо такий застосовується для екстракції досліджуваної сполуки.

Головна вимога до розчинників – прозорість в області досліджуваного поглинання та інертність відносно розчиненої речовини. В якості розчинників використовують насичені вуглеводні, воду, спирти, галогенпохідні, прості ефіри, кислоти тощо.

У 1876 р. О. Вітт запропонував хромофорну теорію органічних барвників, згідно з якою забарвлення органічних сполук обумовлено наявністю груп, що містять ненасичені зв'язки (наприклад, C=C, ароматичне ядро, C=O, C–N=O, NO₂ тощо).

Хромофор – група, що викликає селективне поглинання електромагнітного коливання в УФ-області.

Ауксохром – атом або група, що має незв'язуючі електрони, орбіталі яких перекриваються з орбіталями хромофора (π -електронною системою) (наприклад, –ОН, –NH₂, –Cl тощо). Внаслідок ефектів кон'югації ауксохроми змінюють положення максимуму поглинання (λ_{\max}) хромофора.

УФ-спектр органічної сполуки характеристичний, оскільки поглинання визначається тільки власне хромофором і його найближчим оточенням, тобто один і той самий хромофор проявляється практично однаково як у простих, так і у складних молекулах. Залежно від безпосереднього оточення в одній і тій самій хромофорній групі положення максимуму поглинання в УФ-спектрах різних сполук може дещо змінюватись. Зсув за максимумом поглинання в бік більш довгих хвиль внаслідок заміщення або впливу розчинника називають батохромним

зсувом (червоний зсув), а зсув у бік більш коротких хвиль – гіпсохромним (синій зсув).

Частина 1. Ідентифікація заміщених бензойних кислот спектрофотометричним методом

Мета роботи: навчитись ідентифікувати заміщені бензойні кислоти за характером зсуву в УФ-спектрі.

Реактиви та обладнання: водні розчини бензойної кислоти, *m*-амінобензойної кислоти, *m*-нітробензойної кислоти; спектрофотометр SPEKOL 1500, спектрофотометричні кварцові кювети.

Експериментальна частина

1. Увімкніть спектрофотометр SPEKOL 1500. Спектрофотометр повинен прогрітися перед застосуванням протягом 20 хвилин.

2. У лаборанта отримайте у випадковий спосіб пронумеровані пробірки, що містять 0,001 М водних розчинів таких речовин:

- бензойна кислота;
- *m*-амінобензойна кислота;
- *m*-нітробензойна кислота.

3. Приготуйте 4 кювети для спектрофотометричного аналізу. В одну кювету налейте дистильовану воду – це кювета порівняння. Встановіть кювету порівняння у ближчу до вас комірку у спектрофотометрі так, щоб промінь світла проходив через її непритерті сторони. У три інші кювети налейте відповідно розчини з пробірок і встановіть у комірки спектрофотометра у порядку нумерації.

4. На екрані у головному меню оберіть режим «Wavelength scan», натисніть «Enter».

5. Натисніть кнопку «F1», що відповідає функції «Setup» (надпис на дисплеї). Встановіть діапазон довжин хвиль, в якому буде проходити вимірювання: «Scan from» – введіть за допомогою числових кнопок «380», натисніть «Enter»; «Scan to» – введіть «220», натисніть «Enter»; «Scan step» – «1.0» (якщо необхідно, встановіть за допомогою стрілок); «Scan speed» – «Fast» (встановіть за допомогою стрілок).

6. Проведіть опорне вимірювання розчину порівняння. Ручка спектрофотометра повинна знаходитись у першому положенні (вставлена до упору). Натисніть кнопку « $\frac{100\%T}{BASELINE}$ ». Зачекайте, поки прилад здійснить опорне вимірювання.

7. Після опорного вимірювання, не відкриваючи кришку спектрофотометра, переведіть ручку у друге положення (2 клацання) і натисніть кнопку « $\frac{MEASURE}{START}$ ». Спектрофотометр побудує на дисплеї спектр.

8. Збережіть отриманий спектр (сфотографуйте). Натисніть кнопку «F3» (функція «Search» на дисплеї). За допомогою стрілок «←» і «→» перемістите курсор на вершину піка і запишіть відповідну довжину хвилі λ (таблиця).

9. Для зняття спектрів другого розчину переведіть ручку у третє (+1 клацання) положення. Натисніть кнопку « $\frac{\text{MEASURE}}{\text{START}}$ ». Збережіть отриманий спектр і запишіть довжину хвилі λ , що відповідає піку.

10. Аналогічно до п. 9 зніміть спектр третього розчину.

Завдання до Ч. 1 лабораторної роботи № 4

1. Отримайте УФ-спектри для трьох розчинів речовин у діапазоні довжини хвилі 220–380 нм.

2. Визначте експериментальні довжини хвилі максимумів смуги поглинання λ в отриманих УФ-спектрах.

3. Ідентифікуйте речовини за отриманими спектрами, зіставивши характер зсуву з типом заміщення в ароматичному ядрі:

Номер пробірки	1	2	3
λ , нм (Т, %)			
Характер зсуву			
Речовина			

4. Вкажіть хромофорні та ауксохромні групи у визначених молекулах. Обґрунтуйте наявність батохромного або гіпсохромного зсуву серед ідентифікованих сполук.

Частина 2. Спектральні властивості комплексів з переносом заряду.

Комплекси йоду з ароматичними вуглеводнями

Мета роботи: навчитись аналізувати УФ-спектри речовин, які утворюють комплекси з переносом заряду, на прикладі комплексів йоду з ароматичними розчинниками.

Реактиви та обладнання: 0,01 М розчин йоду в гексані, гексан, бензол, хлорбензол, *m*-ксилол; хімічні пробірки, мірні пробірки на 10 мл, спектрофотометр SPEKOL 1500, спектрофотометричні кварцові кювети.

Експериментальна частина

1. У мірній пробірці на 10 мл розведіть гексаном 0,2 мл 0,01 М розчину йоду в гексані і доведіть об'єм до мітки.

2. Налийте розчин у спектрофотометричну кювету товщиною 10 мм і запишіть спектр (див. Ч. 1, п. 4–8) в області 250–600 нм; у кюветі порівняння – гексан.
3. Повторіть дослід (п. 1–2), використовуючи як розчинник ароматичні вуглеводні, а як розчин порівняння – розбавлений розчин йоду в гексані.
4. Визначте положення максимумів смуги поглинання комплексу з переносом заряду і занесіть величини довжин хвилі до таблиці.
5. Після закінчення роботи вимкніть спектрофотометр SPEKOL 1500.

Завдання до Ч. 2 лабораторної роботи № 4

1. Отримайте електронні спектри для йоду у розчинниках: гексан, бензол, хлорбензол, *m*-ксилол у діапазоні довжини хвилі 250–600 нм.
2. Визначте експериментальні довжини хвилі максимумів смуги поглинання λ в отриманих електронних спектрах та відповідні значення пропускання T у відсотках:

Розчинник	УФ-область		Видима область		Характер зсуву
	λ , нм	T , %	λ , нм	T , %	
Гексан					–
Бензол					
Хлорбензол					
<i>m</i> -Ксилол					

3. Вкажіть характер зсуву у досліджених розчинниках.
4. Порівняйте отримані спектри і поясніть смуги поглинання. Розгляньте причини спостережуваних відмінностей для різних ароматичних розчинників.

Контрольні питання

1. Опишіть сутність методу електронної спектроскопії.
2. Які діапазони довжин хвилі відповідають УФ- та видимій оптичній області?
3. Які вимоги висуваються до розчинників у методі електронної спектроскопії? Наведіть приклади розчинників, що використовують для досліджень із цим методом.
4. У чому полягає хромофорна теорія забарвлення? Наведіть визначення хромофорних і ауксохромних груп.
5. Які типи зсувів спостерігаються в електронних спектрах? Причини зсувів.
6. Наведіть розподіл електронної густини у незаміщеній бензойній кислоті, *m*-амінобензойній та *m*-нітробензойній кислотах. Чи є ці сполуки забарвленими? Вкажіть хромофорні й ауксохромні групи.
7. Наведіть рівняння реакції комплексоутворення між ароматичними сполуками і йодом.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

Встановлення концентрації речовини спектрофотометричним методом

Мета роботи: встановити невідому концентрацію розчину тетрабутиламоній йодиду на основі спектрофотометричних даних.

Реактиви і обладнання: розчини тетрабутиламоній йодиду у воді з невідомою концентрацією і з концентрацією 0,02 М, 0,15 %-вий розчин бромтимолового синього в 0,15 %-вому розчині Na_2CO_3 , цитратно-фосфатний буферний розчин, хлороформ; хімічні стакани, ділильна воронка, спектрофотометр SPEKOL 1500, скляні кювети.

Теоретична частина

Фотометричні методи визначення концентрації речовин у розчинах ґрунтовані на вимірюванні ослаблення інтенсивності потоку енергії випромінювання, що пройшло через забарвлений розчин. Внаслідок складності вимірювання абсолютної інтенсивності використовують відносне вимірювання інтенсивності потоку, що пройшов через досліджуваний розчин, тобто порівнюють його з потоком променистої енергії, що пройшов через розчин, обраний у цьому випадку за еталон.

Під час проходження через речовину світло поглинається. Згідно з законом Бугера–Ламберта–Бера, інтенсивність I світла, що пройшло через шар, та інтенсивність I_0 світла, що падає на нього, пов'язані між собою співвідношенням:

$$I = I_0 e^{-kcl}, \quad (5.1)$$

де $e \approx 2,72$ – основа натурального логарифма;

k – коефіцієнт пропорційності, характерний для цієї речовини і для цієї довжини хвилі;

l – товщина поглинаючого шару;

c – концентрація речовини, що поглинає світло.

Для практичних застосувань це рівняння записують у вигляді:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cl}, \quad (5.2)$$

де величина ϵ – молярний коефіцієнт поглинання (екстинкції) на довжині хвилі λ .

Показник ступеня у цій формулі, взятий зі зворотним знаком, називають **оптичною густиною**:

$$D = \epsilon cl. \quad (5.3)$$

На практиці вимірюють дві фізичні величини: коефіцієнт пропускання T або оптичну густину D . **Коефіцієнт пропускання T** визначається як відношення інтенсивності світла, що пройшло крізь зразок, до початкової інтенсивності випромінювання:

$$T = I/I_0. \quad (5.4)$$

Значення T можуть змінюватись від 0 (поглинається все світло) до 1 (все світло проходить). Якщо T вимірюють у відсотках, то використовують безрозмірну формулу:

$$T = 100 \cdot I/I_0. \quad (5.5)$$

Оптичну густину D можна визначити за законом Бугера–Ламберта–Бера і виразити коефіцієнт пропускання:

$$D = \ln I_0/I = \ln 1/T. \quad (5.6)$$

Як наслідок, зменшення коефіцієнта пропускання T від 100 до 0 % відповідає росту оптичної густини D від 0 до ∞ . T і D – безрозмірні величини. Одиниця вимірювання концентрації поглинаючої речовини $[c]$ = моль/л; довжини хвилі $[l]$ = см; молярного коефіцієнта поглинання $[\varepsilon]$ = л/(моль·см).

Головне джерело похибки під час визначення показника поглинання – похибка визначення концентрації. Інтенсивність поглинання органічних сполук в області 200–800 нм може бути високою, і величина ε може набувати значення вище 100 000. Тому необхідна концентрація приблизно 10^{-4} моль/л, або 10^{-2} г/л. З метою підвищення точності рекомендується отримувати досліджувані розчини методом послідовних розведень. Спочатку готують розчин високої концентрації (наважка >50 мг), а потім розводять в один чи декілька прийомів до потрібної концентрації. Цей спосіб застосовують для побудови градуовального графіка.

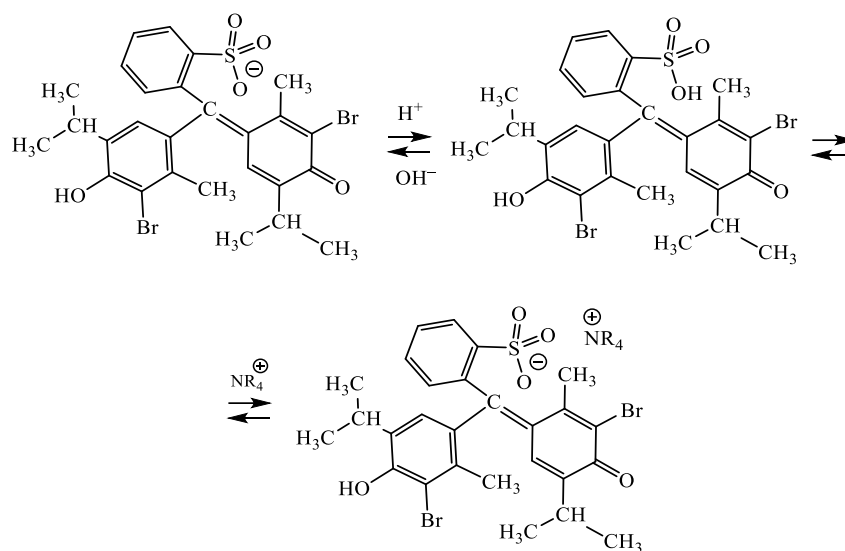
Обмеження електронної спектроскопії полягає у можливості її використання лише для речовин, що мають рухливу електронну густину і здатні до здійснення електронних переходів. Якщо сполука має лише насичені зв'язки або можливі для неї електронні переходи є забороненими, а отже, – мають дуже низьку інтенсивність сигналу у спектрі, використовують реакції таких сполук, що приводять до утворення забарвлених продуктів. Наприклад, для спектрофотометричного визначення вмісту четвертинних амонієвих солей (ЧАС) у водних розчинах використовують методику, що базується на здатності ЧАС утворювати з індикатором бромтимоловим синім у кислому середовищі забарвлені сполуки.

Експериментальна частина

1. Увімкніть спектрофотометр SPEKOL 1500. Спектрофотометр повинен прогрітись перед застосуванням протягом 20 хвилин.

2. До 5 мл 0,02 М розчину тетрабутиламоній йодиду $[(C_4H_9)_4N]^+I^-$ додайте 1 мл 0,15 %-вого розчину бромтимолового синього в 0,15 %-вому розчині Na_2CO_3 , додайте 20 мл цитратно-фосфатного буферного розчину і 20 мл хлороформу.

3. Перенесіть суміш у ділительну воронку і збовтайте протягом 2 хвилин. Відділіть органічний шар.



4. З отриманого 0,02 М розчину комплексу бромтимолового синього з $[(C_4H_9)_4N]^+I^-$ у хлороформі послідовним розведенням удвічі приготуйте розчини з концентрацією комплексу 0,01 М, 0,005 М і 0,0025 М.

5. Отримайте у лаборанта розчин $[(C_4H_9)_4N]^+I^-$ з невідомою концентрацією і повторіть для нього пункти 2–3.

6. Приготуйте 4 кювети для спектрофотометричного аналізу. В одну кювету налейте розчинник (хлороформ) – це кювета порівняння. Встановіть кювету порівняння у ближчу до вас комірку у спектрофотометрі так, щоб промінь світла проходив через її непритерті сторони. У три інші кювети налейте розчини з концентрацією комплексу 0,02, 0,01 і 0,005 М відповідно.

7. На екрані у головному меню оберіть режим «Photometric mode», натисніть «Enter».

8. Натисніть кнопку «Set WL». Введіть за допомогою числових кнопок значення довжини хвилі «410», натисніть «Enter».

9. Натисніть кнопку «F2», що відповідає функції «Mode» (надпис на дисплеї). За допомогою стрілок «↑» і «↓» оберіть «T %» для вимірювання коефіцієнту пропускання T у відсотках.

10. Проведіть опорне вимірювання розчину порівняння. Ручка спектрофотометра повинна знаходитись у першому положенні (вставлена до упору). Натисніть кнопку « $\frac{100\%T}{BASELINE}$ ». Спектрофотометр відобразить значення «100 %» для розчину порівняння.

11. Після опорного вимірювання, не відкриваючи кришку спектрофотометра, переведіть ручку у друге положення (2 клацання). Значення на дисплеї зміниться від 100 % до T для цього розчину. Зафіксуйте значення T у таблиці.

12. Аналогічно отримайте значення T для другого і третього розчину (+1 клацання кожного разу). Запишіть отримані дані. Потім натисніть кнопку «Esc», відкрийте кришку спектрофотометра, вийміть кювети, окрім кювети порівняння,

вилийте з них розчини у спеціальний злив і ополосніть кювети невеликою кількістю хлороформу. Після цього налейте у дві кювети розчин із концентрацією комплексу 0,0025 М і з невідомою концентрацією відповідно, і встановіть їх у комірки за кюветою порівняння. Повторіть п. 10–11. Запишіть отримані значення T у таблицю.

13. Після закінчення роботи вимкніть спектрофотометр SPEKOL 1500.

Завдання до лабораторної роботи:

1. Встановіть значення коефіцієнту пропускання T у відсотках за довжини хвилі максимуму смуги поглинання $\lambda_{max} = 410$ нм для чотирьох відомих і однієї невідомої концентрацій розчинів йодиду тетрабутиламонію $[(C_4H_9)_4N]^+I^-$.

2. Розрахуйте значення оптичної густини D і молярного коефіцієнта поглинання ε . Занесіть дані у таблицю:

$c\{[(C_4H_9)_4N]^+I^-\}$, М	0,02	0,01	0,005	0,0025	невідомо
λ_{max} , нм	410				
l , см	1				
T , %					
$D = \ln 1/T$					
ε , л/(моль·см)					

3. Побудуйте градувальний графік у координатах $D = f(c)$. Визначте рівняння прямої.

4. За отриманим рівнянням установіть концентрацію $[(C_4H_9)_4N]^+I^-$, яка була невідома.

Контрольні питання

1. У чому полягає кількісний взаємозв'язок між концентрацією речовини у конденсованій фазі та інтенсивністю випромінювання, що пройшло через зразок? Наведіть формулювання закону Бугера-Ламберта-Бера.

2. Наведіть формули для визначення поглинання і пропускання випромінювання. Як вони взаємопов'язані?

3. Наведіть формули для визначення оптичної густини.

4. Які особливості методу електронної спектроскопії варто враховувати під час приготування розчинів для кількісних вимірювань?

5. У чому полягає роль бромтимолового синього під час спектрофотометричного визначення концентрації четвертинних амонієвих солей?

6. У чому полягає процес екстракції? Які розчинники використовуються у цій роботі для екстракції? У якій фазі після розділення міститься четвертинний амонієвий катіон?

7. У якій області здійснюється вимірювання у цій роботі – в УФ чи видимій?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6

Встановлення структури речовини методом ^1H ЯМР

Мета роботи: оволодіти навичками встановлення молекулярної структури речовини за ^1H ЯМР-спектром.

Теоретична частина

ЯМР-спектроскопія є найпотужнішим інструментом для характеристики органічних молекул, оскільки її можна використовувати для ідентифікації зв'язків карбон-гідроген у сполуці.

Два поширені типи ЯМР-спектроскопії використовуються для характеристики органічної структури:

- ^1H ЯМР (протонний ЯМР, ПМР) використовується для визначення кількості та типу атомів гідрогену в молекулі;
- ^{13}C ЯМР використовується для визначення типу атомів карбону в молекулі.

Джерелом енергії в ЯМР є радіохвилі. Випромінювання в радіочастотній області електромагнітного спектру має дуже великі довжини хвилі, тому відповідні частота та енергія низькі. Коли такі низькоенергетичні радіохвилі взаємодіють з молекулою, вони можуть змінити ядерні спіни деяких елементів, включно з ^1H і ^{13}C .

Коли заряджена частинка, наприклад, протон, обертається навколо своєї осі, вона створює магнітне поле. Отже, уявимо ядро як крихітний стрижневий магніт. Зазвичай ці ядерні магніти орієнтовані у просторі у випадковий спосіб, але за наявності зовнішнього магнітного поля B_0 вони впорядковані та орієнтовані за або проти зовнішнього поля (рис. 6.1). Більшість ядер орієнтовано за силовими лініями зовнішнього поля, оскільки це розташування має меншу енергію, але різниця в енергіях між цими двома станами дуже мала ($< 0,4$ Дж/моль).

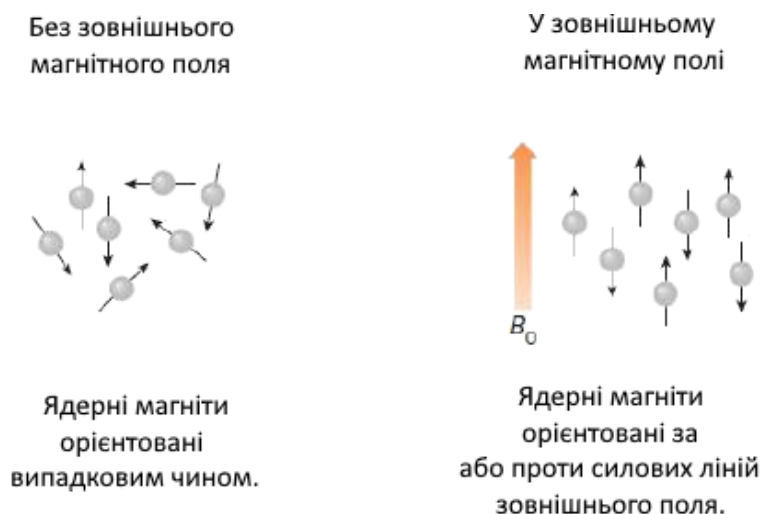


Рис. 6.1. Орієнтація ядерних спінів магнітних ядер

Тепер у магнітному полі є два різні енергетичні стани протона:

- у стані з нижчою енергією ядро розташоване в тому ж напрямку, що й B_0 ;
- у стані з вищою енергією ядро розташоване проти B_0 .

Коли застосовується зовнішнє джерело енергії ($h\nu$), яке відповідає різниці енергій (ΔE) між цими двома станами, енергія поглинається, змушуючи ядро «перевертатися» з однієї орієнтації в іншу (рис. 6.2). Різниця енергій між цими двома ядерними спіновими станами відповідає низькочастотному випромінюванню в радіочастотній області електромагнітного спектру.

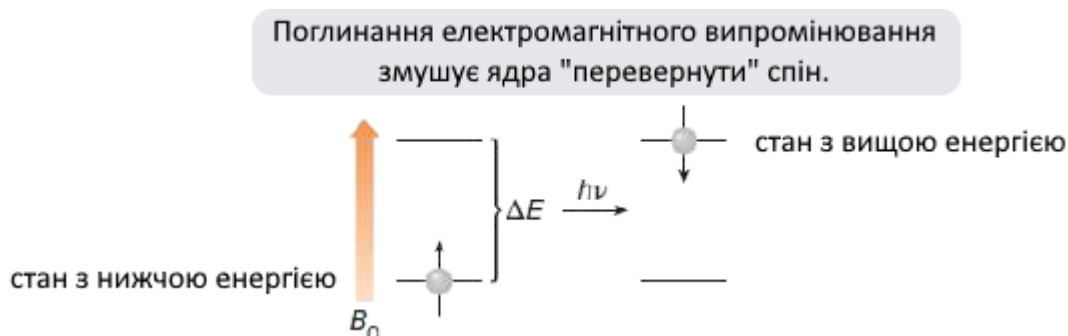


Рис. 6.2. Поглинання кванта енергії електромагнітного випромінювання

Ядро перебуває в **резонансі**, коли воно поглинає радіочастотне випромінювання та «перевертається» до стану з вищою енергією.

Отже, дві змінні характеризують ЯМР:

- прикладене магнітне поле B_0 . Напруженість магнітного поля вимірюється в теслах (Тл);
- частота випромінювання ν_0 , що використовується для резонансу, вимірюється в герцах (Гц) або мегагерцах (МГц); ($1 \text{ МГц} = 10^6 \text{ Гц}$).

Частота, необхідна для резонансу, прямо пропорційна напруженості зовнішнього магнітного поля.

ЯМР-спектрометри характеризуються частотою 300 МГц, 400 МГц і так далі, залежно від частоти радіочастотного випромінювання, що використовується для резонансу.

Ранні спектрометри ЯМР використовували напруженість магнітного поля $\sim 1,4$ Тл, що вимагало радіочастотного випромінювання 60 МГц для резонансу. Сучасні ЯМР-спектрометри використовують сильніші магніти, тому для резонансу потрібні вищі частоти радіочастотного випромінювання. Наприклад, напруженість магнітного поля 7,05 Тл потребує частоти 300 МГц, щоб протон був у резонансі. Ці спектрометри використовують дуже потужні магнітні поля для створення невеликої, але вимірюваної різниці енергії між двома можливими спіновими станами. Схема спектрометра ЯМР показана на рисунку 6.3.

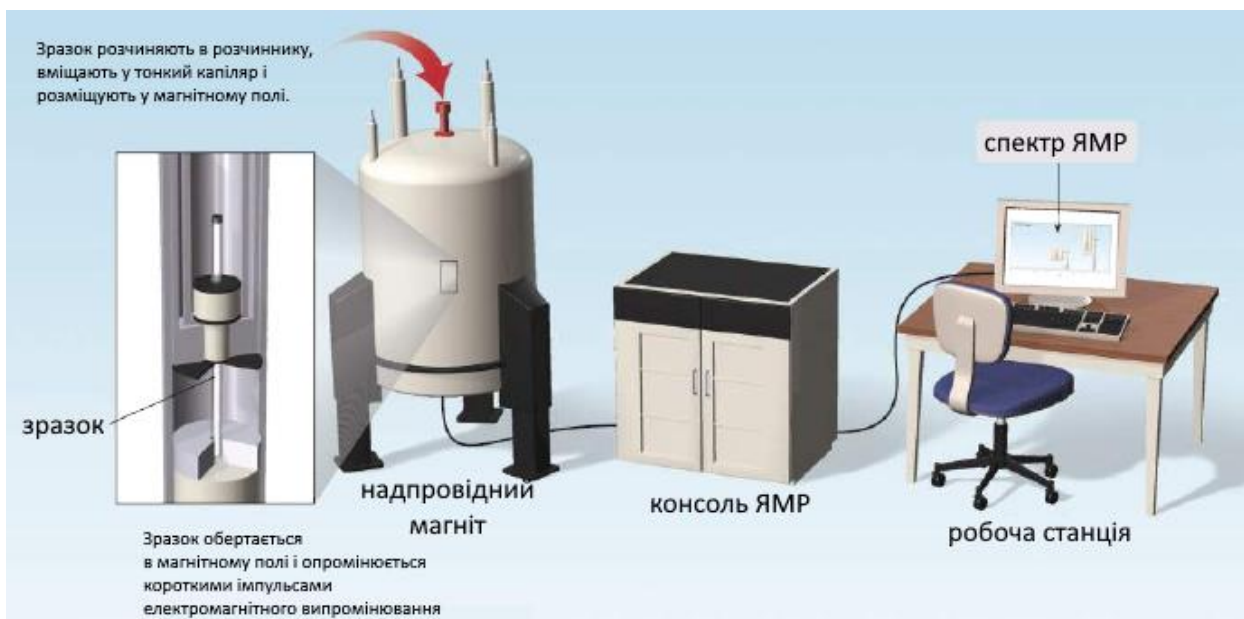


Рис. 6.3. Схема ЯМР-спектрометра

Як розчинники найчастіше використовують *дейтерохлороформ* CDCl_3 або *дейтерований диметилсульфоксид* $\text{DMSO}-d_6$, у яких атоми протію з магнітними ядрами (протонами) заміщені на немагнітні атоми дейтерію, що не взаємодіють з магнітним полем.

Не всі протони поглинають з однаковою частотою. Протони в різних середовищах поглинають на дещо різних частотах, тому їх можна розрізнити за допомогою ЯМР.

Частота, з якою поглинає конкретний протон, визначається його електронним оточенням. Оскільки електрони є рухомими зарядженими частинками, вони створюють власне магнітне поле, що протидіє прикладеному полю B_0 або синергує з ним. Розмір магнітного поля, створеного електронами навколо протона, визначає частоту поглинання випромінювання. Сучасні спектрометри ЯМР використовують постійну напруженість магнітного поля B_0 , завдяки чому застосовують вузький діапазон частот для досягнення резонансу всіх протонів.

Спектр ЯМР показує залежність інтенсивності сигналу від його хімічного зсуву, виміряного в мільйонних частках (м. ч.). Загальна шкала хімічних зсувів називається шкалою δ (дельта). Спектр ПМР *трет*-бутилметилового ефіру $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ілюструє кілька важливих особливостей (рис. 6.4):

- ЯМР-спектр зазвичай виглядає як набір вузьких сигналів. Спектр ЯМР ^1H $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ складається з двох сигналів: високого піку за умови 1,2 м. ч. для групи $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ і низького піку при 3,2 м. ч. для групи $\text{CH}_3\text{O}-$.

- Збільшення хімічного зсуву показують справа наліво. Більшість протонів поглинають у діапазоні δ від 0 до 12 м. ч.

- Терміни «сильне поле» і «слабке поле» описують відносно розташування сигналів. Сильне поле – у спектрі праворуч (нижчі хімічні зсуви). Пік $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ знаходиться у більш сильному полі від піку $\text{CH}_3\text{O}-$. Слабке поле – у спектрі ліворуч (вищі хімічні зсуви). Пік $\text{CH}_3\text{O}-$ знаходиться в меншому полі від піку $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$.

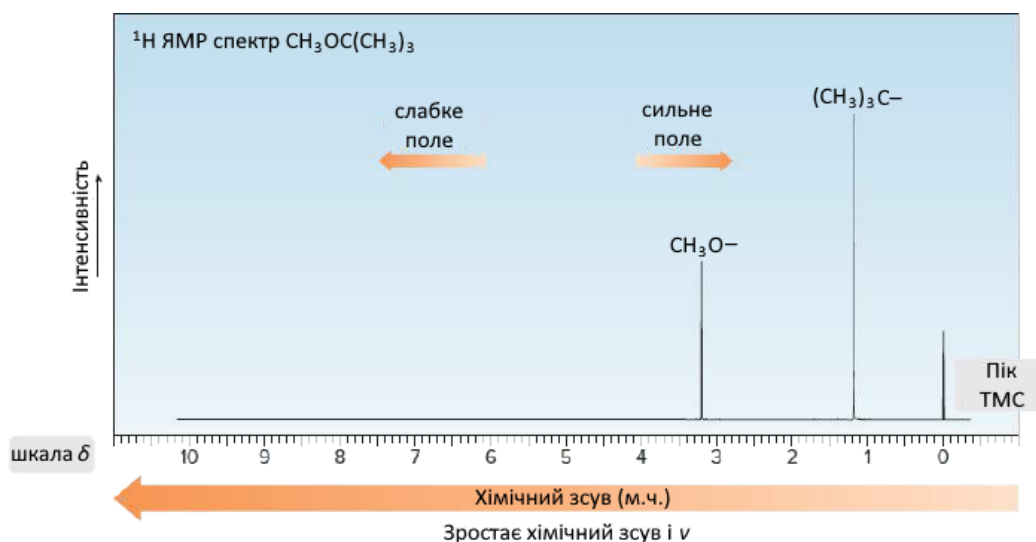


Рис. 6.4. Спектр ПМР *трет*-бутилметилового ефіру $\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$

ЯМР-спектри вимірюють відносно положення еталонного сигналу за 0 м. ч. за шкалою δ для *тетраметилсилану* (ТМС). ТМС – це летюча та інертна сполука, яка дає один пік у сильному полі, порівняно з практично усіма іншими органічними сполуками. Хоча хімічні зсуви вимірюються відносно сигналу ТМС за 0 м. ч., цей пік часто не наноситься на спектр.

Хімічний зсув на осі абсцис дає положення сигналу ЯМР у м. ч., відповідно до рівняння:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{зразка}} - \nu_{\text{ТМС}}}{\nu_0} = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \quad (6.1)$$

Оскільки частота випромінювання, необхідна для резонансу, пропорційна силі прикладеного магнітного поля, B_0 , дані щодо поглинання випромінювання, виражені у вигляді абсолютної різниці частот, не буде мати сенсу, якщо також не буде вказано значення B_0 для кожного окремого випадку. Однак знаходячи положення сигналу як *відношення* різниці частот (у Гц) до робочої частоти ЯМР (у МГц), ми отримуємо безрозмірне значення порядку 10^{-6} , або виражене для зручності у мільйонних частках (м. ч.), яке не залежить від спектрометра.

Чотири характеристики спектра ^1H ЯМР надають інформацію про структуру сполуки:

- **кількість сигналів** – кількість груп нееквівалентних протонів у сполуці, що мають різне оточення;

- **розташування сигналів** – хімічний зсув відносно стандарту залежно від електронного оточення протонів (взаємне розташування груп і замісників);
- **інтегральна інтенсивність сигналів** (площа під піком) – кількість протонів у кожній окремій групі;
- **спін-спінова взаємодія нееквівалентних протонів** (мультиплетність, розщеплення сигналів) – кількість протонів у найближчому оточенні групи протонів, якій відповідає цей пік. Мультиплетність N дорівнює кількості сусідніх протонів n_{H^c} плюс 1:

$$N = n_{\text{H}^c} + 1. \quad (6.2)$$

Частина 1

Приклад розв'язання

Задача. Встановити будову сполуки з брутто-формулою $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ за її ^1H ЯМР-спектром:

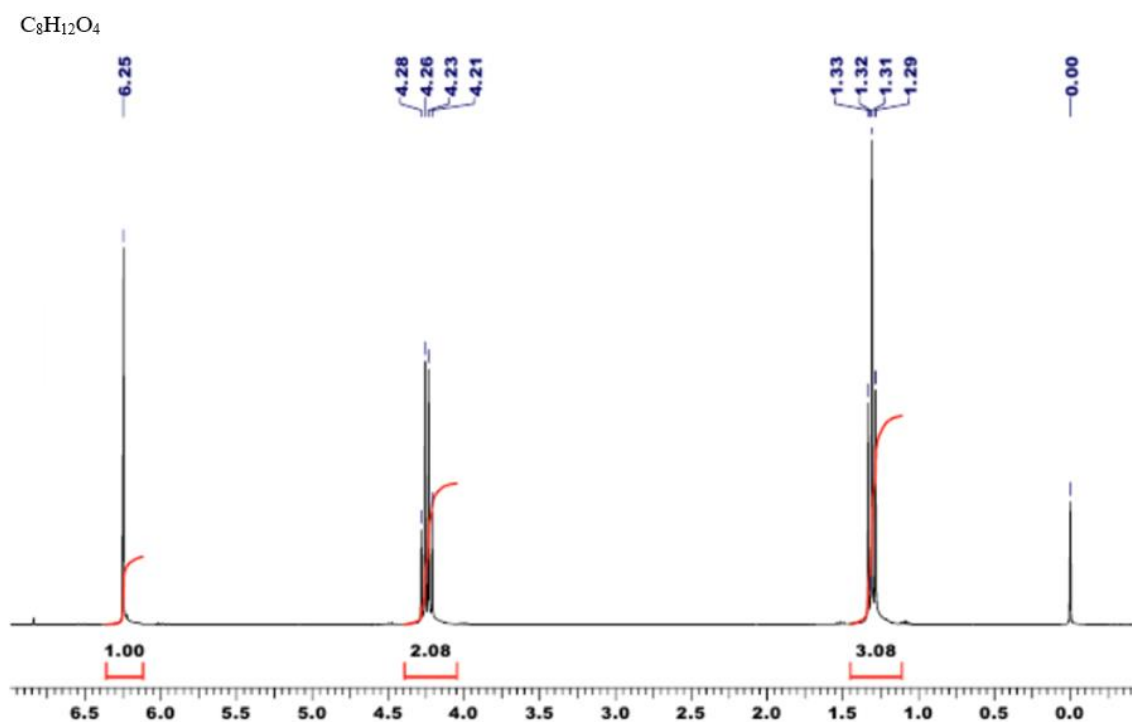


Рис. 6.5. Спектр ПМР сполуки $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$

Розв'язання. Для спрощення задачі встановлення структури визначимо ФН (див. лабораторну роботу № 3) і приблизно оцінимо клас сполук, до якого належить задана:

$$\text{ФН} = 8 - 6 + 1 = 3. \quad (6.3)$$

Незважаючи на кількість атомів карбону більше шести, ця сполука не є ароматичною, оскільки ФН менше чотирьох. Натомість сполука, що здатна приєднувати 3 молекули водню, може бути ациклічним триєном, циклічним дієном, циклічним алкіном, або містити один потрійний та один подвійний зв'язок.

Проаналізуємо спектр і внесемо дані у таблицю:

№	δ , м.ч.	A	n_H^p	$n_H^c + 1$	n_H^c	Функції	Сусіди
1	1,32	3,08		3	2		
2	4,25	2,08		4	3		
3	6,25	1		1	0		

У спектрі спостерігається три групи сигналів – отже, сполука містить 3 різні групи протонів. Для молекули, що містить 8 карбонів і не є ароматичною, це свідчить про високу симетричність. Положення (хімічний зсув δ , м. ч.) та інтегральні інтенсивності A сигналів наведені вгорі і внизу спектра відповідно. Мультиплетність сигналу дорівнює кількості сусідніх протонів плюс 1 (6.2), звідки можемо одразу визначити кількість сусідніх протонів. Перший сигнал є триплетом, другий – квадруплетом, третій – синглетом.

Кількість резонуючих протонів (n_H^p) у певній групі пропорційна до інтегральної інтенсивності відповідного сигналу. Для встановлення пропорції можемо поділити усі значення A для цього спектра на найменше з них. Таким значенням є одиниця. Кількість протонів має бути цілим числом, тому округлюємо величини до цілого й одержуємо: 3 протони у першій групі, 2 – у другій і 1 – у третій. Однак у сумі це дасть 6 протонів, тоді як у формулі їх 12. Це означає, що необхідно помножити кількість протонів кожної групи на 2.

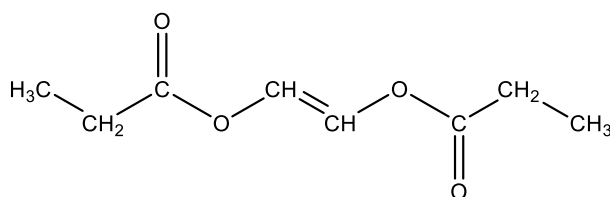
Знаючи кількість протонів у кожній групі і сусідні протони, можемо запропонувати функціональні групи і сусідні до них групи. Група з 6 протонів у неароматичній високосиметричній сполуці – це, ймовірно, 2 метильні групи, що мають однакове оточення. Сусідніми до них є 2 протони – ймовірно, групи CH_2 . Аналогічно, 4 протони другого сигналу можуть бути двома метиленовими групами з однаковим оточенням. Сусідніми до кожної з них є 3 протони – групи CH_3 . Останній сигнал має 2 протони – наприклад, група CH_2 , що не має сусідніх протонівмісних груп. Тоді матимемо по дві групи CH_2 і CH_3 , що є взаємними сусідами, й одну групу CH_2 , що не має сусідів. Усього – C_5H_{12} . З формули залишиться C_3O_4 . Два карбони і чотири оксигени можуть входити до складу двох естерних груп, але тоді лишається один карбон, який не може бути сам по собі, без гідрогенів і замісників. Також у такій структурі будуть лише два подвійні зв'язки, тоді як ФН = 3. Висновок очевидний: два протони третьої групи належать етиленовому фрагменту $-\text{CH}=\text{CH}-$, який забезпечує симетрію молекули і подвійний зв'язок, якого не вистачало.

№	δ , м.ч.	A	n_{H^P}	$n_{H^C} + 1$	n_{H^C}	Функції	Сусіди
1	1,32	3,08	6	3	2	2CH ₃	CH ₂
2	4,25	2,08	4	4	3	2CH ₂	CH ₃
3	6,25	1	2	1	0	CH ₂ , C ₂ H ₂	–

Отримано таку інформацію про структуру молекули:

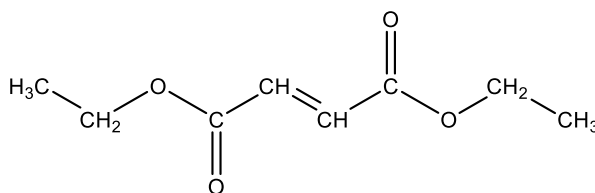
- два фрагменти CH₃–CH₂–;
- фрагмент –CH=CH–;
- дві естерні групи –C(O)–O–.

Маючи ці знання про структуру сполуки, можемо запропонувати таку будову:



A

Чи є ця структура (етен-1,2-діїлдіпропіонат) єдиною можливою? Ні, оскільки естерні групи, що не містять протонів, можуть бути ізомерними у такій структурі:

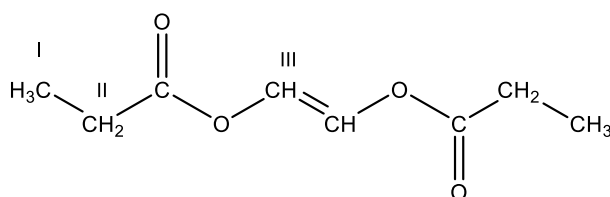


Б

Друга структура (диетилфумарат або диетилмалеїнат, можливі обидва стереоізомери) також буде давати в ¹H ЯМР-спектрі триплет, квадруплет і синглет з розподілом інтегральних інтенсивностей 3 : 2 : 1. Як же відрізнити ці сполуки? Чи потрібно залучати додаткові методи для встановлення достовірної відповіді? Ні, достатньо розрахувати теоретичні значення хімічного зсуву δ для обох сполук (Додадок 4) і порівняти з експериментальними.

Пронумеруємо відповідні групи протонів в обох сполуках (I – CH₃ з сусідом CH₂, II – CH₂ з сусідом CH₃, III – C₂H₂) і розрахуємо δ .

