

Б. В. ИОФФЕ Р. Р. КОСТИКОВ В. В. РАЗИН

Физические методы определения строения органических соединений

для вузов

*издательство
Высшая
Школа*

Б. В. ИОФФЕ, Р. Р. КОСТИКОВ, В. В. РАЗИН

Физические методы определения строения органических соединений

Под редакцией проф. Б. В. ИОФФЕ

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР в качестве
учебного пособия для студентов химических
специальностей высших учебных заведений



МОСКВА, «ВЫСШАЯ ШКОЛА», 1984

ББК 24.46
И75
УДК 543.42:547

Рецензенты: д-р хим. н. *В. И. Минкин* (Ростовский государственный университет им. М. А. Суслова) и каф. органической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова (зав. каф. акад. *О. А. Реутов*)

Иоффе Б. В., Костиков Р. Р., Разин В. В.
И75 Физические методы определения строения органических соединений. Учебн. пособие для химических вузов / Под ред. Иоффе Б. В. — М.: Высш. шк., 1984. — 336 с., ил.

В пер.: 1 р.

Пособие содержит общие указания по интерпретации спектров — колебательных, электронных, протонного магнитного резонанса первого и второго порядка, ЯМР- ^{13}C и масс-спектров, а также по использованию молекулярной рефракции, дисперсии и моментов электрических диполей в структурном анализе. Методика расшифровки спектров и обработки несpectральных данных излагается при подробном разъяснении примеров. В справочных таблицах приведены данные по характеристическим частотам и массам, химическим сдвигам, рефракциям и моментам диполей.

И $\frac{1804000000-172}{001(01)-84}$ 89—84

ББК 24.46
543

ПРЕДИСЛОВИЕ

Физические методы определения структуры молекул занимают теперь центральное место в арсенале средств, используемых химиками-органиками. Элементарное знакомство с важнейшими из них осуществляется уже в общем курсе и практикуме по органической химии. Современные учебники по органической химии содержат основные сведения о физических методах структурного анализа, а иногда — примеры и задачи по интерпретации простейших спектров протонного магнитного резонанса, инфракрасных и электронных спектров. Для более глубокого изучения физических методов и систематического развития необходимых практических навыков служат специальные циклы лекций, лабораторные и семинарские занятия для студентов старших курсов и аспирантов. Литература на эту тему весьма многочисленна и разнообразна по содержанию и уровню изложения. Однако учебных пособий, которые служили бы для выработки и закрепления элементарных навыков истолкования спектральных данных и результатов измерений важнейших физических параметров молекул, явно недостаточно, особенно сборников примеров и упражнений с иллюстрациями, точно воспроизводящими в достаточно крупном масштабе подлинные спектры, полученные на современной аппаратуре. Такие пособия необходимы для тренировки визуального восприятия и интерпретации спектрограмм, оценки их качества, развития элементов зрительной памяти, очень облегчающих и ускоряющих расшифровку молекулярных спектров. Данная книга

отражает опыт преподавания физических методов исследования органических веществ студентам IV и V курсов химического факультета Ленинградского университета, специализирующимся по теоретической и синтетической органической химии, органическому анализу, химии природных и высокомолекулярных соединений.

Поскольку обычно занятия по практическому использованию физических методов структурного анализа следуют после лекционных курсов по молекулярной спектроскопии, физическим методам исследования и после вводного практикума по спектроскопии, происхождение и основы теории молекулярных спектров, зависимости физических свойств от строения молекул и техника молекулярной спектроскопии студентам уже известны и здесь не излагаются.

В отличие от других руководств и сборников упражнений кроме спектральных методов рассматриваются рефрактометрия и диэлькометрия — технически более простые, но также требующие развития навыков планомерного и методологически обоснованного использования. Описание каждого отдельного метода содержит краткую характеристику его возможностей, условий получения оптимальных результатов, рекомендации по рациональной обработке экспериментальных данных, несколько подробно разобранных типичных примеров определения структуры и задачи для семинарских занятий и самостоятельных упражнений. Совместное применение нескольких методов иллюстрируется примерами и задачами, выделенными в особую главу.

Методическая особенность проводи-

мых в Ленинградском университете семинарских занятий состоит в том, что на них по возможности ограничивается употребление таблиц характеристических частот, химических сдвигов и других численных данных. Основное внимание уделяется использованию общих закономерностей расположения полос и сигналов в спектрах. В связи с этим приводимые в книге справочные таблицы предельно сжаты и предназначены в первую очередь для учебных целей.

Выбор примеров определяется дидактическими соображениями, общим элементарным характером пособия, предназначенного для первоначального ознакомления с предметом, а также тем обстоятельством, что значительная часть задач основана на материалах текущей исследовательской работы. Иллюстрации к этим задачам воспроизводят подлинники спектры, полученные в лаборатории молекулярной спектроскопии химического факультета ЛГУ (руководитель — докт. физ.-мат. наук Н. Г. Бахшиев) и лаборатории ЯМР (руководитель — докт. хим. наук Б. А. Ершов). Остальные спектры заимствованы из лучших современных каталогов (Седтлер, ДМС, Вриан). Приводимые задачи разнообразны по типу, но особое внимание уделяется проблеме полного установления структуры совместным использованием различных физических, физико-химических и химических данных.

Данная книга является результатом переработки и дополнения учебного пособия, изданного в 1976 г., в свете современных тенденций в развитии техники эксперимента. Изменения в содержании книги учитывают совершенствование университетских учебных планов и программ. Однако осталось неотраженным применение ЭВМ для решения логических задач, возникающих при интерпретации полученных результатов и переработке накопленной информации. Рассматриваемые вычисли-

тельные задачи ограничены возможностями карманных электронных калькуляторов.

Предисловие, введение, первая, вторая и седьмая главы написаны Б. В. Иоффе, третья глава — В. В. Разиным, четвертая — Б. В. Иоффе и Р. Р. Костиковым, пятая — Р. Р. Костиковым и В. В. Разиным, шестая — И. Г. Зенкевичем и Б. В. Иоффе, восьмая — Р. Р. Костиковым, девятая — совместно всеми авторами.

Авторы признательны Ю. П. Арцыбашевой за большую помощь в работе над рукописью и М. А. Кузнецову за проверку решений комплексных задач.

*Проф. Б. В. Иоффе,
проф. Р. Р. Костиков,
доц. В. В. Разин*

Перечень принятых обозначений

- A — оптическая плотность
- a — коэффициент погашения (гл. III)
- A_i — инкременты для расчетов по аддитивным схемам спектров ЯМР- ^{13}C
- b — толщина слоя (гл. III)
- d — плотность
- EM — экзальтация молекулярной рефракции
- $E\Sigma$ — удельная экзальтация
- H — напряженность внешнего магнитного поля
- \hbar — постоянная Планка
- I_0, I — интенсивность светового луча до и после прохождения слоя вещества (гл. III)
- I — спин магнитного ядра
- I_m — относительная интенсивность пика иона с массой m в процентах от интенсивности максимального пика спектра (гл. VI)
- J_{ij} — константа спин-спиновой взаимодействия ядер i и j , Гц
- J_m — интенсивность линии спектра ионных серий в процентах от суммарного ионного тока (гл. VI)
- k — константа экранирования (гл. IV)
- k — постоянная Больцмана (гл. VIII)
- l — расстояние между электрическими зарядами (гл. VIII)
- M — молекулярная масса
- M^{+} — молекулярный ион (гл. VI)
- m — магнитный момент ядра (гл. IV)
- $m_{x(y,z)}$ — проекции векторов момента электрического диполя на оси координат

m^* — метастабильный ион
 m/z — отношение массы иона к его заряду
 N — постоянная Авогадро
 n — показатель преломления
 n_D^t — показатель преломления для желтой линии натрия при $t^\circ\text{C}$
 P — молярная поляризуемость вещества
 P_2 — массовая доля растворенного вещества
 R — молекулярные, групповые, атомные или связевые рефракции
 S_i — интенсивность i -й линии в спектре ЯМР
 S — статистическая дисперсия
 T — процент пропускания ($100 I/I_0$)
 T — абсолютная температура, К (гл. VIII)
 $t_{\alpha, n}$ — коэффициент Стьюдента с доверительной вероятностью α для n точек
 W_M — интенсивность пика молекулярного иона в процентах от суммарного ионного тока (гл. VI)
 x — мольная доля (гл. VIII)
 δ — химический сдвиг в спектрах ПМР
 δ_C — химический сдвиг ^{13}C
 $\delta_{\text{м.д.}}$ — химический сдвиг по шкале «дельта» в миллионных долях
 δ^0 — химический сдвиг стандартной группировки (в формулах для расчетов по аддитивным схемам)
 δ_{FC} — удельная дисперсия для спектральных линий F и C

$\Delta\delta_{ij}$ — разность химических сдвигов протонов i и j
 ϵ — молярный коэффициент погашения (гл. III)
 ϵ — диэлектрическая проницаемость (гл. VIII)
 λ — длина волны
 $\Delta\lambda$ — инкремент поглощения в правилах Вудворда
 μ — момент электрического диполя
 ν — волновое число, см^{-1} (гл. I, II и III)
 ν — частота, Гц (гл. IV)
 ν_{XY} — валентные колебания группировки XY
 $\Delta\nu$ — разность волновых чисел компонентов тонкой структуры полосы электронного спектра
 ν_i — химический сдвиг i -й линии мультиплета, Гц
 $\Delta\nu_{ij}$ — разность химических сдвигов протонов i и j , Гц
 Σm — суммарный ионный ток (сумма интенсивностей всех пиков масс-спектра, начиная с массы m) (гл. VI)
 σ_i — вклад экранирования заместителем i в величину химического сдвига, м. д.
 τ — химический сдвиг в шкале «тау»
 ω_{FCD} — относительная дисперсия для линий F , C и D
 $|\equiv$ — инкремент молекулярной рефракции двойной связи $\text{C}=\text{C}$
 \equiv — инкремент молекулярной рефракции тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$

Введение

Под определением строения химических соединений понимают установление структурной формулы, т. е. природы и последовательности связей между атомами в молекуле, а также конфигурации и конформации молекулы. Определение строения — одна из важнейших задач органической химии. Структурный анализ соединений обычно включает четыре этапа.

1. Как правило, необходимой предпосылкой определения строения молекулы является установление числа и природы образующих ее атомов, т. е. брутто-формулы. Брутто-формула может быть установлена химическими методами элементного анализа и определения молекулярной массы. Из всех физических методов для этой цели

наиболее пригодна масс-спектрометрия.

2. Выявление в молекуле определенных атомных группировок (функциональных групп и фрагментов углеродного скелета). Таким образом осуществляется отнесение исследуемого вещества к той или иной группе (классу) органических соединений (*классификация* или *групповая идентификация*). В зависимости от возможностей метода и природы исследуемого объекта групповая идентификация осуществляется на разных уровнях: а) отнесение к классу веществ с очень общей и неполной характеристикой структуры (циклоалкан, олефин, спирт, простой эфир, амин и т. д.); б) определение принадлежности к тому или иному гомологическому ряду (например, ряд бензола, предель-

ных спиртов, ацетиленовых спиртов, ви-ниловых эфиров и т. д.); в) установле-ние групп изомеров с более или менее определенными особенностями струк-туры.

3. Вывод структурной формулы путем сопоставления состава, данных предва-рительной классификации и компоновки выявленных фрагментов структуры, включая все участки углеродного ске-лета.

4. Получение основных сведений о конфигурации и конформации молекул.

Полное установление строения с по-мощью какого-либо одного физического метода без привлечения дополнительной информации возможно лишь для про-стейших молекул. Исследование орга-нических веществ, как правило, требует сочетания нескольких методов, выби-раемых с таким расчетом, чтобы их воз-можности дополняли друг друга и осо-бенности структуры, плохо выявляемые одним из методов, могли быть четко опре-делены другим методом.

Наиболее часто употребляют в струк-турном анализе физические методы, ко-торые можно охарактеризовать в общих чертах следующим образом.

Колебательные спектры (ИКС и СКР) позволяют быстро и надежно уста-новить присутствие водородсодержащих функциональных групп, функциональ-ных групп с кратными связями, двойных и тройных углерод-углеродных связей, ароматических и гетероароматических структур. При этом сведения о структу-ре алкильных и циклоалкильных ради-калов крайне фрагментарны и недоста-точны.

Электронные спектры (ближняя ультрафиолетовая и видимая области) характеризуют только сопряженные системы кратных связей, ароматические структуры, функциональные группы с гетероатомами и π -связями (CO , NO , NO_2 и др.). В пределах таких фрагмен-тов, являющихся «хромофорами», метод дает ценную информацию, включая не-

которые данные о конфигурации и сте-пени разветвленности скелета. Однако никаких данных о структуре удаленных от хромофорных групп частей молеку-лы, предельных соединений и соедине-ний с изолированными двойными или тройными углерод-углеродными связя-ми электронная спектроскопия не дает.

Спектры ядерного магнитного резонанса позволяют обнаружить и охарак-теризовать положение в молекуле водо-рода, углерода-13, фтора, фосфора и других обладающих магнитными свой-ствами ядер. Весьма важная особен-ность метода — возможность выявить взаимодействие близко расположенных магнитных ядер, их число и ориентацию и таким образом выяснить детали струк-туры углеродного скелета, не поддаю-щиеся изучению иными методами.

Масс-спектры, как уже отмечалось, позволяют в отличие от других методов точно определить брутто-формулу, по характеристическим массам осколков мо-лекулярного иона установить состав от-дельных фрагментов, классифицировать исследуемое соединение, указать альтер-нативные формулы, а при благоприят-ных условиях однозначно расшифров-вать структуру соединений с не слишком сложными углеводородными радиа-лами.

Рефрактометрия дает возможность подтвердить правильность предполо-жений о составе исследуемого вещества, установить число кратных связей и функциональных групп, выявить на-личие и характер сопряженных систем. О структуре углеродных цепей и колец метод не дает почти никаких сведений.

Измерение *моментов электрического диполя* позволяет обнаружить и иденти-фицировать полярные группировки, оп-ределить их относительное расположе-ние и соотношение конформеров. На основании значений моментов диполя можно сделать выбор между альтерна-тивными структурами в тех случаях, когда результаты других методов не-

определенны. Почти для всех неполярных соединений метод не дает никакой структурной информации.

Из краткой характеристики рассматриваемых методов следует, что наиболее эффективным надо считать одновременное использование нескольких взаимно дополняющих методов. Указание оптимальных путей решения таких задач и составляет конечную цель данного руководства.

Если исследуемое вещество описано в литературе, то простейшим способом

доказательства его структуры может служить отождествление (идентификация) с соединением известной структуры. Для такой идентификации также могут быть использованы физические методы: особенно удобны инфракрасная и масс-спектрометрия. Установление строения путем идентификации, однако, с методической точки зрения является совершенно самостоятельной проблемой, рассмотрение которой выходит за рамки данной книги.

Рекомендуемая литература

Общие руководства по молекулярной спектроскопии и физическим методам определения строения

Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектроскопическая идентификация органических соединений. — М.: Мир, 1977, 590 с.

Бахшиев Н. Г. Введение в молекулярную спектроскопию. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1974, 182 с.

Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами (Методы органической химии). Т. IX/Под ред. А. Вайсбергера. — М.: Химия, 1967, 531 с.

Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. — М.: Мир, 1967, 279 с.

Дайер Дж. Р. Приложения абсорбционной спектроскопии органических соединений. — М.: Химия, 1970, 163 с.

Инфракрасная спектроскопия и КР

Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. — М.: Мир, 1982, 328 с.

Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: ИЛ, 1963, 590 с.

Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. — М.: Мир, 1971, 318 с.

Брандмюллер И., Мозер Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. — М.: Мир, 1964, 628 с.

Гилсон Т., Хендра П. Лазерная спектроскопия КР в химии. — М.: Мир, 1973, 306 с.

Электронная спектроскопия

Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. — Л.: Химия, 1973, 248 с.

Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. — М.: Мир, 1974, 295 с.

Спектроскопия ЯМР

Ионин Б. И., Ершов Б. А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. — Л.: Химия, 1967, 362 с.

Кольцов А. И., Ершов Б. А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1968, 128 с.

Резвухин А. И. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. Новосибирск, 1979, 90 с.

Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. — М.: Мир, 1974, 176 с.

Робертс Дж. Введение в анализ спектров ЯМР высокого разрешения (спин-спиновое взаимодействие). — М.: ИЛ, 1963, 126 с.

Байбл Р. Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса (эмпирический подход). — М.: Атомиздат, 1969, 224 с.

Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектры ЯМР высокого разрешения, т. 1. — М.: Мир, 1968, 587 с.

Левин Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13 для химиков-органиков. — М.: Мир, 1975, 296 с.

Масс-спектрометрия

Терентьев П. Б. Масс-спектрометрия в органической химии. — М.: Высшая школа, 1979, 224 с.

Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. — М.: Мир, 1975, 236 с.

Дерендяев Б. Г., Тормышев В. М. Метод масс-спектрометрии в структурных исследованиях. Новосибирск, 1977, 66 с.

Рефрактометрия

Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. 2-е изд. — Л.: Химия, 1974, 400 с.

Определение моментов диполя

Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. — Л.: Химия, 1968, 246 с.

Атласы, картотеки и указатели молекулярных спектров

Справочная литература по молекулярной спектроскопии (библиографическое описание)/Под ред. В. А. Коптюга, Новосибирск, 1975, 338 с.

Глава первая

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ

Из различных видов оптической спектроскопии инфракрасная спектроскопия используется в настоящее время химиками-органиками наиболее часто благодаря ее универсальности, возможности прямого и независимого определения ряда важных функциональных групп и структурных фрагментов в небольших количествах исследуемого вещества при любом его агрегатном состоянии и без сколько-нибудь существенного ограничения физико-химических свойств.

Современные автоматические инфракрасные спектрофотометры позволяют быстро (от нескольких минут до получаса) получить готовый для использования в структурном анализе спектр поглощения, причем от оператора требуется минимум специальных знаний и навыков. Появившиеся в последние годы удешевленные модели приборов для химических лабораторий просты в эксплуатации и обслуживаются химиками, а не специалистами-спектроскопистами.

Инфракрасные спектры для структурного анализа обычно снимают в интервале частот между 4000 и 700 см^{-1} (длины волн от $2,5$ до 15 мкм), но длинноволновый конец спектра может быть в случае необходимости продлен до 400 см^{-1} (25 мкм) на приборах, укомплектованных призмами из бромида калия, и даже до 200 см^{-1} (50 мкм) — на спектрофотометрах, имеющих призмы из бромида цезия или дифракционные решетки.

Теория колебаний молекул позволяет, исходя из заданной структуры и сило-

вых постоянных, рассчитать инфракрасный спектр, но обратная задача — расчет структуры по данному колебательному спектру — в общем виде не решается. Для заключений о составе и строении вещества по его инфракрасному спектру приходится использовать эмпирические и полумэмпирические закономерности и в первую очередь характеристичность нормальных колебаний. У ряда соединений со сходными элементами структуры (определенными типами связей, функциональными группами, фрагментами скелета) частоты некоторых нормальных колебаний близки. Соответствующие таким нормальным колебаниям полосы поглощения в спектрах называются *характеристическими полосами*, а частоты их максимумов поглощения — *характеристическими частотами*. Присутствие характеристических полос в инфракрасном спектре обусловлено, таким образом, определенными особенностями структуры молекул поглощающего свет вещества. Структурный анализ по инфракрасным спектрам сводится в настоящее время к отысканию характеристических полос поглощения и их отнесению к соответствующим структурным элементам с учетом численных значений частот максимумов поглощения, контура (формы) и интенсивности полос.

Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы поглощения располагаются в коротковолновой (высокочастотной) области частот основных колебаний молекул от

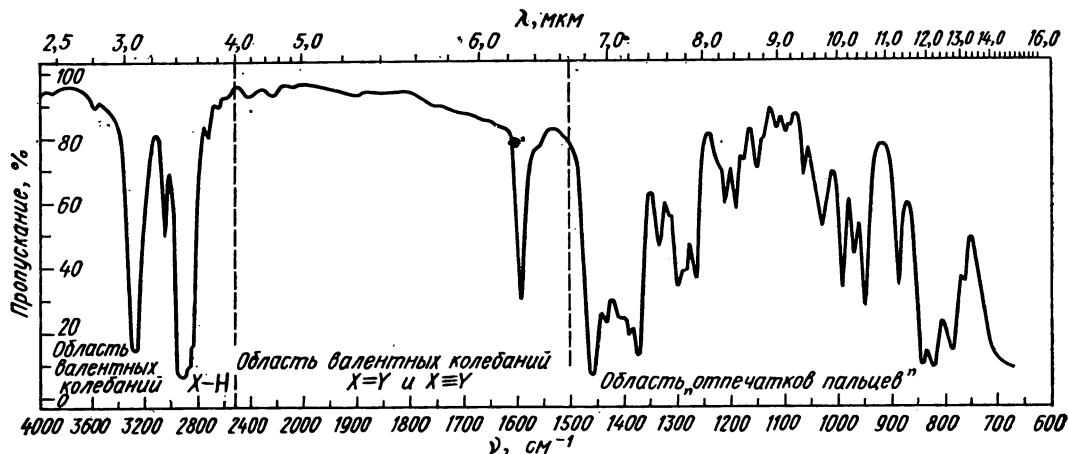


Рис. 1.1. Инфракрасный спектр органического вещества, записанный на современном двухлучевом спектрофотометре

2,5 до 7 мкм (ν от 4000 до 1500 см^{-1}) (рис. 1.1). Эта область имеет первостепенное значение для структурного анализа. Длинноволновая часть инфракрасного спектра с $\lambda > 7$ мкм ($\nu < 1500 \text{ см}^{-1}$) обычно гораздо более сложна и содержит наряду с характеристическими полосами большое число интенсивных полос поглощения, положение и контур которых сугубо индивидуальны для каждой сложной молекулы. Поэтому длинноволновая часть ИК-спектра исключительно важна для идентификации (отождествления) органических препаратов, а участок спектра с $\lambda > 7$ мкм получил в связи с этим название «области отпечатков пальцев» (контур спектра в этой области столь же индивидуален для каждого вещества, как индивидуален кожный узор на кончиках пальцев каждого человека). «Область отпечатков пальцев» используется в структурном анализе для подтверждения отнесения характеристических высокочастотных полос и для обнаружения некоторых группировок большой массы (из тяжелых атомов или большого числа легких атомов). Однако отнесение частот в этой части спектра осложнено возмож-

ностью наложения нехарактеристических полос, менее надежно и требует обязательного привлечения дополнительной информации о природе исследуемого вещества.

Для успешного структурного анализа по ИК-спектрам необходимо получение высококачественной спектрограммы, точно передающей положение и контур полос поглощения и свободной от искажений, вызванных неправильным выбором условий съемки и плохим состоянием аппаратуры.

Выбор оптимальных условий съемки и наиболее распространенные недостатки инфракрасных спектрограмм

Качество спектрограммы, а следовательно, надежность и правильность делаемых на ее основе заключений в значительной мере зависят от выбора оптимальных для решения поставленной задачи программ и условий съемки, что осуществляется оператором. Рекомендации по режимам работы спектрофотометров определяются их конструкцией и приводятся в заводских инструкциях.

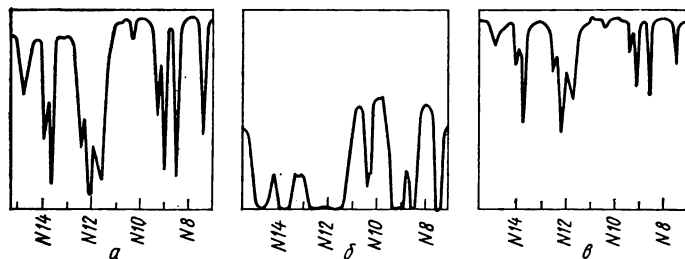


Рис. 1.2. Участок ИК-спектра одного и того же жидкого вещества, снятый при различных толщинах слоев:

а — толщина слоя оптимальная, прокладка 19 мкм; максимумы поглощения в наиболее интенсивных полосах 90%; *б* — толщина слоя слишком велика, прокладка 157 мкм (участки сплошного поглощения с плоскими вершинами не позволяют определить число полос и положение их максимумов); *в* — толщина слоя слишком мала (несколько микрон), без прокладки, слабые полосы при 1020 и 1030 см^{-1} почти сливаются с фоном

Здесь мы ограничимся общими сведениями о выборе важнейших рабочих параметров и указанием признаков, позволяющих опознать и отбраковать недоброкачественные спектрограммы.

Качество спектрограмм определяется следующими основными параметрами:

1) толщиной слоя поглощающего вещества; 2) характером призмы (в случае применения приборов с призмными монохроматорами); 3) шириной выходной щели монохроматора; 4) степенью усиления сигнала детектора; 5) скоростью развертки спектра.

Толщина слоя поглощающего вещества определяет (наряду с коэффициентом поглощения) процент пропускания. При слишком большой толщине слоя пропускание приближается к нулю, соседние полосы сливаются в сплошные более или менее широкие зоны практически полного поглощения и определение максимумов поглощения становится невозможным (рис. 1.2, б). Наличие в спектре широких полос с плоскими вершинами при малых процентах пропускания* свидетельствует о слишком большой толщине слоя вещества. Ее можно уменьшить заменой прокладки в разборных кюветах на более тонкую, разбавлением раствора, а при ра-

боте методом суспензий или прессованных таблеток КВг — уменьшением количества твердого вещества.

Если толщина слоя жидкости слишком мала (малые концентрации анализируемых веществ в растворах, суспензиях или таблетках), на спектрограмме вообще не наблюдается полос, соответствующих поглощению более нескольких десятков процентов (рис. 1.2, в). В таких случаях слабые полосы могут оказаться на уровне шумов (слиться с фоном) и остаться незамеченными.

При получении обзорной спектрограммы для структурного анализа оптимальной следует считать такую толщину слоя (и концентрацию), при которой поглощение самых интенсивных полос в максимумах составляет 80—95%. Обычно это полосы валентных колебаний C—H в области 2800—3000 см^{-1} , карбонильной группы (1700—1750 см^{-1}) и некоторые другие характеристические полосы, зарегистрированные в справочных таблицах как очень сильные (о. с.). Для большинства органических жидкостей оптимальная толщина слоя составляет 20—30 мкм; с таких кювет и следует начинать съемку. При получении спектров растворов (суспензий, прессованных таблеток) толщина слоя должна быть увеличена соответственно (обратно пропорционально) концентрации (выраженной в объемных долях). В некоторых случаях (при поиске полос со слабым поглоще-

* Из-за наличия паразитного света или плохой юстировки шкалы поглощение в таких максимумах может быть несколько менее 100%.

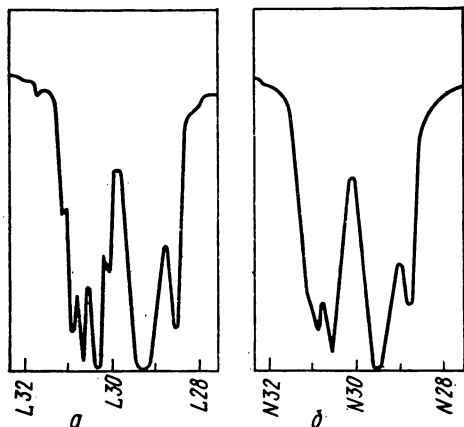


Рис. 1.3. Участок ИК-спектра в области 2800—3200 см⁻¹, записанный в одинаковом режиме на приборе UR-10:

a — призма из LiF; *б* — призма из NaCl, контуры нескольких близколежащих полос сливаются вследствие недостаточной дисперсии NaCl в этой области

нием) приходится повторять съемку отдельных участков спектра при большей толщине слоя.

Выбор призмы определяется областью ее наиболее выгодного применения, ограниченной с длинноволновой стороны собственной полосой поглощения материала призмы, а с коротковолновой стороны — низкой его дисперсией. При низкой дисперсии призмы разрешающая способность прибора падает, близко расположенные полосы поглощения сливаются, спектры сильно искажаются и становятся непригодными для расшифровки (рис. 1.3). При съемке спектров на приборах со сменными призмами монохроматоров для выбора призм следует руководствоваться табл. 1.1. В некоторых удешевленных моделях приборов вместо набора призм из различных материалов применяется повторное разложение спектров на нескольких одинаковых несменяемых призмах, чем компенсируется недостаточная дисперсия каждой из призм в коротковолновой части спектра. На спектрограммах автоматических спек-

Таблица 1.1. Длинноволновые границы прозрачности и области наиболее выгодного применения солевых призм для инфракрасных монохроматоров

| Материал призмы | Длинноволновая граница прозрачности | | Область применения | |
|------------------|-------------------------------------|------------------|--------------------|------------------|
| | мкм | см ⁻¹ | мкм | см ⁻¹ |
| LiF | 7 | 1400 | 2,5—6 | 4000—1700 |
| CaF ₂ | 9 | 1100 | 3—7 | 3300—1400 |
| NaCl | 16 | 630 | 5—15 | 2000—700 |
| KCl | 21 | 480 | 10—20 | 1000—500 |
| KBr | 28 | 360 | 15—25 | 700—400 |

рометров UR-10 и UR-20 призма обозначается латинской буквой перед числом сотен см⁻¹ на шкале частот (см., например, рис. 1.3: *L* — LiF, *N* — NaCl, *K* — KBr).

Ширина раскрытия щели монохроматора для обеспечения высокой степени монохроматичности и разрешающей способности должна быть минимальной. Однако при слишком узких щелях сигнал детектора становится столь слабым, что даже предельно возможное его усиление не обеспечивает нормальной работы фотометрической системы.

По мере продвижения в длинноволновую часть ИК-спектра резко падает интенсивность радиации источников света современных спектрофотометров, так что возникает необходимость постепенного раскрытия щелей по определенной программе, выбираемой оператором. Чрезмерное раскрытие щелей может привести к снижению разрешающей способности, проявляющемуся в слиянии контуров близких полос поглощения, и к искажению спектрограммы, напоминающему эффект недостаточной дисперсии монохроматора (ср. рис. 1.3, б). Выбор оптимальной щелевой программы следует согласовать со степенью усиления сигнала детектора.

Недостаточное усиление

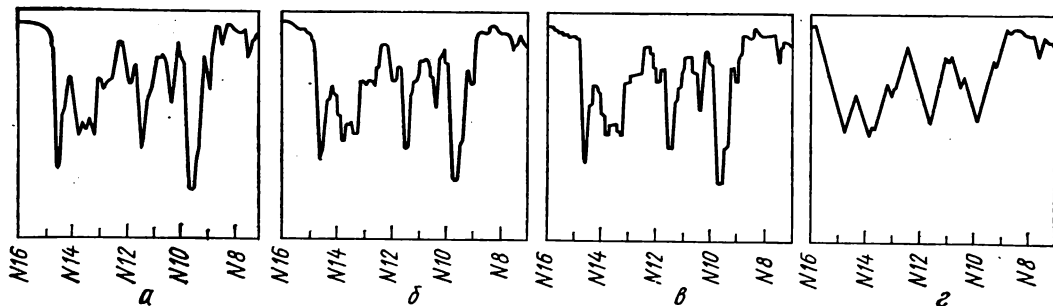


Рис. 1.4. Влияние условий съемки на контур ИК-спектра:

а — оптимальные условия; б — щель слишком узка: максимумы полос поглощения уплощены, плечи горизонтальны, поглощение в максимумах уменьшено, а в минимумах — увеличено; в — недостаточное усиление: характерный ступенчатый контур спектрограммы; г — скорость развертки слишком велика (замедлитель отключен): форма спектральных полос совершенно искажена (треугольная), поглощение в максимумах кажется значительно меньшим, часть максимумов не выписывается

сигнала детектора радиации приводит к задержкам электродвигателя обработки и пера самописца, что вызывает появление «ступенек» на спектрограмме (рис. 1.4, в). Эти ступеньки могут быть ошибочно приняты за неразрешенные максимумы поглощения.

Допустимая скорость развертки спектра определяется сложностью его контура, инерционностью регистрирующего устройства и детектора радиации. Наиболее точное воспроизведение спектра достигается при минимальных скоростях развертки, но стремление сократить время получения одного спектра и отнять максимальное число спектров побуждает операторов работать на возможно больших скоростях развертки. Превышение допустимых скоростей проявляется в искажении формы спектральных полос, приобретающих характерные очертания треугольников (рис. 1.4, г). При этом поглощение в максимумах оказывается значительно меньше истинного, а часть максимумов вообще не успевает регистрироваться. Такие искаженные спектрограммы непригодны для использования. Современные спектрофотометры имеют устройства для автоматического снижения скорости развертки до пределов, допустимых при

прохождении сложных участков спектра. Необходимо следить, чтобы при работе на высоких скоростях автоматические замедлители сканирования были включены.

Указанные выше недостатки инфракрасных спектрограмм легко выявляются по внешнему виду и устраняются повторной съемкой в измененных условиях.

Важнейшие характеристичные полосы поглощения в области основных частот колебаний органических молекул

Физической причиной характеристичности полос в ИК-спектрах является слабое механическое (колебательное) взаимодействие данной группировки атомов с основным скелетом органической молекулы, образованным цепочками углеродных атомов, связанных простыми ковалентными связями. Это взаимодействие реализуется для группировок, собственные частоты колебаний которых существенно отличаются от частот колебаний парафиновых цепей. Причинами отличия могут быть либо резко выраженные различия приведенных масс, либо различия силовых постоянных. Первый из этих факторов является ре-

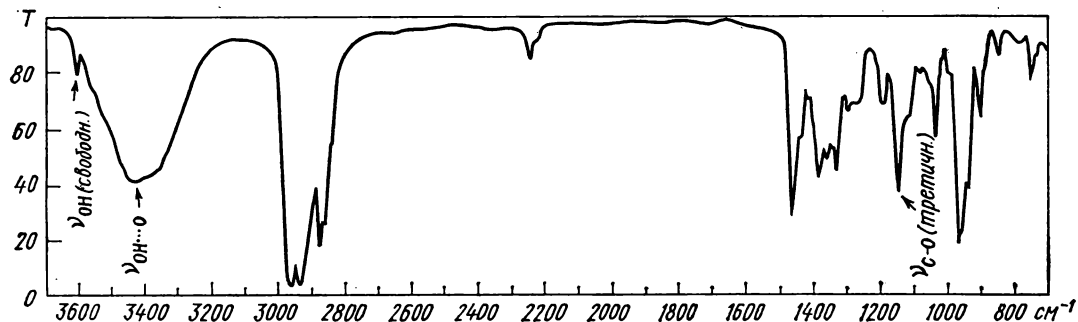


Рис. 1.5. Характерные полосы валентных колебаний водорода свободных и ассоциированных гидроксильных групп

шающим для *водородсодержащих группировок*, приведенная масса которых всегда меньше единицы и сильно отличается от приведенных масс фрагментов углеродного скелета (6 а. е. м. и более). Из-за крайне низких значений приведенных масс частоты валентных колебаний водородсодержащих групп оказываются максимальными, соответствующие им полосы поглощения располагаются в коротковолновом конце области основных частот колебаний молекул (длины волн от 2,5 до 5 мкм, частоты 4000—2000 см⁻¹). Эти полосы всегда характеристичны, легко опознаются и весьма важны для структурного анализа.

Наибольшие частоты характерны для полос валентных колебаний свободных (не участвующих в образовании водородных связей) гидроксильных групп, находящихся на краю рассматриваемой области спектра при $\nu = 3590 - 3650$ см⁻¹. Образование ассоциатов за счет водородной связи $O-H \cdots O$ отчетливо прослеживается в ИК-спектре благодаря снижению частот валентного колебания $O-H$ и появлению второй характерной очень широкой полосы, соответствующей сосуществующим в равновесии многочисленным различным по составу и структуре ассоциатам (рис. 1.5). Положение полос ассоции-

рованных гидроксильных групп зависит от прочности водородных связей, и у особо прочных ассоциатов (хелатных структур и карбоновых кислот) частота ν_{OH} может снизиться до 2500 см⁻¹.

Валентные колебания водорода аминогрупп имеют несколько более низкие значения характеристических частот (3300—3500 см⁻¹), причем сдвиг в низкочастотную область за счет образования (более слабых) водородных связей меньше — до 3100 см⁻¹. Первичные аминогруппы NH_2 в отличие от вторичных NH дают два максимума поглощения, соответствующих симметричным и антисимметричным валентным колебаниям (рис. 1.6.).

Наблюдаемые в спектрах подавляющего большинства органических веществ интенсивные полосы поглощения в области 2800—3000 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям водорода групп CH_3 , CH_2 и CH парафиновых цепей (см., например, рис. 1.1 и другие спектры). Водородные атомы, связанные с атомом углерода в состоянии sp^2 -гибридизации, имеют более высокие частоты валентных колебаний — 3000—3100 см⁻¹ (рис. 1.7). Здесь можно различить полосы группировок $=CH_2$ (3075—3095 см⁻¹) и $=CH-$ (3010—3040 см⁻¹). Соединения, содержащие винильную группу $-CH=CH_2$,

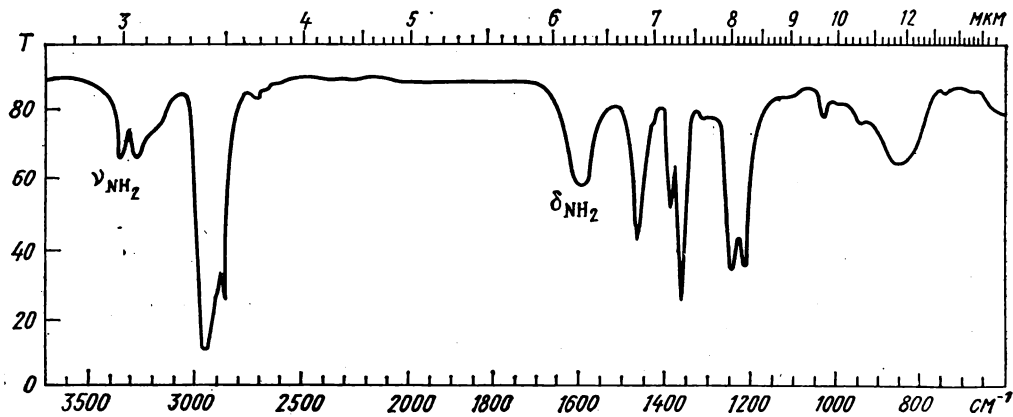


Рис. 1.6. Полосы валентных и деформационных колебаний водорода аминогрупп

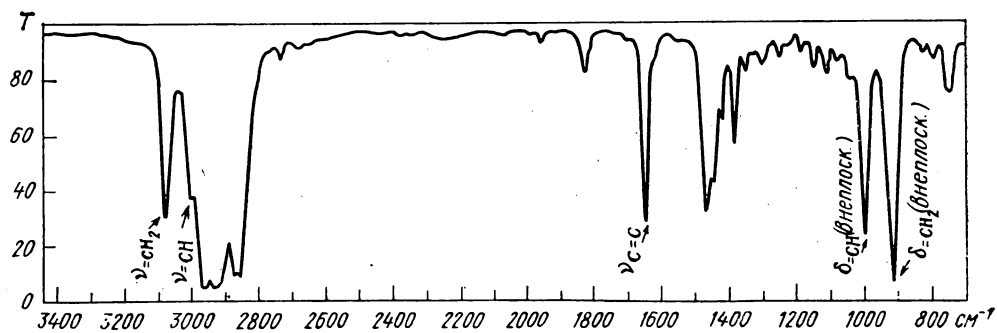


Рис. 1.7. Проявление двойных углерод-углеродных связей в ИК-спектре

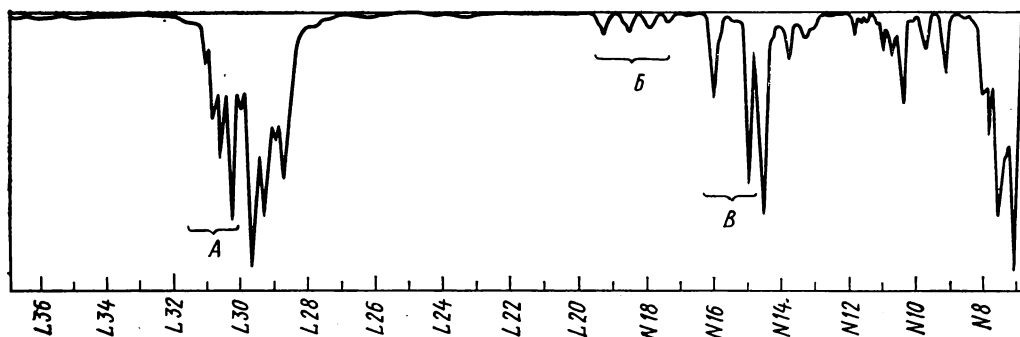


Рис. 1.8. Признаки бензольных колец в ИК-спектре:

А — валентные колебания водорода у ароматического кольца; Б — составные частоты, характеризующие тип замещения; В — валентные колебания бензольного кольца

имеют в спектре обе эти полосы. На этом же участке находятся полосы валентных колебаний водородных атомов ароматических колец (рис. 1.8). Частоты валентных колебаний «ацетиленовых» атомов водорода $\equiv\text{C}-\text{H}$ значительно больше ($\sim 3300\text{ см}^{-1}$).

Частоты деформационных колебаний гораздо меньше, чем частоты валентных колебаний тех же групп, так что почти все полосы деформационных колебаний располагаются в области «отпечатков пальцев». Исключение составляют полосы первичных аминогрупп ($1590-1650\text{ см}^{-1}$) и групп NH во вторичных амидах ($1510-1570\text{ см}^{-1}$). Из деформационных колебаний других водородсодержащих группировок наибольшее значение для структурного анализа имеют антисимметричное и симметричное деформационные колебания метильных групп ($1430-1470$ и $1370-1380\text{ см}^{-1}$), ножничное колебание метиленовой группы ($1445-1485\text{ см}^{-1}$) и особенно — плоскостные и внеплоскостные деформационные колебания водорода у двойных связей и ароматических колец (см. П1*, а также рис. 1.7 и 1.8).

Другая разновидность характеристических частот, весьма важных для определения строения органических молекул, — частоты валентных колебаний двойных и тройных связей. В группировках $\text{X}=\text{Y}$ и $\text{X}\equiv\text{Y}$, где X и Y — атомы C , O и N , приведенные массы близки, но силовые постоянные существенно различаются в зависимости от числа связевых электронов («кратности» связей) и обнаруживают ясно выраженную зависимость от эффектов сопряжения, приводящих к уменьшению численных значений характеристических частот сопряженных кратных связей по сравнению с изолированными. Интенсивность соответствующих полос

в ИК-спектрах зависит от полярности связей**. Для полярных группировок атомов разн ой электроотрицательности ($\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{O}$, $\text{S}=\text{O}$ и т. п.) характерна очень высокая интенсивность полос валентных колебаний, которые по этому признаку легко обнаруживаются в спектрах. Но двойные и тройные связи между одинаковыми атомами ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{N}=\text{N}$) имеют обычно средние или слабые полосы валентных колебаний, а в симметричных структурах такие колебания вообще не активны в ИК-спектрах.

Почти все характеристические полосы поглощения двойных связей размещаются в очень важном для структурного анализа центральном участке ИК-спектра (от 1500 до 2000 см^{-1}). В интервале частот $1640-1670\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы валентных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$, но невысокая интенсивность (или даже отсутствие) этих полос у некоторых непредельных соединений вынуждает использовать косвенные критерии наличия двойных углеродных связей — полосы валентных и деформационных колебаний групп $\text{C}-\text{H}$ и $=\text{CH}_2$ (см. рис. 1.7). Сопряжение связей $\text{C}=\text{C}$ приводит к снижению частот на $30-40\text{ см}^{-1}$ и резкому повышению интенсивности поглощения. Пониженные частоты имеют и валентные колебания «полуторных» связей ароматических колец, которые приводят к появлению трех (иногда двух) полос переменной интенсивности в длинноволновом конце рассматриваемого участка спектра — при 1500 , 1580 и 1600 см^{-1} (рис. 1.8). Коротковолновый конец этого участка, ($1650-2000\text{ см}^{-1}$) часто используется для определения числа и положения заместителей в бензольных кольцах. Здесь находятся слабые полосы оберт-

** Точнее, значения производной от момента электрического диполя по колебательной координате. Эта производная для валентных колебаний двухатомных групп определяется в основном полярностью связей.

* Справочные таблицы помещены в приложении (П) (с. 307—335).

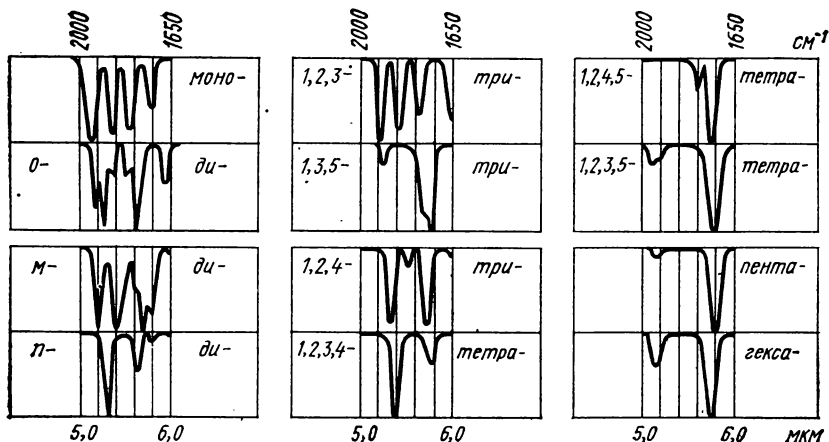


Рис. 1.9. Контуры ИК-спектров производных бензола (с разным числом и расположением заместителей) в области 1650—2000 см^{-1}

нов (или составных частот), контур которых существенно различен для каждого из типов замещения. При съемке этого участка на повышенных толщинах слоев можно установить число и характер расположения заместителей простым визуальным сопоставлением контура спектрограммы с типичными спектрами, воспроизведенными на рис. 1.9.

На центральном участке спектра алленовые соединения дают полосу антисимметричных валентных колебаний трехатомного фрагмента $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ (1950 см^{-1}), частота симметричного колебания которого гораздо меньше (1060 см^{-1}) и проявляется в области «отпечатков пальцев».

Кроме полос валентных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$ на центральном участке ИК-спектра встречаются очень сильные полосы карбонильных групп многочисленных классов органических соединений (альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, их ангидридов и производных). Типичные для валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ частоты $1700\text{—}1750 \text{ см}^{-1}$ у амидов, α , β -непредельных и ароматических карбонильных соединений снижаются до $1630\text{—}1660 \text{ см}^{-1}$, а у α -галогензамещенных сложных эфиров, лактонов, ви-

ниловых эфиров и ангидридов — наоборот, увеличиваются до $1780\text{—}1820$ и даже до 1870 см^{-1} .

Азотистые аналоги карбонильной группы — группы $\text{C}=\text{N}$ и $\text{N}=\text{O}$ азометинов и нитрозосоединений — характеризуются более низкими частотами валентных колебаний ($1630\text{—}1690$ и $1500\text{—}1680 \text{ см}^{-1}$ соответственно). Частота валентных колебаний группы $\text{N}=\text{O}$ нитрозаминов вследствие p - π -сопряжения с неподеленной парой соседнего атома азота еще меньше ($1430\text{—}1500 \text{ см}^{-1}$), и ее полоса смещается уже в область «отпечатков пальцев». В этой же длинноволновой части спектра оказываются интенсивные полосы валентных колебаний трехатомных функциональных групп HO_2 нитросоединений и сульфонов, содержащих связи пониженной («полуторной») кратности.

Тройные связи $\text{C}\equiv\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ ацетиленовых соединений и нитрилов имеют максимальные значения силовых постоянных. Их характеристические частоты — от 2100 до 2260 см^{-1} , причем более низкие величины — $2100\text{—}2140 \text{ см}^{-1}$ — типичны для концевой ацетиленовой связи (рис. 1.10).

Приведенные выше элементарные

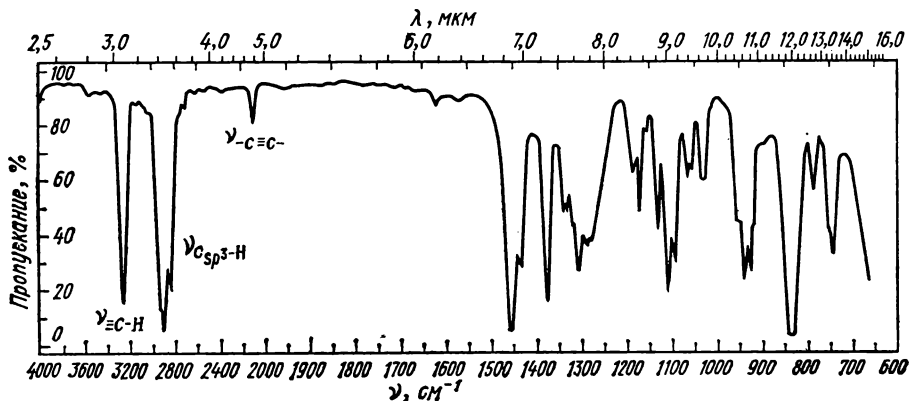


Рис. 1.10. Признаки ацетиленовых связей в ИК-спектре

сведения о характеристических частотах составляют минимум, необходимый для начала упражнений в определении строения с помощью ИК-спектров. Более детальная сводка характеристических частот дается в справочной таблице П. При исследовательской работе следует пользоваться специальными монографиями Беллами, указанными в списке рекомендуемой литературы.

Проведение структурного анализа по инфракрасным спектрам

В тех случаях, когда нет определенных сведений о присутствии в исследуемом веществе каких-либо функциональных групп и брутто-формула неизвестна, интерпретацию ИК-спектра целесообразно начинать с его коротковолновой части ($\lambda < 7$ мкм), где располагается большинство важных характеристических полос поглощения, а нехарактеристические колебания скелета проявляются лишь в виде слабых обертонов и составных частот. В качестве весьма полезного репера (опорного знака) для первоначальной ориентировки следует использовать имеющуюся в спектрах подавляющего большинства органических веществ на участке от 2800 до 3000 см^{-1} группу интенсивных полос

валентных колебаний С—Н алкильных радикалов (см. рис. 1.1 и спектры, иллюстрирующие примеры и задачи). Сопоставление частот этих полос позволяет установить наличие CH_3 - и CH_2 -групп, но более детальной информации об их числе и расположении визуальное изучение этого участка спектра не дает. Отсутствие полос на указанном участке — сравнительно редкий случай, свидетельствующий об отсутствии в молекуле водорода, связанного с углеродом в состоянии sp^3 -гибридизации (некоторые ароматические, полииновые, полиеновые соединения и полигалогенпроизводные).

Далее следует рассмотреть участок 3000—3100 см^{-1} , непосредственно примыкающий к реперной группе полос слева. Здесь могут быть полосы валентных колебаний водорода, связанного с углеродными атомами в состоянии sp^2 -гибридизации, т. е. находящегося в фрагментах $=\text{CH}_2$ и $=\text{CH}-$, у ароматических и гетероароматических колец*, а также у циклопропановых колец. Если подобные структурные фрагменты составляют небольшую часть скелета, по-

* У гетероароматических соединений частоты этих колебаний иногда превышают 3100 см^{-1} .

лосы в диапазоне частот 3000—3100 см⁻¹ слабы или образуют лишь плечо на коротковолновой стороне соседней интенсивной полосы валентных колебаний C_{sp}—H. Соотношение интенсивности полос в соседних участках 3000—3100 см⁻¹, с одной стороны, и 3000—2800 см⁻¹ — с другой, может служить приближенным критерием отношения числа «олефиновых» и «ароматических» водородных атомов к числу «парафиновых» атомов водорода.

В крайнем высокочастотном участке области основных колебаний молекул (ν 3100—3700 см⁻¹) могут находиться полосы валентных колебаний ацетиленового водорода C_{sp}—H (3300 см⁻¹), гидроксила, первичных и вторичных аминогрупп. Полосы эти обычно интенсивны, причем контуры и положение полос группировок OH и NH зависят от участия их в образовании водородных связей. Возникновение прочных водородных связей приводит к сильному смещению максимумов поглощения в сторону меньших частот (вправо) и очень значительному увеличению ширины полос, образующих иногда широкие зоны поглощения сложного контура с несколькими плечами и плоскими максимумами. Эти широкие полосы в спектрах хелатных соединений и карбоновых кислот могут накладываться на группу полос алкильных радикалов и даже оказаться правее нее. Тем не менее благодаря характерному размытому контуру полос O—H...O наложение полос не препятствует расшифровке спектра. Слабые широкие полосы поглощения, наблюдаемые иногда в коротковолновой части ИК-спектра веществ, не содержащих гидроксильных групп, объясняются примесью влаги.

Далее следует обратиться к более длинноволновой части спектра валентных колебаний водородсодержащих групп, непосредственно примыкающей к участку полос алкильных радикалов справа (2800—2500 см⁻¹). Здесь могут

встретиться полосы валентных колебаний метоксила OCH₃, метил- и диметиламиногрупп, альдегидного водо-

рода $\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ (~ 2700 см⁻¹) и мер-

каптанов (ν_{SH} ~ 2500 см⁻¹). Последние полосы обычно слабые, но заселенность диапазона 2800—2300 см⁻¹ невелика, и они легко обнаруживаются. Надо также помнить, что в этот участок могут сместиться полосы сильно ассоциированных гидроксильных групп, опознаваемые по характерному контуру.

Следующий участок (2500—2000 см⁻¹) имеет большое значение для решения вопроса о присутствии в исследуемом веществе т р о й н ы х связей C≡C и C≡N. Полосы валентных колебаний этих групп имеют переменную интенсивность, а в симметричных ацетиленовых и нитрилах окси- и алкоксикислот очень слабы. Наличие здесь двух максимумов обязательно свидетельствует о присутствии двух типов связей, так как довольно часто наблюдается расщепление полос. Кроме ацетиленовых и нитрилов в этой области имеют сильное поглощение цианиды, цианаты, тиоцианаты, а также кремнийорганические соединения (валентные колебания Si—H).

Большинство весьма важных функциональных групп и структурных фрагментов, обнаруживаемых инфракрасной спектроскопией, имеют полосы поглощения в области валентных колебаний двойных связей 1500—2000 см⁻¹. Кроме олефиновых, циклоолефиновых и ароматических соединений здесь поглощают карбонильные соединения и их азотистые аналоги (амины, гидразоны, оксимы), карбоновые кислоты и все их производные (эфиры, амиды, гидразиды, ангидриды, галогенангидриды, циклические производные — лактоны, лактамы и др.), гетероциклы, включающие связи C=C, C=N или N=N. Здесь же располагаются сильные полосы анти-

симметричных валентных колебаний нитрогрупп и полосы нитрогрупп С-нитрозосоединений и нитрозаминов.

Характеристические полосы в длинноволновой части спектра (области «отпечатков пальцев» $\lambda > 7$ мкм) при отсутствии дополнительной информации обычно не могут служить убедительным доказательством наличия соответствующих группировок. В этой сложной области спектра, как правило, много полос скелетных колебаний с широкими диапазонами частот, накладывающихся на характеристические полосы галогенов, трехатомных групп CH_2 , NO_2 , SO_2 , деформационных колебаний водорода при двойных связях и кольцах ароматических и гетероароматических соединений. В таких условиях полезным дополнительным критерием при отнесении полос может быть высокая интенсивность некоторых характеристических полос (валентных колебаний NO_2 , SO_2 , $\text{S}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{O}$), но почти всегда необходимы дополнительные сведения о происхождении, составе и структуре исследуемого вещества. Обнаружение полосы в данном диапазоне частот само по себе еще не может служить достаточным основанием для ее однозначного отнесения. Предполагаемое отнесение спектральной полосы должно быть подтверждено наличием в спектре других характеристических полос данного структурного фрагмента. Так, например, наличие максимумов поглощения на участке $1500\text{—}1600\text{ см}^{-1}$ еще не доказывает, что исследуемое вещество относится к ароматическим соединениям. Этот вывод можно сделать только при одновременном присутствии в спектре полос, которые могут быть приписаны валентным и деформационным колебаниям водородных атомов бензольных колец (см. рис. 1.8), а также характерного для каждого типа замещения слабого поглощения на участке $1650\text{—}2000\text{ см}^{-1}$. Совокупность всех этих признаков не только подтверждает

с несомненностью наличие ароматической структуры, но позволяет также сделать заключение о числе и расположении заместителей. Другой пример — появление у некоторых ацетиленовых соединений в диапазоне $1600\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ (характерном для валентных колебаний двойных связей) полос составных частот деформационных колебаний фрагмента $\text{C}=\text{C}\equiv\text{C}$ и скелетных колебаний.

Отсутствие в спектре какой-либо характеристической полосы доказывает отсутствие соответствующей группировки только при условии, что данная полоса всегда имеет высокую интенсивность. Заключение об отсутствии групп, имеющих в ИК-спектре переменное или слабое поглощение ($\text{C}=\text{C}$, $\text{S}=\text{S}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$), надо делать с осторожностью и лишь после второй съемки нужного участка с увеличенной толщиной слоя вещества. Весьма желательной в таких случаях является съемка спектров комбинационного рассеяния, так как неактивные в ИК-спектрах колебания обычно активны в спектрах КР (см. гл. II).

Точные значения надежно отнесенных характеристических частот могут быть использованы для получения более детальной структурной информации с помощью полуэмпирических и эмпирических соотношений, учитывающих влияние водородных связей, эффектов сопряжения и разветвленность скелета (см. указанные в списке рекомендуемой литературы книги Беллами).

Если об исследуемом веществе уже имеются какие-либо сведения, то их следует всесторонне использовать при интерпретации ИК-спектра. Дополнительная информация необходима для отнесения спектральных полос с неоднозначным истолкованием и для подтверждения отнесения полос таких группировок, которые имеют только одну характеристическую частоту. Весьма полезными могут быть сведения о проис-

Таблица 1.2. Температуры кипения некоторых представителей простейших классов органических соединений при атмосферном давлении (°C)

| Число атомов углерода | n-Алканы $\text{H}(\text{CH}_2)_x\text{H}$ | Цикло- алканы $(\text{CH}_2)_x$ | Арены $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CH}_2)_x\text{H}$ $x=0, 1, 2, \dots$ | Алкилхлориды $\text{H}(\text{CH}_2)_x\text{Cl}$ | Спирты $\text{H}(\text{CH}_2)_x\text{OH}$ | Простые эфиры* $\text{H}(\text{CH}_2)_x\text{O}$ $\text{H}(\text{CH}_2)_y$ | Альдегиды $\text{H}(\text{CH}_2)_x\text{CHO}$ | Кетоны** $\text{H}(\text{CH}_2)_x\text{CO}$ $\text{H}(\text{CH}_2)_y$ | Кислоты $\text{H}(\text{CH}_2)_x\text{COOH}$ | Первичные амины $\text{H}(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$ |
|-----------------------|---|---------------------------------------|--|--|--|--|--|---|---|---|
| 3 | —42 | —33 | — | 47 | 97 | 11 | 49 | 56 | 141 | 49 |
| 4 | 0 | 13 | — | 78 | 118 | 35 | 76 | 80 | 164 | 78 |
| 5 | 36 | 49 | — | 108 | 138 | 71 | 103 | 101 | 187 | 104 |
| 6 | 69 | 81 | 80 | 134 | 156 | 91 | 131 | 144 | 205 | 129 |
| 7 | 98 | 118 | 111 | 160 | 176 | 125 | 155 | 151 | 223 | 153 |
| 8 | 126 | 149 | 136 | 185 | 195 | 142 | 168 | 187 | 239 | 179 |
| 9 | 151 | 171 | 159 | 203 | 213 | 158 | 191 | 195 | 254 | 195 |
| 10 | 174 | 201 | 183 | 223 | 228 | 187 | 208 | 227 | 269 | 217 |
| 11 | 196 | 217 | 201 | 241 | (т. пл. 19°) | 213 | 223 | 228 | (т. пл. 28°) | 233 |
| 12 | 216 | (т. пл. 61°) | 219 | 243 | (т. пл. 24°) | 225 | (т. пл. 44°) | 264 | (т. пл. 44°) | 248 |

* При нечетном числе атомов углерода $x=1, y=1, 2, 3, \dots$; при четном $x=y$.

** При нечетном числе атомов углерода $x=y$, при четном $x=1, y=1, 2, 3, \dots$.

хождении вещества, способе его получения, качественном составе и характерных реакциях. Такие данные позволяют исключить из рассмотрения ряд структур, ограничить выбор возможных функциональных групп и, наоборот, могут указывать на вероятное присутствие тех или иных структурных фрагментов.

Для соединений с не очень большим числом атомов углерода в молекуле (до 10—12) полезно знать температуру кипения и другие константы. Ориентируясь на хорошо известные температуры кипения простейших представителей различных классов органических веществ (см., например, табл. 1.2), можно уточнить результаты произведенной по спектру классификации и приблизительно указать положение исследуемых соединений в данных гомологических рядах. При этом надо учитывать, что разветвление скелета и изменения структуры, уменьшающие полярность и ассоциацию молекул (особенно за счет водородных связей), приводят к снижению температуры кипения изомеров. Увеличение же числа функциональных заместителей и замыкание колец влечет повышение температуры кипения.

В качестве ценной дополнительной информации можно использовать величину молекулярной массы. При этом следует различать два случая: 1) когда молекулярная масса известна точно, 2) когда определено (или оценено косвенным методом) лишь приблизительное ее значение.