Для структури А:



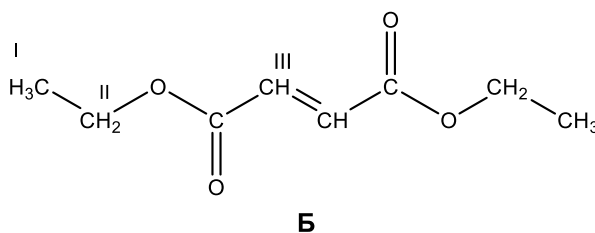
A

$$\delta_I = 0,87 + 0,18 = 1,05 \text{ м. ч.}$$

$$\delta_{II} = 1,20 + 1,05 = 2,25 \text{ м. ч.}$$

$$\delta_{III} = 5,28 + 2,09 - 0,40 = 6,97 \text{ м. ч.}$$

Для структури Б:

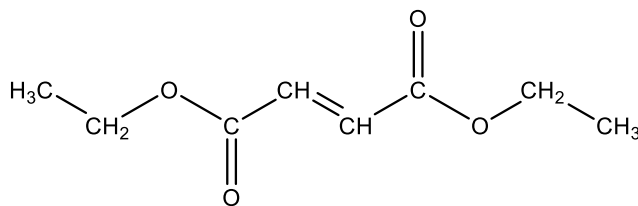


$$\delta_I = 0,87 + 0,38 = 1,25 \text{ м. ч.}$$

$$\delta_{II} = 1,20 + 2,98 = 4,18 \text{ м. ч.}$$

$$\delta_{III} = 5,28 + 0,84 + 0,56 = 6,68 \text{ м. ч.}$$

Якщо розраховані значення δ обох сполук для першого і третього сигналів відповідають експериментальним у межах похибки, то δ_{II} має значну розбіжність з експериментом у разі структури А і є дуже близькою до експериментального значення у разі структури Б. Це є доказом, що правильною відповіддю є структура диетилфумарату (або диетилмалеїнату).

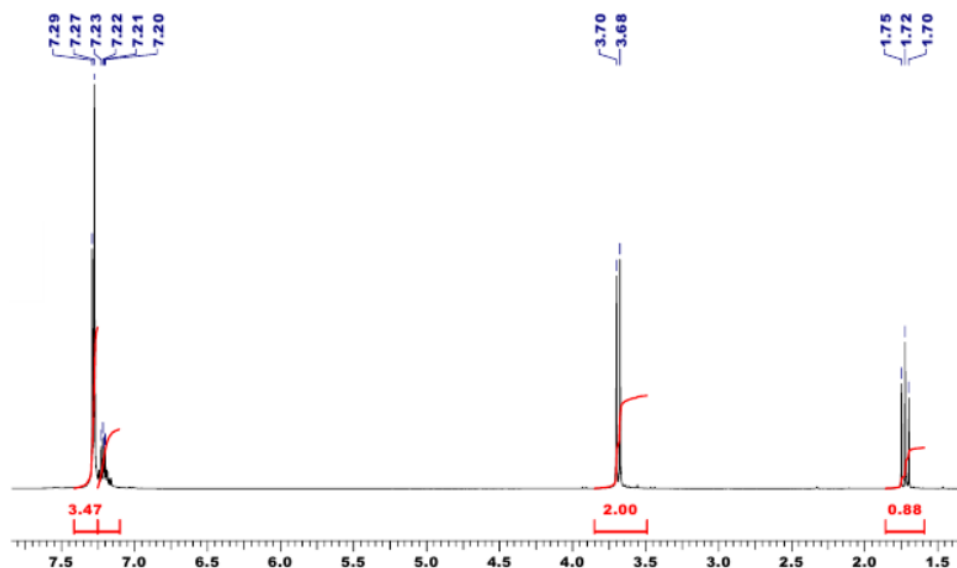


Відповідь:

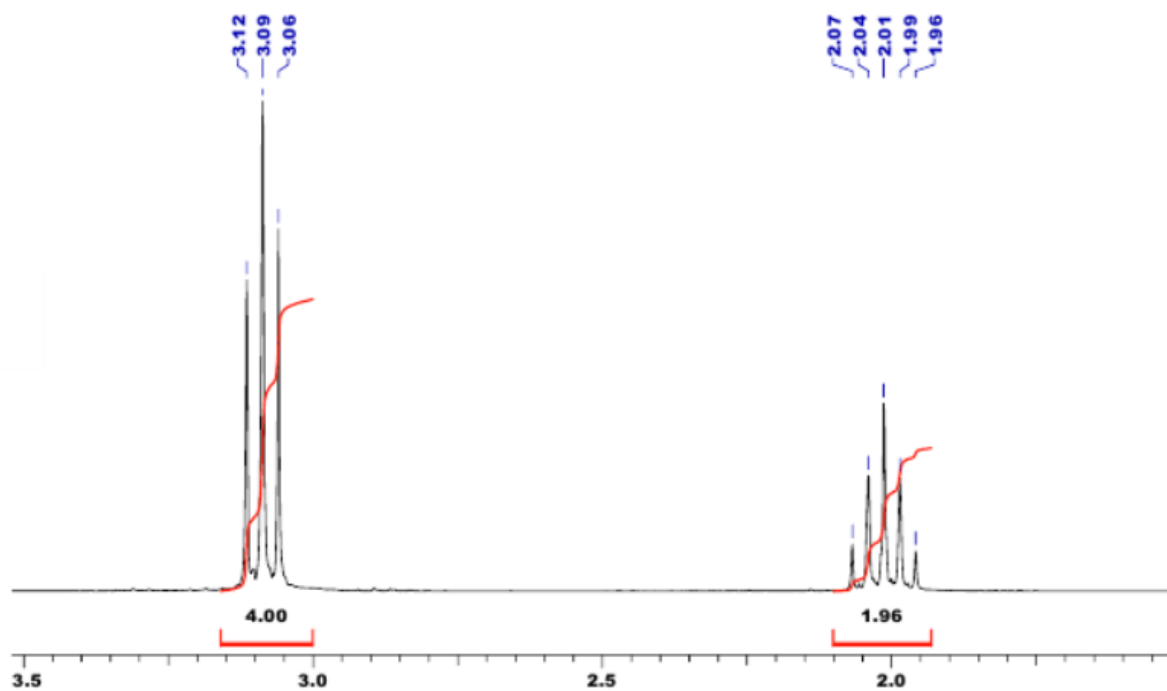
Задачі для самостійної роботи

Встановити будову сполуки за її ^1H ЯМР-спектром. Молекулярна формула сполуки наведена над спектром.

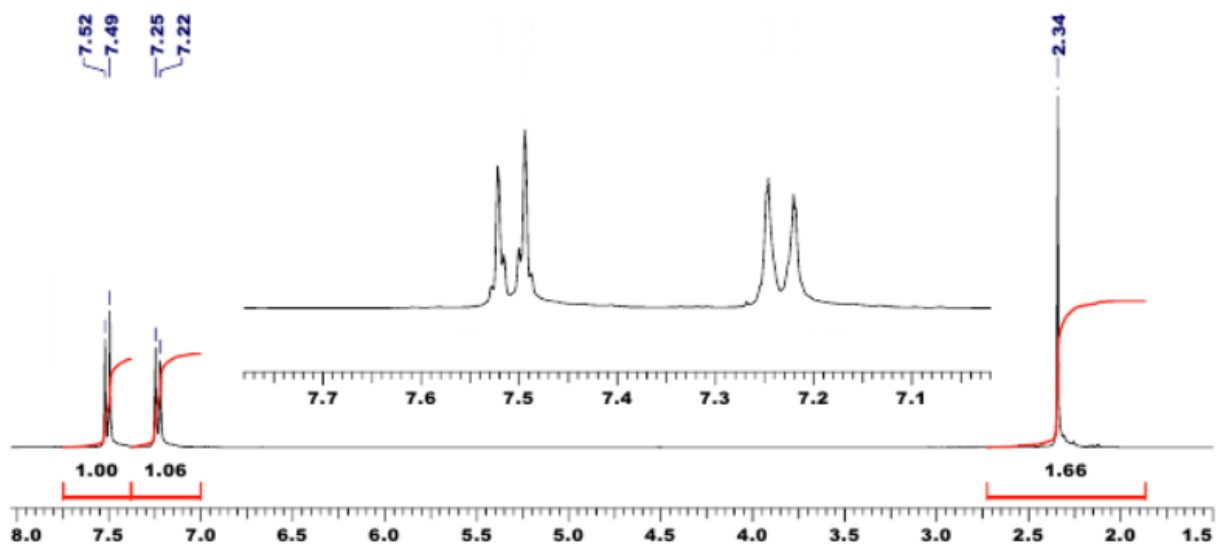
№ 1. $\text{C}_7\text{H}_8\text{S}$



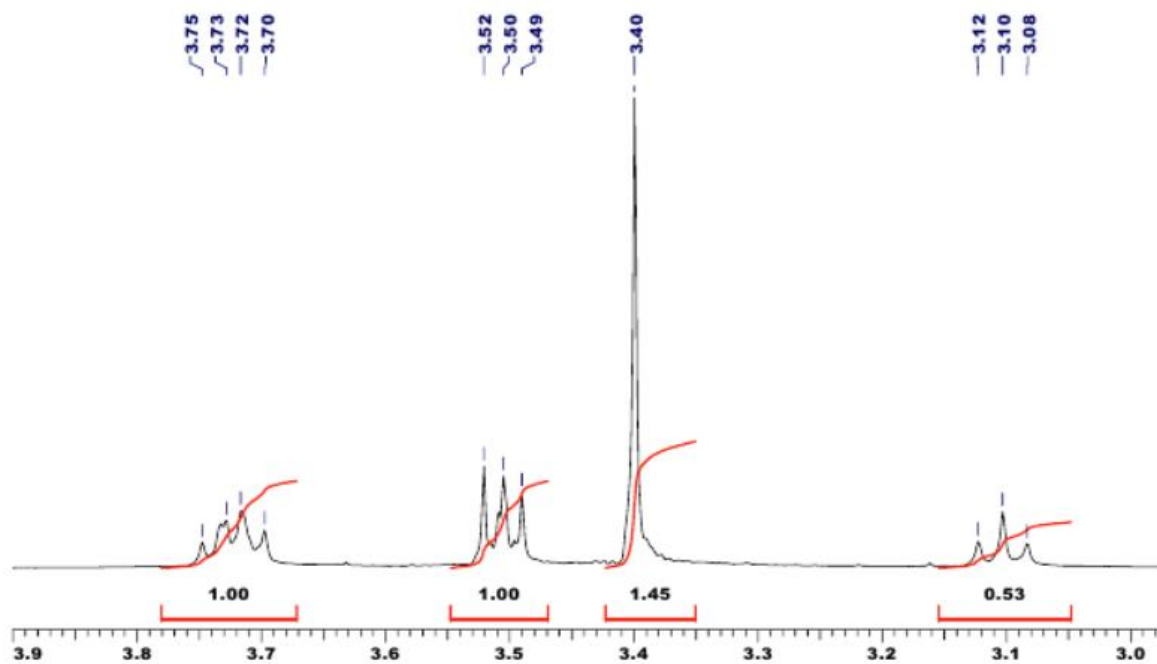
№ 2. C₄H₆O



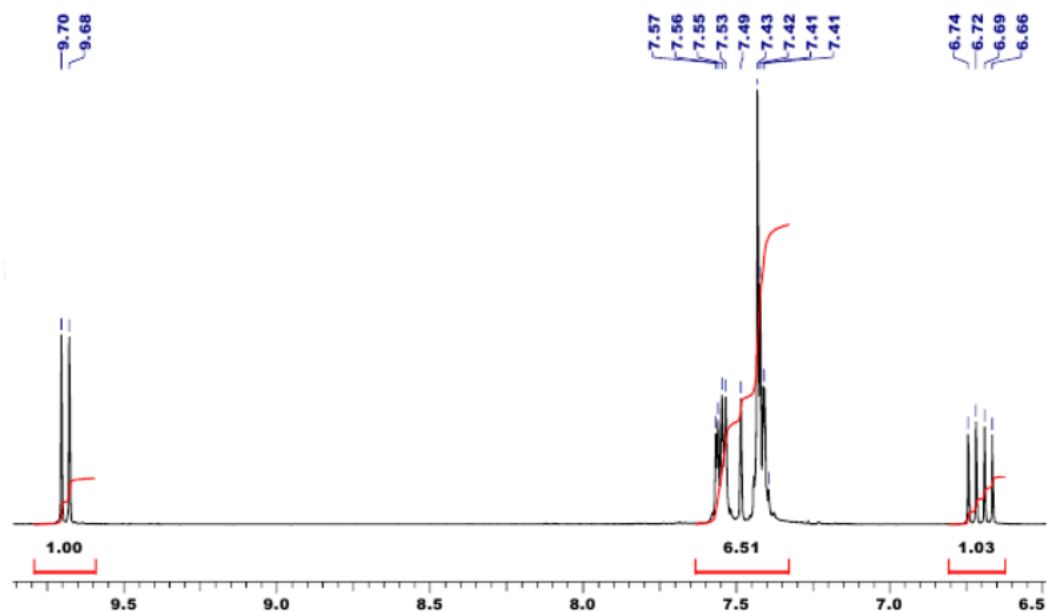
№ 3. C₁₄H₁₄OS



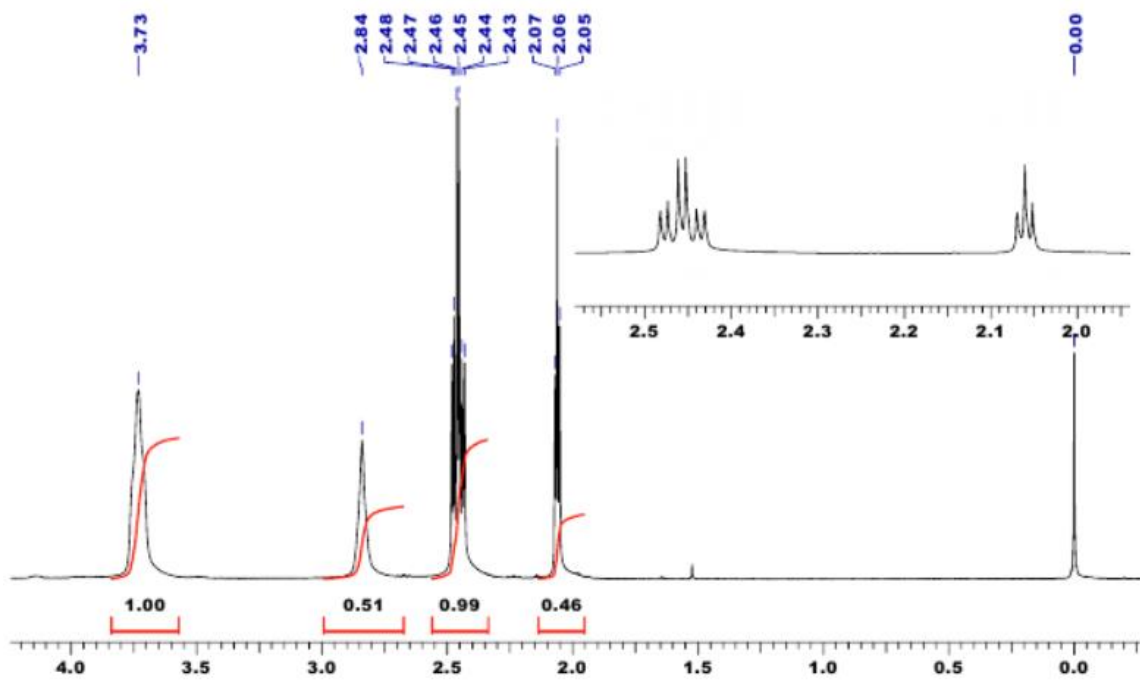
№ 4. $C_3H_8O_2$



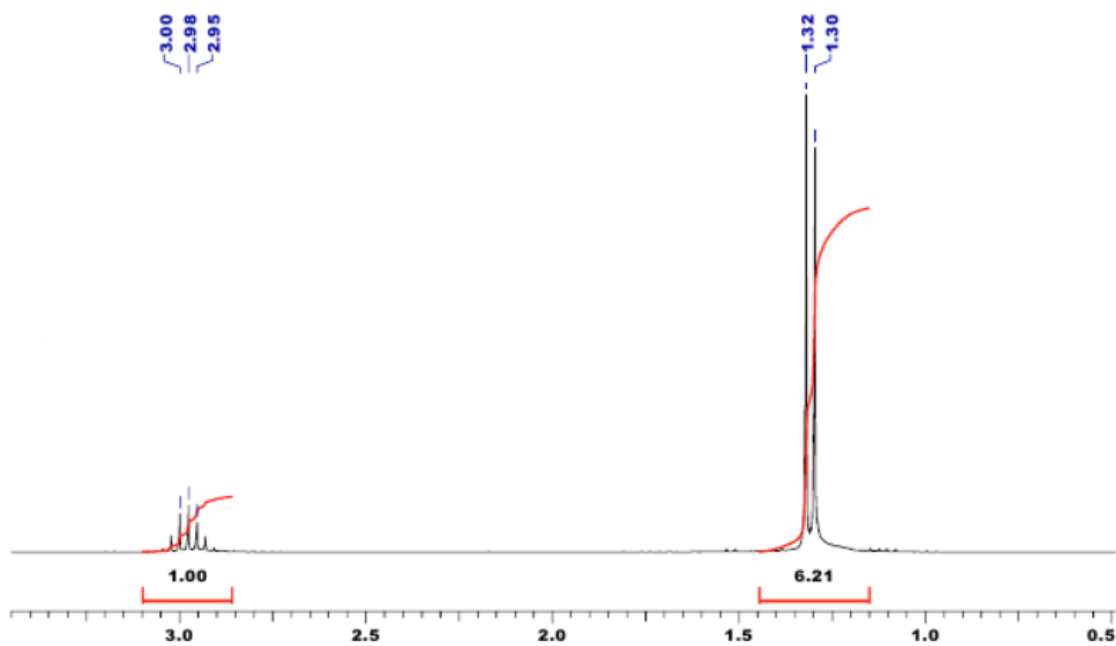
№ 5. C_9H_8O



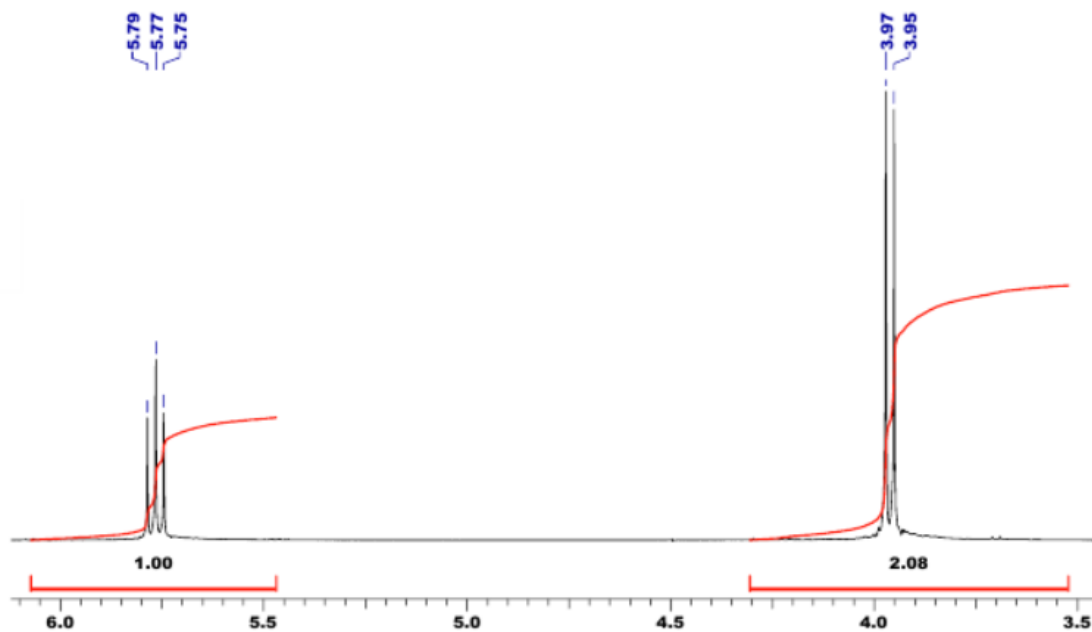
№ 6. C₄H₆O



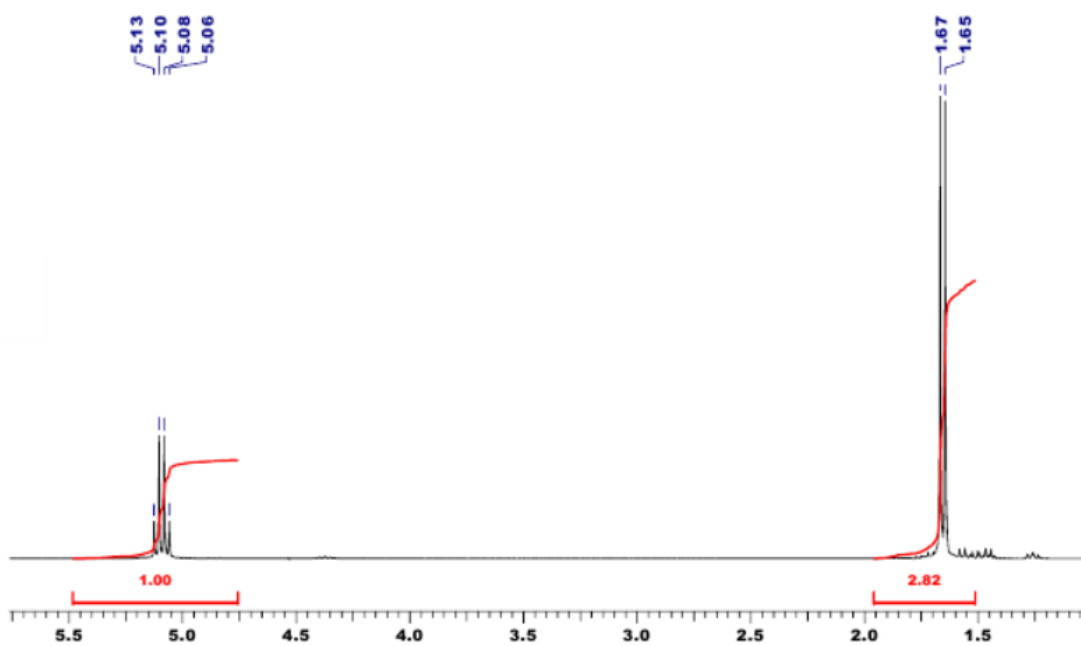
№ 7. C₄H₇OCl



№ 8. $C_2H_3Cl_3$



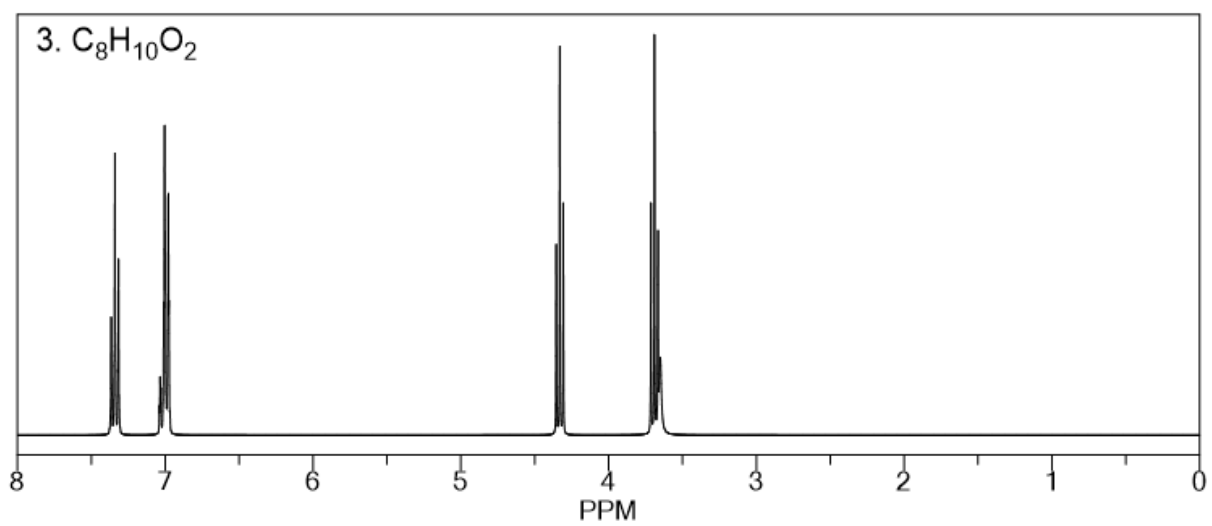
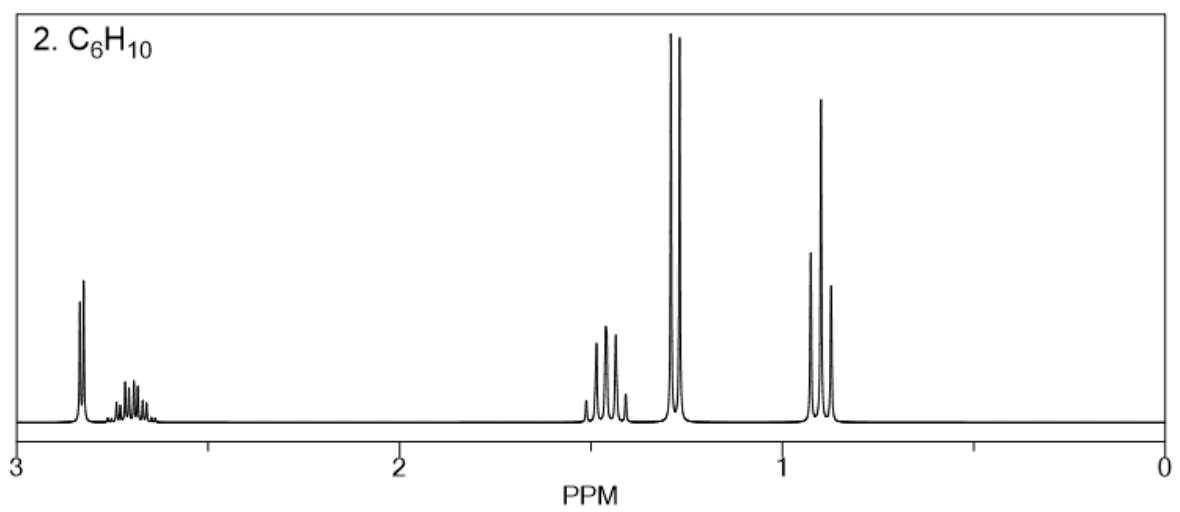
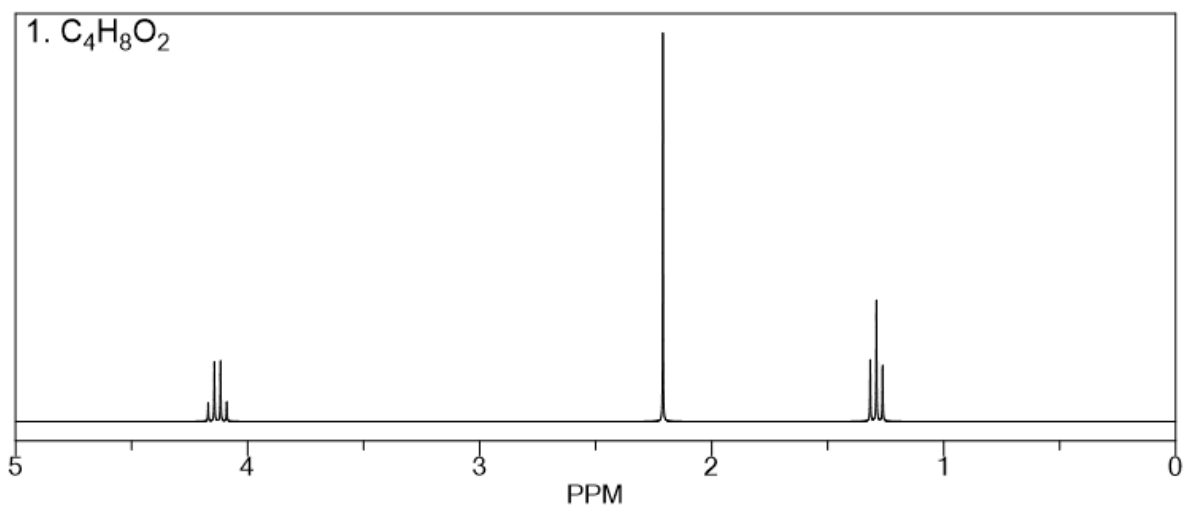
№ 9. $C_6H_8O_4$

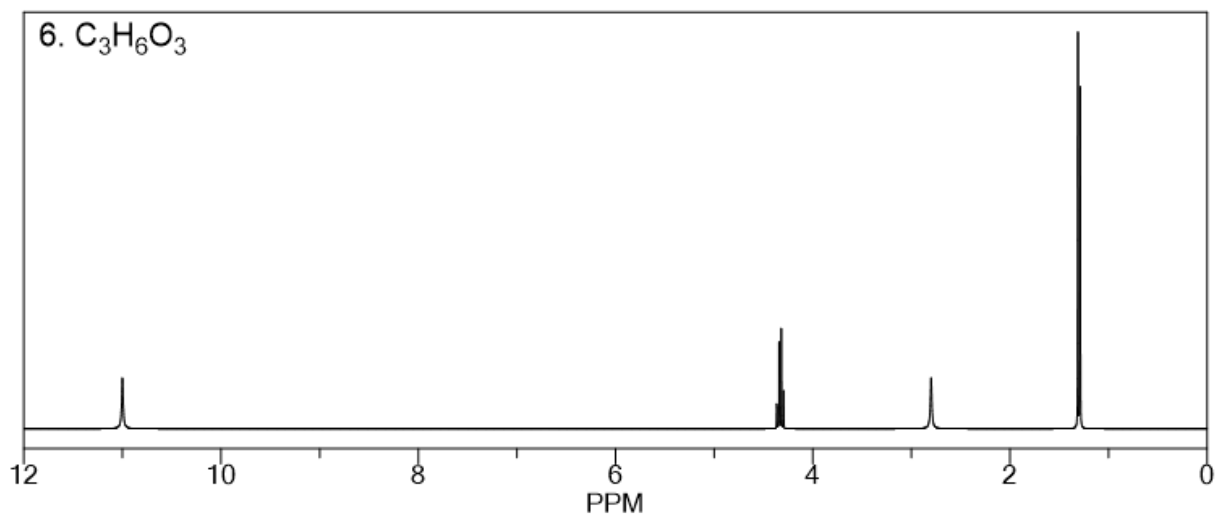
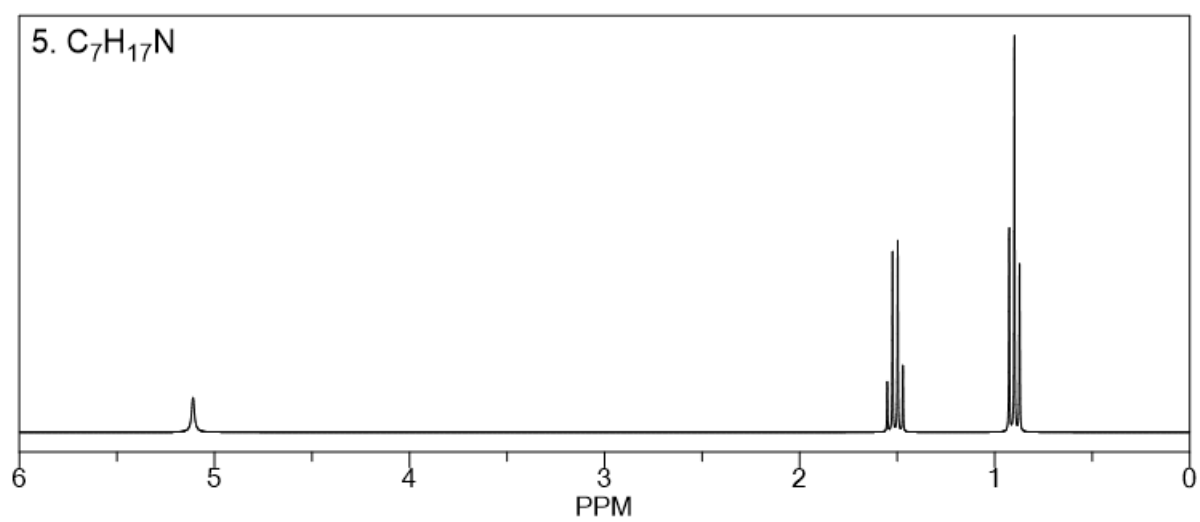
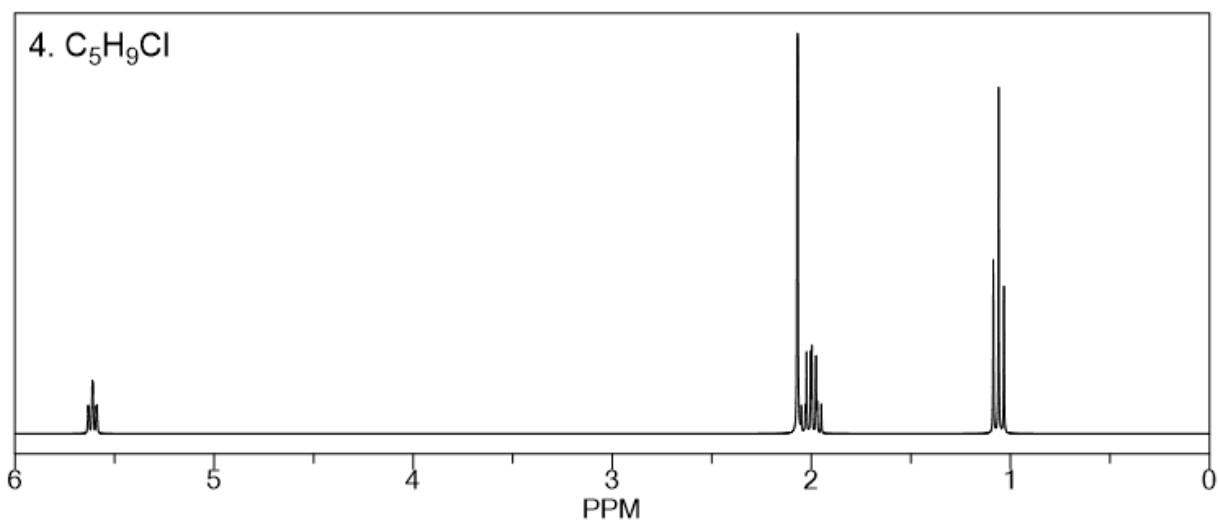


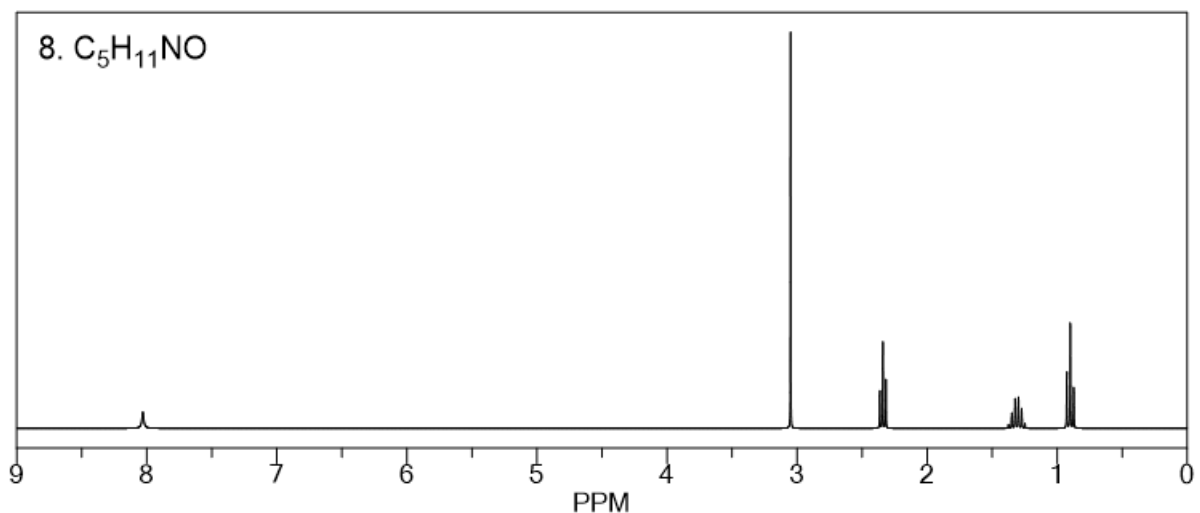
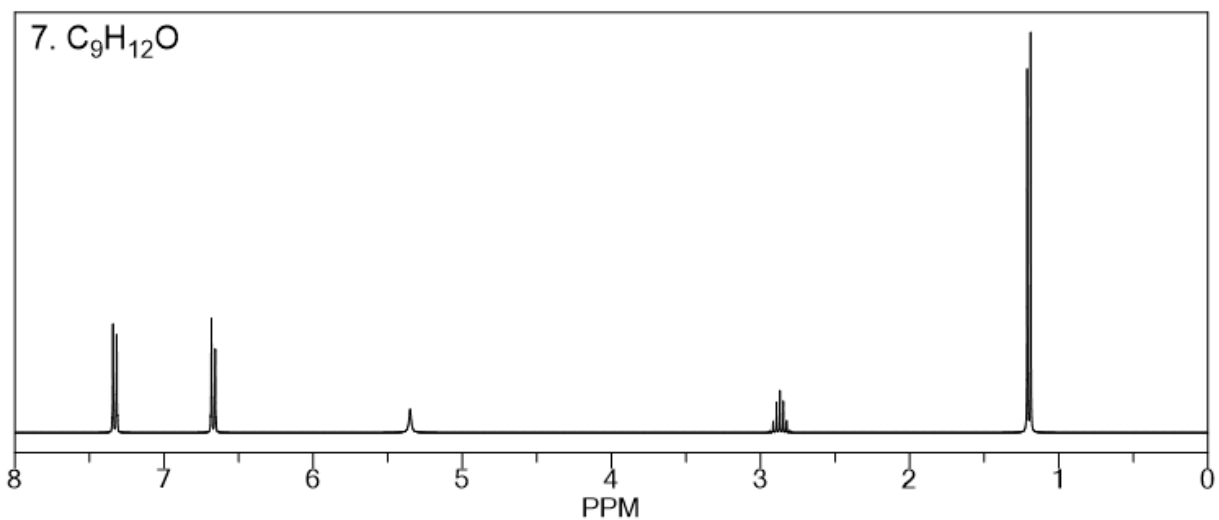
Частина 2

Задачі для самостійної роботи

На наступних 1H ЯМР-спектрах не вказані величини хімічних зсувів та інтегральної інтенсивності сигналів. Спробуйте самостійно визначити положення піків та приблизно оцінити інтегральну інтенсивність (або розв'язати задачу, не використовуючи цю величину).







Контрольні питання

1. Чи ядра будь-яких атомів здатні вступати у ядерний магнітний резонанс?
2. Що є джерелом енергії в ЯМР?
3. Наведіть чотири основні умови спостереження ЯМР.
4. Яку речовину найчастіше використовують у ЯМР як стандарт?
5. Які одиниці використовують у ЯМР для характеристики положення сигналу? Ці одиниці є абсолютними чи відносними?
6. Поясніть терміни «сильне поле» і «слабке поле».
7. Якій інформації про структуру органічної сполуки відповідає кількість сигналів, їх положення, мультиплетність, інтегральна інтенсивність у ЯМР-спектрі?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7

Комплексні задачі

Мета роботи: встановити структуру органічної сполуки, використовуючи теоретичні знання і практичні навички із залученням усіх вивчених раніше фізичних методів дослідження речовин.

Теоретична частина

Різні фізичні методи дають різноманітну інформацію щодо якісного й кількісного складу сполуки, її структури. Пригадаємо, які дані можна отримати з кожного із розглянутих раніше методів.

Мас-спектрометрія дає змогу визначити молекулярну масу та молекулярну формулу сполуки. За фрагментарними іонами можливо оцінити структуру сполуки, принаймні наближено. Часто за мас-спектром можна визначити клас сполуки, але точне встановлення структури, положення функціональних груп у загальному випадку не є можливим.

Інфрачервона спектроскопія використовується для визначення функціональних груп сполуки. ІЧ-спектри успішно застосовуються для встановлення характеру заміщення в ароматичних системах за областю деформаційних С–Н коливань. Однак для аліфатичних сполук та ароматичних молекул зі складною будовою радикалів визначення структури ускладнюється. ІЧ-спектр не надає інформації про елементний склад речовини і кількість замісників того чи іншого виду, лише про їх наявність, тому молекулярна формула має бути визначена іншим методом (наприклад, методом мас-спектрометрії).

Електронна спектроскопія в УФ- та видимій області використовується для виявлення кон'югованих, зокрема й ароматичних, систем у структурі речовин (хроміфорів). Електронна спектроскопія, як і інший вид досліджень в оптичній області – ІЧ-спектроскопія – не надає інформації про елементний склад та кількість хроміфорів у структурі сполуки, а лише свідчить про їх присутність.

ЯМР-спектроскопія використовується для ідентифікації та встановлення взаємного розташування груп з певними магнітними ядрами (найчастіше протонами) у сполуках, що робить її найпотужнішим спектроскопічним інструментом для аналізу органічної структури. Цей метод дає змогу кількісно встановити розподіл груп магнітних ядер у сполуці та їх взаємодію, визначити клас сполуки (функціональні групи) та розрізнити структурні ізомери.

Інформативність розглянутих фізичних методів можна представити у вигляді схеми (рис. 7.1).