Точные значения молекулярной массы могут быть получены из масс-спектров и положены в основу определенных альтернативных предположений о брутто-формуле вещества, его качественном и количественном составе. Так, в частности, нечетное значение молекулярной массы может служить доказательством присутствия в молекуле одного (трех, пяти, вообще — нечетного числа) атома азота: азот — единственный элемент-органоген с нечетной валентностью

при четной атомной массе. Напротив, четное значение молекулярной массы указывает на отсутствие азота или на возможность наличия четного числа его атомов. Таким образом, например, органическое вещество с $M^+ = 68$ может иметь лишь три брутто-формулы: C_5H_8 , C_4H_4O или $C_3H_4N_2$, и учет их существенно облегчит истолкование спектральных данных и окончательный выбор структуры*.

Приближенное (с точностью до нескольких единиц) значение молекулярной массы, или даже только указание предела возможных значений, также весьма полезно для оценки числа обнаруженных по спектрам функциональных групп и структурных фрагментов.

Если вещество содержит только элементы-органогены С, Н, О и N, то суммарное число атомов углерода, кислорода и азота в молекуле можно определить из отношения $M/14$, поскольку значения атомных масс С, О и N лежат в узких пределах от 12 до 16. Например, если в спектре не содержащего азот вещества с $M = 70$ обнаружена полоса карбонила, то обсуждаться могут только несколько вариантов состава с суммой числа атомов С и О, равной пяти ($70/14$), а именно: $C_3 + CO$, $C_2 + OCO$, $C + 2CO$.

Еще более ценным источником необходимой дополнительной информации служат данные количественного (элементного) анализа, которые в сочетании с определением молекулярной массы позволяют установить брутто-формулу вещества. Классические (химические) методы установления брутто-формулы теперь все чаще заменяются масс-спектрометрическими, основанными на точном измерении изотопных линий молекулярных ионов или очень точном измерении массовых чисел

на спектрометрах высокого разрешения. Установленная тем или иным способом брутто-формула позволяет непосредственно рассчитать *формальную неопределенность вещества* (ΦH) — число, пар водородных атомов, недостающих до предельного состава:

$$\Phi H = n^{IV} + \frac{n^{III}}{2} - \frac{n^I}{2} + 1,$$

где n^{IV} , n^{III} , n^I — числа атомов четырех-, трех- и одновалентных элементов соответственно.

Формальная неопределенность равна сумме чисел имеющих в молекуле колец (любой величины) и двойных связей (любой природы) с удвоенным числом тройных связей. Углеводород $C_{10}H_{16}$, например, имеет $\Phi H = 10 - 8 + 1 = 3$, т. е. может быть: а) ациклическим триеном; б) ациклическим енином; в) моноциклическим ацетиленом; г) бициклическим углеводородом с одной двойной связью; д) трициклическим углеводородом без кратных связей.

Предварительное выявление подобных альтернатив существенно облегчает и упрощает истолкование спектров, придает большую определенность заключениям и в ряде случаев позволяет однозначно интерпретировать спектральные данные.

Приводимые ниже примеры иллюстрируют типичные варианты использования дополнительной (неспектральной) информации при структурном анализе по ИК-спектрам.

Примеры структурного анализа по ИК-спектрам

Наиболее распространены следующие случаи применения ИК-спектроскопии в структурном анализе:

1) ИК-спектр получен для соединения известного состава (с установленной брутто-формулой);

* Более подробные сведения об интерпретации и получении точных значений молекулярных масс даются в шестой главе.

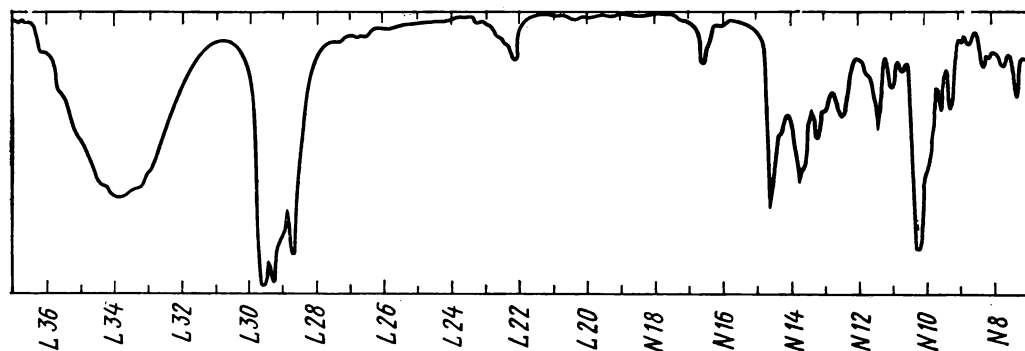


Рис. 1.11. К примеру 1

2) кроме ИК-спектра известна молекулярная масса исследуемого соединения;

3) имеется дополнительная информация только качественного характера (качественные реакции, присутствие или отсутствие некоторых элементов, сведения о происхождении вещества);

4) ИК-спектр используется как источник первичной информации о соединении неизвестной природы; при этом выявляются лишь отдельные особенности структуры, позволяющие наметить рациональный план дальнейшего исследования.

Кроме перечисленных четырех случаев часто встречается задача отождествления веществ по ИК-спектрам, которая завершает доказательство структуры путем встречного синтеза или подтверждения идентичности полученного препарата с уже известным. Однако при решении этой сравнительно простой задачи ИК-спектр используется лишь как «отпечаток пальцев» без расшифровки содержащейся в нем структурной информации, и поэтому примеры такого рода задач здесь рассматриваться не будут.

При разборе типичных примеров следует иметь в виду, что ИК-спектроскопия в настоящее время обычно применяется совместно с другими физически-

ми методами и многие из предлагаемых задач проще и эффективнее решались бы комплексным использованием нескольких видов спектроскопии. Соответствующие примеры рассматриваются в девятой главе.

Пример 1. На рис. 1.11 показан ИК-спектр вещества состава $C_{10}H_{18}O$, полученный на автоматическом спектрофотометре UR-10 в кювете толщиной 0,02 мм. В области валентных колебаний кратных связей имеются слабые полосы при 1660 и 2220 cm^{-1} , соответствующие по частотам двойной и тройной углерод-углеродным связям. Коротковолновая часть спектра ($\nu > 3000 cm^{-1}$) не имеет полос валентных колебаний ацетиленового водорода и водорода при двойных связях, но здесь бросается в глаза широкая и интенсивная полоса при 3380 cm^{-1} , которая на основании своей характерной формы и положения должна быть с несомненностью приписана гидроксильному водороду, участвующему в образовании ассоциатов.

Таким образом, содержащийся в молекуле единственный атом кислорода находится в гидроксильной группе и исследуемое соединение относится к классу спиртов. Его формальная ненасыщенность, равная двум ($10 - 18/2 + 1$), указывает, что соединение может

содержать либо одну тройную связь, либо две двойные связи, либо двойную связь и кольцо. Вариант бициклического спирта, не содержащего кратных связей, должен быть несомненно отвергнут, так как спектр имеет полосы поглощения в области кратных связей. Однако одновременное присутствие тройной и двойной связей исключается брутто-формулой, так что необходимо сделать окончательный выбор и объяснить происхождение второй полосы в области $1600\text{--}2300\text{ см}^{-1}$. Это — сложный случай, так как подтверждения наличия ни тройной, ни двойной связи (полос валентных или деформационных колебаний водорода при кратных связях) в спектре нет. Объяснить появление лишней полосы примесью к основному веществу в данном случае нельзя, так как полосы валентных колебаний тройных и двойных углерод-углеродных связей характеризуются невысокой интенсивностью, и отнесение 15–20%-ного поглощения за счет малых примесей было бы неправдоподобным. Известно, однако, что у многих ацетиленовых соединений в области $1600\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ появляются слабые полосы составных частот скелетных колебаний и очень активных в ИК-спектре деформационных колебаний $\text{C}\text{--}\text{C}\equiv\text{C}$ (основная частота последних лежит за длинноволновым концом воспроизведенного на рис. 1.11 участка спектра). В спектрах же олефиновых соединений никогда не наблюдается поглощения в области $2000\text{--}2300\text{ см}^{-1}$, так что полюсу при 1660 см^{-1} следует приписать составной частоте ацетиленов.

Итак, рассматриваемое соединение, судя по его составу и ИК-спектру, является алифатическим ацетиленовым спиртом с неконцевой тройной связью. Следует особо подчеркнуть, что при отсутствии брутто-формулы такой однозначный и определенный вывод сделать было бы нельзя.

Пример 2. На рис. 1.12 приведен

ИК-спектр соединения с молекулярной массой 106. В самом начале области валентных колебаний двойных связей — около 1500 см^{-1} — имеется очень интенсивная полоса, которая в сочетании с неразрешенными полосами 1580 и 1600 см^{-1} является характерным признаком ароматического кольца. Предположение о наличии ароматического кольца подтверждается сильным поглощением в области $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ — области валентных колебаний водорода при sp^2 -гибридных углеродных атомах. Соединение содержит и алкильные радикалы (боковые цепи у ароматического кольца), о чем свидетельствуют сильное поглощение в интервале $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{H--C}_{sp^3}}$), а также полосы соответствующих деформационных колебаний при 1470 и 1385 см^{-1} . В области $1650\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ имеются важные для определения числа и положения заместителей слабые полосы поглощения. Контур этих полос в спектре, полученном при повышенной толщине слоя вещества, характерен для *орто*-дизамещенных (ср. рис. 1.9). Очень сильная полоса неплоскостных деформационных колебаний ароматического водорода при 750 см^{-1} также характерна для *орто*-дизамещенных производных бензола. В спектре не наблюдается характеристических полос водородсодержащих функциональных групп OH , NH , SH . Возможность присутствия галогенов, тиоэфирных, эфирных и третичноаминных групп исключается сравнительно низким значением молекулярной массы при наличии бензольного кольца и алкильных радикалов. По-видимому, исследуемое соединение — ароматический углеводород, и тогда молекулярная масса 106 должна соответствовать составу C_8H_{10} . Это — формула ксилолов и этилбензола. Поскольку было установлено, что спектр имеет признаки *орто*-замещенных ароматических соединений, единственная

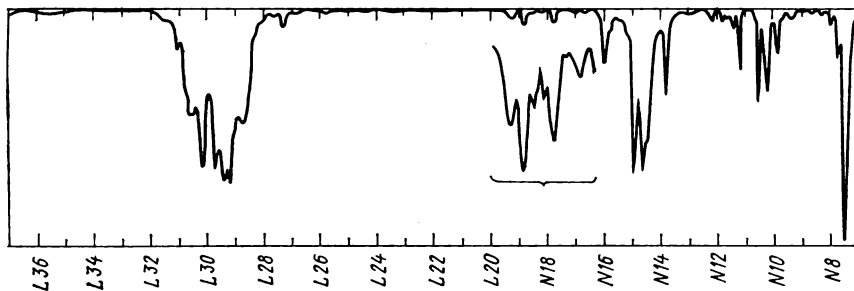


Рис. 1.12. К примеру 2

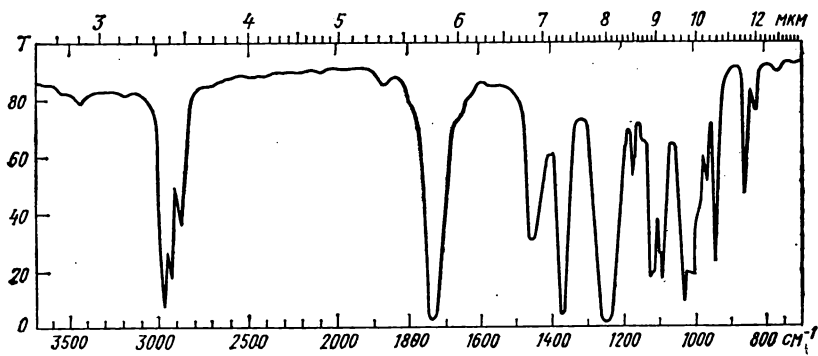


Рис. 1.13. К примеру 3

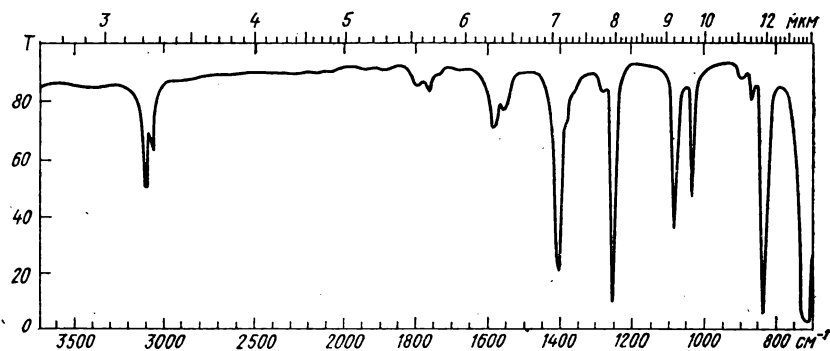


Рис. 1.14. К примеру 4

структура, отвечающая условиям задачи, — структура *o*-ксилола.

Пример 3. Соединение нейтрально-го характера реагирует со щелочами при нагревании с образованием соли и летучего органического вещества. Качественные реакции на азот, серу и галогены отрицательные. В коротковолновой части ($\nu > 2500 \text{ см}^{-1}$) ИК-спектра (рис. 1.13) имеются только полосы валентных колебаний водорода насыщенных радикалов (между 2800 и 3000 см^{-1}). Очень слабая широкая полоса при частоте 3500 см^{-1} — вероятнее всего примесь воды (или спиртов), второй слабый максимум при 3450 см^{-1} — обертоны очень сильной полосы при 1730 см^{-1} . Следовательно, вещество не содержит никаких группировок OH (а также NH и SH, но они исключаются уже данными качественных реакций), не содержит водорода при тройных связях $\text{C}\equiv\text{C}$, двойных связях $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ или ароматических кольцах. Отсутствие этих фрагментов подтверждается также исследованием области частот $1500\text{—}2500 \text{ см}^{-1}$, в которой имеется лишь полоса 1730 см^{-1} . Эта очень сильная полоса точно соответствует частоте валентных колебаний карбонила в нескольких классах органических веществ (см. таблицу характеристических частот в конце книги), но с учетом указанных химических свойств ее следует приписать сложноэфирной группировке (лактоны, имеющие те же частоты валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$, не образуют летучих веществ при реакции со щелочами; ангидриды карбоновых кислот имеют в этой области две полосы и также не образуют летучих веществ при действии щелочей). Не исключена, однако, возможность одновременного присутствия кетонной группы (второго карбонила) и (или) группировки C—O—C простых эфиров. Таким образом, исследуемое вещество скорее всего является сложным эфиром какой-то кислоты предельного или

алициклического ряда. Для уточнения его структуры необходима дополнительная информация.

Пример 4. ИК-спектр неизвестного соединения, показанный на рис. 1.14, надо использовать для получения первичной информации о природе вещества. Важнейшая особенность этого спектра состоит в отсутствии полос валентных колебаний C—H на участке $2800\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$, следовательно, вещество вообще не содержит алкильных или циклоалкильных радикалов. Две довольно интенсивные узкие полосы 3070 и 3110 см^{-1} по своему положению и контуру должны быть приписаны валентным колебаниям водорода при ароматических кольцах или двойных связях. (Повышенное значение частоты 3110 см^{-1} может рассматриваться как указание на гетероароматическую структуру.) Никаких других полос валентных колебаний водорода в спектре нет, так что несомненно отсутствуют также функциональные группы, как OH, COOH, NH, SH, SiH, PH. Отсутствуют также тройные связи, но в области двойных связей имеются две неполностью разрешенные полосы 1550 и 1580 см^{-1} , которые можно приписать ароматическим кольцам или сопряженным полиенам. Невысокая их интенсивность свидетельствует скорее в пользу первых. В пользу ароматических структур может быть истолковано и наличие нескольких слабых полос в области $1650\text{—}2000 \text{ см}^{-1}$. При отсутствии водорода алкильных и циклоалкильных радикалов можно ожидать радикалов, полностью замещенных галогеном. Наличие перфторалкильных групп маловероятно, так как в области $1400\text{—}1100 \text{ см}^{-1}$ имеются только две полосы, однако перхлоралкильные группировки могут присутствовать, поскольку в спектре имеется очень сильная широкая полоса 720 см^{-1} с неоднозначным истолкованием. Относительно бром- и кислородсодержащих группировок рас-

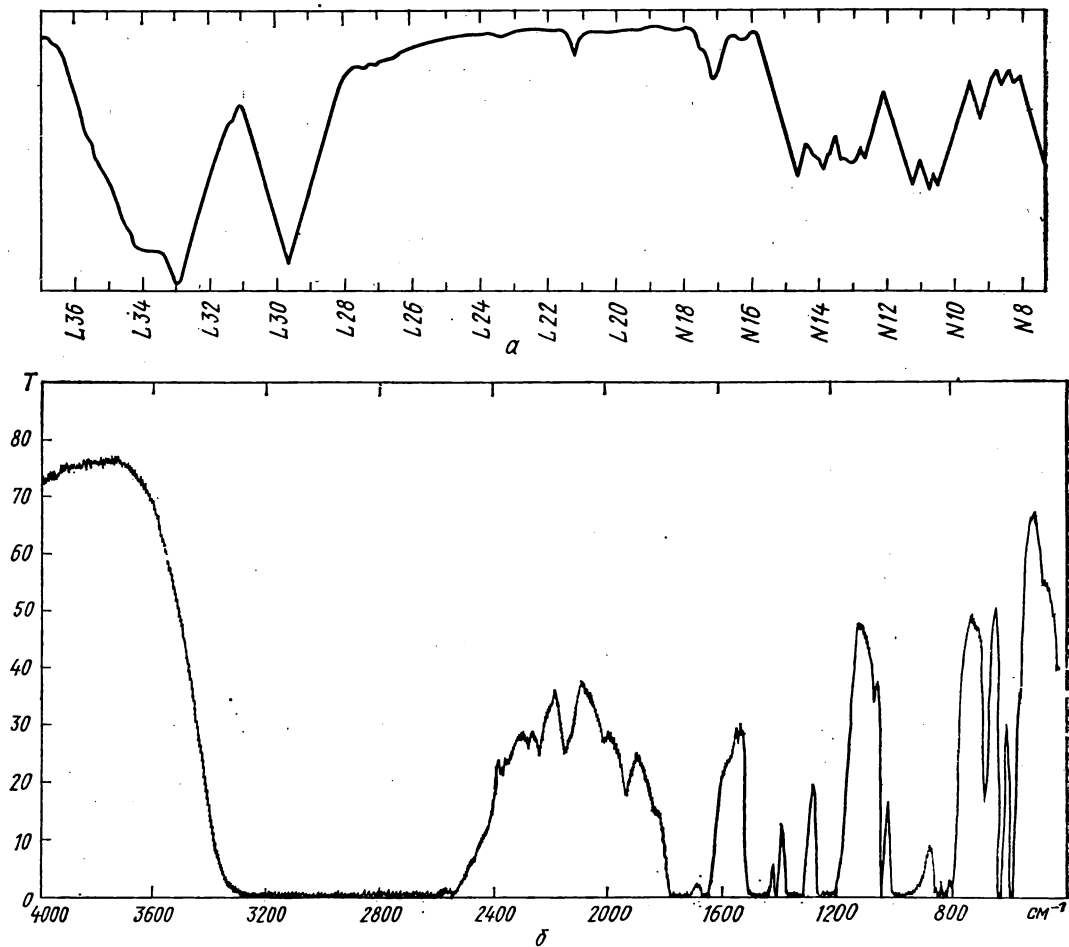


Рис. 1.15. К задаче 1

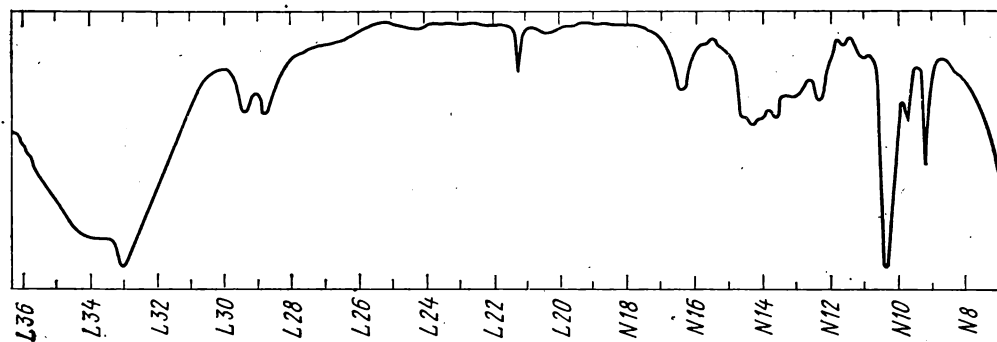


Рис. 1.16. К задаче 2:
спектр снят в тонком слое

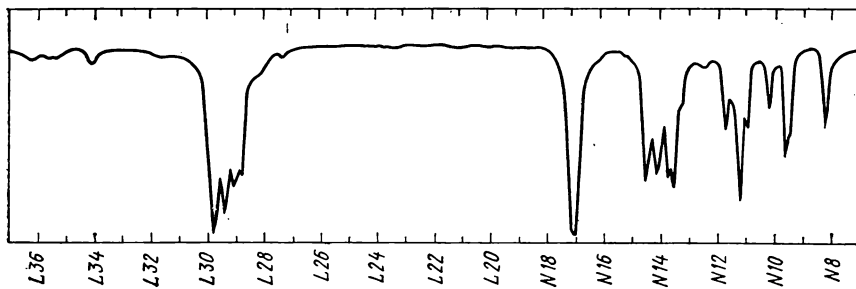


Рис. 1.17. К задаче 3

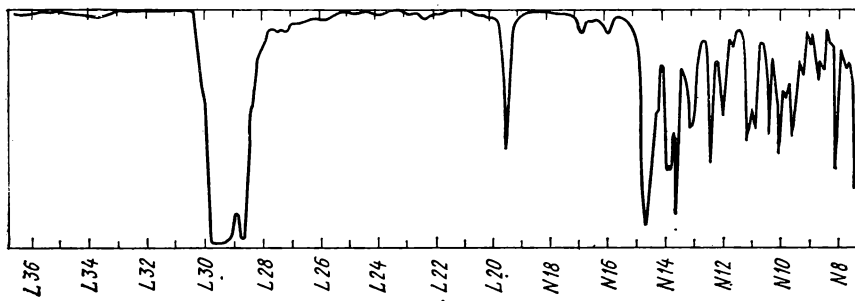


Рис. 1.18. К задаче 4

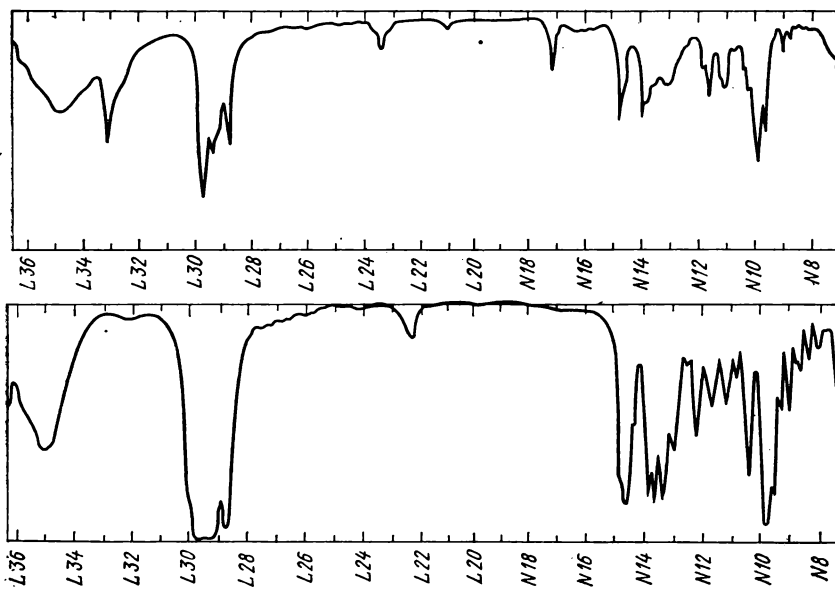


Рис. 1.19. К задаче 5

смаатриваемый спектр не дает никаких сведений и должен быть дополнен съемкой участка с $\nu < 700 \text{ см}^{-1}$. Суммируя полученную информацию, можно утверждать, что речь идет скорее всего об ароматической (гетероароматической) структуре без парафиновых цепей и водородсодержащих функциональных групп. Для окончательных выводов о природе исследуемого вещества необходимы дополнительные сведения — прежде всего данные УФ-спектроскопии и качественного анализа.

Задачи

Фигурирующие ниже ИК-спектры получены для чистых жидкостей на автоматических спектрофотометрах UR-10 в кюветах толщиной 0,02 мм; в иных случаях сделаны особые оговорки.

1. Какие ошибки были допущены при получении спектрограмм, приведенных на рис. 1.15, и можно ли эти спектрограммы использовать для структурного анализа?

2. Сделайте отнесение возможно большего числа полос в спектре пропаргильового спирта (рис. 1.16).

3. Напишите все возможные структурные формулы соединения $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, совместимые с его ИК-спектром (рис. 1.17), и предложите пути окончательного определения структуры.

4. Что можно сказать о строении хлорида $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{Cl}$ на основании его ИК-спектра (рис. 1.18)?

5. На рис. 1.19 показаны спектры двух соединений, состав которых отвечает общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}$. Какое различие в структуре отчетливо проявляется в этих спектрах?

6. По приведенным на рис. 1.20 фрагментам ИК-спектров установите структурные формулы углеводов C_8H_{18} (а, б и в) и укажите число и расположение боковых цепей трех других гомологов бензола (г, д, е).

7. На основании изображенных на рис. 1.21 спектров сделайте выводы о структуре углеводорода C_6H_{10} и производного гидроксисамина $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON}$, содержащего два активных атома водорода.

8. Изучите ИК-спектр соединения $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ (рис. 1.22), полученного из ацетальдегида без использования галогенпроизводных, и напишите его структурную формулу.

9. Установите, каким веществам принадлежат ИК-спектры, изображенные на

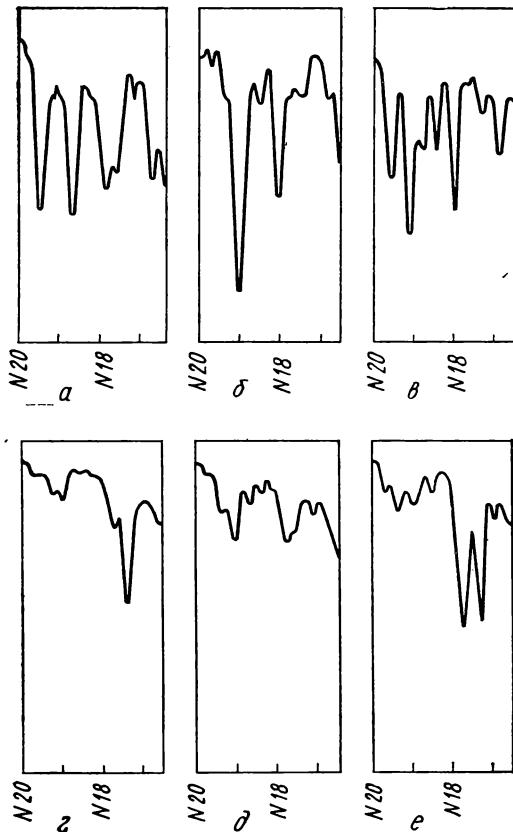


Рис. 1.20. К задаче 6:

толщина слоя 0,16 мм (а—в) и 0,11 мм (г—е)

рис. 1.23, если известно, что молекулярная масса соединения а не превышает 100, а соединение б имеет молекулярную массу около 60.

10. Что можно сказать по ИК-спектру (рис. 1.24) о структуре вещества, содержащего 54,53% углерода и 9,15% водорода?

11. Напишите структурную формулу углеводорода C_4H_{14} , если известно, что он синтезирован, исходя из *n*-бутилацетилена, и имеет ИК-спектр, воспроизведенный на рис. 1.25.

12. Что можно сказать о природе веществ, спектры которых приведены на рис. 1.26? Одинаково ли их строение?

13. Укажите, к каким классам могут принадлежать углеводород а и кислородное соединение б, спектры которых приведены на рис. 1.27.

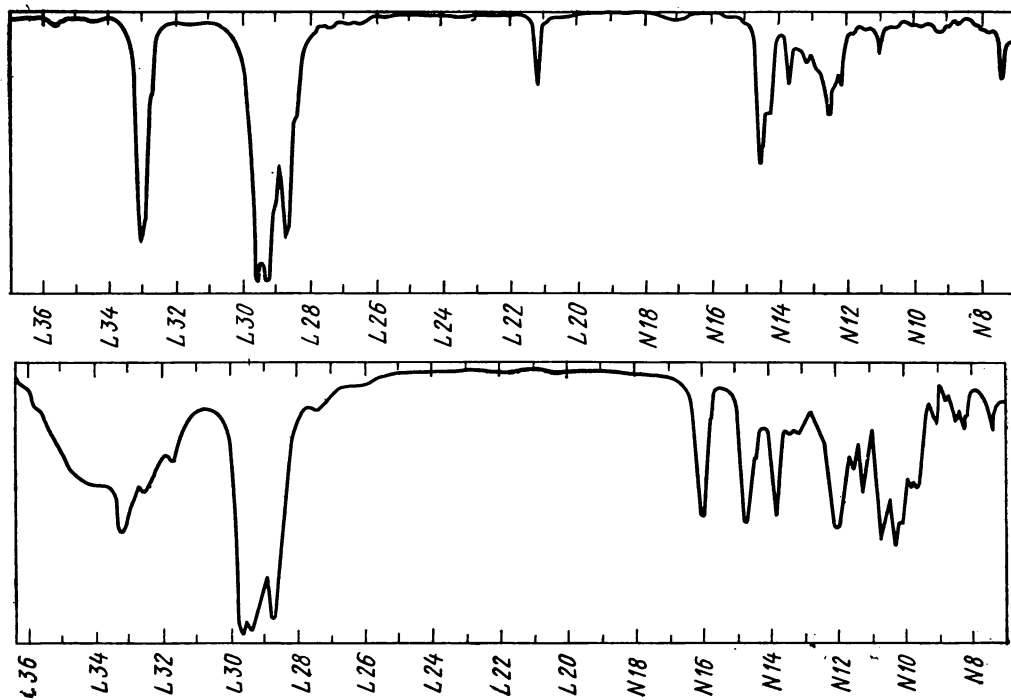


Рис. 1.21. К задаче 7

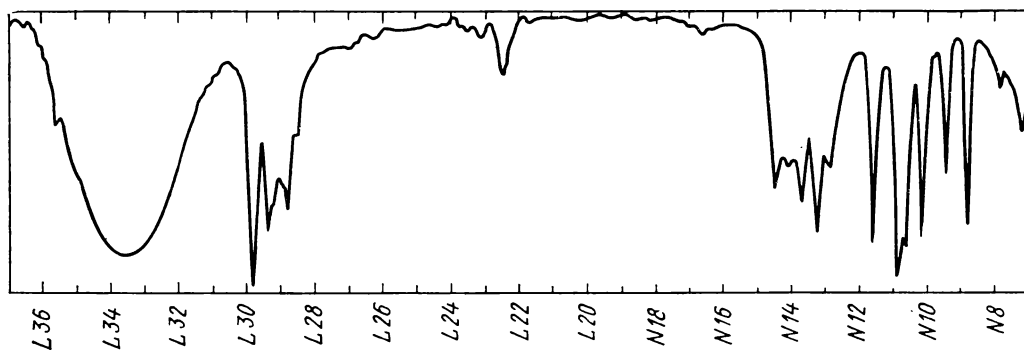


Рис. 1.22. К задаче 8

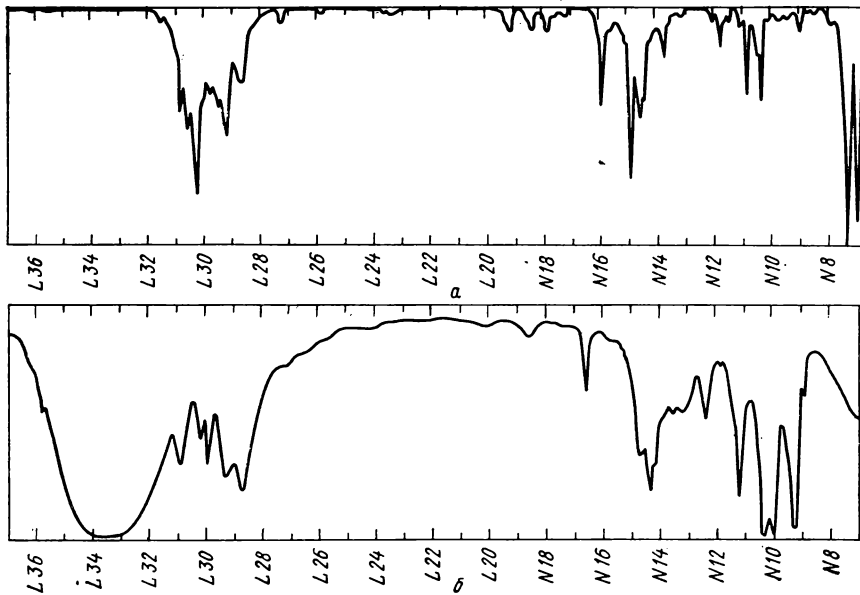


Рис. 1.23. К задаче 9

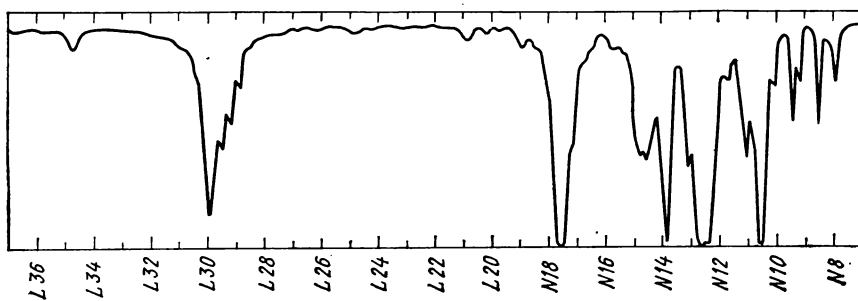


Рис. 1.24. К задаче 10

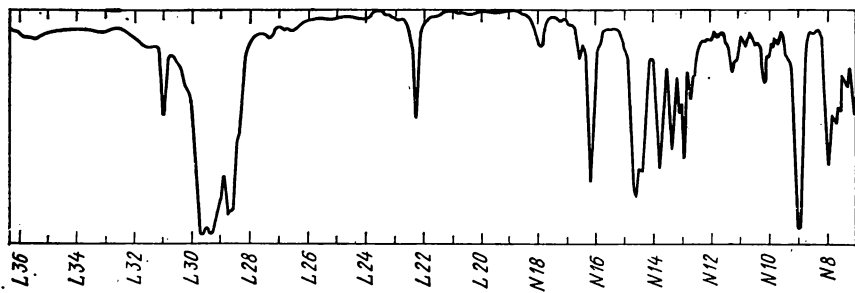


Рис. 1.25. К задаче 11

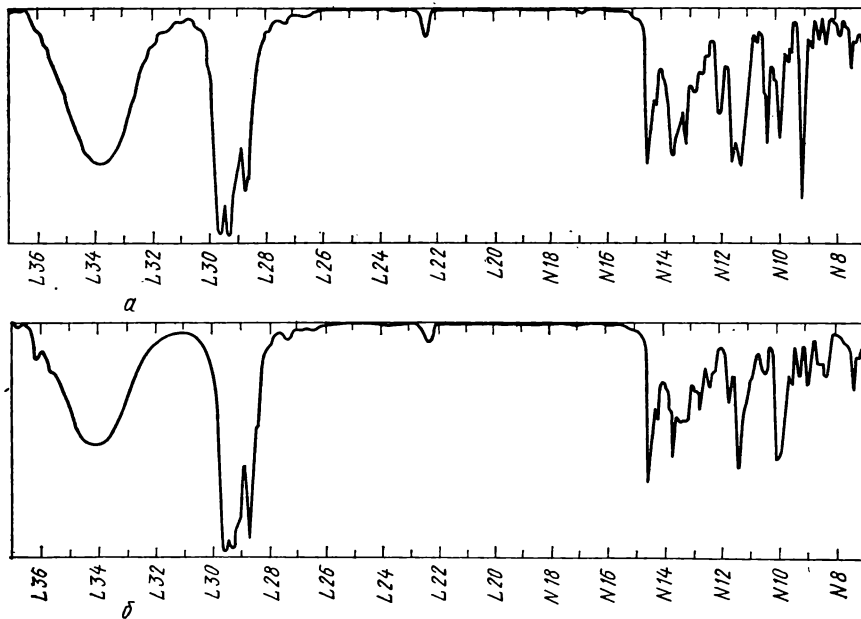


Рис. 1.26. К задаче 12

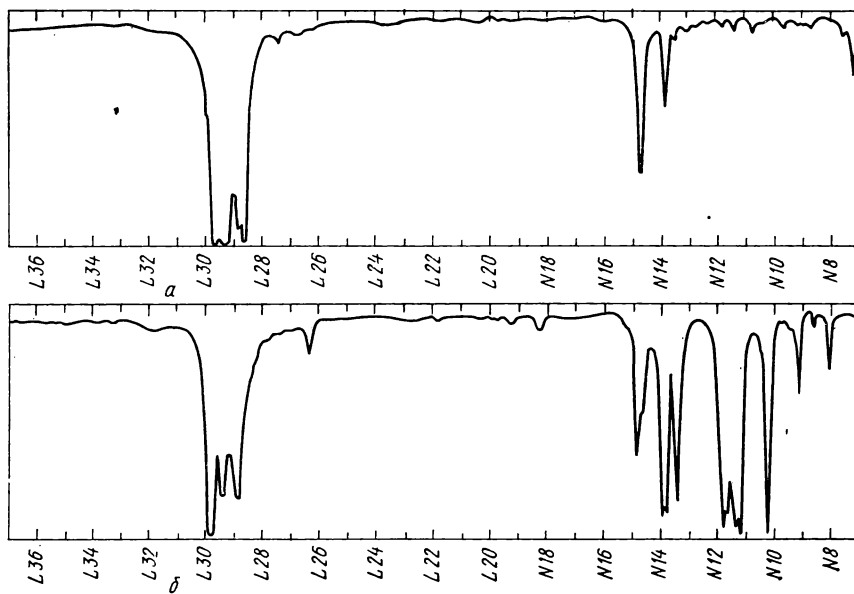


Рис. 1.27. К задаче 13

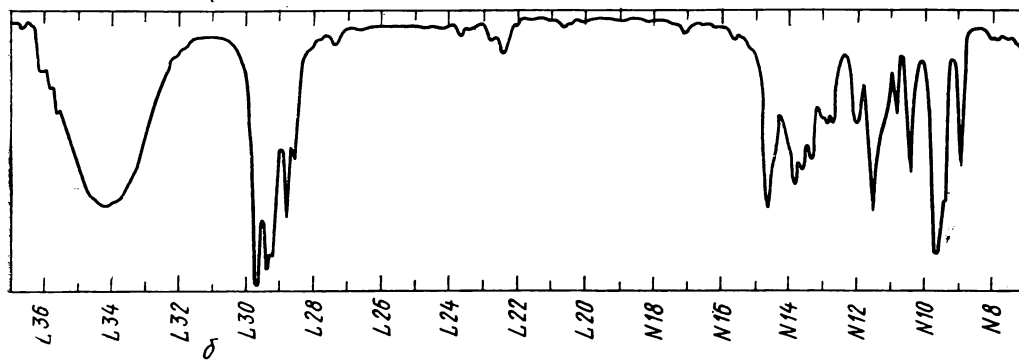
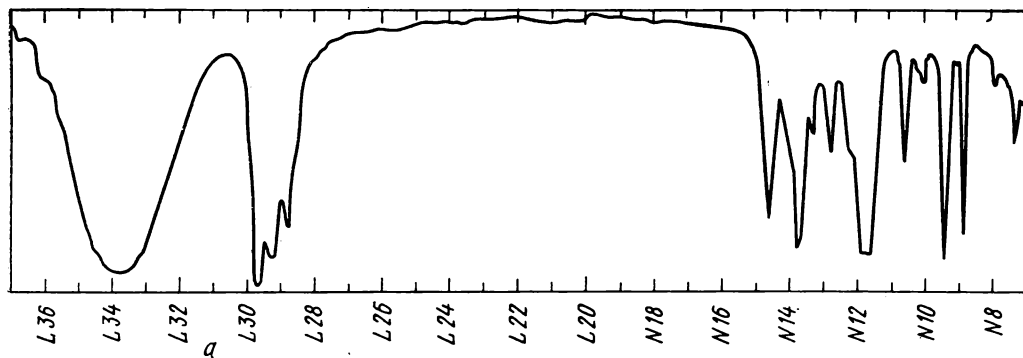


Рис. 1.28. К задаче 14

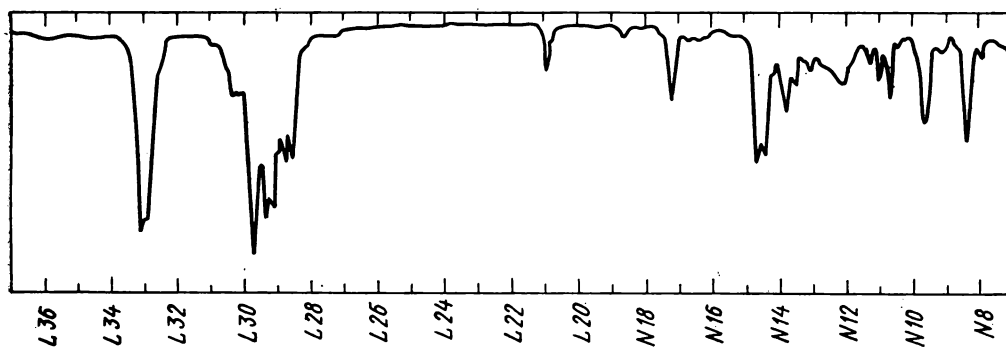


Рис. 1.29. К задаче 15

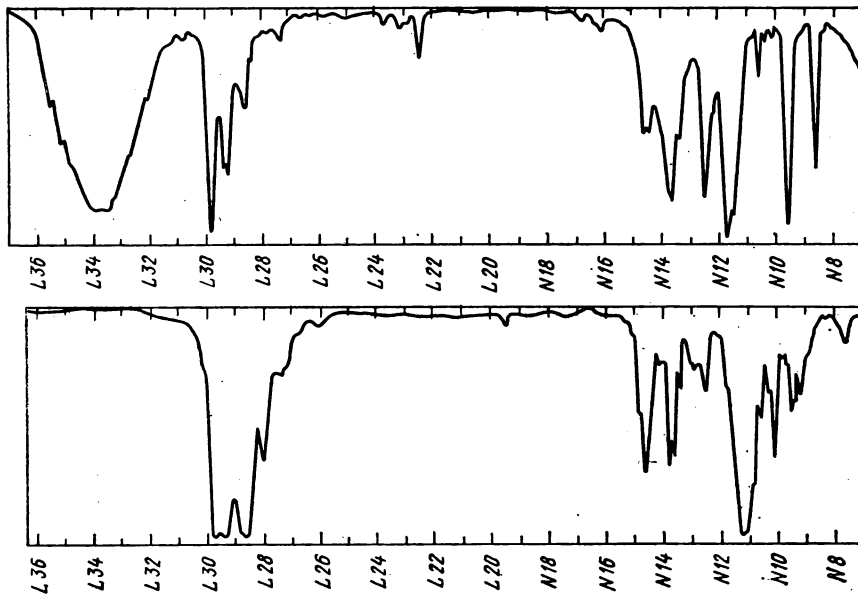


Рис. 1.30. К задаче 16

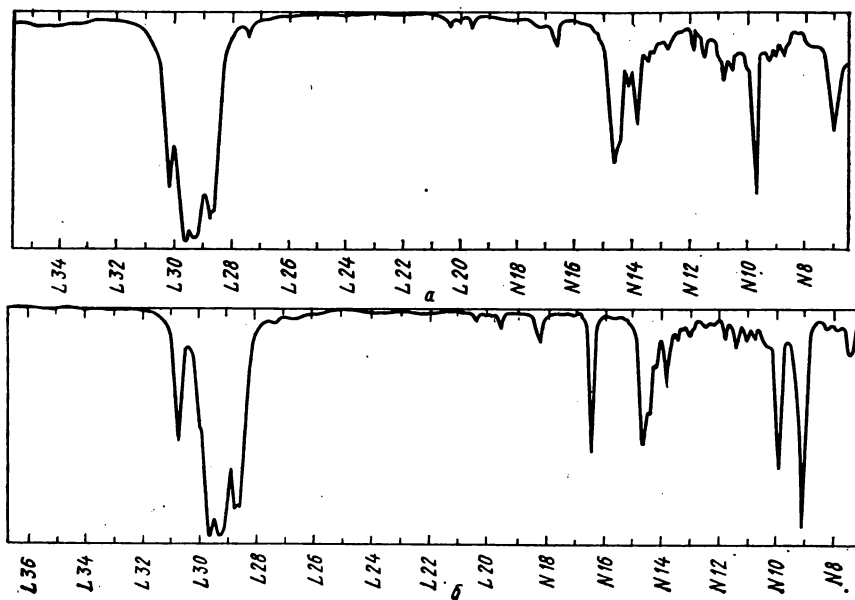


Рис. 1.31. К задаче 17

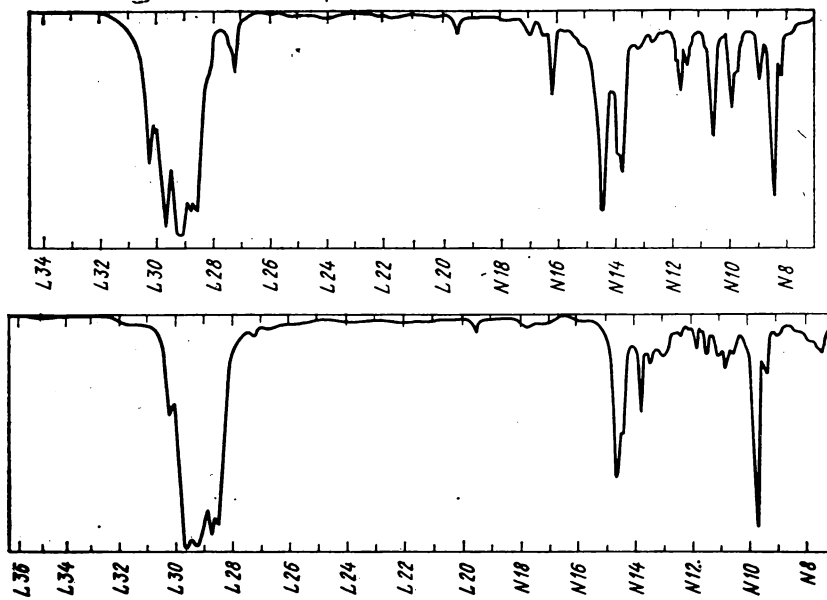


Рис. 1.32. К задаче 18



Рис. 1.33. К задаче 19

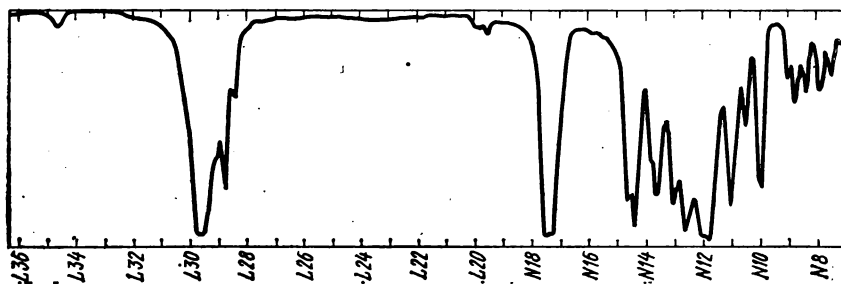


Рис. 1.34. К задаче 20

14. В чем сходство структуры соединений, спектры которых приведены на рис. 1.28, и можно ли утверждать, что они относятся к одному гомологическому ряду?

15. Третичный спирт $C_7H_{11}OH$, не содержащий асимметрических углеродных атомов, дегидратирован. Установите его возможные структурные формулы на основании ИК-спектра полученного углеводорода (рис. 1.29).

16. На рис. 1.30 показаны ИК-спектры двух соединений с молекулярной массой около 100: третичного спирта и кислородного соединения, полученного из *n*-пропилового спирта. Напишите их структурные формулы.

17. При дегидратации спирта $C_6H_{13}OH$ с неразветвленным скелетом получены два углеводорода, спектры которых приведены на рис. 1.31. Установите их структуру и

сделайте заключение о наличии стереоизомеров. Напишите также структурную формулу исходного спирта.

18. На основании ИК-спектров (рис. 1.32) напишите возможные структурные формулы ациклического углеводорода C_8H_{14} и углеводорода C_8H_{16} , скелет которого не имеет разветвлений.

19. Соединение, ИК-спектр которого приведен на рис. 1.33, содержит один атом азота. В какой функциональной группе этот атом находится?

20. Соединение $C_5H_{10}O_2$, имеющее приведенный на рис. 1.34 ИК-спектр, разлагается щелочью с образованием метилового спирта. Напишите его возможные структурные формулы.

Глава вторая

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Как и инфракрасные спектры, спектры комбинационного рассеяния (КР) возникают вследствие изменения колебательного состояния молекул при поглощении световых квантов. Однако вероятности переходов между колебательными уровнями в явлениях рассеяния видимого света и поглощения инфракрасной радиации существенно различаются. В то время как интенсивности инфракрасных полос поглощения определяются значениями производной от момента электрического диполя по колебательной координате, яркость линий комбинационного рассеяния зависит от величины аналогичной производной *поляризуемости*. Поэтому могут оказаться различными не только контуры спектрограмм, но и наборы частот: колебания, неактивные в инфракрасных спектрах, обычно дают весьма яркие линии в спектрах КР, и наоборот. Вследствие этого для полной характеристики колебаний молекул требуется совместное исследование инфракрасных спектров и спектров КР, тогда как для структурного анализа часто (исключая некоторые специаль-

ные случаи) можно ограничиться одним из этих видов молекулярной спектроскопии. При этом предпочтение, естественно, отдавалось технике, более доступной, простой и менее трудоемкой. Этими техническими причинами и определялась роль спектроскопии комбинационного рассеяния в органической химии за последние 50 лет.

Спектры КР и ИК особенно явно различаются у органических молекул симметричной структуры. Так, спектры диметилдисульфида $CH_3-S-S-CH_3$ (рис. 2.1) на первый взгляд производят впечатление спектров разных соединений. Однако более внимательное их сопоставление показывает, что наборы основных частот колебаний здесь одинаковы, контуры же спектрограмм отличаются вследствие весьма значительного различия относительных интенсивностей полос поглощения в ИК-спектре и линий спектра КР. Наиболее сильные полосы поглощения в области «отпечатков пальцев» ИК-спектра принадлежат внутренним и внешним деформационным колебаниям групп CH_3 ($1420-1430$, 1305 и 955 см^{-1}), которые

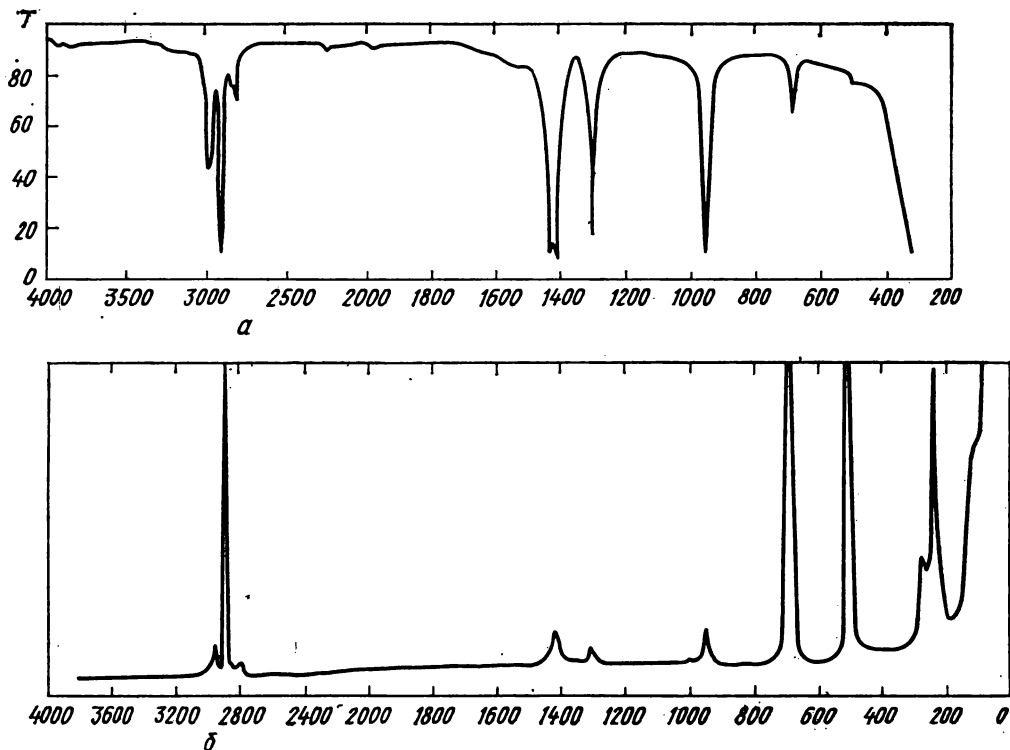


Рис. 2.1. Колебательные спектры диметилдисульфида в капиллярной кювете 15 мкм: а — ИК, б — КР (снятый на лазерном спектрофотометре Кэри-83); волновые числа и интенсивности наиболее ярких линий: 2900/91, 690/198, 505/248, 240/82 (линии 690 и 505 см^{-1} зашкалены)

в спектре КР проявляются хуже и дают слабые линии при тех же частотах. Полоса валентных колебаний C—S (690 см^{-1}) в ИК-спектре слабая, а валентные колебания S—S почти не проявляются (еле заметное поглощение при 510 см^{-1}). В спектре же КР самые яркие линии относятся именно к этим колебаниям. Соотношение интенсивностей линий валентных колебаний C—H (на участке $2900\text{—}3000 \text{ см}^{-1}$) в спектре КР также иное, чем в ИК-спектре: антисимметричные валентные колебания CH_3 проявляются в спектрах КР гораздо хуже, чем симметричные. В спектре КР отчетливо регистрируются линии в низкочастотной области ($< 300 \text{ см}^{-1}$), которая в ИК-спектро-

скопии доступна лишь для специальных (более дорогих!) приборов. Наконец, сравнивая спектры, приведенные на рис. 2.1, надо отметить отсутствие в спектре КР линий, отвечающих слабому поглощению на участках ИК-спектра с частотами $1500\text{—}1700$, 1980 , 2250 и более 3100 см^{-1} (вероятно, составные частоты, обертоны и примесь влаги). Очень слабое проявление в спектрах КР валентных колебаний OH и обертонов является важной особенностью, которую надо учитывать при проведении структурного анализа.

На рис. 2.2 показаны спектры β -оксипропионитрила, из которых видно, что гидроксильная группа, обнаруживаемая по ИК-спектру с первого

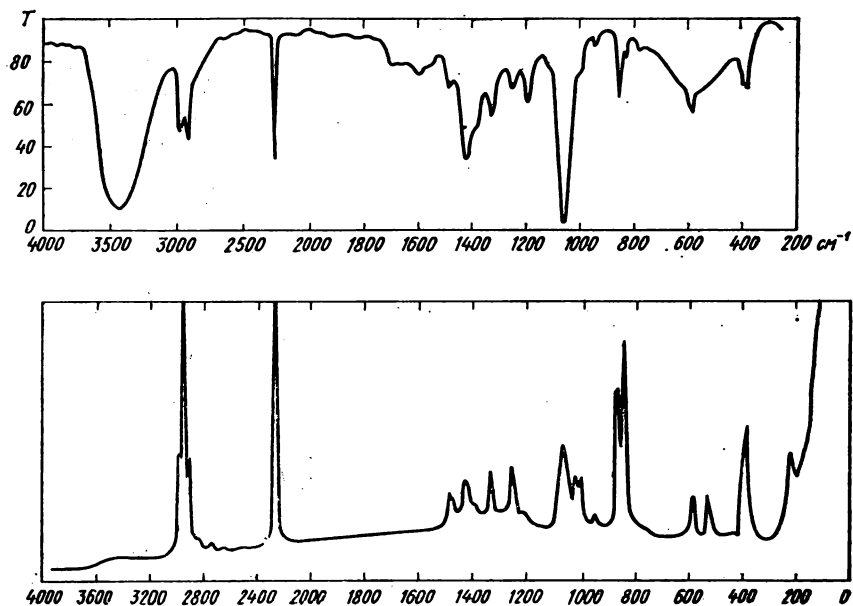


Рис. 2.2. Колебательные спектры β -оксипропионитрила $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$

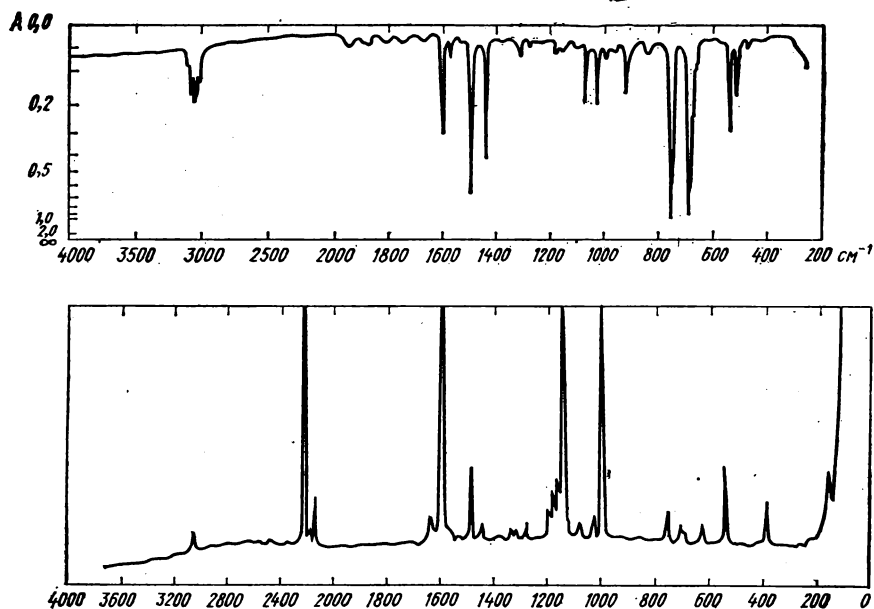


Рис. 2.3. Колебательные спектры дифенилацетилена (таблетка KBr):
волновые числа и интенсивности наиболее ярких линий: 2222/243, 1596/298, 1145/234, 1001/163, 541/31

взгляда (характерная интенсивная широкая полоса ν_{OH} ...о 3500 см^{-1} , самая интенсивная в спектре полоса $\nu_{\text{C=O}}$ 1060 см^{-1}), в спектре КР дает столь слабое свечение в области около 3500 см^{-1} , что оно не может служить достаточным доказательством присутствия этой группы. Зато полосы обертонов и составных частот, осложняющие интерпретацию очень важного участка ИК-спектра от 1500 до 2000 см^{-1} , в спектре КР совершенно отсутствуют. Иногда, однако, вследствие отсутствия обертонов и малой активности некоторых характеристических колебаний в спектрах КР уменьшается полезная информация. Так, например, весьма важная задача определения числа и положения заместителей в ароматических соединениях успешно разрешается в ИК-спектроскопии выявлением характеристических частот неплоскостных деформационных колебаний водорода при бензольных кольцах или их обертонов и составных частот. Возможность решения этой задачи по спектрам КР более ограничена, как это можно видеть на примере дифенилацетилена (рис. 2.3). Присутствие фенильных радикалов легко устанавливается по характерной картине поглощения в области $1650\text{--}2000 \text{ см}^{-1}$ и двум самым интенсивным в ИК-спектре полосам при 690 и 755 см^{-1} . В спектре же КР первая группа частот вообще отсутствует, а две последние относятся к слабым и поэтому ненадежно идентифицируемым линиям. Правда, в спектре КР появляются очень яркие линии неплоскостных деформационных колебаний «ароматических» водородных атомов (1145 и 1080 см^{-1}), но они дают менее определенную характеристику числа и положения заместителей.

Сравнивая приведенные на рис. 2.3 колебательные спектры, следует обратить внимание на исключительно высокую интенсивность и характеристичность линий валентных колебаний

ароматического кольца (1600 см^{-1}) и ацетиленовой связи (2210 см^{-1}). Последняя частота в ИК-спектре вообще отсутствует из-за неактивности соответствующего нормального колебания.

Условия съемки и формы записи спектров КР

Технические особенности спектроскопии КР связаны с очень малой интенсивностью рассеянного света и необходимостью применения мощных источников строго монохроматической радиации. Применявшиеся ранее ртутные лампы требовали использования светофильтров для удаления коротковолнового излучения, возбуждающего флюоресценцию, интенсивность которой даже у очень слабо флюоресцирующих веществ превышает интенсивность линий комбинационного рассеяния и мешает получению доброкачественного спектра. Несмотря на применение светофильтров, требовалась тщательная очистка исследуемых жидкостей от следов сильно флюоресцирующих примесей и взвешенных частиц, которая осуществлялась перегонкой их в вакууме в специальные цилиндрические кюветы непосредственно перед съемкой.

Интенсивность возбуждающих линий спектра ртути составляет небольшую долю от общей мощности ртутных ламп, что приводит к необходимости работы с большими количествами вещества (не менее нескольких грамм), а экспозиция при фотографической регистрации на самых чувствительных пластинках продолжается часами. Последующая обработка спектра также требует нескольких часов.

С появлением лазеров, оказавшихся идеальными источниками света для спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также с усовершенствованием техники фотоэлектрической регистрации слабых излучений условия получения высококачественных спект-

ров КР приблизились к условиям получения ИК-спектров. Требуемое количество вещества понизилось до долей грамма, время съемки сократилось в десятки раз, помехи, вызываемые флюоресценцией, уменьшились и оказалось возможным получение спектров кристаллических порошков (ср. спектр КР на рис. 2.3 со спектрами жидкостей на других рисунках). Спектры, получаемые на современных лазерных спектрофотометрах КР, записываются в координатах частота — интенсивность и могут быть непосредственно использованы для структурного анализа. Контур линий комбинационного рассеяния не имеет такого значения, как в ИК-спектроскопии, так что спектры КР часто записывают в компактной форме, просто перечисляя частоты и интенсивности (в условных шкалах). Так, например, спектр диметилдисульфида (см. рис. 2.3), может быть представлен в виде: 3060(5), 2222(243), 2150(16), 1690(1), 1640(10), 1591(298), 1590(6), 1540(1), 1480(28), 1443(6), 1380(1), 1335(4), 1310(3), 1280(6), 1190(10), 1180(18), 1165(22), 1145(234), 1080(5), 1030(8), 1001(163), 760(12), 710(8), 695(3), 625(6), 541(31), 288(16), 260(1), 158(28).

В более старых работах при фотографической регистрации спектра интенсивность линий определялась микрофотометром или визуально. В последнем случае часто использовалась условная (например, десятибалльная) оценка относительно самой яркой линии спектра. Во многих советских работах 40—50-х годов использовалась шкала интенсивностей относительно яркой линии циклогексана (802 см^{-1}), принятой в качестве стандарта, причем ей приписывалась интенсивность 250 условных единиц.

Использование спектров комбинационного рассеяния для структурного анализа

Поскольку из спектров КР и ИК получается весьма сходная по характеру информация о структуре молекул, то

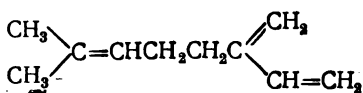
решение вопроса о том, какой из этих видов молекулярной спектроскопии использовать для повседневной работы определяется главным образом доступностью соответствующей аппаратуры. В настоящее время лазерные спектрофотометры КР, выдерживающие по всем эксплуатационным параметрам конкуренцию с автоматическими двухлучевыми инфракрасными спектрометрами, гораздо менее распространены, чем последние, и малодоступны для многих химиков. Как правило, обзорный ИК-спектр может быть получен в течение нескольких десятков минут в широком диапазоне частот на сравнительно дешевом и простом в обращении приборе. В этом случае спектроскопию КР привлекают лишь при необходимости получения дополнительных сведений о наличии (или отсутствии) структурных фрагментов, колебания которых совсем неактивны или слабо проявляются в ИК-спектрах. Чаще всего это полностью и симметрично замещенные двойные связи $\text{C}=\text{C}$ в олефинах, ацетилены со связью $\text{C}\equiv\text{C}$ в середине скелета, симметричные азосоединения $\text{RN}=\text{NR}$, перекиси $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$, дисульфиды $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$, группировка $\text{>N}-\text{N}<$ в гидразинах. Характеристические частоты этих и других групп, отчетливо проявляющиеся в спектрах КР, см. III. Наличие или отсутствие линий в соответствующих участках спектра КР интерпретируется вполне аналогично истолкованию ИК-спектров с привлечением всей имеющейся информации об исследуемом веществе, как это описано в предыдущей главе. Этих же правил следует придерживаться и в тех случаях, когда спектрам КР отдается предпочтение и они применяются вместо ИК-спектров или рассматриваются раньше их, например, при работе с непредельными соединениями, циклопарафинами, соединениями, содержащими неполярные

или малополярные связи гетероатомов $C-X-C$ и $C \rightarrow X-X-C$. Важным преимуществом спектроскопии КР является также возможность работы с водными растворами, содержащими влагу препаратами и другими веществами, разрушающими применяемые в ИК-спектроскопии солевые кюветы.

Примеры структурного анализа по спектрам КР

Общий подход к интерпретации спектров КР аналогичен правилам структурного анализа по ИК-спектрам (см. примеры к гл. I). Здесь мы рассмотрим лишь примеры трактовки отдельных участков спектров с целью получения информации о тех фрагментах структуры, выявление которых наиболее эффективно производится именно с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Пример 1*. При окислении мирцена



гидроперекисью ацетила в эфирном растворе образуются моноокиси и диокиси. Спектр КР основного продукта имел в области частот валентных колебаний одну линию 1635 см^{-1} , по яркости намного превосходящую все остальные. Поскольку частоты валентных колебаний связей $C=C$ разной степени замещения заметно различаются, этих данных оказывается достаточно для установления структуры выделенной окиси. Исходный углеводород содержит трехзамещенную двойную связь и сопряженную систему концевых двойных связей. Валентные колебания трехзамещенных связей характеризуются ча-

стотами $1670-1680 \text{ см}^{-1}$, но такой линии в спектре исследуемого продукта нет, следовательно, окислению подверглась именно неконцевая связь $C=C$ исходного углеводорода. Присутствие яркой линии 1635 см^{-1} свидетельствует о наличии системы сопряженных двойных связей, не затронутых окислителем. Основным продуктом окисления, следовательно, представляет собой моноокись строения



2,3-эпокси-2-метил-6-метиленоктен-7

Пример 2. В ИК-спектре углеводорода $C_{16}H_{30}$ не обнаружено никаких признаков кратных связей. Судя по брутто-формуле, исследуемый углеводород может содержать связи $C=C$ или $C \equiv C$, но может и не иметь их, а принадлежать к одному из классов бициклических соединений. Отсутствие характеристических частот кратных углерод-углеродных связей в ИК-спектре, однако, нельзя рассматривать как доказательство отсутствия их в исследуемом соединении, так как при симметричной структуре их валентные колебания могут быть в ИК-спектре неактивными. Для окончательного выяснения вопроса был снят спектр КР, воспроизведенный на рис. 2.4. В случае присутствия связей $C=C$ в нем обязательно должна была бы наблюдаться яркая линия в диапазоне $1500-1900 \text{ см}^{-1}$. Полученный спектр не содержит такой линии, и это совершенно однозначно указывает на то, что углеводород не имеет двойных связей.

Далее следует рассмотреть область характеристических колебаний тройных связей $2100-2500 \text{ см}^{-1}$. Здесь имеются две достаточно яркие линии, и это в совокупности с брутто-формулой дает основание считать углеводород одним из изомерных гексадеценов, вероят-

* Этот пример и некоторые задачи заимствованы из работ проф. Г. В. Пигулевского (1888—1964) — одного из пионеров применения КР для исследования органических соединений.

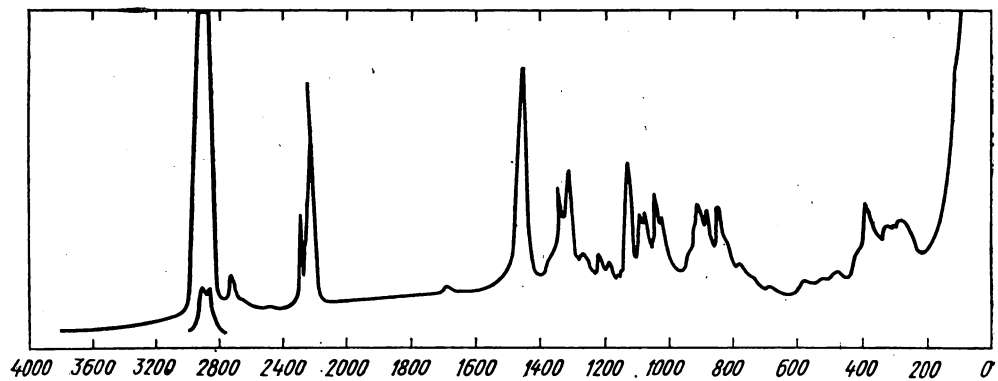


Рис. 2.4. К примеру 2

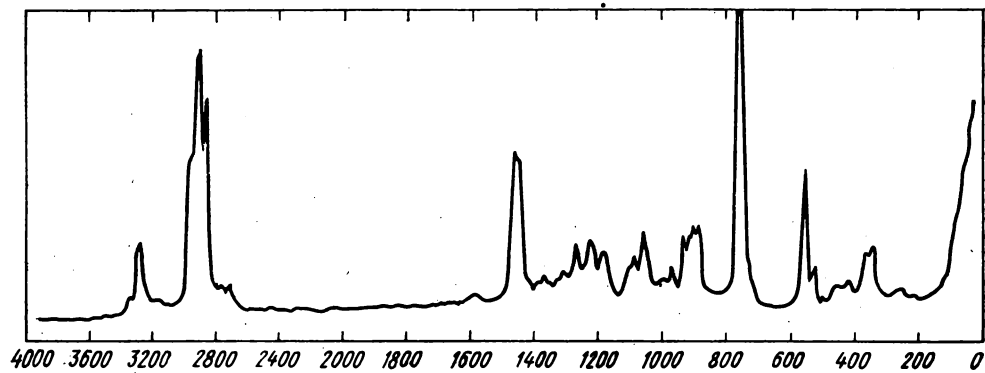
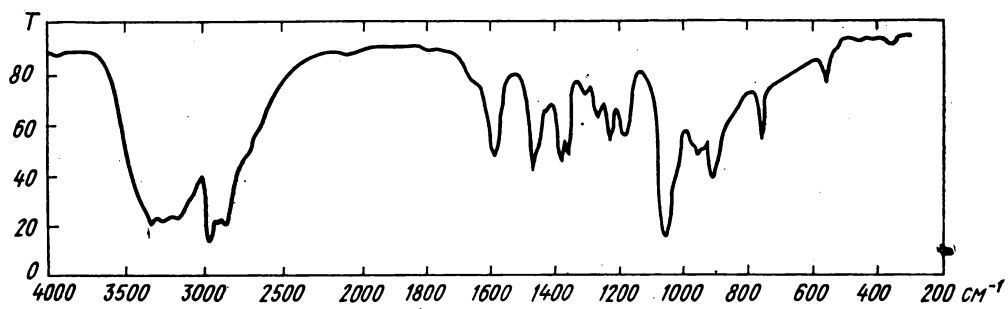


Рис. 2.5. К примеру 3

нее всего с центральным положением тройной связи $C_7H_{15}C\equiv CC_7H_{15}$. При этом структура алкильных радикалов остается недоказанной и требует дополнительного исследования. Заметим, также, что наличие двух линий в рассматриваемом диапазоне частот не обязательно указывает на возможную примесь изомера с иным положением тройной связи, так как здесь часто имеет место расщепление соответствующего энергетического уровня. Спектр на рис. 2.4 принадлежит 8-гексадецину.

Пример 3. ИК-спектр соединения с молекулярной массой около 90, воспроизведенный на рис. 2.5, свидетельствует о несомненном наличии в нем гидроксильной группы (характерная широкая полоса валентных колебаний OH , участвующих в образовании водородных связей, и интенсивная полоса валентных колебаний $C-OH$ при 1050 см^{-1}). Однако признаки других структурных фрагментов в этом спектре при отсутствии брутто-формулы и точного значения молекулярной массы остаются неопределенными. В области валентных колебаний тройных связей имеется очень слабое поглощение при 2100 см^{-1} , истолкование которого требует дополнительной информации. Отнесение частот довольно сильной полосы при 1590 см^{-1} и отчетливого «плеча» 1650 см^{-1} может стать однозначным только после рассмотрения спектра КР (вероятный вариант: деформационные колебания NH_2 и валентные колебания $C=C$). В соответствующих участках спектра КР (рис. 2.5) нет сколько-нибудь ярких линий, поэтому возможность присутствия двойных или тройных связей исключается. В спектре имеется отчетливая линия валентных колебаний $N-H$ (3290 см^{-1}), и это делает однозначным истолкование полосы 1590 см^{-1} в ИК-спектре как деформационных колебаний NH_2 и, следовательно, доказывает присутствие этой группы в исследуемом соединении. По-

лосы ν_{NH} в самом ИК-спектре маскируются сильным поглощением гидроксильной группы, проявляются в виде нескольких слабо выраженных максимумов (3160 , 3260 и 3330 см^{-1}), которые могли бы быть приписаны и различным по структуре ассоциатам $-OH \cdots O\angle$.

В спектре же КР, наоборот, деформационные колебания NH_2 и валентные OH малоактивны, так что надежное доказательство одновременного присутствия гидроксильной и первичной аминной групп требует сочетания данных КР и ИК-спектров.

Структуру этого аминоспирта имеющиеся данные не позволяют установить однозначно. Судя по величине молекулярной массы, это один из изомеров $C_4H_9(NH_2)OH$.

Задачи

Приводимые в этом разделе задачи иллюстрируют случаи, когда спектроскопия комбинационного рассеяния света дает наиболее простое решение некоторых частных вопросов структурного анализа или служит источником первичной информации. Задачи, требующие совместного использования ИК-спектров и спектров КР, приведены в гл. IX.

1. В некоторых работах 20—30-х годов высказывалось мнение о неспособности метил-*трет*-бутилацетилена к существованию вследствие быстрой изомеризации. В 1948 г. для установления строения углеводорода C_7H_{12} , полученного в реакции *трет*-бутилацетиленида натрия с диметилсульфатом, была использована спектроскопия КР. Спектр препарата, не изменяющегося при длительном хранении и нагревании до $120-160^\circ C$, содержал следующие линии: $2325(1)$, $2243(10)$, $2196(1)$, $1451(6)$, $1383(4)$, $1265(2)$, $1203(6)$, $1154(1)$, $1032(1)$, $926(4)$, $828(4)$, $619(4)$, $540(4)$, $478(2)$, $362(1)$, $357(1)$, $291(6)$, $125(2)$.

Какие выводы о строении углеводорода могут быть сделаны на основании этих данных?

2. При действии магнийиодметила на окись мирцена (см. пример 1) образуется углеводород $C_{11}H_{18}$, наиболее интенсивные линии спектра которого имеют частоты 1636 и 1674 см^{-1} (первая в 2,5 раза интенсивнее второй). Какова структура углеводорода?

3. Каталитическим гидрированием лимонена (1-метил-4-изопропенилциклогексен-1)

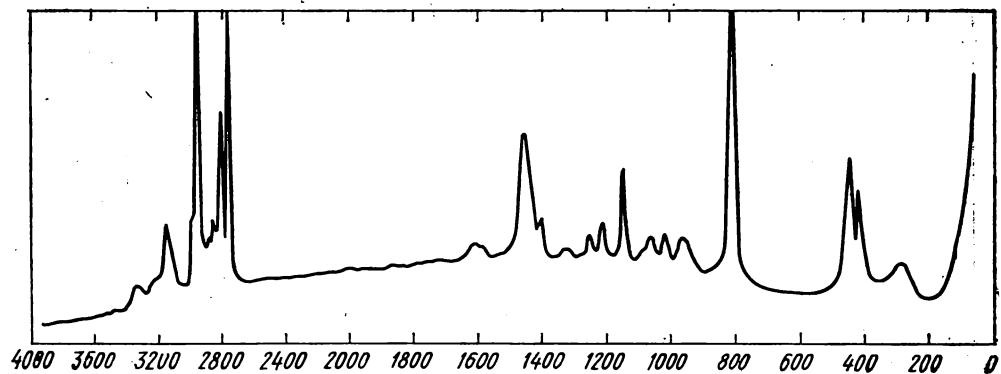


Рис. 2.6. К задаче 7

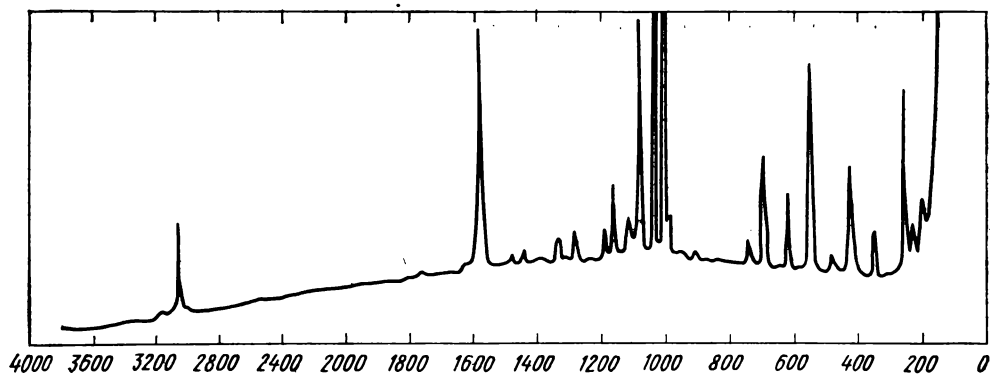


Рис. 2.7. К задаче 8

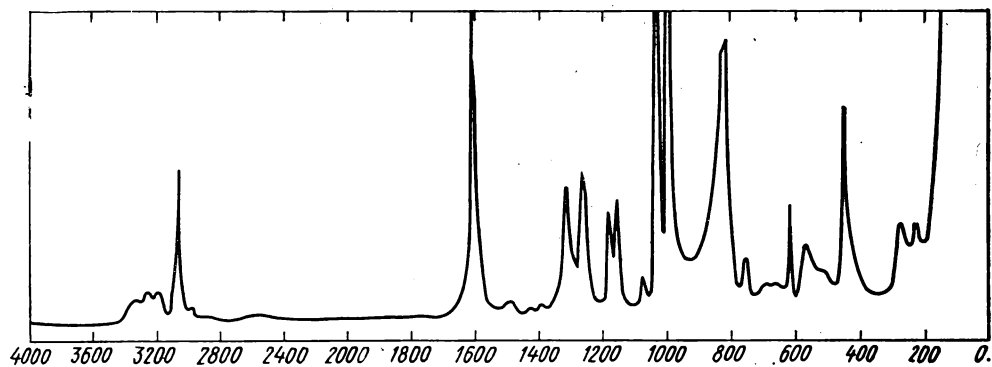


Рис. 2.8. К задаче 9

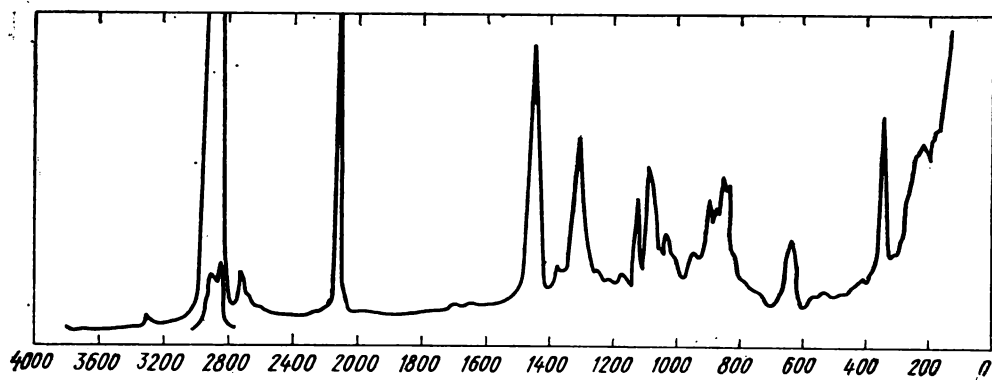


Рис. 2.9. К задаче 10

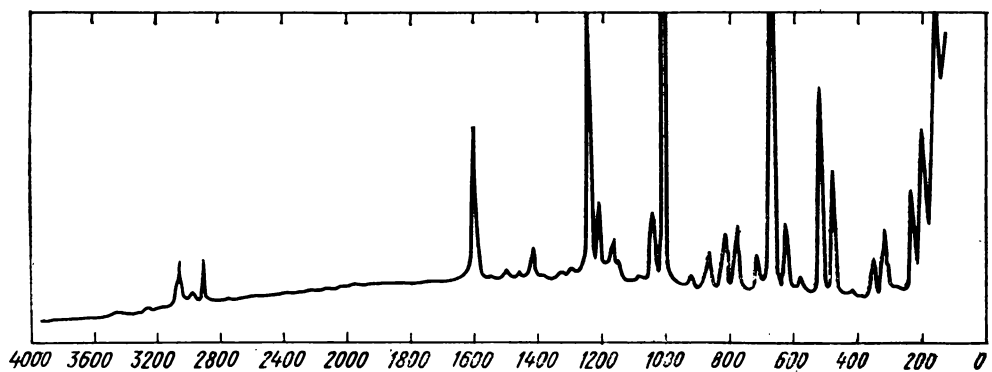


Рис. 2.10. К задаче 11

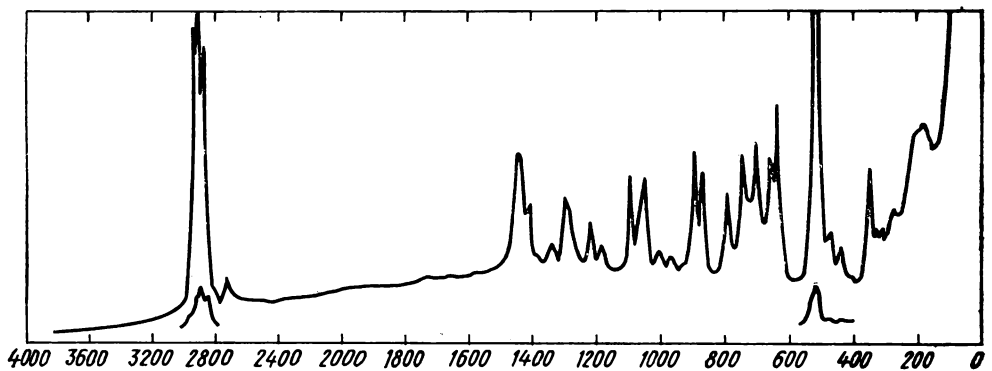


Рис. 2.11. К задаче 12

в мягких условиях получен углеводород, имеющий в спектре КР очень яркую линию 1677 см^{-1} . Какова его структура?

4. Спектр КР фракции кориандрового эфирного масла, соответствующей по температуре кипения монотерпенам (C_{10}), в области валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ имеет четыре линии: $1646(4)$, $1659(1)$, $1678(1)$ и $1699(8)\text{ см}^{-1}$. Можно ли считать эту фракцию индивидуальным терпеном?

5. Спектр КР выделенного из эфирного масла альдегида $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ содержит в области валентных колебаний двойных связей три линии: $1648(3)$, $1675(16)$ и $1726(8)\text{ см}^{-1}$. Интерпретируйте эти частоты и сделайте заключение о чистоте препарата.

6. Высокочастотный конец спектра КР соединения $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ состоит из линий: $1463(4)$, $1714(3)$, $2874(5)$ и $2957(5)\text{ см}^{-1}$. Какие заключения о структуре можно сделать на основании этих данных?

7. Каковы возможные структуры азоти-

стого соединения с молекулярной массой 60, спектр КР которого приведен на рис. 2.6?

8. Напишите структурную формулу сернистого соединения, имеющего молекулярную массу около 220 и показанный на рис. 2.7 спектр КР.

9. Для азотистого соединения известны только приблизительное значение молекулярной массы ($107\text{—}110$) и спектр КР (рис. 2.8). Установите его структурную формулу.

10. Что можно сказать о числе, природе и расположении кратных связей в углеводороде с молекулярной массой 194, спектр которого воспроизведен на рис. 2.9?

11. Выведите структурную формулу сернистого соединения, основываясь на спектре КР (рис. 2.10) и приближенном значении молекулярной массы (около 250).

12. К какому классу органических соединений принадлежит вещество, спектр которого показан на рис. 2.11?

Глава третья

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ

Абсорбционная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях — первый спектральный метод, нашедший широкое применение для исследования органических соединений. Хотя в настоящее время этот вид спектроскопии уступил лидирующее положение другим физическим методам определения строения молекул, достоинства его и сейчас не вызывают сомнений, а в будущем, возможно, даже возрастут как в связи с неуклонным совершенствованием аппаратуры, расширяющим исследуемый спектральный диапазон, так и вследствие прогресса в теории спектроскопии.

Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях (*УФ-спектры*) обусловлены переходами между электронными состояниями молекулы, в связи с чем их также называют *электронными спектрами*. Каждое электронное состояние молекулы характеризуется некоторым интервалом значений энергии, связанным с колеба-

тельным движением молекулы. Поэтому любому электронному переходу в спектре соответствует широкая полоса поглощения. При съемке спектра в газовой фазе, как правило, удастся выявить колебательную структуру электронного перехода (в таком случае полоса поглощения выглядит как система близко расположенных узких полос), но при получении спектра в конденсированной фазе очень часто (но не всегда) тонкая структура полосы полностью исчезает вследствие проявления межмолекулярных взаимодействий. Согласно теории молекулярных орбиталей (МО) переход молекулы из основного электронного состояния в возбужденное соответствует переходу валентного электрона без изменения спина с занятой связывающей или несвязывающей молекулярной орбитали на вакантную антисвязывающую*. При

* Переходы, при которых возбуждение электрона сопровождается изменением его

этом трем типам МО — σ , π и n — соответствуют четыре типа электронных переходов: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$. Первые два перехода, отвечающие возбуждению электрона со связывающей МО (СМО), объединяют символом $N \rightarrow V$; а два последних, соответствующих возбуждению электрона с несвязывающей МО (НСМО), — символом $N \rightarrow G$. Вероятность перехода, определяющая интенсивность полосы поглощения, сильно зависит от изменения симметрии состояния молекулы при возбуждении, поэтому при более детальной классификации электронных переходов обращаются к анализу симметрии состояний, основанному на применении теории групп. В соответствии с такой классификацией, например, $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход в этилене обозначается символом $'A_{1g} \rightarrow 'B_{1u}$, а $n \rightarrow \pi^*$ -переход в формальдегиде — символом $'A_1 \rightarrow 'A_2$. При этом констатируют, что первый переход разрешен по симметрии, а второй — запрещен. Самая длинноволновая полоса в УФ-спектре молекулы соответствует электронному переходу с верхней занятой МО (ВЗМО) на нижнюю вакантную МО (НВМО), а таковым для ненасыщенных органических молекул может быть либо $\pi \rightarrow \pi^*$, либо $n \rightarrow \pi^*$ -переход.

Все органические соединения поглощают УФ-излучение (100—400 нм), а некоторые поглощают и в видимой области (400—800 нм). Причем молекулы, не содержащие кратных связей (в которых поэтому возможны лишь $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - и $n \rightarrow \sigma^*$ -переходы), поглощают только излучение высоких энергий (с длинами волн, как правило, меньшими 200 нм), а молекулы с кратными связями (в которых возможны $\pi \rightarrow \pi^*$ -

и $n \rightarrow \pi^*$ -переходы) поглощают длинноволновое излучение ($\lambda > 200$ нм). Однако не все участки весьма обширного спектрального диапазона (100—800 нм) одинаково экспериментально доступны. Работа в коротковолновой УФ-области (100—200 нм), называемой *дальним, ультрафиолетом*, в силу ряда причин (в частности, поглощения излучения воздухом, ограниченной прозрачности материала кювет и оптических деталей, высокого уровня рассеянного света) сопряжена с серьезными техническими трудностями, и даже лучшие современные серийные спектрофотометры обеспечивают возможность измерений, начиная только со 190 нм. Длинноволновая УФ-область (200—400 нм), называемая *ближним ультрафиолетом*, и видимая область вполне технически доступны. Таким образом, в настоящее время круг соединений, поддающихся исследованию методом электронной спектроскопии, ограничен в основном соединениями, содержащими кратные связи.

Условия получения и способы изображения электронных спектров

Регистрирующие автоматические спектрофотометры дают УФ-спектр вещества в виде графика зависимости интенсивности поглощения, выраженной в единицах оптической плотности A , от длины волны λ (или волнового числа ν). При использовании нерегистрирующих спектрофотометров аналогичные графики строятся вручную по считываемым с прибора величинам оптической плотности на задаваемых длинах волн. Типичный УФ-спектр в форме $A = f(\lambda)$ представлен на рис. 3.1. По определению, оптическая плотность A есть десятичный логарифм отношения интенсивностей светового луча до и после прохождения слоя вещества:

спина или происходит возбуждение более чем одного электрона, запрещены.

* Переходы $\sigma \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \sigma^*$ запрещены по правилам отбора.

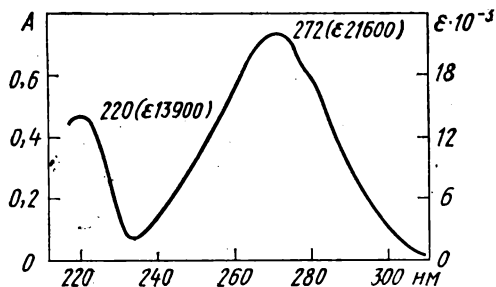


Рис. 3.1. УФ-спектр коричневой кислоты в метаноле; 0,005 г/л; кювета 1 см

$$A = \lg(I_0/I).$$

В соответствии с законом Бугера—Ламберта — Бера оптическая плотность раствора поглощающего вещества в прозрачном растворителе пропорциональна концентрации c (г/л) и толщине слоя b (см) раствора:

$$A = abc, \quad (3.1)$$

где a — коэффициент пропорциональности, имеющий размерность л/(г·см); его называют также *коэффициентом погашения* растворенного вещества. В УФ-спектроскопии принято концентрацию раствора c' выражать в моль/л. В этом случае

$$A = \epsilon b c', \quad (3.2)$$

где ϵ — *молярный коэффициент погашения* вещества; его размерность л/(моль·см). Именно ϵ (а не A) является мерой поглощающей способности молекул вещества, независимой от его макроскопических параметров. Поэтому УФ-спектр следует представлять как функцию ϵ от длины волны. Переход от непосредственно измеренной прибором кривой $A = f(\lambda)$ к кривой $\epsilon = f(\lambda)$ требует лишь пересчета A в ϵ и соответствует замене единиц измерения на оси ординат УФ-спектра. Очень часто удовлетворяются переводом A в ϵ только для максимумов на рабочей кривой $A = f(\lambda)$ (рис. 3.1). Понятно, что рас-

считать величину ϵ можно лишь зная молекулярную массу M соединения. Если же таковая неизвестна, то в качестве интенсивной характеристики поглощающей способности вещества используют коэффициент погашения a . Коэффициенты ϵ и a связаны простым соотношением: $\epsilon = aM$.

Полосы поглощения в электронных спектрах органических молекул могут сильно различаться по величине ϵ (от 10 до 10^5). А поскольку рабочая кривая $A = f(\lambda)$, имеющая размер по ординате от 0 до 2, позволяет фиксировать полосы, различающиеся по величине ϵ менее чем в 100 раз, то для получения полного многополосного спектра необходимо проводить отдельные изменения для полос, сильно различающихся по интенсивности, используя растворы вещества различной концентрации (рис. 3.2, а). В этом случае единую спектральную кривую строят вручную на основании отдельных кривых $A = f(\lambda)$, переходя на оси ординат на логарифмическую шкалу. Получающаяся кривая $\lg \epsilon = f(\lambda)$ дает возможность наглядно и с одинаковой точностью представить на одном графике участки спектра, отличающиеся по интенсивности на несколько порядков (рис. 3.2, б).

В настоящее время в изображении УФ-спектров наблюдается тенденция к переходу от шкалы длин волн λ к шкале волновых чисел ν . При такой

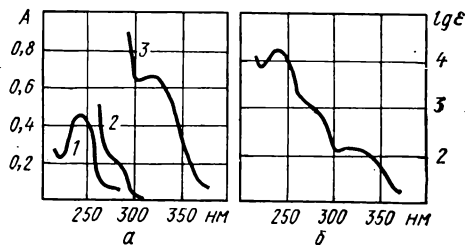


Рис. 3.2. УФ-спектры фенолбензилкетона в изооктане:

а — спектр в форме $A = f(\lambda)$; кювета 1 см; концентрации (моль/л): 1 — $0,5 \cdot 10^{-4}$, 2 — $0,2 \cdot 10^{-3}$, 3 — $5 \cdot 10^{-3}$; б — спектр в форме $\lg \epsilon = f(\lambda)$

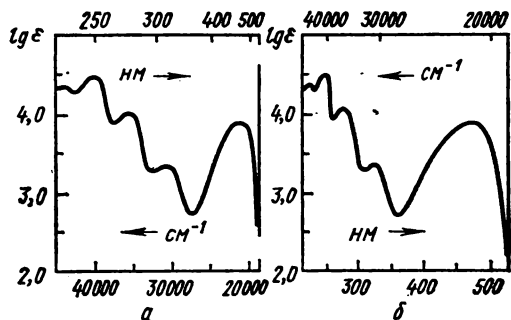


Рис. 3.3. УФ-спектры 1,4-дигидроантрахинона в метаноле:

а — спектр в форме $\lg \epsilon = f(\nu)$; б — спектр в форме $\lg \epsilon = f(\lambda)$

замене вид спектральной кривой несколько изменяется. В частности, на кривых $\lg \epsilon = f(\nu)$ полосы поглощения имеют более симметричный контур и располагаются более или менее равномерно вдоль оси абсцисс (рис. 3.3).

Часто возникает необходимость охарактеризовать УФ-спектр, не прибегая к графическому изображению. В таком случае принято перечислять координаты максимумов кривой поглощения. Например, спектр, представленный на рис. 3.1, записывают следующим образом:

$\lambda_{\text{метанол макс}}$, нм (ϵ): 220 (13 900), 272 (21 600)*

Электронные спектры могут быть получены для любого агрегатного состояния вещества. Однако практически используется лишь съемка спектра раствора вещества, так как только в этом случае возможно точно измерить интенсивность поглощения излучения при простом способе приготовления образца. Для УФ-области спектра выше 200 нм прозрачны многие растворители. Из неполярных инертных раство-

рителей таковыми являются: гексан, гептан, циклогексан; а из полярных активных (т. е. способных эффективно сольватировать растворенное вещество) — вода, метанол, 95%-ный этанол, ацетонитрил, диоксан. Материал кювет УФ-спектрофотометров — кварц — позволяет использовать в качестве активного растворителя даже такие агрессивные жидкости, как спиртовые и водные растворы щелочей и минеральных кислот, способные с некоторыми растворенными веществами вступать в химические взаимодействия. При замене растворителя УФ-спектр вещества всегда несколько изменяется, поэтому указание на используемый растворитель необходимо при сообщении данных по спектру вещества.

Во многих случаях для записи УФ-спектра необходимо работать с разбавленными растворами. Так, для соединения с молекулярной массой ~ 100 , имеющего $\epsilon \sim 10\,000$, условию $A = 0,5^{**}$ при $b = 1$ см соответствует концентрация раствора порядка 0,005 г/л. Учитывая, что при использовании сантиметровых кювет необходимый для измерений объем раствора не превышает 5 мл, получаем, что навеска вещества для такого объема раствора должна быть порядка 0,025 мг. Поскольку оперировать со столь малыми навесками затруднительно, то обычно на микроаналитических весах, обеспечивающих определение сотых долей миллиграмма, берется навеска порядка 2—3 мг, которая растворяется в точно фиксированном объеме растворителя, например в 20 мл. Затем посредством отбора аликвотной части раствора и ее разбавления растворителем получают раствор требуемой концентрации. Следует помнить, что све-

* Подобная запись УФ-спектра используется в данной главе; при этом применяемый растворитель называется только в тех случаях, когда он не является углеводородным.

** Оптимальный интервал для измерения оптической плотности на большинстве спектрофотометров находится вблизи $A = 0,5 \pm \pm 0,2$.

дения о концентрации раствора и толщине кюветы всегда должны сопровождать выдаваемый прибором спектр $A = f(\lambda)$, поскольку, как указывалось выше, они необходимы для вычисления ϵ .

Структура органических молекул и электронные спектры. Хромофоры и ауксохромы

Как указывалось выше, поглощение вещества в ближнем ультрафиолете и видимой области связано с возбуждением $\pi \rightarrow \pi^*$ - или $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. Эти переходы реализуются только в молекулах, содержащих ненасыщенные группировки. Атомную группировку (включающую хотя бы одну кратную связь), которая придает соединению способность к избирательному поглощению в ближнем ультрафиолете или видимой области, называют *хромофором*. Хромофоры разделяются на *изолированные* и *сопряженные*. К первым относят группировки с одной кратной связью, такие, как $C=C$, $C=O$, $N=N$ и т. п., а ко вторым — структурные элементы, представляющие собой системы сопряженных кратных связей. Соединение, содержащее сопряженный хромофор, поглощает в более длинноволновой области и с большей интенсивностью, чем соединение, включающее те же, но изолированные кратные связи. В последнем случае спектр полифункционального соединения можно трактовать просто как результат суммирования поглощения соответствующих изолированных хромофоров. Некоторые из хромофоров (например, сопряженный хромофор $C=C-C=C$) обеспечивают поглощение в ближнем ультрафиолете за счет только $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, другие (как изолированный хромофор $C=O$) — за счет $n \rightarrow \pi^*$ -перехода, а третьи (например, сопряженный хромофор $C=C-C=O$) — вследствие реализации как $\pi \rightarrow \pi^*$ -, так и $n \rightarrow \pi^*$ -переходов.

Атомную группировку, не содержащую кратных связей, которая не имеет максимума поглощения в ближнем ультрафиолете, но включение которой в систему хромофора приводит к увеличению длины волны $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода и увеличению интенсивности поглощения, называют *ауксохромом*. Типичными ауксохромами являются OH , NH_2 , SH , т. е. группы, содержащие гетероатом со свободной электронной парой.

При выявлении взаимосвязи спектра и структуры молекулы в электронной спектроскопии признается целесообразным наблюдение за изменениями в положении и интенсивности полосы поглощения при переходе от некоторого родоначального хромофора, ответственного за поглощение, к модифицированному путем введения в систему первого дополнительной хромофорной или ауксохромной группы. Для характеристики спектральных изменений, вызванных модификацией структуры, используется специальная терминология:

батохромный сдвиг — смещение полосы поглощения в сторону больших длин волн;

гипсохромный сдвиг — смещение полосы в сторону меньших длин волн;

гиперхромный эффект — увеличение интенсивности поглощения;

гипохромный эффект — уменьшение интенсивности поглощения. Эти же термины используются и для описания изменений в спектре, вызываемых заменой растворителя.

Полосы поглощения в УФ-спектрах могут заметно различаться своими параметрами — положением, интенсивностью, формой. Было установлено, что полосы со сходными признаками соответствуют в определенной мере родственным группам хромофоров. Такие наблюдения привели к введению классификации полос и формулированию эмпирических критериев для отнесения

полос. При интерпретации спектров для целей структурного анализа целесообразно различать три вида полос:

1. Очень интенсивные полосы с $\epsilon > 10^3$, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам, типичные для конъюгированных систем и часто обозначаемые в литературе как *K*-полосы*.

2. Слабые полосы $n \rightarrow \pi^*$ -переходов с $\epsilon < 10^2$, характерные для непредельных гетероатомных функциональных групп и радикалов, — так называемые *R*-полосы.

3. Полосы средней интенсивности (ϵ от 10^2 до 10^3), соответствующие запрещенным $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в ароматических структурах бензольного типа (*B*-полосы).

Дополнительными эмпирическими признаками для классификации полос** (кроме их интенсивности) служат смещение максимума поглощения при переходе от неполярных растворителей к полярным и наличие тонкой колебательной структуры.

Замена неполярного растворителя полярным приводит к увеличению частоты $n \rightarrow \pi^*$ -перехода, т. е. к гипсохромному сдвигу *R*-полос. *B*-полосы, а также *K*-полосы соединений, подобных дивинилу или стиролу, обычно не испытывают смещения при замене

растворителя на полярный, но *K*-полосы соединений типа акролеина, нитробензола или анилина (отвечающие переходам с внутримолекулярным переносом заряда — полосы ВПЗ) при аналогичной замене растворителя испытывают bathochromный сдвиг.

Тонкая структура встречается у полос всех трех типов и может быть надежным признаком определенного хромофора. В частности, тонкая структура характерна для *K*-полосы полиинов, *B*-полосы ароматических углеводородов, *R*-полосы алкилнитритов.

Краткая характеристика избирательного поглощения различных структурных элементов органических молекул ***

Поглощение ауксохромных групп. Особенности поглощения ауксохромов определяет природа гетероатома. Спирты, простые эфиры и алкилхлориды прозрачны в ближнем ультрафиолете. Амины, алкилбромиды, меркаптаны и сульфиды поглощают на коротковолновом краю ближнего ультрафиолета. Алкилиодиды имеют сравнительно длинноволновую (~ 260 нм) полосу средней интенсивности. С увеличением числа атомов галогена при одном и том же атоме углерода наблюдается bathochromный сдвиг полосы $n \rightarrow \sigma^*$ -перехода, сопровождающийся гиперхромным эффектом, например, сравните $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ) в следующем ряду: иодистый метил — 257(380), иодистый метилен — 290(1300), иодоформ — 349(2170).

Поглощение изолированных хромофоров. Все изолированные хромофоры поглощают вследствие реализации $\pi \rightarrow \pi^*$ - и (или) $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. Полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов имеют высокую интенсивность, но располагаются в труднодоступной УФ-области (180—210 нм)

* Аналогичные по интенсивности полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в ароматических системах обозначают как *E*-полосы (E_1 соответствует разрешенным по симметрии переходам с $\epsilon \sim 10^4$ — 10^5 , а E_2 — запрещенным переходам с $\epsilon \sim 2000$ — $12\,000$).

** В литературе имеется несколько различных систем обозначений полос поглощения в соответствии с детализацией типов электронных переходов, учитывающих симметрию молекулярных орбиталей. Эта усложненная символика предназначается для углубленной интерпретации электронных спектров соединений точно известной структуры. При рутинном структурном анализе она используется редко и в рамках данного руководства мы ограничились простейшей системой обозначений, предложенной Буравым и Брауде более 40 лет тому назад.

*** См. III и IV.

и поэтому пока не нашли использования для структурных корреляций. Присоединение ауксохрома к этиленовому хромофору приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения в область ближнего ультрафиолета. Изолированные хромофоры, содержащие хотя бы один гетероатом, характеризуются появлением в ближнем ультрафиолете малоинтенсивных *R*-полос. В ряду карбонилсодержащих соединений альдегиды и кетоны поглощают в существенно более длинноволновой области, чем карбоновые кислоты и производные кислоты [сравните, например, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ) в ряду: ацетальдегид — 290(17), ацетон — 275(14), этилацетат — 211(58), уксусный ангидрид — 225(47)].

Алифатические азометины поглощают при меньших длинах волн и с большей на порядок величиной ϵ , чем соответствующие альдегиды или кетоны. Соединения, содержащие тионный хромофор, а также алифатические нитрозосоединения, характеризуются избирательным поглощением в видимой области. В ряду алифатических азосоединений отмечено существенное различие в спектрах циклических и ациклических молекул: в первых интенсивность *R*-полосы не менее чем в 10 раз превышает интенсивность аналогичной полосы вторых; сравните, например, $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ) в *транс*-азометане — 354(13) и в 2,3-диазабикакло [2.2.1]гепт-2-ене — 342(420).

Поглощение сопряженных хромофоров. Алифатические соединения. Диеновый хромофор, входящий в состав цикла, имеет *s-цис*-конформацию, что обуславливает для циклоалкадиенов более высокие значения $\lambda_{\text{макс}}$ и меньшие величины $\epsilon_{\text{макс}}$ по сравнению с ациклическими диенами, имеющими преимущественно *s-транс*-конформацию диенового фрагмента. Начиная с триена, полоса поглощения в полиенах обнаруживает тонкую колебательную структуру.

Сопряженные полиины характеризуются двумя полосами — высокоинтенсивной коротковолновой и слабой длинноволновой, каждая из которых отличается развитой тонкой структурой. У алкадиенов в области ближнего ультрафиолета наблюдается только малоинтенсивная полоса. Сопряженные алкаенины поглощают примерно в той же области, что и дивинилы, но с меньшей интенсивностью.

Сопряженные альдегиды и кетоны в ближнем ультрафиолете характеризуются двумя полосами поглощения: *K* и *R*. *R*-Полоса в этих соединениях батохромно смещена относительно ее положения в алифатических карбонильных соединениях. Сопряженные азометины, азины и азосоединения изоэлектронны 1,3-диенам и енонам, что является причиной сходства характеристик полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов всех этих хромофоров. *K*-Полоса нитроалкенов смещена в сторону больших длин волн по сравнению с положением аналогичной полосы в сопряженных карбонильных соединениях.

В ряду рассмотренных сопряженных хромофоров увеличение цепи сопряжения еще на одну олефиновую связь приводит к сильному батохромному сдвигу *K*-полосы (30—35 нм) и увеличению ее интенсивности. Закономерности смещения *K*-полосы сопряженных полиенов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и эфиров под влиянием ауксохромного замещения обобщены с помощью эмпирических правил (см. ПИВА, Б).

Бензоеидные ароматические соединения. Электронным переходам в π -системе бензола соответствуют три полосы поглощения: *E*₁, *E*₂ и *B*. При переходе к производным бензола наблюдаются, как правило, батохромные сдвиги всех этих полос, причем наибольшие сдвиги имеют место в ряду полиядерных ароматических систем, для которых также характер-

но увеличение интенсивности E_1 -полосы. В спектрах замещенных бензола, содержащих хромофорные и сильные ауксохромные заместители, непосредственно присоединенные к ароматическому ядру, появляется дополнительная K -полоса. На характер поглощения полизамещенных бензолов сильное влияние оказывает не только природа заместителей, но и их относительное расположение. Величина $\lambda_{\text{макс}}$ K -полосы в замещенных ароматических альдегидах, кетонах и кислотах может быть предсказана на основании эмпирических правил (см. ПIVB).

Присоединение бензольного ядра к сопряженному хромофору приводит к сильному батохромному сдвигу (на 40—70 нм) K -полосы, сопровождающемуся гиперхромным эффектом; сравните, например, параметры $\lambda_{\text{макс}}^{\text{спирт}}$, нм (ϵ) K -полос в стироле — 248(14 000) и *транс*-стильбене — 296 (29 000), или в акриловой кислоте — 200(10 000) и *транс*-коричной кислоте — 272(21 600).

Ароматические гетероциклические соединения. Избирательное поглощение в фуране и пирроле приходится на 207—208 нм, а в тиюфене смещено до 231 нм. Интересно отметить, что спектр тиюфена имеет несомненное сходство со спектром его карбоциклического аналога — циклопентадиена ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{гексан}}$ 238 нм, ϵ 3400). В отличие от бензола пятичленные ароматические гетероциклы в длинноволновой области — там, где проявляется B -полоса бензольного ядра, — не показывают избирательного поглощения. Введение в гетероцикл электроноакцепторной группы приводит к появлению длинноволновой полосы ВПЗ, $\lambda_{\text{макс}}$ и $\epsilon_{\text{макс}}$ которой сильно зависят от расположения заместителя, а именно: заместители во втором положении обеспечивают более интенсивное и более длинноволновое поглощение, чем заместители в третьем положении.

УФ-спектры пиридина и его производных напоминают в некоторой степени спектры бензондной ароматики. Так, сам пиридин в ближнем ультрафиолете содержит две полосы, подобные E - и B -полосам бензола. Однако интенсивность B -полосы в пиридине на порядок больше, чем в бензоле. Кроме того, в спектре пиридина и его производных присутствует специфичная для этого гетероцикла полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода, которая почти всегда перекрывается более интенсивной B -полосой.

Использование электронных спектров для определения строения органических молекул

Поскольку для опознания хромофора по УФ-спектру в равной степени важно знание λ и ϵ соответствующей полосы поглощения, то к структурному анализу можно приступать лишь зная молекулярную массу соединения, так как это необходимо для вычисления ϵ . Возможности определения строения молекул при указанном условии весьма ограничены. В связи с тем, что насыщенный углеродный скелет и такие функциональные группы, как OH, NH₂, SH, CO₂H, C≡C, C≡N, «прозрачны» в доступной области ближнего ультрафиолета ($\lambda > 220$ нм), то электронный спектр не дает информации об этих элементах структуры молекул. Вместе с тем можно определить присутствие таких функциональных групп, как C=O, S=O, N=O, N=N, NO₂, которым в спектре отвечают R -полосы, специфичные своим положением в длинноволновой части спектра и слабой интенсивностью. Можно установить присутствие в соединении бензольного ядра, признаком которого является прежде всего наличие B -полосы вблизи 260 нм, имеющей среднюю интенсивность (ϵ 300) и отличающейся тонкой структурой, а также одновременное наблюдение более интенсивной E -поло-

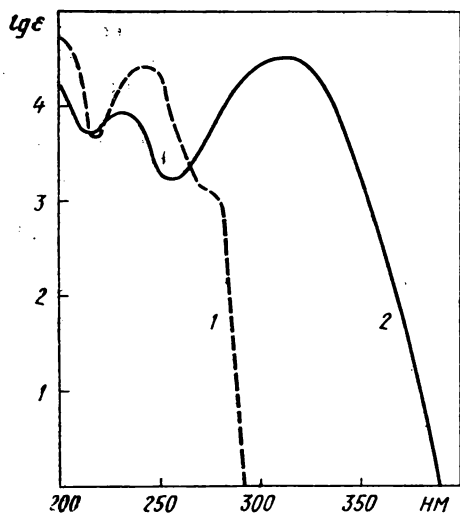


Рис. 3.4. УФ-спектры ацетанилида (1) и *n*-аминоацетофенона (2) в этаноле

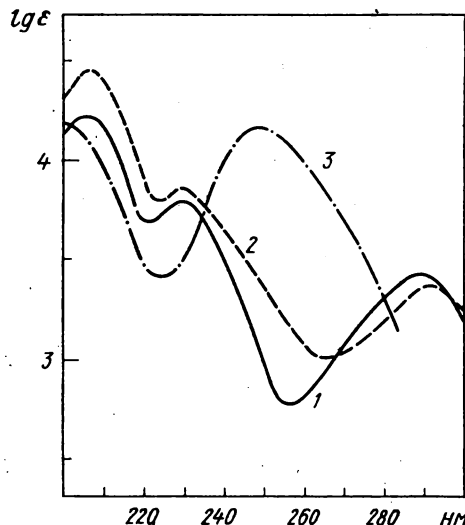


Рис. 3.5. УФ-спектры изомеров метокси-бензойной кислоты в этаноле:

1 — орто; 2 — мета; 3 — пара

сы вблизи 210 нм. Введение хромофора или ауксохрома к бензольному ядру приводит к потере такого специфичного признака бензольного ядра, как тонкая структура *B*-полосы, и уменьшает надежность идентификации бензольного ядра по УФ-спектру. Выявление структурных элементов на основе анализа интенсивных *K*-полос в подавляющем большинстве случаев оказывается невозможным из-за их малой специфичности. Действительно, наблюдение *K*-полосы может свидетельствовать лишь о наличии той или иной цепочки сопряженных кратных связей (появление интенсивной полосы в районе 215–240 нм является признаком фрагмента из двух сопряженных кратных связей, а наличие интенсивного поглощения при $\lambda > 260$ нм указывает на присутствие более чем двух сопряженных кратных связей и т. д.), но не позволяет установить природу атомов, включенных в цепь сопряжения.

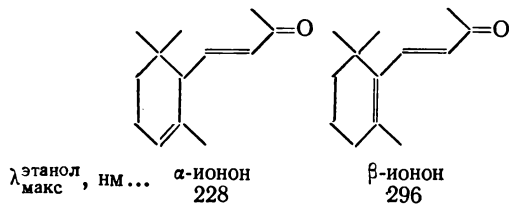
Большую структурную информацию можно извлечь из анализа УФ-спектра

при наличии сведений о составе соединения. При этом спектр позволяет сделать выбор из тех альтернативных изомерных структур, допускаемых брутто-формулой, которые имеют либо просто различные хромофоры, либо одинаковые хромофоры, но с различным ауксохромным замещением. Те же альтернативные структуры, что отличаются лишь строением «прозрачных» частей молекул, естественно, неразличимы.

Возможности электронной спектроскопии в распознавании структурных изомеров иногда довольно убедительны. Так, надежно распознаются по общему контуру спектральной кривой изомеры, содержащие различные ауксохромно-хромофорные системы, как в случае изомерных ацетанилида и *n*-аминоацетофенона (рис. 3.4). В некоторых случаях вполне отчетливы спектральные различия между изомерами, имеющими один и тот же сопряженный хромофор, но различающиеся положением ауксохрома, например между

изомерами положения дизамещенного бензола, в котором один из заместителей донорный, а другой акцепторный (рис. 3.5). Действительно, в спектрах *орто*- и *мета*-изомеров наблюдаются две интенсивные длинноволновые полосы (*K*- и *B*-полосы, причем *K*-полоса всегда более интенсивна и имеет меньшую $\lambda_{\text{макс}}$), а в спектре *пара*-изомера в длинноволновой области присутствует только одна интенсивная полоса (*K*-полоса, закрывающая *B*-полосу).

Часто выбор из альтернативных структур можно сделать по параметрам только *K*-полосы анализируемого спектра. В частности, сильно различаются положением *K*-полосы изомеры, содержащие сопряженные системы связей разной длины. Так, у β -иона, являющегося полностью сопряженным диеном, полоса поглощения находится в более длинноволновой области, чем аналогичная полоса в спектре α -иона, имеющего одну изолированную олефиновую связь:

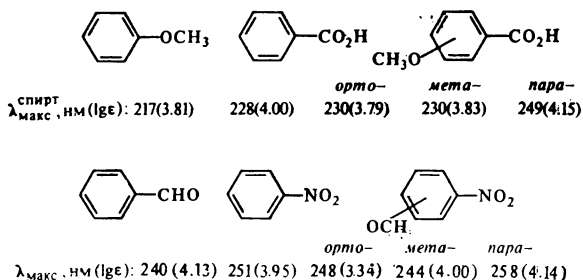


Также легко сделать выбор между изомерами с линейно- и кросс-сопряженными системами кратных связей: в первом случае *K*-полоса располагается в более длинноволновой области, чем во втором; сравните, например, $\lambda_{\text{макс}}^{\text{транс}}$ *транс*, *транс*-2,4-гексадиена — 260 нм и *транс*-1,4-гексадиен-3-она — 236 нм.

Нетрудно обосновать различие в положении *K*-полосы в спектрах двух изомеров — анисового (*n*-метоксибензойного) альдегида ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{спирт}}$ 277 нм) и метилбензоата ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{спирт}}$ 228 нм), поскольку первое соединение содер-

жит более длинную цепь сопряжения.

При выборе между *пара*- и *мета*-(*орто*-) изомерами дизамещенного бензола, оба или один из заместителей которого акцепторные, полезно руководствоваться тем установленным фактом, что величины λ и ϵ *K*-полосы в *пара*-изомере всегда заметно превышают соответствующие параметры более длинноволновой из *K*-полос модельных монозамещенных бензолов, в то время как по сравнению с той же моделью *K*-полоса *мета*-(*орто*-)изомера характеризуется обычно пониженными величинами λ или ϵ :



Поскольку УФ-спектр позволяет различать только ограниченное число структур, то в практике структурного анализа его привлекают обычно на том этапе, когда установлены не только состав, но также функциональные группы и строение углеродного скелета. Обращение к УФ-спектру в этом случае может помочь в установлении последовательности кратных связей в углеродном скелете или в выявлении относительного расположения функциональных групп, разделенных кратными связями.

Наиболее эффективно применение электронной спектроскопии для выяснения указанных деталей молекулярной структуры в ряду соединений, содержащих хорошо изученные сопряженные хромофоры: диеновый, α,β -непредельных и ароматических альде-

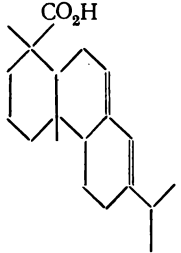
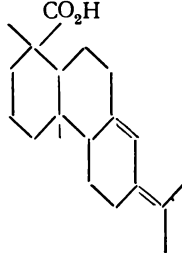
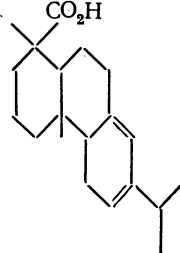
гидов, кетонов и карбоновых кислот. Для этих соединений установлены эмпирические правила по соответствию положения основной полосы поглощения (K -полосы) с характером сопряженного хромофора, степенью замещения его, положением и природой заместителя. Оказывается, что возможно предсказать величину $\lambda_{\text{макс}}$ K -полосы, воспользовавшись аддитивной схемой подсчета, состоящей в суммировании некоторого значения λ_0 , придаваемого родоначальному хромофору, и инкрементов $\Delta\lambda$, соответствующих типу заместителя и его положению относительно скелета родоначального хромофора:

$$\lambda = \lambda_0 + \sum_i \Delta\lambda_i. \quad (3.3)$$

Сведения о величинах λ_0 и $\Delta\lambda$ приводятся в табл. ПIV. Впервые такой подход для оценки $\lambda_{\text{макс}}$ полосы поглощения органического соединения

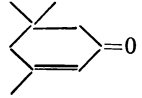
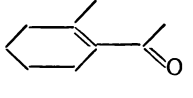
был осуществлен в начале 40-х годов Вудвордом при анализе спектров замещенных диенов и енонов, в связи с чем и получил название *правил Вудворда*. Очень часто это название сохраняют для аналогичным образом сформулированных закономерностей в ряду других классов соединений.

Имеется множество примеров, когда на основании правил Вудворда удалось сделать правильный выбор из альтернативных структур, имеющих один и тот же сопряженный хромофор, но различающихся степенью замещения или природой заместителя. Например, три изомерные дитерпеновые кислоты — абиетиновая, неоабиетиновая и левопимаровая, имеющие один и тот же бутadiеновый хромофор, существенно различаются по величине $\lambda_{\text{макс}}$ и эти различия довольно точно предсказываются при использовании формулы (3.3) и данных табл. ПIV:

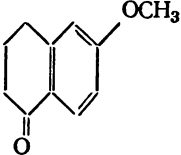
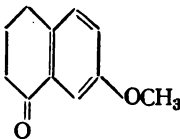
| | | | |
|--|--|--|---|
| |  |  |  |
| Кислота | Абиетиновая | Неоабиетиновая | Левопимаровая |
| $\lambda_{\text{макс}}^{\text{этанол}}, \text{ нм}$ | 241 | 250 | 272 |
| $\lambda_{\text{макс}}^{\text{выч}}, \text{ нм}$ | 239 (214 + 4.5 + 5) | 254 (214 + 5.5 + 2.5 + 5) | 278 (253 + 4.5 + 5) |

Аналогичным образом хорошо предсказываются различия в $\lambda_{\text{макс}}$ для изомерных карбонильных соединений,

таких, например, как изофорон и 1-ацетил-2-метил-1-циклогексен:

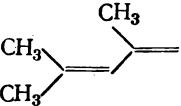
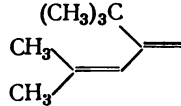
| | | |
|---|---|--|
| |  |  |
| $\lambda_{\text{макс}}^{\text{этанол}}, \text{ нм}$ | 235 | 247 |
| $\lambda_{\text{макс}}^{\text{выч}}, \text{ нм}$ | 239 (215 + 2.12) | 249 (215 + 2.12 + 10) |

Эмпирические правила надежно следующих изомерных ароматических определяют различие в УФ-спектрах кетонов:

| | | |
|---|---|--|
| |  |  |
| $\lambda_{\text{макс}}^{\text{этанол}}$, нм | 276 | 257 |
| $\lambda_{\text{макс}}^{\text{выч}}$, нм . . . | 274 (246 + 3 + 25) | 256 (246 + 3 + 7) |

Известно, что для эффективного сопряжения в системе должным образом чередующихся кратных связей необходимо, чтобы система была копланарна. Нарушение копланарности приводит к уменьшению сопряжения и, как следствие, к снижению величин λ и ϵ

K-полосы. Примером такого спектрального проявления стерического ингибирования сопряжения может служить появление гипсохромного и гипохромного эффектов на *K*-полосе при переходе от 2,4-диметил-1,3-пентадиена к 4-метил-2-*tert*-бутил-1,3-пентадиену:

| | |
|---|--|
|  |  |
| $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ) . . . | |
| 231 (9900) | 225 (6400) |

Поскольку структурные особенности молекул, вызывающие нарушение копланарности сопряженного хромофора, как правило, нетрудно предсказать, то возникает возможность опознания структур с некопланарным хромофором по признаку заниженных по сравнению с планарной моделью спектральных

характеристик. В частности, на этом принципе основано конфигурационное отнесение геометрических изомеров соединений, включающих сопряженный хромофор, поскольку стерическое ингибирование сопряжения проявляется только в *цис*-изомере*; сравните, например, $\lambda_{\text{макс}}^{\text{спирт}}$, нм (ϵ):

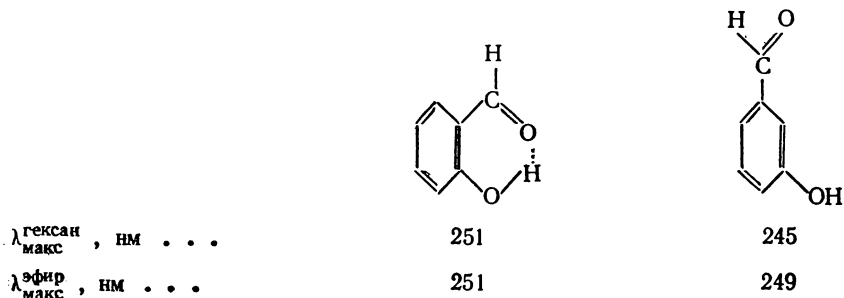
| Соединение | <i>цис</i> | <i>транс</i> |
|--|--------------|--------------|
| $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ | 192 (21 900) | 208 (33 100) |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ | 241 (13 800) | 250 (17 300) |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ | 264 (9500) | 273 (21 000) |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ | 280 (10 500) | 296 (29 000) |

Для выявления некоторых структурных особенностей органических молекул полезно проанализировать характер изменений в УФ-спектре вещества при замене инертного растворителя на активный. В частности, такой прием уместен при установлении относительного расположения функциональных

* Если стерические взаимодействия в *цис*-изомере не играют существенной роли, то при конфигурационном отнесении пользуются следующим эмпирическим правилом: $\epsilon_{\text{макс}}(\text{транс}) > \epsilon_{\text{макс}}(\text{цис})$ и $\lambda_{\text{макс}}(\text{цис}) > \lambda_{\text{макс}}(\text{транс})$; сравните, например, λ и (ϵ) для геометрических изомеров 1-этоксид-1,3-бутадиена: *цис*—248(17 800), *транс*—236(19 000); см. также П IV.