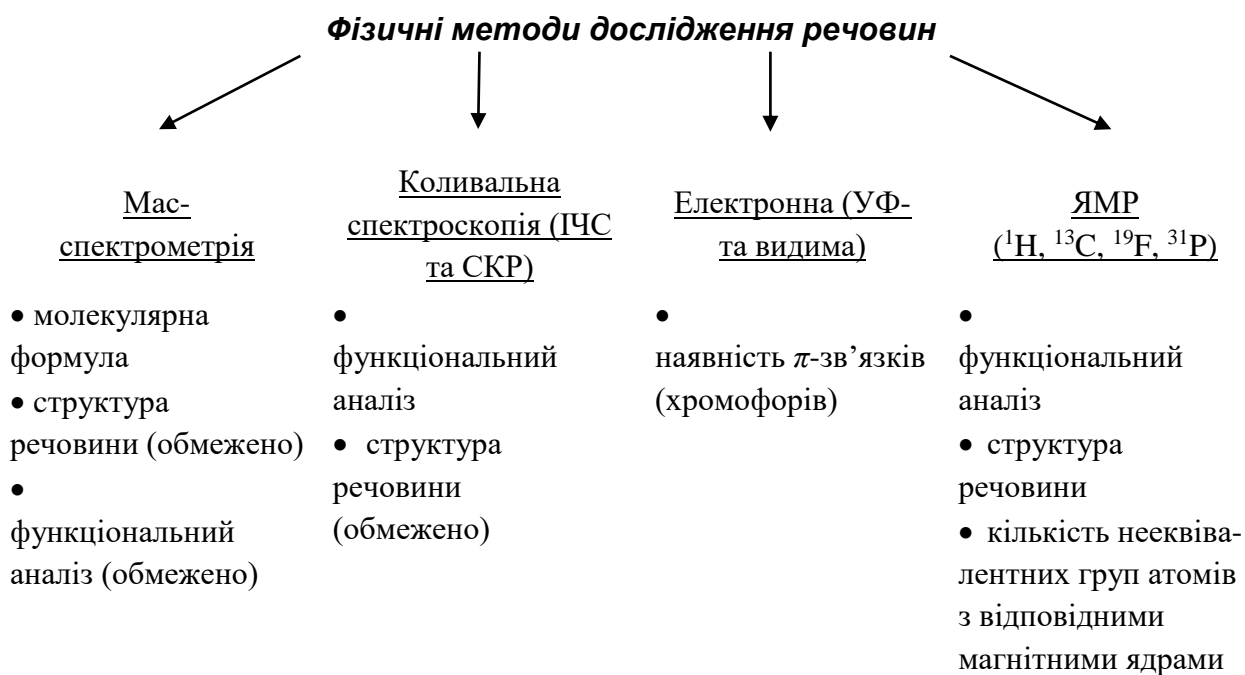


Рис. 7.1. Поширені фізичні методи дослідження та інформація, що може бути ними отримана

Інколи інформація, одержана одним методом, може бути вичерпною для ідентифікації речовини й однозначного тлумачення її структури, особливо у разі малих молекул. Проте у більшості випадків для достовірного встановлення структури речовини необхідно залучати комплекс методів, які взаємно доповнюють один одного.

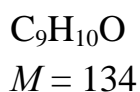
Приклад розв'язання

Задача. Встановити будову сполуки за її мас-, ІЧ-, УФ-, ^{13}C і ^1H ЯМР-спектрами (рис. 7.2).

Розв'язання. Будемо аналізувати наведені спектри у такому порядку: мас-, ІЧ-, УФ-, ^{13}C і ^1H ЯМР-спектр.

На мас-спектрі зазначено молекулярну формулу шуканої сполуки: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$. Можна одразу визначити ФН: $9 - 10/2 + 1 = 5$.

Молекулярна маса сполуки 134, молекулярний пік M^+ позначений на спектрі. Складемо таблицю фрагментації іонів.



ФН = 5

m/e (I)	$(M - X)^+$	M_X	X
91 (50)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$	43	C_3H_7 , CH_3CO
43 (100)	C_3H_7 , CH_3CO	91	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2$

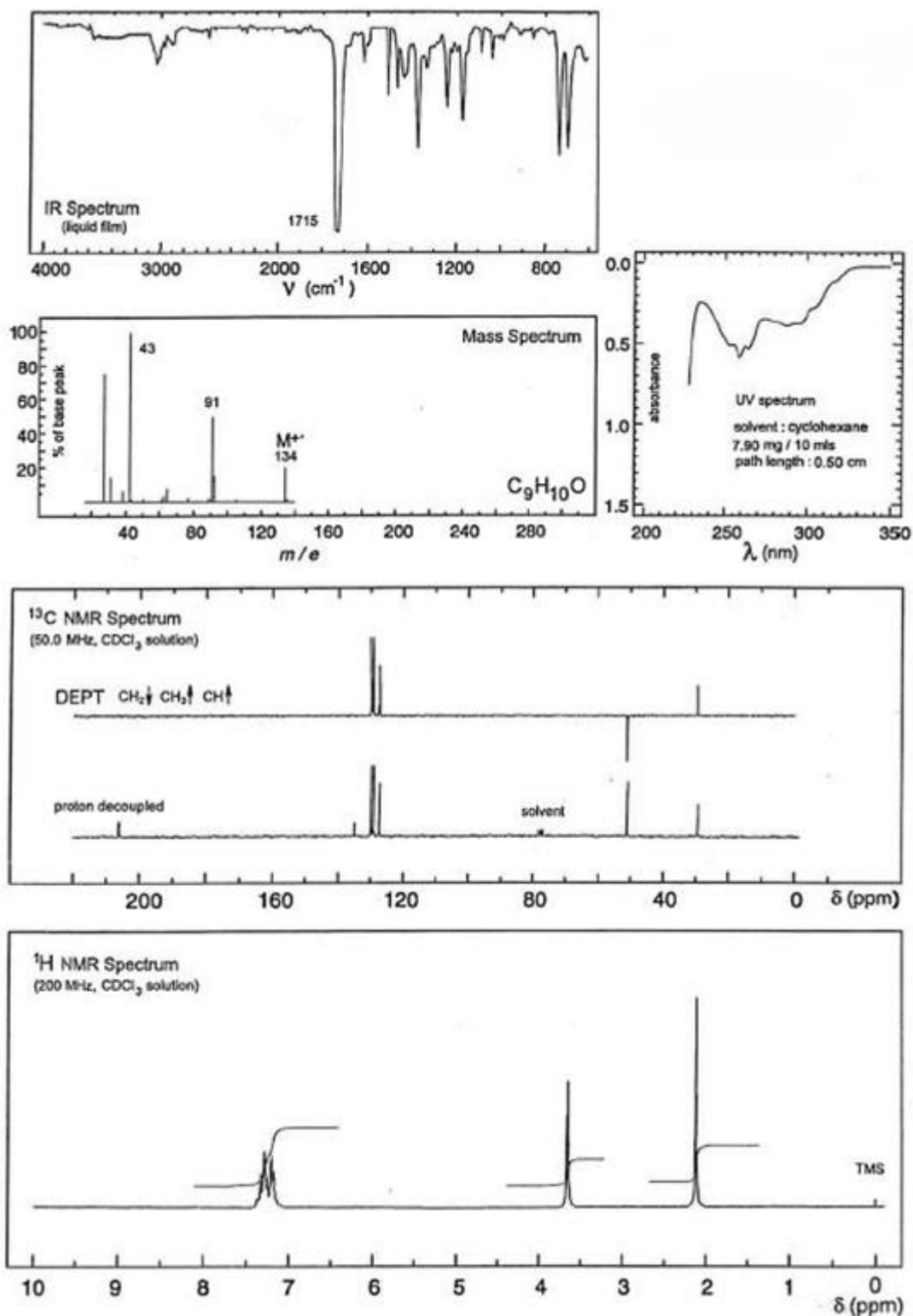
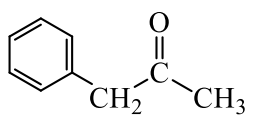


Рис. 7.2. Спектри ІЧ-, УФ-, ^{13}C і 1H ЯМР невідомої сполуки

Отже, обидва значущі піки дають однозначну інформацію щодо дочірніх фрагментів. Якщо сумістити фрагмент $C_6H_5-CH_2$ з C_3H_7 , то формула вихідної сполуки має бути C_9H_{14} , що не відповідає умові. Тому можна лише поєднати $C_6H_5-CH_2$ з CH_3CO , що дає метилбензилкетон. Отже, припустима структура:



Однак цю структуру необхідно підтвердити іншими методами.

Мас-спектрометрія є деструктивним методом, що призводить до утворення радикалів, тому у приладі можливі різні перегрупування і рекомбінації активних частинок. Істинною сполукою може бути не метилбензилкетон, а його ізомер.

Далі розглянемо ІЧ-спектр і запишемо таблицю віднесення сигналів до певних функціональних груп. В ІЧ-спектрі спостерігаються сигнали, характерні для валентних коливань в ароматичному ядрі, а піки деформаційних коливань ароматичних зв'язків С–Н вказують на єдиний замісник. Також підтверджується наявність карбонільної групи, причому положення сигналу дає змогу віднести його до насичених кетонів, отже, С=О обома зв'язками сполучена з sp^3 -карбонами, а не з карбоном бензенового ядра. Наявні також сигнали, характерні для валентних і деформаційних коливань алкільних груп. Кілька неідентифікованих сигналів належать до області «відбитків пальців» і не є характеристичними. Отже, за ІЧ-спектром знову можна припустити, що шуканою сполукою є метилбензилкетон. Необхідно підтвердити це рештою методів.

ν , cm^{-1}	Групи
3070	C–H _{Ar}
2890	CH ₂ , CH ₃
1715с	C=O; RCOR насич.
1600	C=C _{Ar}
1500	
1460	
1380	CH ₃
1220	–
1190	–
750	δ (C–H _{Ar}), 5H
690	

Припустима структура:

Розглянемо УФ-спектр. Оскільки у задачі наведено спектр поглинання (Absorbance), то сигнали у ньому спостерігаються у вигляді максимумів. Чітко вирізняються два максимуми поглинання:


$\lambda_1 = 240$ нм, область, характерна для ароматичних систем;

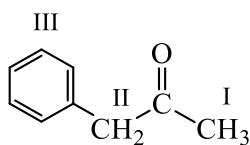
$\lambda_2 = 290$ нм (поглинання групою С=О (див. Додаток 2)).

Для ароматичного сигналу не спостерігається батохромний зсув, який мав би проявлятися за умови продовження ланцюгу кон'югації, тобто якби карбонільна група була безпосередньо сполучена з бензеновим ядром. Оскільки цього не відбувається, можна припустити, що карбонільна є насиченою, тобто сполучена з ароматичним циклом через алкільний місток. Це також підтверджує запропоновану раніше структуру.

Відомо, що кількість сигналів у ЯМР-спектрі відповідає кількості груп нееквівалентних магнітних ядер. У разі ^{13}C ЯМР це кількість карбонів із різним оточенням. Отже, проаналізуємо ^{13}C ЯМР-спектр: спостерігається 7 сигналів – у сполуці наявні 7 нееквівалентних груп карбонів. У запропонованій структурі метилбензилкетону таких груп саме 7: метильний карбон, карбон карбонільної групи, метиленовий карбон, заміщений карбон бензенowego циклу у 1 положенні, еквівалентні карбони 2 і 6 положення, аналогічно – 3 і 5 положення і карбон у 4 положенні ароматичного ядра.

Більш детально проаналізуємо ^1H ЯМР-спектр. Складемо таблицю аналізу спектру і розрахуємо величини хімічних зсувів для припущеної структури за попередніми методами:

№	δ , м.ч.	A	n_{p}^{H}	$n_{\text{c}}^{\text{H}} + 1$	n_{c}^{H}	Функції	Сусіди	$\delta_{\text{розр}}$
1	2,1	3	3	1	0	CH_3	–	2,1
2	3,65	2	2	1	0	CH_2	–	3,7
3	7,2	4,5	5	мультиплет	?		?	7,1 – 7,3



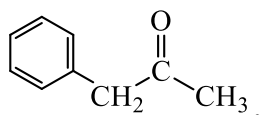
$$\delta_{\text{I}} = 0,87 + 1,23 = 2,1 \text{ м. ч.}$$

$$\delta_{\text{II}} = 1,20 + 1,05 + 1,45 = 3,7 \text{ м. ч.}$$

$$\delta_{\text{III}} = 7,1 - 7,3 \text{ м. ч.}$$

Отже, структура дослідженої сполуки підтверджена комплексним дослідженням методами мас-, ІЧ-, УФ-, ^{13}C і ^1H ЯМР-спектроскопії. Встановлено, що невідома сполука – метилбензилкетон.

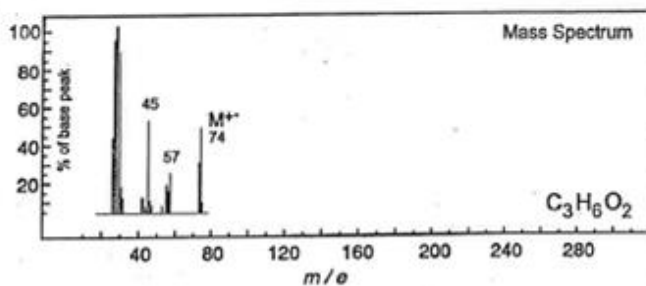
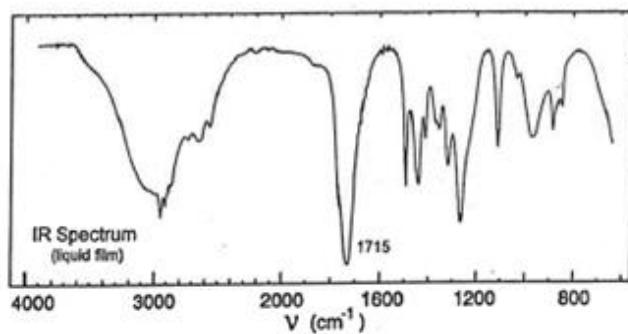
Відповідь:



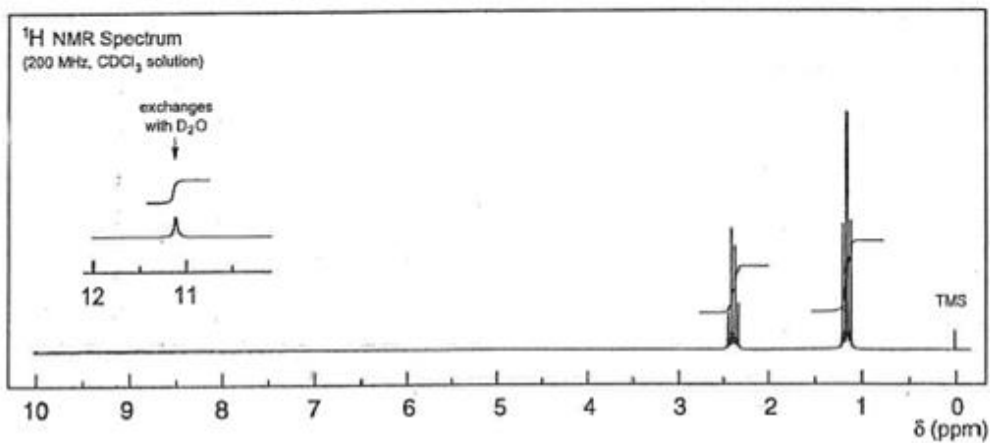
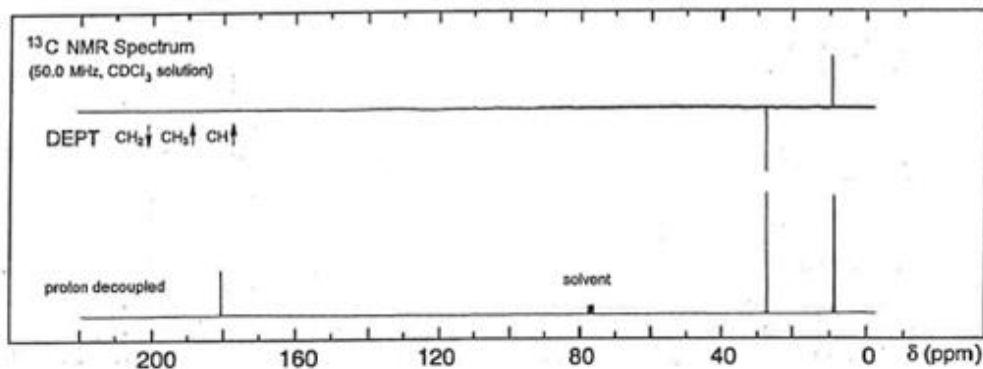
Задачі для самостійної роботи

Встановити будову сполуки за її мас-, ІЧ-, УФ-, ^{13}C і ^1H ЯМР-спектрами.

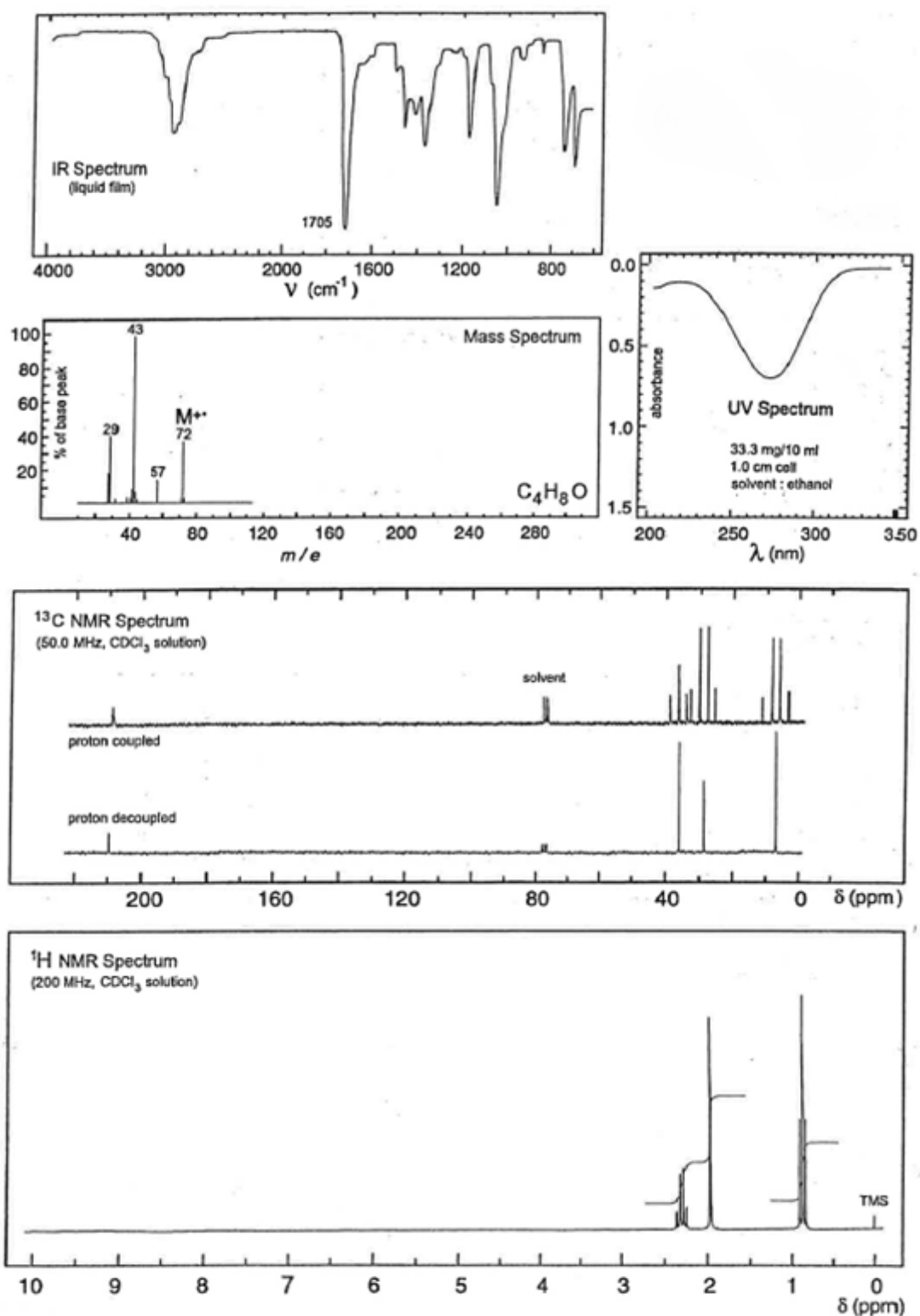
№ 1.



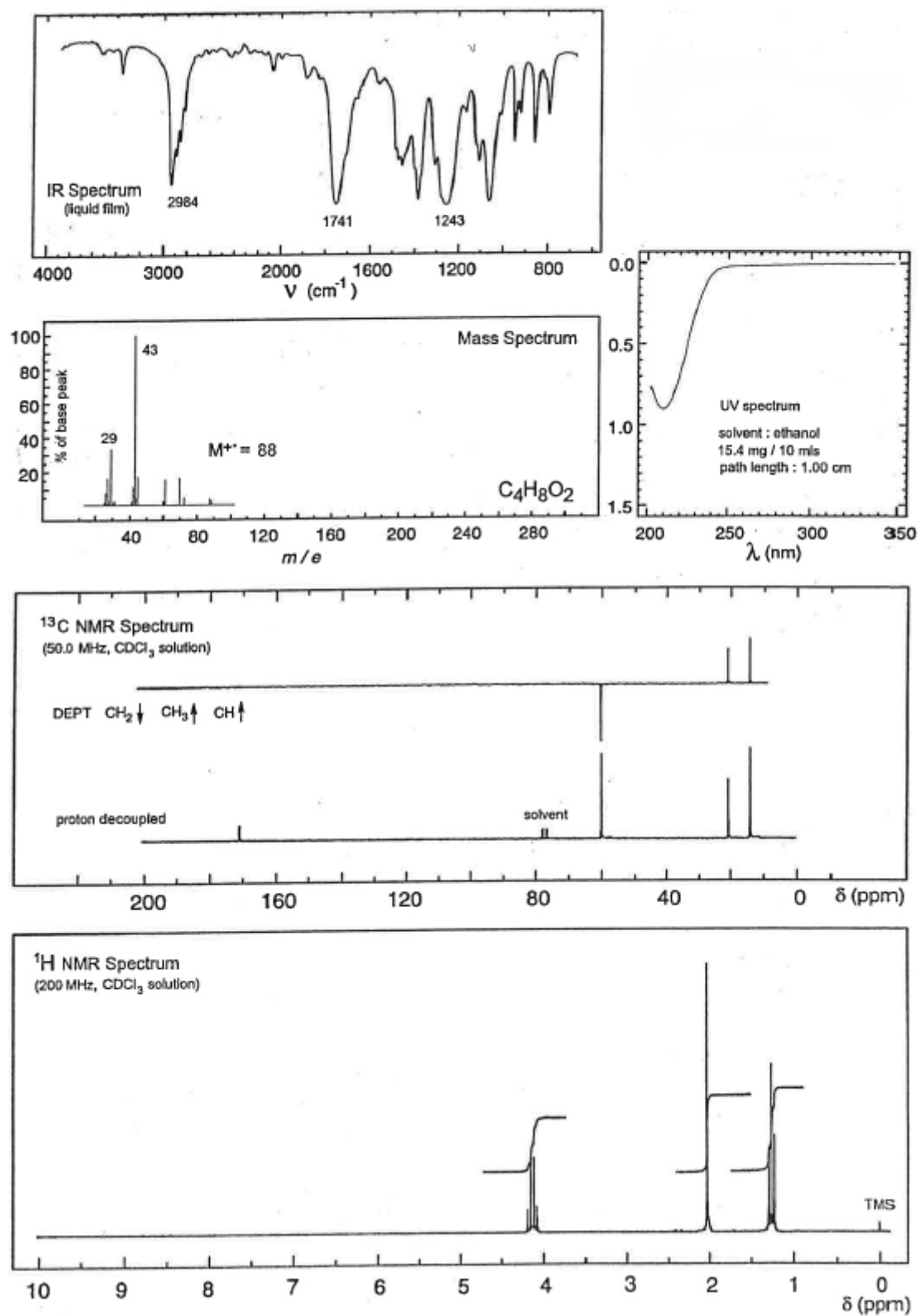
No significant UV
absorption above 220 nm



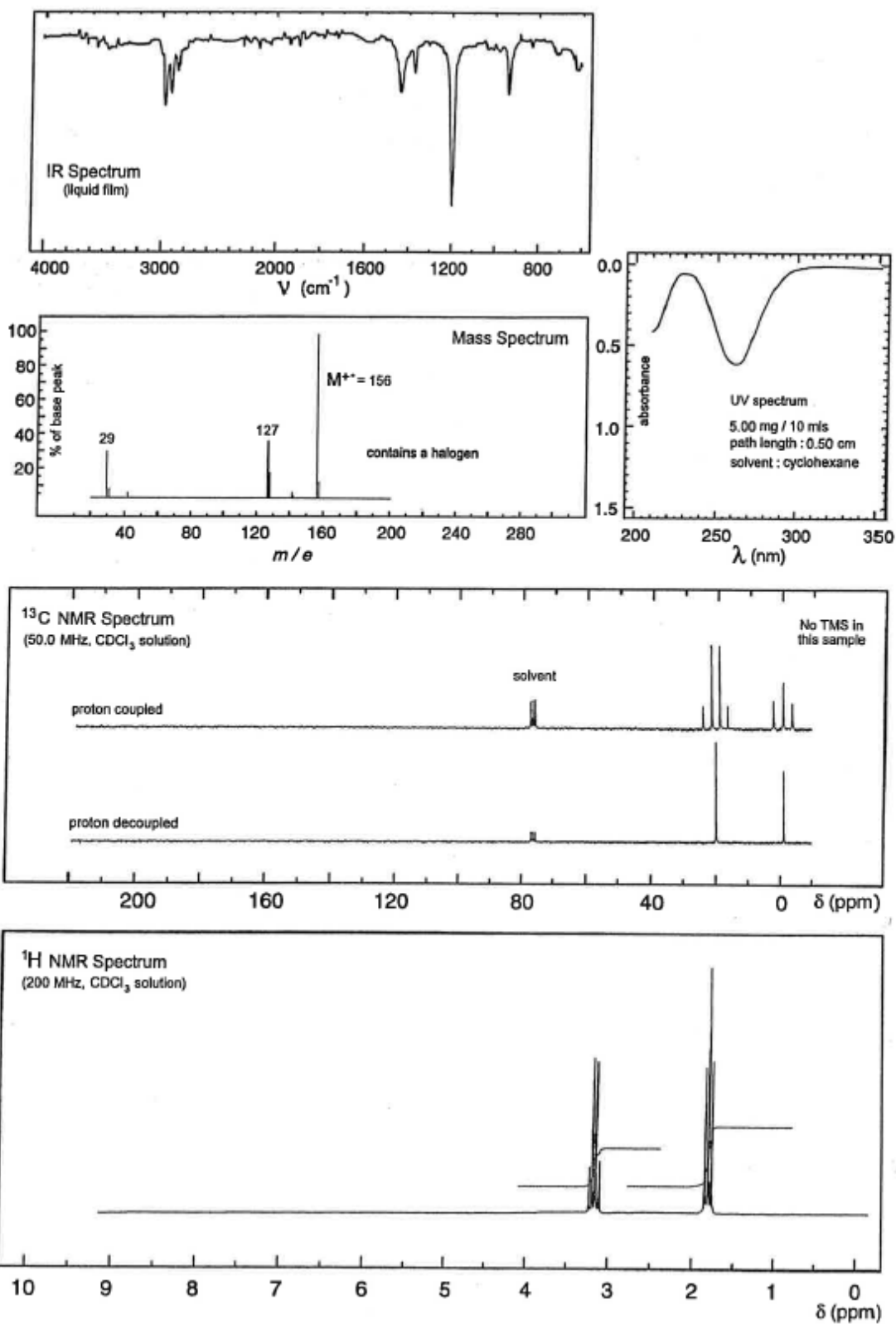
№ 2.



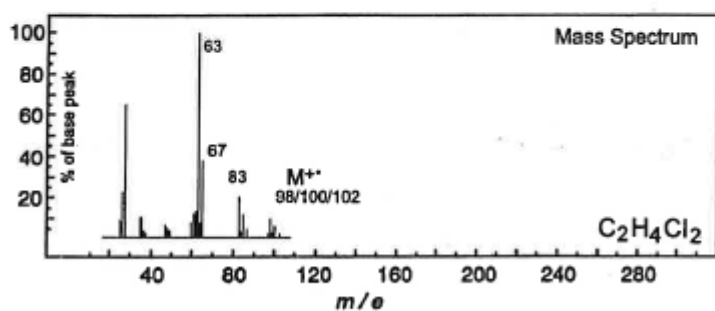
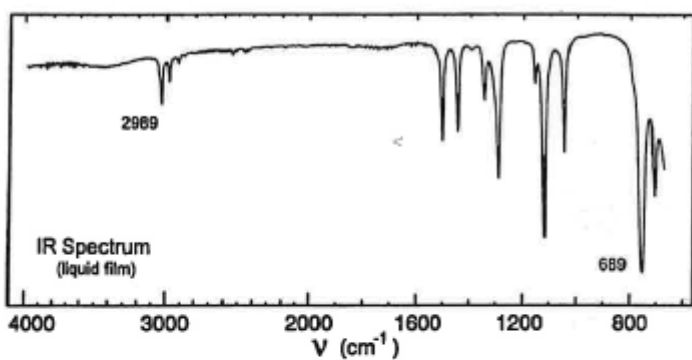
№ 3.



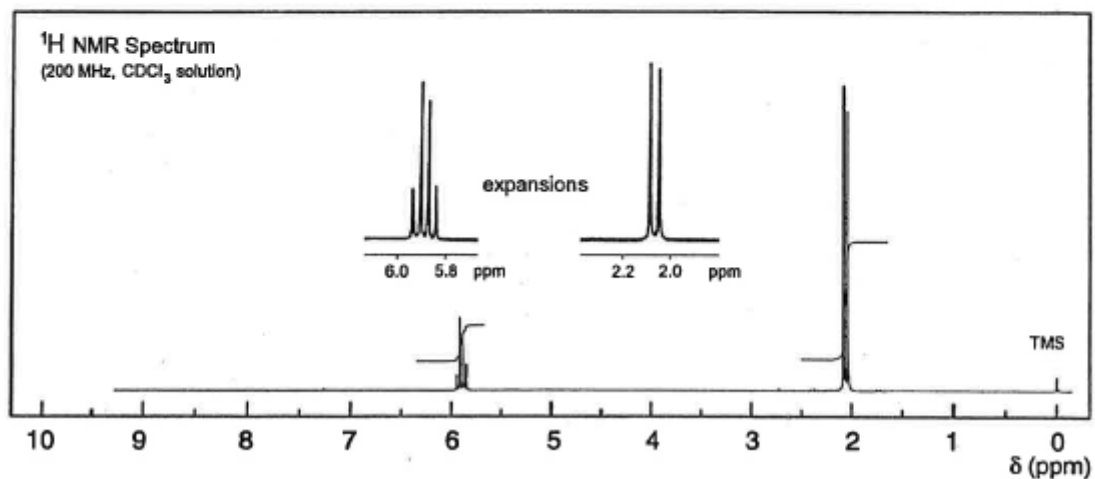
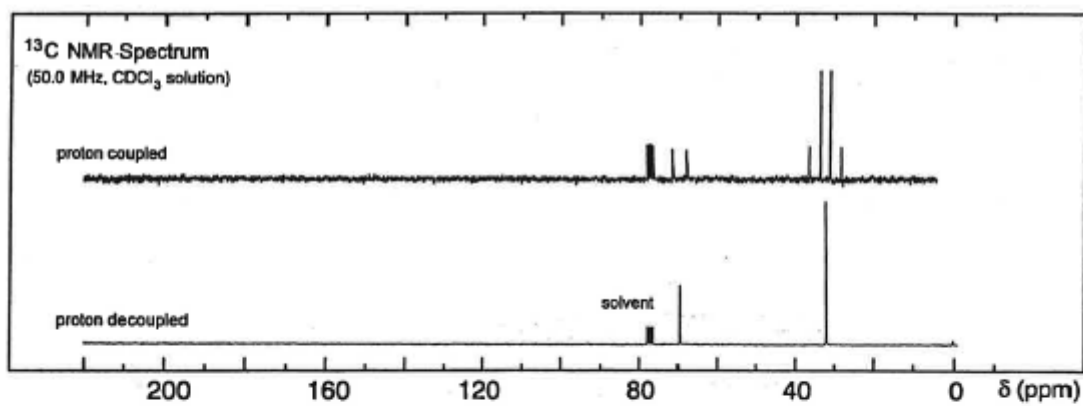
№ 4.



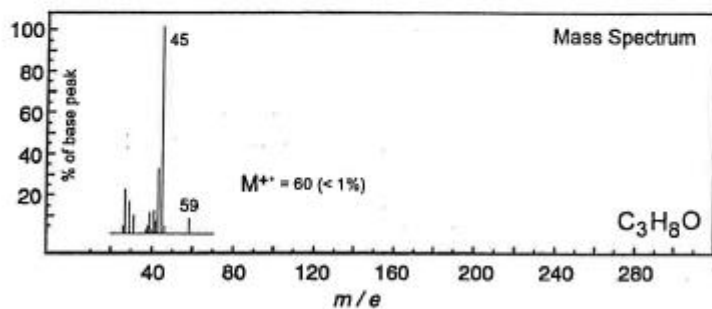
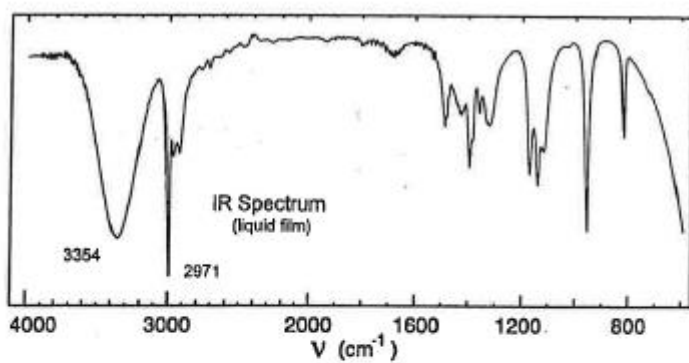
№ 5.



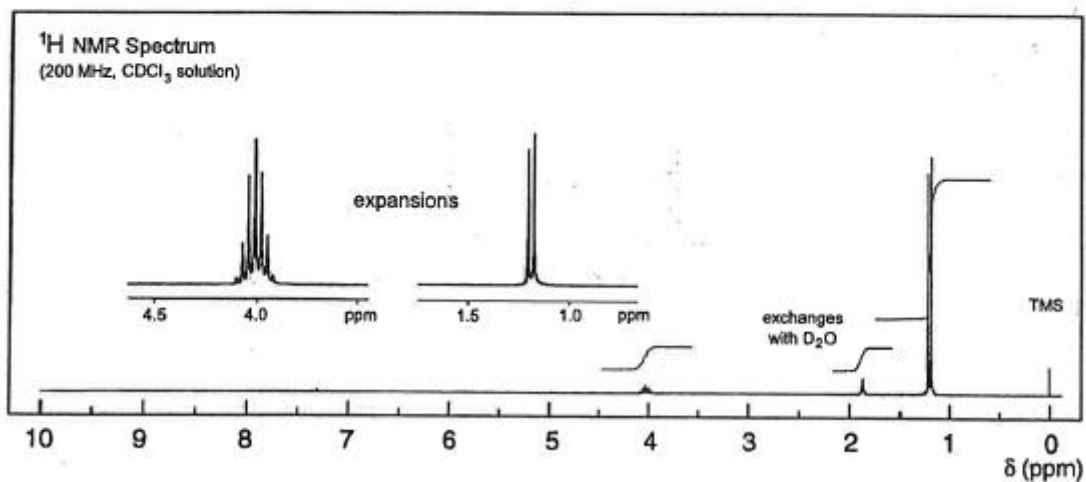
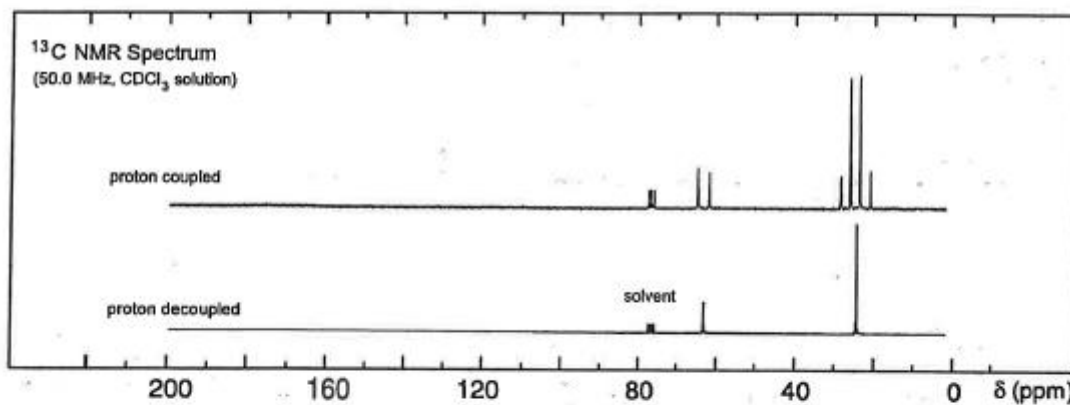
No significant UV absorption above 220 nm



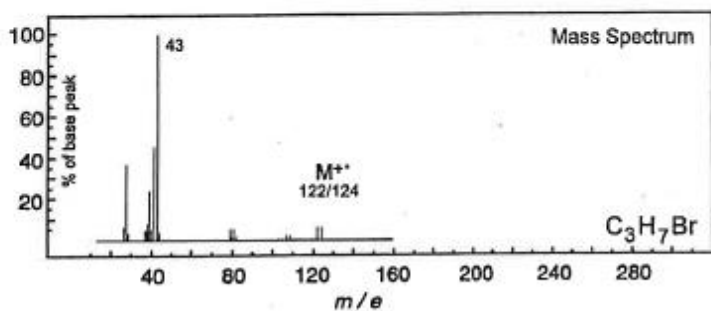
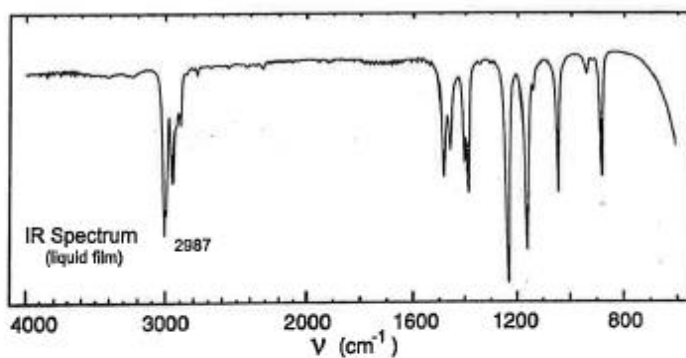
№ 6.



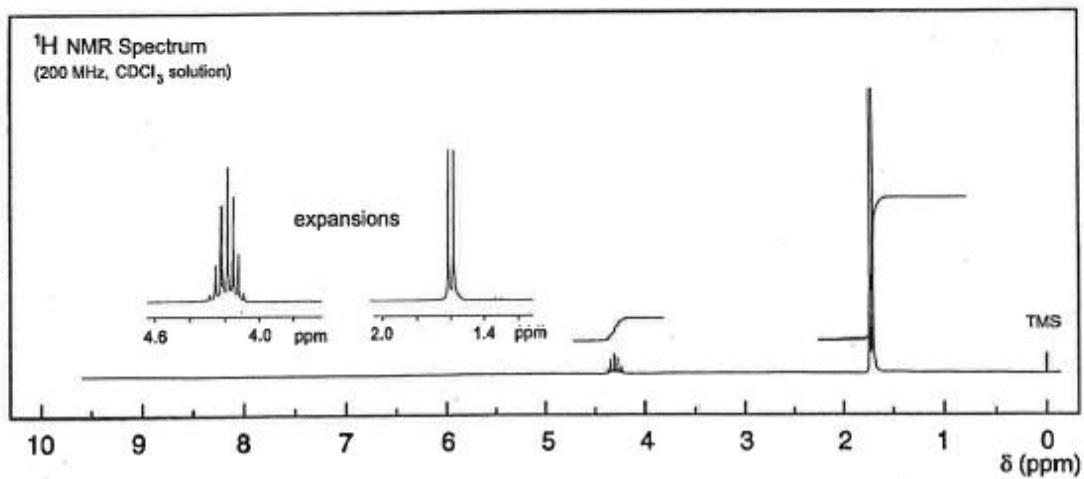
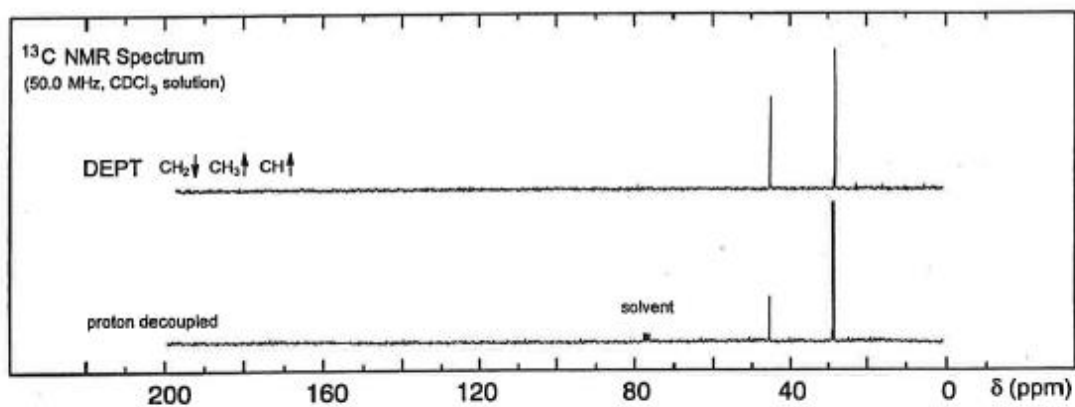
No significant UV
absorption above 220 nm



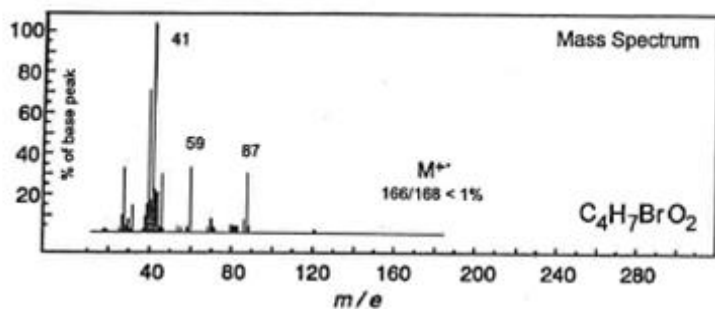
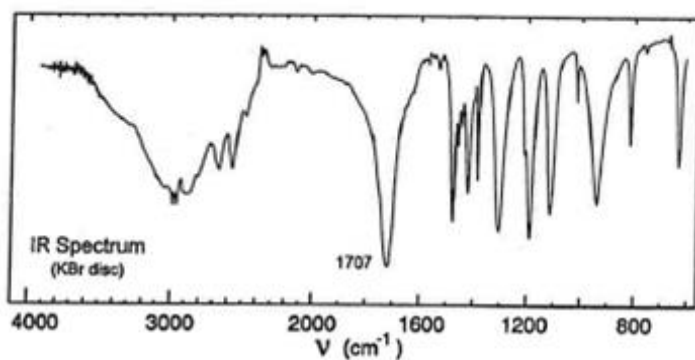
№ 7.