групп, способных к образованию водородных связей (например, OH и C=O), поскольку позволяет выявить структуры с внутримолекулярной водородной связью. Например, в спектре *о*- и *м*-оксибензальдегидов при замене растворителя (гексана на диэтиловый эфир) наблюдаемые смещения *K*-полос заметно разнятся по величине: в случае *орто*-изомера смещение вообще отсутствует, а в случае *мета*-изомера в со-

ответствии с ожиданием наблюдается батохромный сдвиг ($\lambda_{\text{эфир макс}} - \lambda_{\text{гексан макс}} = 4 \text{ нм}$). Нечувствительность *K*-полосы в спектре *орто*-изомера к замене растворителя обязана отсутствию взаимодействия молекул активного растворителя (диэтилового эфира) с функциональными группами *о*-бензальдегида, так как последние связаны внутримолекулярной водородной связью:



В ряде случаев замена растворителя оказывает сильное влияние на УФ-спектр, что является верным признаком для распознавания соединений, относящихся к таутомерным системам. Известно, что замена растворителя может при-

водить к изменению таутомерного равновесия. При этом если таутомеры содержат различные хромофоры, то замена растворителя вызовет сильное изменение параметров спектра. Например, спектры ацетоуксусного

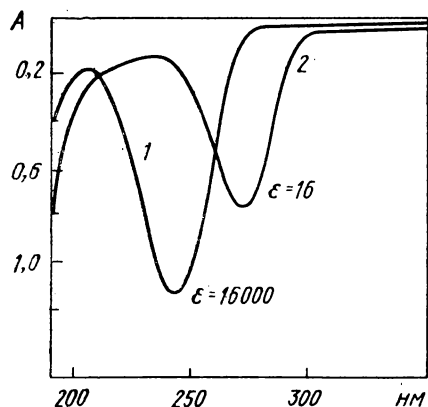


Рис. 3.6. УФ-спектры ацетоуксусного эфира в изооктане (1) и в воде (2): кювета 1 см. Концентрации (моль/л): 1 — $0,725 \times 10^{-4}$; 2 — $0,049$

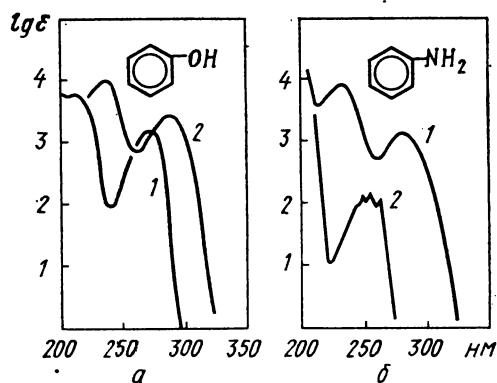


Рис. 3.7. УФ-спектры фенола и анилина: а — фенол в воде (1) и в водном 0,1 М растворе NaOH (2); б — анилин в воде (1) и в водном 0,1 М растворе соляной кислоты (2)

эфира, снятые в изооктане и в воде (рис. 3.6), сильно различаются, так как в первом растворителе спектр отвечает присутствию заметной доли енольной формы ацетоуксусного эфира, а во втором — чистой кетонной формы.

Использование в качестве растворителей спиртовых и водных растворов кислот и щелочей часто оказывается полезным для структурного отнесения в ряду соединений, способных участвовать в кислотно-основном равновесии с указанными активными растворителями. Так, в ряду окси- и аминопроизводных углеводородов возможно легко выявить фенолы и анилины, наблюдая изменения в спектре при замене инертного растворителя на кислотный (для аминопроизводных) или щелочной (для оксипроизводных) растворитель. При такой замене фенолы показывают bathochrome, а анилины — hypsochrome смещение полосы ВПЗ (рис. 3.7), в то время как спектры соединений, содержащих бензольное ядро и окси- (или амино-) группу, изолированные

друг от друга, не испытывают заметных изменений. Сильное изменение параметров поглощения фенолов и анилинов при изменении рН раствора обязано тому, что в соответствующем активном растворителе эти соединения в значительной степени образуют ионы $C_6H_5O^-$ и $C_6H_5N^+H_3$. Спектры же последних, как и следует ожидать, заметно отличаются от спектров собственно фенола и анилина.

Для обнаружения хромофоров, содержащих острый азот (например, хромофор $C=N$ в алифатических азометинах), полезно дополнительно снять спектр в кислотном растворителе: спектр заметно изменяется, так как вследствие протонирования азота полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода исчезает. Интересно влияние аналогичной замены растворителя на УФ-спектр пиридина (рис. 3.8). При переходе к кислотному растворителю, в котором пиридин связан в виде пиридиновой соли, наблюдается сильный гиперхромный эффект на длинноволновой полосе. Следует подчеркнуть, что указанный эффект имеет место несмотря на исчезновение из-за протонирования азота полосы $n \rightarrow \pi^*$ -перехода.

Примеры структурного анализа по электронным спектрам

Предлагаемые ниже упражнения на применение УФ-спектров для определения строения органических соединений включают в качестве дополнительной ту или иную несектральную информацию о веществе. По характеру этой дополнительной информации все задачи могут быть разбиты на три группы.

1. Известна только брутто-формула. При таком условии однозначное установление структуры возможно лишь при сравнительно простом составе молекулы и, как правило, приходится

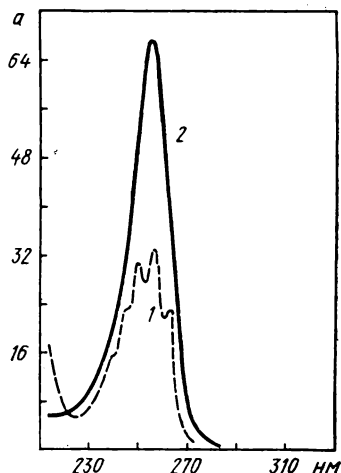


Рис. 3.8. УФ-спектры пиридина в спирте (1) и в подкисленном спирте (2)

ограничиваться соображениями о наиболее предпочтительных структурах.

2. Имеются сведения о происхождении, синтезе или превращениях соединения (обычно в дополнение к брутто-формуле). При этом выводы о строении соединения на основе УФ-спектра, дополненные структурной интерпретацией химических данных, могут быть достаточно конкретными или даже однозначными.

3. Объем и значение дополнительной информации велики, и необходимо сделать выбор из небольшого числа (часто двух-трех) альтернативных структур.

Во всех предлагаемых упражнениях УФ-спектр дает весьма важные сведения о структуре, но, конечно, не всегда именно эта информация является оптимальной. Проблема использования УФ-спектра совместно с другими спектрами рассматривается в последней главе.

Пример 1. Высказать соображения о строении соединения $C_9H_{10}O$ на основании УФ-спектра (рис. 3.9).

УФ-спектр соединения включает три

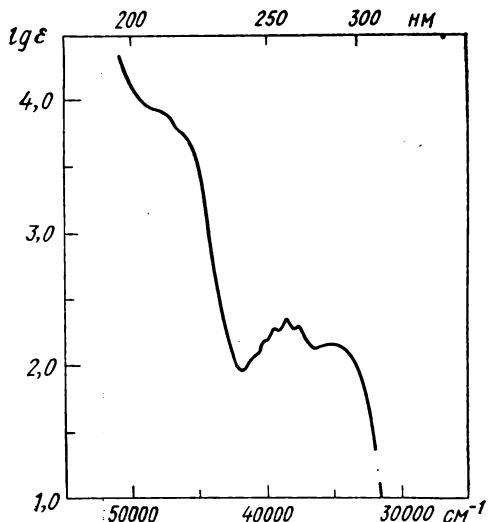


Рис. 3.9. К примеру 1: спектр вещества в этаноле

полосы поглощения: сильную полосу в коротковолновой части спектра, проявляющуюся в виде перегиба на конечном поглощении* ($\nu \sim 48\,000\text{ см}^{-1}$, $\lambda\, 208\text{ нм}$, $\lg \epsilon \sim 3,9$), полосу средней интенсивности с тонкой структурой ($\nu \sim 39\,000\text{ см}^{-1}$, $\lambda\, 256\text{ нм}$, $\lg \epsilon \sim 2,35$) и самую слабую полосу в длинноволновой части спектра ($\nu \sim 35\,000\text{ см}^{-1}$, $\lambda\, 286\text{ нм}$, $\lg \epsilon \sim 2,15$). Характеристики первых двух полос позволяют отнести их соответственно к *E*- и *B*-полосам бензольного хромофора. Предположение о присутствии бензольного ядра ($\Phi H = 4$) согласуется с брутто-формулой соединения ($\Phi H = 5$). Параметры длинноволновой полосы позволяют связать ее происхождение с $n \rightarrow \pi^*$ -переходом (*R*-полоса) в изолированном карбонильном хромофоре и тем самым обнаружить присутствие в молекуле альдегидной или кетонной функции, с которой, в свою очередь, может быть соотнесен пятый элемент ΦH молекулы. Завышенную интенсивность этой полосы ($\epsilon\, 175$) по сравнению со стандартным значением ($\epsilon\, 20$) отчасти можно объяснить эффектом наложения *R*-полосы на более интенсивную *B*-полосу. Таким образом, установлено присутствие двух изолированных хромофоров — бензольного и карбонильного. Гипотеза их сопряженного расположения не состоятельна не только потому, что она не находит подтверждения в характеристиках наблюдаемых *B*- и *R*-полос, но прежде всего из-за отсутствия интенсивной ($\lg \epsilon > 4$) *K*-полосы в области 240 нм , характерной для бензальдегида или ацетофенона. Идентифицированные структурные элементы могут быть связаны в молекуле $C_9H_{10}O$ шестью способами (метилбензилкетон, три изомерных толилацетальдегида,

* Концевым поглощением называют постепенное увеличение интенсивности поглощения с уменьшением длины волны у коротковолнового конца спектра.

α - и β -фенилпропионовые альдегиды), выбор между которыми не может быть надежным на основании только УФ-спектра. Любая дополнительная информация — ИКС, ПМР — позволила бы однозначно определить строение.

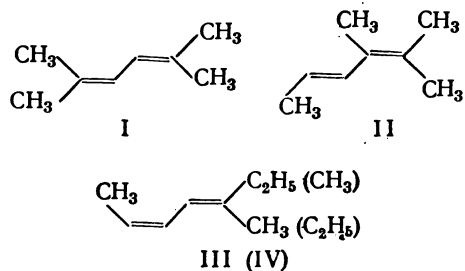
Приведенный спектр соответствует метилбензилкетону.

Пример 2. Каково строение углеводорода C_8H_{14} , в УФ-спектре которого содержится только одна полоса поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$ 243 нм, $lge = 4,4$)?

Учитывая брутто-формулу соединения ($\Phi H = 2$), параметры полосы поглощения могут быть согласованы только со структурой сопряженного диена. Число, относительное расположение и характер алкильных групп при дивинильном фрагменте могут быть определены на основании правил Вудворда (PIV). Прежде всего следует сделать вывод, что высокое численное значение наблюдаемой величины $\lambda_{\text{макс}}$ требует максимально возможного при данной брутто-формуле числа алкильных заместителей при дивинильном хромофоре, а таковому отвечает присутствие четырех метильных групп. При этом для тетраметил-1,3-бутадиенов предсказываемая величина $\lambda_{\text{макс}}$ отвечает только 234 нм ($214 + 4 \cdot 5$). Превышение ее на 10 нм может быть вызвано эффектом *цис*-ориентации концевых метильных групп (поправка на концевое *цис*-алкильное замещение $5 + 5 = 10$ нм). Две другие метильные группы должны быть размещены таким образом, чтобы они не могли привести к стерическим взаимодействиям в системе, способным вывести ее из копланарности. Этому условию отвечает расположение их также при первом и четвертом атомах углерода бутадиенового скелета, но не при втором и третьем. Таким образом, искомая структура углеводорода C_8H_{14} есть 2,5-диметил-2,4-гексадиен (I).

Учитывая приблизительный характер правил Вудворда, следует допустить, что приведенному УФ-спектру кроме

структуры (I) могут соответствовать, хотя и в меньшей степени (вследствие меньшего сходства $\lambda_{\text{набл}}$ и $\lambda_{\text{выч}}$), следующие три: *транс*-2,3-диметил-2,4-гексадиен (II), $\lambda_{\text{выч}} = 214 + 4 \cdot 5 + 5 = 239$ нм; *цис, транс*- и *цис, цис*-5-метил-2,4-гептадиены (III) и (IV), $\lambda_{\text{выч}} = 214 + 3 \cdot 5 + 2 \cdot 5 = 239$ нм:



Сообщаемые в условии задачи данные относятся к 2,5-диметил-2,4-гексадиену.

Пример 3. Высказать соображения о строении углеводорода $C_{10}H_{12}$, УФ-спектр которого представлен на рис. 3.10, если известно также, что он

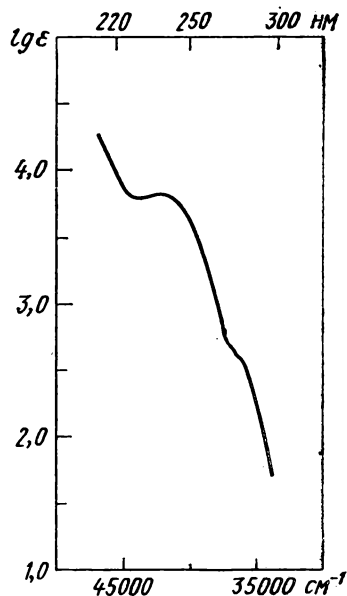
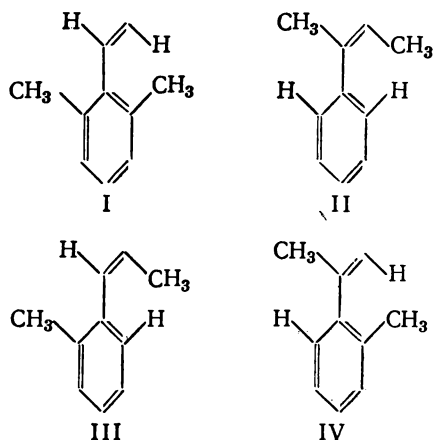


Рис. 3.10. К примеру 3

легко гидрируется на палладиевом катализаторе с поглощением эквивалентного количества водорода.

Брутто-формула свидетельствует о высокой непредельности углеводорода ($\Phi H = 5$). Поскольку соединение поглощает только один эквивалент водорода, то в нем присутствует лишь одна двойная связь, а остальная формальная непредельность приходится на систему кратных связей и (или) циклов, относительно инертную к гидрированию. Отметим, что такой системой может быть бензольное ядро ($\Phi H = 4$). Обратимся теперь к анализу спектра, включающего интенсивное концевое поглощение (λ 215 нм, $\lg \epsilon = 4,3$), полосу при $\nu \sim 42\,000\text{ см}^{-1}$, λ 238 нм ($\lg \epsilon \sim 3,8$) и плечо при $\nu \sim 36\,000\text{ см}^{-1}$, λ 278 нм ($\lg \epsilon \sim 2,65$). Концевое поглощение и плечо вполне могут быть отнесены соответственно к *E*- и *B*-полосам бензольного хромофора. Относительно интенсивная полоса при 238 нм свидетельствует о наличии сопряженного хромофора, каковым при сделанных допущениях может быть только стирольный хромофор. Между тем *K*-полоса самого стирола (см. ПIIIV) и более длинноволновая и более интенсивная. Стало быть искомая структура должна иметь такое алкильное замещение (две метильные или одна этильная группы) при

стирольном хромофоре, которое бы приводило к нарушению его копланарности и, следовательно, к уменьшению λ и ϵ *K*-полосы. Из простых соображений стереохимии этим требованиям отвечают следующие четыре структуры, которые следует рассматривать как альтернативные для сообщаемых условий:



УФ-спектр, изображенный на рис. 3.10, отвечает 2,6-диметилстиролу (I).

Пример 4. На рис. 3.11 представлены УФ-спектры *o*- и *p*-нитрофенолов, полученные для растворов в изооктане (1 и 1') и в этаноле (2 и 2'). Како-

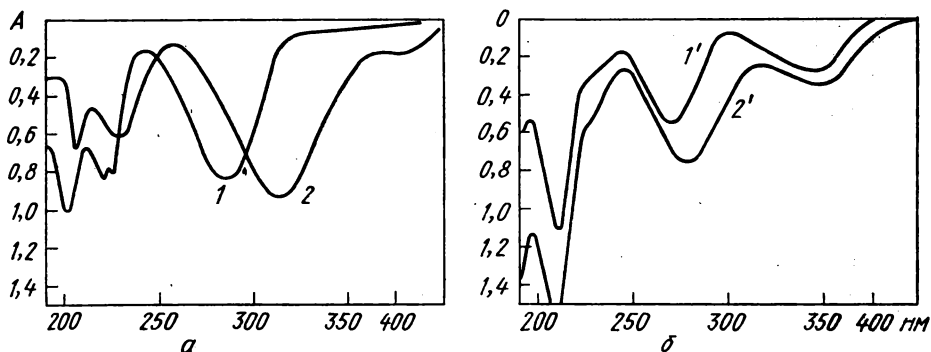


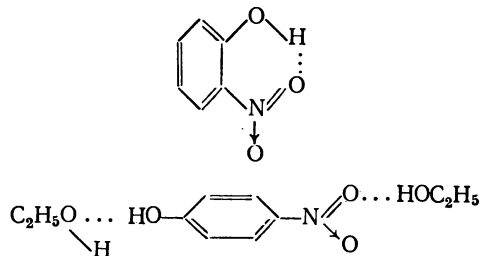
Рис. 3.11. К примеру 4:
кювета 1 см. Концентрации (г/л): *a* — 0,01; *б* — 0,015

му изомеру отвечает каждая пара спектров? Объясните различия в спектрах изомеров при замене растворителя.

При сопоставлении спектров изомеров отчетливо выявляются их качественные различия: спектры *а* содержат только одну интенсивную длинноволновую полосу, в то время как спектры *б* в длинноволновой части спектра содержат по две полосы, из которых более длинноволновая является менее интенсивной. Это позволяет отнести спектры *а* к *п*-нитрофенолу, а спектры *б* — к *о*-нитрофенолу.

К такому же выводу можно прийти при анализе параметров ϵ и λ *К*-полос в сравниваемых спектрах. Воспользовавшись формулой (3.2), получаем для *К*-полос следующие значения $\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon_{\text{макс}}$): 1 — 286 (11 700), 2 — 314 (13 100), 1' — 270 (5150), 2' — 278 (7000). Как видно, *К*-полосы в спектрах 1 и 2 имеют большие величины λ и ϵ по сравнению с таковыми параметрами в спектрах 1' и 2', что и позволяет первые отнести к *пара*-изомеру, так как в этом случае обеспечивается максимально возможная электронная делокализация с участием обоих заместителей, а вторые — к *орто*-изомеру, в котором электронное взаимодействие уменьшено из-за стерических препятствий.

Наблюдаемое различие в положении полосы ВПЗ при замене растворителя (изооктана на этанол) также находится в соответствии с таким отнесением. Действительно, меньшую чувствительность к замене растворителя ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{этанол}} - \lambda_{\text{макс}}^{\text{изооктан}} = 8$ нм) следует связать с *орто*-изомером, так как в этом случае возможна сильная внутримолекулярная водородная связь, влиянием которой объясняется относительная инертность этого изомера к межмолекулярным взаимодействиям с активным растворителем (спиртом):



Для образования ассоциаций между молекулами *п*-нитрофенола и спирта (за счет межмолекулярных водородных связей) нет никаких препятствий, что обеспечивает сильный bathochromный сдвиг полосы ВПЗ при замене растворителя ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{этанол}} - \lambda_{\text{макс}}^{\text{изооктан}} = 28$ нм).

Задачи

В задачах все УФ-спектры получены для растворов веществ. Используемый растворитель указывается только в том случае, когда он не является углеводородом (гексан, циклогексан, изооктан и т. п.). Другие условия получения спектров (концентрация, толщина кюветы) сообщаются только для спектров с ординатой в единицах оптической плотности *A*. При решении задач по мере необходимости следует обращаться как к общей таблице по избирательному поглощению органических молекул (ПIII), так и к таблице по правилам Вудворда (ПIV).

1. К какому классу принадлежит углеводород с молекулярной массой около 120, УФ-спектр которого представлен на рис. 3.12?

2. Установите строение кетона с молекулярной массой около 120, УФ-спектр которого в этаноле представлен на рис. 3.13.

3. Какие выводы можно сделать о структуре карбоновой кислоты с молекулярной массой 138 при рассмотрении ее УФ-спектра (в этаноле) (рис. 3.14)?

4. Что можно сказать о структуре соединений: а) C_8H_{10} , б) $C_{14}H_{14}$ — на основании их УФ-спектров (рис. 3.15).

5. К какому классу органических соединений относится вещество $C_{10}H_{14}O$, УФ-спектры которого (рис. 3.16) сняты в этанольном растворе (1) и в растворе спиртовой щелочи (2)?

6. Какой вывод о строении азотсодержащих соединений: а) C_7H_7N и б) C_7H_9N — можно сделать из рассмотрения УФ-спектров (рис. 3.17)?

7. Какие выводы о структуре соединения

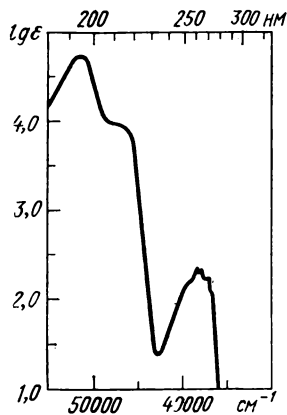


Рис. 3.12. К задаче 1

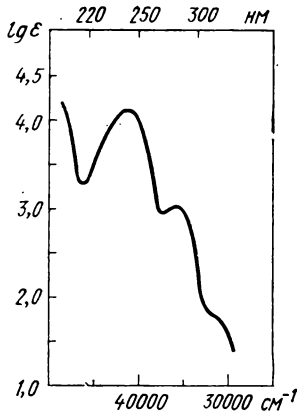


Рис. 3.13. К задаче 2

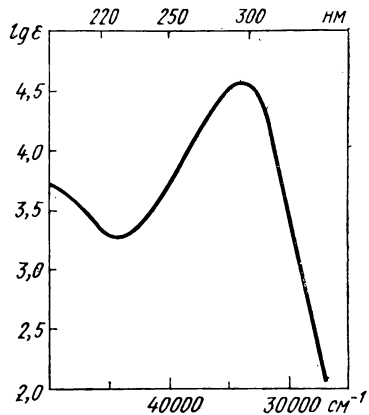


Рис. 3.14. К задаче 3

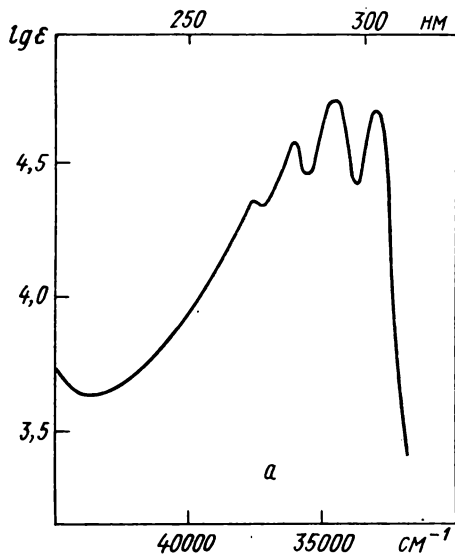


Рис. 3.15.
К задаче 4

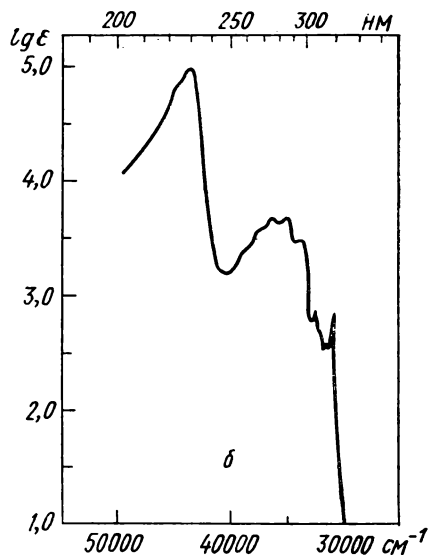
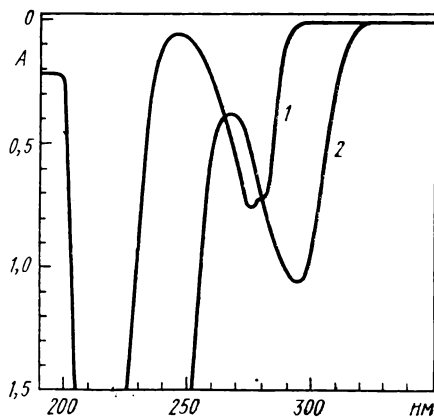


Рис. 3.16. К задаче 5:
концентрация вещества 0,045 г/л. Толщина слоя
1 см



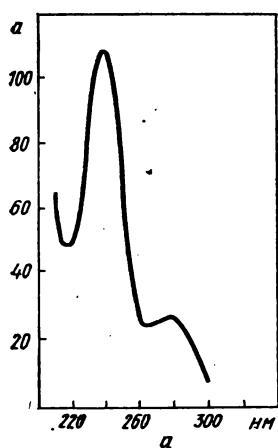


Рис. 3.17. К задаче 6

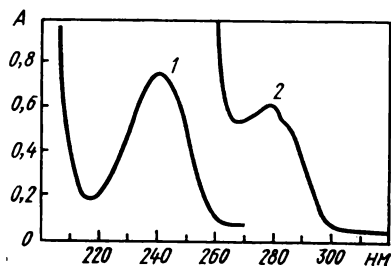
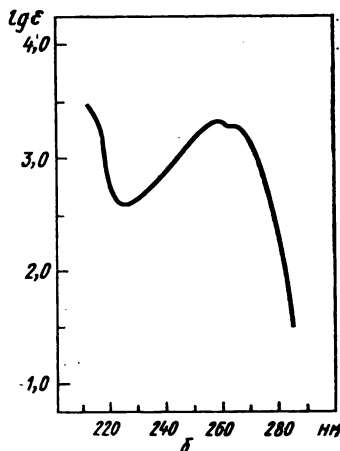


Рис. 3.18. К задаче 7:
концентрация вещества в метаноле
(г/л): 1 — 0,0345; 2 — 0,345. Толщина
слоя 2 мм

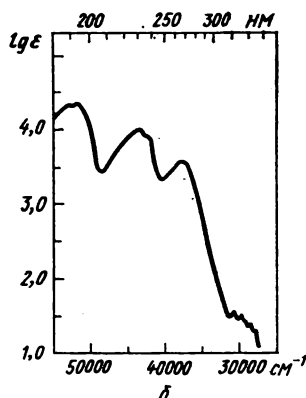
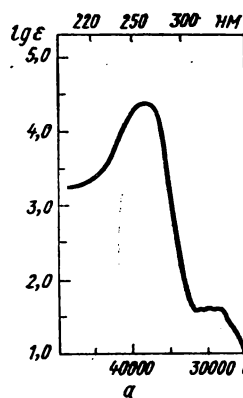


Рис. 3.19. К задаче 8

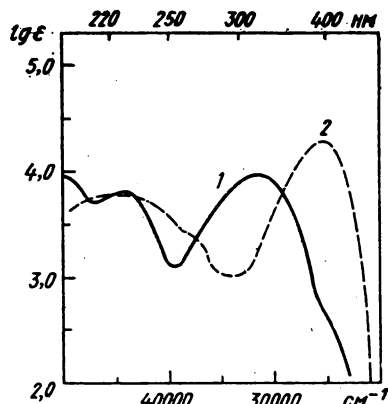


Рис. 3.20. К задаче 9

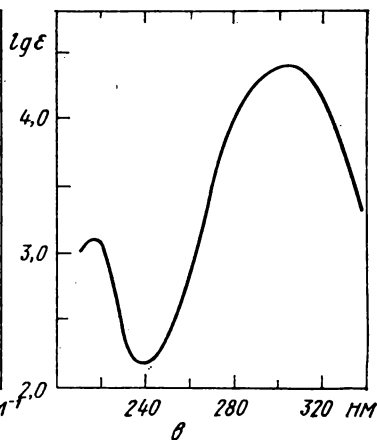
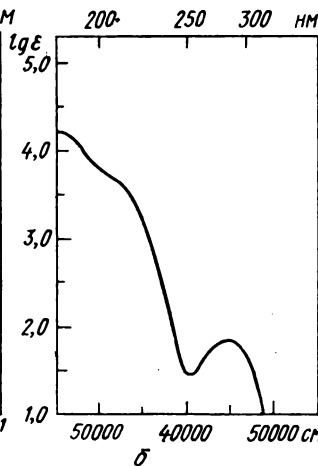
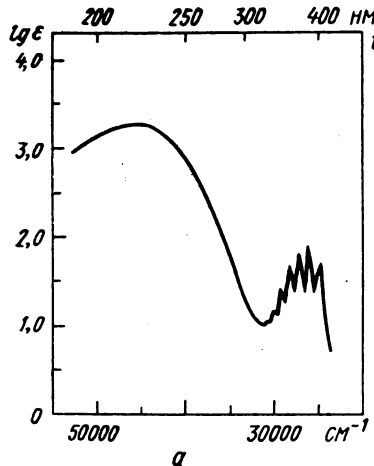


Рис. 3.21. К задаче 10

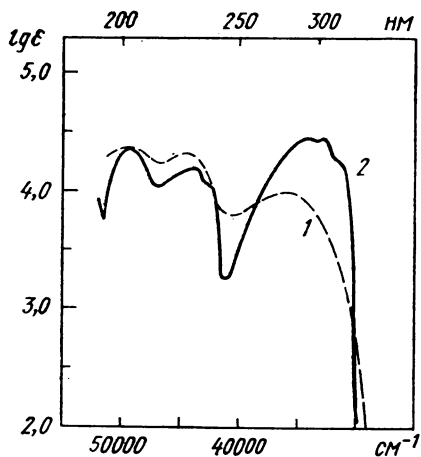


Рис. 3.22. К задаче 13

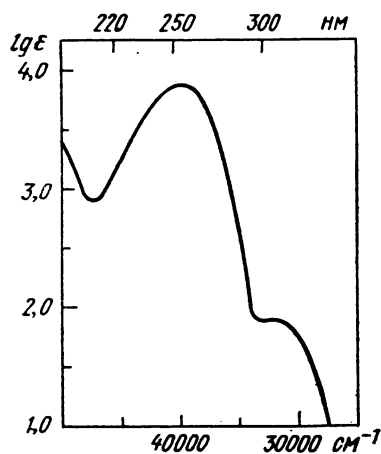


Рис. 3.23. К задаче 21

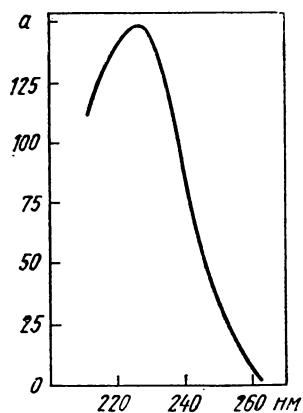


Рис. 3.24. К задаче 22

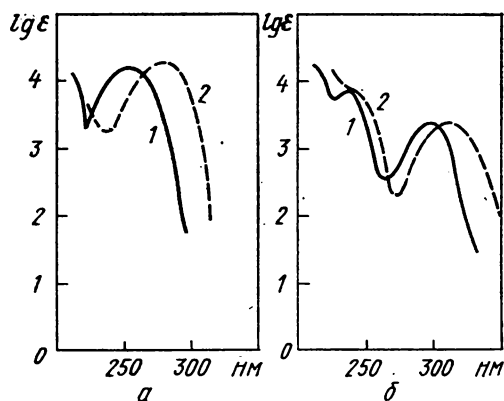


Рис. 3.25. К задаче 23:
1 — кислый раствор; 2 — щелочной раствор

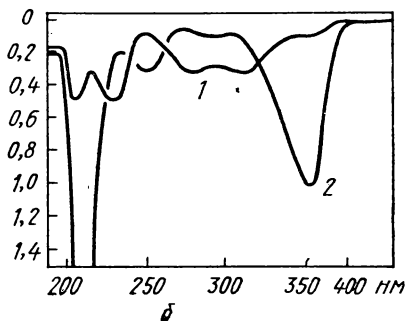
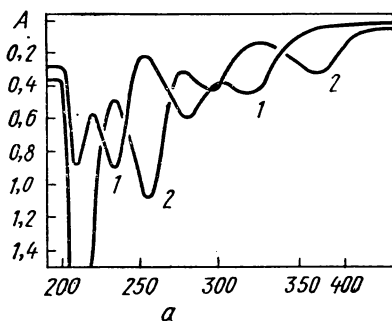


Рис. 3.26. К задаче 24:
концентрация (г/л): а — 0,0075; б — 0,006. Толщина слоя 1 см

$C_8H_{10}O$ можно сделать из рассмотрения УФ-спектра (рис. 3.18)? Какие модификации условий съемки спектра могли бы способствовать получению дополнительной информации о структуре соединения?

8. Какие заключения о строении соединений: а) C_6H_8O , б) C_6H_5NO — можно сделать, основываясь на УФ-спектрах (рис. 3.19)?

9. На рис. 3.20 представлены УФ-спектры соединения $C_6H_5NO_3$, записанные для водного (1) и водно-щелочного (2) растворов. Каково строение соединения и в чем причина сильного эффекта растворителя?

10. Выскажите соображения о строении соединений: а) $C_4H_9NO_2$, б) $C_5H_9NO_2$, в) $C_9H_{17}NO$, — основываясь на УФ-спектрах (рис. 3.21)?

11. Нитрил состава C_4H_5NS в УФ-спектре показывает полосу поглощения при $\lambda_{\text{макс}}^{\text{этанол}}$ 274 нм (ϵ 12 000). Какие выводы о его строении можно сделать?

12. Укажите наиболее вероятные структуры карбонильного соединения $C_6H_{10}O$, имеющего полосу поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ 228 нм ($lg \epsilon$ 3,76)?

13. Установите строение изомерных углеводородов C_4H_8 по их УФ-спектрам (в этаноле) (рис. 3.22). Углеводород А (спектр 1) при фотоллизе в газовой фазе при 170°C образует фенантрен и изомеризуется в углеводород Б (спектр 2).

14. Азин диэтилкетона при взаимодействии с хлором образует дихлорид $C_{10}H_{20}N_2Cl_2$. Каково его строение, если в УФ-спектре наблюдается полоса поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ 364 нм (ϵ 26)?

15. Каково строение углеводорода C_8H_{14} , который при каталитическом гидрировании превращается в 2,3-диметилгексан, а его УФ-спектр характеризуется единственной полосой поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ 240 нм (ϵ 17 750)?

16. Каково строение углеводорода C_8H_{12} , который гидрируется с образованием *цис*- и *транс*-1,2-диметилциклогексанов, а его УФ-спектр содержит только одну полосу поглощения при $\lambda_{\text{макс}}$ 234 нм (ϵ 16 200)?

17. При гидролизе 5-метил-3-хлор-1,4-гексадиена были выделены два изомерных карбинола. Спектр одного из них содержит полосу при 223 нм ($lg \epsilon = 4,4$), а другого — при 236 нм ($lg \epsilon = 4,3$). Каково их строение?

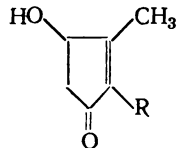
18. В УФ-спектре углеводорода $C_{10}H_{16}$ (в этаноле) содержится одна полоса поглощения при 243 нм ($lg \epsilon = 4,25$). Какова структура этого углеводорода, если известно также, что он гидрируется с образованием 1-метил-4-изопропилциклогексана?

19. Каковы структуры углеводородов C_6H_{10} и C_7H_{12} , если каждый из них дает в УФ-спектре только одну полосу поглощения: первый $\lambda_{\text{макс}}$ 234 нм (ϵ 23 000), а второй $\lambda_{\text{макс}}$ 231 нм (ϵ 9900)? Известно, что в продуктах озонирования каждого из них обнаружен ацетон.

20. Какова конфигурация 2,3-диметил-2,4-гексадиена, имеющего в УФ-спектре единственную полосу поглощения при 220 нм (ϵ 3850)?

21. Какая структура соединения $C_{10}H_{16}O$, имеющего углеродный скелет, как в *n*-цимоле, в наилучшей степени согласуется с УФ-спектром (рис. 3.23) этого соединения в этаноле?

22. Какая из приведенных ниже альтернативных структур в большей степени согласуется с УФ-спектром (в этаноле) (рис. 3.24) пиретролона — продукта омыления природного инсектицида пиретрина:



(I) $R = -CH=CH-CH=CHCH_3$

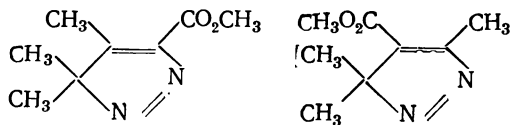
(II) $R = -CH_2CH=C=CHCH_3$

(III) $R = -CH_2CH=CH-CH=CH_2$

23. На рис. 3.25 представлены спектры *n*- и *m*-оксibenзойных кислот в кислом и щелочном метаноле. Какому изомеру отвечает каждая пара кривых? Объясните влияние pH на спектры изомеров.

24. На рис. 3.26 представлены УФ-спектры ванилина (4-окси-3-метоксибензальдегид) и изованилина (3-окси-4-метоксибензальдегид), снятые для каждого соединения в спиртовом (1) и спиртово-щелочном (2) растворах. Какому из изомеров принадлежит каждая пара спектров?

25. Два изомера — 3,3,4-триметил-5-метоксикарбонил-3Н-пиразол и 3,3,5-триметил-4-метоксикарбонил-3Н-пиразол



характеризуются следующими УФ-спектрами (в двух растворителях), содержащими по две полосы поглощения [приводится $\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ): I — 252(4330), 345(142) — в этаноле, 245(4250), 360(153) — в гексане; II — 262(4540), 369(142) — в этаноле, 257(4640),

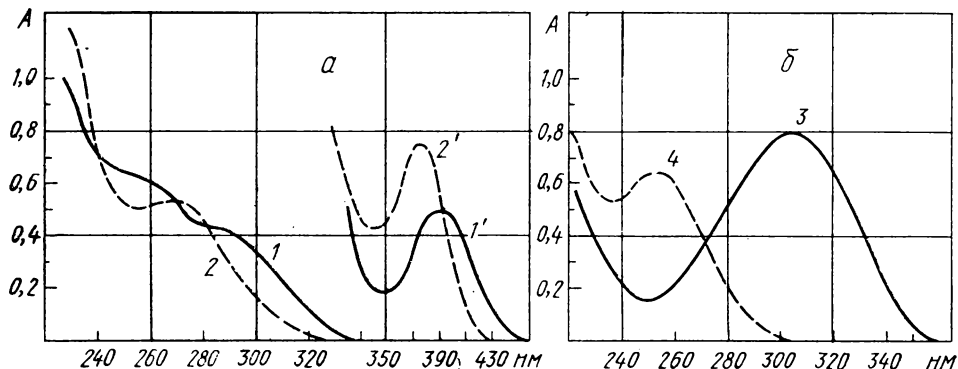
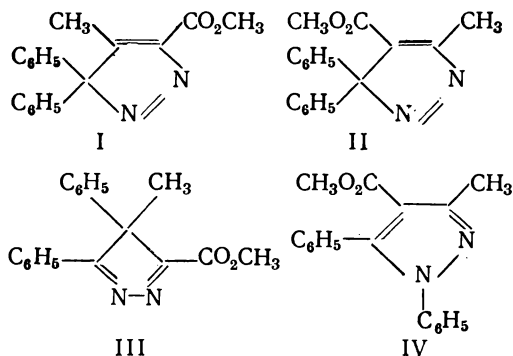


Рис. 3.27. К задаче 26:

a — спектры соединений I и II; *b* — спектры соединений III и IV. Концентрации (г/л): 1 — 0,047, 1' — 1,405; 2 — 0,040; 2' — 2,00; 3 — 0,018; 4 — 0,01. Кювета 1 см

381(144) — в гексане. Какому из изомеров отвечает каждый из спектров I и II?

26. Замещенные 3Н-пиразолы (I) и (II) при нагревании испытывают изомерные превращения в производные 4Н-пиразола (III) и 1Н-пиразола (IV) соответственно:



С помощью УФ-спектров (рис. 3.27) опознайте соединения I—IV.

27. Можно ли с помощью УФ-спектров различить следующие изомерные карбоновые соединения: бицикло[4.4.0]дец-1(6)-ен-2-он, бицикло[4.4.0]дец-3-ен-2-он, бицикло[4.4.0]дец-1(10)-ен-2-он?

28. Параметры длинноволновой полосы в спектрах двух изомеров — 5-метил-5-азабицикло[4.4.0]дец-1(6)-ен-2-она и 10-метил-10-азабицикло[4.4.0]дец-1-ен-3-она — различаются, а именно: $\lambda_{\text{макс}}$ 304 нм ($\lg \epsilon = 4,49$) в одном случае и $\lambda_{\text{макс}}$ 336 нм

($\lg \epsilon = 4,15$) — в другом. Произведите отнесение структур по спектральным данным.

29. Установите конфигурации геометрических изомеров метилового эфира β -N-циклогексиламиноакриловой кислоты по параметрам основной полосы поглощения $\lambda_{\text{макс}}^{\text{CH}_2\text{Cl}_2}$, нм ($\lg \epsilon$): а) 281 (4,28); б) 270 (4,37).

30. На рис. 3.28 представлены УФ-спектры 2,2'-, 3,3'- и 4,4'-диметилбифенилов. Какому из изомеров отвечает каждая из трех кривых 1—3?

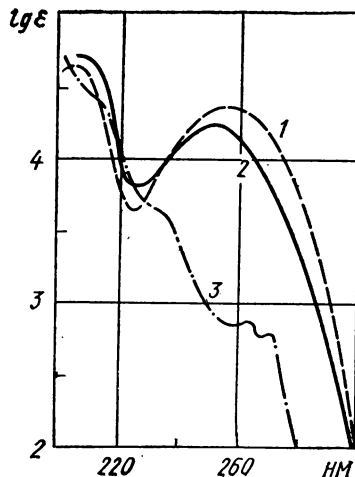


Рис. 3.28. К задаче 30

Глава четвертая

СПЕКТРЫ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Весьма ценным дополнением к рассмотренным ранее физическим методам структурного анализа является *спектроскопия ядерного магнитного резонанса* (ЯМР), использование которой в органической химии началось с 50-х годов. Спектроскопия ЯМР открыла возможность получения очень нужной химикам-органикам и недоступной иными путями структурной информации. Она развивалась исключительно высокими темпами, быстро получила признание и в настоящее время занимает ведущее место среди физических методов определения строения молекул.

Метод ЯМР исследует поглощение электромагнитной радиации веществом в необычных условиях формирования спектра: в отличие от оптических молекулярных спектров спектр ЯМР получается при поглощении радиации веществом, находящимся в очень сильном однородном магнитном поле. Атомные ядра с собственным магнитным моментом m имеют в таком внешнем поле разные значения потенциальной энергии в зависимости от нескольких возможных (квантованных) углов ориентации векторов m относительно направления вектора напряженности внешнего магнитного поля H_0 . Иначе говоря, магнитные ядра во внешнем поле могут находиться на разных магнитных энергетических уровнях, переходы между которыми должны сопровождаться поглощением или излучением энергии. При поглощении кванта $h\nu$, соответствующего разности энергий соседних уровней, происходит изменение ориентации магнитных ядер вещества относительно направления внешнего поля, приводящее к изменению намагниченности исследуемого вещества, детектируемому прибором как *сигнал ЯМР*.

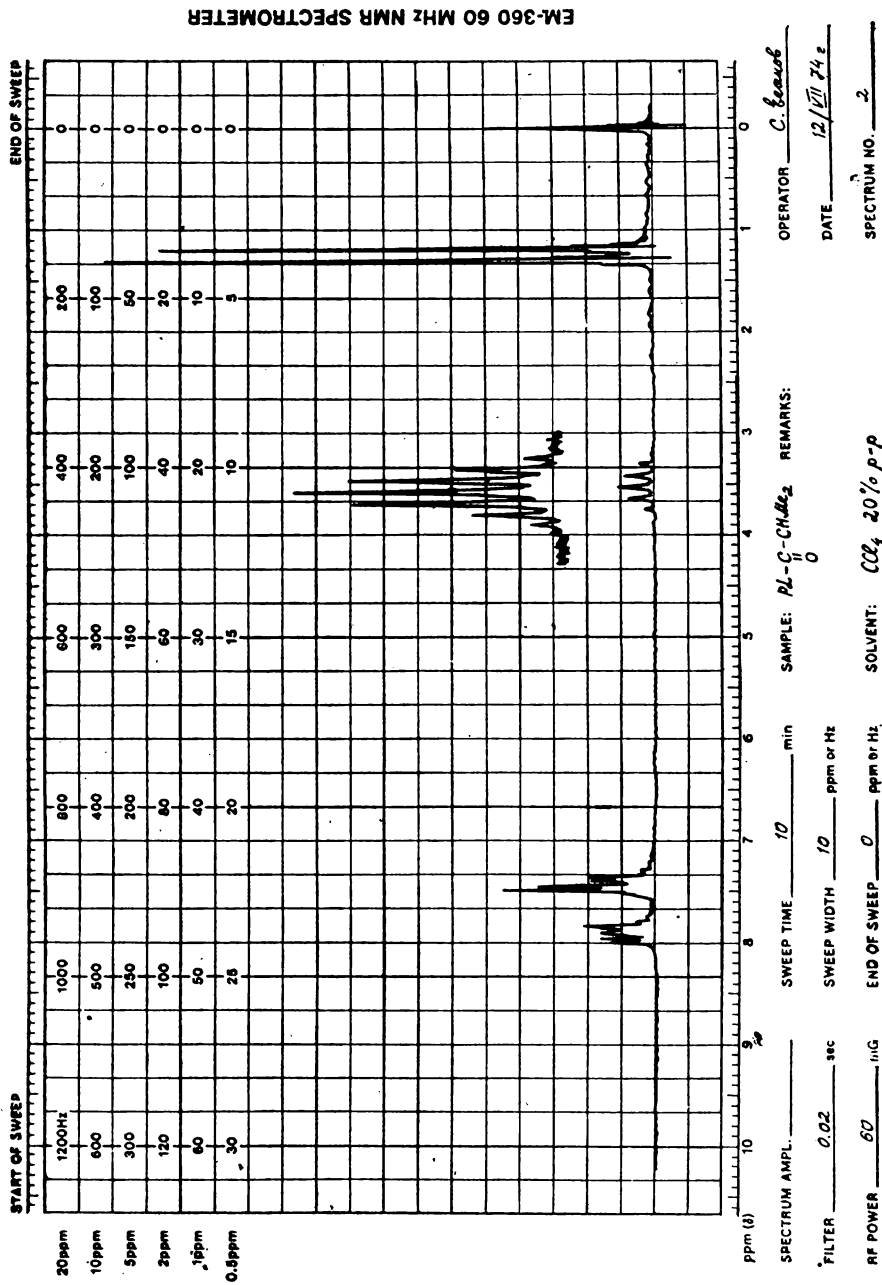
Отвечающая этому сигналу частота ν пропорциональна напряженности действующего на ядро магнитного поля H' :

$$\nu = \frac{\gamma H'}{2\pi} = \frac{mH'}{h \sqrt{I(I+1)}}, \quad (4.1)$$

где γ — гиромагнитное отношение, h — постоянная Планка, I — спин магнитного ядра, равный $1/2$ для протона, фтора и углерода ^{13}C , 1 — для дейтона ^2H и т. д.

Напряженность магнитного поля в месте расположения данного ядра H' (4.1) несколько отличается от напряженности внешнего магнитного поля H (в которое помещается исследуемое вещество) вследствие *эффектов экранирования*. При этом $H' = kH_0$, где k — константа экранирования. Экранирование протонов обусловлено двумя главными факторами: наложением магнитного поля собственной электронной оболочки, индуцируемого сильным внешним магнитным полем, и магнитных полей соседних подвижных электронных систем (в основном ароматических и малых колец и кратных связей). Оба эти фактора в конечном счете определяют структурой молекулы и местоположением в ней данного магнитного ядра. Таким образом, структурно неравноценные и различным образом экранированные ядра вступают в резонанс при несколько различных значениях напряженности внешнего магнитного поля H_0 . Вместо одного резонансного сигнала данного изотопа в сложных молекулах возникает несколько сигналов, образующих *спектр ядерного магнитного резонанса*.

Различие напряженностей H' в разных местах органических молекул невелико: для протонов, как правило,



EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

Varian Instruments Palo Alto, California

Рис. 4.1. Спектр ПМР, полученный на современном спектрометре ЯМР высокого разрешения: на стандартном бланке внизу указаны условия съемки (усиление, постоянная времени, мощность радиочастотного поля, интервал развертки, конец развертки), образец и растворитель. Основная шкала химических сдвигов (от 0 до 10 м. д.) дается по нижнему и верхнему краям координатной сетки. В верхней части спектрограммы даются 5 дополнительных шкал масштаб для диапазонов 0.5; 1; 2; 5 и 20 м. д.

не более одной тысячной доли процента, так что для определения структуры молекул можно использовать только спектры ЯМР *высокого разрешения*, получаемые на приборах с весьма высокой степенью однородности магнитного поля. При этом высокое разрешение может быть достигнуто лишь в условиях, обеспечивающих малую собственную ширину сигналов, зависящую от скорости релаксационных процессов, поддерживающих необходимую для резонансного поглощения разность заселенностей магнитных уровней. В твердых телах и вязких жидкостях из-за малого времени релаксации сигналы ЯМР слишком широки для наблюдения структурных эффектов, и такие вещества с целью получения спектров высокого разрешения надо растворять в маловязких жидкостях.

Для повышения чувствительности и упрощения расшифровки спектра применяют максимально достижимые в настоящее время напряженности магнитных полей (десятки тысяч эрстед), что соответствует частотам радиоволн ультракоротковолнового диапазона (десятки и сотни МГц).

Наибольшее значение для структурного анализа имеет магнитный резонанс протонов — *протонный магнитный резонанс* (ПМР). Из других видов ЯМР в органической химии чаще всего применяется магнитный резонанс ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{14}N , ^{15}N и ^2H . Главные изотопы углерода ^{12}C и кислорода ^{16}O , как и другие ядра с четными массами и зарядами, магнитными свойствами не обладают.

На рис. 4.1 приведен для примера спектр ПМР, полученный на современном спектрометре высокого разрешения. В простейших случаях уже по внешнему виду такого спектра можно определить число сигналов, а следовательно, — число разновидностей структурно неравноценных протонов в данной молекуле. Площадь сигналов (при

оптимальных условиях съемки) пропорциональна числу магнитных ядер, резонирующих при данной напряженности поля, так что отношение площадей сигналов дает относительное число протонов каждой структурной разновидности. На лучших моделях спектрометров ЯМР площадь сигналов определяется во время съемки специальными интеграторами, показания которых регистрируются в виде кривой, высота ступенек которой пропорциональна площади соответствующих сигналов.

Химический сдвиг и его измерение

Количественной характеристикой степени экранирования ядер, образующих данный сигнал, служит *химический сдвиг* δ — расстояние между этим сигналом и сигналом эталонного вещества, выраженное в миллионных долях величины напряженности внешнего поля:

$$\delta = \frac{H_{\text{этaл}} - H}{H} \cdot 10^6. \quad (4.2)$$

Учитывая пропорциональность напряженности поля и резонансной частоты согласно (4.1), соотношение (4.2) может быть записано в виде

$$\delta = \frac{\nu_{\text{этaлoн}} - \nu}{\nu} \cdot 10^6,$$

используемом при расчетах химических сдвигов по спектрограммам, масштаб развертки которых дается в герцах на миллиметр.

В качестве эталона для измерения химических сдвигов протонов чаще всего используют тетраметилсилан [ТМС, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$], содержащий 12 структурно эквивалентных сильно экранированных протонов, образующих легко опознаваемый узкий сигнал в сильнополюсной (правой) части спектра. ТМС — химически инертная летучая жидкость, смешивающаяся практически со всеми органическими растворителями. Ее до-

бавляют перед съемкой спектра к исследуемому жидкому образцу. В этом случае, называемом съемкой с «внутренним эталоном» (когда ТМС и исследуемое вещество находятся в одной жидкой фазе), расстояние между сигналами определяется только химическим сдвигом, так что рассчитанная согласно (4.2) шкала δ может быть нанесена прямо на бланки спектрограмм и никаких дополнительных измерений не требуется. Если по каким-либо причинам работа с внутренним эталоном невозможна или нежелательна, эталон помещают в коаксиальной ампуле непосредственно в ампулу с образцом, но при таком «внешнем эталоне» в отсчеты по спектрограмме необходимо вносить поправку на разницу диамагнитных восприимчивостей эталона и образца.

Кроме шкалы δ (4.2) применяется и более старая шкала химических сдвигов — так называемая «шкала τ » с противоположным направлением отсчета (в сторону больших напряженностей поля), причем положение сигнала ТМС соответствует отметке 10 м. д. (а не началу отсчета, как в шкале δ). Между значениями химических сдвигов по этим шкалам существует простое соотношение:

$$\delta + \tau = 10,$$

которым пользуются в случае необходимости пересчетов. Менее экранированным протонам отвечают меньшие величины τ и, наоборот, большие величины δ .

Химический сдвиг, выраженный в миллионных долях напряженности магнитного поля, не зависит от напряженности поля и является важнейшим параметром спектров ЯМР, характеризующим положение в молекуле данного магнитного ядра или группы структурно эквивалентных ядер. Таблицы химических сдвигов (например, ПВ) могут использоваться для отнесения сигналов в спектрах ЯМР и определения

структуры молекул совершенно так же, как таблицы характеристических частот в ИК-спектроскопии. Кроме таблиц эмпирических значений химических сдвигов при решении ряда задач структурного анализа может оказаться полезной количественная оценка влияния соседних заместителей на химические сдвиги по правилу аддитивности эффективных вкладов экранирования. При этом обычно учитываются заместители, удаленные от данного протона (группы протонов) не более чем на 2—3 связи, и расчет производят по формуле

$$\delta = \delta^0 + \sum_i \sigma_i,$$

где δ^0 — химический сдвиг протонов стандартной группы; δ_i — вклад экранирования заместителем.

В табл. PVII приведены значения δ^0 и σ_i для производных этилена и бензола. Точность оценки химических сдвигов по аддитивной схеме для указанных классов соединений составляет около 0,1 м. д. Различия между вычисленными и опытными значениями химических сдвигов, большие 0,2—0,3 м. д., наблюдаются, если особенности конфигурации молекулы приводят к пространственному сближению удаленных групп, а также в случае напряженных циклических соединений и действия таких факторов, как водородная связь и комплексообразование.

Химические сдвиги протонов в монозамещенных метанах, моно- и двузамещенных этанах и других соединениях алифатического ряда можно вычислить с помощью параметров, приведенных в табл. PVI. Эти вклады экранирования дают возможность учесть влияние не только α -, но и β -заместителя. Например, химические сдвиги протонов CH- и CH_2 -групп в соединении $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{CCl}_3$ вычисляются по равенствам:

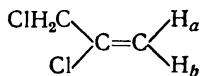
$$\begin{aligned} \delta_{\text{CH}} &= \delta_{\text{CH}}^0 + \sigma_{\text{Br}}^{\alpha} + \sigma_{\text{Ph}}^{\alpha} = 1,55 + \\ &+ 2,68 + 1,33 = 5,56 \text{ м. д.} \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} \delta_{\text{CH}_2} &= \delta_{\text{CH}_2}^0 + \sigma_{\text{Br}}^{\beta} + \sigma_{\text{Ph}}^{\beta} + 3\sigma_{\text{Cl}}^{\beta} = 1,20 + \\ &+ 0,60 + 0,53 + 3 \cdot 0,53 = 3,92 \text{ м. д.} \end{aligned}$$

Полученные из опыта значения $\delta_{\text{CH}} = 5,26$ и $\delta_{\text{CH}_2} = 3,70$ м. д. Параметры, приведенные в табл. ПVI, можно применять также для приблизительной оценки ($\pm 0,3$ м. д.) химического сдвига протонов в карбоциклических соединениях. В этом случае величина $\delta_{\text{CH}_2}^0$ соответствует значению химического сдвига протона в незамещенном циклоалкане (см. ПIX и PVI). При вычислении химического сдвига метинового СН-протона при цикле принимается $\delta_{\text{CH}}^0 = \delta_{\text{CH}_2}^0(\text{циклоалкан}) + 0,35$ м. д. Например, в СН-группе хлорциклопропана химический сдвиг протона $\delta_{\text{CH}} = \delta_{\text{CH}_2}^0 + 0,35 + \sigma_{\text{Cl}}^a = 0,22 + 0,35 + 2,55 = 3,12$ м. д. (Экспериментально получено $\delta_{\text{CH}} = 2,95$ м. д.)

Химические сдвиги протонов производных этилена высчитываются с помощью постоянных из табл. VII. Например, расчетным путем получены химические сдвиги олефиновых протонов в 1,2-дихлор-2-пропене:



$$\delta_{H_a} = \delta^0 + \sigma_{\text{цис}}^{\text{CH}_2\text{Cl}} + \sigma_{\text{транс}}^{\text{Cl}} =$$

$$= 5,28 + 0,12 + 0,03 = 5,43 \text{ м. д.},$$

$$\delta_{H_b} = \delta^0 + \sigma_{\text{транс}}^{\text{CH}_2\text{Cl}} + \sigma_{\text{цис}}^{\text{Cl}} =$$

$$= 5,28 + 0,07 + 0,19 = 5,54 \text{ м. д.}$$

Полученные опытным путем значения равны соответственно 5,42 и 5,59 м. д.

Химические сдвиги протонов бензольного ядра в *мета*- и *пара*-двузамещенных производных бензола вычисляются с помощью постоянных, приведенных в табл. PVII. Расчет химических сдвигов протонов в *мета*-двузамещенных бензола проводят по формулам:

$$\delta_2 = 7,27 + \sigma_{opmo}^{X_1} + \sigma_{opmo}^{X_3},$$

$$\begin{aligned} \delta_4 &= 7,27 + \sigma_{\text{орто}}^{X_3} + \sigma_{\text{пара}}^{X_1}, \\ \delta_5 &= 7,27 + \sigma_{\text{мета}}^{X_1} + \sigma_{\text{мета}}^{X_3}, \\ \delta_6 &= 7,27 + \sigma_{\text{орто}}^{X_1} + \sigma_{\text{пара}}^{X_3}. \end{aligned}$$

Например, для химических сдвигов про-

тонов бензольного кольца в 1,3-диметокси-бензоле ($X_1 = X_3 = \text{OCH}_3$) получено:

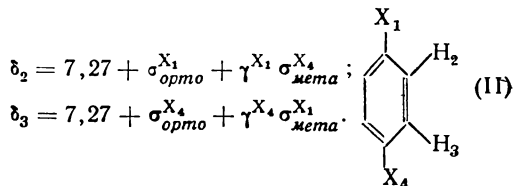
$$\delta_2 = 7,27 + 2(-0,48) = 6,31 \text{ м. д.},$$

$$\delta_{4(6)} = 7,27 + (-0,48) + (-0,41) = 6,38 \text{ м. д.},$$

$$\delta_5 = 7,27 + 2(-0,11) = 7,05 \text{ м. д.}$$

Из спектра ПМР вычислены следующие значения химических сдвигов: $\delta_2 = 6,28$ м. д., $\delta_{4(6)} = 6,39$ м. д., $\delta_5 = 7,05$ м. д.

Химический сдвиг в пара-двузамещенных бензола рассчитывают по формуле, в которой имеется γ -параметр, учитывающий взаимодействие групп X_1 и X_4 :

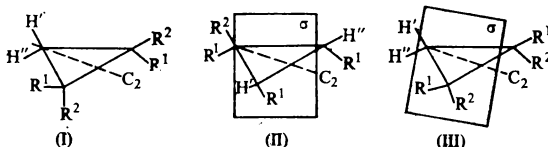


Например, значения химических сдвигов в *n*-циананизоле ($X_1 = \text{CN}$, $X_4 = \text{OCH}_3$) равны: $\delta_2 = 7,27 + 0,27 + 1,0(-0,11) = 7,43$ м. д., $\delta_3 = 7,27 - 0,48 + 0,7 \times 0,10 = 6,86$ м. д.

Из спектра ПМР для протонов цикла найдены следующие значения химических сдвигов: $\delta_2 = 7,47$ м. д., $\delta_3 = 6,88$ м. д.

При вычислении химических сдвигов ароматических протонов моно-, орто-, двух-, трех- и полизамещенных бензола получаются менее точные результаты.

Химический сдвиг является критерием структурной близости ядер в молекуле. При этом ядра с одинаковым химическим сдвигом называются *химически эквивалентными*. В молекулах с фиксированной геометрией таковыми будут ядра, которые взаимозаменяются при повороте молекулы вдоль простой оси вращения C_n [протоны Н' и Н" в молекуле (I)]:



или при отражении в плоскости или центре симметрии S_n [протоны H' и H'' в молекуле (II)]. В молекуле (III) при отражении в плоскости σ протоны H' и H'' не взаимозаменяются, а потому являются химически неэквивалентными. В молекулах, существующих в виде смеси быстро переходящих друг в друга конформеров (с частотой более 10^2 Гц*), химически эквивалентны: 1) ядра, обменивающиеся окружением в результате вращения вдоль простых связей, например протоны метильной группы; 2) ядра, которые становятся химически эквивалентными хотя бы в одном из конформеров. Так, если соседями CH_2 -группы являются нехиральные центры, то всегда имеется такой конформер, в котором протоны метиленовой группы будут химически эквивалентны. Если же один из заместителей при CH_2 -группе хирален, то указанные протоны химически неэквивалентны.

Константы спин-спинового взаимодействия и классификация спектров ПМР

Кроме величины химического сдвига (т. е. положения сигнала в спектре ПМР) первостепенное значение для определения строения органических веществ имеет форма (структура) сигналов. Простые *синглетные* сигналы (узкие полосы с одним максимумом) соответствуют, как правило, магнитным ядрам, в непосредственной близости от которых (на расстоянии до трех простых ковалентных связей) нет других магнитных ядер. Между близко расположенными магнитными ядрами через посредство связевых электронов осуществляется так называемое *спин-спиновое взаимодействие*, приводящее к расщеплению магнитных энергетических уровней и связанному с этим воз-

никновению сложной структуры резонансных сигналов. Каждый из сигналов взаимодействующих магнитных ядер разных элементов или химически неэквивалентных ядер одного элемента расщепляется на несколько близко расположенных линий, расстояние между которыми определяется *константой спин-спинового взаимодействия* J_{ij} . Величина J_{ij} непосредственно связана с энергией спин-спинового взаимодействия ядер i и j и измеряется в пропорциональных энергии единицах частоты — герцах. Если в результате спин-спинового взаимодействия энергия состояний ядер с параллельной ориентацией спинов повышается (а с антипараллельной ориентацией понижается), то константа J_{ij} положительна. Обратная картина наблюдается для случая с отрицательной константой J_{ij} .

Общая картина проявления спин-спинового взаимодействия в спектрах ЯМР существенно зависит от численного соотношения констант J_{ij} и расстояний между сигналами ядер i и j в спектре $\Delta\nu_{ij}$, выраженного в тех же единицах**, или, как принято говорить, от типа *спиновой системы*. Спиновой системой называется совокупность групп химически эквивалентных ядер, находящихся между собой в спин-спиновом взаимодействии***. Когда расстояние между сложными сигналами значительно больше расстояния между линиями тонкой структуры этих сигналов, а именно при

$$\Delta\nu_{ij} > 7 |J_{ij}|, \quad (4.3)$$

говорят о слабосвязанной спиновой системе. Если в такой системе все J_{ij}

** $\Delta\nu_{ij} = \Delta\delta_{ij}\nu$, где $\Delta\delta_{ij}$ — разность химических сдвигов химически эквивалентных протонов i и j , находящихся в спин-спиновом взаимодействии (м.д.), а ν — рабочая частота.

*** Каждую спиновую систему в молекуле следует анализировать отдельно.

* Вращение по связи C—X в молекулах, к примеру, имеет частоту $> 10^3$ Гц.

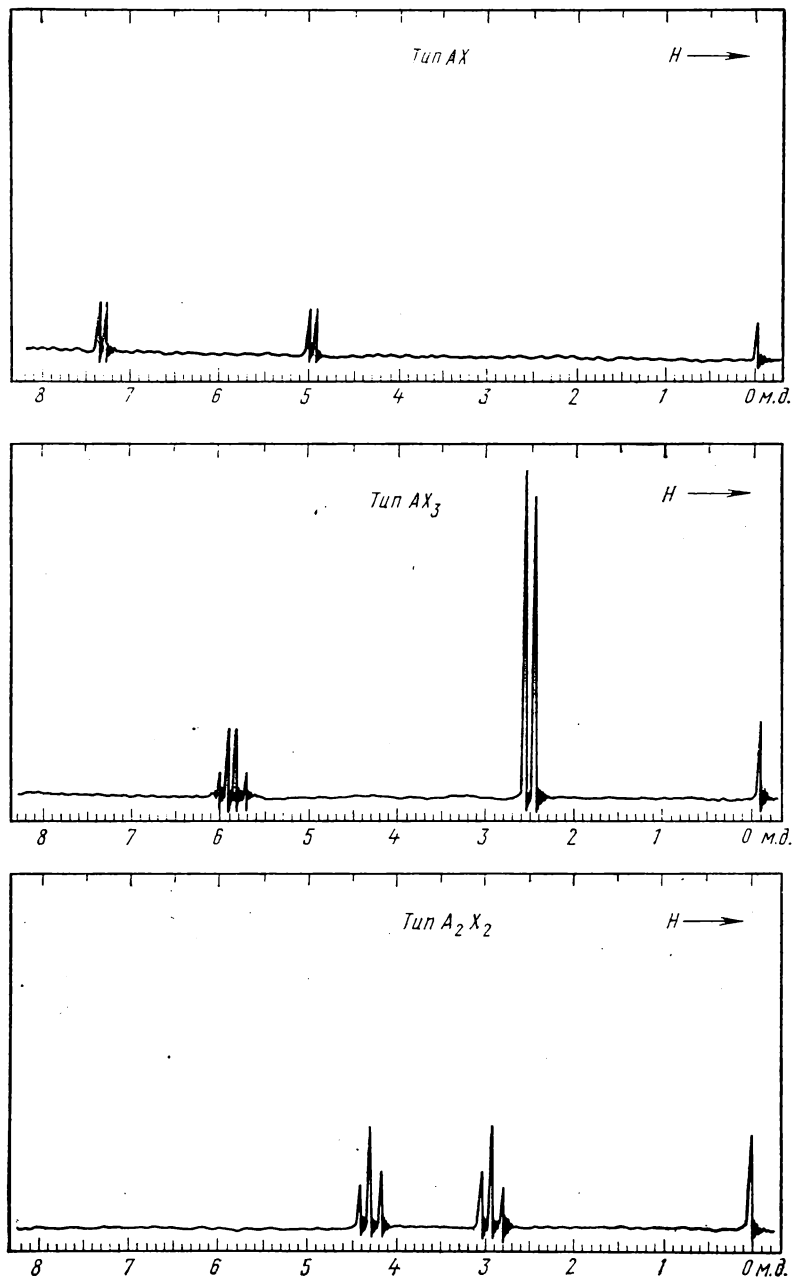
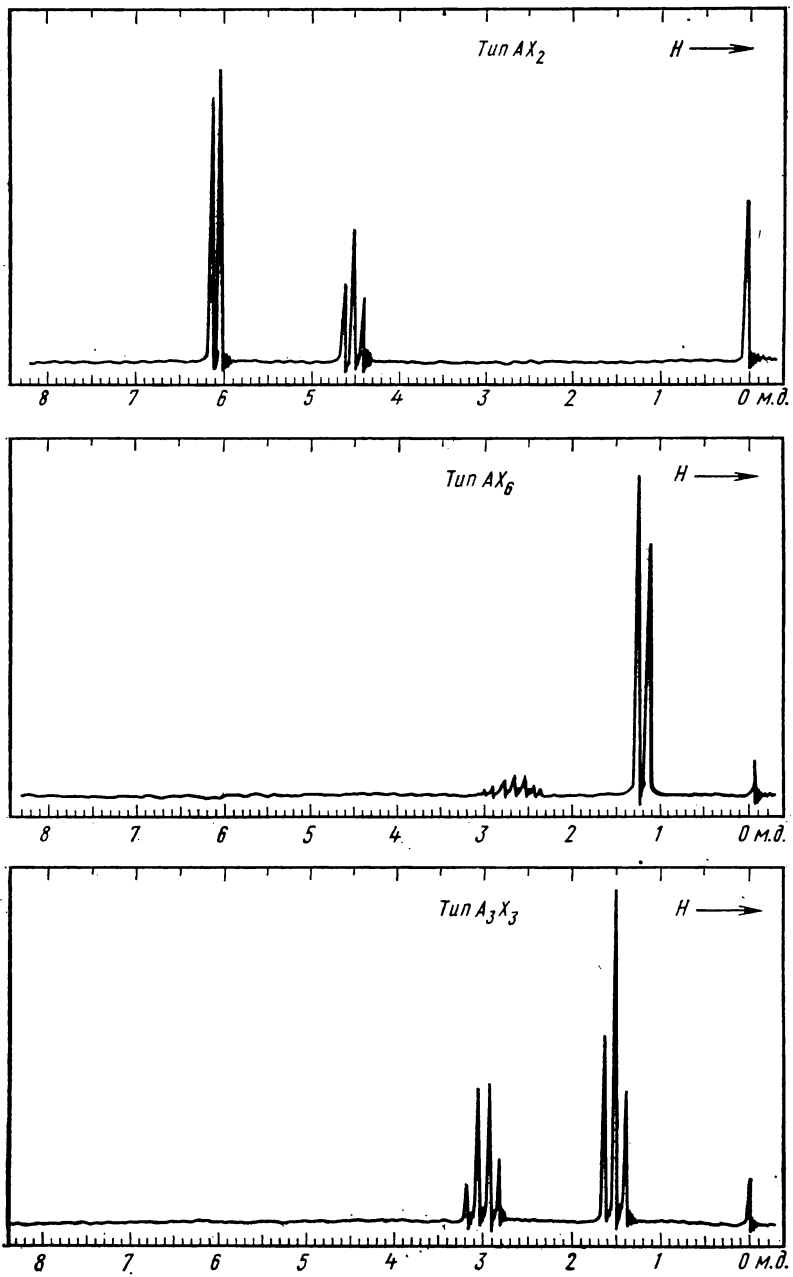


Рис. 4.2. Простейшие спектры ПМР первого порядка



Продолжение рис. 4.2.

одинаковы, то число, расположение и интенсивность линий образующихся мультиплетов подчиняются очень простым закономерностям, а спектры ЯМР называются *спектрами первого порядка*. Они легко опознаются и интерпретируются по характерному контуру тонкой структуры сигналов, а химические сдвиги сложных сигналов определяются просто по положению их центров, без каких-либо дополнительных вычислений. Внешний вид простейших спектров первого порядка, вызванных взаимодействием двух структурно-неравноценных разновидностей магнитных ядер А и Х со спином $1/2$, показан на рис. 4.2*. В самом простом случае двухспиновой системы АХ спектр представляет собой два сигнала равной интенсивности, каждый из которых состоит из двух почти одинаковых по высоте линий — *дублетов*. В более сложной трехспиновой системе АХ₂, где из трех ядер два тождественны и дают общий сигнал Х₂, спектр состоит также из двух сигналов, но сигнал ядра А расщеплен на три линии — *триплет* в соответствии с возможностью трех различных комбинаций квантовых чисел ядра Х:

- 1) $1/2 + 1/2 = 1$,
- 2) $1/2 + (-1/2) = 0$ или $-1/2 + 1/2 = 0$,
- 3) $-1/2 + (-1/2) = -1$.

При этом центральная из линий такого триплета имеет вдвое большую интенсивность, чем каждая из боковых линий, так как соответствующая (вторая) комбинация магнитных квантовых чисел реализуется в двух равноценных по суммарному эффекту и вероятности вариантах ориентации ядер Х и вдвое более вероятна. Общая же

площадь триплета А в соответствии с отношением чисел ядер А и Х (1:2) вдвое меньше, чем дублета Х₂.

Вообще, каждый из спектров АХ_{*n*} (см. рис. 4.2) содержит дублет Х_{*n*} и мультиплет А, состоящий из *n* + 1 линий, интенсивности которых соответствуют биномиальным коэффициентам *n*-й степени:

Биномиальные коэффициенты *n*-й степени

| | |
|--------------------------------------|------------------------------|
| $n = 1 (n + 1 = 2, \text{ дублет})$ | 1 : 1 |
| $n = 2 (n + 1 = 3, \text{ триплет})$ | 1 : 2 : 1 |
| $n = 3 (n + 1 = 4, \text{ квартет})$ | 1 : 3 : 3 : 1 |
| $n = 4 (n + 1 = 5, \text{ квинтет})$ | 1 : 4 : 6 : 4 : 1 |
| $n = 6 (n + 1 = 7, \text{ септет})$ | 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1 |

Спектр типа А₂Х₃, часто встречающийся в соединениях, содержащих этильные группы при электроотрицательных заместителях С₂Н₅Р, состоит из квартета СН₂- и триплета СН₃-группы (см. рис. 4.2).

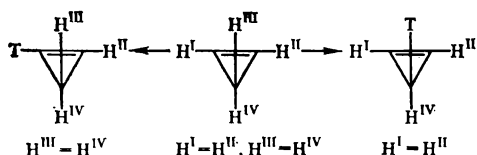
Оба параметра сложных сигналов — число линий (мультиплетность) и расстояние между ними (константа *J*) — очень важны для структурного анализа. Мультиплетность дает непосредственное указание на число магнитных ядер, находящихся вблизи от данного, а величина константы спин-спинового взаимодействия зависит от природы химических связей, через которые это взаимодействие передается, и от относительной пространственной ориентации взаимодействующих ядер.

Таким образом, величины *J* могут быть источником детальных сведений о структуре фрагмента, в пределах которого осуществляется спин-спиновое взаимодействие. Нахождение абсолютной величины *J* в спектрах первого порядка сводится к измерению расстояния между линиями мультиплетов с учетом масштаба записи спектра. При этом знак константы *J* из спектра не может быть определен.

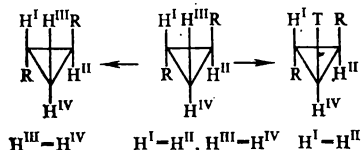
Однако столь простая обработка тонкой структуры спектров возможна лишь при условии (4.3) и при ра-

* Выбор удаленных в алфавите букв А и Х для обозначения магнитных ядер символизирует удаленность друг от друга соответствующих сигналов в спектре.

венстве всех констант J_{ij} . Последнее означает, что каждое из химически эквивалентных ядер одной группы имеет одинаковую константу спин-спинового взаимодействия с любым ядром другой группы. Такие ядра являются *магнитно эквивалентными*. Протоны группы химически эквивалентных ядер являются магнитно эквивалентными, если при замещении одного из них на заместитель Т протоны в любой другой группе остаются химически эквивалентными. Так, например, в циклопропене имеется две пары магнитно эквивалентных протонов, что легко видеть из следующей схемы:



В то же время в *транс*-1,2-дизамещенном циклопропане обе пары химически эквивалентных протонов являются магнитно неэквивалентными:

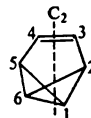


В конформационно подвижных системах протоны магнитно эквивалентны в том случае, если они взаимозаменяются при вращении по связи С—Х (к примеру, протоны метильной группы) или являются магнитно эквивалентными хотя бы в одном из конформеров молекулы.

Соединения, содержащие *сильносвязанные* спиновые системы ядер, или группы химически, но не магнитно эквивалентных ядер, дают спектры ЯМР *второго порядка*, которые гораздо труднее интерпретируются, чем спектры

первого порядка. Их также классифицируют по числу находящихся во взаимодействии спинов, обозначая ядра с близкими химическими сдвигами соседними буквами алфавита (типы АВ, АВ₂, А₂В₂ и т. д.), а магнитно неэквивалентные ядра отмечают штрихами (АА', ХХ', АА'ВВ' и т. д.). Классификация спиновой системы выполняется на основе анализа пространственных отношений магнитных ядер в молекуле и сопоставления их химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия.

Пример. В молекуле бензвалена С₈Н₈



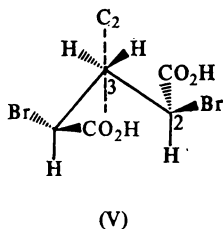
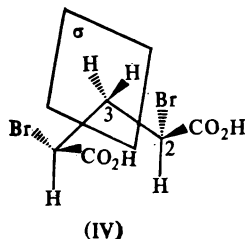
имеется три пары химически эквивалентных протонов: Н¹ и Н⁶; Н² и Н⁵; Н³ и Н⁴, потому что в молекуле имеется ось С₂, относительно которой указанные протоны попарно эквивалентны. Используя метод Т-заместителя, можно показать, что протоны Н¹ и Н⁶ магнитно эквивалентны, а остальные являются магнитно неэквивалентными. Это заключение подтверждается также из соотношения констант взаимодействия: $J_{1,2} = J_{1,5} = J_{2,6} = J_{5,6}$; $J_{1,3} = J_{1,4} = J_{3,6} = J_{4,6}$; $J_{2,3} = J_{4,5}$; но $J_{2,3} \neq J_{2,4}$ и $J_{3,4} \neq J_{4,5}$.

Учитывая, что константы спин-спинового взаимодействия J_{ij} между химически неэквивалентными протонами в бензвалене не превышают 10 Гц (см. PVIII), а величина $\Delta\nu_{ij}$ (при 60 мГц) ожидается не менее 80 Гц, шестиспиновую систему протонов в бензвалене следует классифицировать как А₂ММ'ХХ'.

Пример. Классифицируем 4-спиновые системы в стереоизомерных 2,4-дибромглутаровых кислотах С₃Н₄Вг₂(СООН)₂.

Для *мезо*-изомера (IV) можно предложить конформер, в котором имеется плоскость симметрии σ, проходящая через атом С³. В этом конформере протоны при С²- и С⁴-атомах взаимозаменяются при отражении в плоскости σ, а следовательно, являются химически эквивалентными. Методом Т-заместителя можно установить также их

магнитную эквивалентность. В то же время метиленовые протоны химически неэквивалентны, так как не взаимозаменяются при отражении в плоскости. Из данных химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия следует, что метиленовые и метиновые протоны слабо связаны, т. е. 4-спиновая система относится к типу ABX_2 :



Для *раци*-изомера (V) встречается конформер, имеющий ось C_2 , относительно которой взаимозаменяются как протоны при C^2 и C^4 , так и протоны метиленовой группы. Поэтому протоны каждой пары химически эквивалентны. Однако они магнитно неэквивалентны (примените метод Т-заместителя). Учитывая большую разницу в химических сдвигах метиленовых и метиновых протонов, спиновую систему *раци*-изомера (V) следует классифицировать как $AA'XX'$.

На рис. 4.3 приведен для примера спектр второго порядка типа $AA'BB'$. Сравнение с аналогичным спектром первого порядка (тип A_2X_2 на рис. 4.2) наглядно показывает степень усложнения спектрограммы и невозможность расшифровки спектров второго порядка простым визуальным восприятием. Определение основных параметров простейших спектров второго порядка рассматривается ниже в специальном разделе этой главы, но полная расшифровка сложных спектров требует применения специальной техники, изложение которой выходит за пределы данного пособия.

Необходимо, однако, подчеркнуть, что тип спиновой системы может меняться при изменении рабочей частоты спектрометра ν_0 . Так, если применять

достаточно высокую напряженность магнитного поля, то любая сильносвязанная система ядер может быть переведена в слабосвязанную систему. Действительно, константы J не превышают нескольких десятков герц, а величина $\Delta\nu$ (4.3) пропорциональна рабочей частоте спектрометра ЯМР и, согласно (4.1), — напряженности магнитного поля H_0 . Увеличивая H_0 , можно существенно изменить вид спектрограммы данного вещества, добиться выполнения условия (4.3) и превратить спектр второго порядка в спектр первого порядка. Рис. 4.4 иллюстрирует это на примере спектров ПМР акрилонитрила. При частоте 60 МГц сложные сигналы всех трех находящихся друг с другом в спин-спиновом взаимодействии протонов акрилонитрила располагают близко, образуя спектр второго порядка типа ABC , отнесение сигналов в котором без кропотливого анализа положения и интенсивности линий невозможно. При увеличении напряженности магнитного поля в 3,5 раза и соответствующем повышении рабочей частоты до 220 МГц расстояние между сигналами протонов А, В и С настолько возрастает, что реализуется условие (4.3), и спектр трансформируется так, что становятся легко различимыми сигналы каждого из трех протонов, образующие характерные для трехспиновой системы первого порядка дублеты дублетов. Численные значения всех констант спин-спинового взаимодействия J_{AB} , J_{BC} и J_{AC} легко находятся простым измерением расстояний, как показано на рис. 4.4.

Существенное упрощение интерпретации спектров ЯМР при переходе к более высоким резонансным частотам является одним из главных стимулов разработки и применения в спектрометрах ЯМР новых мощных магнитов с очень высокой напряженностью поля.

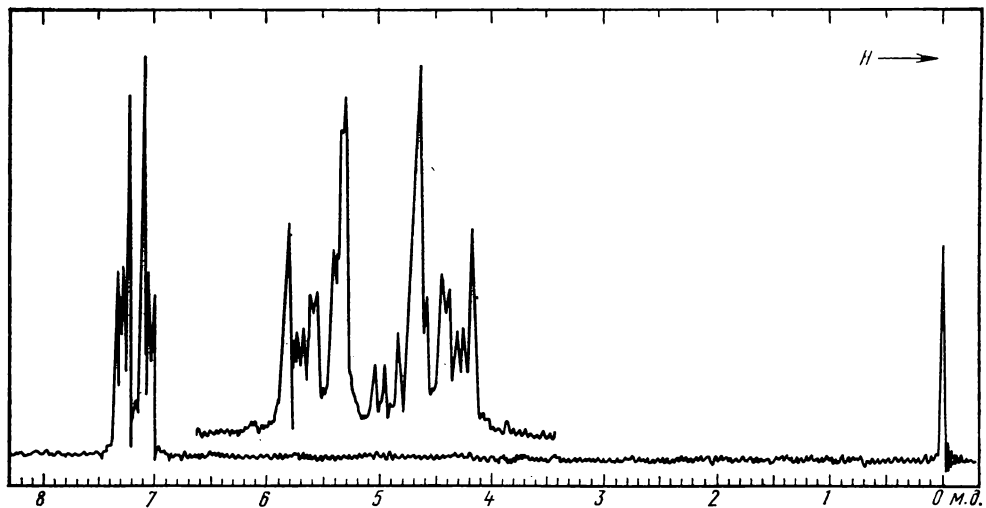


Рис. 4.3. Спектр ПМР второго порядка типа $AA'BB'$

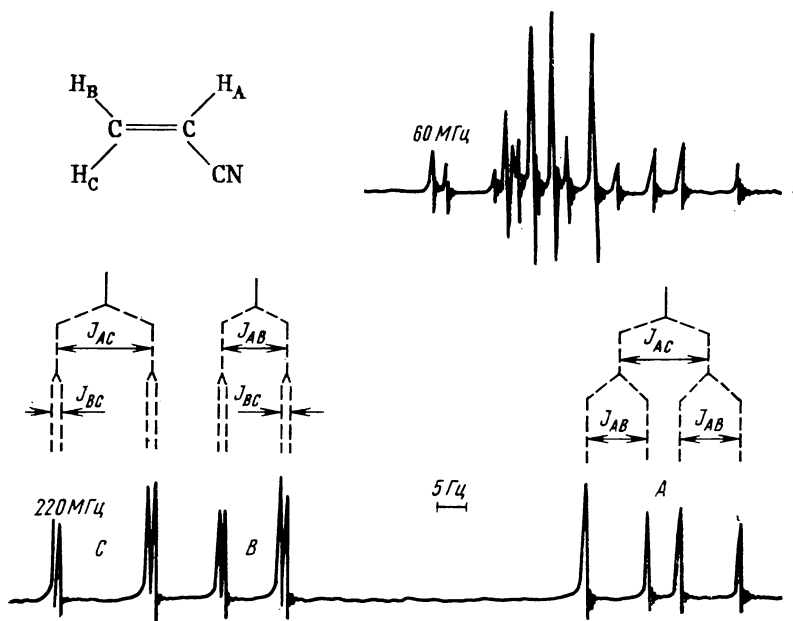


Рис. 4.4. Трансформация спектра акрилонитрила при увеличении рабочей частоты от 60 до 220 МГц

Зависимость спектров ПМР от условий съемки

Резко выраженная чувствительность спектров ПМР к условиям их получения является специфической особенностью этого вида молекулярной спектроскопии. Благодаря возможности существенного изменения контура спектрограммы при изменении напряженности внешнего магнитного поля, условий облучения образца радиочастотами, а также при изменении локальных магнитных полей в присутствии парамагнитных веществ (в частности, так называемых «сдвигающих реагентов») и специальных растворителей, открываются весьма ценные дополнительные возможности расшифровки спектрограммы и детализации структурного анализа. Однако высокая чувствительность спектров ПМР к условиям регистрации может быть причиной получения недоброкачественных спектрограмм, мало пригодных для практического использования. В спектроскопии ЯМР приходится поэтому уделять большое внимание подготовке исследуемого образца, выбору растворителей и условий работы спектрометров. Спектрометры ЯМР гораздо сложнее оптических приборов; они требуют квалифицированного обслуживания, тщательной настройки, отсутствия электрических и магнитных помех и эффективного охлаждения мощных электромагнитов. При неблагоприятных условиях и недостаточной опытности оператора даже на приборах с потенциально высокими возможностями получаются спектрограммы, неприемлемые для структурного анализа. На рис. 4.5 показаны некоторые распространенные дефекты спектрограмм ПМР, легко распознаваемые по их внешнему виду (первые пять спектрограмм сняты для одного и того же вещества в разных условиях).

Качество получаемого спектра очень сильно зависит от однородности маг-

нитного поля и скорости его развертки. Однородность поля определяет разрешающую способность прибора, достигающую в современных спектрометрах порядка 10^{-9} . При хорошем разрешении синглетные сигналы получаются узкими (ширина на половине высоты менее 0,1 Гц), часто с характерными «выглядами» — колебаниями пера самописца в конце записи сигнала около нулевой линии (рис. 4.5, а), возникающими при быстром прохождении через максимум поглощения. При плохом разрешении сигналы расширяются, тонкая структура мультиплетов размывается и исчезает (рис. 4.5, б). Неидеальная однородность магнитного поля компенсируется вращением ампулы с образцом, но при наличии «косых» градиентов поля проявляется в виде дополнительных слабых боковых линий рядом с интенсивными сигналами (рис. 4.5, в). Боковые сигналы располагаются симметрично относительно основных и могут быть опознаны по этому признаку.

Скорость развертки спектра обычно составляет 1—2 Гц/с. При ее увеличении происходит искажение контура сигналов и слияние близко расположенных пиков (рис. 4.5, д). Слишком малая скорость развертки может привести к уменьшению интенсивности сигналов вследствие недостаточности релаксационных процессов и явления насыщения.

Используемые в структурном анализе спектры ПМР высокого разрешения могут быть получены только в жидкостях малой вязкости, поэтому твердые тела и вязкие жидкости необходимо растворять в инертных маловязких и желательно безводородных растворителях (Cl_4 , C_2Cl_4 , C_6F_6 , CD_3OD и др.). Невязкие жидкости и растворы (5—20%-ной концентрации) не должны содержать твердых частиц; об этом надо помнить при съемке насыщенных растворов твердых веществ.

Прежде чем приступить к интерпре-

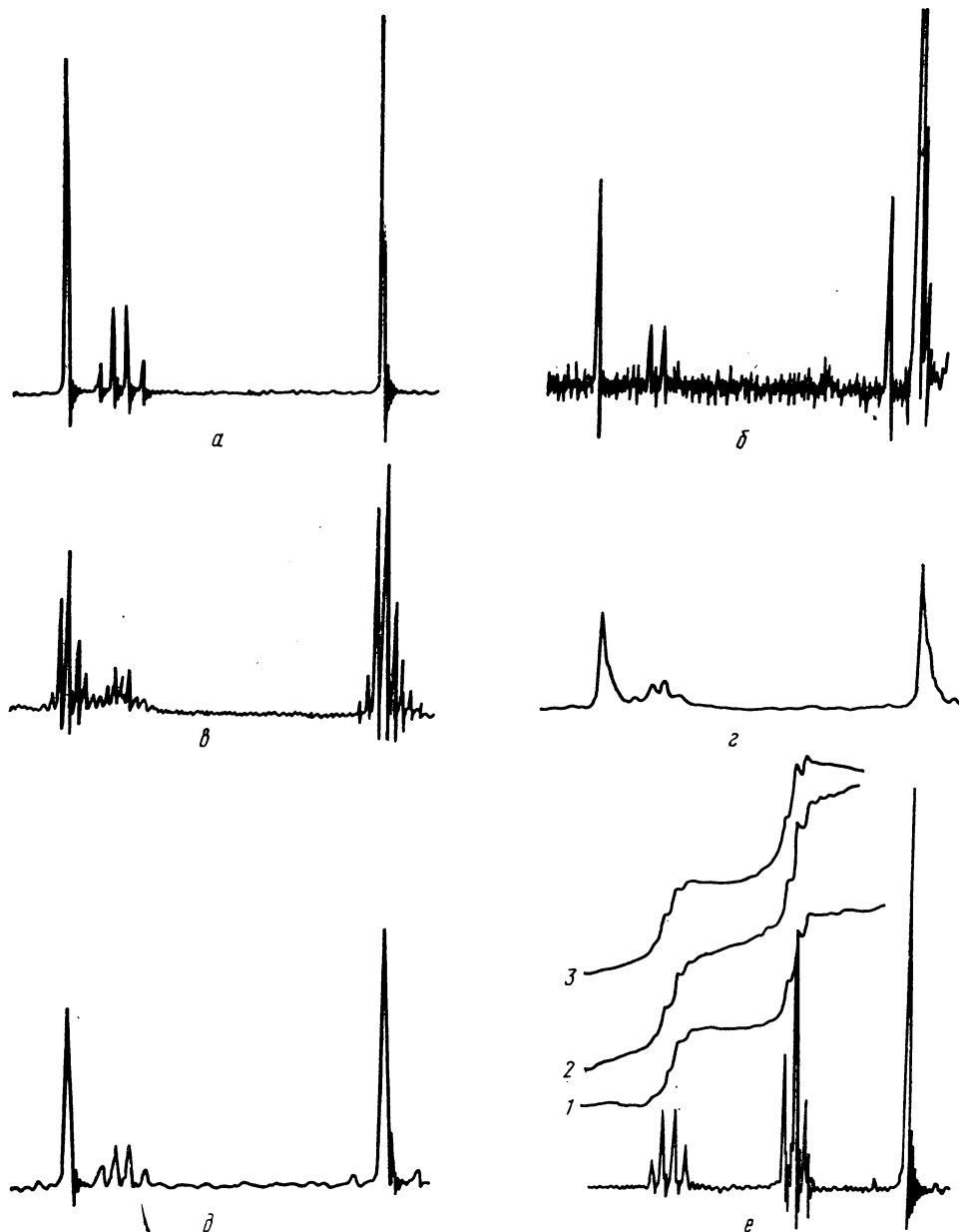


Рис. 4.5. Зависимость контура спектрограммы ПМР от условий съемки:

a — условия оптимальные (малая ширина сигналов и характерные «вигли»); *б* — концентрация вещества слишком мала, усиление велико — большие шумы; *в* — медленное вращение ампулы в недостаточно однородном поле (имеются боковые сигналы); *г* — плохая настройка прибора (недостаточное разрешение); *д* — слишком быстрая развертка поля (сигналы сильно уширены); *е* — интегральные кривые: 1 — оптимальный режим (нулевая линия горизонтальна), 2 и 3 — дрейф нулевой линии

тации спектра, надо учитывать возможные дефекты спектрограмм. Не рекомендуется принимать для расшифровки спектры с непостоянной (негоризонтальной) линией фона, зашкеленными или, наоборот, очень слабыми сигналами, почти сливающимися с фоном (рис. 4.5, б), а также спектры, в которых незашкеленные заведомо синглетные сигналы (например, тетраметилсилана или таких растворителей, как хлороформ или диоксан) имеют слишком большую ширину (более 0,1 м. д. на половине высоты).

Общие рекомендации по расшифровке спектров ПМР при структурном анализе

Приступая к интерпретации спектра ПМР для определения строения чистого вещества, следует прежде всего определить число присутствующих в молекуле структурных типов протонов и относительное число протонов каждого типа. Это достигается выявлением в спектре отдельных сигналов (синглетных и сложных) и оценки их относительной интенсивности по ступенькам интегральной кривой (а при отсутствии интегратора — геометрическим или весовым способом определения площадей). Абсолютное число протонов каждого типа находят по их относительному числу с учетом брутто-формулы или иной неспектральной информации об исследуемом веществе. Если таких дополнительных сведений нет, то в качестве исходного предположения принимают, что самый слабый сигнал в спектре соответствует одному протону или, точнее, тому минимальному числу протонов, которое согласуется с целочисленностью протонов других групп. В ходе последующего анализа данных это предварительное допущение может быть пересмотрено и учтены возможности наличия вдвое, втрое, или еще большего числа эквивалентных протонов.

Выявление сложной структуры сигналов является важной и ответственной частью расшифровки спектра ЯМР. Дублетный сигнал иногда трудно отличить от двух близко расположенных синглетов одинаковой интенсивности. При этом надо учитывать, что возникновение дублета может быть следствием спин-спинового взаимодействия не только с соседним протоном, но и с магнитным ядром другого элемента, имеющим спин $1/2$ (фтор). При возникновении дублета от спин-спинового взаимодействия с протоном сигнал последнего будет также расщеплен (с тем же расстоянием между линиями тонкой структуры), и он должен быть обязательно опознан для подтверждения дублетной природы близко расположенных линий. Опознание мультиплетов в спектрах первого порядка не вызывает особых затруднений, но надо учитывать, что крайние линии мультиплетов могут сливаться с шумами нулевой линии, и фактическое число линий в тонкой структуре может быть больше кажущегося. В сомнительных случаях следует повторить запись слабых мультиплетов на повышенной чувствительности прибора или использовать накопитель сигналов.

Значительно труднее определение структуры сигналов в спектрах второго порядка. Несколько простейших задач рассматриваются ниже в специальном разделе, но в более сложных случаях может оказаться необходимым использование специальной техники и привлечение специалистов по ЯМР-спектроскопии. Весьма эффективное средство расшифровки сложных спектров — различные варианты техники двойного резонанса, когда кроме основной радиочастоты образец облучается второй частотой, поглощаемой только одной разновидностью магнитных ядер данной молекулы. Таким образом, полностью или частично подавляется спин-спиновое взаимодейст-

ние этих ядер с другими магнитными ядрами и наблюдаемые в спектре изменения позволяют непосредственно установить, какие именно сигналы относятся к ядрам, находящимся друг с другом в спин-спиновом взаимодействии. Определение констант спин-спинового взаимодействия по спектрам второго порядка расчетом «вручную» также возможно лишь в сравнительно простых спиновых системах, а в сложных приходится применять электронные вычислительные машины. Однако на первом этапе интерпретации спектра ЯМР для целей структурного анализа совсем не обязательно исчерпывающая трактовка структуры всех сигналов с определением величины всех констант спин-спинового взаимодействия.

В случае затруднений в истолковании некоторых участков спектра можно рекомендовать обозначить их как «мультиплеты» или «перекрывающиеся мультиплеты» и приступить ко второму этапу расшифровки спектра. По завершении анализа спектра с учетом имеющейся дополнительной информации, когда будут выявлены возможные структуры, следует возвратиться к сложным участкам спектра, характер которых оставался неопределенным, и объяснить их.

Второй, не менее важный этап интерпретации спектра ЯМР состоит в определении положения в молекуле магнитных ядер, дающих обнаруженные в спектре сигналы. Основанием для такого соотнесения сигналов служат их положение (химический сдвиг) и структура (мультиплетность, значения констант спин-спинового взаимодействия). Прежде чем сопоставлять химический сдвиг каждого из сигналов с табличными данными, полезно учесть перечисленные ниже общие закономерности расположения сигналов в спектрах ПМР.

1. В сильнополюсной (правой) части спектра с $\delta < 2$ м. д. располагаются

сигналы относительно хорошо экранированных протонов алкильных и циклоалкильных радикалов, не находящихся по соседству с электроотрицательными заместителями, кратными связями и ароматическими кольцами. Здесь же находятся сигналы протонов связей Si—H и P—H, а также *внутренних* протонов макроциклических непредельных систем, попадающих в зону экранирования кольцевыми токами. Удобным репером могут служить в большинстве случаев интенсивные сигналы метильных групп парафиновых цепей с δ около 1 м. д. Сигналы метиленовых и метиновых протонов располагаются несколько левее.

2. На противоположном (левом) слабополюсном конце спектра (обычно регистрируемого в интервале δ от 0 до 10 м. д.) наблюдаются сигналы сильно разэкранированных альдегидных протонов (δ 9—10 м. д.) и протонов различных ароматических колец с δ от 6 до 9 м. д. (чаще всего 7—8 м. д.). Сдвиг 6—7 м. д. могут иметь также «олефиновые» протоны (при связях $C=C$), подверженные дополнительным эффектам дезэкранирования соседними электроотрицательными группами или ароматическими кольцами. Сигналы протонов при sp^3 -гибридных углеродных атомах попадают в эту слабополюсную область, только если они сильно разэкранированы совместным действием нескольких соседних явно электроотрицательных заместителей (хлороформ, бромформ, динитрометан и т. п.).

3. В средней части спектра (δ от 2 до 6 м. д.) располагаются сигналы «олефиновых» и «ацетиленовых» протонов, а также протонов алкильных и циклоалкильных радикалов, дезэкранированных соседством электроотрицательных групп, двойных связей или ароматических колец.

4. Особую группу составляют сигналы протонов, связанных с гетеро-

атомами (O, N, S), участвующих в процессах межмолекулярного обмена, образования водородных связей и по этим причинам не имеющих строго фиксированных значений химических сдвигов. Положение этих сигналов может существенно изменяться в зависимости от природы растворителя, концентрации и природы самого соединения. В общем, сигналы протонов групп OH, NH, SH алифатических и алициклических спиртов, аминов и меркаптанов располагаются в правой части спектра ПМР ($\delta < 5$ м. д.). Если же эти группы связаны с sp^2 -гибридным атомом углерода (в енолах, карбоновых кислотах, фенолах и амидах), то протоны сильно разэкранируются и их сигналы оказываются в левой части спектра ($\delta > 5$ м. д.). Особенно сильно разэкранированы енольные и карбоксильные протоны, так что для их регистрации приходится специально снимать дальний слабopольный участок спектра ПМР ($\delta 10\text{--}16$ м. д.), не охватываемый при обычных съемках. Неопределенность положения сигналов гидроксильных и аминогрупп не очень осложняет их отнесение, так как именно вследствие межмолекулярного обмена эти сигналы имеют заметно большую ширину и опознаются по характерному контуру. Для отнесения сигналов таких групп можно использовать также значительное сужение и смещение их в сторону слабых полей (добавкой трифторуксусной кислоты) или исчезновение их в результате дейтерообмена с растворителем.

Часто уже грубое отнесение сигналов на основании перечисленных закономерностей позволяет сделать весьма важные заключения о строении исследуемого соединения, причем особенно ценной является информация об алкильных и циклоалкильных фрагментах, плохо выявляемых другими методами. Более детальное отнесение сигналов с помощью подробных таблиц

химических сдвигов и расчетов по их аддитивным схемам может дать сведения о положении протонов относительно электроотрицательных заместителей, а следовательно, косвенные сведения об атомах и группах, непосредственно в спектрах ПМР не проявляющихся.

После отнесения сигналов на основании химических сдвигов следует определить число неэквивалентных геминальных и вицинальных протонов, находящихся в спин-спиновом взаимодействии с каждой из выявленных групп протонов. Это определение производится по структуре сигналов, учитывая, что в спектрах первого порядка взаимодействие с n протонами приводит к расщеплению сигнала на $n + 1$ линий. Так, дублетный сигнал ($n + 1 = 2$) указывает, что на расстоянии двухтрех ковалентных связей от протона или протонов, дающих этот дублет, находится один структурно неэквивалентный протон. Триплетный сигнал ($n + 1 = 3$) свидетельствует о наличии по соседству двух протонов и т. д. При таких заключениях следует иметь в виду, что протоны, участвующие в быстром межмолекулярном обмене, дают синглетные сигналы вне зависимости от их ближайшего окружения и не расщепляют сигналы других протонов. Надо также учитывать, что магнитные ядра с большим значением электрического квадрупольного момента (например, хлор, бром, а также азот) не вызывают расщепления сигналов соседних протонов из-за так называемой квадрупольной релаксации.

Отнесение сигналов путем сравнения с литературными данными (см. PVIII) может быть подтверждено с помощью значений констант спин-спинового взаимодействия, которые также могут служить и для определения взаимного пространственного расположения ядер, находящихся в спин-спиновом взаимодействии, т. е. для установления кон-

фигурации и конформации исследуемых соединений.

Информация об относительном расположении магнитных ядер, получаемая из мультиплетной структуры сигналов ЯМР, исключительно важна для определения строения молекул. Возможность ее получения является специфической особенностью спектроскопии ЯМР и не компенсируется применением других методов, поэтому интерпретация сигналов ЯМР может считаться завершенной лишь после объяснения их тонкой структуры.

По окончании второго этапа расшифровки спектра ПМР исследователь располагает некоторым числом выявленных по спектру структурных фрагментов (водородсодержащих радикалов). Задача последующего (завершающего) этапа определения структуры состоит в компоновке этих фрагментов таким образом, чтобы их свободные валентности оказались насыщенными, а окончательная структура полностью соответствовала всей совокупности сведений об исследуемом веществе. При этом надо помнить, что сам по себе спектр ЯМР, вообще говоря, не несет информации о числе содержащихся в молекуле одинаковых фрагментов с магнитными ядрами. Кроме того, надо учитывать, что спектр, полученный для данного изотопа, обычно не дает сведений или дает лишь косвенную и неполную информацию о частях молекулы, не содержащих таких ядер. По указанным причинам даже после исчерпывающего анализа спектра ПМР по всем параметрам может остаться некоторая неопределенность в установлении структурной формулы. Для устранения этой неопределенности, как и при использовании других физических методов, требуется привлечение дополнительной информации, прежде всего брутто-формулы. Во многих случаях большое значение имеют такие легко доступные сведения, как приблизительная моле-

кулярная масса, качественный состав и происхождение исследуемого вещества.

Примеры использования спектров ПМР для определения строения

Ниже рассмотрены примеры пяти типичных случаев структурного анализа по спектрам ПМР.

1. Спектр ПМР снимается для окончательного подтверждения уже предположительно известной структурной формулы вещества и для доказательства чистоты препарата. Задача исследователя в этом случае состоит в соотношении сигналов спектра и структурной формулы.

2. Дополнительная информация для установления структурной формулы по спектру ПМР ограничивается брутто-формулой исследуемого вещества.

3. Кроме спектра ПМР и брутто-формулы вещества для установления структурной формулы имеются данные о его природе или происхождении, без которых однозначная интерпретация спектра была бы невозможна.

4. Необходимые для структурного анализа по спектру ПМР дополнительные сведения об исследуемом веществе ограничиваются качественным составом, некоторыми химическими свойствами и (или) молекулярной массой.

5. Спектр ПМР используется в качестве источника первичной информации о неизвестном веществе и может дать лишь частичные сведения о его строении.

Приводимые здесь простейшие примеры структурного анализа не требуют использования численных значений констант спин-спинового взаимодействия.

Пример 1. Выполнить отнесение сигналов в спектре ПМР 2-нитробутана (рис. 4.6).

Интенсивный триплет с центром при δ 0,95 м. д. принадлежит протонам

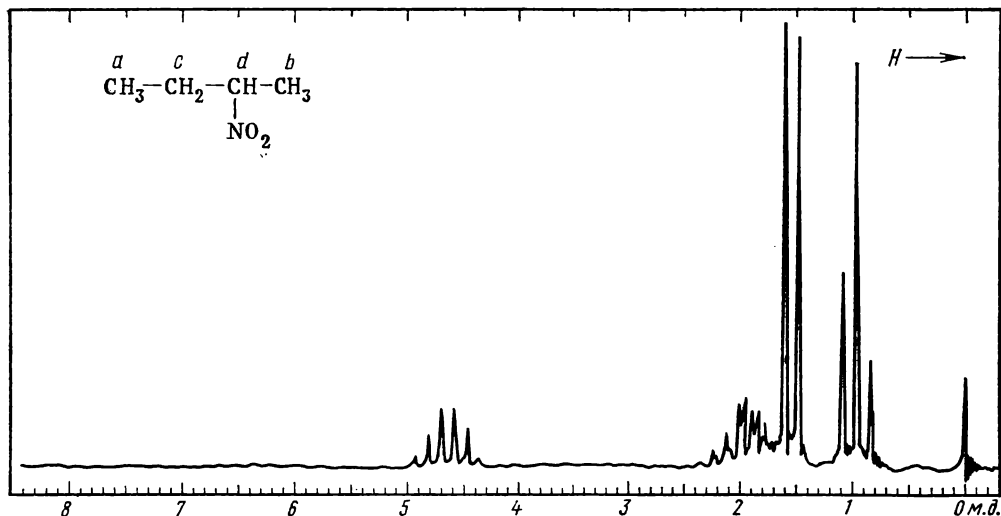


Рис. 4.6. К примеру 1

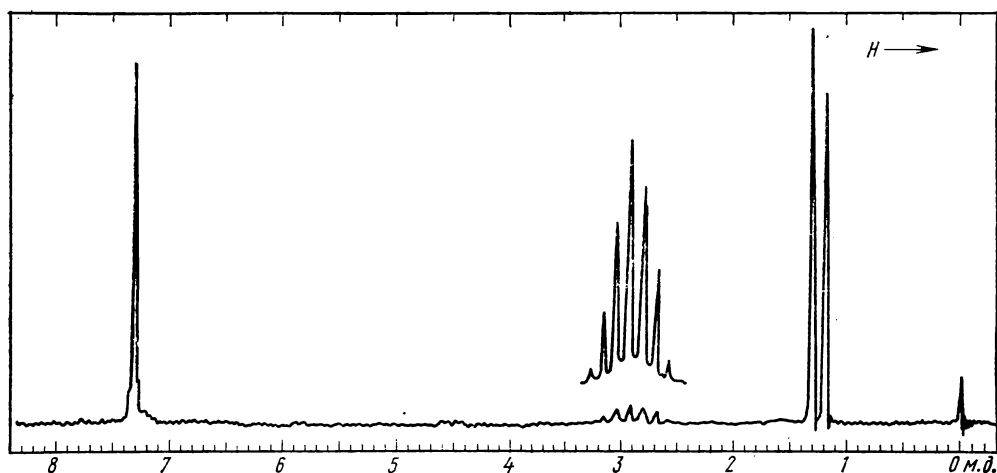


Рис. 4.7. К примеру 2:
мультитплет повторно записан при усилении

метильной группы *a*, находящейся в спин-спиновом взаимодействии с соседней группой CH_2 (*c*). Дублет δ 1,5 м. д. образуется другой метильной группой — *b*, протоны которой взаимодействуют с соседним одиночным протоном *d*. Последний сильно разэкранирован соседней нитрогруппой, и его

сигнал — крайний левый в спектре (δ 4,7 м. д.) — по форме секстет вследствие спин-спинового взаимодействия с пятью соседними протонами (CH_2 - и CH_3 -групп), имеющими близкие химические сдвиги. Остающийся сложный сигнал δ 1,9 м. д. следует приписать группе CH_2 , находящейся в

спин-спиновом взаимодействии и с группой CH_3 (a) и с протоном (d).

Синглетный сигнал в начале шкалы — эталонный тетраметилсилан.

Пример 2. Определить структуру углеводорода C_9H_{12} по спектру ПМР, воспроизведенному на рис. 4.7.

Судя по брутто-формуле, углеводород имеет большую формальную непредельность (относится к ряду $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$) и может содержать двойные и тройные связи или бензольное кольцо.

В слабопольной (левой) части спектра имеется интенсивный сигнал, соответствующий по химическому сдвигу (δ 7,2 м. д.) ароматическим протонам, число которых остается неопределенным, поскольку на спектре нет интегральной кривой и отношения интенсивностей сигналов в условиях задачи не даны. Сильнопольная (правая) часть спектра содержит очень слабый септет (δ 2,9 м. д.) и весьма интенсивный дублет (δ 1,25 м. д.). Септетный характер слабого сигнала отчетливо виден из контура повторной записи его при большем усилении. Отсюда следует, что, во-первых, интен-

сивный сигнал есть действительно дублет, а не два синглета (ср. расстояния между линиями дублета и септета), и, во-вторых, этот дублет должен отвечать шести эквивалентным протонам, расщепляющим сигнал соседнего протона на 7 линий. Этому условию могут отвечать только два фрагмента: $\text{CH}(\text{CH}_2-)_3$ и $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (вариант с удвоенным числом протонов таких типов исключается исходной брутто-формулой). Первый из этих фрагментов должен быть исключен, так как остаток C_5H_5 (C_9H_{12} минус C_4H_7) ни при каком его строении не может содержать 5 практически совпадающих по химическому сдвигу протонов, дающих слабопольный неразрешенный сигнал (δ 7,25 м. д.). Второму возможному фрагменту — изопропильной группе C_3H_7 — соответствует остаток C_6H_5 — фенильная группа, что полностью согласуется с характером слабопольного сигнала. Таким образом, условиям задачи отвечает только одна структура — изопропилбензол.

Пример 3. Требуется определить структуру ароматического соединения

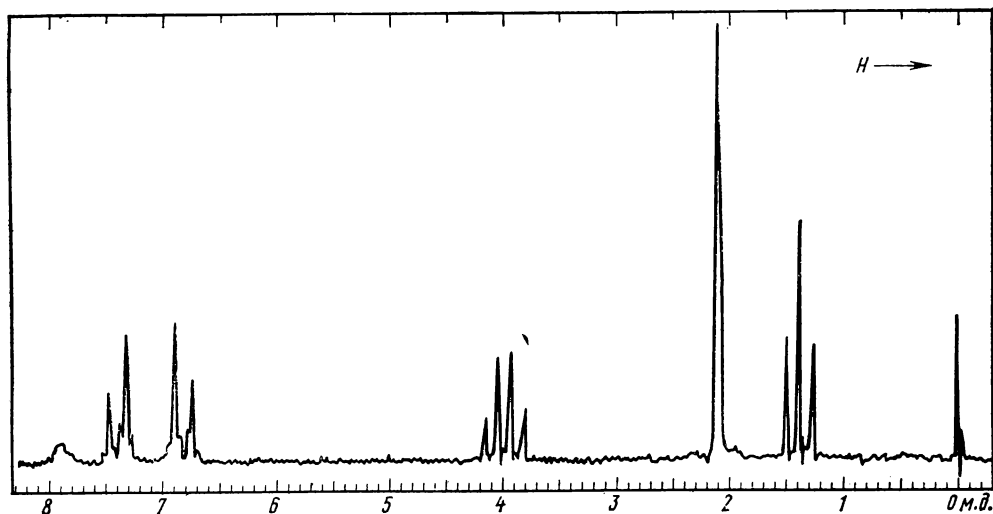
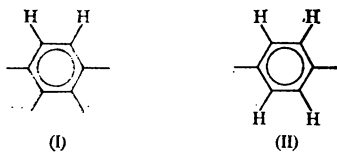


Рис. 4.8. К примеру 3:

отношение площадей сигналов 1:2:2:2:3:3

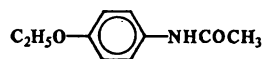
$C_{10}H_{13}NO_2$, полученного ацелированием и имеющего спектр ПМР из 6 сигналов (рис. 4.8).

Судя по брутто-формуле, соединение является производным ряда C_nH_{2n-8} , т. е. содержит кроме бензольного кольца двойную связь: это, очевидно, связь $C=O$ ацетильной группы CH_3CO , а ее три протона дают в спектре самый интенсивный синглет. Крайний слева слабый синглетный сигнал (δ 7,9 м. д.), отвечающий одному протону, имеет большую ширину и на этом основании может быть предположительно отнесен к группам OH фенолов или NH амидов (см. таблицу химических сдвигов). Следующие за ним четыре линии на основании их числа, соотношения интенсивностей и расстояний между ними следует признать дублетами соседних протонов, находящихся друг с другом в спин-спиновом взаимодействии. По величине химических сдвигов (δ 6,8 и 7,4 м. д.) — это протоны бензольного кольца. Таким образом, в молекуле содержится фрагмент (I):



Интенсивность рассматриваемых сигналов отвечает двум таким совершенно одинаковым фрагментам, следовательно, речь идет о *пара*-дизамещенном бензольном кольце (II) с сильно различающимися по экранирующим свойствам заместителями (дублеты ароматических протонов существенно отличаются по сдвигам и приближаются к типу AX). Один из заместителей несомненно содержит этильную группу, проявляющуюся на спектре в виде квартета (δ 4,0 м. д.) и триплета (δ 1,4 м. д.): сигналы типа A_2X_3 . Однако эта этильная группа не связана непосредственно с кольцом, так как протоны

CH_2 сильно разэкранированы, а связана (судя по сдвигу) с атомами кислорода в фрагментах OC_2H_5 или $COOC_2H_5$. Последний вариант, впрочем, отпадает, так как второй атом кислорода содержится в ацетильной группе. Одновременно отпадает и возможность отнесения слабополюсного синглета к фенольной гидроксильной группе; он может быть приписан только амидной группе или, точнее, $NHCOCH_3$ (принимая во внимание наличие ацетила). Таким образом, мы приходим к заключению, что строение исследуемого вещества выражается формулой



Пример 4. Молекулярная масса кислородсодержащего соединения, реагирующего со щелочами при нагревании, равна 88. Установите его структуру, пользуясь спектром ПМР (рис. 4.9).

В спектре видны отчетливый квартет и триплет типа A_2X_3 , которые, очевидно, принадлежат этильной группе (или нескольким равноценным этильным группам). Третий сигнал (синглет), вдвое более высокий, чем центральная линия триплета, отвечает трем равноценным протонам, вероятно метильной группы, не находящимся в спин-спиновом взаимодействии с другими протонами (или нескольким равноценным метильным группам). Сравнивая молекулярную массу вещества с суммой атомных масс $C_2H_5 + CH_3 = 44$, приходим к заключению, что молекула содержит только по одной группе C_2H_5 и CH_3 . (Действительно, при $M = 88$ вещество, содержащее по 2 группы C_2H_5 и CH_3 , должно было бы быть углеводородом, что не соответствует условиям задачи). Разность $88 - 44 = 44$, отвечающая содержащемуся в веществе кислороду и углероду, совпадает с групповой массой карбоксильного остатка $-COO-$ ($12 +$

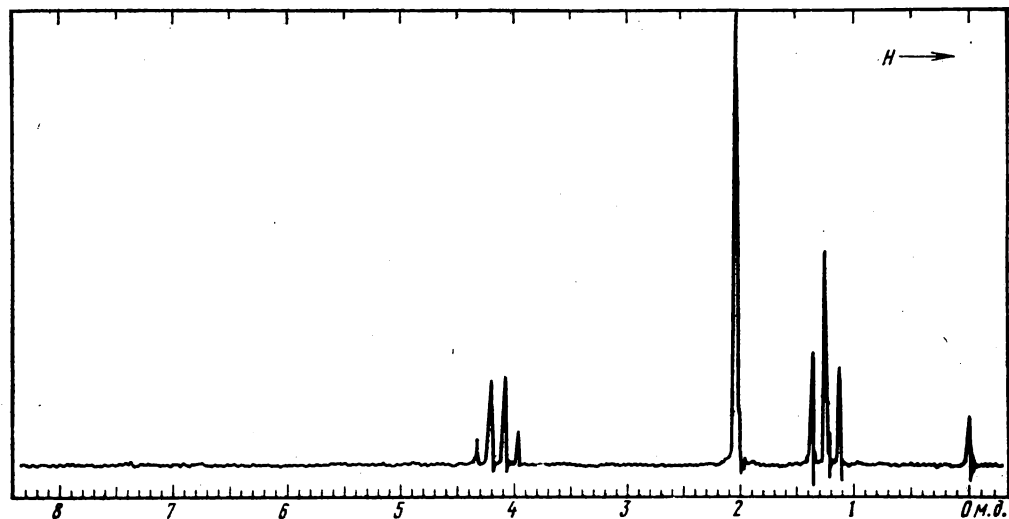


Рис. 4.9. К примеру 4

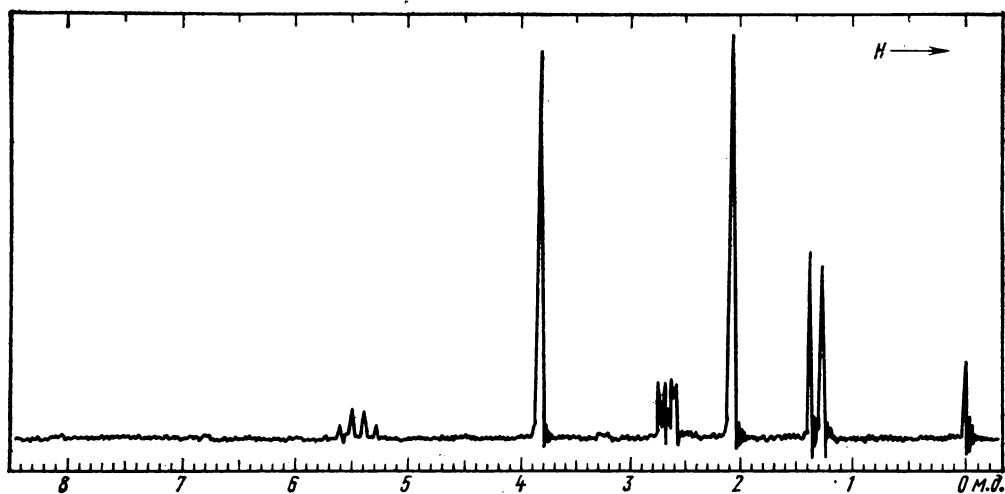


Рис. 4.10. К примеру 5:

отношение площадей сигналов 1(квартет) : 3 : 2(четыре линии) : 3 : 3 (2 линии)

+ 16 + 16 = 44). Это соответствует указанию на способность вещества к реакции со щелочами, характерной для сложных эфиров. Таким образом, дальнейшему рассмотрению подлежат только две структуры: $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

В первой из этих структур с кислотом связан метил, а во второй — этил. Крайний левый сигнал в спектре ПМР, отвечающий наиболее разэкранированным протонам, — квартет группы CH_2 ; она, очевидно, и связана с

кислородом. Исследуемое соединение, следовательно, этилацетат.

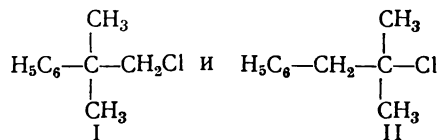
Пример 5. Сделать заключение о структуре вещества, для которого известен только спектр, изображенный на рис. 4.10.

Квартет с δ 5,3 м. д. и относительной интенсивностью 1 вместе с соответствующим ему дублетом δ 1,3 м. д. (интенсивность 3) свидетельствует о наличии в исследуемом веществе группировки CH_3CH , протон которой разэкранирован соседством кратных связей или электроотрицательных элементов. Два слабых дублета δ 2,5—2,7 м. д., по-видимому, принадлежат двум находящимся в спин-спиновом взаимодействии протонам. Самые интенсивные в спектре синглеты (относительная интенсивность 3 у каждого), вероятно, принадлежат метильным группам, не имеющим по соседству протонов и связанным с электроотрицательными элементами или ненасыщенными углеродными атомами. Судя по величинам δ (2,0 и 3,7 м. д.), это могут быть метоксильная группа и группа $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$. Вещество, безусловно, не является альдегидом, не содержит длинных парафиновых цепей и не имеет водорода при ароматических кольцах. Для определения структурной формулы необходимы данные ИК- и УФ-спектроскопии и сведения о составе вещества.

Пример 6. Требуется определить структуру хлорида с $M = 168,5$, спектр которого состоит из трех синглетов со значениями δ 7,27, 3,07 и 1,57 м. д. и отношением площадей 5:2:6 соответственно.