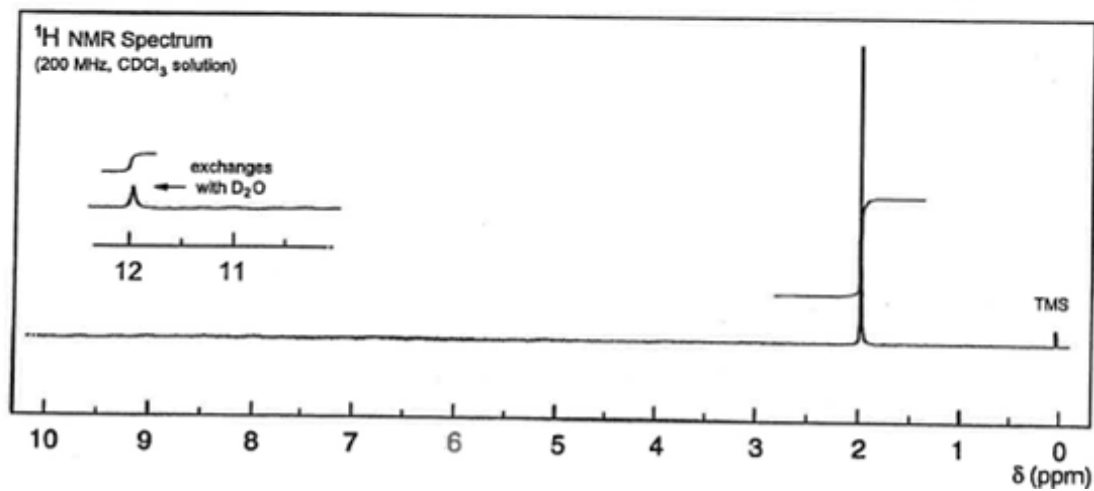
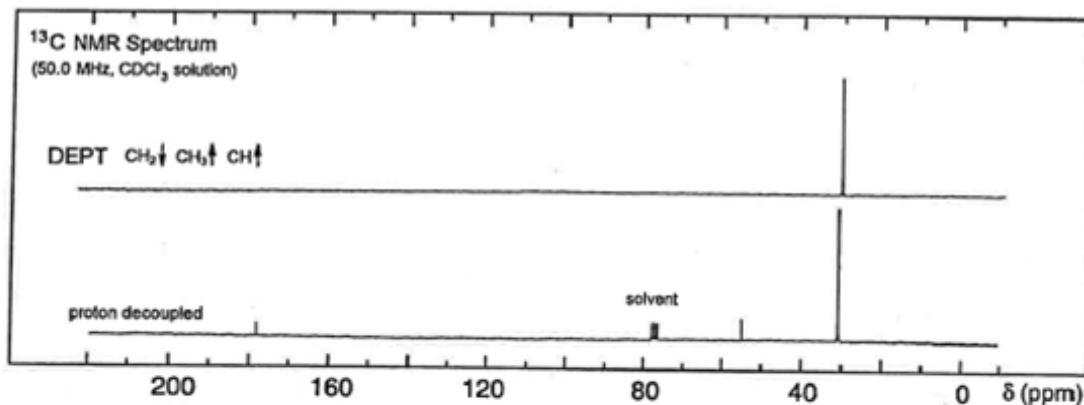
No significant UV
absorption above 220 nm



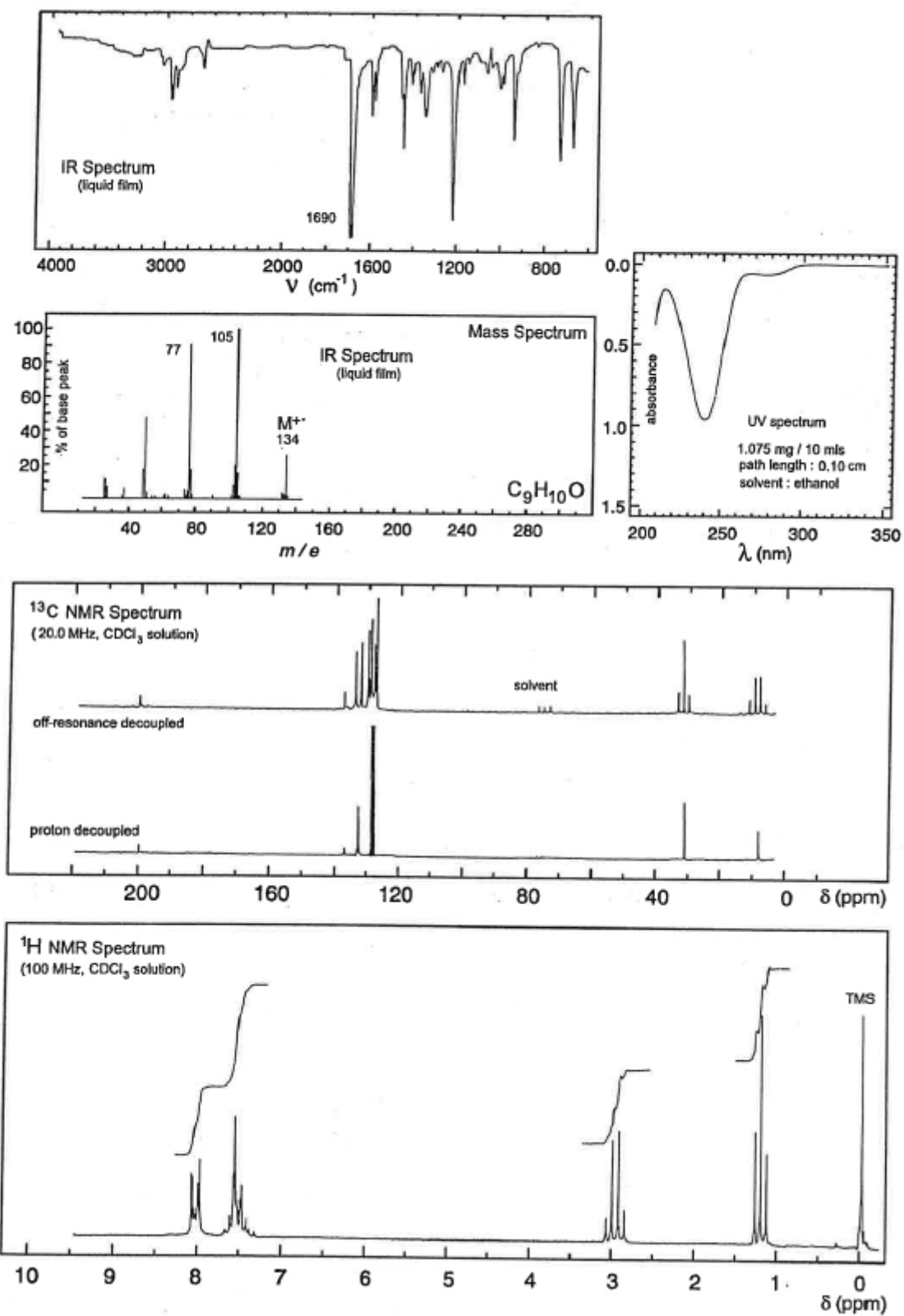
№ 8.



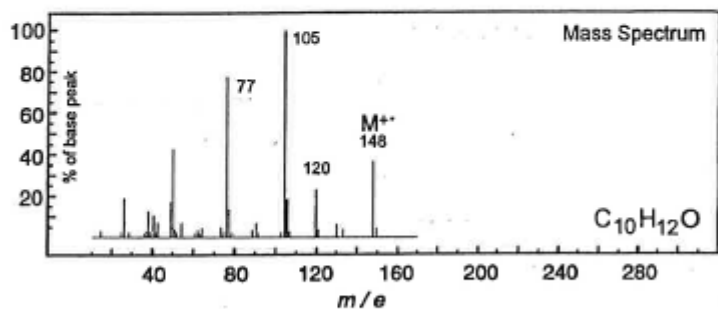
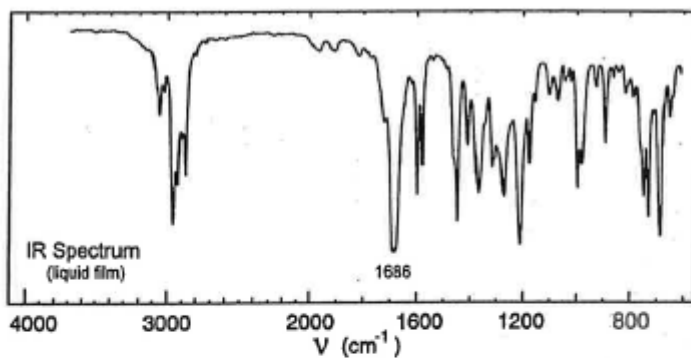
No significant UV
absorption above 220 nm



№ 9.



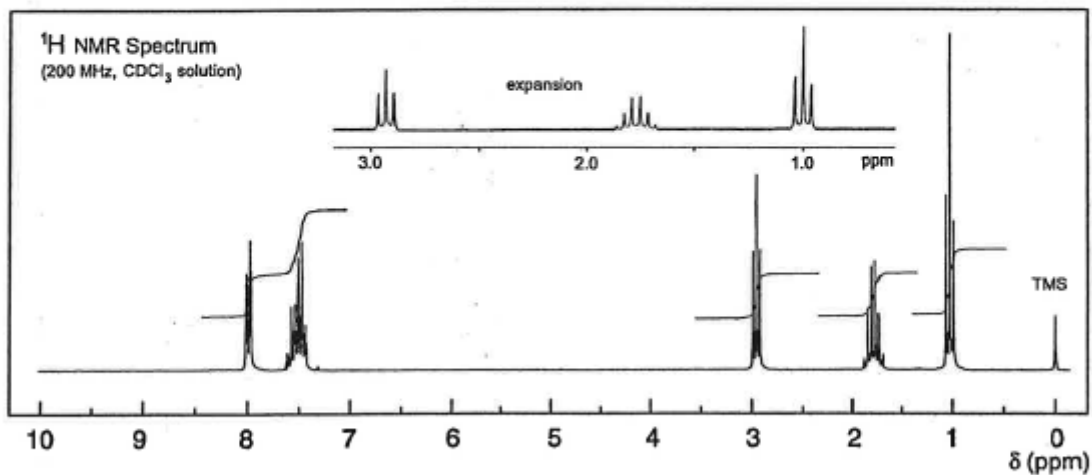
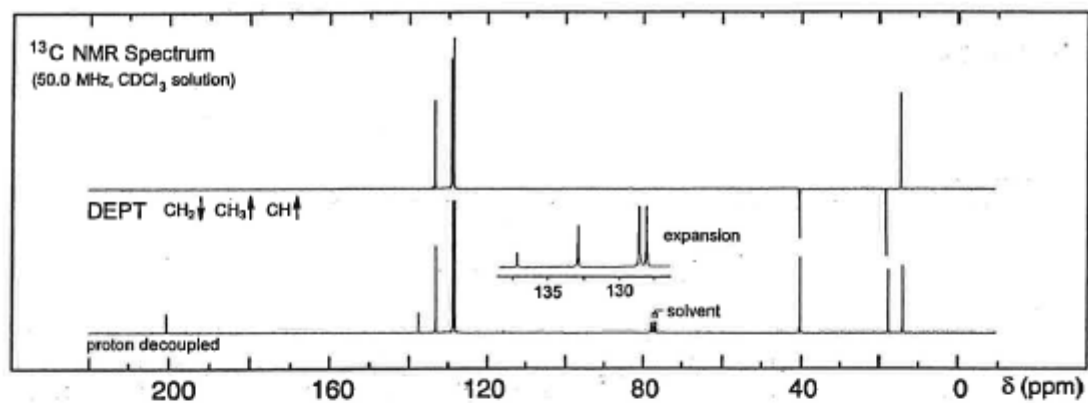
№ 10.



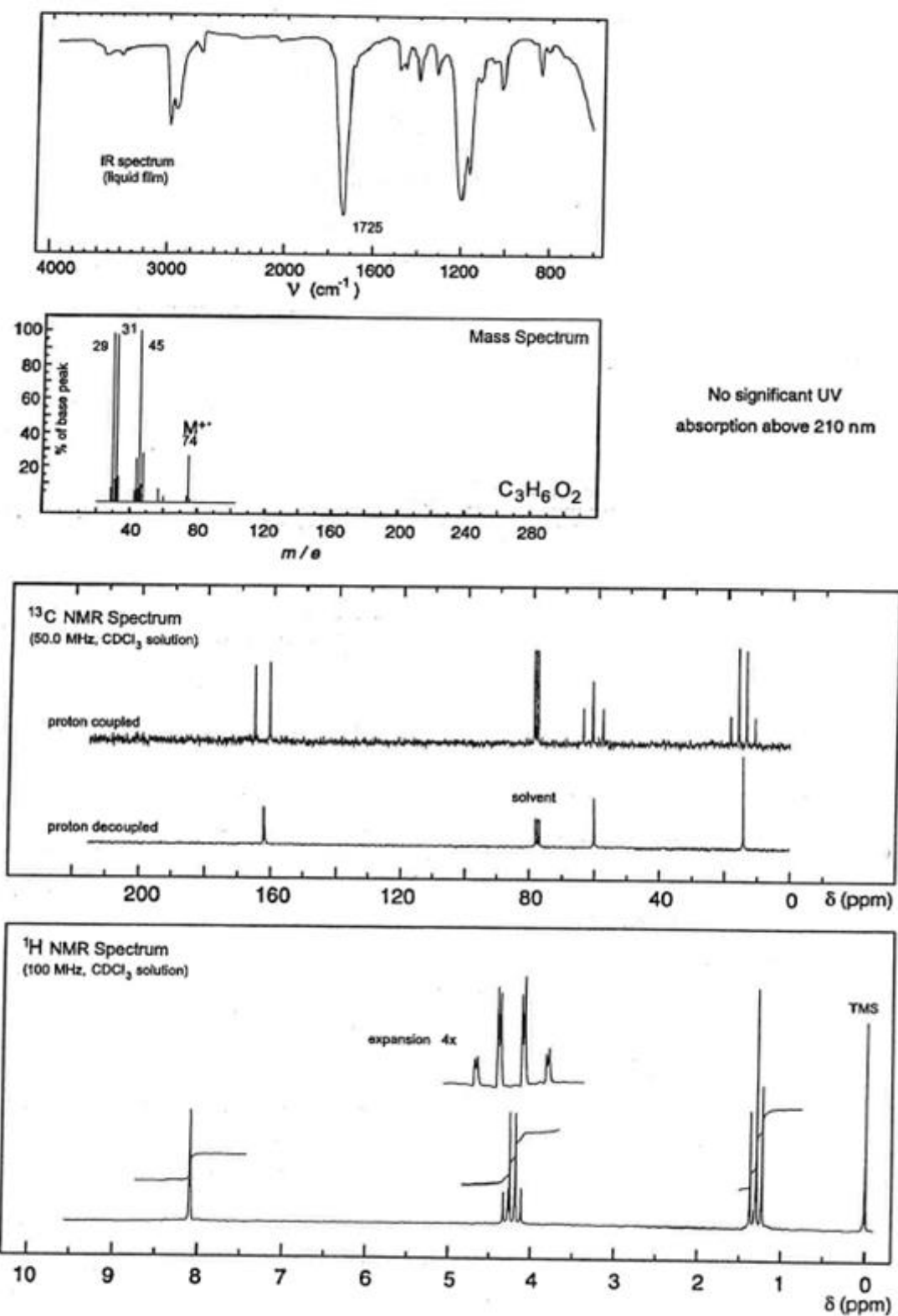
UV Spectrum

λ_{\max} 241 nm ($\log_{10} \epsilon$ 4.1)

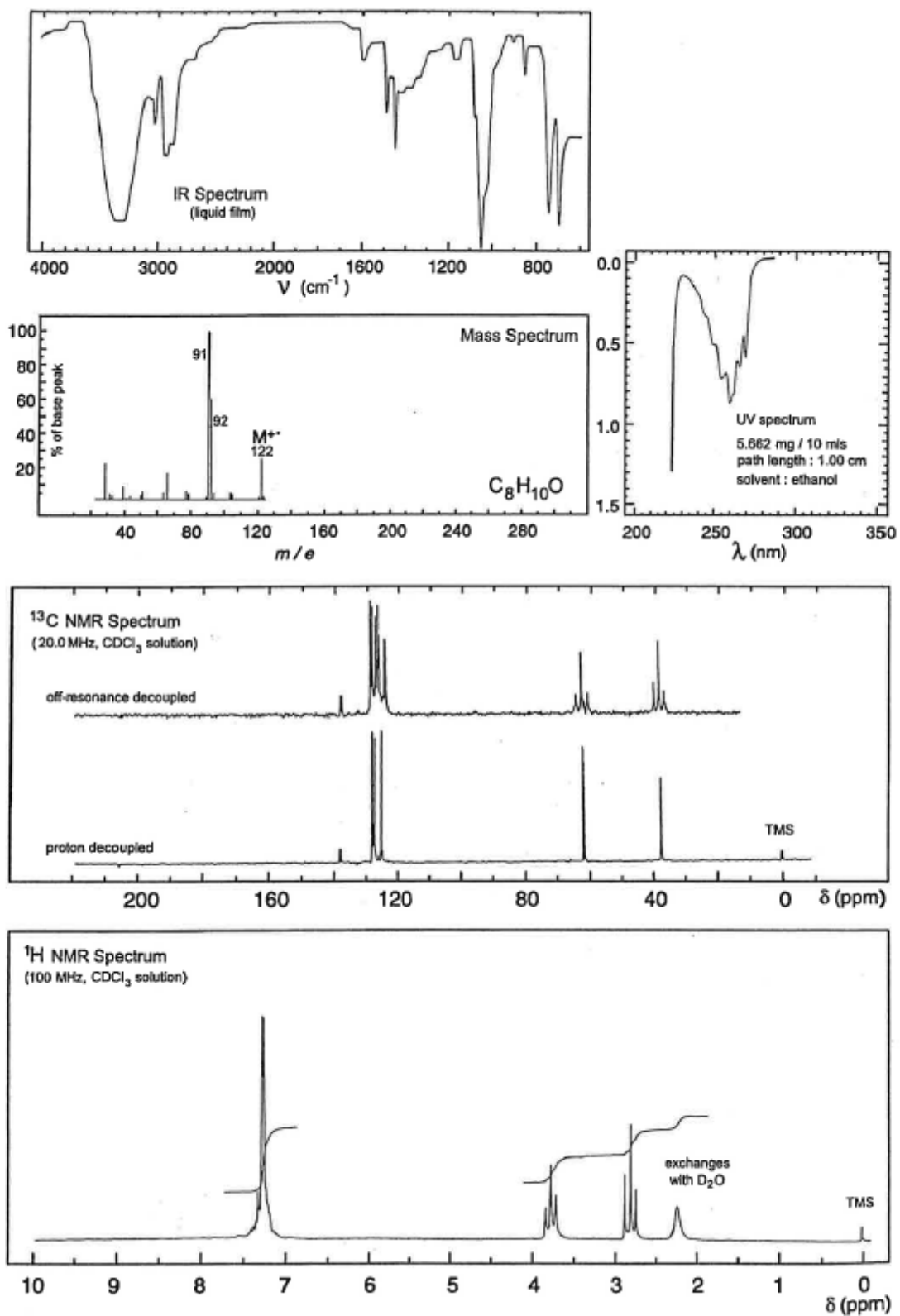
solvent : methanol



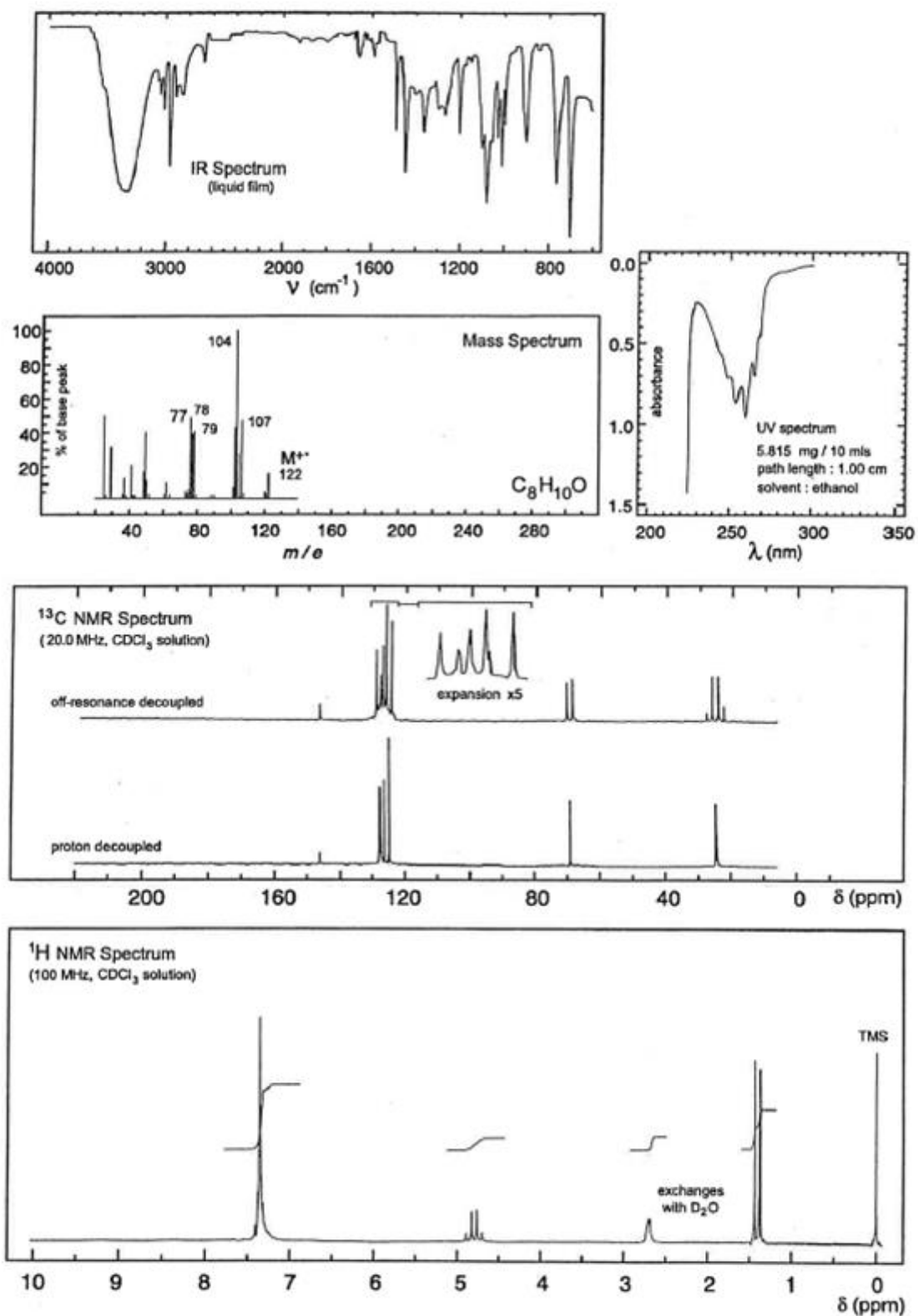
№ 11.



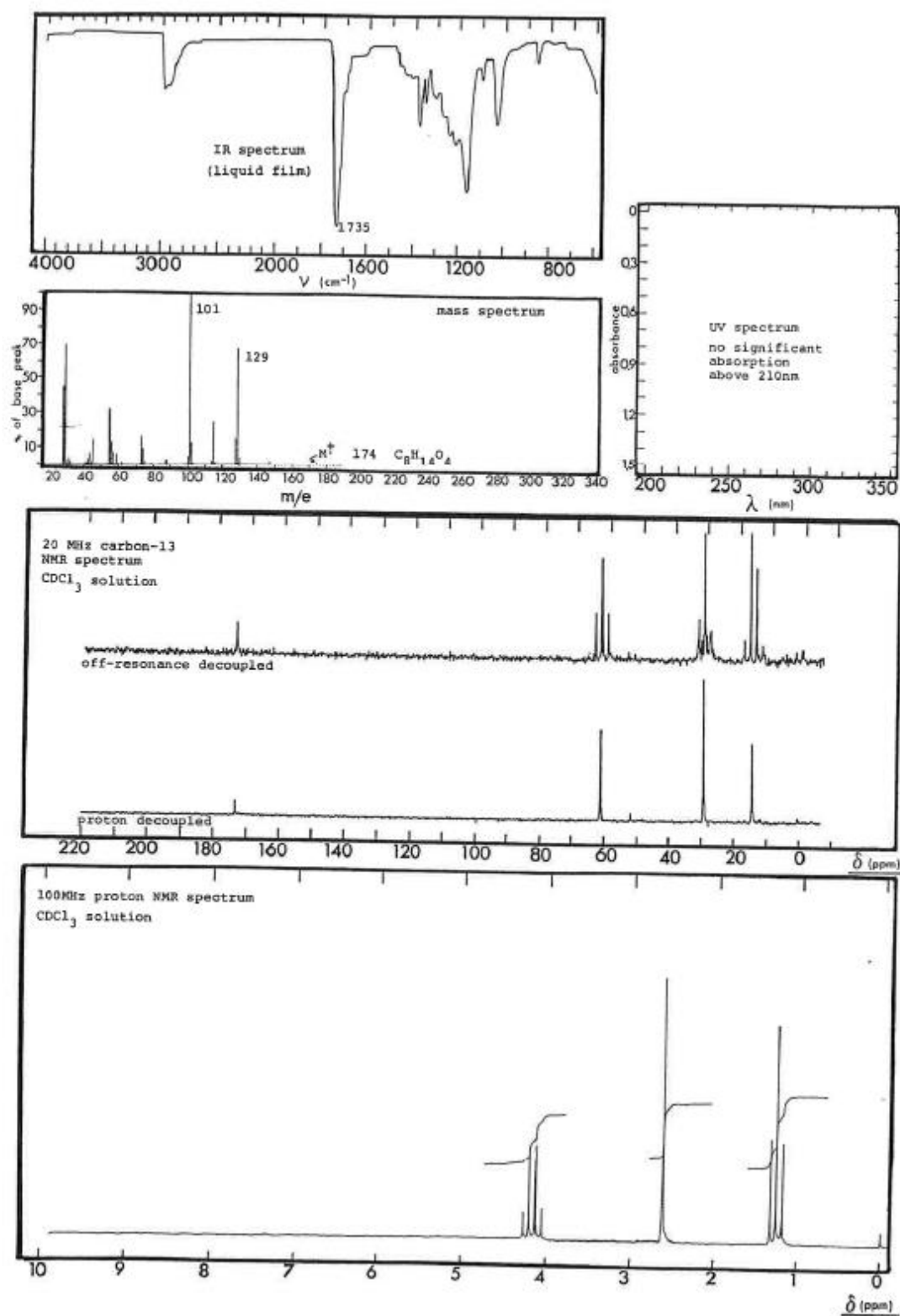
№ 12.



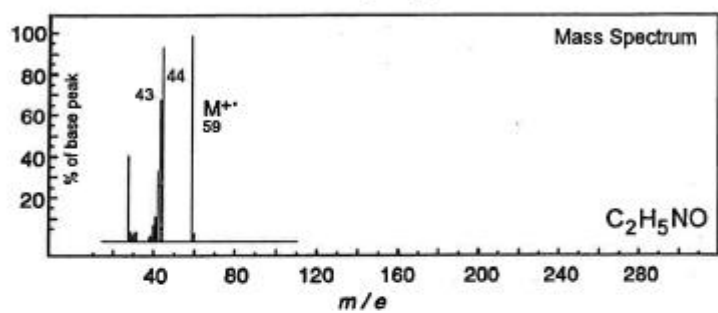
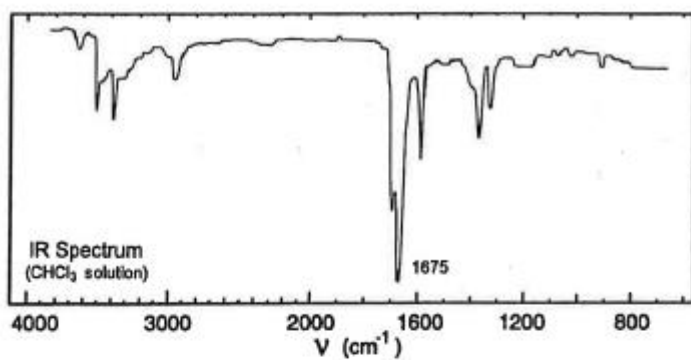
№ 13.



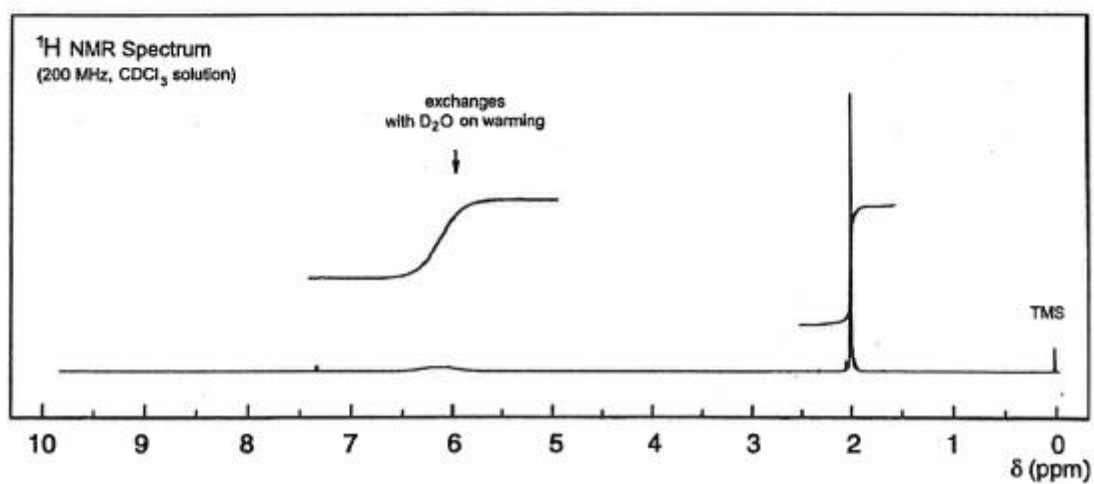
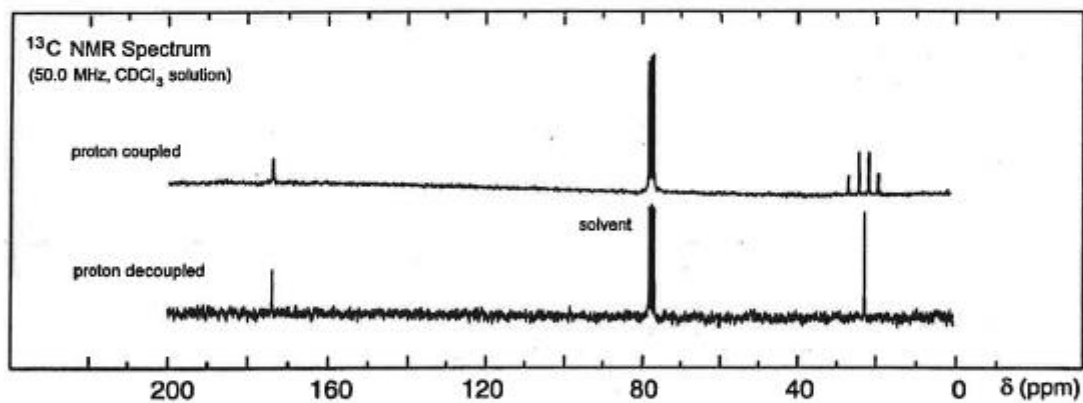
№ 14.



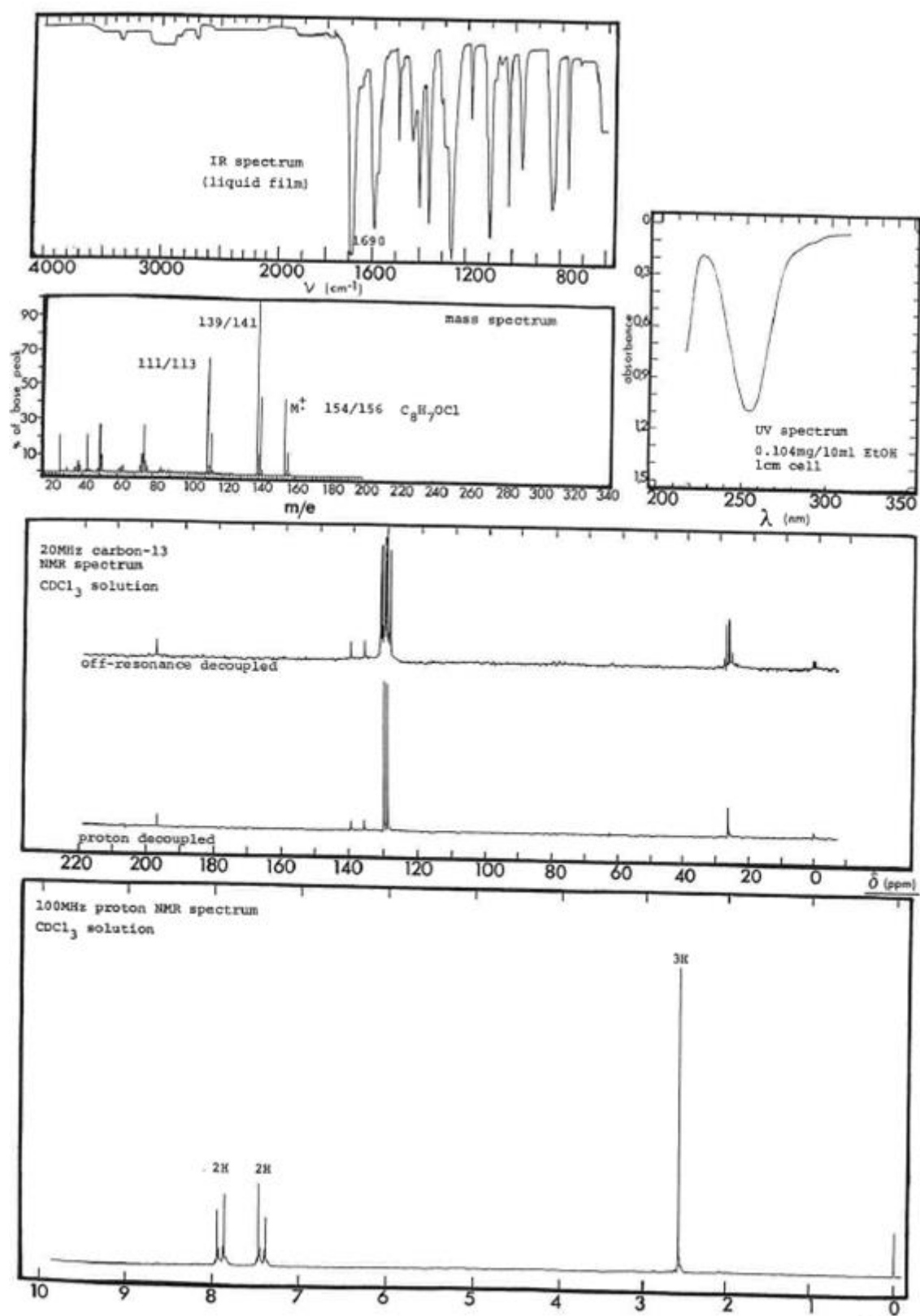
№ 15.



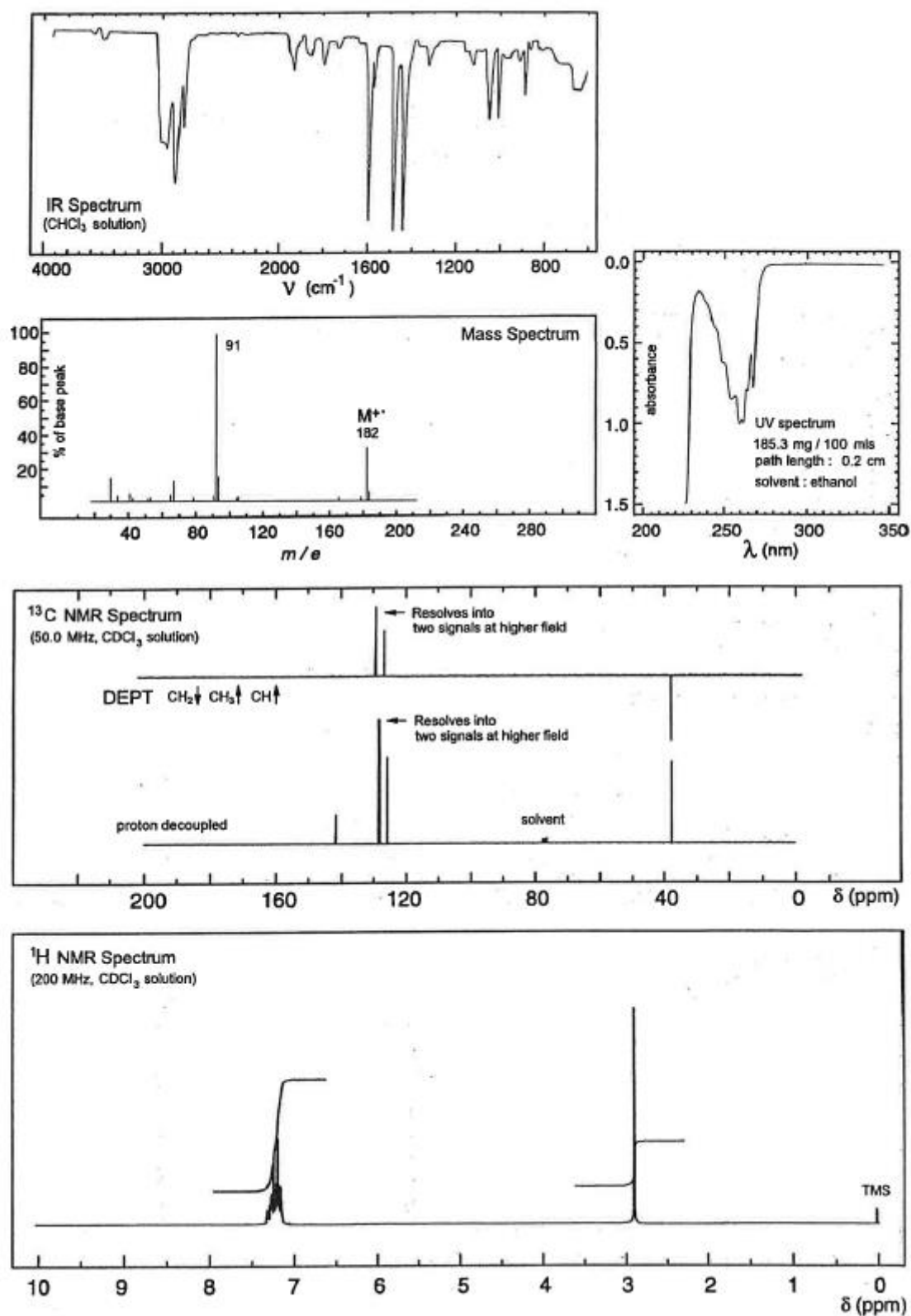
No significant UV
absorption above 210 nm



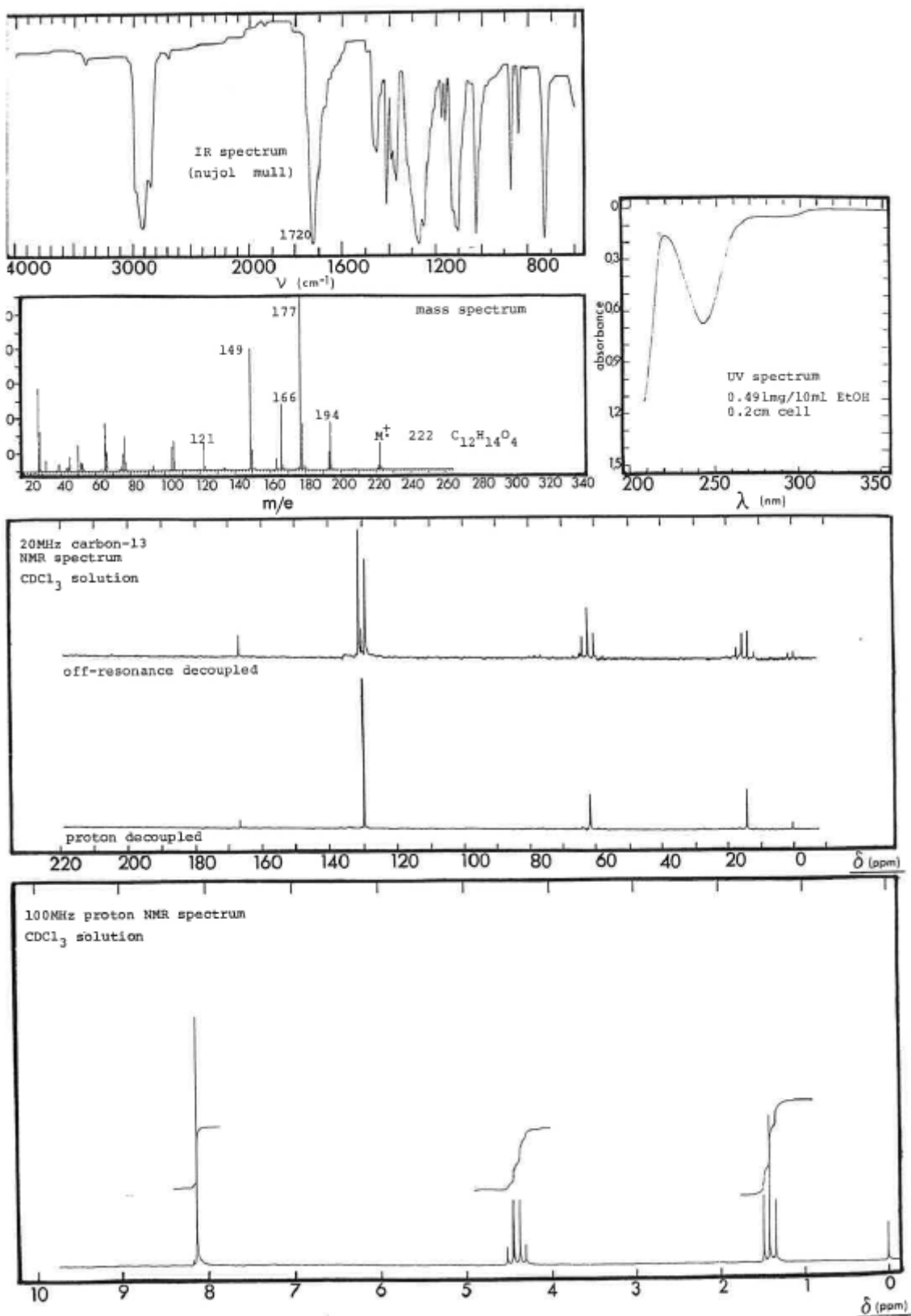
№ 16.