Слабополюный сигнал на основании значений химического сдвига и отношения площадей следует приписать фенилу C_6H_5 , а сильнополюный синглет, на аналогичных основаниях, — двум эквивалентным метильным группам при углеродном атоме, не связанном с водородом (вариант с тремя эквивалентными CH_2 -группами здесь невозможен,

так как каждая из этих групп должна была бы быть связанной с одинаковым заместителем, что исключается величиной молекулярной массы). Средний сигнал (δ 3,07 м. д.) следует приписать разэкранированной группе CH_2 , так как другая возможность — отнесение его двум эквивалентным группам CH — исключается, поскольку сумма молекулярных масс групп и атомной массы хлора $\text{C}_6\text{H}_5 + \text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{Cl} = 77 + 42 + 35,5 = 154,5$ на 14 единиц меньше молекулярной массы искомого вещества, так что третий сигнал в спектре следует приписать группе CH_2 ($12 + 2 = 14$). Судя по высокому значению δ , эта группа сильно разэкранирована соседством с фенилом или атомом хлора, что может быть реализовано в двух возможных комбинациях обнаруженных фрагментов:



Структура сигналов, их интенсивность и последовательность в спектре ПМР обоих изомеров тождественны, так что различить структуры (I) и (II) можно только по точным значениям химических сдвигов групп $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ и CH_2 . Для этого можно воспользоваться аддитивной схемой эффектов экранирования и расчетными константами (см. ПVI).

Химические сдвиги геминальных метильных групп должны быть в рассматриваемых структурах:

$$\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2} = 0,87 + 0,35 = 1,22 \text{ м. д. (I),}$$

$$\delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2} = 0,87 + 0,63 = 1,50 \text{ м. д. (II).}$$

Еще более значительно различаются химические сдвиги группы CH_2 :

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1,20 + 2,30 + 0,53 = 4,03 \text{ м. д. (I),}$$

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1,20 + 1,45 + 0,53 = 3,18 \text{ м. д. (II).}$$

Условию задачи соответствуют химические сдвиги, вычисленные для структуры (II), но не (I). Таким образом, исследуемое вещество является 2-хлор-2-метил-1-фенилпропаном.

Расшифровка простейших спектров ПМР второго порядка

Как отмечено в предыдущем разделе, спектр ПМР имеет второй порядок в том случае, если не выполняется соотношение (4.3) или химически эквивалентные ядра системы магнитно неэквивалентны. При работе со спектрами второго порядка предъявляются повышенные требования к качеству спектра. Все мультиплетные сигналы следует записывать при сканировании с малой скоростью 0,3—1 Гц/с и с большой разверткой 0,3—1 Гц/мм. Особое внимание уделяется определению интенсивностей линий в мультиплетах, потому что интенсивности наряду со значениями частот учитываются при анализе спектра. Спектры ПМР второго порядка наблюдаются обычно в том случае, если протоны имеют одинаковое ближнее, но различное дальнее окружение (например, для различных конформеров или геометрических изомеров). Нередко для подтверждения правильности расшифровки спектра второго порядка сравнивают экспериментальный и ожидаемый спектры путем сопоставления частот и интенсивностей линий. В рассматриваемых ниже примерах приводятся лишь упрощенные способы анализа спектров двух- и трехспиновых систем типа АВ, АВ₂ и АВХ. Подробное изложение этих вопросов см. в монографиях, указанных в списке литературы.

Спектры систем типа АВ. Система типа АВ представляет собой наиболее общий случай двухспиновой системы, предельными вариантами которой являются системы типа АХ (при $\Delta\nu_{ij}/J_{ij} > 7$) и А₂ (при $\Delta\nu_{ij}/J_{ij} \rightarrow$

$\rightarrow 0$). Спектр ПМР системы АВ содержит четыре линии, расположенные симметрично относительно общего центра. Интенсивность внешних линий дублетов меньше интенсивности внутренних линий. Положение и интенсивность линий в спектре определяются разностью химических сдвигов $\Delta\nu_{AB}$ и константой J_{AB} , но не зависят от знака константы J_{AB} . При увеличении отношения $J_{AB}/\Delta\nu_{AB}$ происходит сближение внутренних линий и увеличение их относительной интенсивности при одновременном уменьшении интенсивности внешних линий (рис. 4.11).

Константа J_{AB} легко находится из спектра: она равна расстоянию между соседними внешними и внутренними линиями дублетов, т. е. линиями 1 и 2 или 3 и 4:

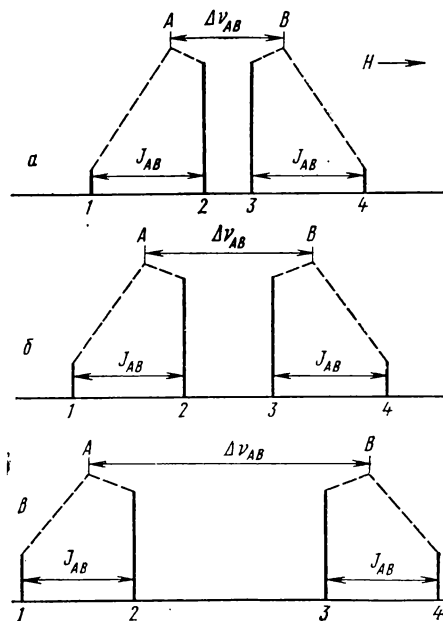


Рис. 4.11. Теоретические спектры системы АВ:

J_{AB} — постоянная, значения $\Delta\nu_{AB}$ разные.

$\Delta\nu_{AB}/J_{AB}$ для случаев: а — 1; б — 1,47; в — 2,5. Изменение контура квартета соответствует увеличению напряженности магнитного поля от 40 до 60 и 100 МГц

$$J_{AB} = |\Delta\nu_{1,2}| = |\Delta\nu_{3,4}|. \quad (4.4)$$

Разность химических сдвигов протонов А и В ($\Delta\nu_{AB}$) вычисляют по формуле

$$\Delta\nu_{AB} = \sqrt{\Delta\nu_{1,4}\Delta\nu_{2,3}}, \quad (4.5)$$

а химические сдвиги — по уравнению

$$\nu_{A(B)} = \bar{\nu}_{1,2,3,4} \pm \Delta\nu_{AB}/2, \quad (4.6)$$

где $\bar{\nu}_{1,2,3,4}$ — центр двух дублетов.

Отношение интенсивностей внутренних линий к внешним в спектре АВ равно отношению расстояний между внешними и внутренними линиями дублетов:

$$\frac{S_{2(3)}}{S_{1(4)}} = \frac{\Delta\nu_{1,4}}{\Delta\nu_{2,3}}. \quad (4.7)$$

Совпадение ожидаемого соотношения интенсивностей линий в квартете с экспериментальными может служить подтверждением правильности расшифровки спектра. Интересно, что при $\Delta\nu_{AB}/J_{AB} = 1,62$ сигналы АВ по контуру неотличимы от квартета ядер А в системе A_2X_3 . Однако в последнем случае в спектре всегда должен присутствовать триплет Х протонов.

Спектр АВ усложняется, если одно из ядер взаимодействует с третьим ядром Х, сильно отличающимся по химическому сдвигу от ядер А и В (например, $\Delta\nu_{AX}/J_{AX} > 7$). Тогда две линии, обусловленные переходами взаимодействующего с ядром Х протона, расщепляются в дублеты с константой, равной $J_{A(B)X}$ (рис. 4.12). В этом случае в Х-части вычисляют константу $J_{A(B)X}$, а затем в АВ-части находят два дублета с той же константой. Центры дублетов рассматривают как линии переходов ядра А (или В) в спектре типа АВ. Подобным способом можно анализировать спектры систем АВ, в которых один из протонов взаимодействует с двумя или

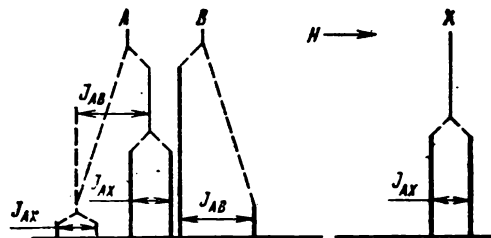


Рис. 4.12. Теоретический спектр системы АВХ:

константы $J_{AX} \neq 0$ и $J_{AB} \neq 0$, а $J_{BX} = 0$

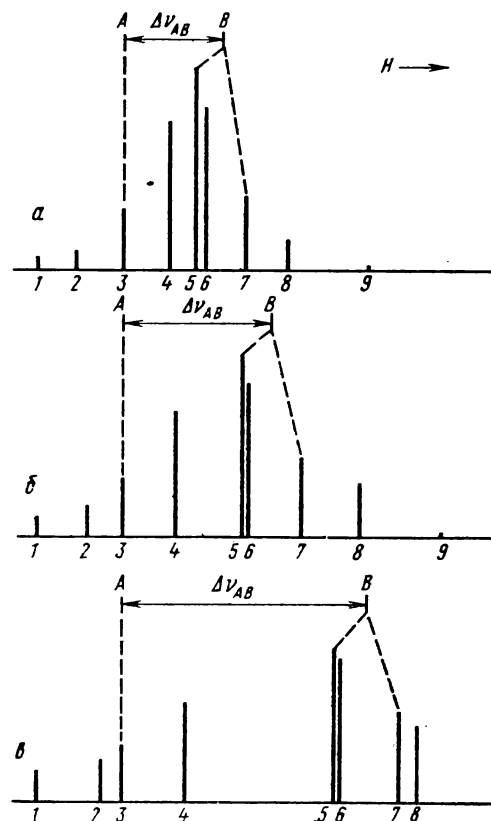


Рис. 4.13. Теоретические спектры системы AB_2 :

J_{AB} — постоянная, значения $\Delta\nu_{AB}$ разные. $\Delta\nu_{AB}/J_{AB}$ для случаев: а — 1,33; б — 2,00; в — 3,33. Изменение контура спектра AB_2 соответствует увеличению напряженности магнитного поля от 40 до 60 и 100 МГц.

тремя эквивалентными ядрами X^* . Анализ системы ABX , в которой оба ядра (A и B) взаимодействуют друг с другом и с ядром X , будет рассмотрен дальше.

Спектры систем типа AB_2 . Трех-спиновая система AB_2 , содержащая два эквивалентных ядра B , имеет одну константу спин-спинового взаимодействия J_{AB} и теоретически должна давать девять линий в спектре (рис. 4.13). Однако в спектре систем типа AB_2 видно семь линий, потому что комбинационная линия 9 очень мало интенсивна ($< 0,02$ интенсивности линии 3) и теряется в шумах, а две самые интенсивные линии спектра 5 и 6 имеют столь близкие частоты, что сливаются в одну линию, наиболее интенсивную в этом спектре. Положение этой линии определяет порядок нумерации линий в спектре (рис. 4.13). Химический сдвиг ядра A совпадает по положению с линией 3 спектра, а ядра B — с серединой между линиями 5 и 7. Общий контур спектра системы типа AB_2 зависит от отношения $\Delta\nu_{AB}/J_{AB}$.

Константу спин-спинового взаимодействия J_{AB} вычисляют по уравнению

$$J_{AB} = (\Delta\nu_{1,6}^2 - \Delta\nu_{4,8}^2) / 2\Delta\nu_{AB}, \quad (4.8)$$

где

$$\Delta\nu_{AB} = \left| \nu_3 - \frac{\nu_5 + \nu_7}{2} \right|. \quad (4.9)$$

Поскольку положение линий и их интенсивности не зависят от знака константы J_{AB} , то он не может быть определен из спектра. Знак константы можно уста-

новить с помощью метода ядерного магнитного двойного резонанса.

После вычисления параметров спектра можно сравнить экспериментальный спектр с теоретическим. Для построения последнего используют приведенные в монографии Дж. Эмсли, Дж. Финей и Л. Сатклифа (т. I, с. 587, см. список литературы) табличные данные по частотам и интенсивностям линий для найденного отношения $\Delta\nu_{AB}/J_{AB}$.

Спектры систем типа ABX . Спектр системы ABX состоит из двух частей: AB и X , относящихся по площади как 2:1. AB -часть содержит восемь линий, расположенных так, что их можно разбить на две группы линий типа AB (рис. 4.14). Константа спин-спинового взаимодействия для обеих групп одинакова и равна J_{AB} . Следовательно, расстояние между линиями AB -части,

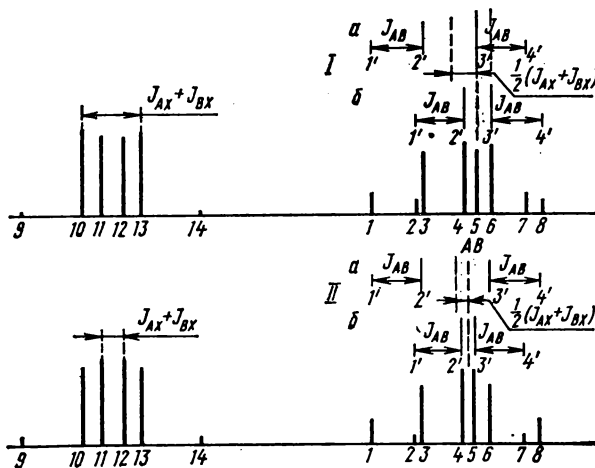


Рис. 4.14. Теоретические спектры типа ABX :

I — соотношение констант $J_{AB} > J_{BX} > 0$; указан только первый способ разделения AB -части на кватерты; II — соотношение констант $J_{AB} > |J_{BX}| > 0$; указан только второй способ разделения. В каждом из кватетов приведена собственная нумерация.

повторяющееся четырежды, равно константе J_{AB} . В общем виде линии AB -части можно разделить на две группы двумя способами (один из которых является верным):

* Следует заметить, что данный способ непригоден к анализу систем, в которых $\Delta\nu_{AB} \leq J_{AX}$ (см. далее о правилах разделения спиновых систем).

Способ 1. a (1, 3, 5, 7), b (2, 4, 6, 8).

Способ 2. a (1, 3, 6, 8), b (2, 4, 5, 7).

Группы линий a и b в обоих вариантах выбираются так, чтобы

$$\Delta\nu_{I', 4'}^a > \Delta\nu_{I', 4'}^b.$$

Расстояние между центрами групп в искомом варианте равно полусумме констант J_{AX} и J_{BX} :

$$\frac{1}{2} (J_{AX} + J_{BX}) = |\bar{\nu}_{I', 2', 3', 4'}^a - \bar{\nu}_{I', 2', 3', 4'}^b|. \quad (4.10)$$

Для решения задачи необходимо далее проанализировать X-часть спектра. В X-части спектра можно наблюдать шесть линий, расположенных симметрично относительно центра (рис. 4.14). Центр X-части соответствует химическому сдвигу ядра X:

$$\nu_X = \bar{\nu}_{9, 10, 11, 12, 13, 14}. \quad (4.11)$$

При одинаковых по знаку константах J_{AX} и J_{BX} боковые комбинационные линии 9 и 14 мало интенсивны и обычно не видны на спектре, что тем не менее не усложняет задачу, так как расшифровку спектра можно провести и без них. Линии 10 и 13 наиболее интенсивны, а линии 11 и 12 — менее интенсивны. При противоположных знаках констант J_{AX} и J_{BX} интенсивности комбинационных линий 9 и 14 увеличиваются и иногда эти линии наблюдаются в спектре. Внутренние линии 11 и 12 становятся несколько более интенсивными, чем линии 10 и 13. В обоих случаях расстояние между наиболее интенсивными линиями X-части спектра (линии 10 и 13 или 11 и 12) равно сумме J_{AX} и J_{BX} :

$$\Delta\nu_{10, 13 \text{ или } 11, 12} = J_{AX} + J_{BX}. \quad (4.12)$$

После сравнения этой суммы констант с полученными ранее полусуммами тех же констант из АВ-части [см. уравне-

ние (4.10)] можно выбрать верный вариант групп линий. Для приведенных на рис. 4.14 примеров правильным оказался вариант I с группами линий a (1, 3, 5, 7) и b (2, 4, 6, 8) при одинаковых знаках J_{AX} и J_{BX} и вариант II с группами a (1, 3, 6, 8) и b (2, 4, 5, 7) при разных знаках. Одновременно с этим выполняются следующие равенства:

$$\Delta\nu_{11, 12 \text{ или } 10, 13} = |\Delta\nu_{I', 3'}^a - \Delta\nu_{I', 3'}^b|, \quad (4.13)$$

$$\Delta\nu_{9, 14} = \Delta\nu_{I', 3'}^a + \Delta\nu_{I', 3'}^b. \quad (4.14)$$

Затем вычисляют разность констант J_{AX} и J_{BX} :

$$J_{AX} - J_{BX} = \sqrt{\Delta\nu_{I', 4'}^a \Delta\nu_{2', 3'}^a} - \sqrt{\Delta\nu_{I', 4'}^b \Delta\nu_{2', 3'}^b}, \quad (4.15)$$

и, используя значение суммы тех же констант (4.12), сами константы J_{AX} и J_{BX} .

Химические сдвиги ν_A и ν_B вычисляют по формулам:

$$\left. \begin{aligned} \nu_I = \nu_A \text{ или } \nu_B &= \frac{1}{2} (\bar{\nu}_{I', 2', 3', 4'}^a + \bar{\nu}_{I', 2', 3', 4'}^b + \Delta\nu_{AB}); \\ \nu_{II} = \nu_B \text{ или } \nu_A &= \frac{1}{2} (\bar{\nu}_{I', 2', 3', 4'}^a + \bar{\nu}_{I', 2', 3', 4'}^b - \Delta\nu_{AB}), \end{aligned} \right\} \quad (4.16)$$

где относительный химический сдвиг

$$\Delta\nu_{AB} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\Delta\nu_{I', 4'}^a \Delta\nu_{2', 3'}^a} + \sqrt{\Delta\nu_{I', 4'}^b \Delta\nu_{2', 3'}^b} \right). \quad (4.17)$$

Из двух возможных значений химического сдвига ядра ν_I или ν_{II} для ядра А выбирают такое, которое ближе к химическому сдвигу линии 2' (группа

а) или линии 3' (группа б). При этом расстояние между линиями $1_a'$ и $1_b'$ (или линиями $4_a'$ и $4_b'$) должно быть близким к константе J_{AX} . Аналогично определяют значение химического сдвига ядра В.

Спектры многоспиновых систем. Как отмечалось выше, слабосвязанные системы, содержащие химически, но не магнитно эквивалентные ядра, дают спектры ПМР второго порядка. Однако в некоторых случаях такие спектры могут быть проанализированы с помощью правил спектров первого порядка. Рассмотрим некоторые случаи упрощения спектров.

1. Спиновая система $AA'XX'$ дает спектр типа A_2X_2 при условии

$$\frac{(J_{AX} - J_{A'X})^2}{2 |J_{AA'} - J_{XX'}|} < 0,5 \text{ Гц}^*.$$

2. Спиновые системы $X_nAA'X'_n$ дают спектр типа A_2X_{2n} при условии

$$J_{XX'} = 0 \text{ и } \frac{(J_{AX} - J_{A'X})^2}{2 |J_{AA'}|} < 0,5 \text{ Гц},$$

или спектр типа AX_n при условии

$$J_{XX'} = 0 \text{ и } \frac{(J_{AX} - J_{A'X})^2}{2 |J_{AA'}|} > 1 \text{ Гц}.$$

Многоспиновые системы, содержащие несколько групп химически и магнитно неэквивалентных ядер, могут давать такие спектры, в которых отдельные их участки могут быть проанализированы с помощью правил спектров первого порядка. Тонкая структура сигнала группы химически эквивалентных ядер, входящих в многоспиновую систему, определяется всеми ядрами, а не только теми, с которыми данная группа находится в непосредственной

спин-спиновой связи. Поэтому предсказание ее мультиплетности, строго говоря, возможно только при анализе всей спиновой системы как целого. Однако в некоторых случаях возможно приближенное решение задачи, основанное на расчленении многоспиновой системы на части. При этом следует придерживаться правила о том, что разделение спиновой системы можно осуществлять только между слабосвязанными группами ядер.

Пример. Для 1,4-дибромбутана и 1,5-дибромпентана анализ части спектра ПМР, относящейся к группе CH_2Br , легко осуществим лишь во втором случае, где наблюдается четкий триплет ($AA'XX' \rightarrow A_2X_2$ — система). В спектре первого бромид для CH_2Br -группы виден сложный мультиплетный сигнал. Указанные соединения содержат спиновые системы типа $AA'XX'X''X'''A''A'''$ и $AA'XX'MM'X''X'''A''A'''$ соответственно и выделение фрагмента $AA'XX'$ из всей спиновой системы возможно только в случае 1,5-дибромпентана, поскольку в 1,4-дибромбутане разделяемый участок спиновой системы ($XX'X''X'''$) содержит сильно связанные химически эквивалентные ядра, во втором бромиде на разделяемом участке $XX'MM'$ ядра слабо связаны.

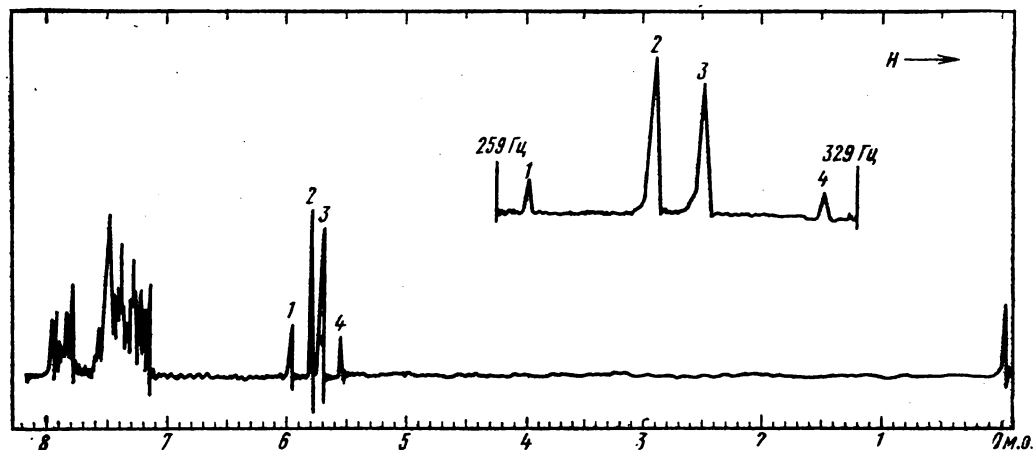
Примеры анализа спектров типа AB , AB_2 и ABX

Ниже будут разобраны четыре примера расшифровки указанных типов спектров и вычисления химических сдвигов протонов и констант спин-спинового взаимодействия. Все спектры получены для 10%-ных растворов в CCl_4 на приборах Varian EM 360 (60 МГц), A-60 (60 МГц) и HA-100 D (100 МГц). В качестве внутреннего эталона применяли гексаметилдисилоксан, но сдвиги пересчитаны по отношению к тетраметилсилану.

Пример 1. На рис. 4.15 приведен спектр ПМР 2,3-дибром-1,3-дифенилпропана $C_6H_5COCHBrCHBrC_6H_5$. Осуществим отнесение сигналов в этом спектре.

* Здесь и далее 0,5 Гц соответствует разрешающей способности спектрометра.

собами. Группа линий в области 5,3—5,9 м. д. по контуру соответствует системе АВ. На бланке та же область записана в масштабе, в 6 раз большем, чем основной спектр. Там же даны реперные линии для вычисления точных значений химических сдвигов линий спектра. Используя масштаб развертки и положение реперных линий, можно

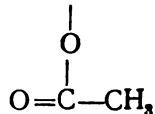


вычислить частоты линий: 356, 346, 342 и 332 Гц. Константа спин-спинового взаимодействия, рассчитанная по формуле (4.4), равна 10 Гц: 356 — 346 = 10 или 342 — 332 = 10.

$$\bar{v}_{1,2,3,4} = (356 + 346 + 342 + 332)/4 = 344 \text{ Гц.}$$
$$\Delta v_{AB} = \sqrt{24 \cdot 4} = 9,8 \text{ Гц.}$$
$$v_A = 344 + 4,9 = 348,9 \text{ Гц}$$

$$(\delta_A = 348,9/60 = 5,82 \text{ м. д.}),$$

Отношение интенсивностей внутренних линий к внешним в дублетах АВ на спектре равно 6, что приблизительно соответствует теоретически ожидаемому рассчитанному по формуле (4.7).

$$\text{C}_6\text{H}_5-^1\text{CH}=\text{}^2\text{CH}-\text{}^3\text{CH}-\text{}^4\text{CH}_3.$$


В молекуле имеются три изолированные спиновые системы: протоны фенильной и ацетильной групп и 6 протонов системы АВХ₃ (H¹- и H⁴- протоны). Отнесение сигналов можно сделать на основании их положения, интенсивностей и мультиплетностей.

Так, сигнал при 7,2 м. д. по положению и интенсивности соответствует пяти протонам фенильной группы. Два сильнополюсных сигнала с центром при 1,37 м. д. по положению, интенсивности и расстоянию между ними относятся к трем протонам метильной

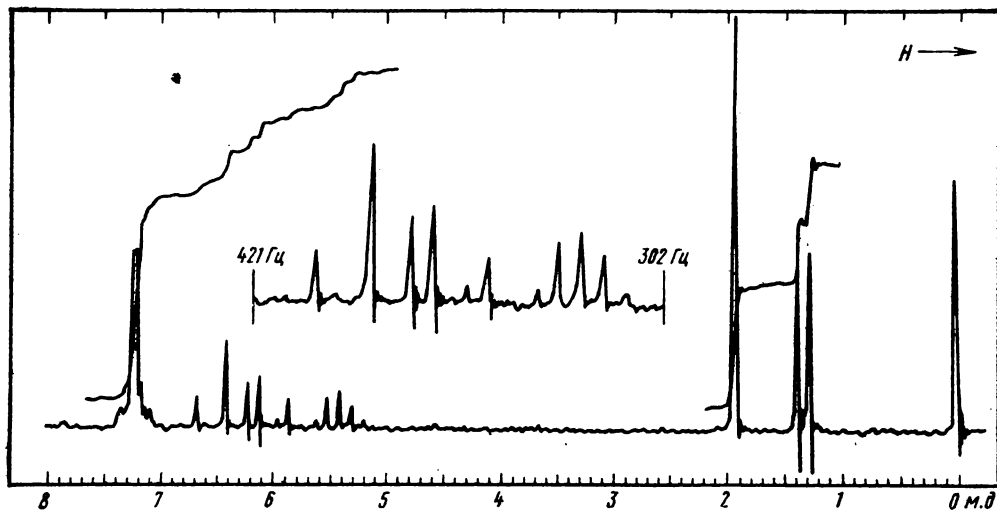


Рис. 4.16. К примеру 2:
спектр снят при 100 МГц

группы (H⁴), находящимся в спин-спиновом взаимодействии с протоном H³, а потому и дающим дублетный сигнал. Протон H³, окруженный четырьмя вицинальными протонами, дает квинтет с центром 5,43 м. д. и константой $J = 6$ Гц. Симметричность квинтета свидетельствует о равенстве всех констант спин-спинового взаимодействия протона H³ с соседями. Протоны ацетильной группы дают синглет интенсивностью в три протона при 1,98 м. д. Оставшиеся шесть линий в области 5,8—6,8 м. д. по суммарной интенсивности соответствуют двум протонам и образуют спектр типа АВ, в котором сигналы одного из протонов расщеплены в дублеты вследствие спин-спинового взаимодействия с третьим ядром. Это

соответствует присутствию в молекуле ацетата двух олефиновых протонов H¹ и H² (система АВ) и одного ближнего к протону H² протона H³. Определить их сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия непосредственно по шкале спектрограммы невозможно, и требуется произвести необходимые измерения и расчеты. В верхней части спектрограммы приведена рассматриваемая область, специально записанная в большем масштабе. Пользуясь указанными на спектре двумя реперными линиями и измерив линейкой соответствующие расстояния, можно определить положение каждой из шести линий: 403, 387, 376, 370, 360 и 354 Гц. Для упрощения спектра необходимо исключить спин-спиновое вза-

имодействие ядер H^2 и H^3 . Легко видеть, что полученная выше константа J_{23} (6 Гц) равна расстоянию между линиями 376 и 370 или 360 и 354 Гц.

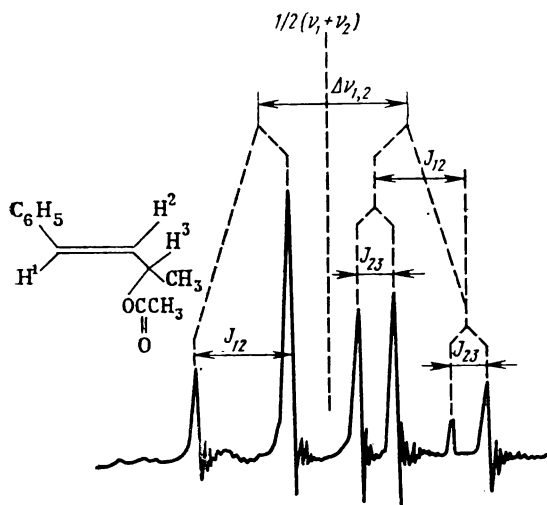


Рис. 4.17. К примеру 2:

отнесение сигналов олефиновых протонов спектра ПМР 1-фенил-3-ацетокси-1-бутена (AB-часть спектра ABX)

Попарно усреднив эти частоты, найдем положение двух новых линий 373 и 357 Гц, которые вместе с линиями 403 и 387 Гц образуют спектр типа АВ (рис. 4.17). Дальнейший анализ этого спектра проводим по разобранной в предыдущем примере схеме.

Результаты расчета:

$$J_{AB} = J_{12} = 403 - 387 = 373 - 357 = 16 \text{ Гц},$$

$$\bar{\nu}_{AB} = (403 + 387 + 373 + 357) : 4 = 380 \text{ Гц},$$

$$\Delta\nu_{AB} = \sqrt{14 \cdot 46} = 25,4 \text{ Гц},$$

$$\nu_A = \nu_1 = 380 + 25,4/2 = 392,7 \text{ Гц}$$

$$(\delta_1 6,55 \text{ м. д.}),$$

$$\nu_B = \nu_2 = 380 - 25,4/2 = 367,3 \text{ Гц}$$

$$(\delta_2 6,12 \text{ м. д.}).$$

Сравнивая значения J_{12} (16 Гц) с табличными данными для констант $J_{цис}$ и $J_{транс}$ в олефинах (см. PVIII), можно сделать вывод о том, что ацетат имеет *транс*-этиленовую двойную связь.

Пример 3. На рис. 4.18 приведен спектр ПМР этилового эфира 2,3-ди-

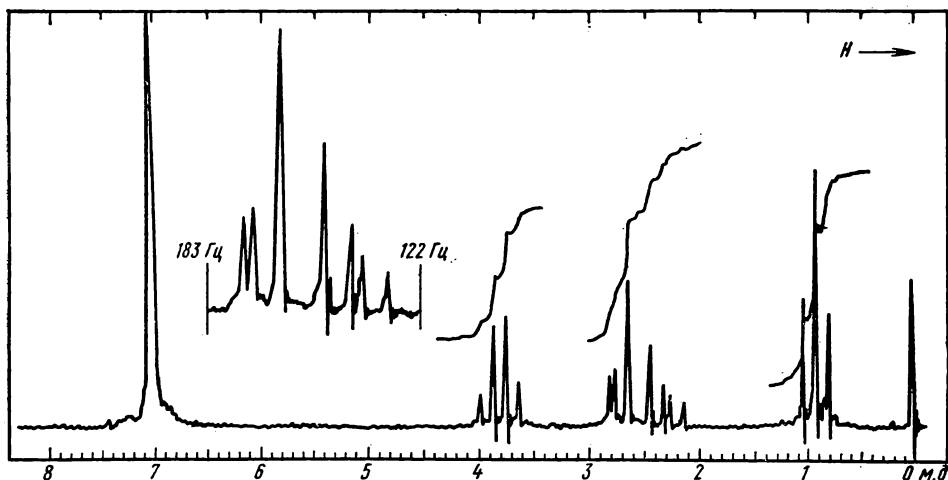
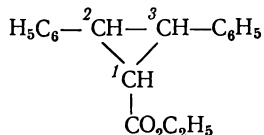


Рис. 4.18. К примеру 3:
спектр получен при 60 МГц

фенилциклопропанкарбоновой кислоты. Требуется сделать полное отнесение сигналов, определить константы спин-спинового взаимодействия протонов циклопропанового кольца и на этом основании установить конфигурацию эфира



Фенильные группы дают на спектре самый интенсивный сигнал при 7,05 м. д. Квартет при 3,85 м. д. и триплет при 0,95 м. д. с константой $J = 7$ Гц

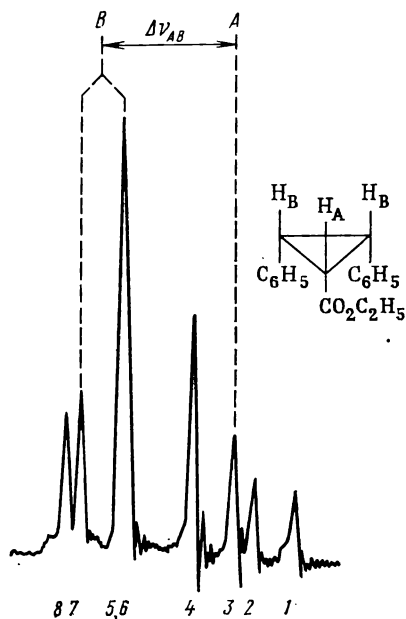


Рис. 4.19. К примеру 3: отнесение сигналов циклопропановых протонов спектра ПМР эфира (спектр типа AB_2 , ср. рис. 4.13 и 4.18)

по положению и интенсивности можно отнести к протонам этильной группы. Остальные семь линий в районе 2—

2,8 м. д., имеющие интегральную интенсивность трех протонов, следует приписать протонам циклопропанового кольца. Вычисление частот линий по записанному с медленной разверткой спектру дает следующие значения: 172; 169,5; 162,5; 149; 141,5; 138 и 131 Гц. По числу линий, относительному расположению и интенсивности линий наблюдаемый спектр можно отнести к типу AB_2 (рис. 4.19). Сигнал при 162,5 Гц самый интенсивный, а потому может быть обозначен линиями 5 и 6, а сигнал при 131 Гц — линией 1. Следовательно, химический сдвиг ядра А равен 141,5 Гц (2,33 м. д.), а ядра В — 166 Гц (2,73 м. д.). Вычисленная по формуле (4.8) константа J_{AB} равна 9,5 Гц. В табл. 4.1 приведены частоты и относительные интенсивности линий в спектре эфира и в теоретическом спектре AB_2 при отношении $\Delta\nu_{AB}/J_{AB} = 2,5$.

Частоты в теоретическом спектре рассчитаны исходя из положения ли-

Таблица 4.1. Сравнение теоретического и экспериментального спектров типа AB_2

| Номер линии | Экспериментальный спектр (рис. 4.18 и 4.19) | | Теоретический спектр | |
|-------------|---|-----------------|----------------------|---------------|
| | частота | интенсивность * | частота | интенсивность |
| 1 | 131 | 0,50 | 130,2 | 0,44 |
| 2 | 138 | 0,64 | 137,7 | 0,61 |
| 3 | 141,5 | (1)** | (141,5)** | (1)** |
| 4 | 149 | 2,0 | 149,1 | 1,91 |
| 5 | 162,5 | 3,8 | 161,7 | 2,90 |
| 6 | | | 162,6 | 2,56 |
| 7 | 169,5 | 1,3 | 170,3 | 1,44 |
| 8 | 172 | 1,1 | 173,1 | 1,09 |
| 9 | —*** | —*** | 194,1 | 0,003*** |

* Интенсивность определяли по высоте линии.

** За основу при расчете приняты положение и интенсивность линии 3 спектра AB_2 (рис. 4.19).

*** На экспериментальном спектре линия не видна из-за малой интенсивности.

нии 3. Для вычисления химического сдвига какой-либо линии к частоте линии 3 (141,5 Гц) добавляют относительную частоту искомой линии из таблиц монографии Дж. Эмсли и др., умноженную на разность химических сдвигов ядер А и В $\Delta\nu_{AB}$ (166 — 141,5 = 24,5 Гц). Как видно из табл. 4.1, наблюдается удовлетворительное совпадение опытного и теоретического спектров как по частотам, так и по интенсивностям линий.

При установлении геометрической конфигурации эфира нужно учитывать, что: 1) фенильные группы в спектре дают синглетный сигнал и, по-видимо-

му, эквивалентны; протоны трехчленного цикла образуют систему АВ₂, следовательно, два из них — бензильные протоны Н² и Н³ — имеют одинаковое окружение; 2) константа спин-спинового взаимодействия $J_{AB} = 9,5$ Гц, что в соответствии с приведенными в PVIII данными указывает на *цис*-расположение протонов А и В (Н¹ и Н²⁽³⁾ соответственно). Из сказанного выше можно заключить, что эфир имеет *цис,цис*-конфигурацию.

Пример 4. Интерпретировать и сделать отнесение сигналов в приведенном спектре ПМР 2,2-дихлор-1-фенилциклопропана (рис. 4.20), указав простран-

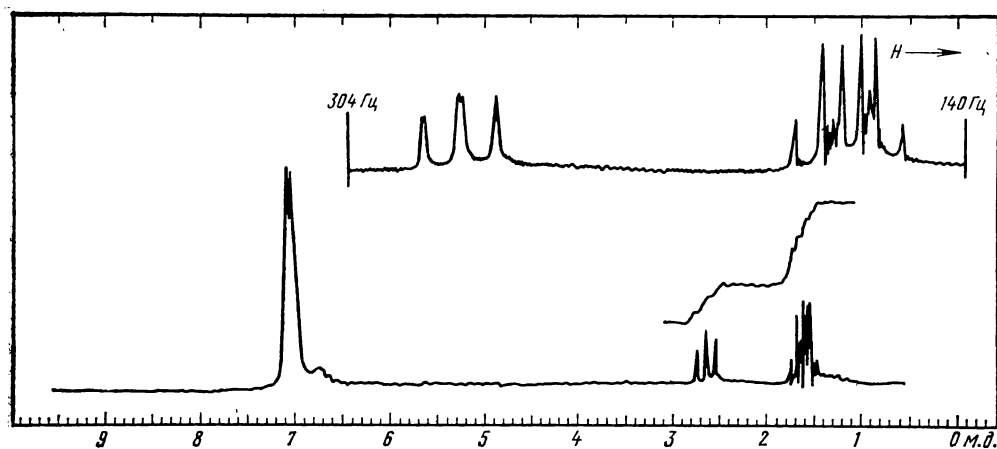
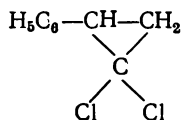


Рис. 4.20. К примеру 4:
спектр ПМР снят при 100 МГц

ственное положение, химически неэквивалентных протонов циклопропанового кольца



Кроме плохо разрешенного сигнала протонов фенильной группы, находящегося при 7,1 м. д., в спектре видны

две группы сигналов трех циклопропановых протонов: четыре линии около 2,7 м. д. и мультиплет из восьми линий около 1,7 м. д. Соотношение интенсивностей двух групп сигналов (1:2 соответственно) и число линий в каждой группе позволяют рассматривать наблюдаемый спектр как относящийся к типу АВХ. Измеренные при большем масштабе области спектра от 3 до 1 м. д. значения частот линий (в Гц) для обоих мультиплетов перечислены ниже: Х-

часть 284, 275, 274, 265; АВ-часть 186, 179, 176, 174, 169, 166,5, 165 и 157,5. Анализ АВ-части начинаем с нахождения константы J_{AB} . Она равна расстоянию между четырьмя парами линий на спектре, а именно, 1—2, 3—5, 4—6 и 7—8: $186 - 179 = 176 - 169 \approx 174 - 166,5 = 165 - 157,5 \approx 7,3$ Гц в среднем (рис. 4.21). Указанные пары по их положению и интенсивности линий в каждой паре можно объединить в две группы линий типа АВ: а (1, 2 и 4, 6); б (3, 5 и 7, 8). В данном примере можно составить только один вариант групп линий. Центры групп равны соответственно а ($186 + 179 + 174 + 166,5 : 4 = 176,4$ Гц) и б ($176 + 169 + 165 + 157,5 : 4 = 166,9$ Гц). Вычисленная затем по формуле (4.10) сумма $(J_{AX} + J_{BX}) = (176,4 - 166,9)2 = 19$ Гц. Подтверждает правильность отнесения линий и расчета анализ Х-части спектра и получение такого же значения суммы констант по расстоянию между внешними линиями мультиплета [9 и 12,

формула (4.12): $284 - 265 = 19$ Гц]. Расстояние между внутренними линиями Х-части (линии 10 и 11) также совпадает с вычисленным по формуле (4.13) из АВ-части [$\Delta\nu_{1,4} - \Delta\nu_{3,7} = (186 - 174) - (176 - 165) = 1$ Гц]. Химический сдвиг Х-протона по (4.11) равен $(284 + 275 + 274 + 265) : 4 = 274,5$ Гц (2,75 м. д.).

Вычисленная по равенству (4.15) разность констант

$$J_{AX} - J_{BX} = \sqrt{19,5 \cdot 5} - \sqrt{18,5 \cdot 4} = 1,2 \text{ Гц.}$$

Далее рассчитываем константы J_{AX} и J_{BX} из равенств

$$J_{AX} + J_{BX} = 19 \text{ Гц,}$$

$$J_{AX} - J_{BX} = 1,2 \text{ Гц,}$$

$$J_{AX} = (19 + 1,2) : 2 = 10,1 \text{ Гц,}$$

$$J_{BX} = (19 - 1,2) : 2 = 8,9 \text{ Гц.}$$

Разность химических сдвигов $\Delta\nu_{AB}$ вычисляем согласно (4.17):

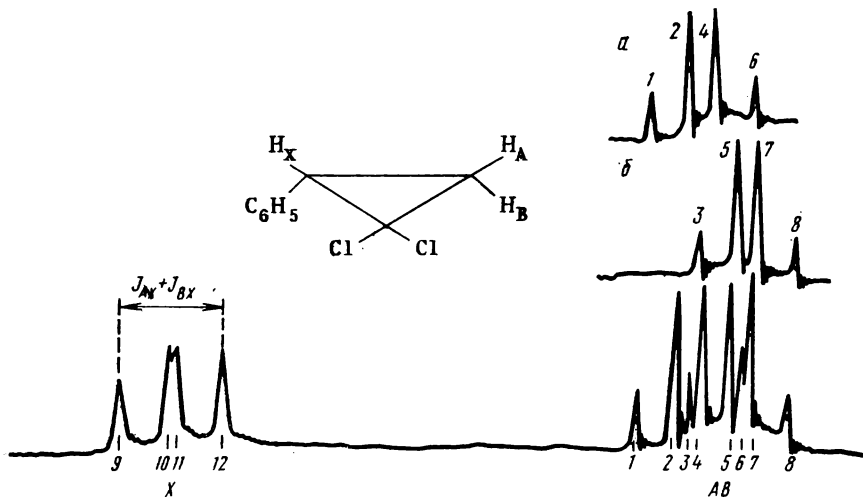


Рис. 4.21. К примеру 4:

расшифровка сигналов циклопропановых протонов в спектре ПМР хлорида (спектр типа АВХ, ср. рис. 4.14 и 4.20)

$$\Delta\nu_{AB} = 0,5(\sqrt{19,5 \cdot 5} + \sqrt{18,5 \cdot 4}) = 9,2 \text{ Гц.}$$

Затем вычисляем центр мультиплета АВ (171,6 Гц) и по формулам (4.16) — химические сдвиги протонов А и В:

$$\nu_I = 171,6 + 9,2/2 = 176,2 \text{ Гц (1,76 м. д.),}$$

$$\nu_{II} = 171,6 - 9,2/2 = 167 \text{ Гц (1,67 м. д.).}$$

Поскольку ν_I близко по химическому сдвигу к линии 2' группы а, а $J_{AX} \approx \Delta\nu_{I'a, I'b}$, то можно заключить, что $\nu_A = \nu_I$. Аналогично следует, что $\nu_B = \nu_{II}$.

Отнесение сигналов А, В и Х к протонам Н¹, Н² и Н³ можно сделать на следующих основаниях: 1) бензильный протон сильнее дезэкранирован ароматическим кольцом, чем метиленовые протоны, т. е. он соответствует Х-протону; 2) *цис*-константа спин-спинового взаимодействия между протонами больше, чем *транс*-константа, следовательно, А-протон (Н²) находится в *цис*-, а В-протон (Н³) — соответственно в *транс*-положении к протону Х(Н¹) (рис. 4.21).

Задачи

При расшифровке приведенных ниже спектров к таблицам химических сдвигов следует обращаться только в случае крайней необходимости, когда качественная интерпретация расположения сигналов в сочетании с дополнительной информацией недостаточна для получения однозначного решения.

Если нет особых оговорок, предполагается, что спектры получены при комнатных температурах в чистых жидкостях на приборах с рабочей частотой 60 МГц. Приводятся полные спектрограммы, т. е. за пределами воспроизведенной шкалы сигналов нет. В противном случае сигналы, находящиеся в очень слабых или очень сильных полях, выписаны на спектрограммах отдельно с указанием их сдвигов. Слабые и сложные сигналы, структура которых существенна для истолкования спектра, зарегистрированы повторно над основной спектрограммой с большим усилением и малой скоростью сканирования. Очень слабые сигналы, площадь которых явно не находится в простом целочисленном

отношении к остальным сигналам, могут быть приписаны примесям.

В зависимости от сложности спектров, задачи на структурный анализ сгруппированы в три раздела. Первый из них содержит простейшие спектры ПМР без проявления спин-спинового взаимодействия, второй — задачи на расшифровку спектров первого порядка и третий — на расшифровку спектров второго порядка. Для тренировки в оценке химической и магнитной эквивалентности протонов сначала дается несколько задач на классификацию спиновых систем.

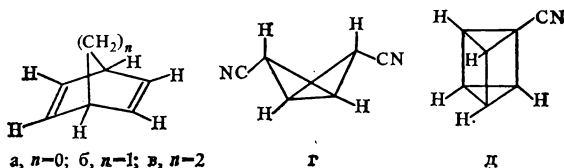
Классификация спиновых систем

При классификации спиновой системы следует на основании структуры и геометрии молекулы определить химическую и магнитную эквивалентность протонов, оценить соотношение между химическими сдвигами и константами спин-спинового взаимодействия (пользуясь табл. ПВ, PVIII и полагая рабочую частоту равной 60 МГц), а затем предложить буквенное обозначение системы.

1. Проанализируйте пространственные отношения между протонами в молекулах перечисленных ниже веществ и классифицируйте спиновые системы:

- цис*-1,2-дицианциклопропан;
- транс*-1,2-дихлорциклопропан;
- цис*-1,2-дибромциклобутан;
- транс*-1,2-диодциклобутан;
- орто*-дифторбензол;
- циклобутен;
- 1,3-циклопентадиен.

2. Классифицируйте спиновые системы в следующих циклических молекулах:



3. Дайте буквенные обозначения для спиновых систем: а) *мезо*-2,3-дибромбутана; б) *раци*-2,3-дибромбутана; в) 1,4-дихлор-1,3-бутадиена; г) *транс*-1,4-дихлор-2-бутена; д) 1-бром-4-метил-1,2-пентадиена; е) метилянтарный кислоты; ж) 1,3-диодпропана.

Простейшие спектры ПМР без проявления спин-спинового взаимодействия

4. Почему спектр ПМР диметилнитроزامина состоит из двух синглетов?

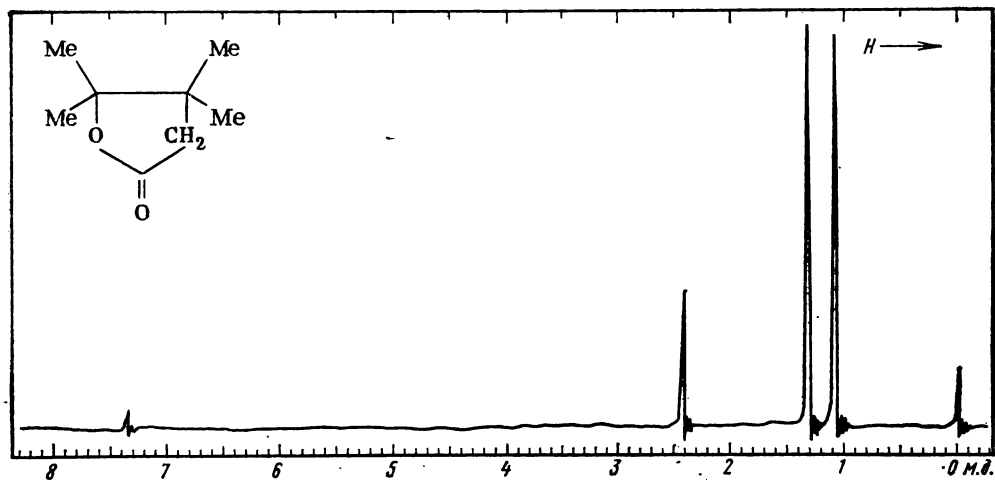


Рис. 4.22. К задаче 5

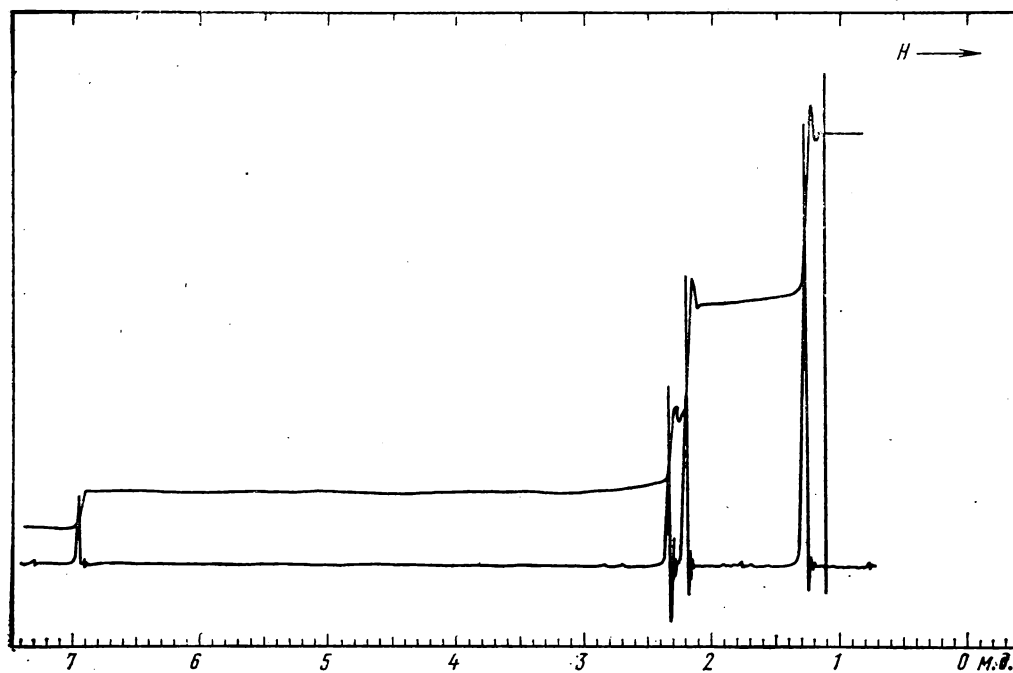


Рис. 4.24. К задаче 18:
спектр вещества в CCl_4 при 100 МГц

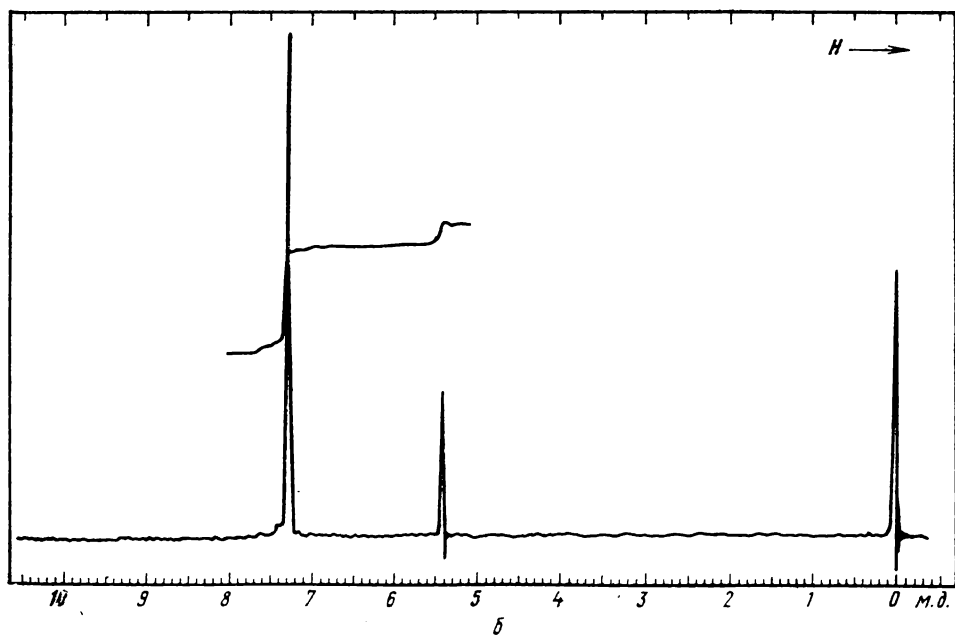
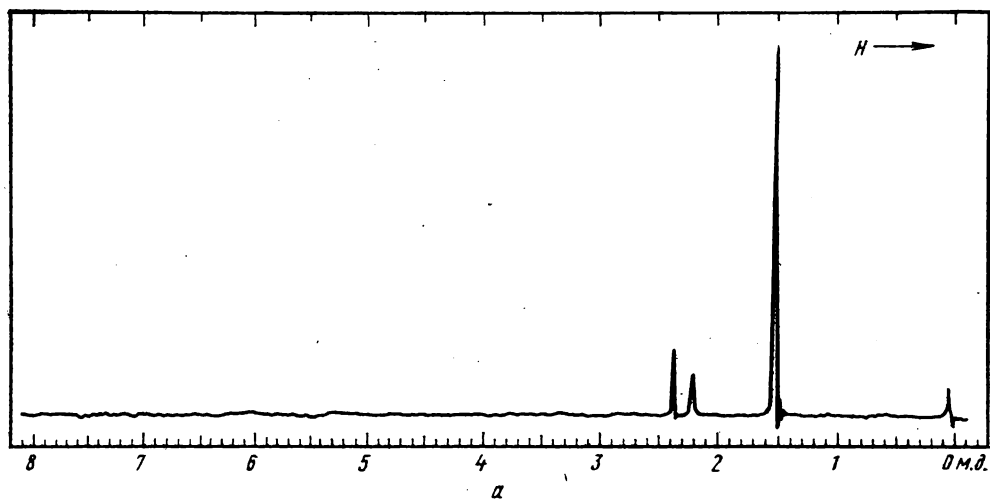


Рис. 4.23. К задаче 12:
спектр (б) снят в CCl_4

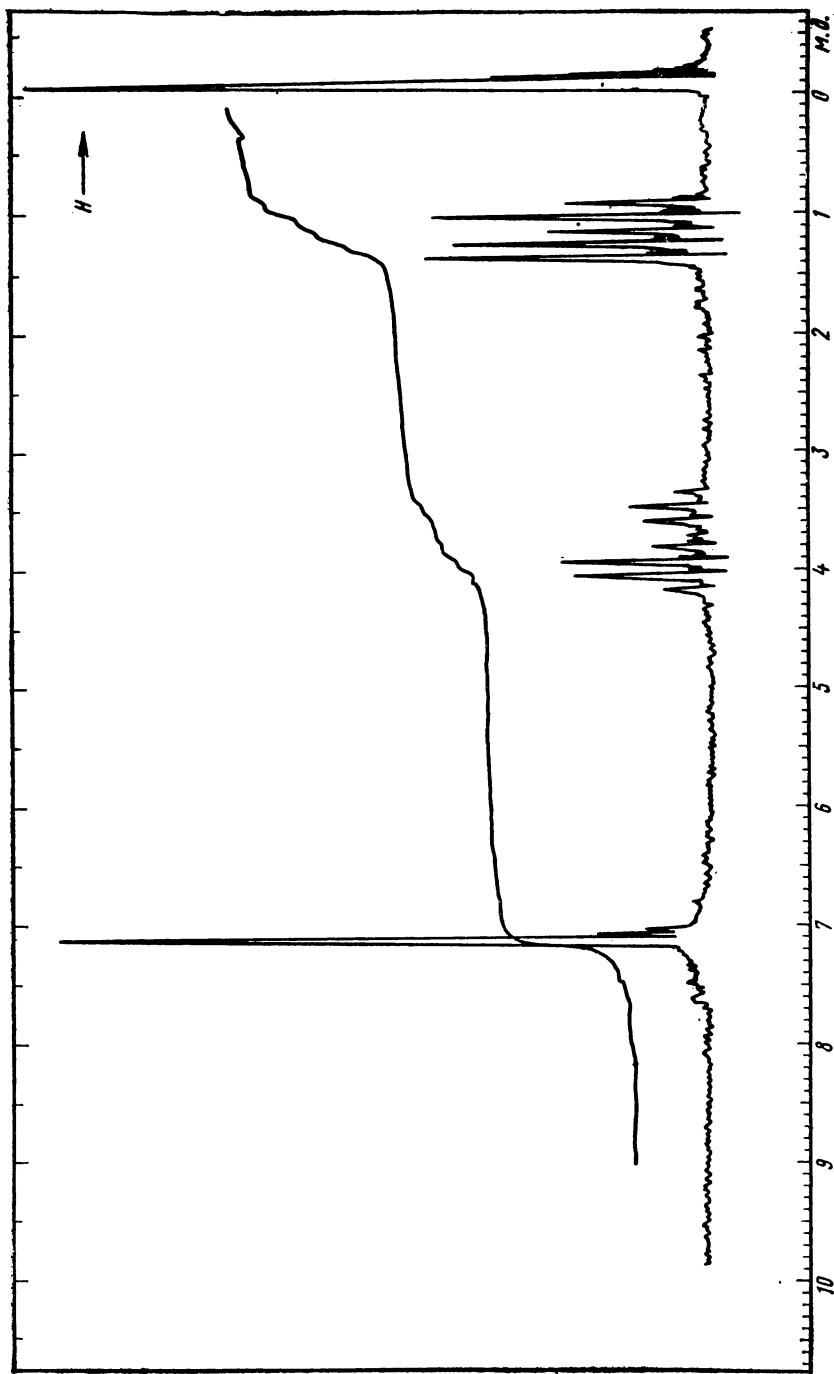


Рис. 4.25. К задаче 19

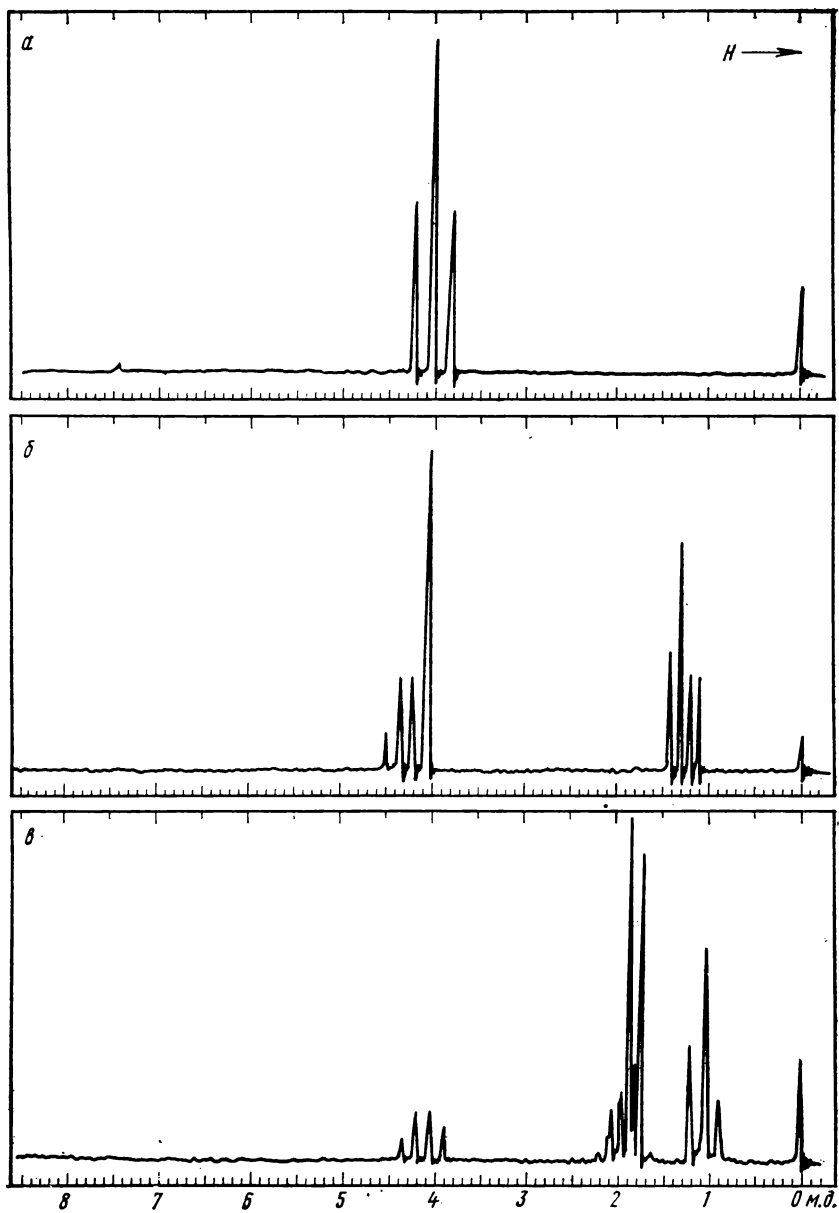


Рис. 4.26. К задаче 20

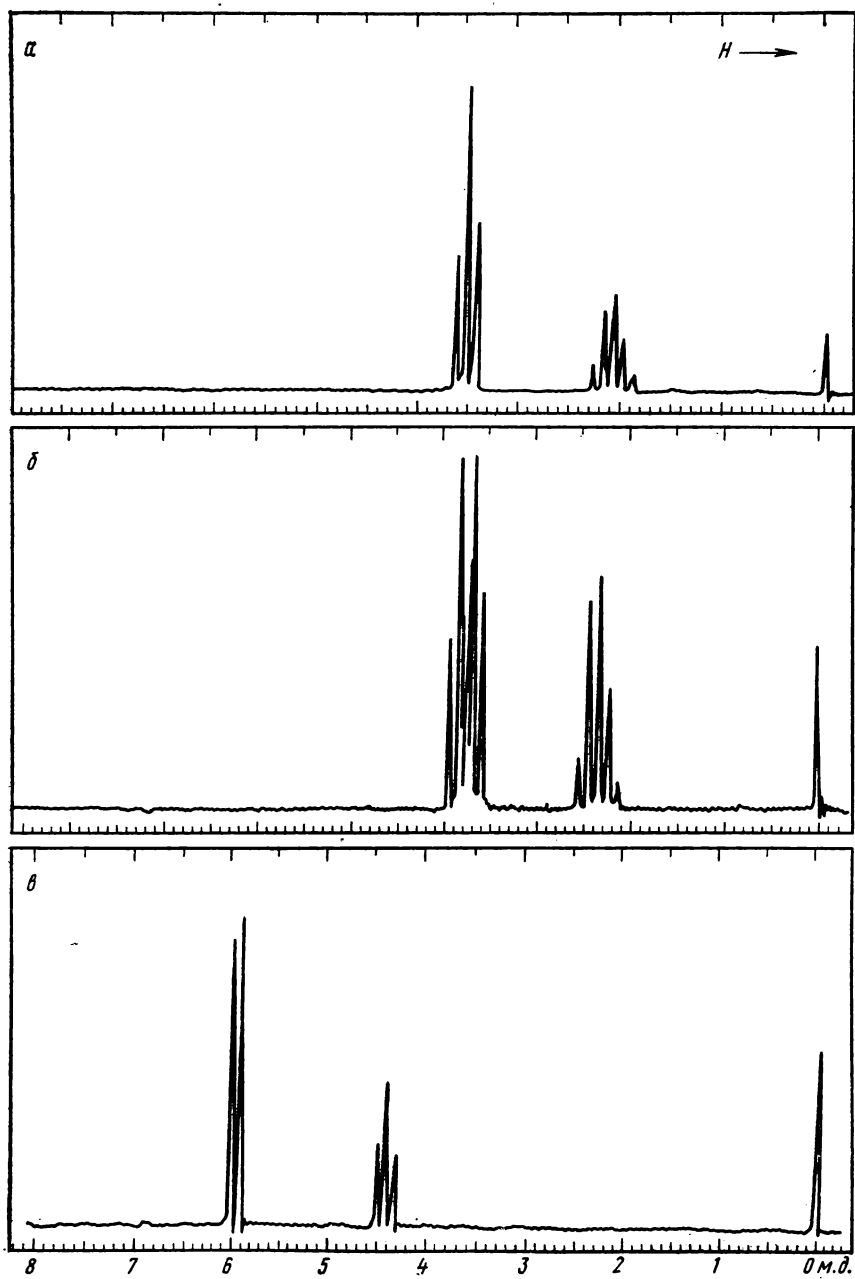


Рис. 4.27. К задаче 21

5. Сделайте отнесение сигналов в спектре ПМР 3,3,4,4-тетраметилбутиролактона (рис. 4.22).