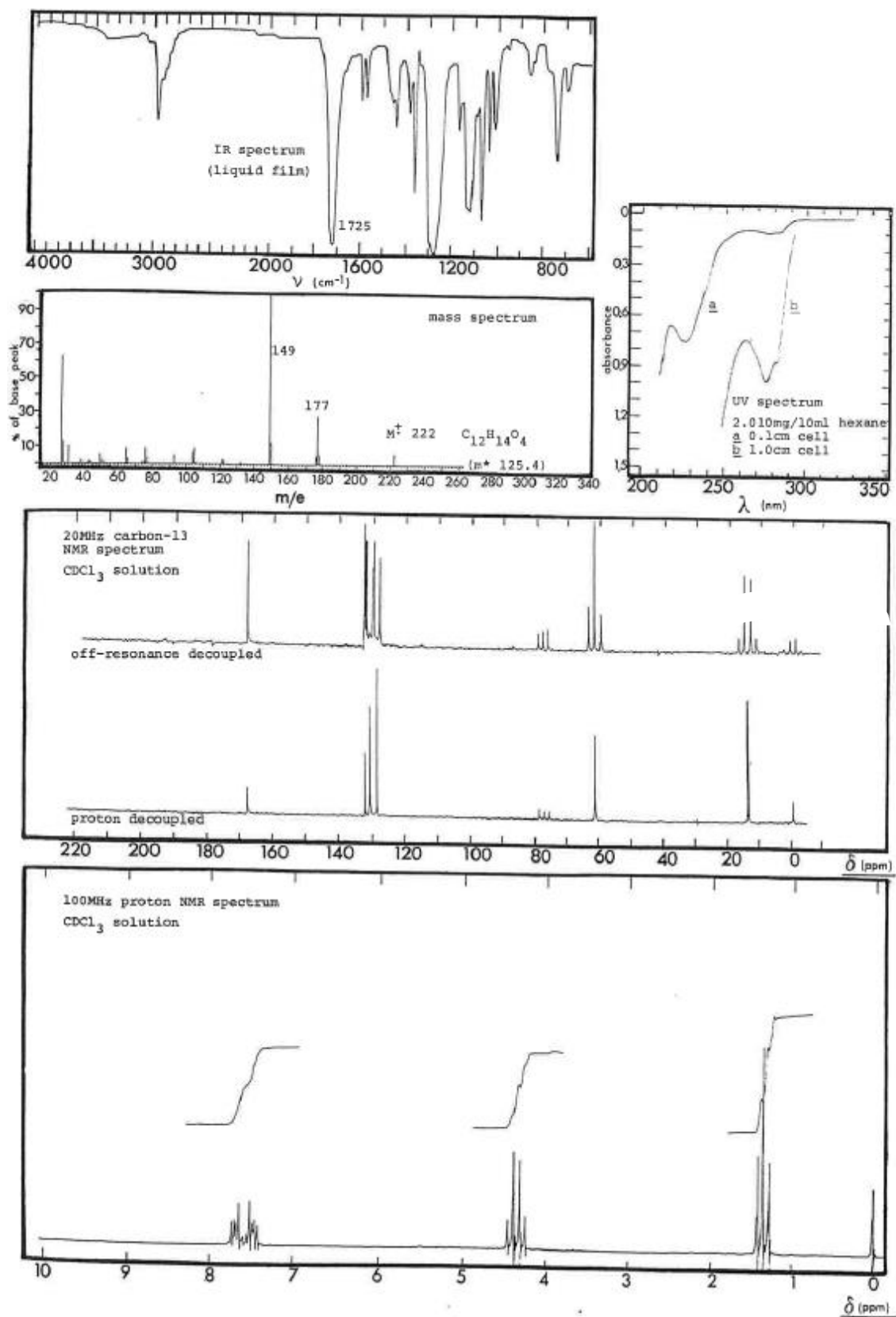
№ 17.



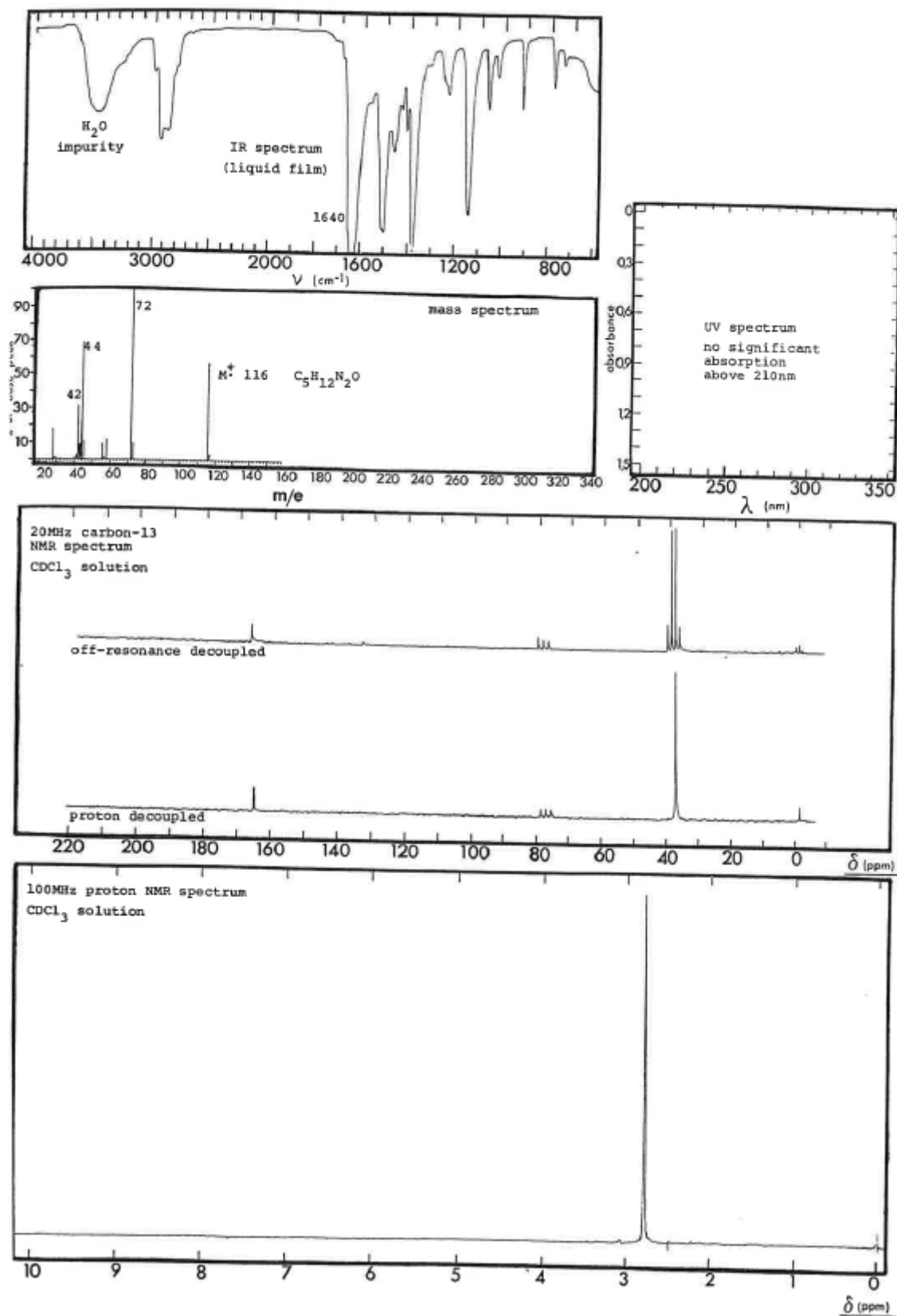
№ 18.



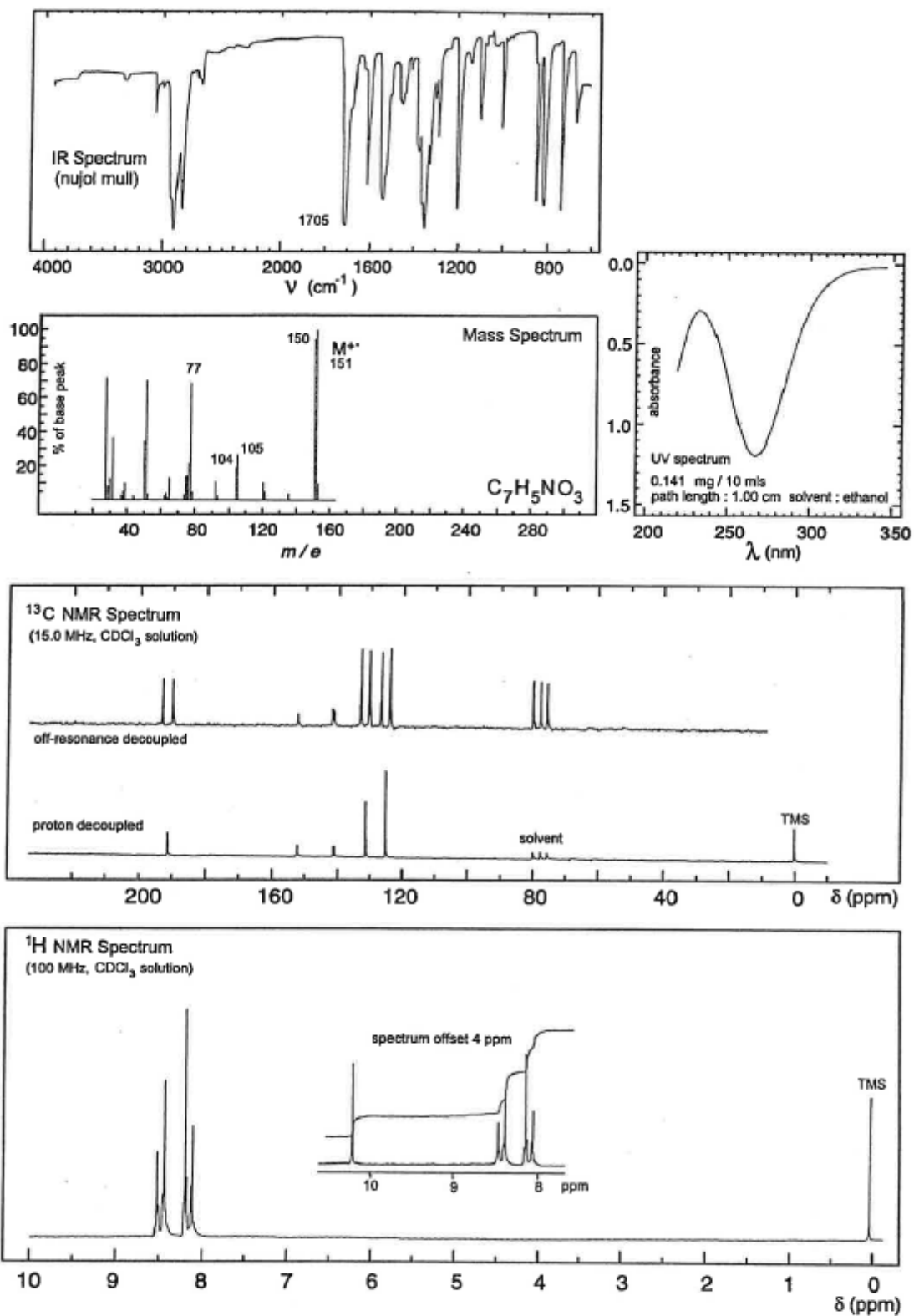
№ 19.



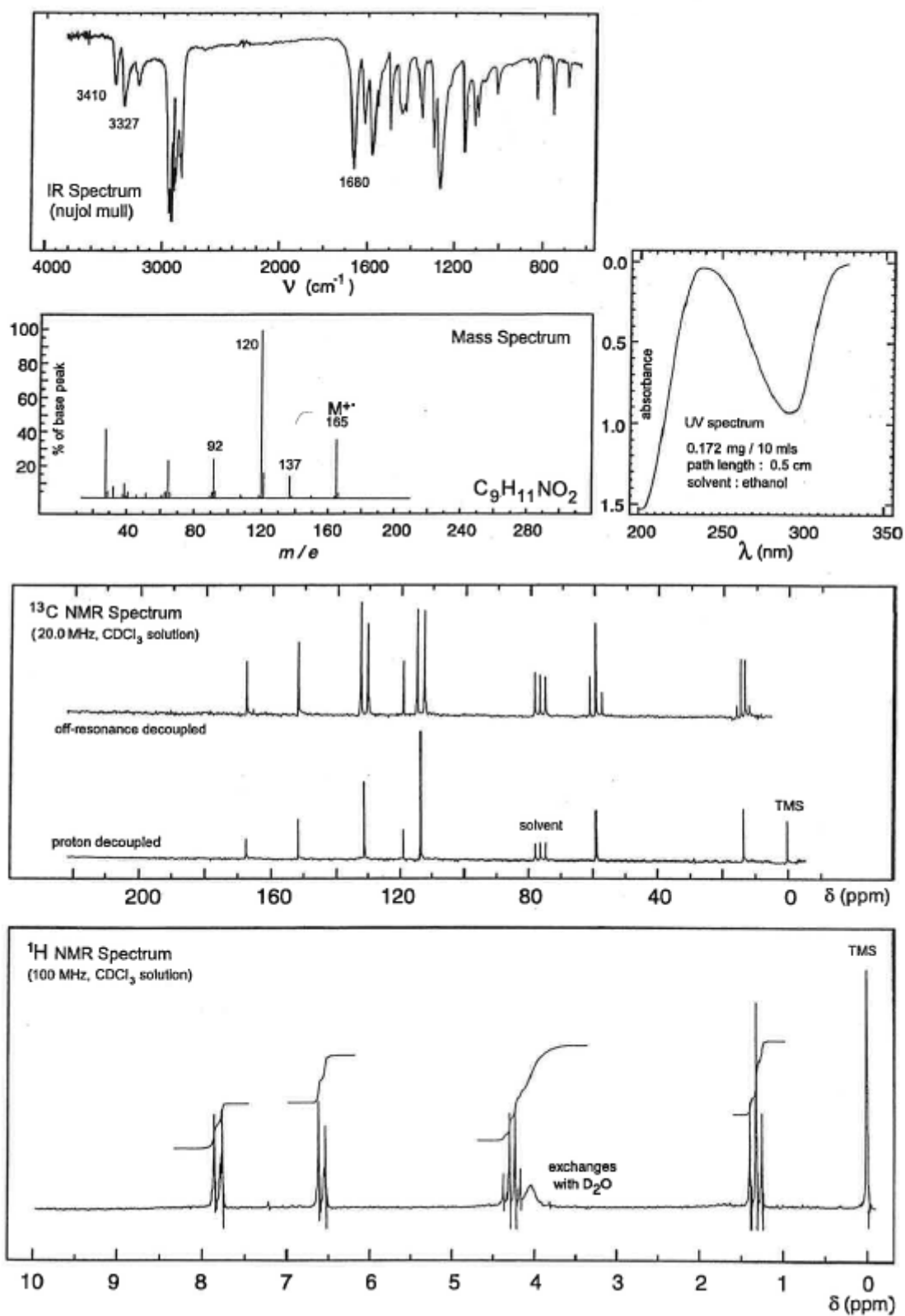
№ 20.



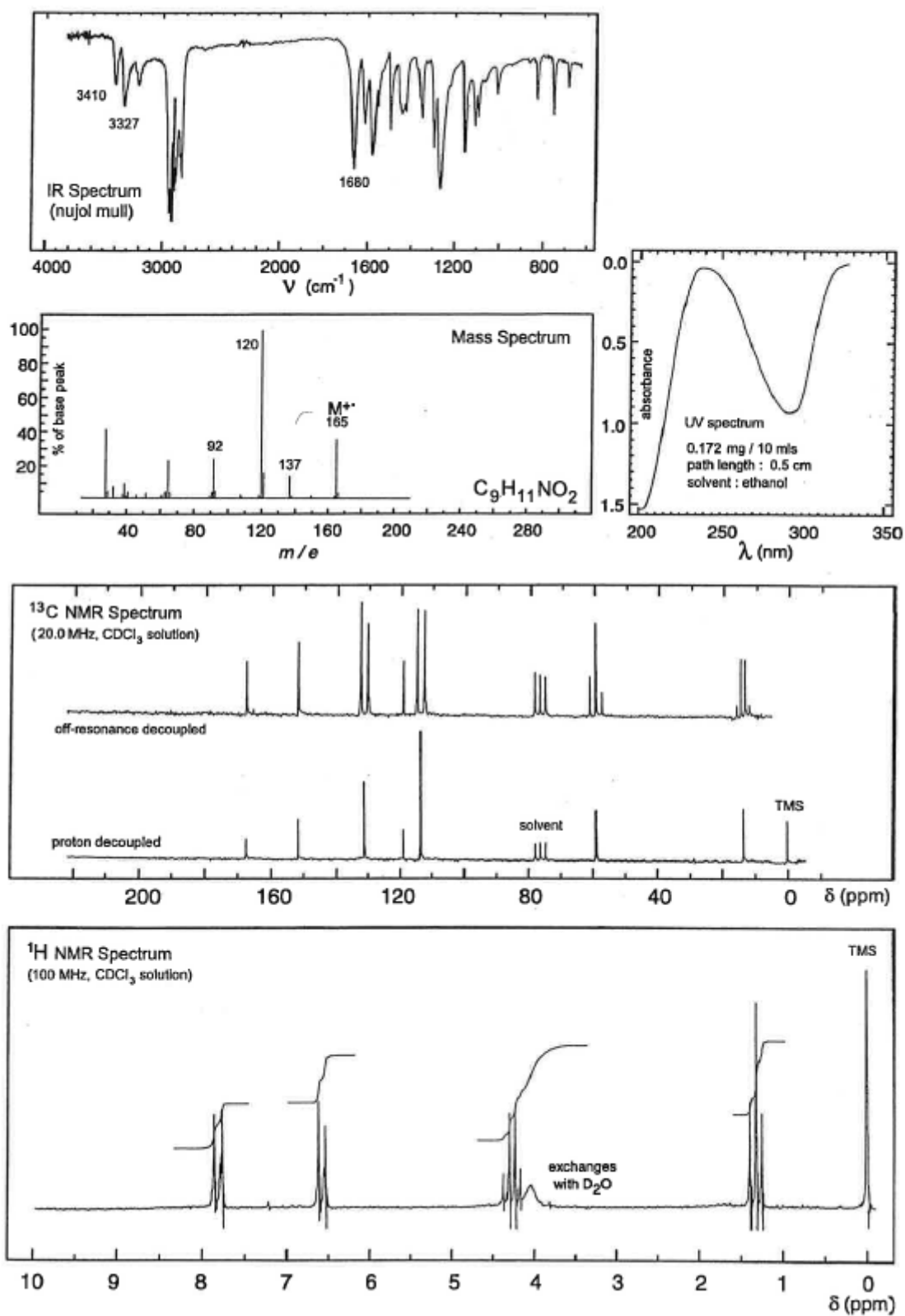
№ 21.



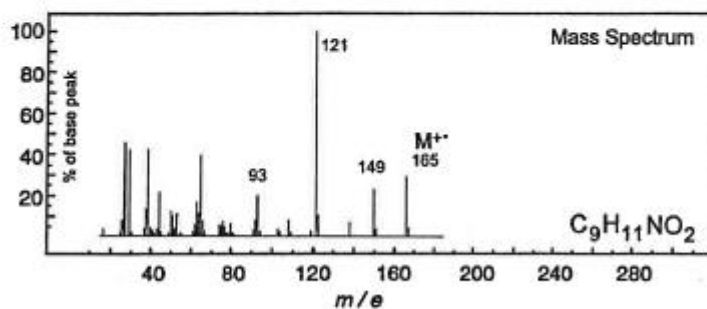
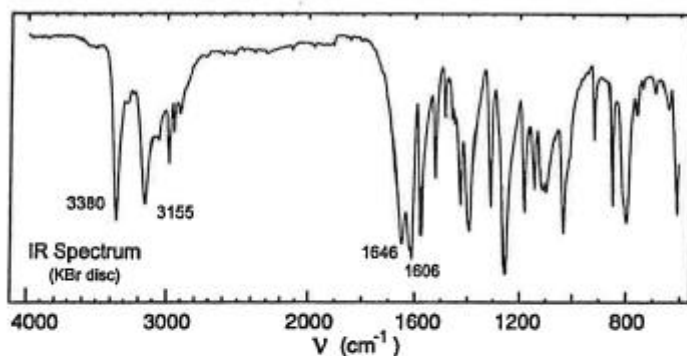
№ 22.



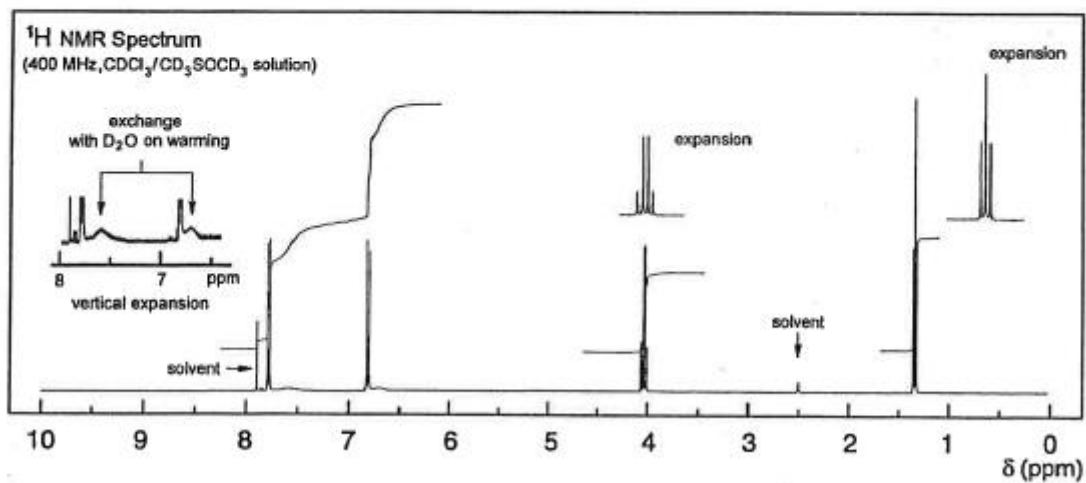
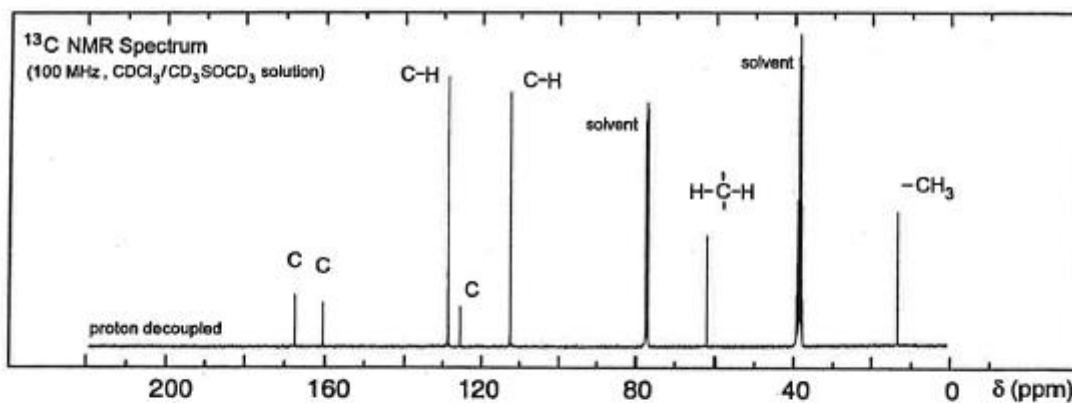
№ 23.



№ 24.



No significant UV
absorption above 210 nm



Контрольні питання

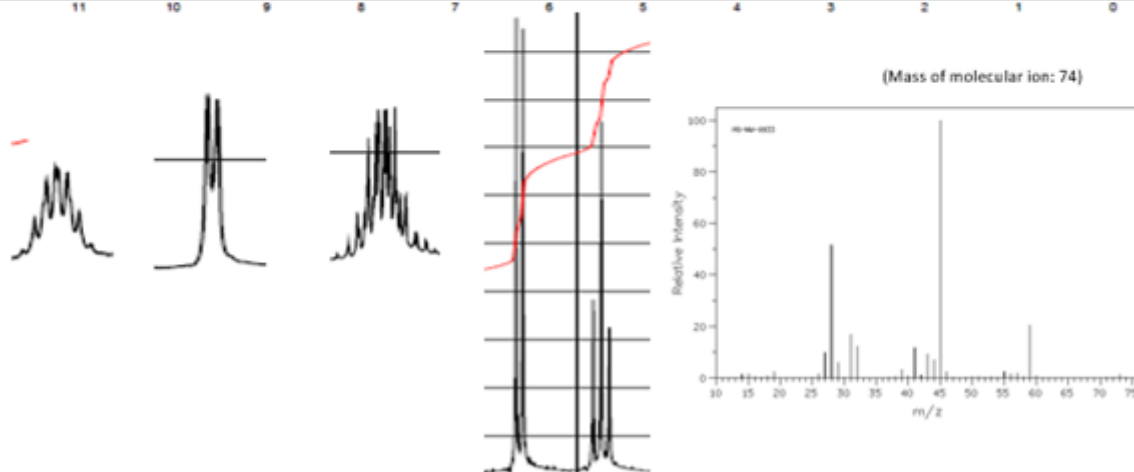
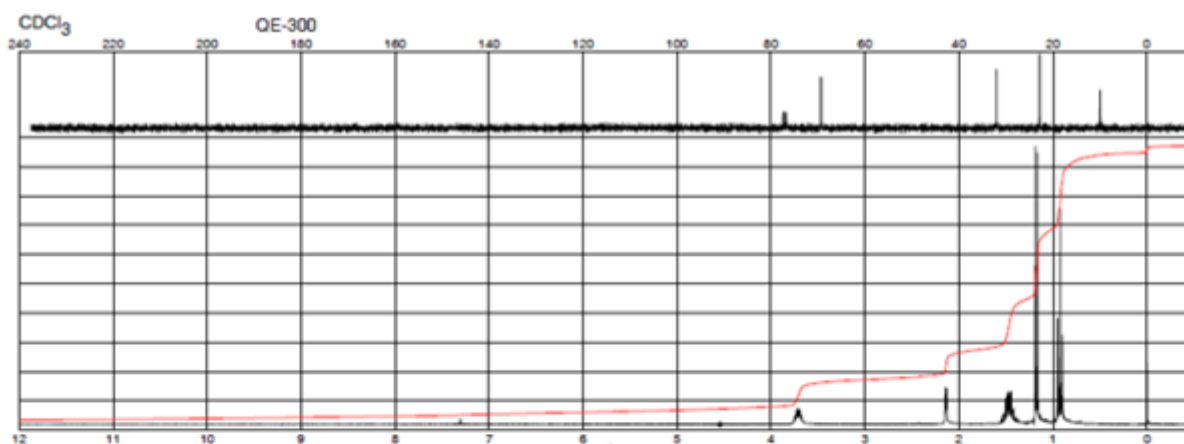
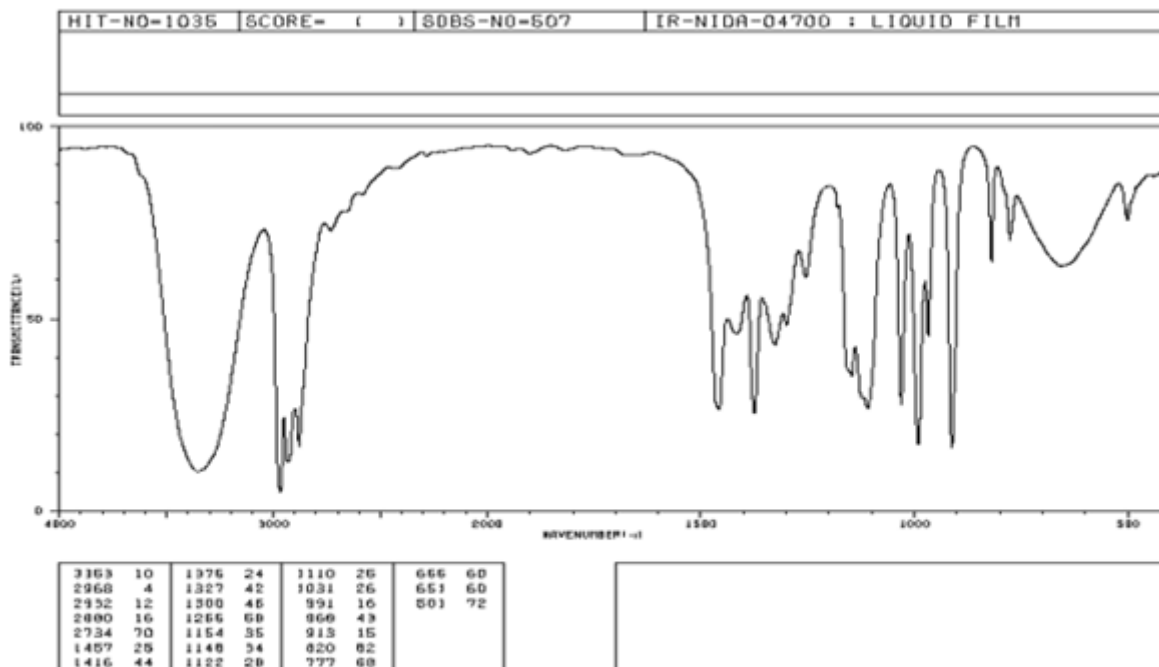
- 1.** Яку інформацію про структуру речовини можна отримати окремо з мас-спектра, ІЧ-спектра, УФ-спектра, ЯМР-спектра?
- 2.** Який з попередньо розглянутих фізичних методів дослідження речовин є найбільш інформативним?
- 3.** На вашу думку, які інструментальні методи можна використовувати індивідуально? У яких випадках?
- 4.** У якій послідовності варто застосовувати фізичні методи під час комплексного дослідження речовини?
- 5.** Під час встановлення структури речовини, яка наявна у дуже малій кількості, і руйнування зразка небажане, чи можна не застосовувати мас-спектрометрію?

ЗАВДАННЯ ПІДВИЩЕНОЇ СКЛАДНОСТІ

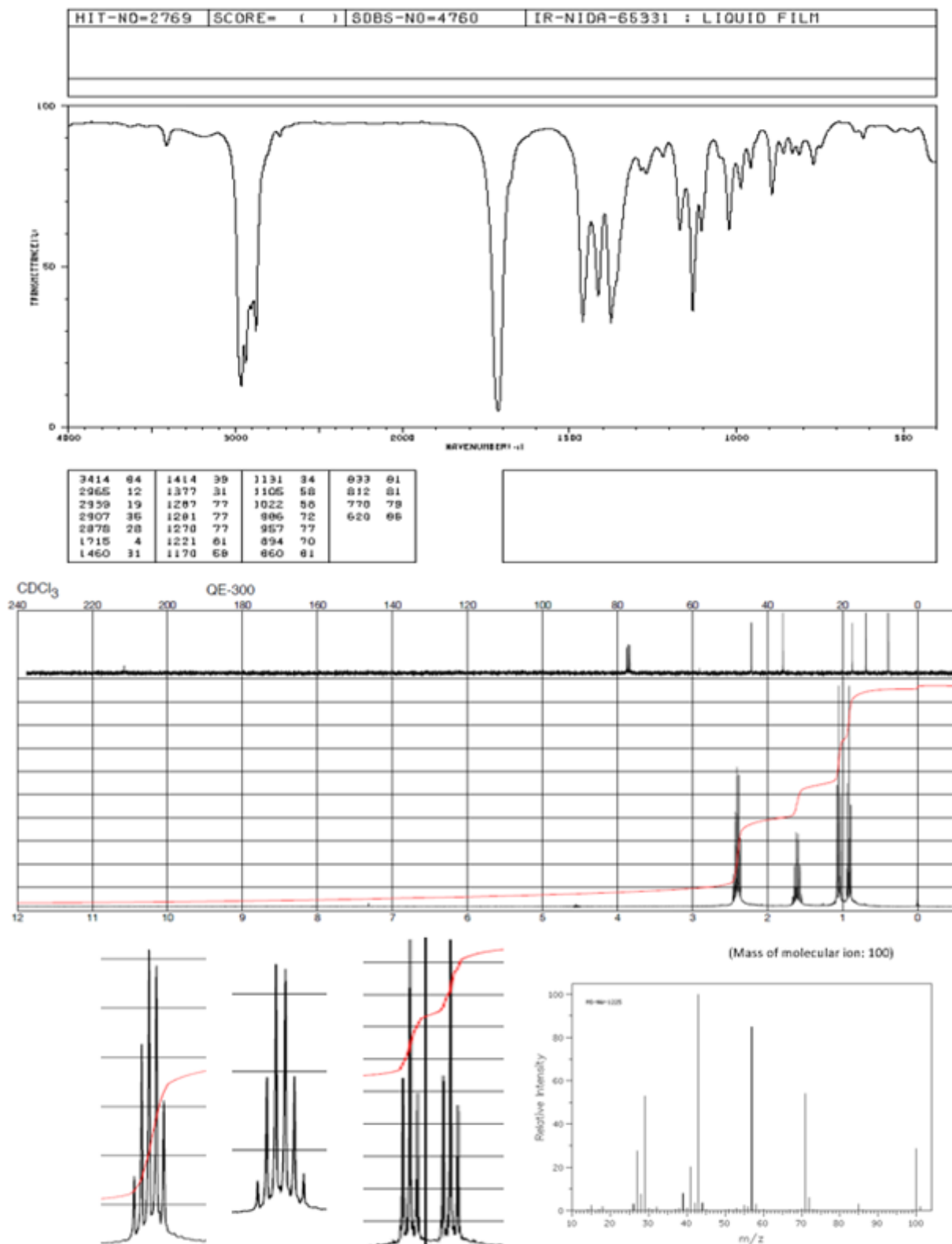
Комплексні задачі

Встановити будову сполуки за її мас-, ІЧ-, УФ- і ¹H ЯМР-спектрами.

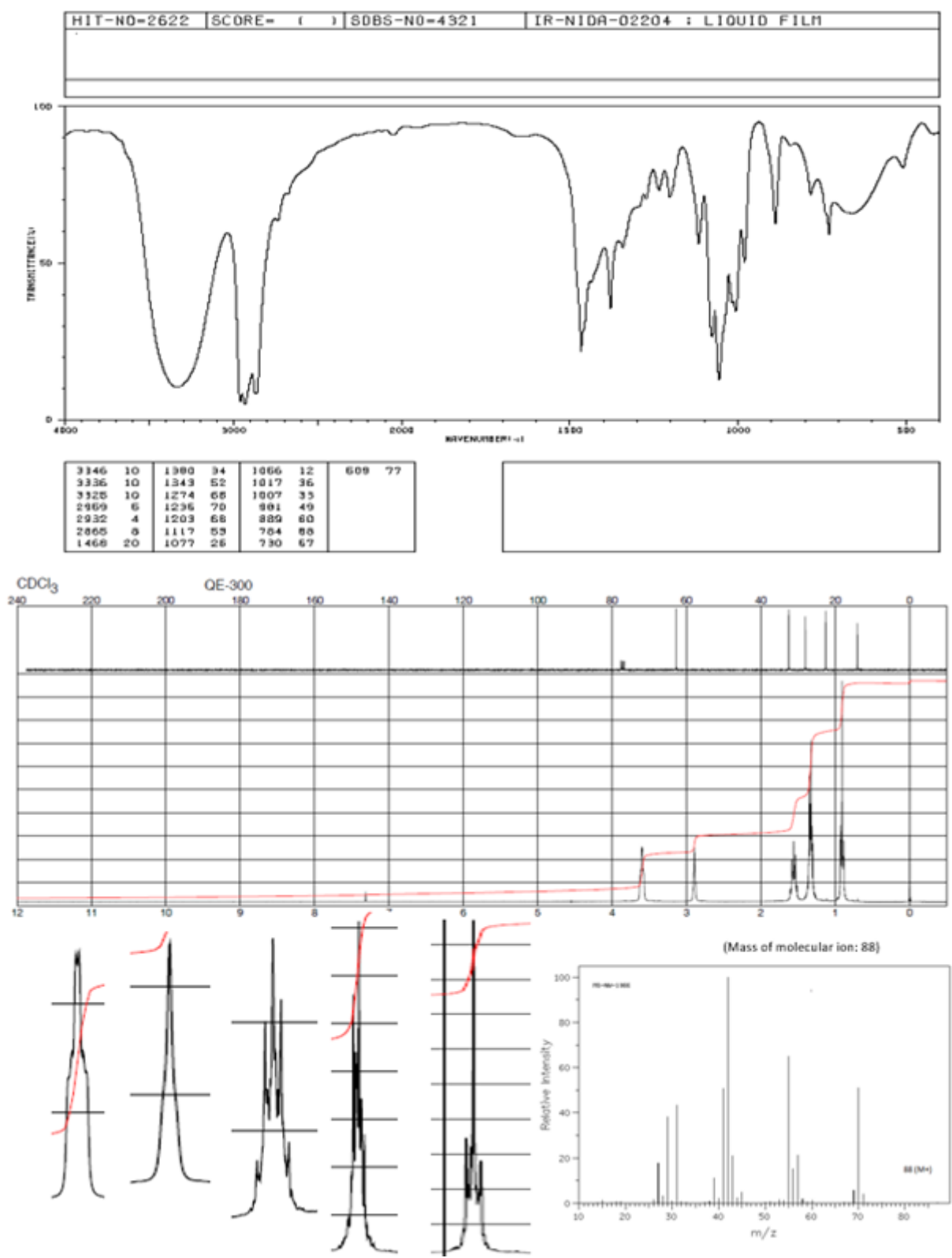
№ 1. C₄H₁₀O



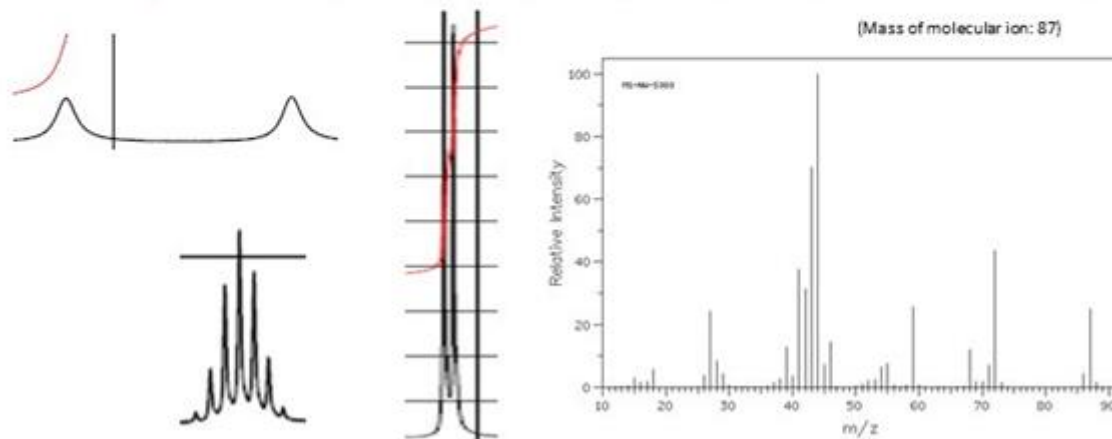
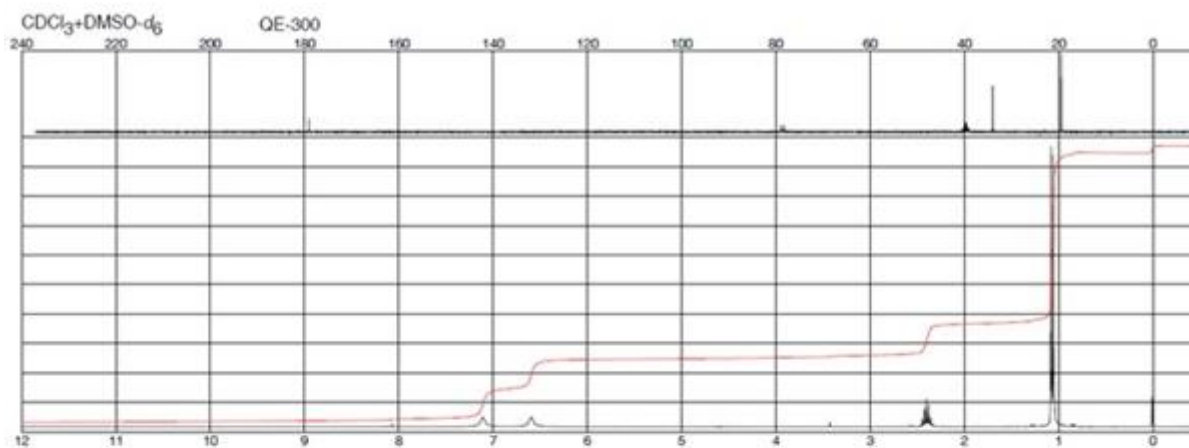
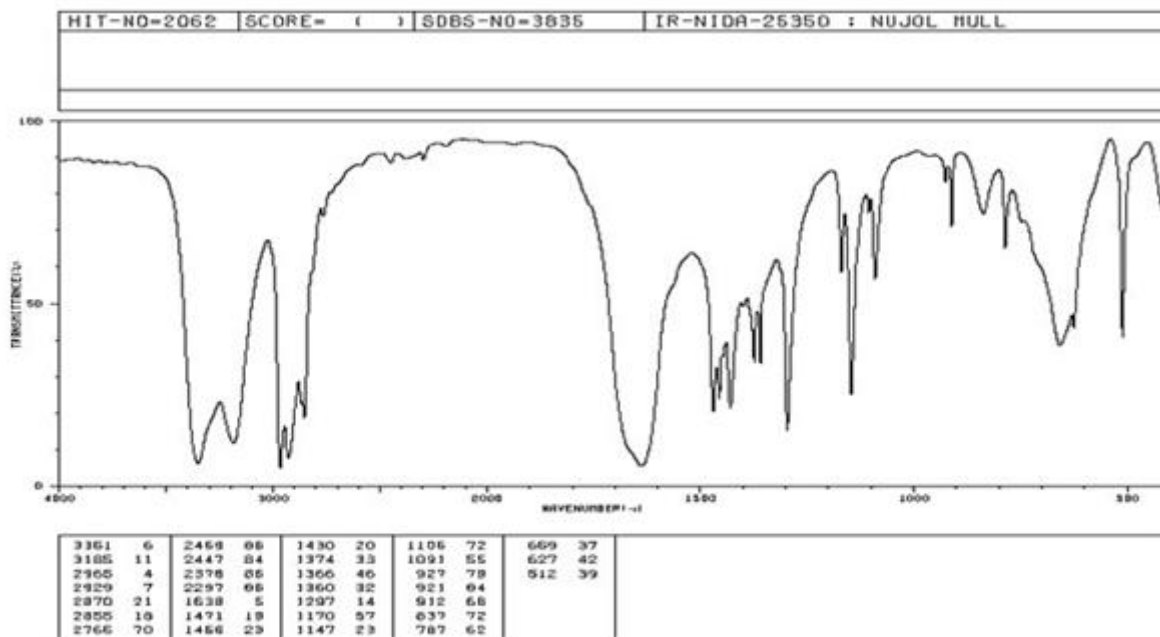
№ 2. C₆H₁₂O



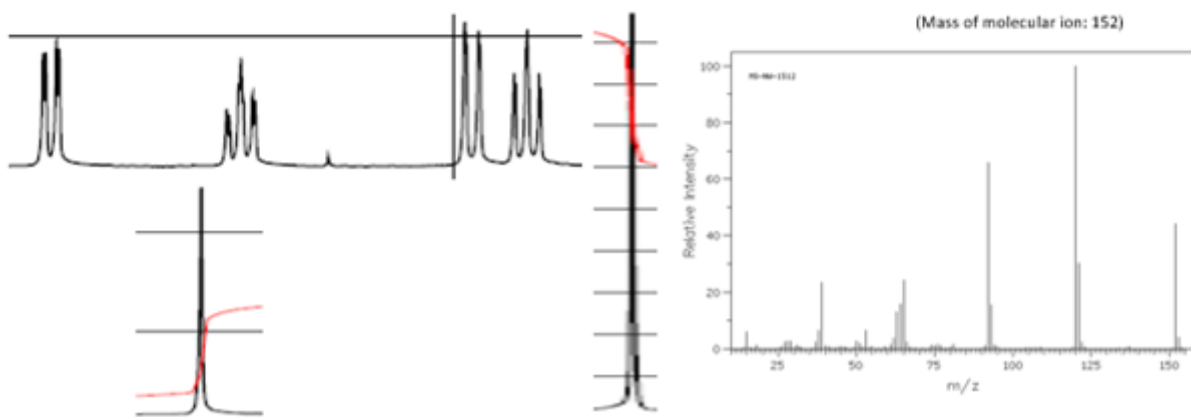
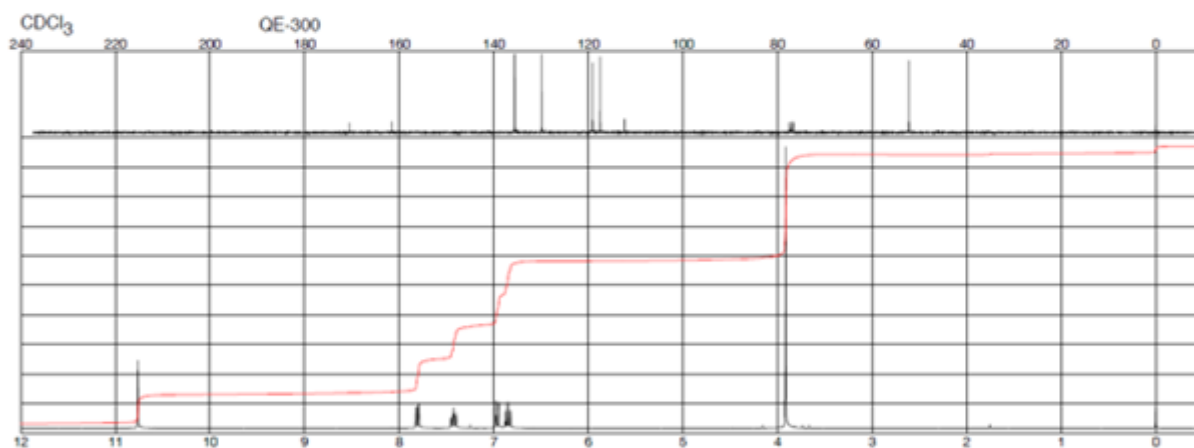
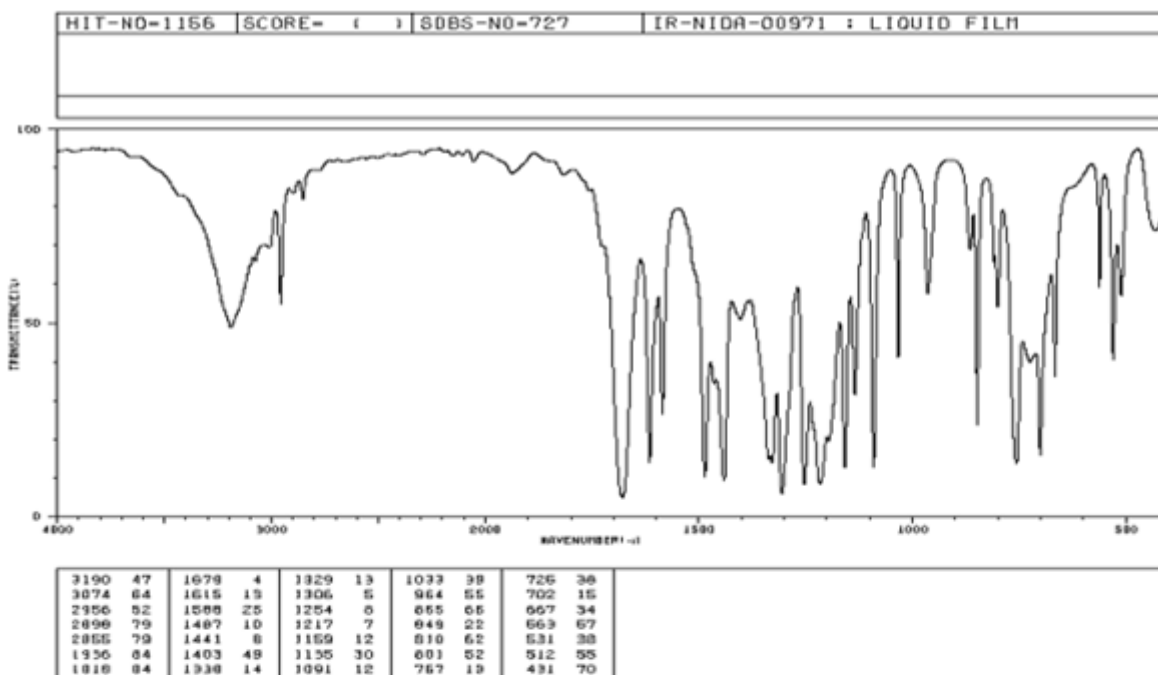
№ 3. C₅H₁₂O



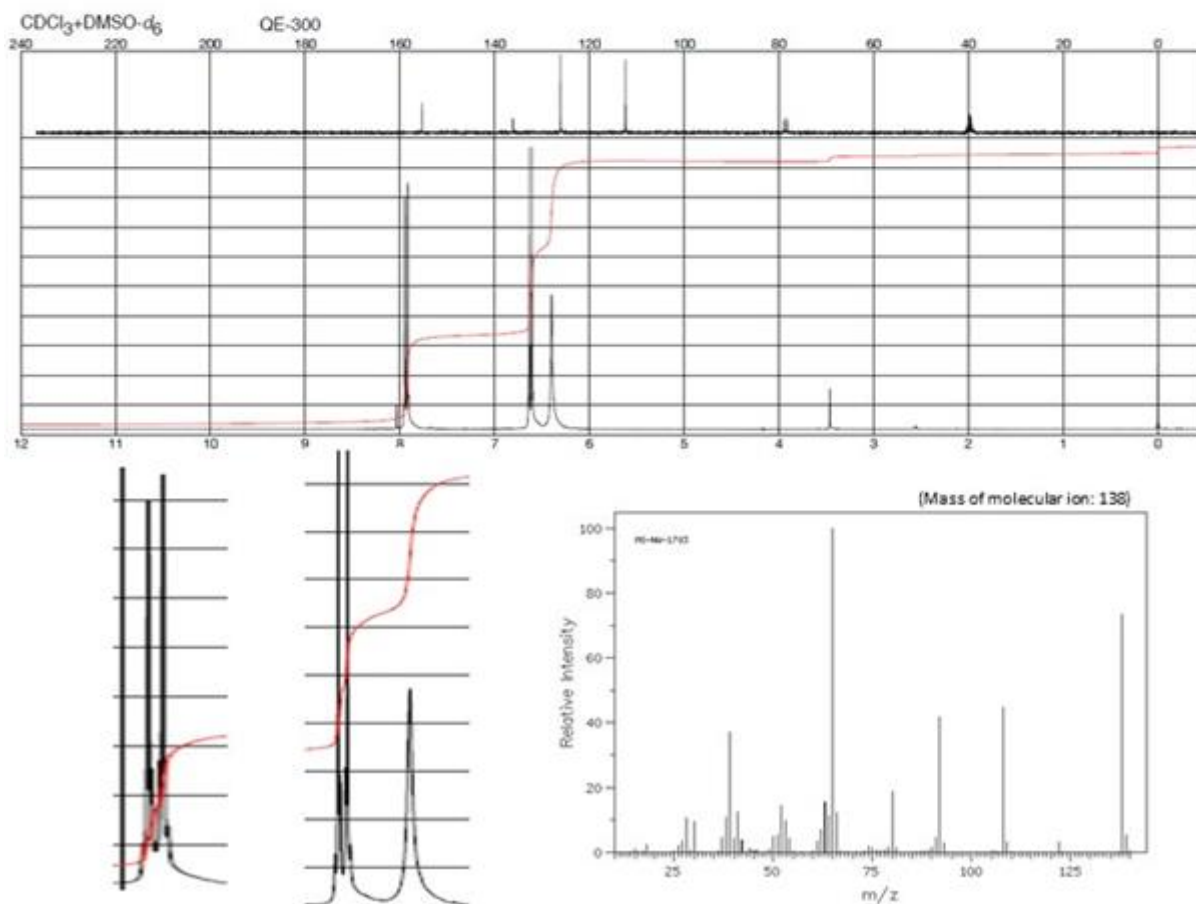
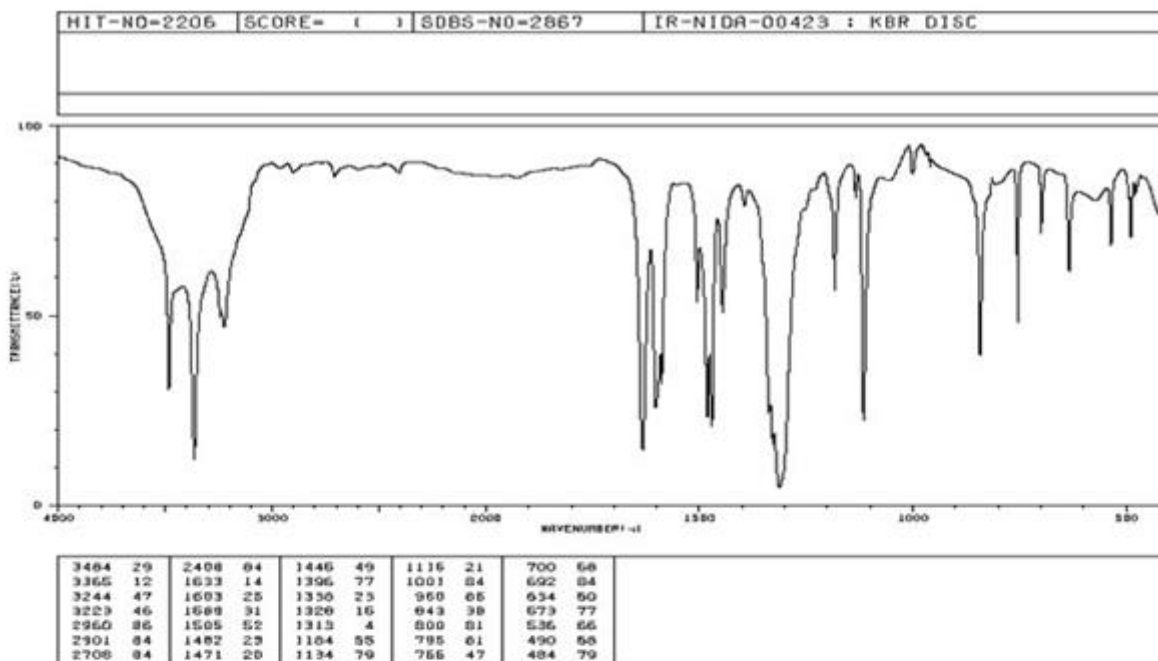
№ 4. C₄H₉NO



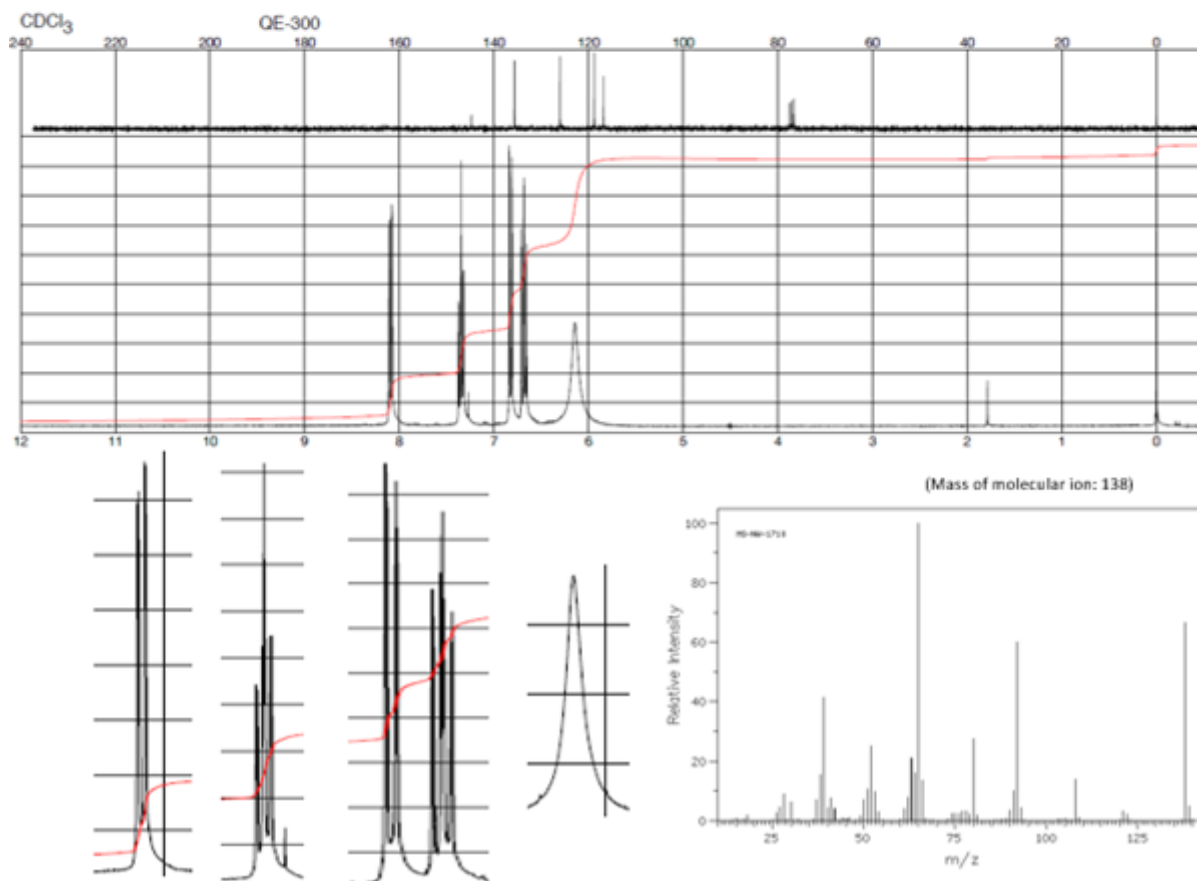
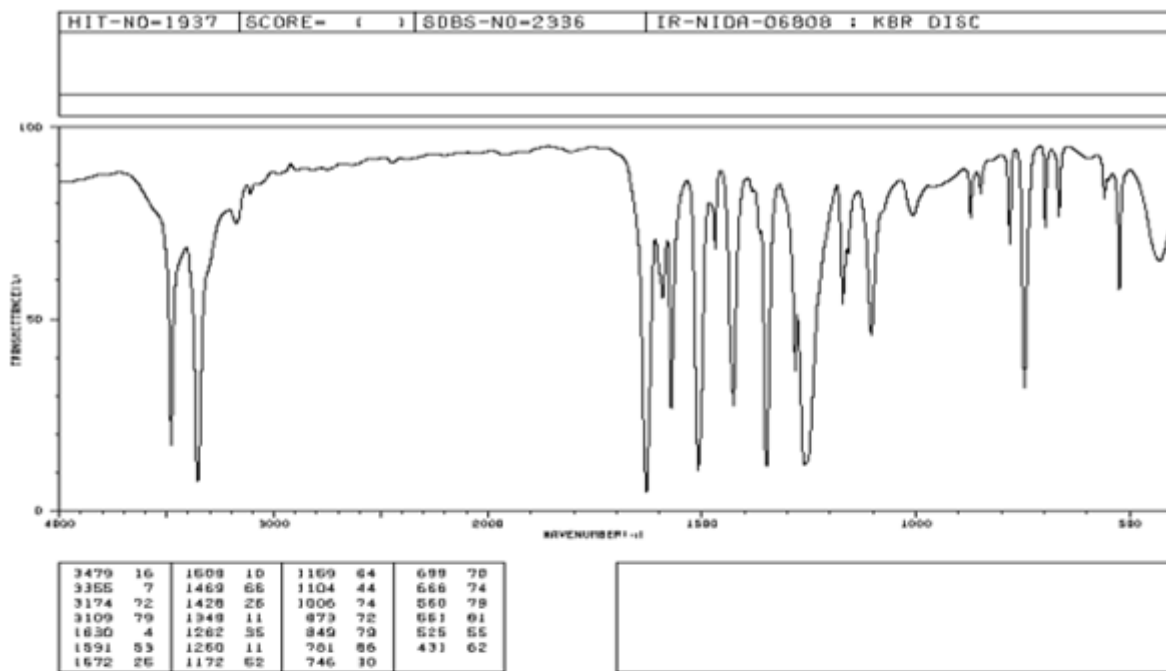
№ 5. C₈H₈O₃



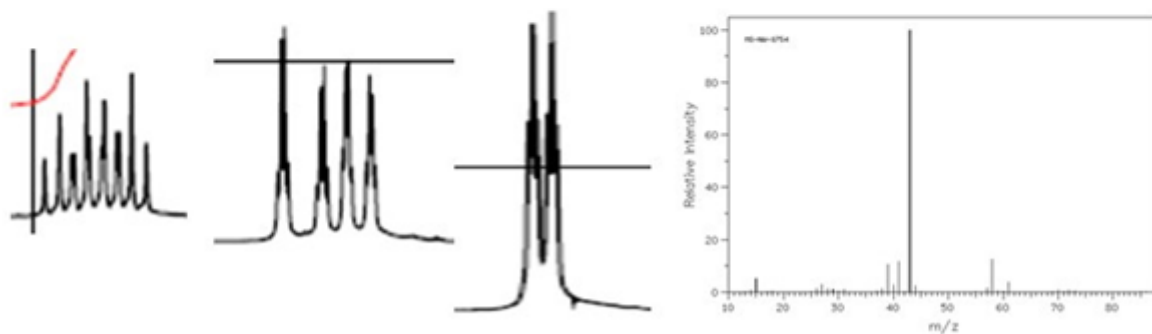
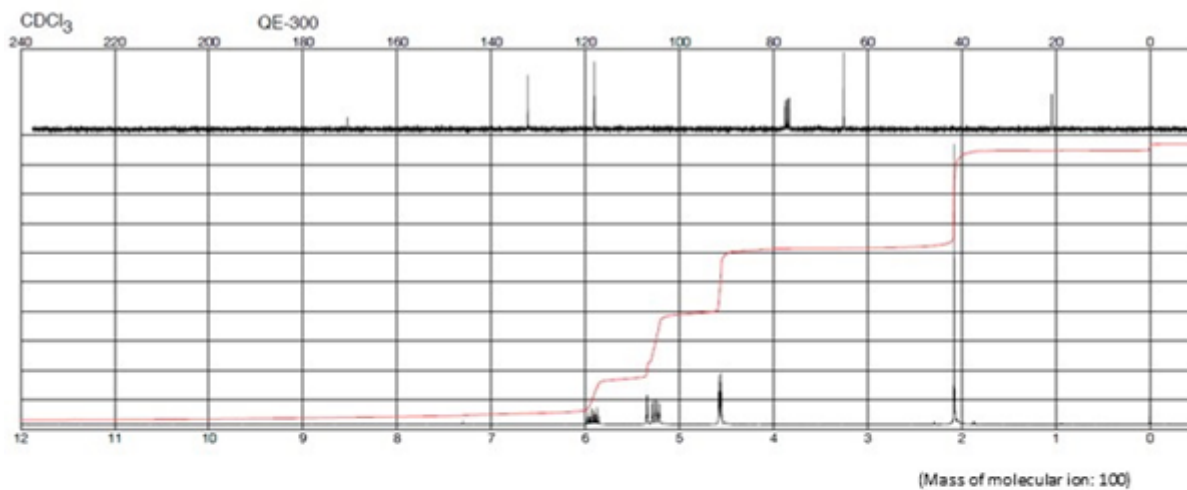
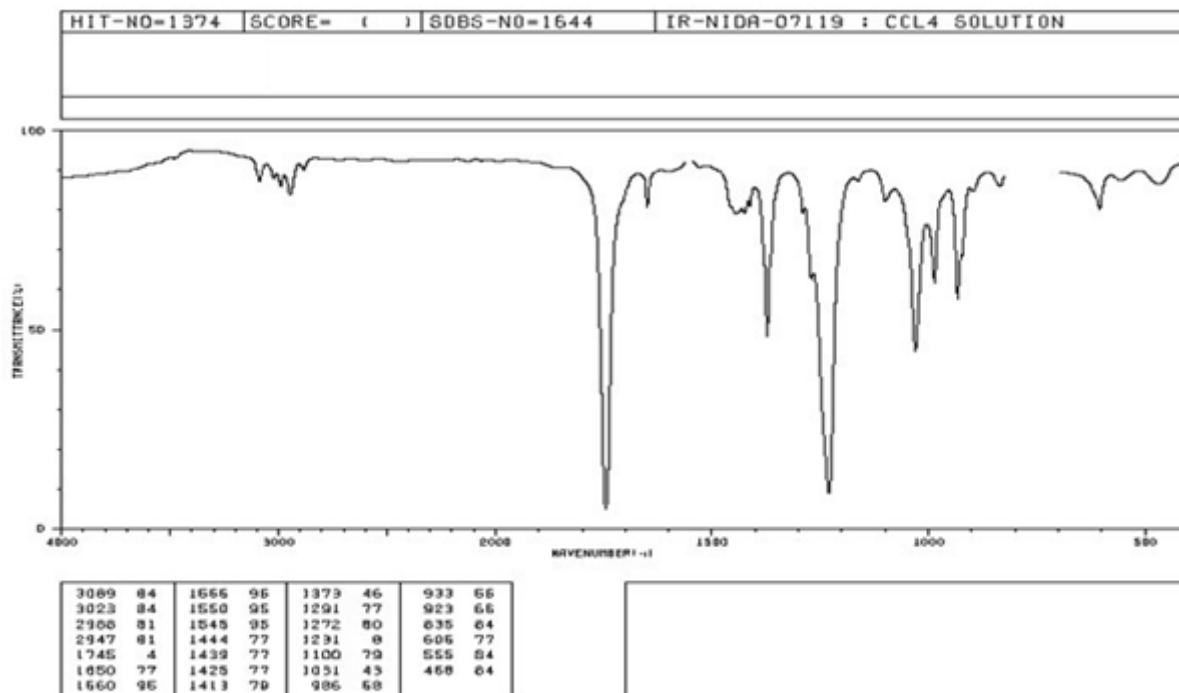
№ 6. C₆H₆N₂O₂



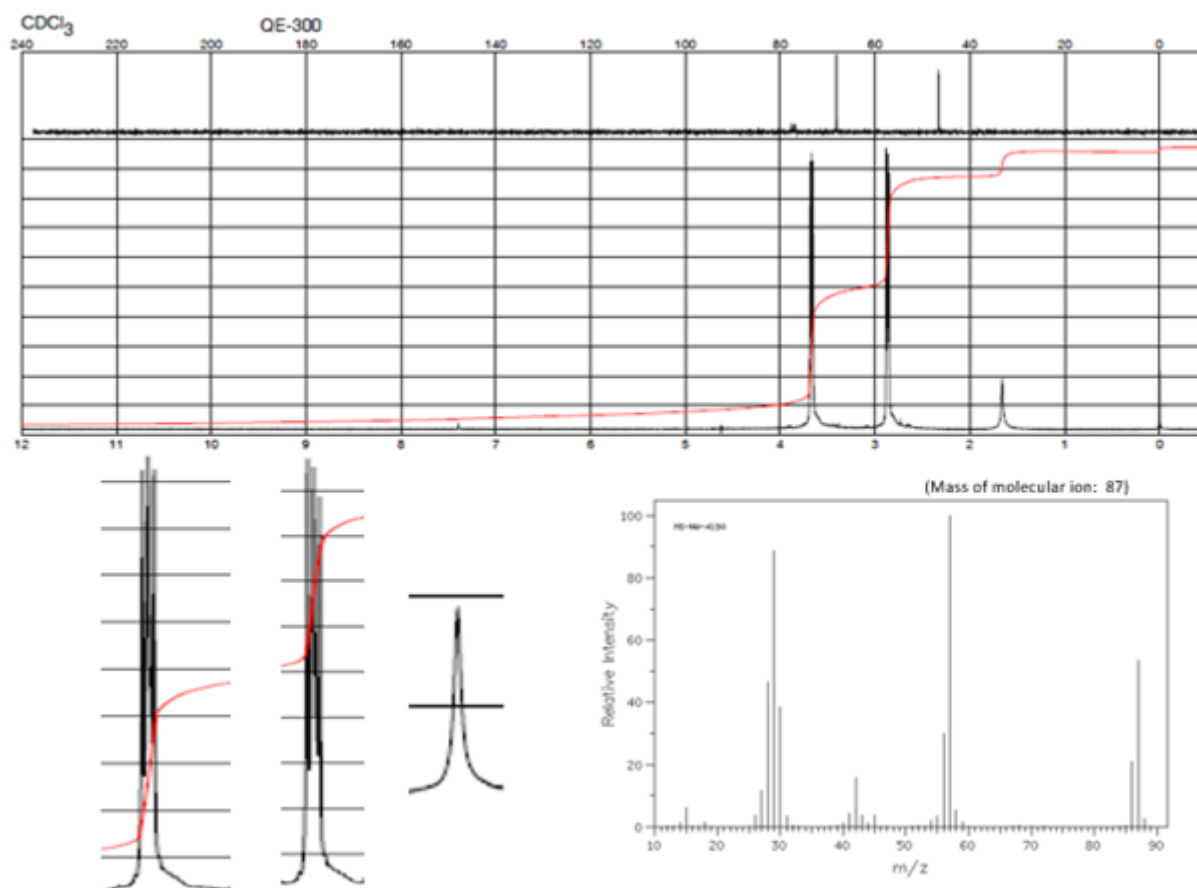
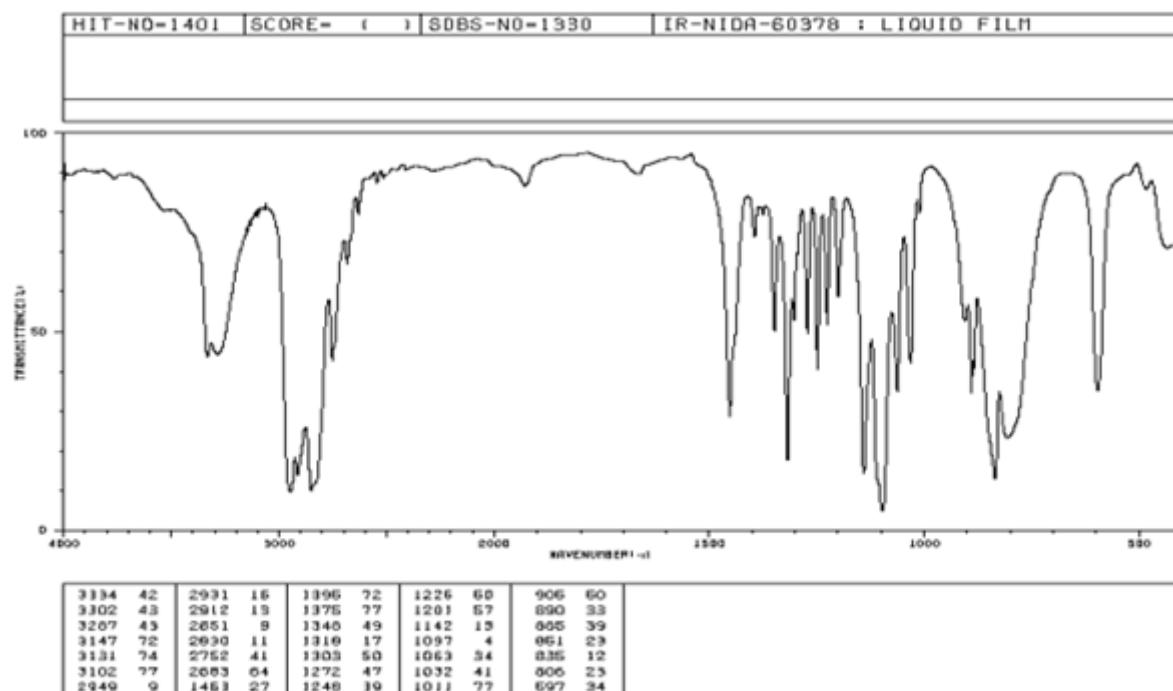
№ 7. C₆H₆N₂O₂



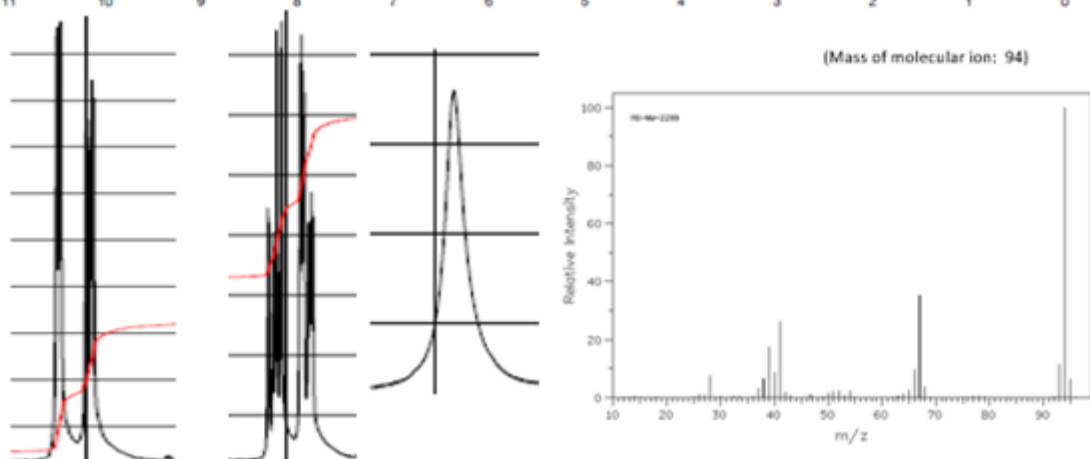
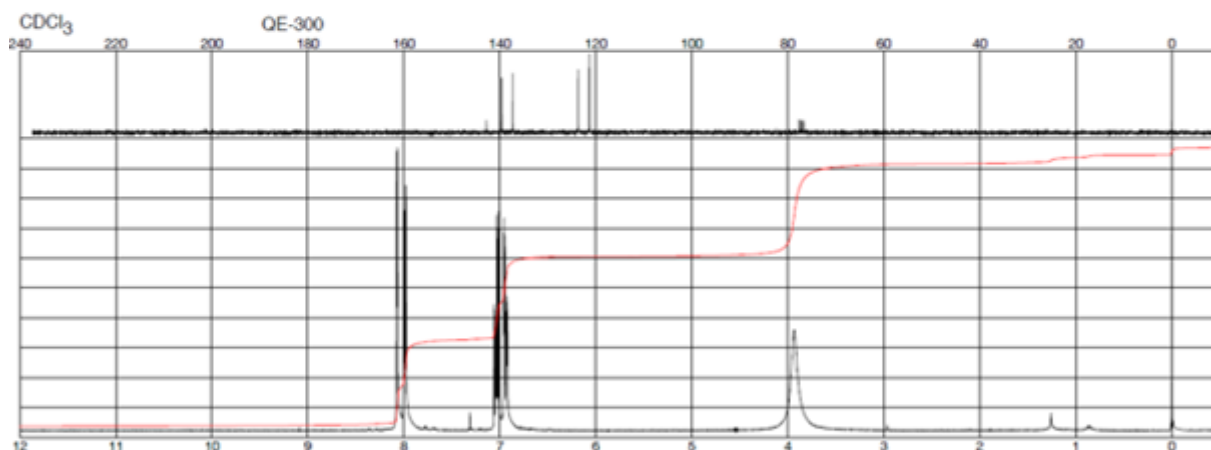
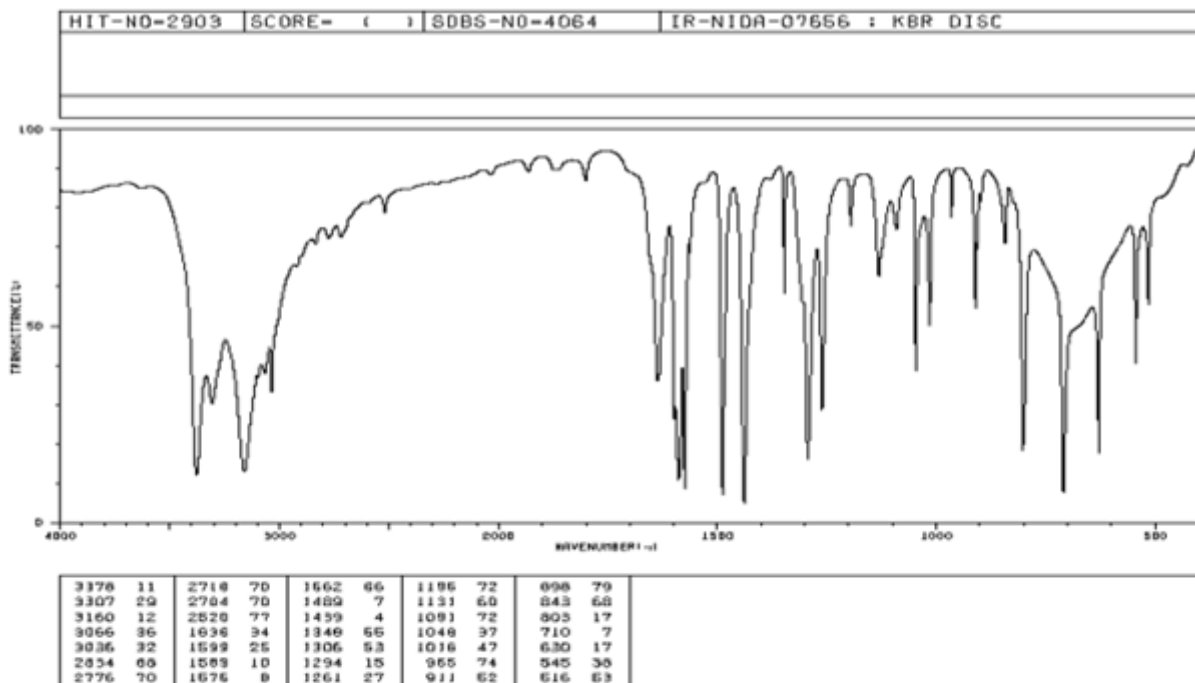
№ 8. C₅H₈O₂