6. Какой вид имеет спектр ПМР азобисизобутиронитрила $\text{NCC}(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$?

7. Какова структура углеводорода C_3H_4 , в спектре ПМР которого имеется один сигнал?

8. Чем отличаются спектры ПМР ацетонитрила и хлорацетонитрила?

9. Какому из трихлорпропанов принадлежит спектр ПМР, содержащий два синглета?

10. Каковы возможные структуры соединения $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$, в спектре ПМР которого имеется три синглета равной интенсивности?

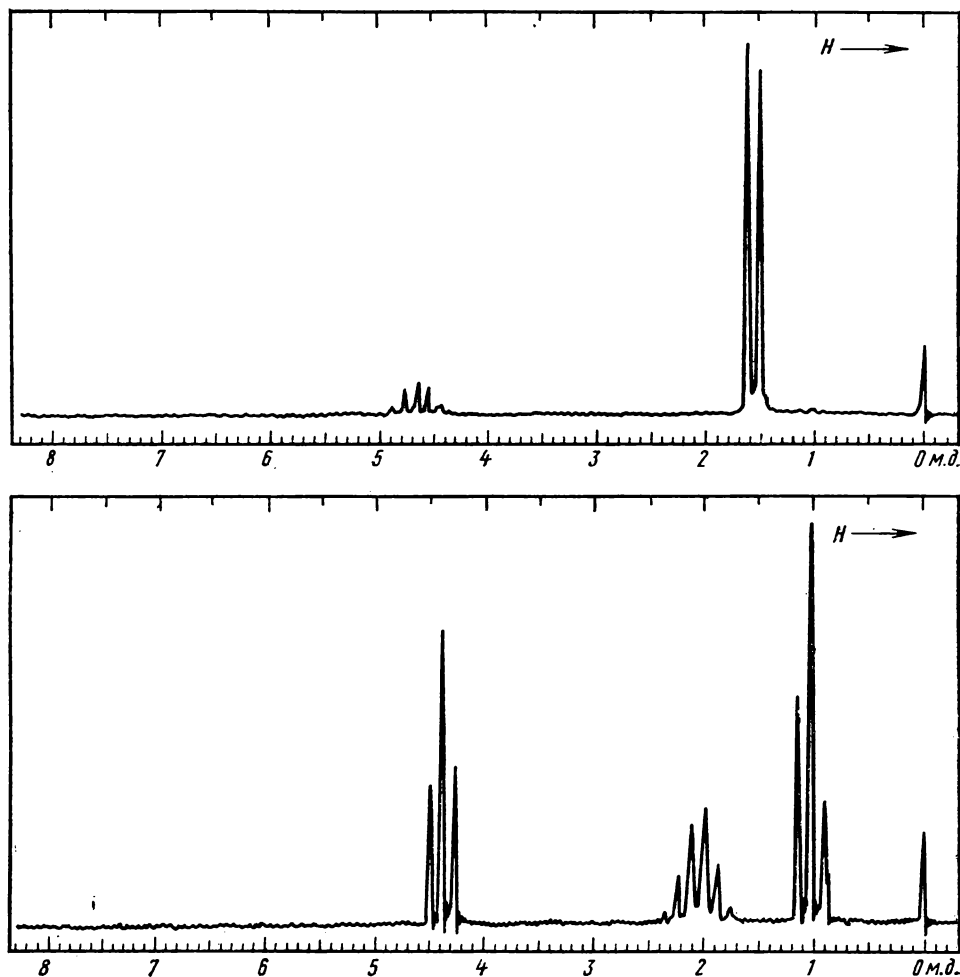


Рис. 4.28. К задаче 22

11. Какова структура продукта нитрования толуола, спектр ПМР которого состоит из двух синглетов 2:3?

12. По спектру ПМР на рис. 4.23 установите строение: соединения $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ (а); угле-

водорода с молекулярной массой 180 (б).

13. Определите структуру соединения $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_3\text{Si}$, имеющего в спектре ПМР два синглета с отношением площадей 1:3.

14. Спектр ПМР раствора дибромэтана

в циклогексане содержит два синглета, причем сильнополюсный сигнал втрое больше слабополюсного. Какова структура дибромэтана и сколько его содержится в смеси?

15. Какой из простейших ароматических углеводов имеет в спектре ПМР два синглета при 2,26 и 6,95 м. д. с отношением интенсивностей 3:2?

16. Напишите структурную формулу углеводорода C_8H_{14} , спектр ПМР которого состоит из трех синглетов при 1,75, 1,85 и 6,0 м. д. с отношением площадей 3:3:1.

17. В спектре ПМР смеси галогенпроизводных $C_2H_2Cl_4$ и $C_2H_2Br_4$ имеются два одинаковых по интенсивности синглета. Каковы возможные структуры компонентов и сколько их содержится в смеси по весу?

18. Определите строение соединения $C_{14}H_{20}O$ по его спектру ПМР (рис. 4.24).

Спектры ПМР первого порядка

19. Сделайте отнесение сигналов этилового эфира 2-фенилпропановой кислоты, спектр которого показан на рис. 4.25.

20. Отнесите сигналы в спектрах ПМР (рис. 4.26) следующих соединений: а) дихлордифторэтана; б) этилхлорацетата; в) 2-бромбутана.

21. По изображенным на рис. 4.27 спектрам ПМР определите строение бромхлорпропана, дихлорпропана и пентахлорпропана.

22. Определите структуру двух изомерных нитросоединений $C_3H_7NO_2$ по их спектрам (4.28).

23. Какова структура соединений C_3H_6O , $C_3H_4O_2$ и $C_4H_6O_2Cl_2$, спектры которых изображены на рис. 4.29?

24. Установите строение соединений $C_4H_8O_3$ (а) и $C_4H_7O_2Br$ (б) по спектрам ПМР на рис. 4.30.

25. Какова структура соединения состава $C_8H_{12}O_4$, полученного из ацетоуксусного эфира (рис. 4.31)?

26. Определите строение замещенного пиррола C_7H_9NO по его спектру ПМР (рис. 4.32).

27. Какое строение имеет эфир кислоты, если известны его состав $C_{11}H_{10}O_2Cl_2$ и спектр ПМР (рис. 4.33)?

28. Сернистое соединение, содержащее в молекуле один атом серы и три атома углерода, имеет воспроизведенный на рис. 4.34 спектр ПМР. Какова его структурная формула?

29. Какова структура соединения $C_8H_{14}O_4$, спектр ПМР которого содержит три сигнала с соотношением площадей 2:2:3 (рис. 4.35).

30. Установите структуру ацильного про-

изводного ароматического амина, спектр которого приведен на рис. 4.36.

31. Что можно сказать о структуре выделенного из каменноугольной смолы углеводорода $C_{12}H_{12}$ по его спектру ПМР (рис. 4.37)?

32. Установите структуру соединения, полученного при действии бромистого водорода на ацетилен (спектр ПМР на рис. 4.38).

33. Какое строение имеет производное карбоновой кислоты состава $C_6H_{13}NO_2$, спектр ПМР которого показан на рис. 4.39? Соотношение интенсивностей сигналов в спектре равно 2:2:6:3.

34. Какое строение имеет соединение $C_8H_{15}NO$, спектр ПМР которого показан на рис. 4.40?

35. Установите строение соединения $C_{12}H_{14}O_2$ по его спектру ПМР (рис. 4.41). Объясните мультиплетность сигналов, записанных при медленной развертке.

36. Объясните расщепление и структуру сигналов в спектре ПМР (рис. 4.42): замещенного дигидрофурана (а), псевдоэфедрина (б).

37. На рис. 4.43 представлен спектр ПМР лактона состава $C_4H_4O_2$. Расшифруйте спектр и определите строение лактона.

38. Определите строение соединения по спектру ПМР (рис. 4.44): C_3H_4O (а), C_3H_5NO (б), C_7H_8O (в).

39. По спектру ПМР (рис. 4.45) определите структуру вещества, в молекулах которого содержится по одному атому азота и кислорода.

Спектры ПМР второго порядка

40. Расшифруйте спектр ПМР и определите конфигурацию метилового эфира 2,3,3-трифенилциклопропанкарбоновой кислоты (рис. 4.46).

41. Определите химические сдвиги oleфиновых протонов бромстирола в спектре ПМР (рис. 4.47) и установите его строение.

42. Интерпретируйте спектр ПМР эндо-8-дiazотрицикло[4.3.0.1^{2,5}]деп-3-ен-7,9-диона, представленный на рис. 4.48. Расшифруйте структуру сигнала при $\sim 1,7$ м. д.

43. Установите строение бромида $C_9H_{10}Br_2$ путем расшифровки спектра ПМР (рис. 4.49).

44. Расшифруйте с указанием химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия спектр ПМР кетона $C_6H_{10}O$ (рис. 4.50) и определите его строение.

45. Расшифруйте спектр ПМР (рис. 4.51) и установите строение производного бензола $C_{11}H_{14}$.

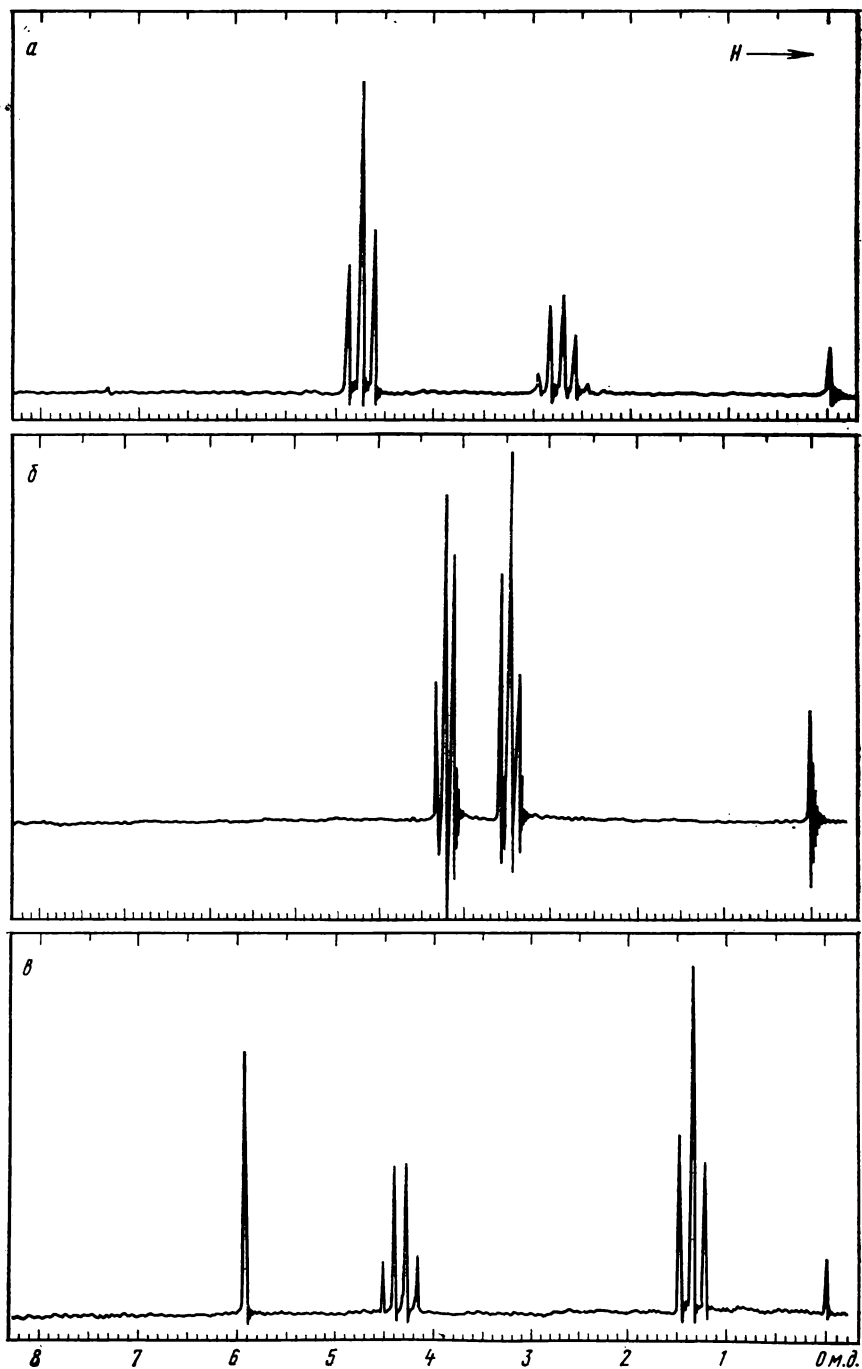


Рис. 4.29. К задаче 23

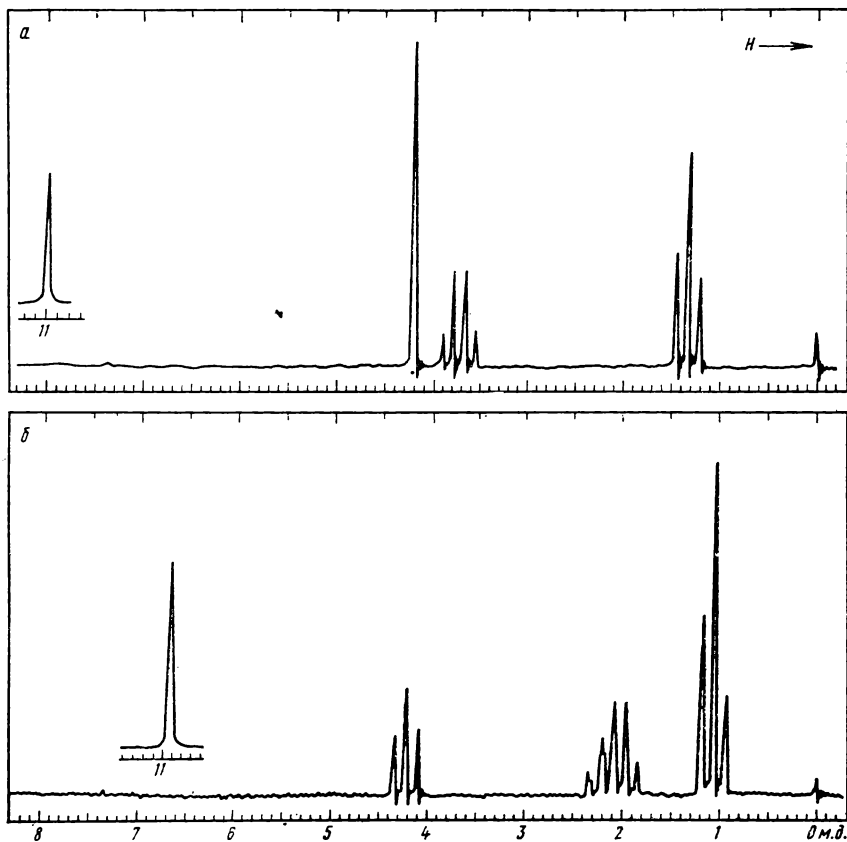


Рис. 4.30.
К задаче 24

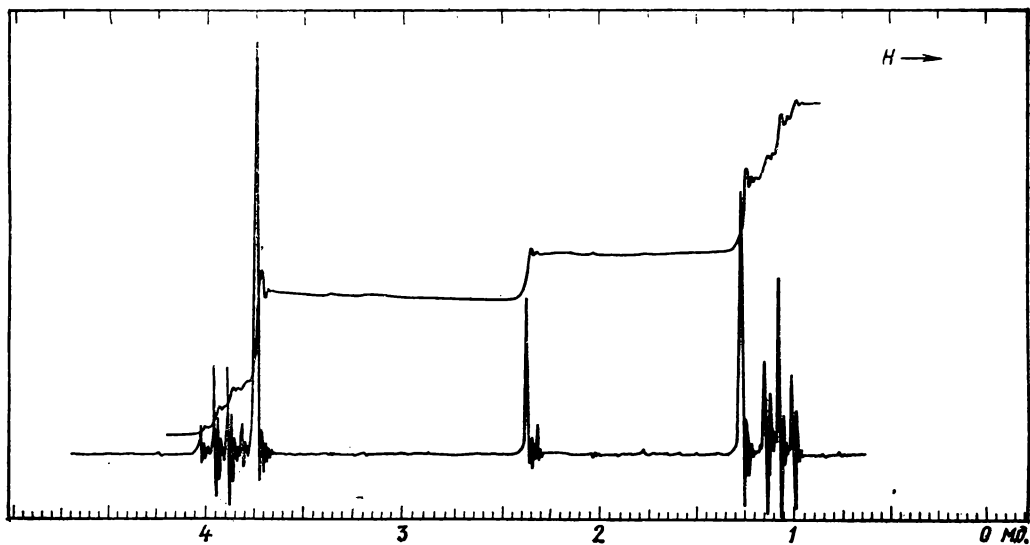


Рис. 4.31. К задаче 25:
спектр вещества в CCl_4 при 100 МГц

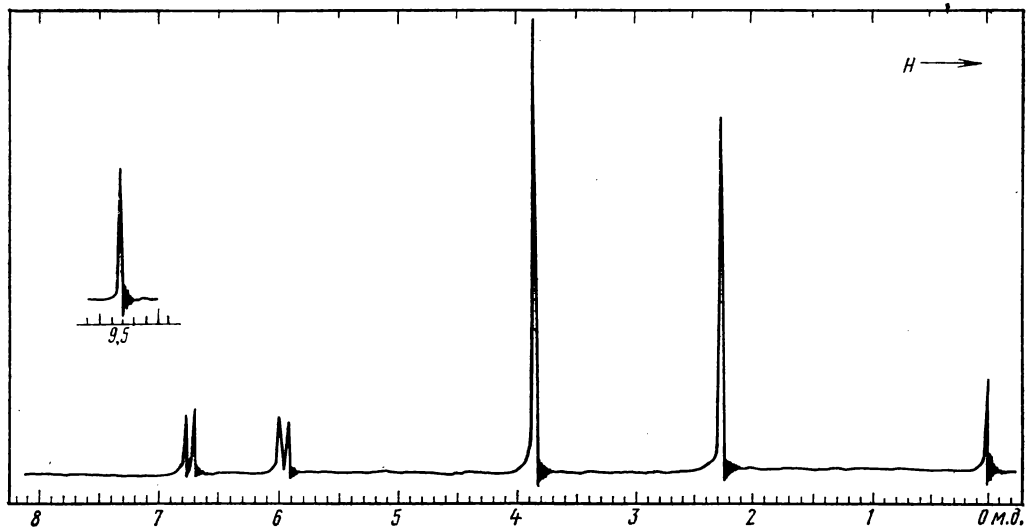


Рис. 4.32. К задаче 26

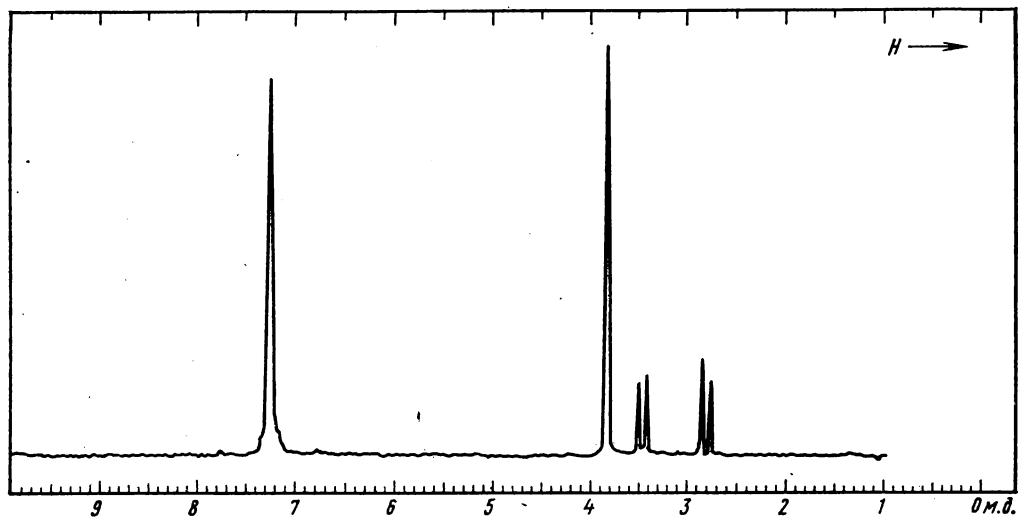


Рис. 4.33. К задаче 27:
спектр вещества в CCl_4 при 100 МГц

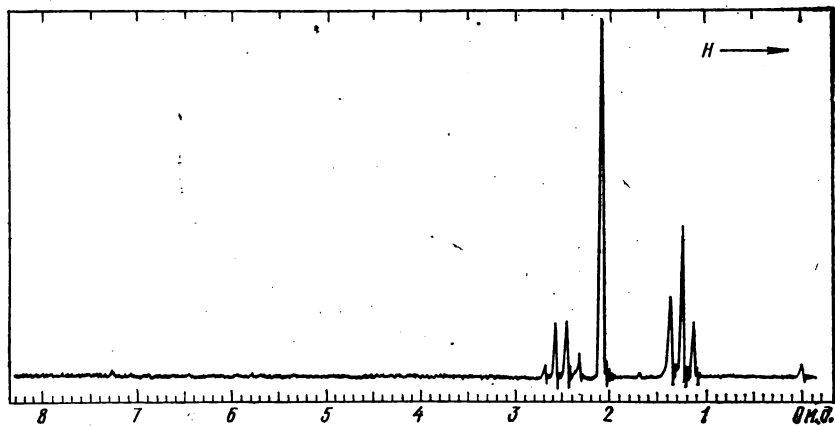


Рис. 4.34. К задаче 28

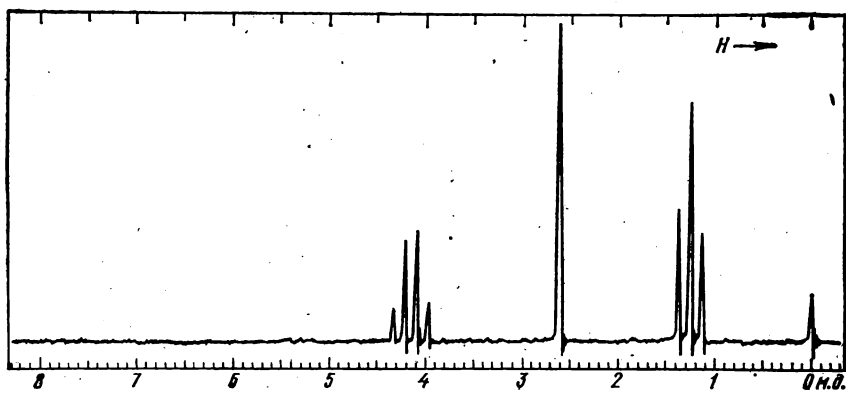


Рис. 4.35. К задаче 29

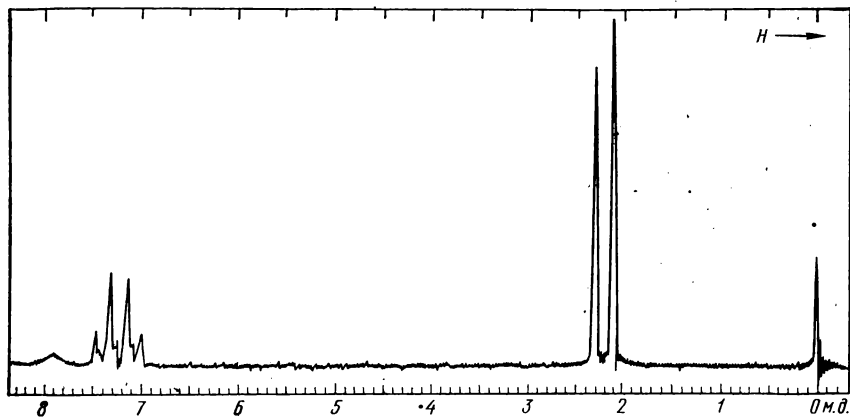


Рис. 4.36. К задаче 30

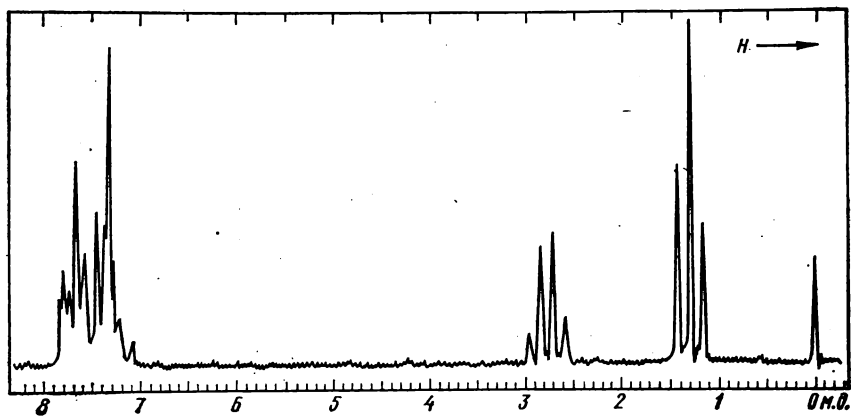


Рис. 4.37. К задаче 31

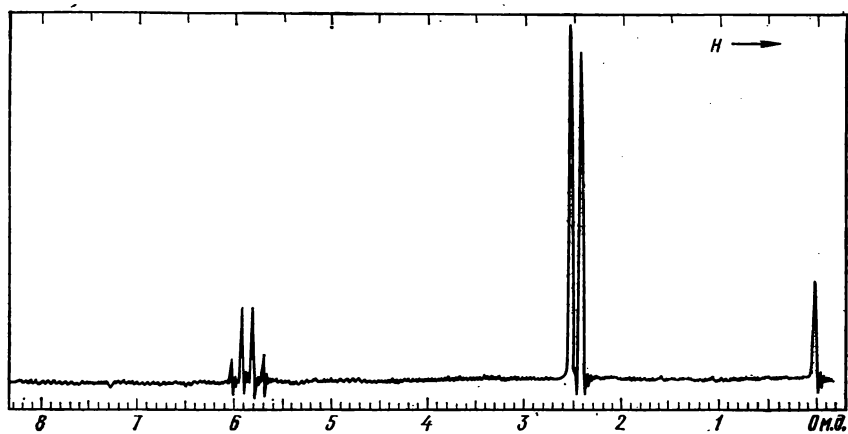


Рис. 4.38. К задаче 32

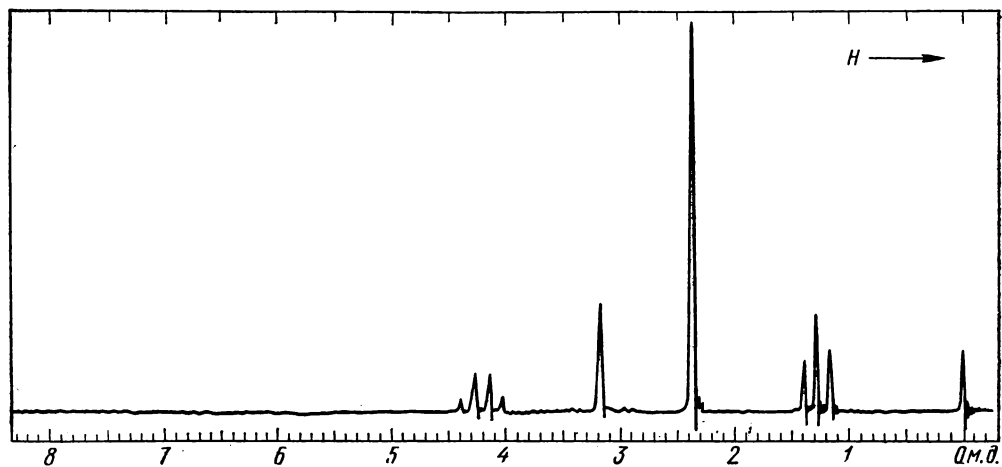


Рис. 4.39. К задаче 33

46. Вычислите химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия протонов в сульфоне $C_3H_4O_2S$ из спектра ПМР (рис. 4.52) и установите его строение.

47. Какое строение имеет нитрил состава C_4H_4NBr , спектр ПМР которого приведен на

рис. 4.53? Вычислите химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия.

48. Какое строение имеют дихлорнитробензол (а) и диметоксибензойная кислота (б), в которых одинаковые заместители находятся рядом, а спектры приведены на рис. 4.54?

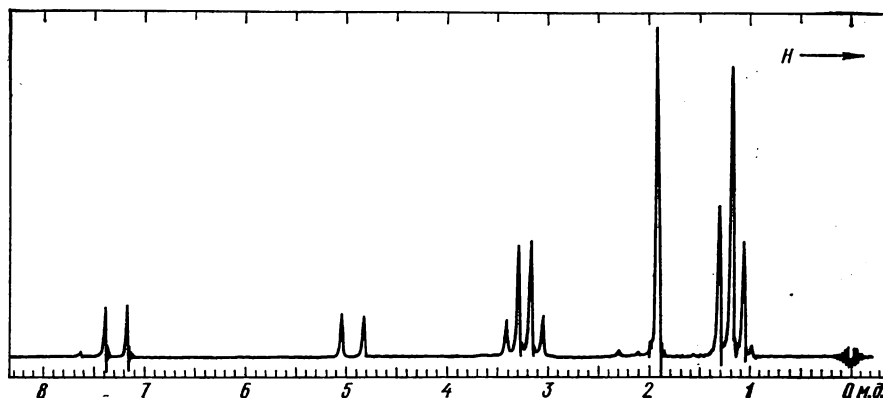


Рис. 4.40. К задаче 34:
спектр вещества в CCl_4

49. Расшифруйте спектр ПМР (рис. 4.55) эфира кислоты, имеющего состав $C_8H_6O_2$, и определите его строение.

50. Определите положение заместителей в двухзамещенной бензойной кислоте состава $C_9H_{10}O_4$ и в амиде диоксибензойной кислоты по приведенным на рис. 4.56 а и б частям спектров ПМР.

51. Объясните расщепление и структуру сигналов ароматических протонов диметилового эфира *мета*-фталевой кислоты на рис. 4.57.

52. Установите строение соединения C_7H_9N , спектр ПМР которого содержит острый синглет при 2,52 м. д. и группу линий в слабом поле (рис. 4.58). Отношение интенсивностей синглетного сигнала и слабopольных сигналов равно 2:1.

53. Какое строение имеет сложный эфир состава $C_9H_{12}O_6$, спектр ПМР которого приведен на рис. 4.59?

54. Установите строение дибромидида $C_8H_5C_2H_3Br_2$, спектр ПМР которого представлен на рис. 4.60.

55. Сделайте отнесение сигналов в спектре (рис. 4.61).

56. Какое строение имеет диметилпирин, слабopольная часть спектра которого приведена на рис. 4.62? Вычислите химиче-

ские сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия протонов.

57. Расшифруйте изображенные на рис. 4.63 спектры ПМР 3-цианотиофена (а), хлорангидрида тиофен-2-карбоновой кислоты (б) и аминотиофена (в). Строение последнего установите путем сопоставления химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия с соответствующими величинами, найденными из спектров а и б.

58. Расшифруйте спектр ПМР фенилинданона и установите его структуру (рис. 4.64).

59. Определите строение соединения C_4H_6O на основании спектра ПМР (рис. 4.65). Рассчитайте все параметры спектра.

60. Дайте расшифровку спектра ПМР и установите структуру дихлорида, полученного при реакции дихлоркарбена (CCl_2) с 2-фенил-1,3-бутадиеном (рис. 4.66).

61. Определите химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия протонов в спектре ПМР соединения C_3H_5Br и установите его строение (рис. 4.67).

62. При реакции метилового эфира диазуксусной кислоты с нафталином получен эфир состава $C_{13}H_{12}O_2$, из которого затем получена кислота. Установите строение и геометрическую конфигурацию кислоты по спектру ПМР (рис. 4.68).

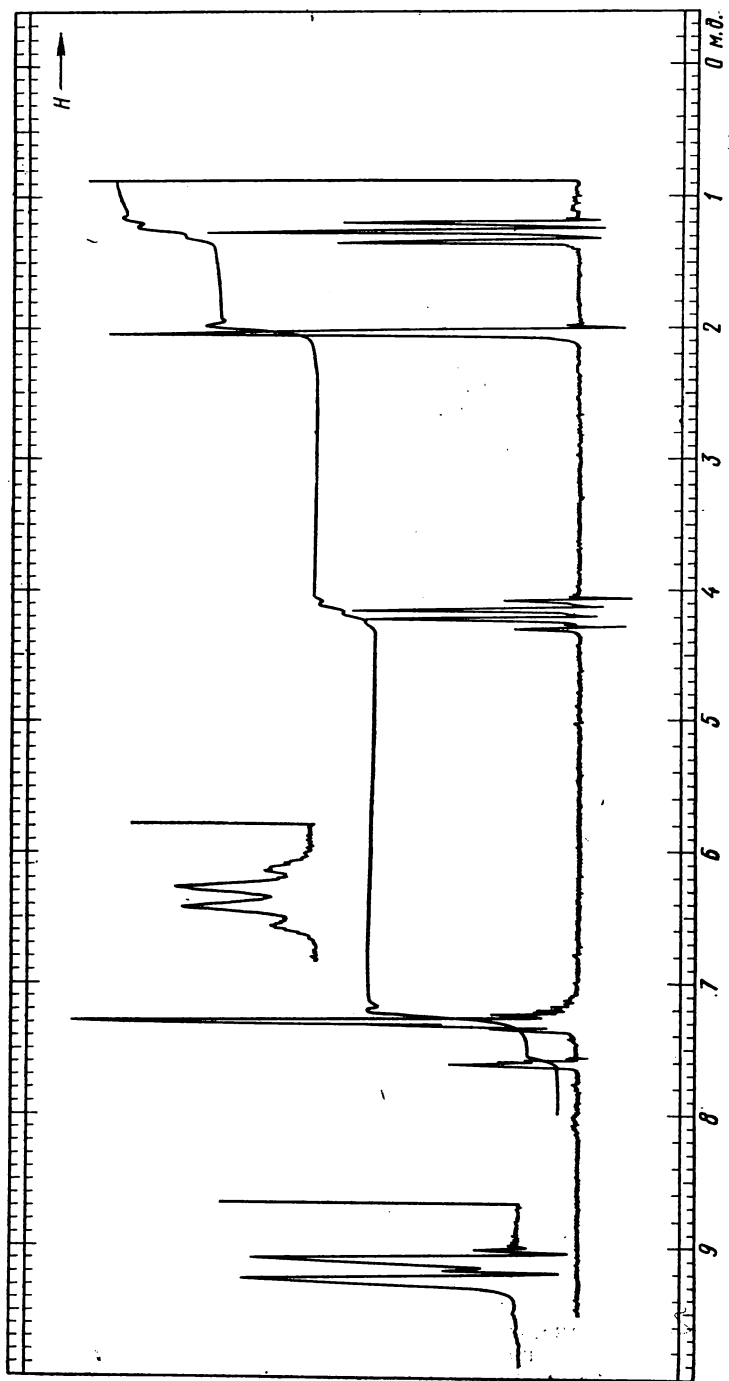


Рис. 4.41. К задаче 35:
спектр вещества в CCl_4 при 100 МГц

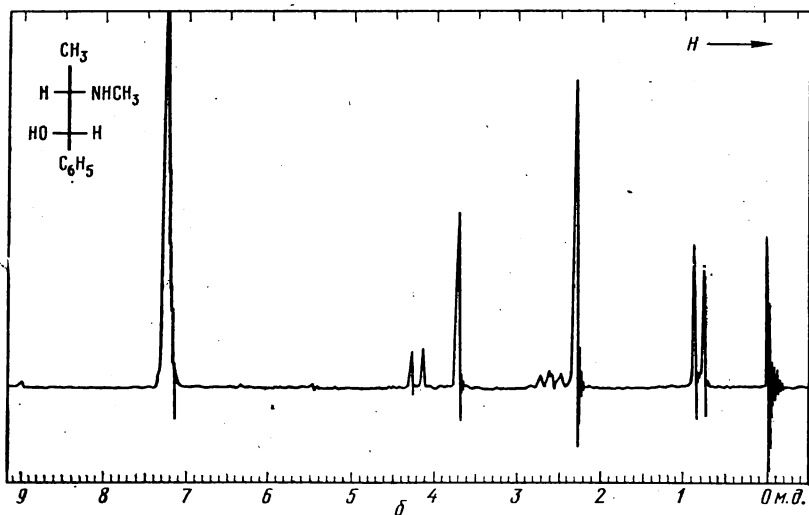
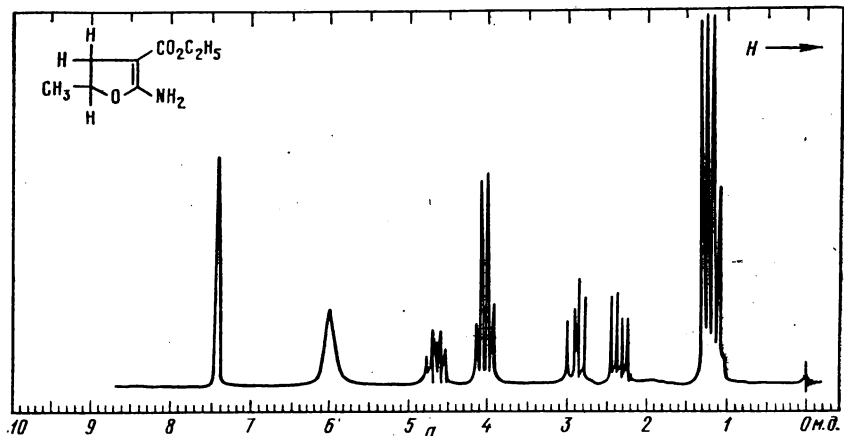


Рис. 4.42. К задаче 36:
спектр (а) — 100 МГц
(сигнал ~7,4 м. д. — примесь)

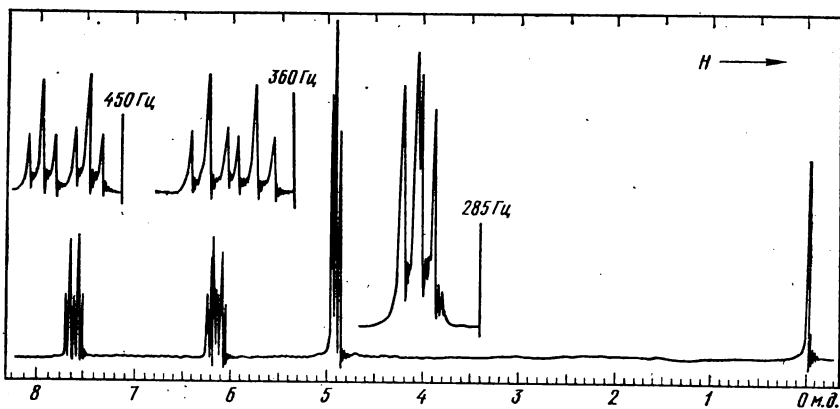


Рис. 4.43. К задаче 37:
участки спектра записаны с разверткой, в 5 раз большей, чем основной спектр

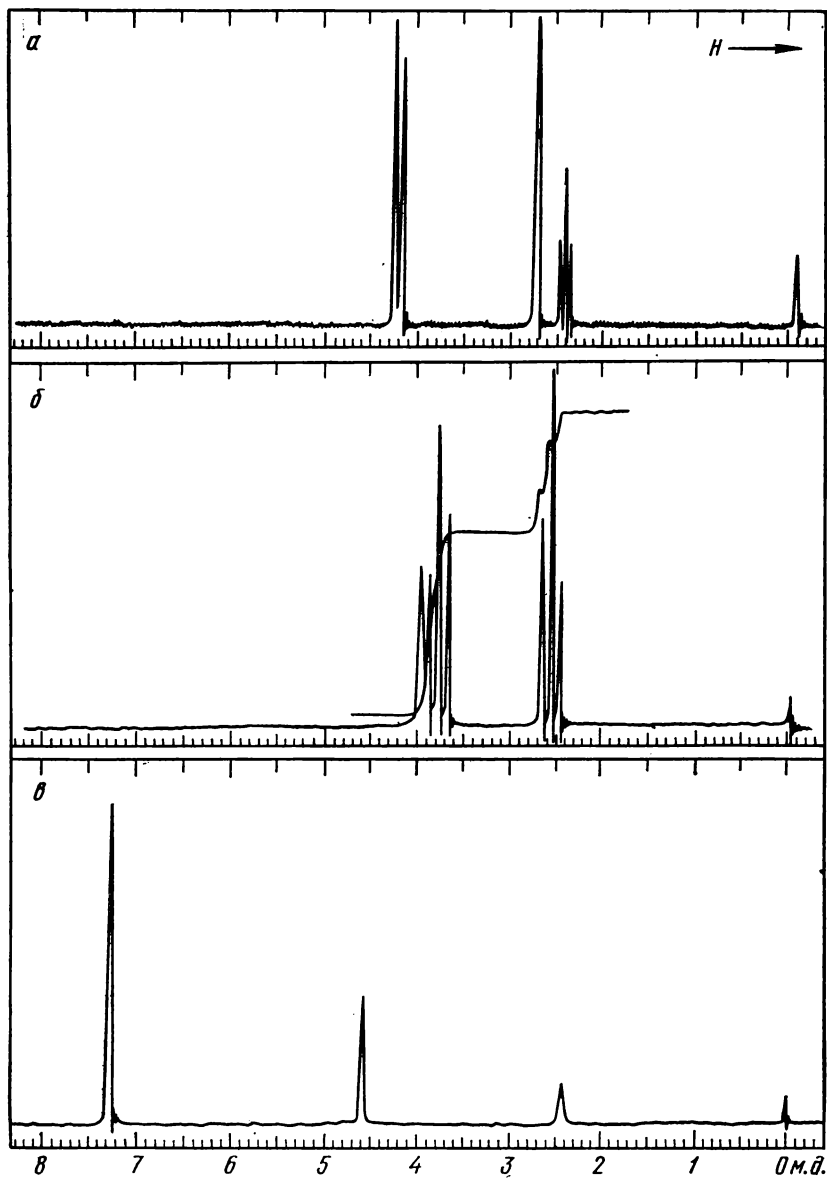


Рис. 4.44. К задаче 38

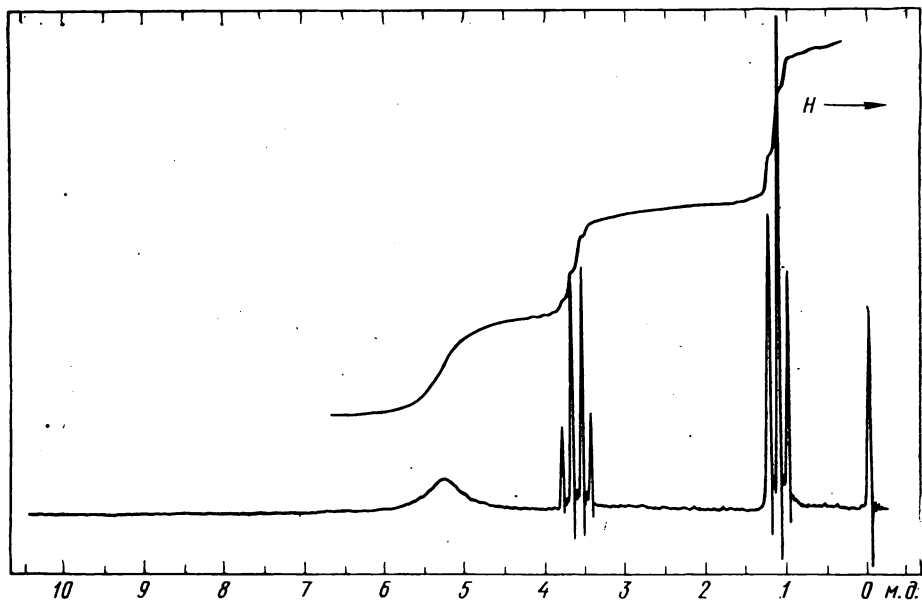


Рис. 4.45. К задаче 39

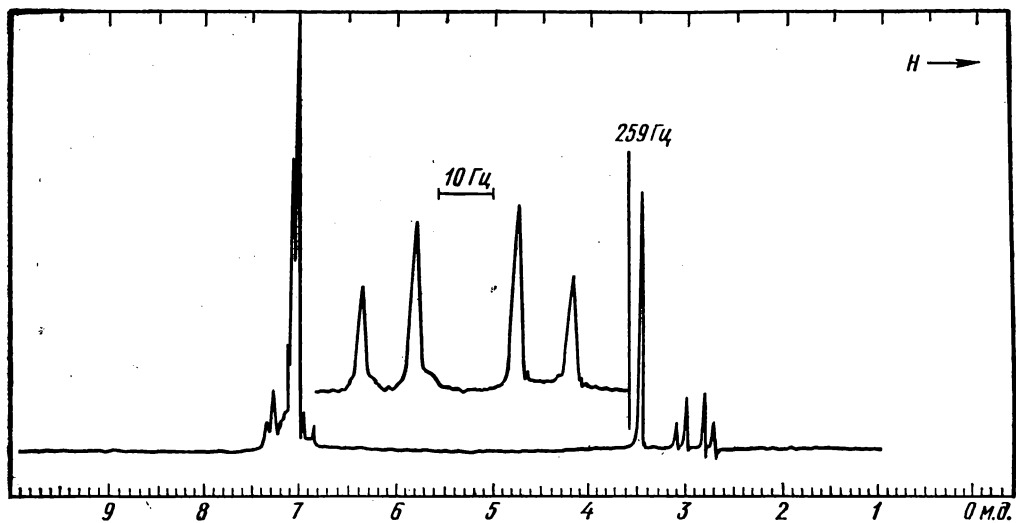


Рис. 4.46. К задаче 40:
спектр вещества в CCl_4 при 100 МГц

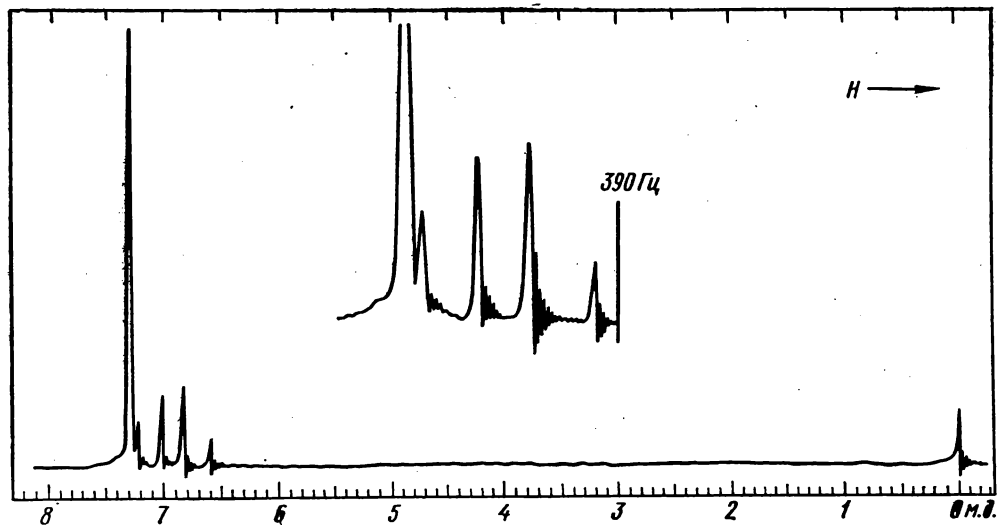


Рис. 4.47. К задаче 41:
часть спектра записана с разворткой, в 2,4 раза
большой, чем основной спектр

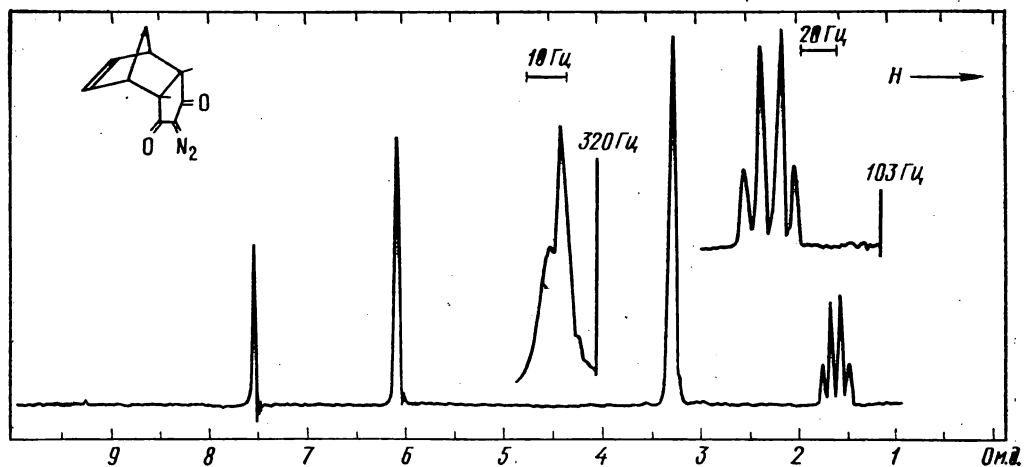


Рис. 4.48. К задаче 42:
спектр вещества в CCl_4 и CHCl_3 при 100 МГц

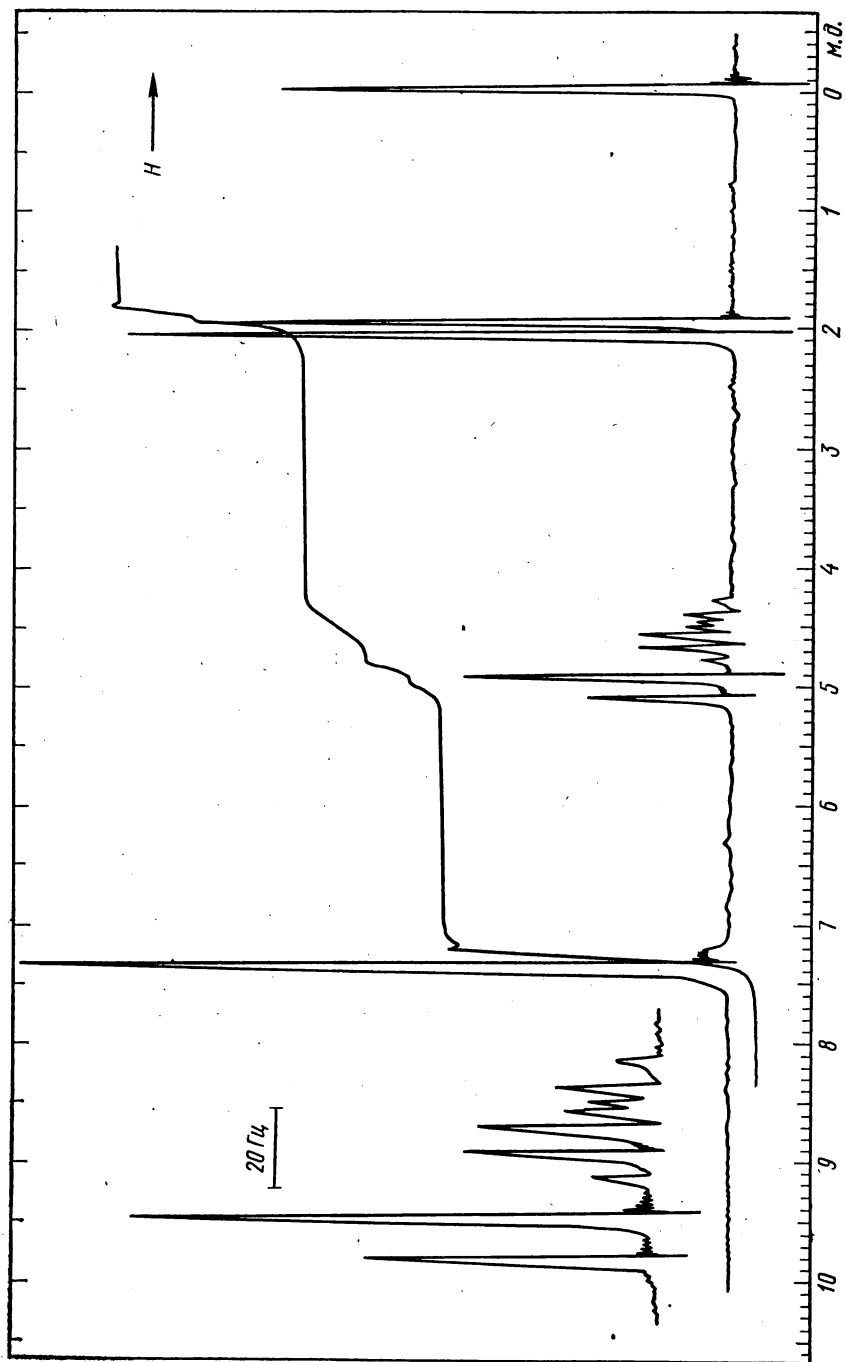


Рис. 4.49. К задаче 43:
часть спектра записана в масштабе, вдвое большем, чем основной спектр

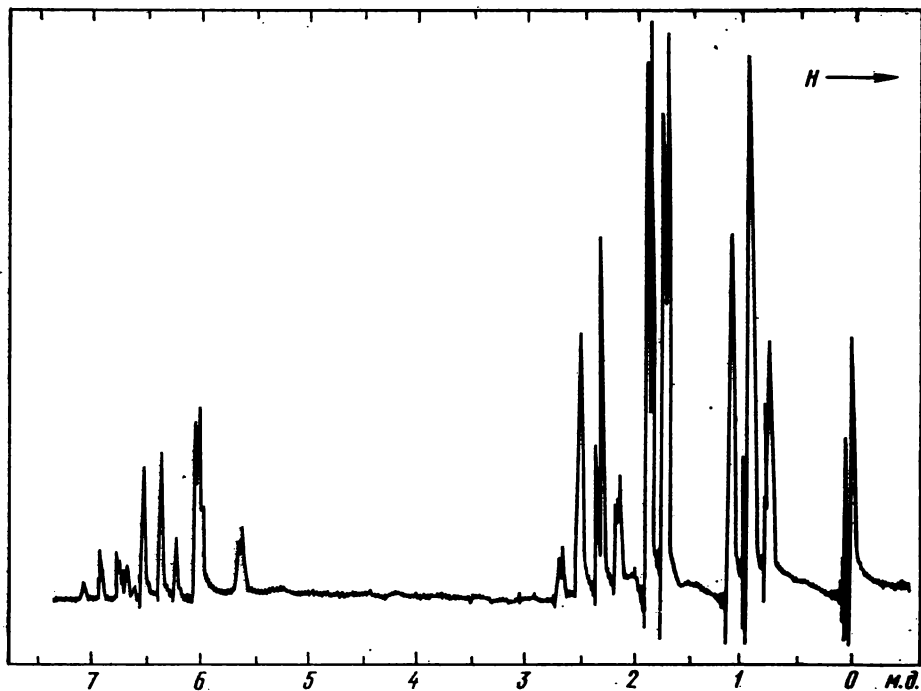


Рис. 4.50. К задаче 44:
спектр чистого вещества при 40 МГц

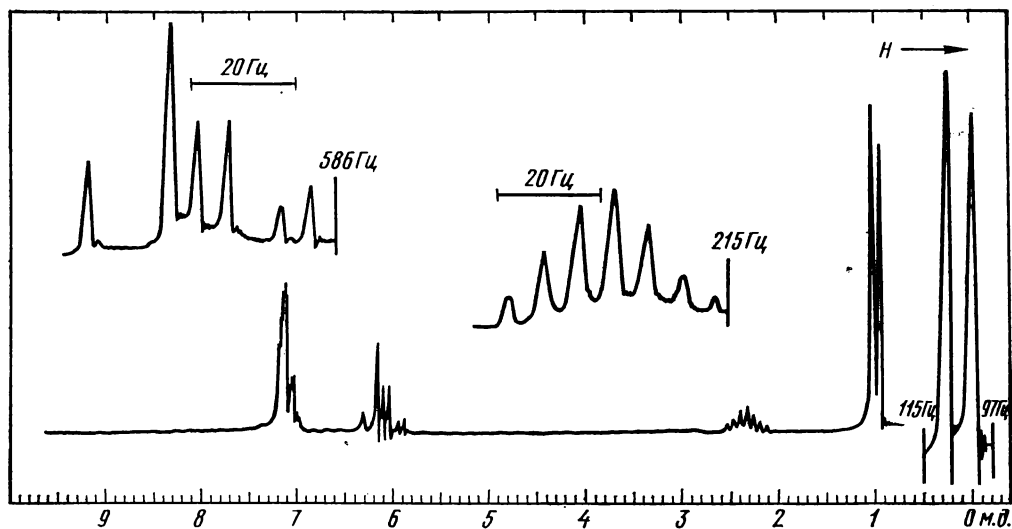


Рис. 4.51. К задаче 45:
спектр вещества в CCl_4 при 100 МГц

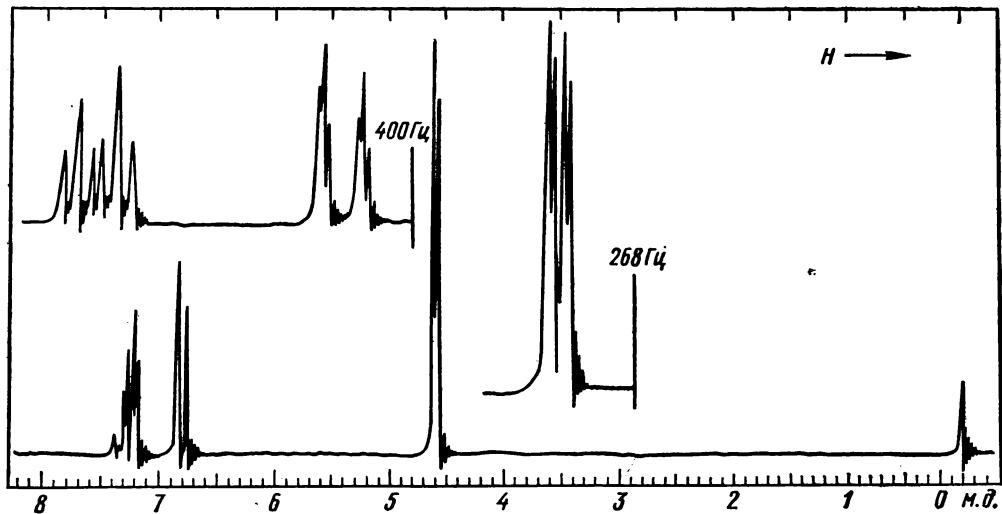


Рис. 4.52. К задаче 46:
часть спектра записана с разверткой, в 5 раз бóльшей,
чем основной спектр