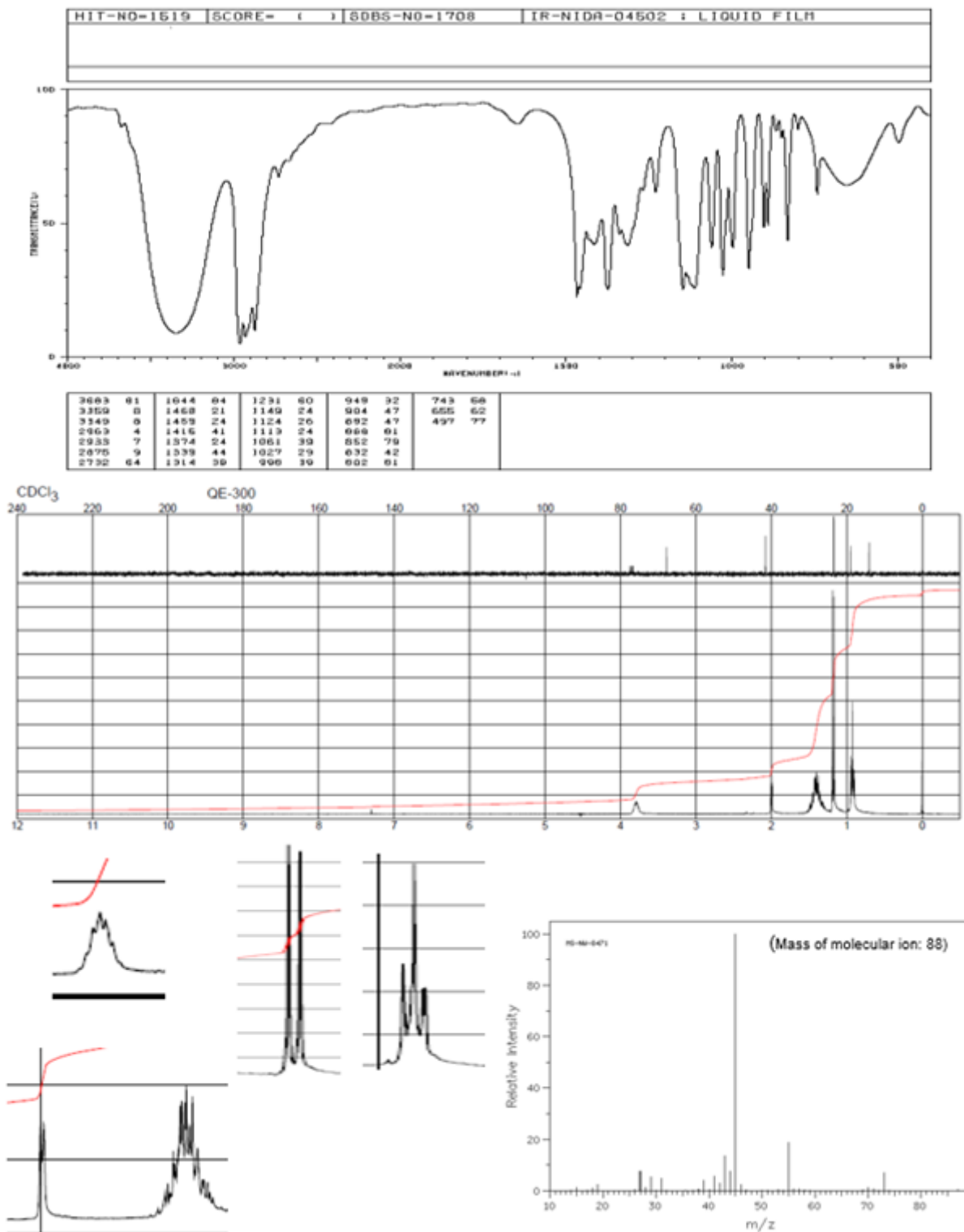
№ 9. C₄H₉NO



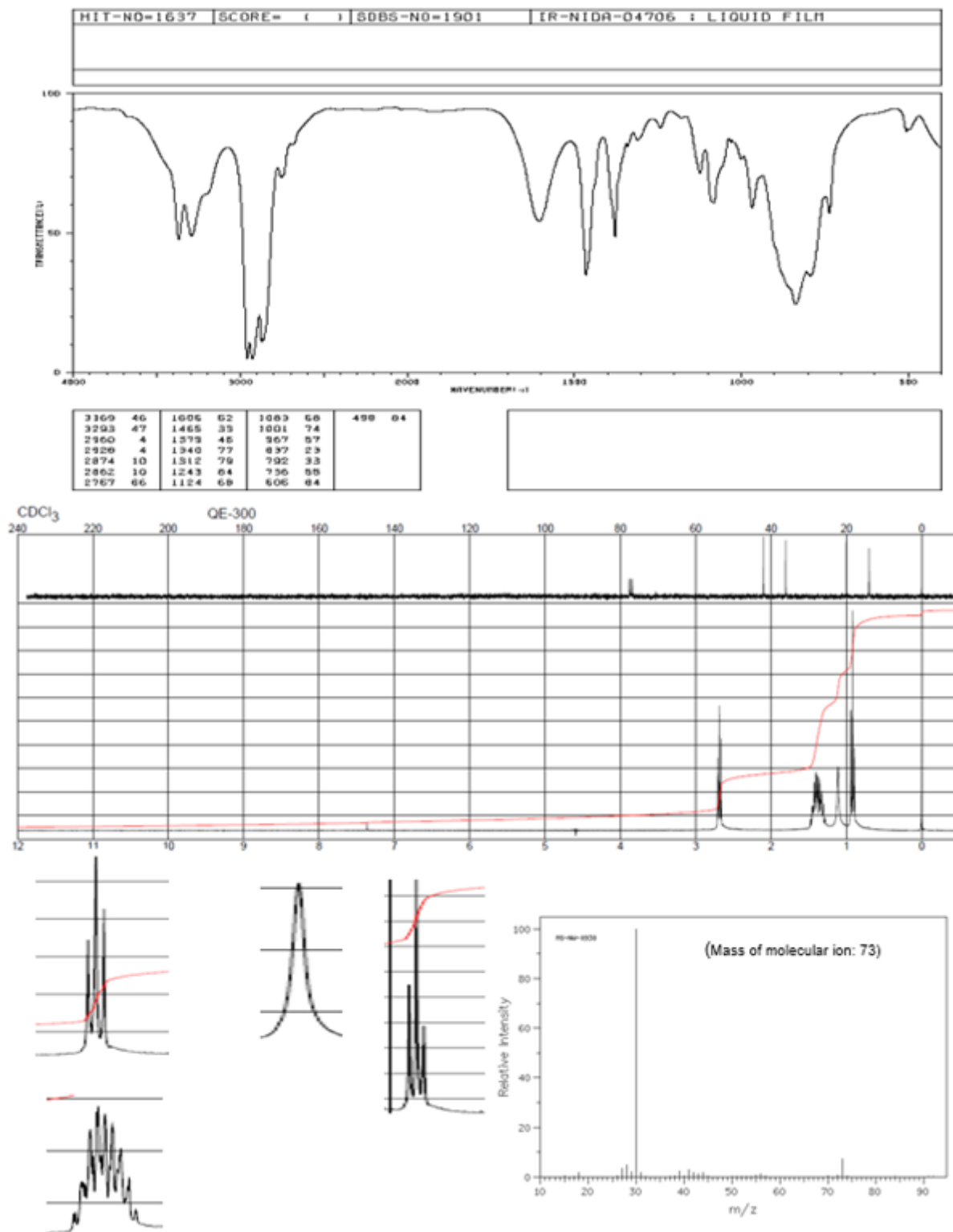
№ 10. C₅H₆N₂



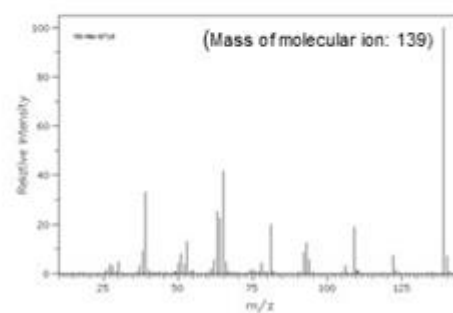
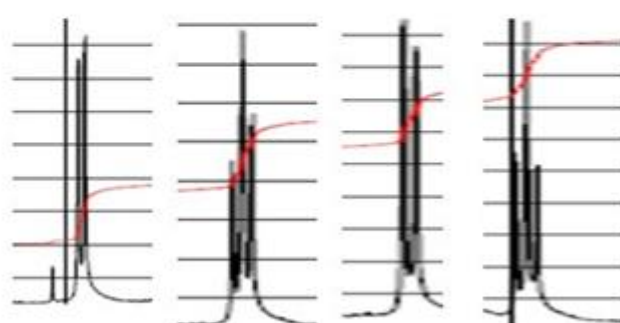
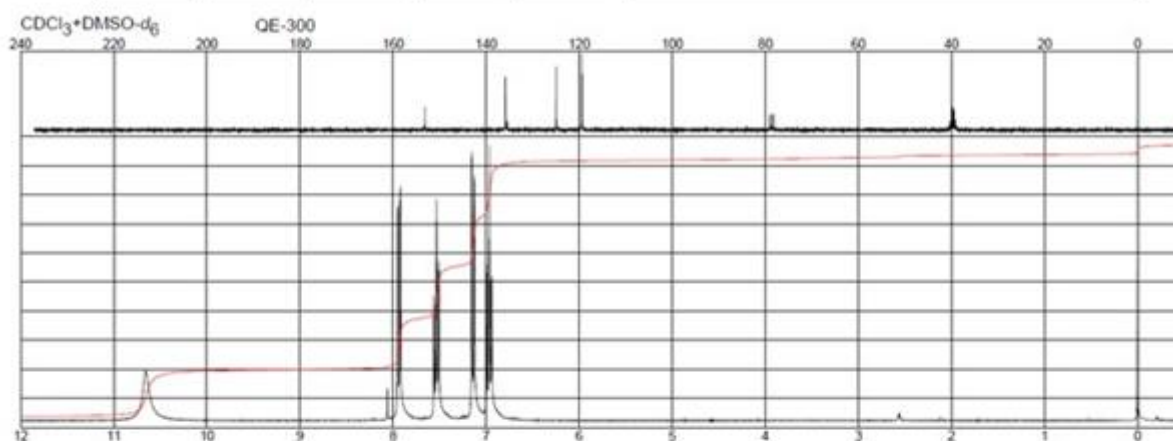
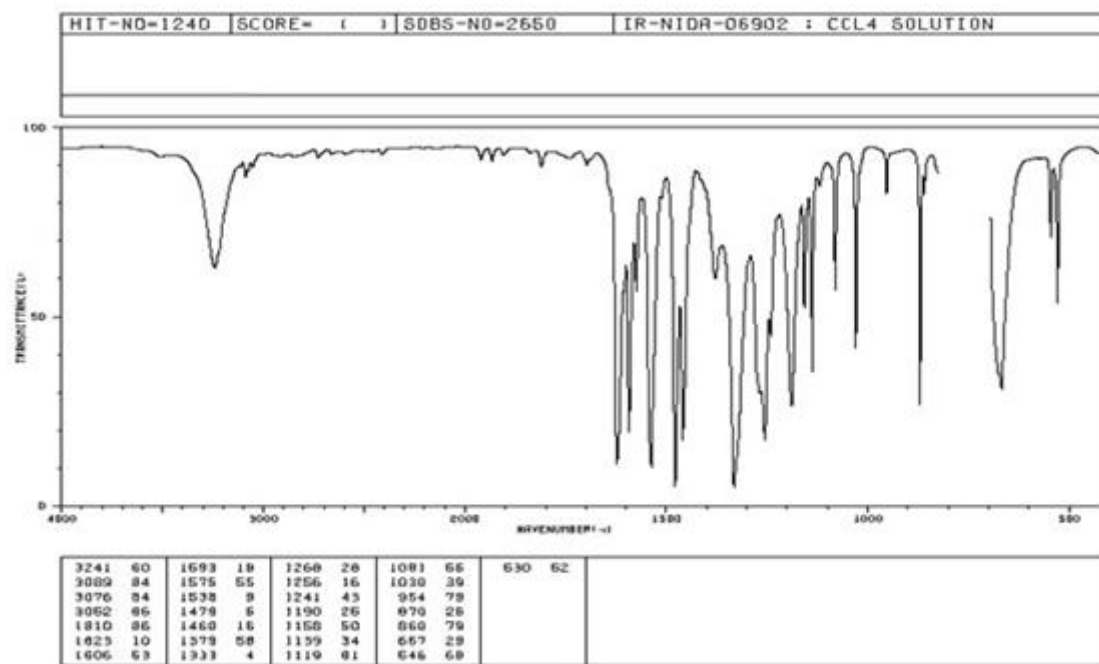
№ 11. C₅H₁₂O



№ 12. C₄H₁₁N

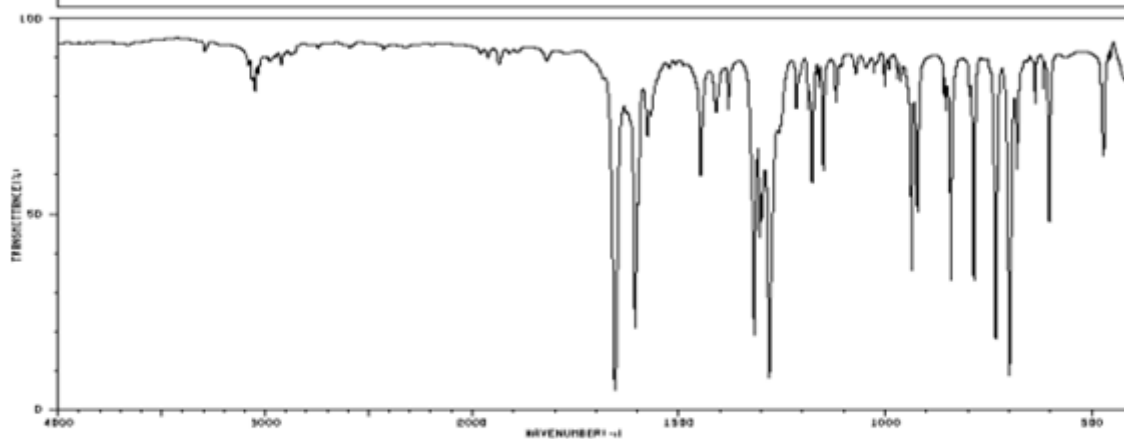


№ 13. C₆H₅NO₃

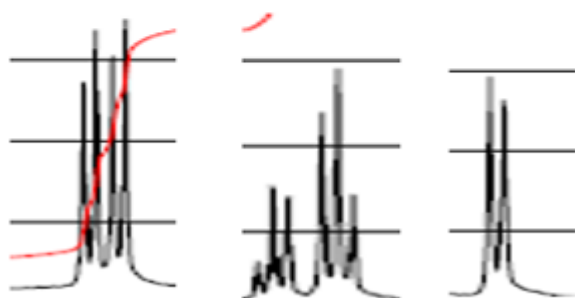
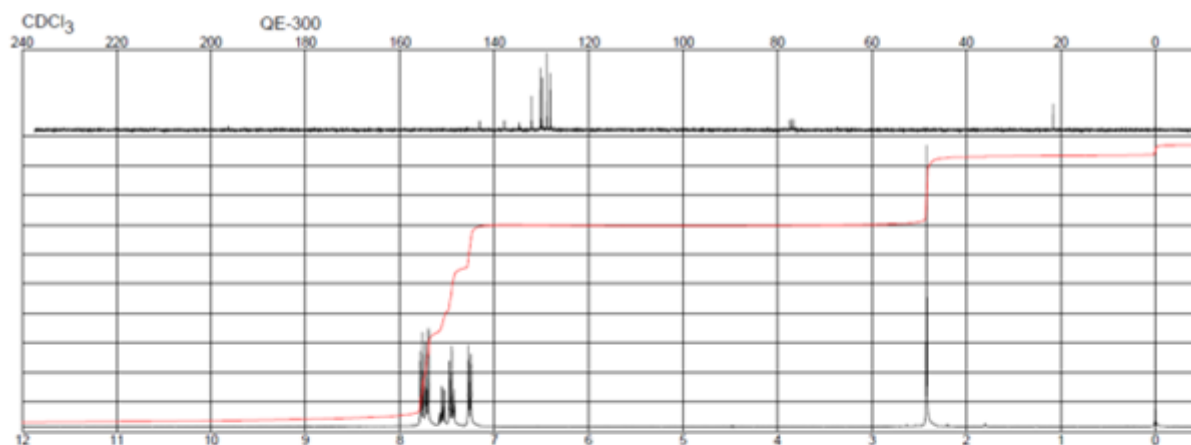


№ 14. C₁₄H₁₂O

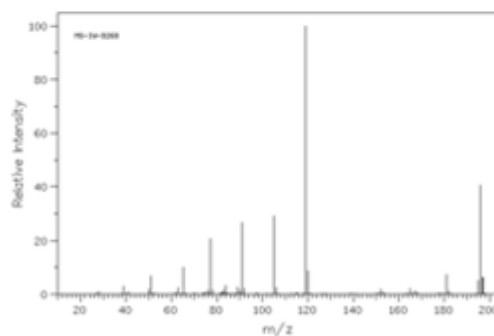
HIT-NO-6389 SCORE- () SDBS-NO-12326 IR-NIDA-65458 : KBR DISC



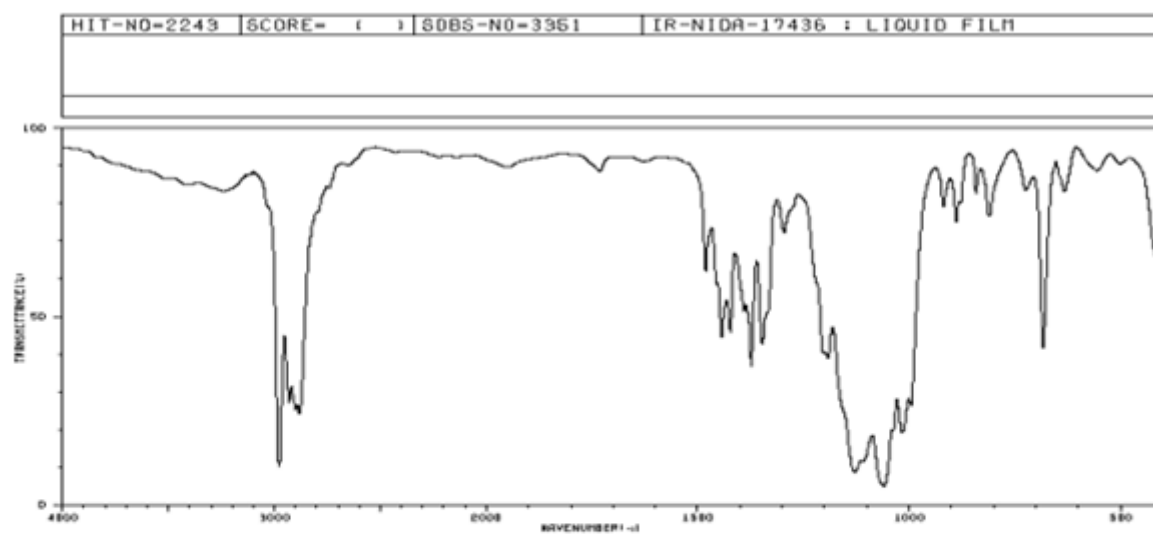
3049	79	1410	72	1166	74	936	34	733	17
1655	4	1360	74	1178	55	922	49	700	8
1605	20	1317	16	1162	79	858	77	652	59
1598	60	1304	42	1161	60	853	74	638	74
1575	68	1298	47	1119	74	841	31	617	79
1567	72	1281	7	1027	81	795	77	604	46
1447	67	1216	74	1002	79	786	31	473	62



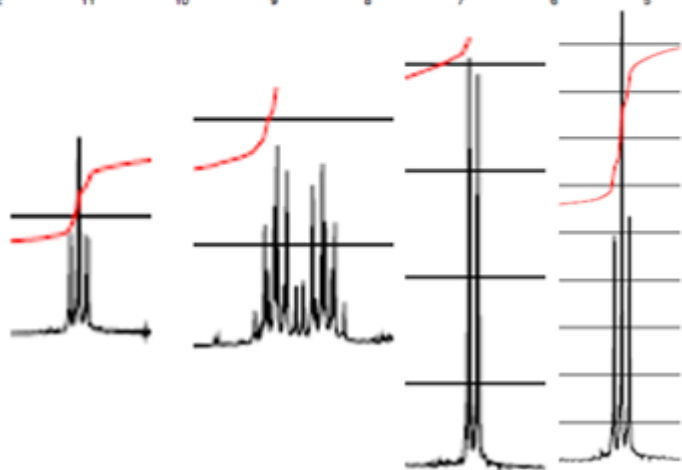
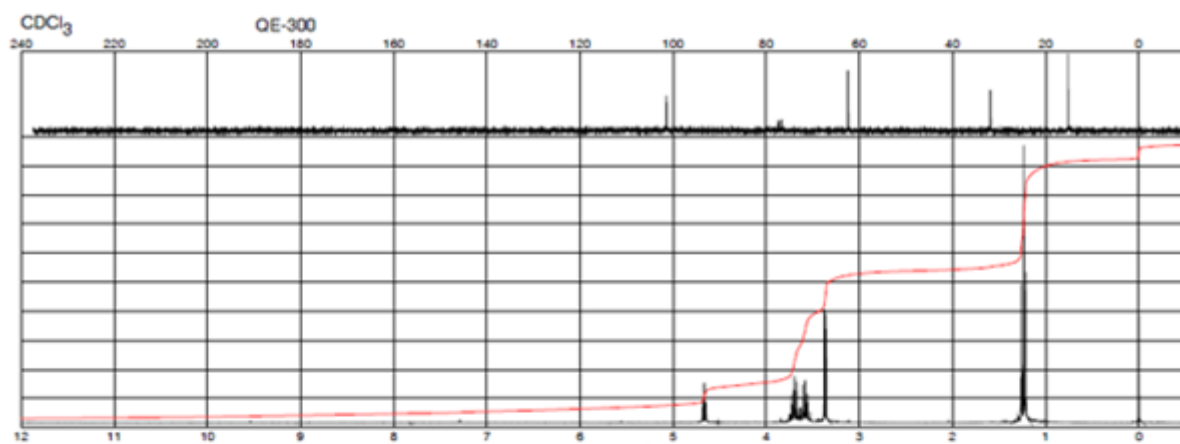
(Mass of molecular ion: 196)



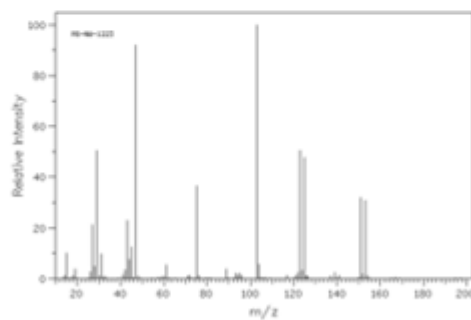
№ 15. C₆H₁₃BrO₂



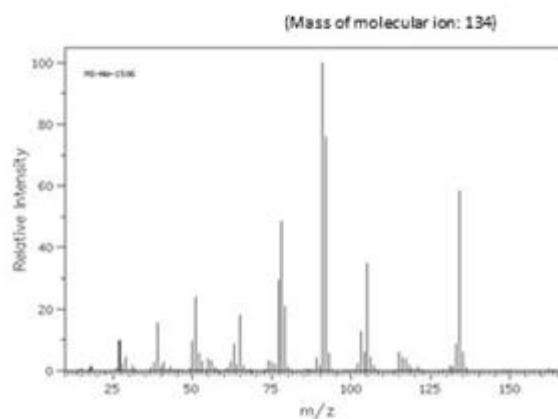
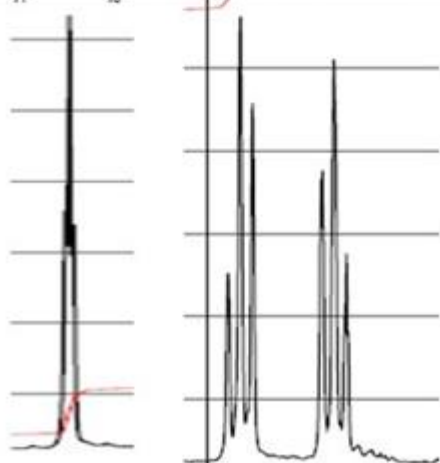
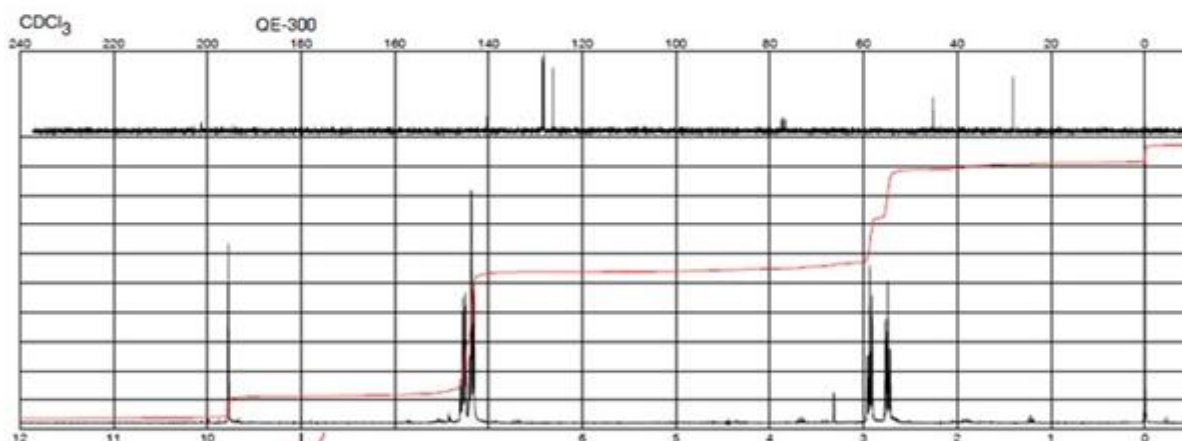
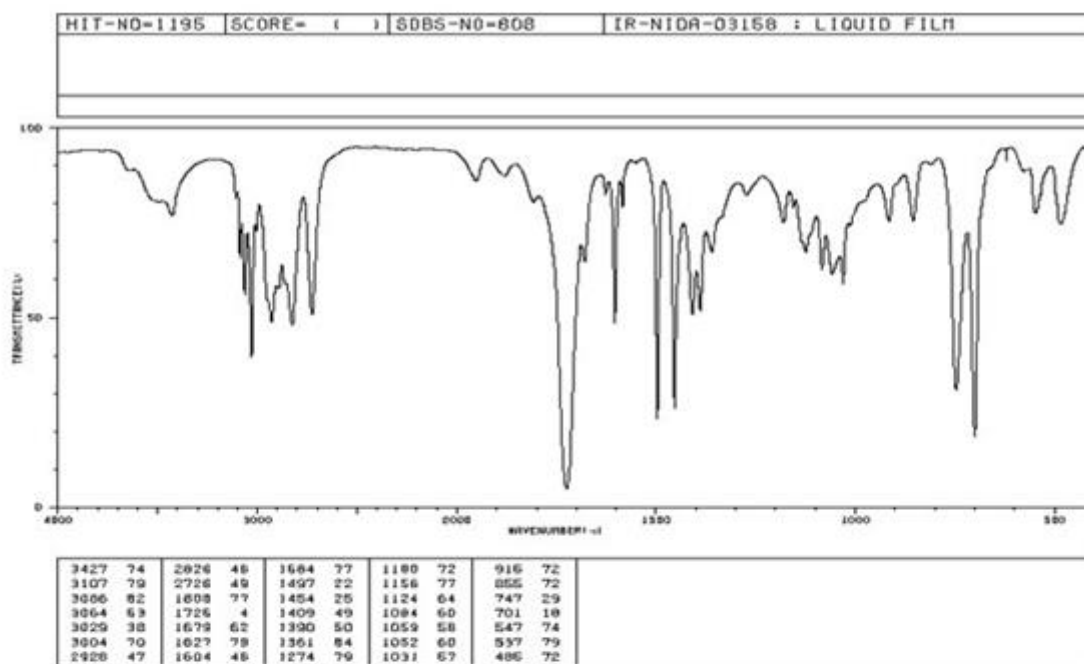
2977	9	1444	42	1192	37	879	77
2931	26	1424	45	1128	8	842	79
2900	23	1391	48	1061	4	811	74
2869	23	1374	36	1016	10	724	81
1952	86	1348	41	996	25	684	39
1731	84	1298	70	819	17	633	79
1492	60	1201	38	809	72	566	84



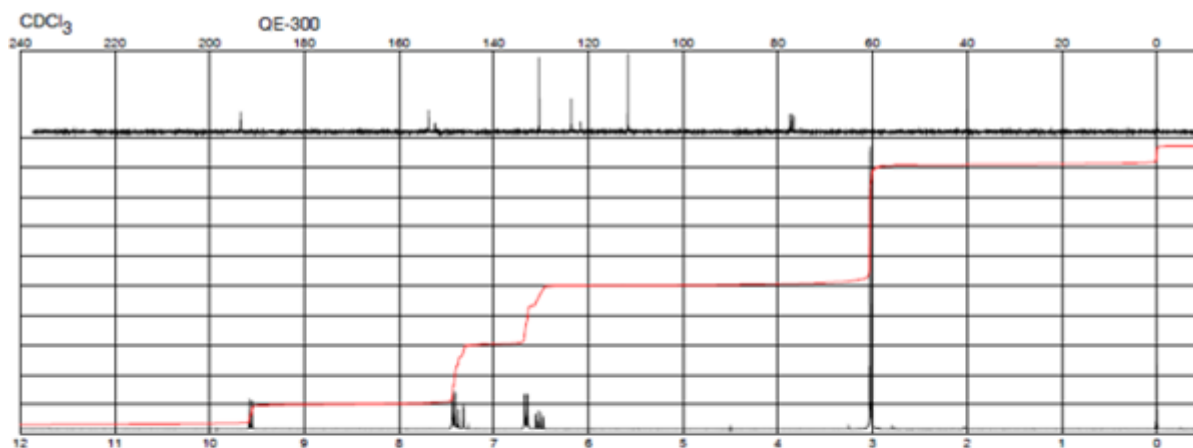
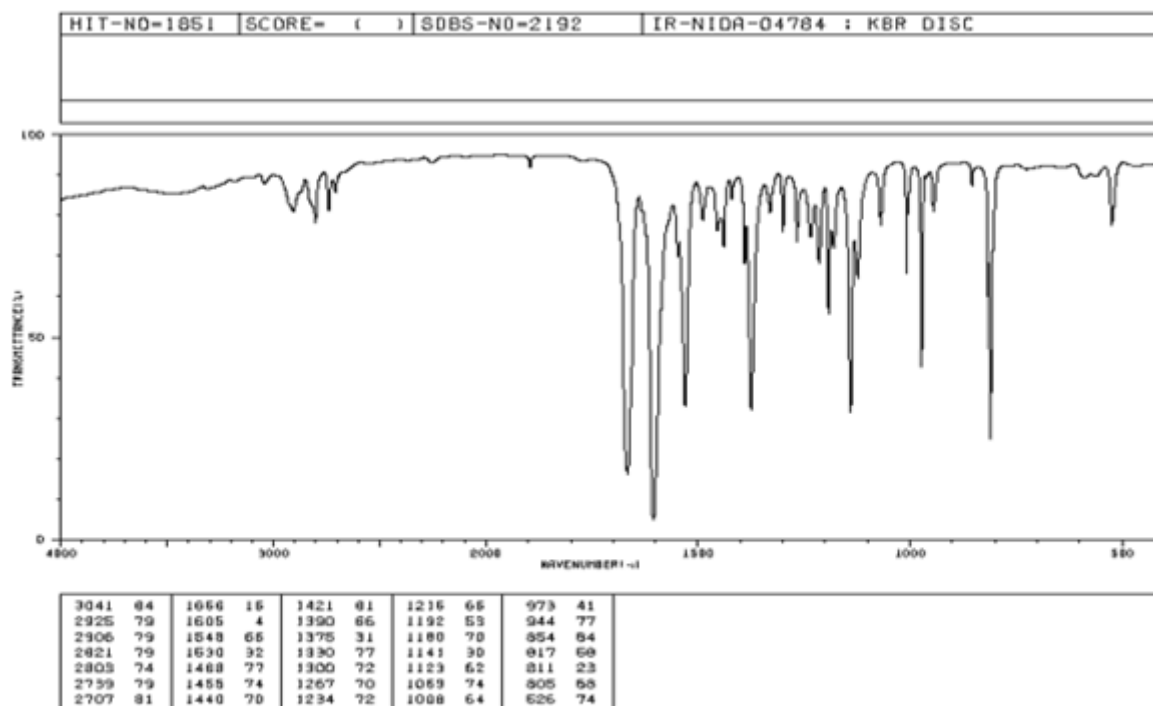
(Mass of molecular ion: 196/198 1:1)



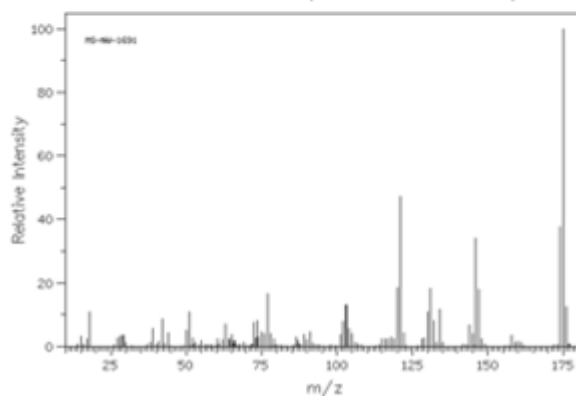
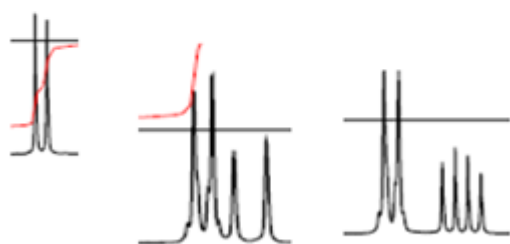
№ 16. C₉H₁₀O



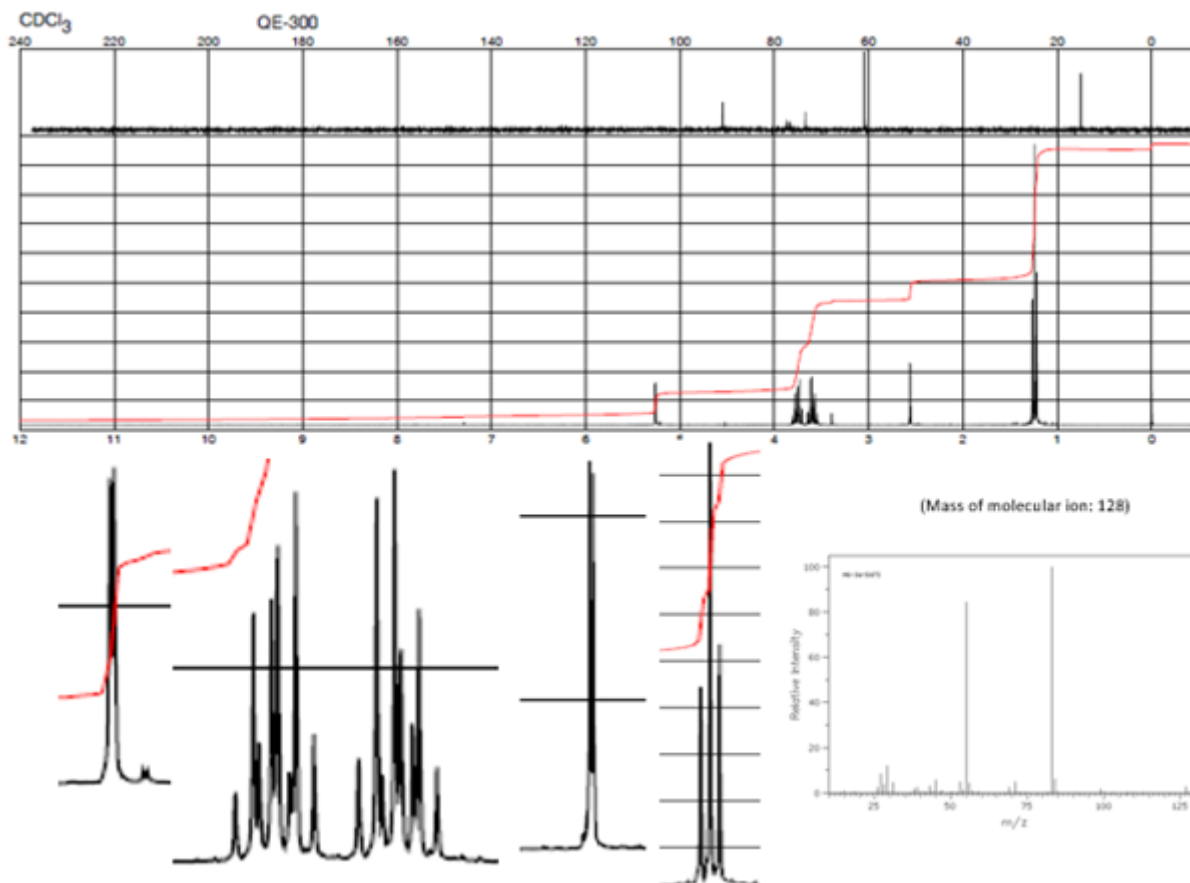
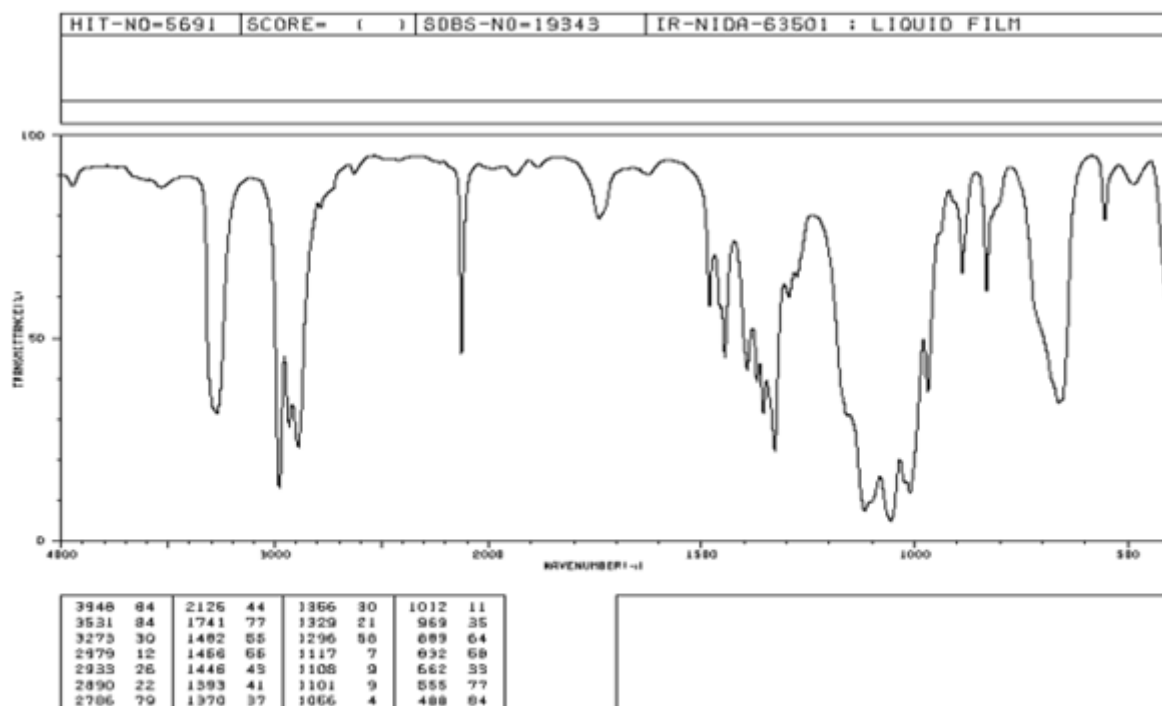
№ 17. C₁₁H₁₃NO



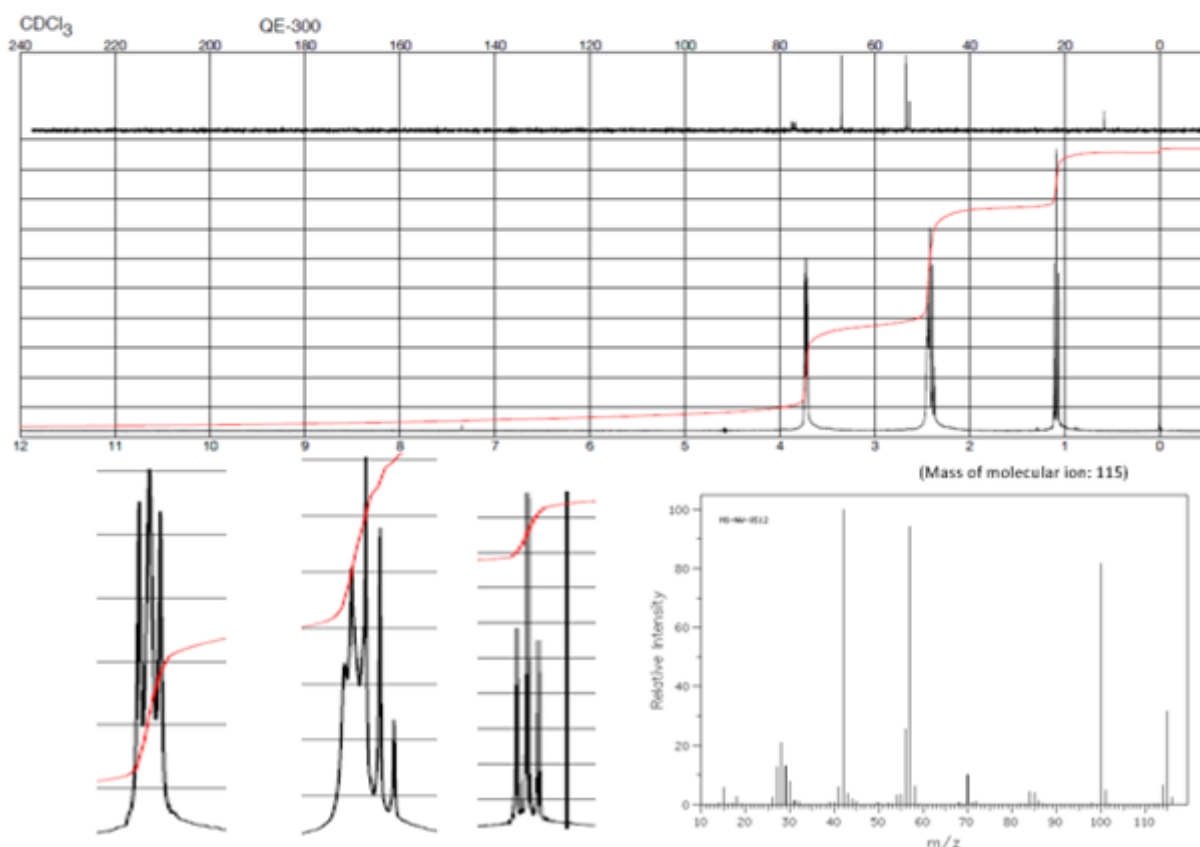
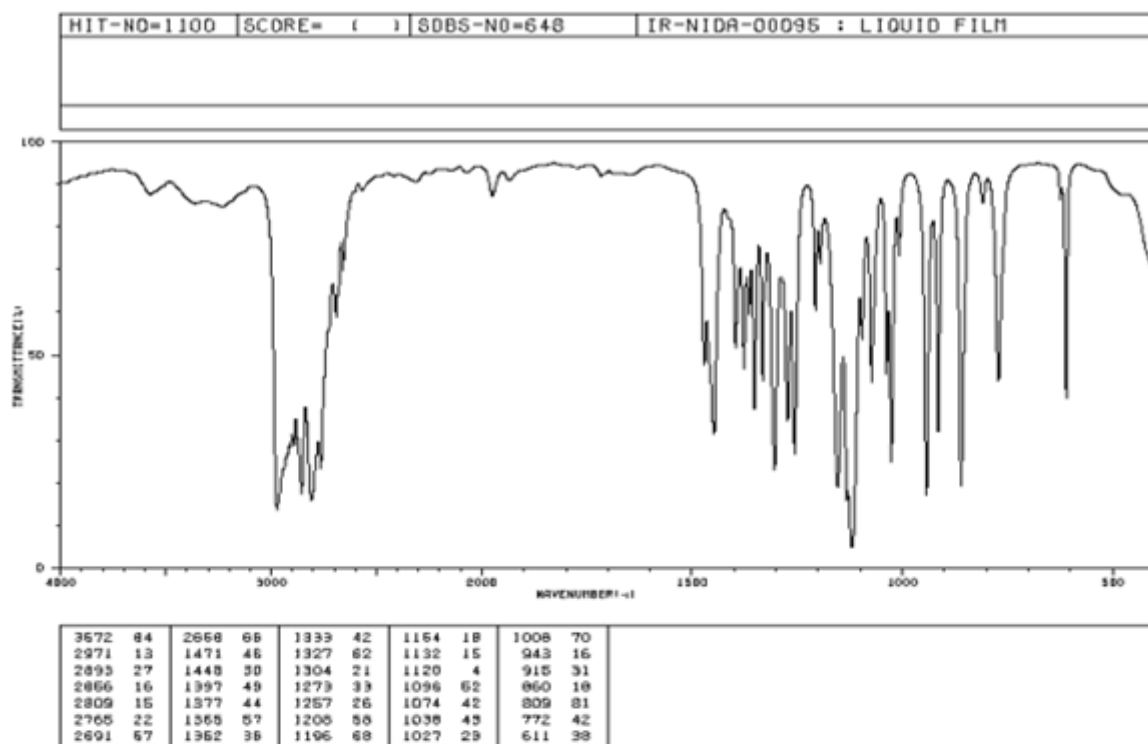
(Mass of molecular ion: 175)



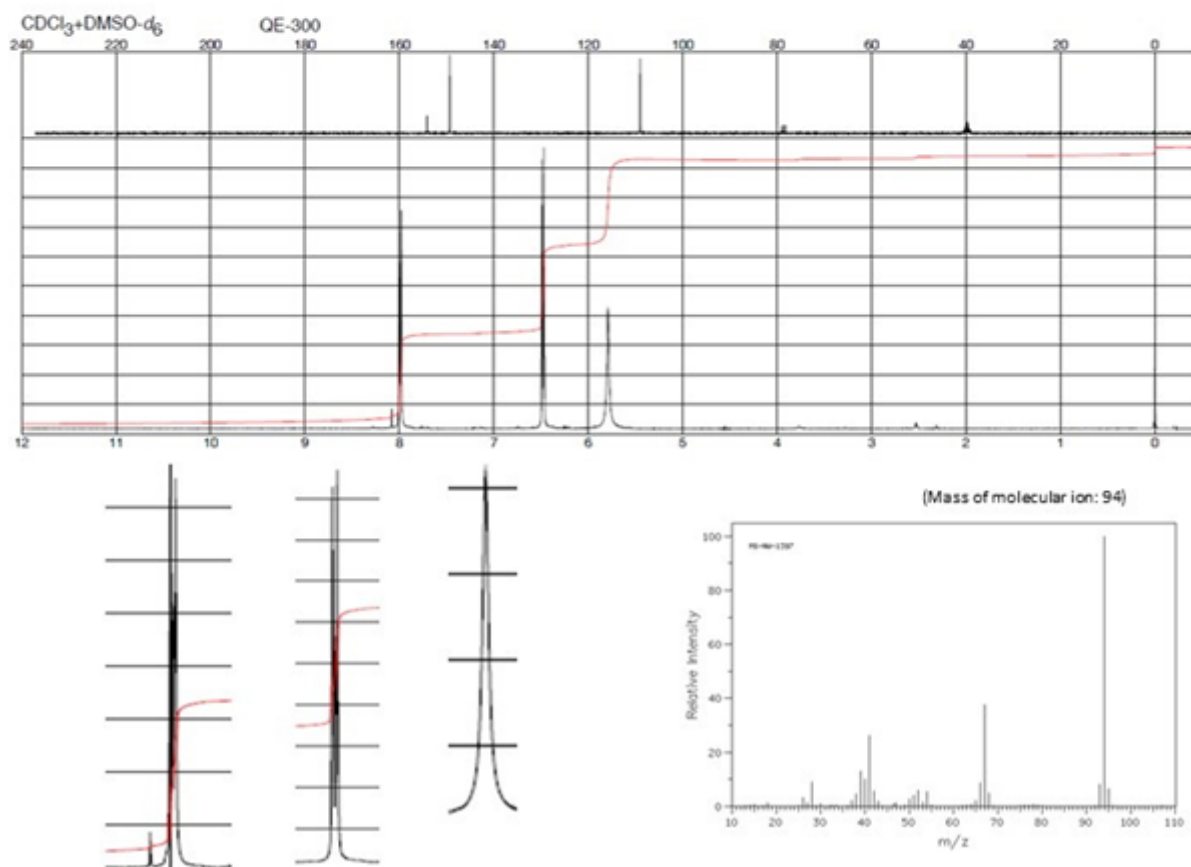
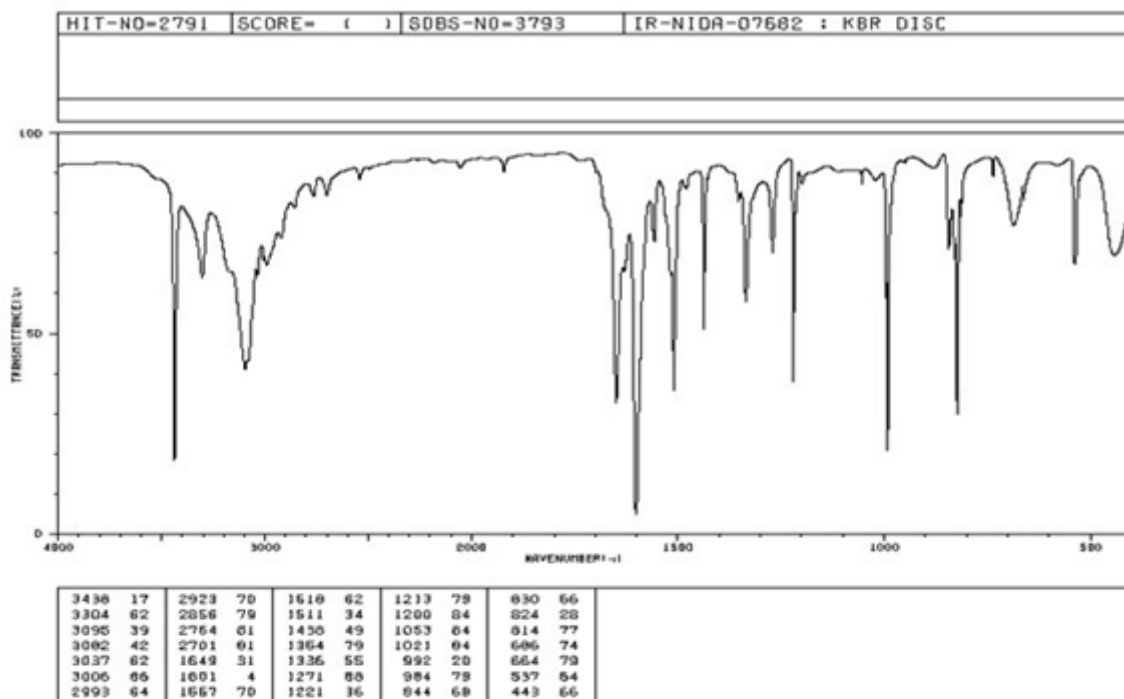
№ 18. C₇H₁₂O₂



№ 19. C₆H₁₃NO



№ 20. C₅H₆N₂

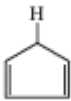

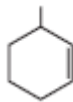


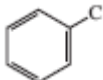
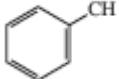
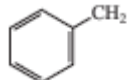
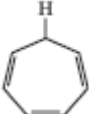
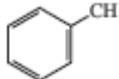
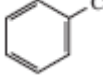
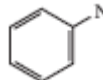
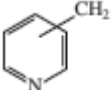
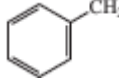
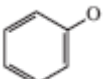
ДОДАТКИ

Додаток 1. Фрагментація молекул у мас-спектрі

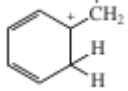


Таблиця Д1.1. Поширені фрагментарні іони ($m/z \leq 105$)

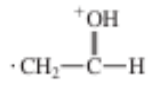
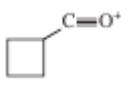

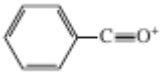
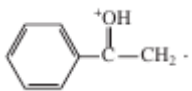
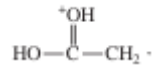
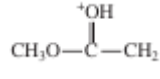
m/z	Іони	m/z	Іони
14	CH ₂	39	C ₃ H ₃
15	CH ₃	40	C≡N
16	O	41	C ₃ H ₅ CH ₂ C=H + H C ₂ H ₂ NH
17	OH	42	C ₃ H ₆
18	H ₂ O NH ₄	43	C ₃ H ₇ CH ₃ C=O C ₂ H ₅ N
19	F H ₃ O	44	CH ₂ CH=O + H CH ₃ CHNH ₂ CO ₂ NH ₂ C=O (CH ₃) ₂ N
26	C≡N	45	CH ₃ CHOH CH ₂ CH ₂ OH CH ₂ OCH ₃ C(O)OH CH ₃ CH-O + H
27	C ₂ H ₃	46	NO ₂
28	C ₂ H ₄ CO N ₂ (air) CH=NH	47	CH ₂ SH CH ₃ S
29	C ₂ H ₅ CHO	48	CH ₃ S + H
30	CH ₂ NH ₂ NO	49	CH ₂ Cl
31	CH ₂ OH OCH ₃	51	CHF ₂ C ₄ H ₃
32	O ₂ (air)	53	C ₄ H ₅
33	SH CH ₂ F	54	CH ₂ CH ₂ C≡N
34	H ₂ S	55	C ₄ H ₇ CH ₂ =CHC=O
35	Cl	56	C ₄ H ₈
36	HCl	57	C ₄ H ₉ C ₂ H ₅ C=O

<i>m/z</i>	Іони	<i>m/z</i>	Іони
58	CH ₃ C(O)CH ₂ + H C ₂ H ₅ CHNH ₂ (CH ₃) ₂ NHCH ₂ C ₂ H ₅ NHCH ₂ C ₂ H ₂ S	73	ГОМОЛОГИ
59	(CH ₃) ₂ COH CH ₂ OC ₂ H ₅ C(O)OCH ₃ H ₂ NC(O)CH ₂ + H CH ₃ OCHCH ₃ CH ₃ CHCH ₂ OH	74	CH ₂ C(O)OCH ₃ + H
60	CH ₂ C(O)OH + H CH ₂ ONO	75	C(O)OC ₂ H ₅ + 2H CH ₂ SC ₂ H ₅ (CH ₃) ₂ CSH (CH ₃ O) ₂ CH
61	C(O)CH ₃ + 2H CH ₂ CH ₂ SH CH ₂ SCH ₃	77	C ₆ H ₅
65	 або C ₅ H ₅	78	C ₆ H ₅ + H
66	 або C ₅ H ₆	79	C ₆ H ₅ + 2H Br
67	C ₅ H ₇	80	CH ₃ SS + H
68	CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡N	81	 або C ₆ H ₉
69	C ₅ H ₉ CF ₃ CH ₃ CH=CHC=O CH ₂ =C(CH ₃)C=O	82	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡N CCl ₂ C ₆ H ₁₀
70	C ₅ H ₁₀	83	C ₆ H ₁₁ CHCl ₂
71	C ₅ H ₁₁ C ₃ H ₇ C=O	85	C ₆ H ₁₃ C ₄ H ₉ C=O CClF ₂
72	C ₂ H ₅ C(O)CH ₂ C ₃ H ₇ CHNH ₂ (CH ₃)N=C=O C ₂ H ₅ NHCHCH ₃ та ізомери	86	C ₃ H ₇ C(O)CH ₂ + H C ₄ H ₉ CHNH ₂ та ізомери
87	C ₃ H ₇ C(O)O гомологи 73 CH ₂ CH ₂ C(O)OCH ₃	96	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C≡N

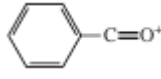

<i>m/z</i>	Іони	<i>m/z</i>	Іони
88	$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}$	97	C_7H_{13}
89	$\text{C}(\text{O})\text{OC}_3\text{H}_7 + 2\text{H}$	99	C_7H_{15}
90	 $\text{CH}_3\text{CHONO}_2$	100	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{O})\text{CH}_2 + \text{H}$ $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHNH}$
91	  або   + H  + 2H $(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$ 	101	$\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9$
92	  + H	102	$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_3\text{H}_7 + \text{H}$
94	 + H	103	$\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_4\text{H}_9 + 2\text{H}$ $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}$ $\text{CH}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$
		104	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CHONO}_2$

Таблиця Д1.2. Типові напрямки фрагментації основних класів органічних сполук

Клас сполук	Типові фрагменти
Алкани	Помітний M^+ Втрата 14 і кратних
Алкени	Виразний M^+ Втрата 15, 29, 43 тощо
Циклоалкани	Сильний M^+ Втрата $CH_2=CH_2$ ($M - 28$) Втрата алкілу
Арени	Сильний M^+ $C_7H_7^+$ $m/z = 91$, слабкий пік $m/z = 65$ ($C_5H_5^+$)  $m/z = 92$ Перенос γ -гідрогенів
Галогенпохідні	M^+ та $M + 2$ для Cl та Br $m/z = 49$ або 51 $CH_2=Cl^+$ $m/z = 93$ або 95 $CH_2=Br^+$ $M - 36$ Втрата HCl $m/z = 91$ або 93  $m/z = 135$ або 137  $M - 79$ ($M - 81$) Втрата Br^\bullet $M - 127$ Втрата I^\bullet
Спирти	M^+ слабкий або відсутній Втрата алкілу $CH_2=OH^+$ $m/z = 31$ $RCH=OH^+$ $m/z = 45, 59, 73, \dots$ $R_2C=OH^+$ $m/z = 59, 73, 87, \dots$ $M - 18$ Втрата H_2O $M - 46$ Втрата $H_2O + CH_2=CH_2$
Феноли	Сильний M^+ Сильний $M - 1$ Втрата H^\bullet $M - 28$ Втрата CO
Етери	M^+ сильніший, ніж у спиртів Втрата алкілу Втрата OR' $M - 31, M - 45, M - 59$ тощо $CH_2=OR'^+$ $m/z = 45, 59, 73, \dots$
Аміни	M^+ слабкий або відсутній Азотне правило $m/z = 30$ $CH_2=NH_2^+$ (основний пік) Втрата алкілу

Клас сполук	Типові фрагменти	
Альдегіди	Слабкий M^+	
	$M - 29$ $M - 43$ $m/z = 44$	Втрата HCO Втрата $CH_2=CHO$
		Перенос γ -гідрогенів або 58, 72, 86, ...
Ароматичні альдегіди	Сильний M^+	
	$M - 1$ $M - 29$	Втрата H^\bullet Втрата H^\bullet та CO
Кетони	Інтенсивний M^+	
	$M - 15, M - 29, M - 43, \dots$ $m/z = 43 \quad CH_3CO^+$	Втрата алкілу
	$m/z = 58, 72, 86, \dots$	Перенос γ -гідрогенів
	$m/z = 55 \quad ^+CH_2-CH=C=O$	Основний пік для циклічних кетонів
		$m/z = 83$ у циклогексаноні
		$m/z = 42$ у циклогексаноні
		$m/z = 105$ в ароматичних кетонах $m/z = 120$
		Перенос γ -гідрогенів
Карбонові кислоти	M^+ слабкий, але спостережуваний	
	$M - 17$ $M - 45$ $m/z = 45$	Втрата OH Втрата $C(O)OH$ $^+C(O)OH$
	$m/z = 60$	Перенос γ -гідрогенів
		
Ароматичні кислоти	Великий M^+	
	$M - 17$ $M - 45$ $M - 18$	Втрата OH Втрата $C(O)OH$ <i>Орто</i> -ефект
Метилкові естери	M^+ слабкий, але спостережуваний	
	$M - 31$ $m/z = 59$	Втрата OCH_3 $^+C(O)OCH_3$
Вищі естери	$m/z = 74$	Перенос γ -гідрогенів
		
	M^+ слабший, ніж у $RC(O)OCH_3$	
	Подібний шлях фрагментації, як в метилових естерах	
	$M - 45, M - 59, M - 73$ $m/z = 73, 87, 101$	Втрата OR $^+C(O)OR$

Клас сполук**Типові фрагменти**

$m/z = 88, 102, 116$	$\text{RO}-\overset{+\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}_2\cdot$	Перенос γ -гідрогенів
$m/z = 28, 42, 56, 70$		β -Гідрогени в алкільній групі
$m/z = 61, 75, 89$	$\text{R}-\overset{+\text{OH}}{\text{C}}-\text{OH}$	Довгі алкільні ланцюги
$m/z = 108$	Втрата $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$	Бензиловий естер або ацетат
$m/z = 105$		
$m/z = 77$	 слабкий	
$\text{M} - 32, \text{M} - 46, \text{M} - 60$	<i>орто</i> -ефект – втрата ROH	

Додаток 2. Встановлення кратних зв'язків за електронними спектрами

Таблиця Д2.1. Положення максимуму поглинання типових хромофорів

Хромофор	Приклад	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max}	Перехід	Розчинник
Некон'юговані					
$>C=C<$	Етилен	171	15 530	$\pi \rightarrow \pi^*$	Газ
$-C \equiv C-$	Ацетилен	150	$\approx 10\,000$	$\pi \rightarrow \pi^*$	Гексан
$>C=O$	Ацетальдегід	173	6 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Газ
		160	20 000	$\pi \rightarrow \sigma^*$	Газ
		180	10 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Газ
	Ацетон	290	17	$\pi \rightarrow \pi^*$	Гексан
		166	16 000	$\pi \rightarrow \sigma^*$	Газ
		188	900	$\pi \rightarrow \pi^*$	Гексан
$-C(O)OH$	Оцтова кислота	204	60	$\pi \rightarrow \pi^*$	Вода
$-C(O)NH_2$	Ацетамід	178	9 500	$\pi \rightarrow \pi^*$	Гексан
		220	63	$\pi \rightarrow \pi^*$	Вода
$-C(O)OR$	Етилацетат	211	57	$\pi \rightarrow \pi^*$	Етанол
$-NO_2$	Нітрометан	201	5 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Метанол
		274	17	$\pi \rightarrow \pi^*$	Метанол
$>C=N-$	Ацетоксим	190	5 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Вода
$-C \equiv N$	Ацетонітрил	167	Слабкий	$\pi \rightarrow \pi^*$	Газ
$-N=N-$	Азометан	338	4	$\pi \rightarrow \pi^*$	Етанол
Кон'юговані					
$C=C-C=C$	Бута-1,3-дієн	217	21 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Гексан
	Гекса-1,3,5-триєн	258	35 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Гексан
$C=C-C \equiv C$	Вінілацетилен	219	7 600	$\pi \rightarrow \pi^*$	Гексан
		228	7 800	$\pi \rightarrow \pi^*$	Гексан
$C=C-C=O$	Акролеїн	210	11 500	$\pi \rightarrow \pi^*$	Етанол
		315	14	$\pi \rightarrow \pi^*$	Етанол
	Кротоновий альдегід	218	18 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Етанол
		320	30	$\pi \rightarrow \pi^*$	Етанол
	Пент-3-єн-2-он	224	9 750	$\pi \rightarrow \pi^*$	Етанол
		314	38	$\pi \rightarrow \pi^*$	Етанол
$C \equiv C-C=O$	Гекс-1-єн-3-он	214	4 500	$\pi \rightarrow \pi^*$	Етанол
		308	20	$\pi \rightarrow \pi^*$	Етанол
$O=C-C=O$	Глюксаль	195	35	$\pi \rightarrow \pi^*$	Гексан
		280	3	$\pi \rightarrow \pi^*$	Гексан
$HOOC-COOH$	Щавлева кислота	≈ 185	4 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Вода
		250	63	$\pi \rightarrow \pi^*$	Вода

Таблиця Д2.2. Положення максимуму поглинання для бензену і його монозаміщених похідних Ph-R

R	$\lambda_{I, \text{max}}, \text{нм}$	$\epsilon_{I, \text{max}}$	$\lambda_{II, \text{max}}, \text{нм}$	$\epsilon_{II, \text{max}}$	Розчинник
-H	204	7 900	256	200	Гексан
-Me	206,5	7 000	261	225	Вода
-NH ₂	230	8 600	280	1430	Вода
-NH ₃ ⁺	203	7 500	254	160	Водн. к-та
-NHAc	238	10 500	–	–	Вода
-OH	210,5	6 200	270	1 450	Вода
-O ⁻	235	9 400	287	2 600	Водн. луг
-OMe	217	6 400	269	1 480	2% метанол
-OPh	255	11 000	272	2 000	Циклогексан
-SH	236	10 000	269	700	Гексан
-I	207	7 000	257	700	Вода
-Cl	209,5	7 400	263,5	190	Вода
-Br	210	7 900	261	192	Вода
-CH=CH ₂	244	12 000	282	450	Етанол
-C≡CH	236	12 500	278	650	Гексан
-CHO	244	15 000	280	1 500	Етанол
-C(O)Me	240	13 000	278	1 100	Етанол
-NO ₂	252	10 000	280	1 000	Гексан
-C(O)OH	230	10 000	270	800	Вода
-C(O)O ⁻	224	8 700	268	560	Водн. луг
-CN	224	13 000	271	1 000	Вода
-C(O)Ph	252	20 000	Накладання		Етанол
-Ph	246	20 000	Накладання		Етанол

Додаток 3. Функціональний аналіз за ІЧ-спектрами

Таблиця ДЗ.1. Характеристичні коливання в ІЧ-спектрі у діапазоні 4000–400 см⁻¹

Хвильове число (см ⁻¹)	Ознака ^{a)}	Функціональна група ^{b)}	Клас сполук	Примітка
3 700–3 584	сер, в	O–H (ν)	спирт	мономер
3 550–3 200	с, ш	O–H (ν)	спирт	H-асоціати
3 500	сер	N–H (ν)	первинний амін	
3 400				
3 400–3 300	сер	N–H (ν)	аліфатичний первинний амін	
3 330–3 250				
3 350–3 310	сер	N–H (ν)	вторинний амін	
3 300–2 500	с, ш	O–H (ν)	карбонова кислота	зазвичай з максимумом за 3 000 см ⁻¹
3 200–2 700	сл, ш	O–H (ν)	спирт	H-асоціати
3 000–2 800	с, ш	N–H (ν)	амонійна сіль	
3 333–3 267	с, в	C–H (ν)	алкін	
3 100–3 000	сер	C–H (ν)	алкен	
3 000–2 840	сер	C–H (ν)	алкан	
2 830–2 695	сер	C–H (ν)	альдегід	дублет
2 600–2 550	сл	S–H (ν)	тіол	
2 349	с	O=C=O (ν)	CO ₂	
2 275–2 250	с, ш	N=C=O (ν)	ізоціанат	
2 260–2 222	сл	C≡N (ν)	нітрил	
2 260–2 190	сл	C≡C (ν)	алкін	дизаміщений
2 175–2 140	с	S–C≡N (ν)	тіоціанат	
2 160–2 120	с	N=N=N (ν)	азід	
2 150		C=C=O (ν)	кетен	
2 145–2 120	с	N=C=N (ν)	карбодіімд	
2 140–2 100	сл	C≡C (ν)	алкін	монозаміщений
2 140–1 990	с	N=C=S (ν)	ізотіоціанат	
2 000–1 900	сер	C=C=C (ν)	ален	
2 000		C=C=N (ν)	кетенімін	
2 000–1 650	сл	C–H (δ)	ароматична сполука	овертон
1 870–1 540				
1 818	с	C=O (ν)	ангідрид	
1 750				

Хвильове число (см ⁻¹)	Ознака ^{a)}	Функціональна група ^{b)}	Клас сполук	Примітка
1 815–1 785	c	C=O (ν)	галогенангідрид	
1 800–1 770	c	C=O (ν)	галогенангідрид ненасиченої кислоти	
1 775	c	C=O (ν)	ненасичений ангідрид	
1 720				
1 770–1 780	c	C=O (ν)	вініловий / феніловий естер	
1 760	c	C=O (ν)	карбонова кислота	мономер
1 750–1 735	c	C=O (ν)	естери	б-членний лактон
1 750–1 735	c	C=O (ν)	δ-лактон	γ: 1 770
1 745	c	C=O (ν)	циклопентанон	
1 740–1 720	c	C=O (ν)	альдегід	
1 730–1 715	c	C=O (ν)	α,β- ненасичений естер	або форміати
1 725–1 705	c	C=O (ν)	аліфатичний кетон	або циклогексанон / циклопентенон
1 720–1 706	c	C=O (ν)	карбонова кислота	димер
1 710–1 680	c	C=O (ν)	ненасичена кислота	димер
1 710–1 685	c	C=O (ν)	ненасичений альдегід	
1 690	c	C=O (ν)	первинний амід	мономер (асоціати: 1 650)
1 690–1 640	сер	C=N (ν)	імін / оксим	
1 685–1 666	c	C=O (ν)	ненасичений кетон	
1 680	c	C=O (ν)	вторинний амід	мономер (асоціати: 1 640)
1 680	c	C=O (ν)	третинний амід	мономер (асоціати: 1 630)
1 650	c	C=O (ν)	δ-лактам	γ: 1 750–1 700 β: 1 760–1 730
1 678–1 668	сл	C=C (ν)	алкен	дизаміщений (транс)

Хвильове число (см ⁻¹)	Ознака ^{a)}	Функціональна група ^{b)}	Клас сполук	Примітка
1 675–1 665	сл	C=C (ν)	алкен	тризаміщений
1 675–1 665	сл	C=C (ν)	алкен	тетразаміщений
1 662–1 626	сер	C=C (ν)	алкен	дизаміщений (<i>цис</i>)
1 658–1 648	сер	C=C (ν)	алкен	вініліден
1 650–1 600	сер	C=C (ν)	ненасичений алкен	
1 650–1 580	сер	N–H (δ)	амін	
1 650–1 566	сер	C=C (ν)	циклічний алкен	
1 648–1 638	с	C=C (ν)	алкен	монозаміщений
1 620–1 610	с	C=C (ν)	α,β-ненасичений кетон	
1 550–1 500	с	N–O (ν)	нітросполука	
1 372–1 290				
1 465	сер	C–H (δ)	алкан	CH ₂
1 450	сер	C–H (δ)	алкан	CH ₃
1 375				
1 390–1 380	сер	C–H (δ)	альдегід	
1 385–1 380	сер	C–H (δ)	алкан	<i>гем</i> диметил
1 370–1 365				
1 440–1 395	сер	O–H (δ)	карбонова кислота	
1 420–1 330	сер	O–H (δ)	спирт	
1 415–1 380	с	S=O (ν)	сульфат	
1 200–1 185				
1 410–1 380	с	S=O (ν)	сульфоніл хлорид	
1 204–1 177				
1 400–1 000	с	C–F (ν)	флуоропохідні	
1 390–1 310	сер	O–H (δ)	фенол	
1 372–1 335	с	S=O (ν)	сульфонат	
1 195–1 168				
1 370–1 335	с	S=O (ν)	сульфонамід	
1 170–1 155				
1 350–1 342	с	S=O (ν)	сульфонова кислота	безводна
1 165–1 150				гідрат: 1 230–1 120
1 350–1 300	с	S=O (ν)	сульфон	
1 160–1 120				

Хвильове число (см ⁻¹)	Ознака ^{a)}	Функціональна група ^{b)}	Клас сполук	Примітка
1 342–1 266	c	C–N (ν)	ароматичний амін	
1 310–1 250	c	C–O (ν)	ароматичний естер	
1 275–1 200	c	C–O (ν)	алкіларилетер	
1 075–1 020				
1 250–1 020	сер	C–N (ν)	амін	
1 225–1 200	c	C–O (ν)	вініловий етер	
1 075–1 020				
1 210–1 163	c	C–O (ν)	естер	
1 205–1 124	c	C–O (ν)	третинний спирт	
1 150–1 085	c	C–O (ν)	аліфатичний етер	
1 124–1 087	c	C–O (ν)	вторинний спирт	
1 085–1 050	c	C–O (ν)	первинний спирт	
1 070–1 030	c	S=O (ν)	сульфоксид	
1 050–1 040	c, ш	CO–O–CO (ν)	ангідрид	
995–985	c	C=C (δ)	алкен	монозаміщений
915–905				
980–960	c	C=C (δ)	алкен	дизаміщений (<i>транс</i>)
895–885	c	C=C (δ)	алкен	вініліден
850–550	c	C–Cl (ν)	хлоропохідні	
840–790	сер	C=C (δ)	алкен	тризаміщений
730–665	c	C=C (δ)	алкен	дизаміщений (<i>цис</i>)
690–515	c	C–Br (ν)	бромопохідні	
600–500	c	C–I (ν)	йодопохідні	
880 ± 20	c	C–H (δ)	1,2,4-тризаміщений бензен	
810 ± 20				
880 ± 20	c	C–H (δ)	1,3-дизаміщений бензен	
780 ± 20				
(700 ± 20)				

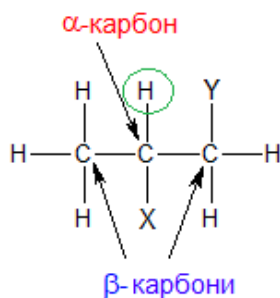
Хвильове число (см ⁻¹)	Ознака ^{a)}	Функціональна група ^{b)}	Клас сполук	Примітка
810 ± 20	c	C–H (δ)	1,4- дизаміщений або 1,2,3,4- тетразаміщений бензен	
780 ± 20	c	C–H (δ)	1,2,3- тризаміщений бензен	
(700 ± 20)				
755 ± 20	c	C–H (δ)	1,2- дизаміщений	
750 ± 20	c	C–H (δ)	монозаміщений	
700 ± 20			похідні бензену	

^{a)} c – сильний, сер – середній, сл – слабкий, в – вузький, ш – широкий;

^{b)} ν – валентні коливання, δ – деформаційні коливання.

Додаток 4. Розрахунок хімічних зсувів у ^1H ЯМР-спектрі

Таблиця Д4.1. Розрахунок хімічних зсувів у ^1H ЯМР для заміщених алканів



$$\delta_{\text{H}} = \delta_{\text{ст}} + \Sigma \text{ констант}$$

$$\text{CH}_3 \quad \delta_{\text{ст}} = 0,87$$

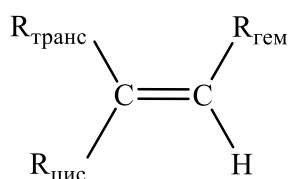
$$\text{CH}_2 \quad \delta_{\text{ст}} = 1,20$$

$$\text{CH} \quad \delta_{\text{ст}} = 1,55$$

Замісники	Положення	Константи		
		CH ₃	CH ₂	CH
-OH	α	2,50	2,30	2,20
	β	0,33	0,13	-
-OR	α	2,43	2,35	2,00
	β	0,33	0,15	-
-OC(O)R, -OC(O)OR, -OAr	α	2,88	2,98	3,44
	β	0,38	0,43	-
-C(O)R	α	1,23	1,05	1,05
	β	0,18	0,31	-
-C=C	α	0,78	0,75	1,20
	β	-	0,10	-
-C≡C	α	0,93	0,93	0,43
	β	0,24	0,20	0,18
-C≡N	α	1,10	1,25	1,35
	β	0,38	0,45	0,45
-C=C-CR=X (X = C, O)	α	1,08	1,2	-
-Ar	α	1,40	1,45	1,33
	β	0,35	0,53	-
-F	α	3,43	3,14	3,05
	β	0,49	0,22	-
-Cl	α	2,43	2,30	2,55
	β	0,63	0,53	0,03
-Br	α	1,80	2,18	2,68
	β	0,83	0,60	0,25
-J	α	1,28	1,95	2,75
	β	1,23	0,58	-
-SR	α	1,23	1,05	1,45
	β	0,48	0,36	0,35
-NO ₂	α	3,43	3,20	3,15
	β	0,73	0,90	0,95
-NR ₂	α	1,30	1,33	1,33
	β	0,13	0,13	-
-NH ₂	α	2,60	2,55	2,65

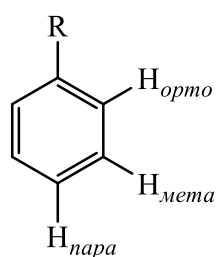
Таблиця Д4.2. Розрахунок хімічних зсувів у ^1H ЯМР
для дизаміщених метиленових сполук

X-CH ₂ -X Замісники	або	X-CH ₂ -Y Константи	$\delta_{\text{H}} = 0,23 + \Sigma$ констант	
			Замісники	Константи
Алкани, алкени, алкіни, ароматичні речовини			Сполучені з киснем	
-R		0,47	-OH	2,56
>C=C<		1,32	-OR	2,36
-C \equiv C-		1,44	-OCOR	3,13
-C ₆ H ₅		1,85	-OC ₆ H ₅	3,23
Сполучені з нітрогеном та сульфуром			Сполучені з галогеном	
-NR ₂		1,57	-F	4,00
-NHCOR		2,27	-Cl	2,53
-NO ₂		3,80	-Br	2,33
-SR		1,64	-I	1,82
Кетони			Похідні карбонових кислот	
-COR		1,70	-COOR	1,55
-COC ₆ H ₅		1,84	-CONR ₂	1,59
			-C \equiv N	1,70

Таблиця Д4.3. Розрахунок хімічних зсувів у ^1H ЯМР для заміщених алкенів

$$\delta_{\text{H}} = 5,25 + \delta_{\text{гем}} + \delta_{\text{цис}} + \delta_{\text{транс}}$$

Замісники ($-\text{R}$)	$\delta_{\text{гем}}$	$\delta_{\text{цис}}$	$\delta_{\text{транс}}$
Групи з насиченим карбоном			
Алкіл	0,44	-0,26	-0,29
$-\text{CH}_2-\text{O}-$	0,67	-0,02	-0,07
Ароматичні групи			
$-\text{C}_6\text{H}_5$	1,35	0,37	-0,10
Карбонільні, карбоксильні похідні, нітрили			
$-\text{C}(\text{O})\text{R}$	1,10	1,13	0,81
$-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	1,00	1,35	0,74
$-\text{C}(\text{O})\text{OR}$	0,84	1,15	0,56
$-\text{C}\equiv\text{N}$	0,23	0,78	0,58
Оксигеновмісні групи			
$-\text{OR}$	1,18	-1,06	-1,28
$-\text{OCOR}$	2,09	-0,40	-0,67
Нітрогеновмісні групи			
$-\text{NR}_2$	0,80	-1,26	-1,21
$-\text{NO}_2$	1,87	1,30	0,62
Галогени			
$-\text{F}$	1,54	-0,40	-1,02
$-\text{Cl}$	1,08	0,19	0,13
$-\text{Br}$	1,04	0,40	0,55
$-\text{I}$	1,14	0,81	0,88

Таблиця Д4.4. Розрахунок хімічних зсувів у ^1H ЯМР для заміщених аренів

$$\delta_{\text{H}} = 5,25 + \delta_{\text{гем}} + \delta_{\text{цис}} + \delta_{\text{транс}}$$

Замісники ($-\text{R}$)	$\delta_{\text{гем}}$	$\delta_{\text{цис}}$	$\delta_{\text{транс}}$
Групи з насиченим карбоном			
Алкіл	0,44	-0,26	-0,29
$-\text{CH}_2-\text{O}-$	0,67	-0,02	-0,07
Ароматичні групи			
$-\text{C}_6\text{H}_5$	1,35	0,37	-0,10
Карбонільні, карбоксильні похідні, нітрили			
$-\text{C}(\text{O})\text{R}$	1,10	1,13	0,81
$-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	1,00	1,35	0,74
$-\text{C}(\text{O})\text{OR}$	0,84	1,15	0,56
$-\text{C}\equiv\text{N}$	0,23	0,78	0,58
Оксигеновмісні групи			
$-\text{OR}$	1,18	-1,06	-1,28
$-\text{OCOR}$	2,09	-0,40	-0,67
Нітрогеновмісні групи			
$-\text{NR}_2$	0,80	-1,26	-1,21
$-\text{NO}_2$	1,87	1,30	0,62
Галогени			
$-\text{F}$	1,54	-0,40	-1,02
$-\text{Cl}$	1,08	0,19	0,13
$-\text{Br}$	1,04	0,40	0,55
$-\text{I}$	1,14	0,81	0,88

Таблиця Д4.5. Типові значення хімічних зсувів протонів деяких функціональних груп

Група	Клас сполук	δ
R-C≡C-H	Аліфатичні алкіни	2,3–3,5
Ar-C≡C-H	Ароматичні алкіни	2,8–3,1
R-OH ^{a)}	Спирти	1,0–5,0
Ar-OH ^{a)}	Феноли	4,0–12,0
C=C-OH ^{a)}	Єноли	15,0–17,0
R-NH ₂ ^{a)}	Аліфатичні аміни	0,6–2,5
Ar-NH ₂ ^{a)}	Ароматичні аміни	3,0–4,5
R-CHO	Аліфатичні альдегіди	9,0–10,0
Ar-CHO	Ароматичні альдегіди	9,7–10,3
R-C(O)OH ^{a)}	Аліфатичні кислоти	10,4–12,0
Ar-C(O)OH ^{a)}	Ароматичні кислоти	10,4–12,0
R-C(O)NH ₂ ^{a)}	Аміди	5,0–9,0
R-SH	Аліфатичні тіоли	1,0–2,0
Ar-SH	Ароматичні тіоли	3,0–4,0
R-SO ₃ H	Сульфокислоти	10,0–12,0

^{a)} Часто спостерігається широкий пік.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Anslyn, Dougherty D. A. Modern Physical Organic Chemistry. Crawford, VA, USA: University Science, 2005. 1104 p.
2. Gorzynski S. J. Organic Chemistry (6th edition). New York, NJ, USA: McGraw-Hill Education, 2019. 1392 p.
3. NIST Chemistry WebBook. 2018. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
4. Richards S. A., Hollerton J. C. Essential practical NMR for organic chemistry. Chichester, UK: John Wiley&Sons. 2011. 216 p.
5. Spectrometric Identification of Organic Compounds (8th edition) / R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, D. L. Bryce. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2014. 464 p.
6. Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. 2018. URL: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi
7. Воловенко Ю. М., Туров Р. Ф. Ядерний магнітний резонанс. Київ; Ірпінь: ВТФ «Перун», 2007. 475 с.
8. Загорій В. Як зважити молекулу: мас-спектрометрія в біохімії. *Моя наука: електронний науковий журнал*. 2013. URL: <http://my.science.ua/yak-zvazhyty-molekulu-mas-spektrometriya-v-biohimiyi/>
9. Зінчук В. К., Левицька Г. Д., Дубенська Л. О. Фізико-хімічні методи аналізу: навчальний посібник. Львів: ЛНУ імені Івана Франка. 2008. 362 с.
10. Курс «Фізичні методи дослідження речовин» на платформі Moodle. Курс: Фізичні методи дослідження речовин (donnu.edu.ua) (дата звернення 11.08.2023).
11. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. Органічна хімія: підручник. Львів: Центр Європи. 2001. 868 с.
12. Фізичні методи дослідження в хімії: навчальний посібник (Гриф МОН України № 1/11–16770 від 04.11.2013) / М. М. Олійник, М. В. Горічко, О. М. Швед, М. А. Сінельникова, Ю. М. Беспалько. Вінниця: ДонНУ, 2015. 150 с.
13. Олійник М. М., Серебряков І. М., Сінельникова М. А. Методичні вказівки до самостійної роботи з фізичних методів дослідження (для студентів спеціальності хімія). Донецьк: ДонНУ, 2010. 105 с.
14. Сіренко Г. О., Мартинюк М. І., Солтис Л. М. Фізичні методи дослідження речовин (курс лекцій). Вступ. *Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія: Хімія*. 2016. Вип. 20. С. 113–124. URL: http://nbuv.gov.ua/UJRN/vpnu_chem_2016_20_15
15. Багатоядерний ЯМР: посібник для студентів та аспірантів хімічних спеціальностей / Г. Шредер, Б. Герчик, Й. Опейда, А. Ніколаєвський, В. Рибаченко. Донецьк: ДонНУ, 2000. 112 с.

Навчальне видання

Ютілова Ксенія Сергіївна
Швед Олена Миколаївна
Розанцев Георгій Михайлович
Лісова Лілія Сергіївна
Марценюк Наталія Сергіївна

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
З ФІЗИЧНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН**

Навчально-методичний посібник
(для студентів спеціальності «Хімія»)

Редактор О. А. Солдатова
Технічний редактор Т. О. Важеніна-Гопрак

Підписано до друку 16.10.2023
Формат 60 × 84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 7,67
Тираж 300. Зам. 47

Донецький національний університет імені Василя Стуса
21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 5945 від 15.01.2018