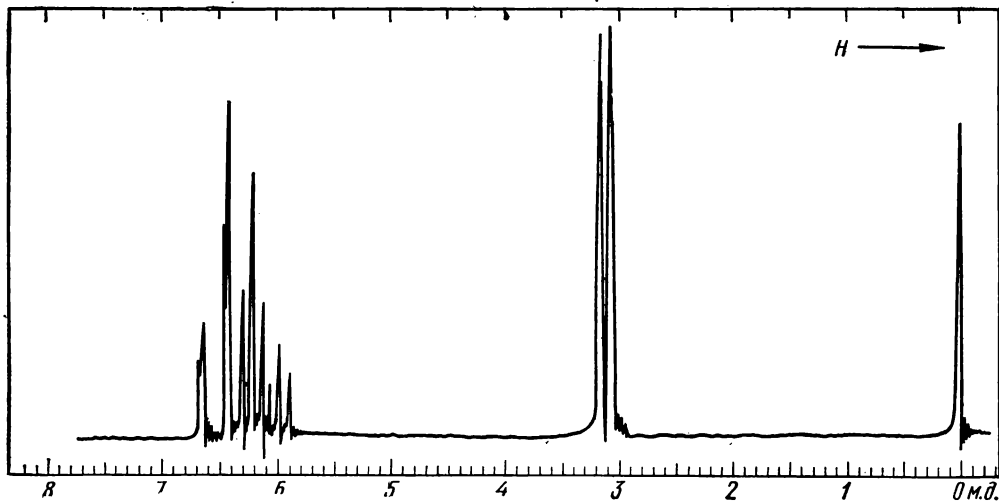


Рис. 4.53. К задаче 47:
спектр вещества в CCl_4

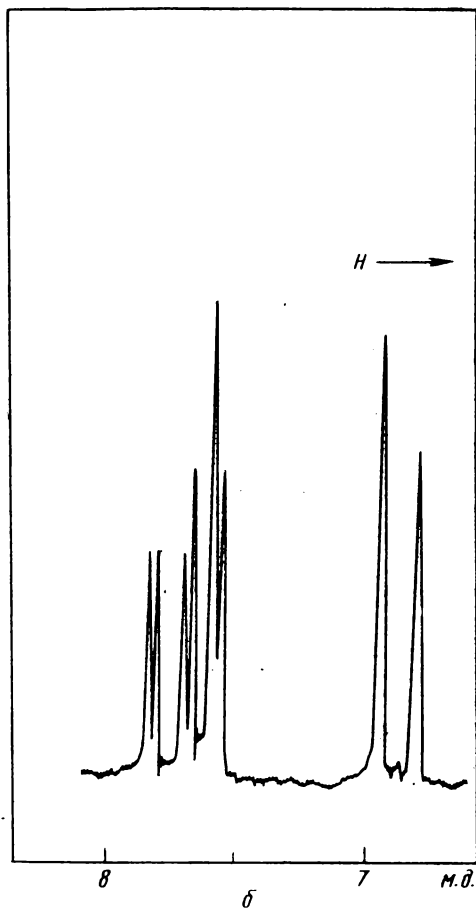
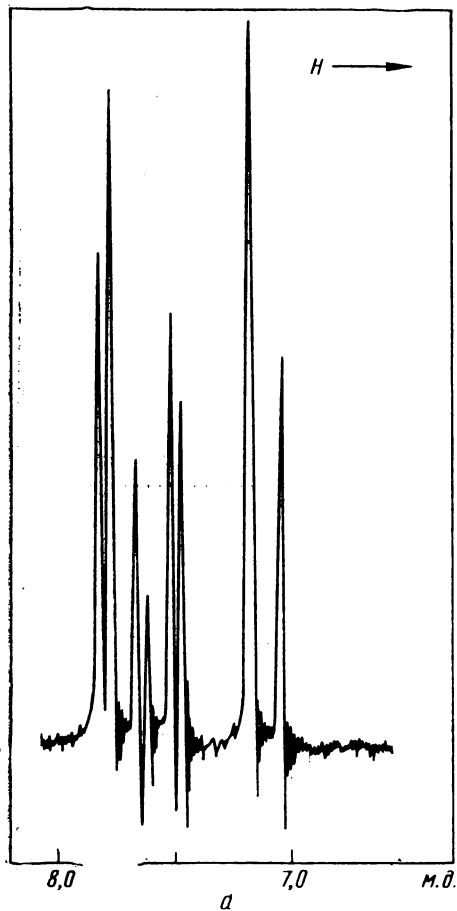


Рис. 4.54. К задаче 48

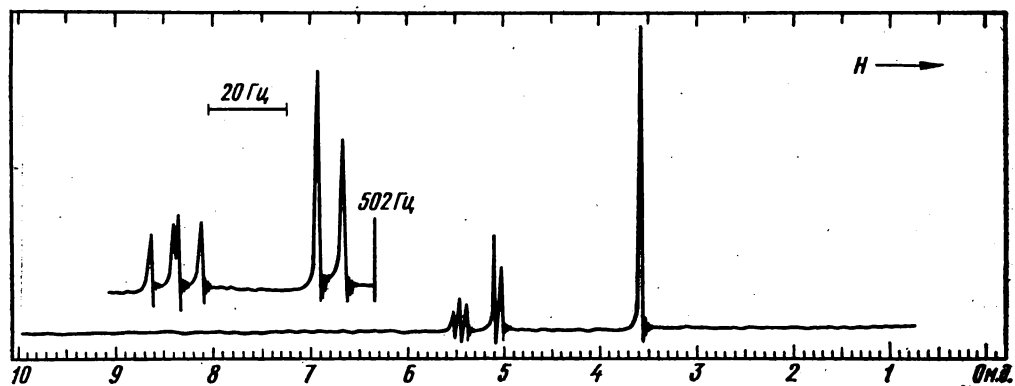


Рис. 4.55. К задаче 49:
спектр вещества в CCl_4 при 100 МГц

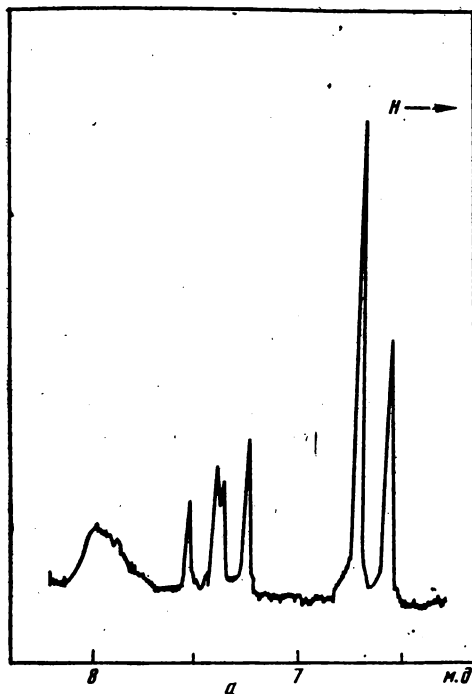


Рис. 4.56. К задаче 50

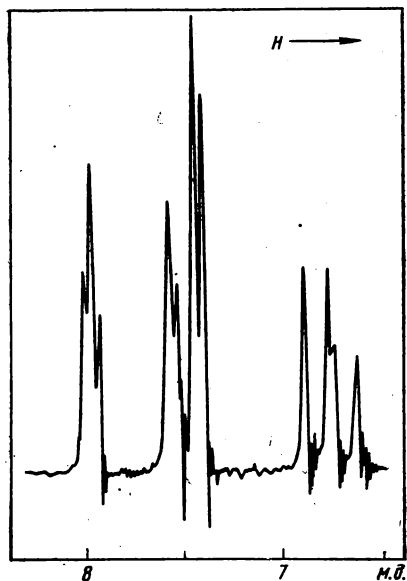
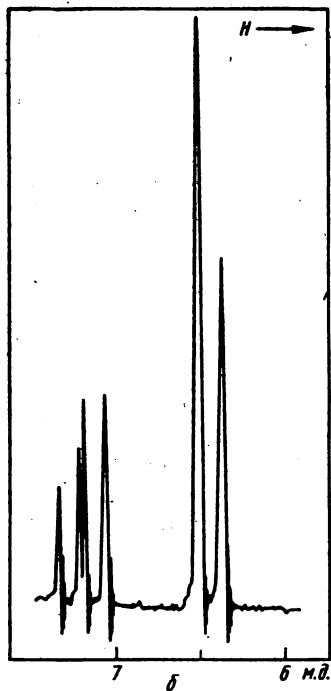


Рис. 4.57. К задаче 51

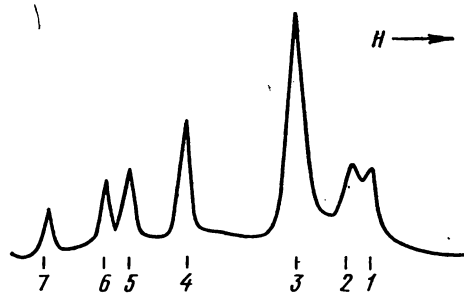


Рис. 4.58. К задаче 52:

спектр вещества в CCl_4 при 40 МГц. Химические сдвиги (Гц): 1—270,3; 2—272,4; 3—278,7; 4—291,4; 5—298,0; 6—300,8; 7—307,4

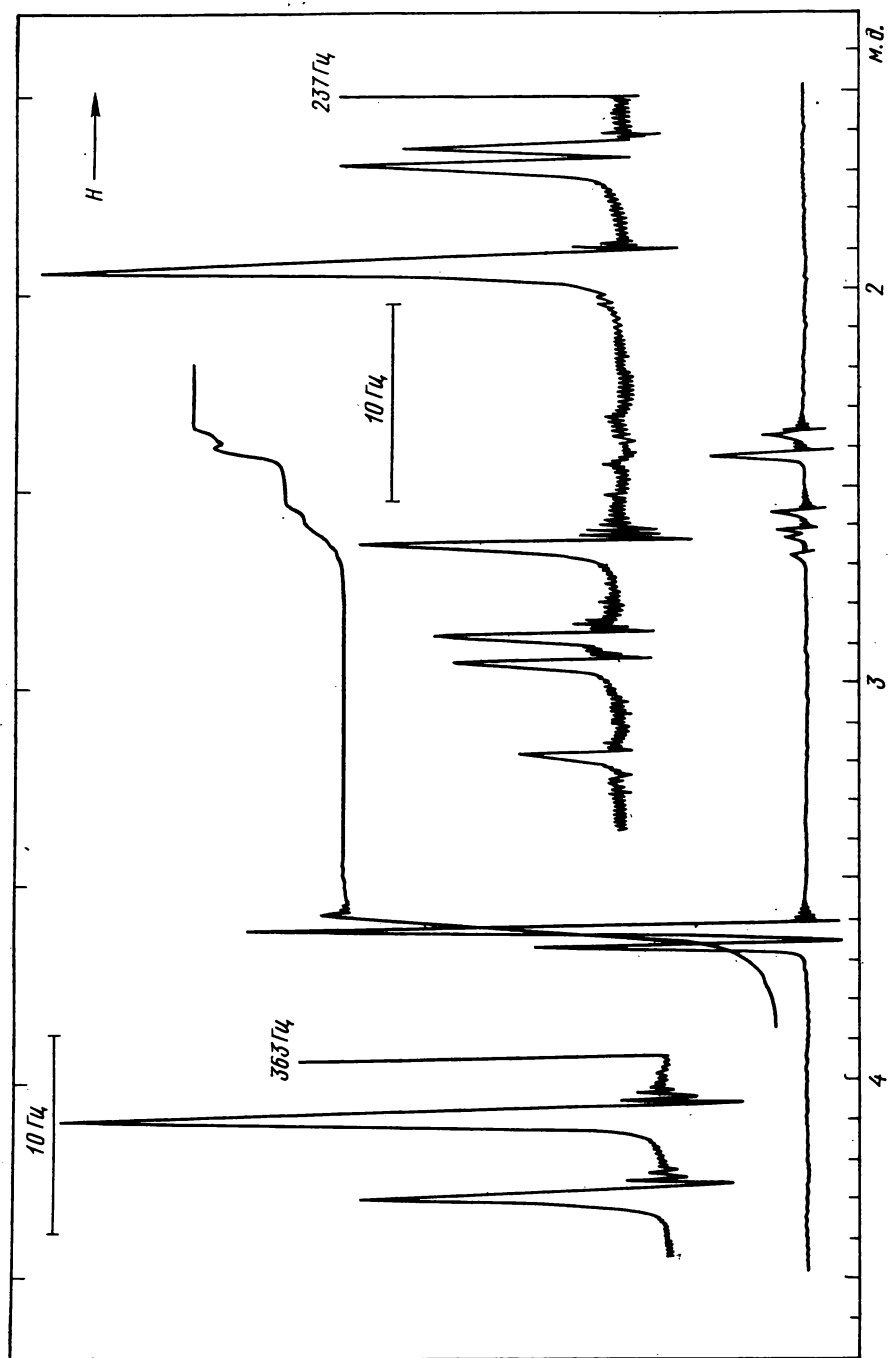


Рис. 4.59. К задаче 53:
спектр эфира в CCl_4 при 100 МГц

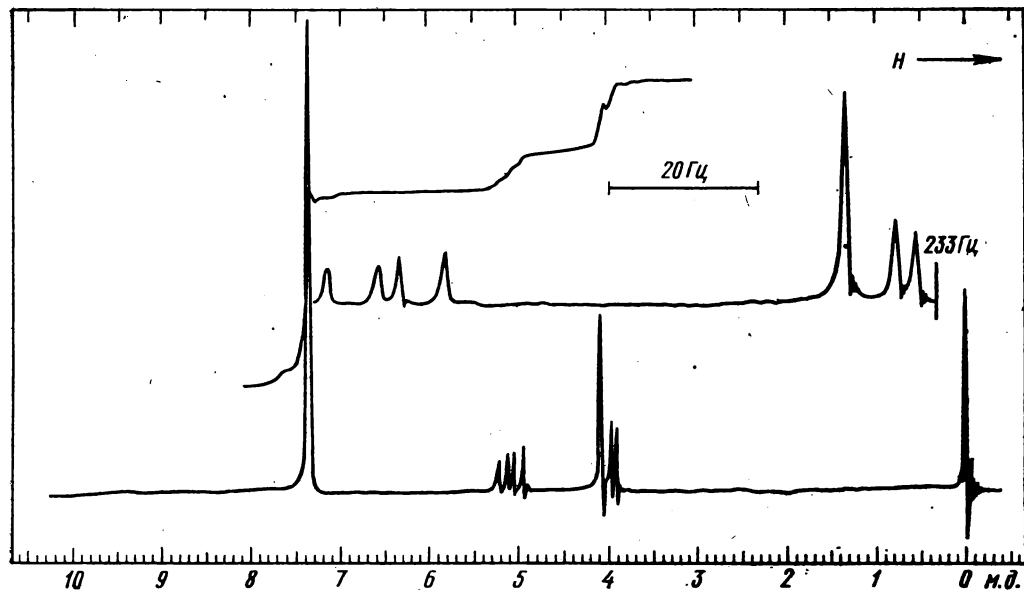


Рис. 4.60. К задаче 54:
спектр дибромида в CCl_4

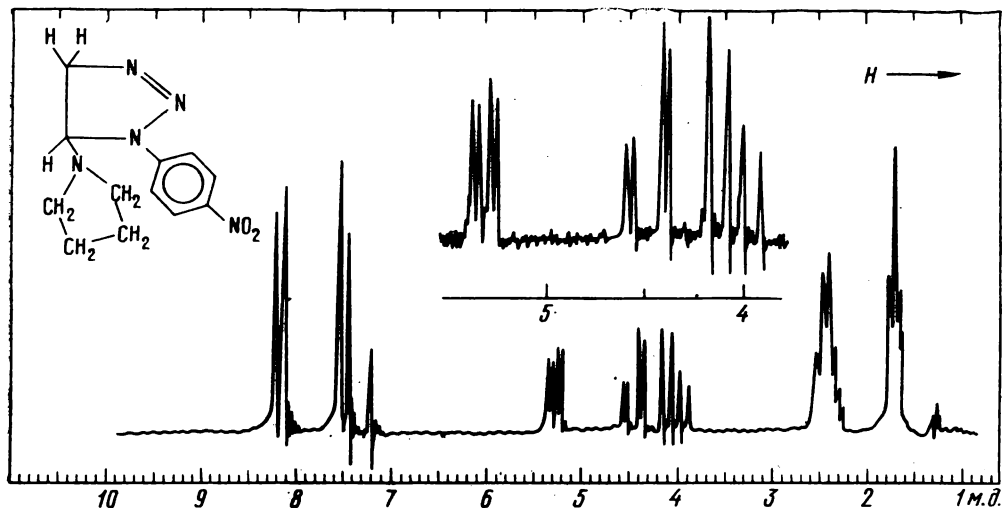


Рис. 4.61. К задаче 55:
спектр при 100 МГц. Сигнал $\sim 7,2$ м. д. — примесь

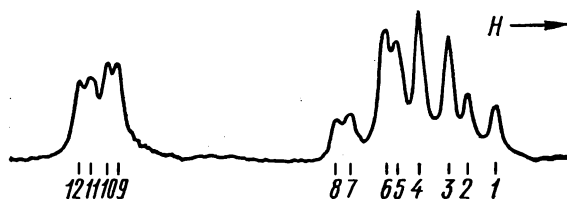


Рис. 4.62. К задаче 56:
спектр мутидина в CCl_4 при 40 МГц. Химические сдвиги (Гц): 1—276,0; 2—280,6; 3—283,7; 4—288,2; 5—291,7; 6—293,2; 7—298,7; 8—300,2; 9—334,9; 10—336,6; 11—339,7; 12—341,4

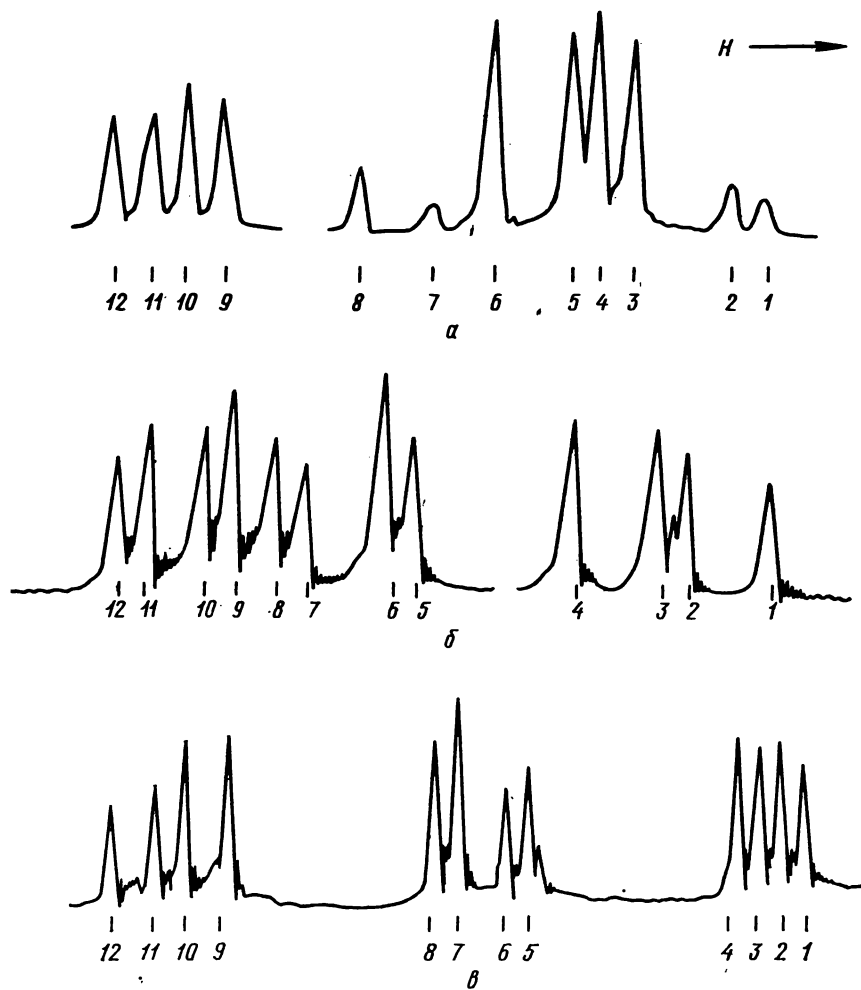


Рис. 4.63. К задаче 57:

спектры веществ в циклогексане при 40 МГц. Химические сдвиги (Гц): *a*—1, 289,2; 2, 290,2; 3, 294,4; 4, 295,6; 5, 296,7; 6, 299,5; 7, 301,7; 8, 304,4; 9, 321,0; 10, 322,2; 11, 323,9; 12, 325,0; *б*—1, 278,2; 2, 282,1; 3, 283,4; 4, 287,3; 5, 303,4; 6, 304,8; 7, 308,6; 8, 310,1; 9, 311,9; 10, 313,3; 11, 315,9; 12, 317,3; *в*—1, 232,9; 2, 234,6; 3, 236,2; 4, 237,8; 5, 252,6; 6, 254,0; 7, 257,5; 8, 259,0; 9, 273,4; 10, 276,3; 11, 278,4; 12, 281,3

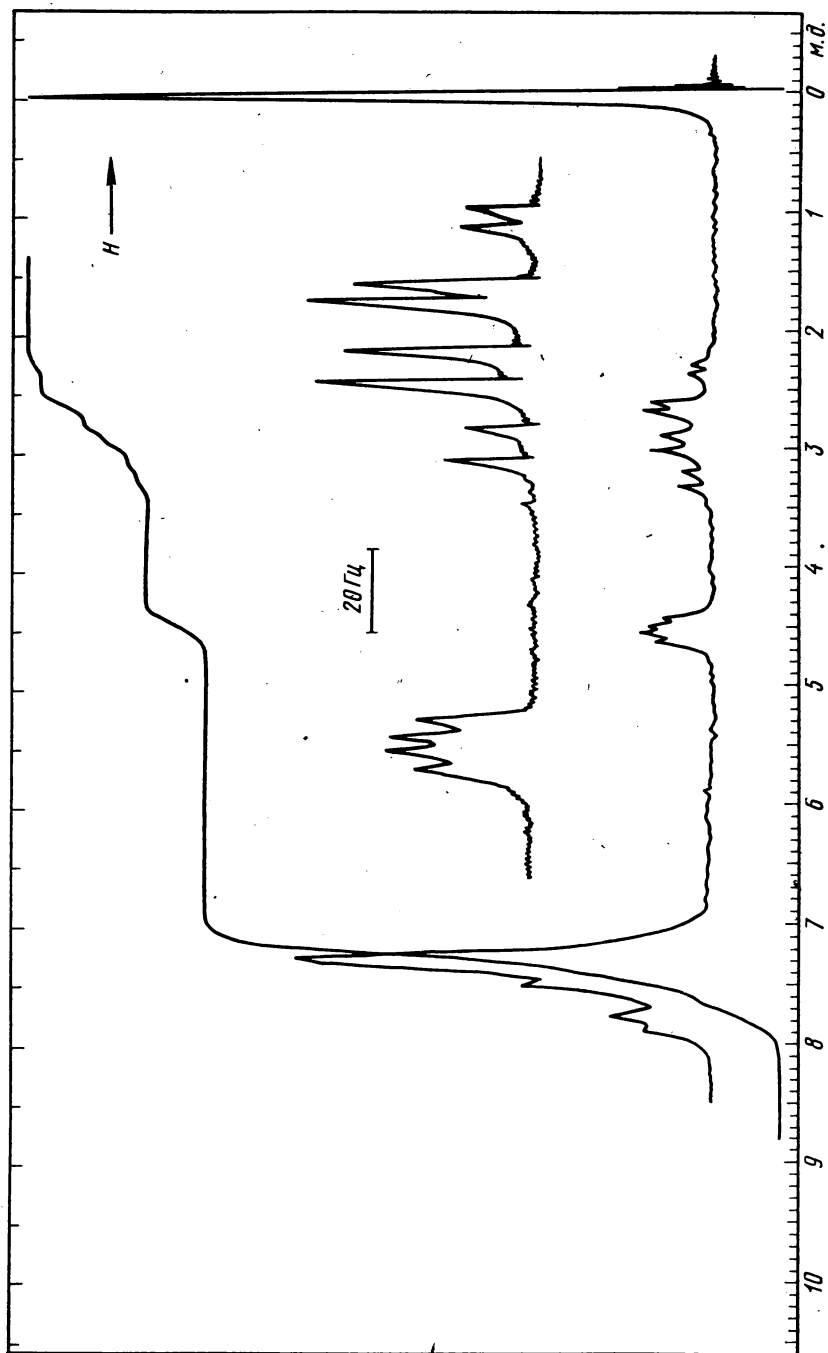


Рис. 4.64. К задаче 58:
спектр вещества в CCl_4

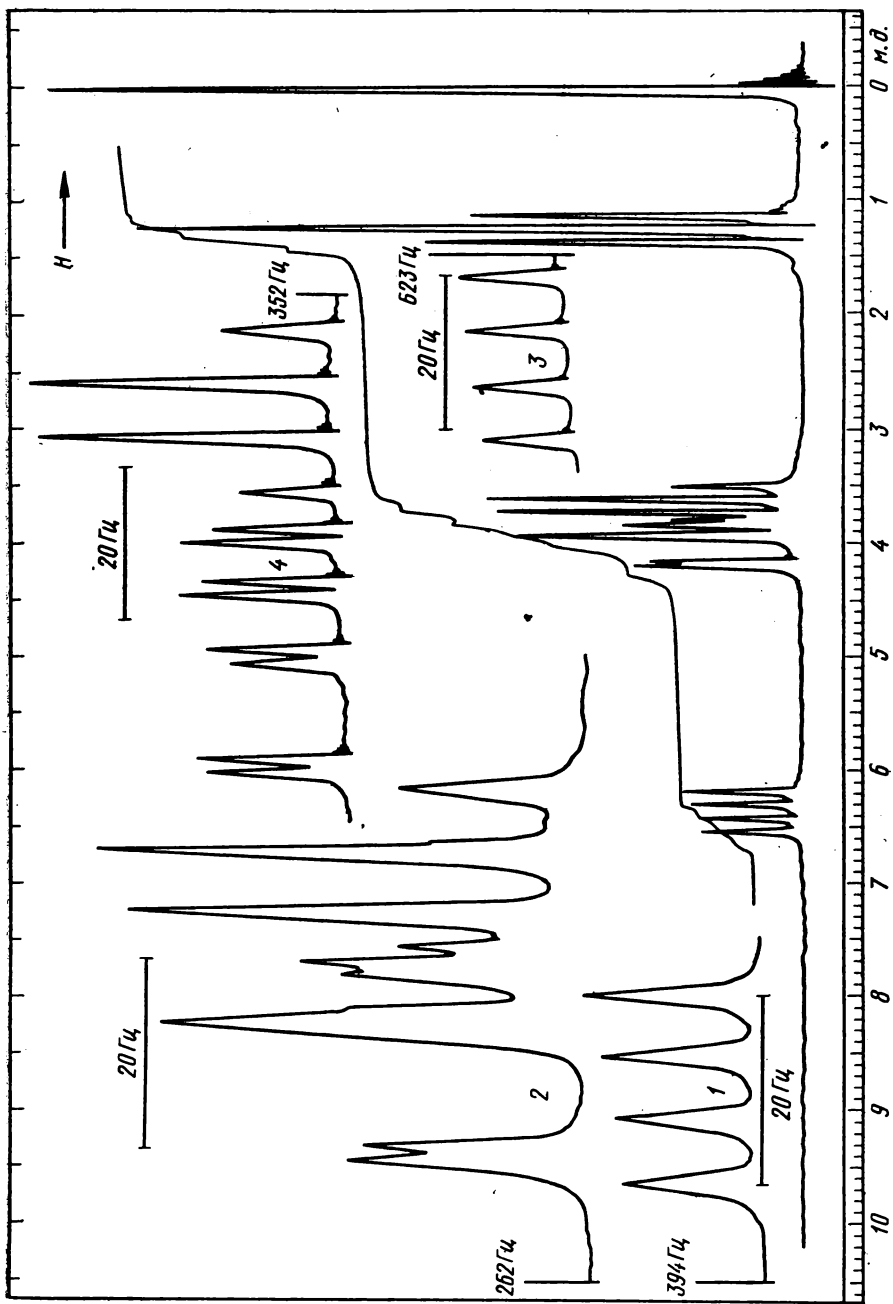


Рис. 4.65. К задаче 59:
спектр вещества в CCl_4 . Участки спектра 1 и 2 записаны при 60 МГц, а 3 и 4 — при 100 МГц

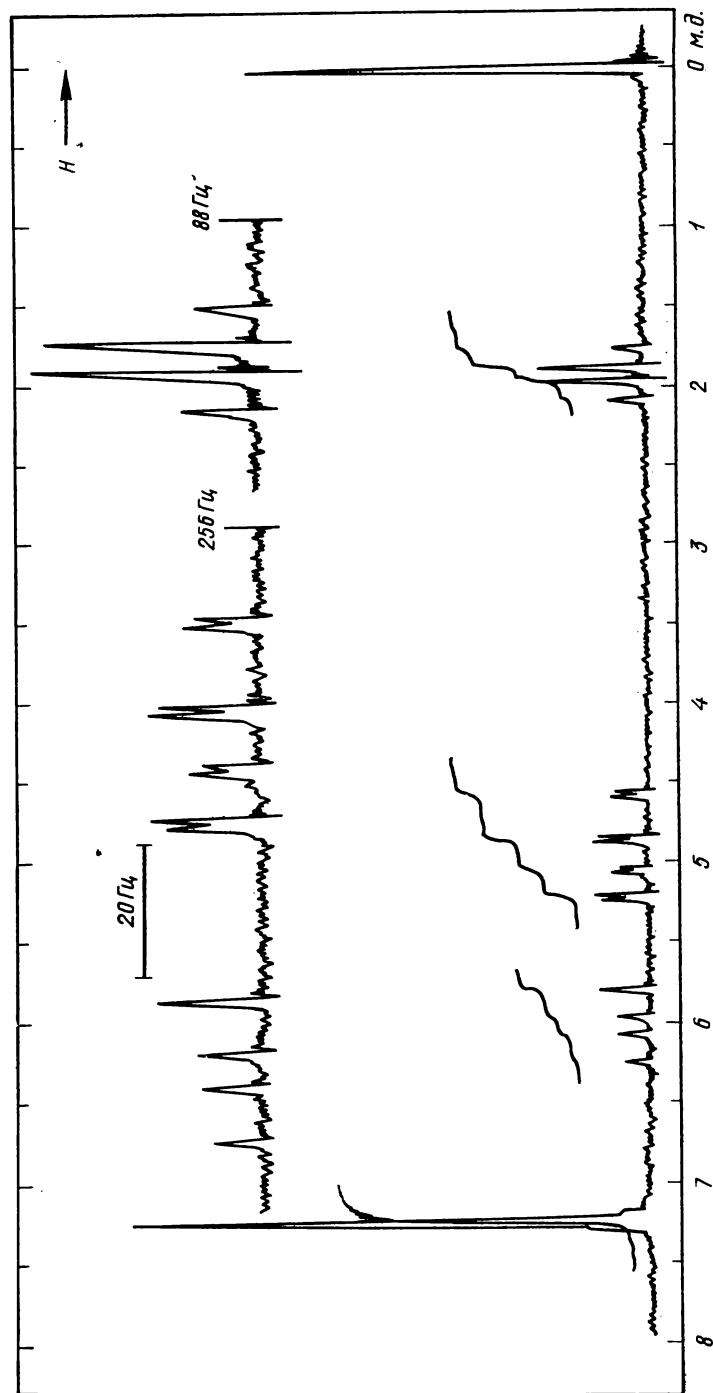


Рис. 4.66. К задаче 60:
спектр вещества в CCl_4 .

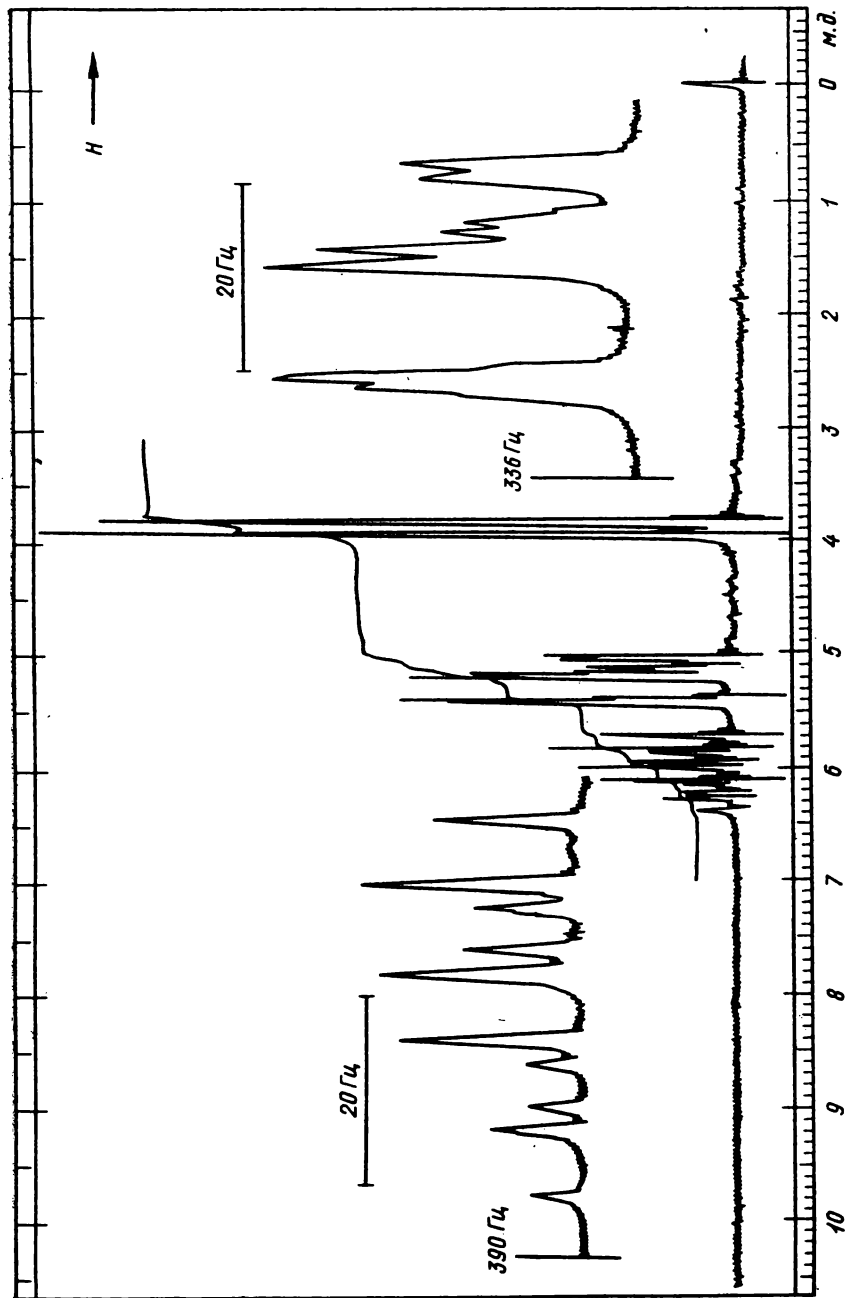


Рис. 4.67. К задаче 61:
спектр вещества в CCl_4

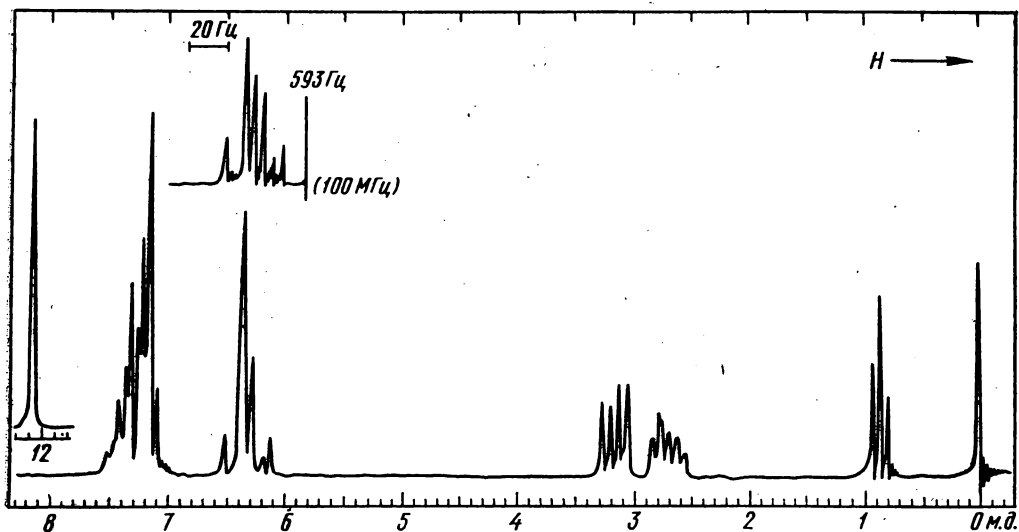


Рис. 4.68. К задаче 62:

в верхней части спектра приведен слабый сигнал, записанный при 100 МГц

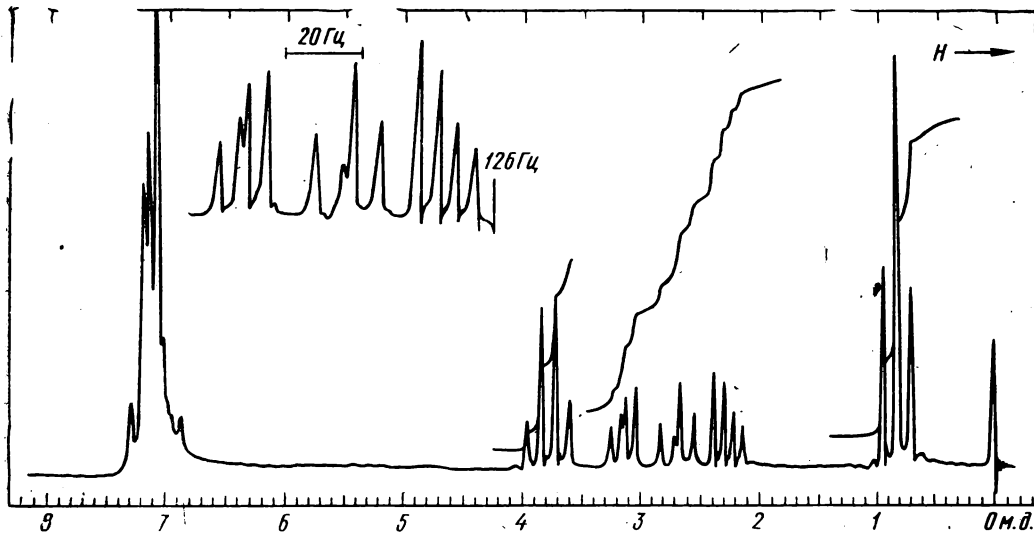


Рис. 4.69. К задаче 63:

спектр вещества в CCl_4

63. Расшифруйте спектр ПМР эфира 2,3-дифенилциклопропанкарбоновой кислоты (рис. 4.69) и определите его геометрическую конфигурацию на основании химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия протонов цикла.

64. Расшифруйте спектр ПМР (рис. 4.70) и установите строение соединения C_4H_3IS .

65. Определите строение эфира оксикислоты состава $C_8H_{14}O_3$ по его спектру ПМР (рис. 4.71).

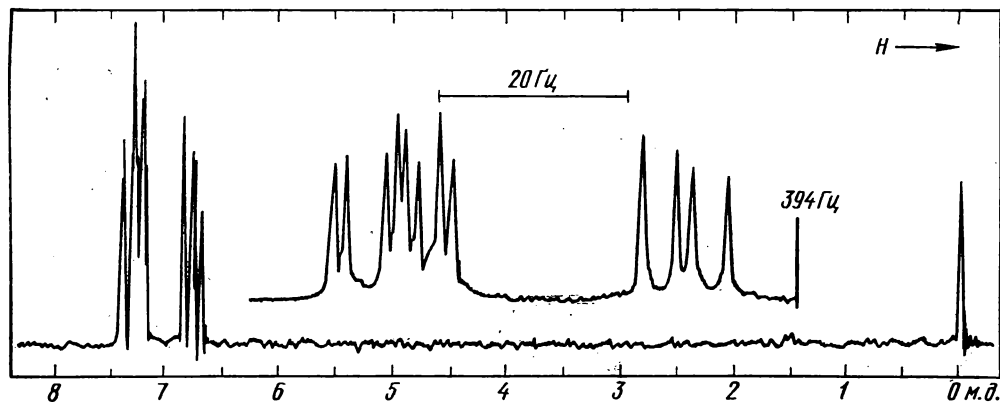


Рис. 4.70. К задаче 64

Глава пятая

СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ^{13}C

Рассмотренная в предыдущей главе спектроскопия ПМР хотя и является одним из наиболее распространенных методов установления структуры, все же дает сведения только о положении в молекуле атомов водорода. Вместе с тем для структурного анализа большее значение имеет углеродный скелет, непосредственная информация о котором может быть получена с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C , ставшей сейчас самым совершенным методом изучения строения органических молекул. До 1970 г. спектры ЯМР ^{13}C практически оставались недоступными для химиков-органиков. Применение этого метода затруднялось требованием почти 6000-кратного увеличения чувствительности аппаратуры по сравнению с таковой для спектроскопии ПМР,

поскольку, во-первых, естественное содержание изотопа ^{13}C составляет всего 1,1% и, во-вторых, гиромагнитное отношение γ для ядра ^{13}C вчетверо меньше, чем для ядра $^1H^*$. Это затруднение было преодолено применением импульсного метода регистрации спектров ЯМР (вместо работы в стационарном режиме, характерной для спектроскопии ПМР) с использованием преобразования Фурье (ПФ), а также техники накопления сигналов. При методе импульсного ЯМР образец облучается короткими радиочастотными импульсами высокой мощности (с интервалами от 0,1 до 10 с) и в перерывах между им-

* Установлено, что интенсивность сигнала ЯМР пропорциональна кубу гиромагнитного отношения ядер (γ^3).

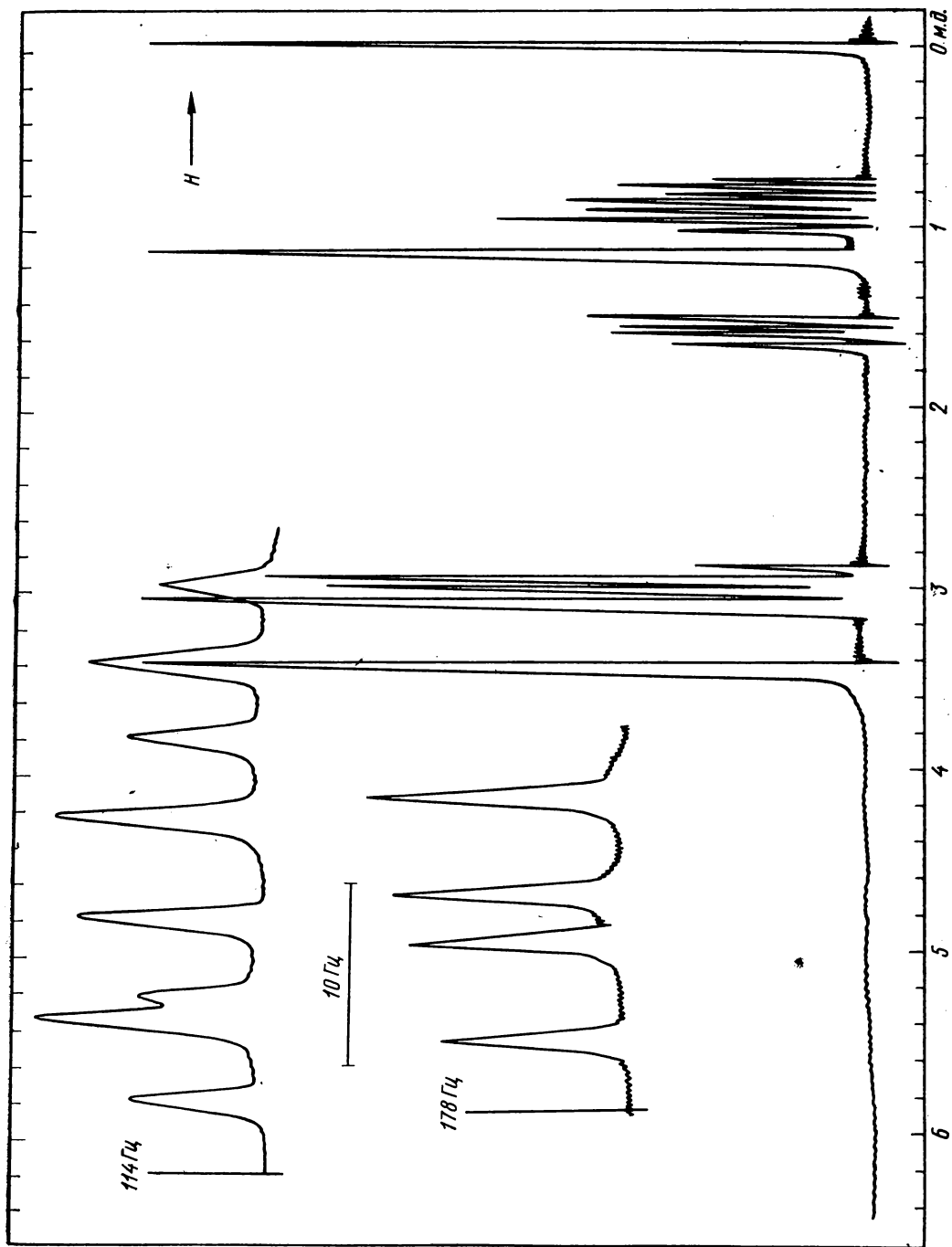


Рис. 4.71. К задаче 65:
спектр вещества в смеси CCl_4 и C_6H_6 при 100 МГц

пульсами детектируется сигнал свободной индукции одновременно от всех ядер ^{13}C образца, который затем путем преобразования Фурье переводится в спектр ЯМР.

Сигналы в спектре ^{13}C ЯМР усложнены вследствие спин-спинового взаимодействия ядер ^{13}C с протонами. При этом из-за больших значений констант J_{CH} , как правило, наблюдается перекрывание компонент мультиплетов различных ядер ^{13}C , что затрудняет расшифровку спектра. Спин-спиновое взаимодействие ^{13}C — ^1H в спектре не наблюдается, поскольку в природных образцах очень мала вероятность нахождения в молекуле двух соседних атомов ^{13}C . На рис. 5.1 представлен спектр ЯМР ^{13}C , в котором проявляется спин-спиновое взаимодействие углеродных атомов с протонами. В принципе этот спектр позволяет получить всю возможную информацию об углеродных атомах: химический сдвиг, мультиплетность сигналов, константы спин-спинового взаимодействия, относительную интенсивность сигналов. Однако из-за сложности спектральной кривой сделать это не всегда возможно.

Современные спектрометры ЯМР для съемки спектров ^{13}C снабжены приспособлениями, позволяющими записывать спектры с полным или частичным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами. В спектре с полным подавлением спин-спинового взаимодействия* сигналы представляют собой синглеты (рис. 5.2). Из этого спектра легко получить информацию о химических сдвигах атомов углерода

и об их относительных интенсивностях, но не о спин-спиновом взаимодействии с протонами. В спектре с частичным подавлением спин-спинового взаимодействия (off resonance) сигналы выглядят как мультиплеты, отражающие спин-спиновое взаимодействие углеродных атомов с соседними протонами, но величина расщепления значительно меньше истинной константы спин-спинового взаимодействия (рис. 5.3). Такой спектр значительно проще первого спектра, поскольку мультиплеты перекрываются существенно меньше, и в то же время легко определяется мультиплетность каждого сигнала, обусловленная ближайшими протонами.

Сведения о химических сдвигах углеродных атомов обычно получают из спектров с полным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами. Интервал химических сдвигов углерода составляет около 250 м. д., что более чем на порядок превышает область химических сдвигов протонов. Поскольку при этом сигналы в спектре ЯМР ^{13}C имеют малую ширину, то практически каждой линии в спектре соответствует одна группа химически эквивалентных углеродных атомов**. В качестве эталонного соединения в спектроскопии ЯМР ^{13}C выбран тетраметилсилан, химический сдвиг которого принят за 0 м. д. (на рис. 5.2 это крайний правый сигнал спектра). Сдвиги в слабое поле относительно ТМС считают положительными (шкала δ_{C}). В качестве дополнительных эталонов на практике часто выбирают сигналы растворителей, химические сдвиги которых в δ_{C} -шкале приведены в табл. ПХ.

Определяющее влияние на химиче-

* Для получения спектра с полным или с частичным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами используется метод двойного ЯМР, относительно реже применяющегося в спектроскопии ПМР. В этих случаях образец дополнительно облучается радиочастотой, соответствующей ЯМР протонов или близкой к таковой.

** Из-за мелкого масштаба записи спектра иногда наблюдается слияние сигналов, что, однако, легко обнаруживается при анализе цифровых данных; параллельно выдаваемых спектрометром.

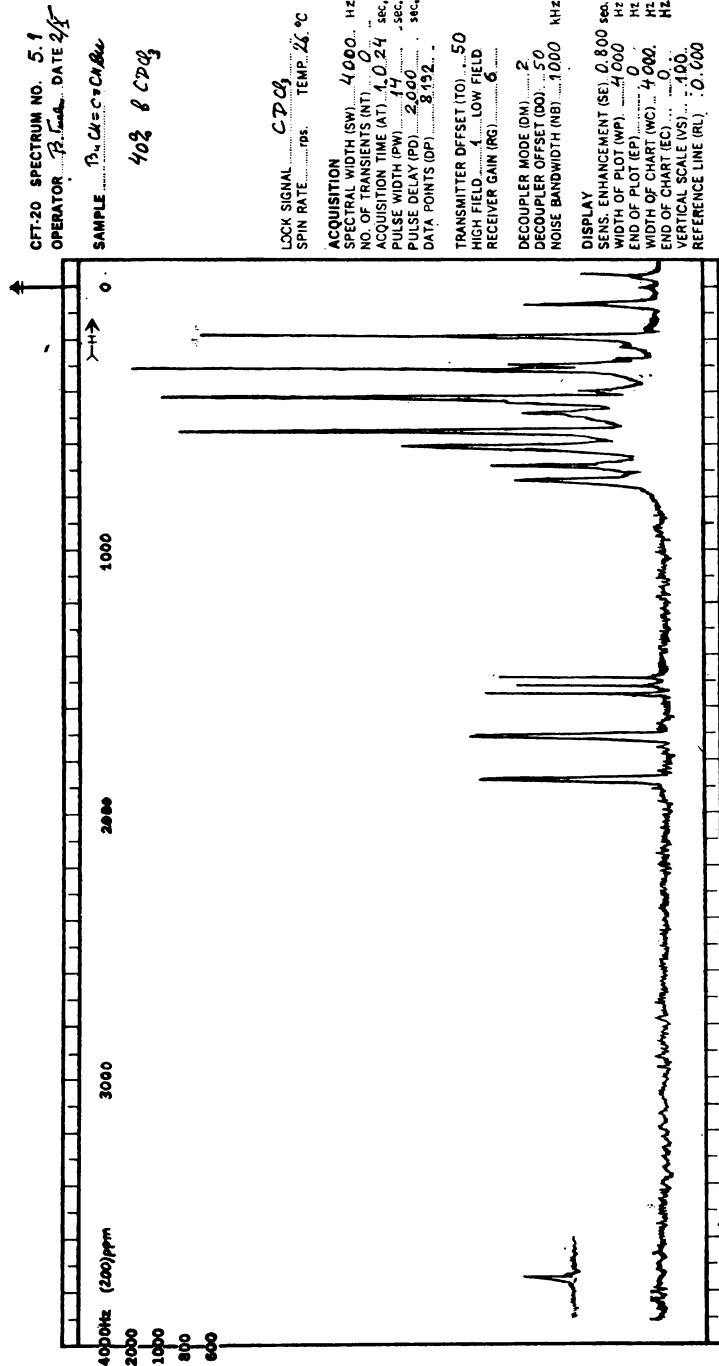


Рис. 5.1. Спектр ЯМР¹³C, полученный без подавления спин-спинового взаимодействия с протонами: на стандартном бланке справа указаны: образец, растровитель, сигнал, используемый для стабилизации резонансных условий (CDC1₂), и условия накопления сигналов (acquisition) [интервал съемки спектра (SW), продолжительность (PW), число импульсов (DP), промежуток между ними (AT), режим работы дополнительного радиочастотного поля (DM 2) и условия графического воспроизведения спектра (display)]. На спектре справа слабый и частично перекрывающийся кватер линий около 0 м. д. относится к тетраметилсилану (внутренний эталон), триплет при δ_c ~ 77 м. д. относится к сигналу углерода в дегтерохлороформе

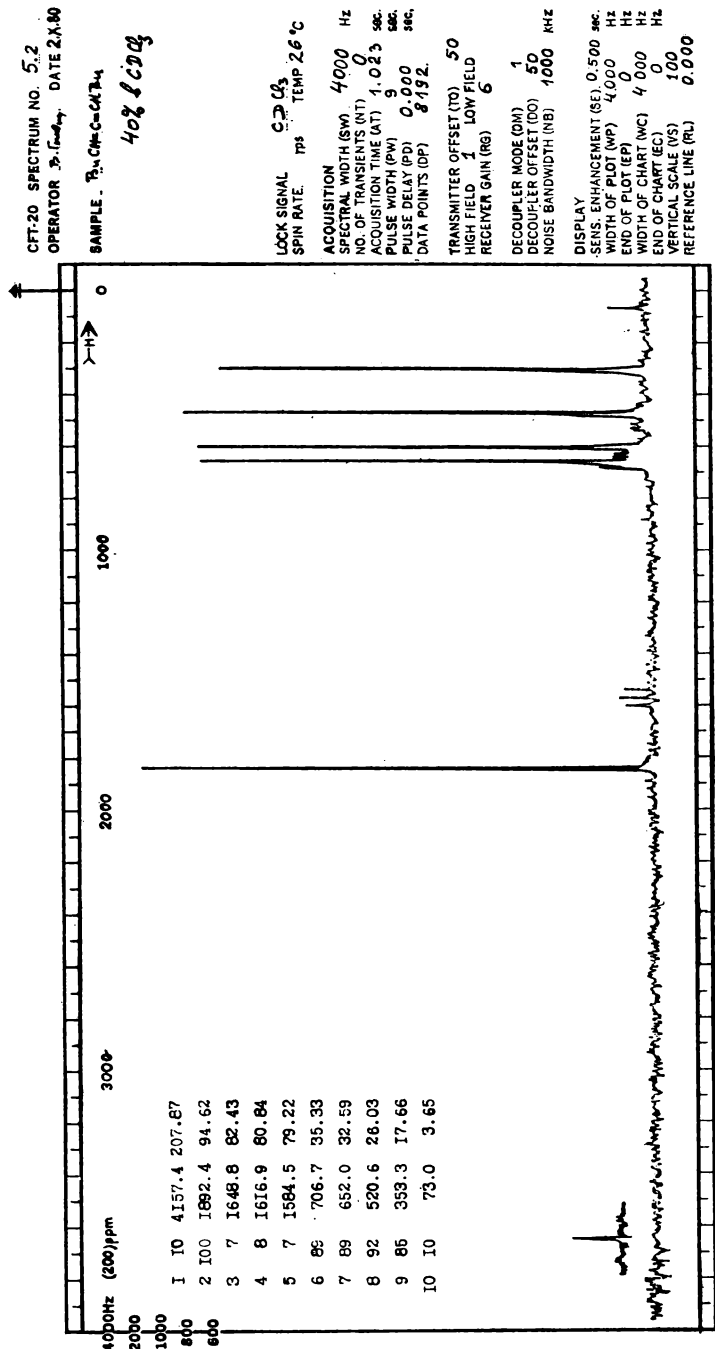


Рис. 5.2. Спектр ЯМР¹³C, полученный при полном подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами (DM-1) (ср. рис. 5.1): слева на бланке помещены значения параметров спектра, записанных по данным ЭВМ спектрометра: номер линии, интенсивность линии в мм (указываются линии, имеющие интенсивность больше определено заданной величины, здесь 6 мм), относительное положение всех линий спектра в Гц и в м. д. (правый столбец). Крайний правый сигнал в спектре относится к TMS

ский сдвиг углеродного атома оказывает его собственная электронная оболочка. Увеличение химического сдвига С-атома (т. е. уменьшение электронного экранирования ядра С-атома) наблюдается при переходе от sp^3 -состояния С-атома к другим и при наведении на нем положительного заряда (например, в результате индуктивного или мезомерного эффекта соседних групп). Смещение химического сдвига С-атома в сильное поле может вызываться дисперсионными эффектами, эффектами «тяжелых атомов» и групп, оказывающихся в стерическом взаимодействии с С-атомом. В случае протона, напомним, химический сдвиг в значительной степени обусловлен влиянием магнитноанизотропных групп, даже достаточно удаленных от протона. Аналогичный вклад в химический сдвиг ^{13}C относительно невелик.

Главным фактором, определяющим значение химического сдвига углерода, является гибридизация углеродного атома. Атомы, находящиеся в состоянии sp^3 -гибридизации, резонируют в сильном поле, а sp^2 -гибридизованные атомы — в слабом поле. sp -Гибридизованные атомы кумуленовых соединений дают сигналы в еще более слабом поле. Химические сдвиги атомов углерода, участвующих в образовании тройной связи, так же как и протонов при этой связи, имеют значения, промежуточные между таковыми для олефиновых и парафиновых атомов углерода (соответственно для протонов). В табл. ПХ приведены интервалы химических сдвигов атомов углерода в углеводородах и функциональных производных, содержащих атомы углерода в различных валентных состояниях. В спектроскопии ЯМР ^{13}C разработаны эффективные аддитивные схемы расчета химического сдвига в зависимости от окружения С-атома. Так, для приблизительной оценки (± 4 м. д.) хими-

ческого сдвига атомов углерода в ациклических углеводородах можно применить формулу

$$\delta_{\text{C}} = 128,5 + \sum A_i, \quad (5.1)$$

где A_i — инкременты ближайших соседей атома углерода (табл. ПХ1).

Далее остановимся на влиянии разветвления углеводородной цепи на химический сдвиг. При введении CH_3 -группы в α -, β - или γ -положение к рассматриваемому С-атому происходит изменение химического сдвига последнего на следующие величины $\Delta\delta_{\text{C}}$ (м. д.): α или $\beta + 8$, $\gamma - 2,6$. Поскольку такое воздействие на химический сдвиг, как правило, аддитивно, то в алканах углеродные атомы, расположенные в α -положении к изопропильной или *трет*-бутильной группе, наиболее разэкранированы. По той же причине атомы углерода, испытывающие стерическое влияние объемных групп, дают резонанс в более слабом поле в сравнении со стерически незатрудненными атомами углерода.

Химические сдвиги углеродных атомов в алканах, алкенах и их функционально замещенных, а также в производных бензола могут быть вычислены по формуле (5.2), аналогичной выражению (5.1), но представленному в более общем виде:

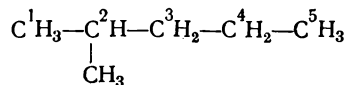
$$\delta_{\text{C}_k} = A_{0k} + \sum A_i + \sum \Delta A_k, \quad (5.2)$$

где A_{0k} — химический сдвиг k -го углеродного атома в углеводороде, не содержащем замещающих групп; A_i — инкременты заместителей R_i ; ΔA_k — поправочные инкременты, учитывающие особенности строения молекулы (геминальное замещение, *цис*-конфигурация).

В таблицах приложения даны параметры соотношения (5.2) для алканов (XII), алкенов, замещенных алканов (XIII) и замещенных бензола (XIX).

Сопоставление наблюдаемых значений химических сдвигов с рассчитанными по уравнению нередко используется при структурном анализе. При этом соответствие величин химических сдвигов считается удовлетворительным в пределах 1—2 м. д.

Ниже приведен пример вычисления химических сдвигов углеродов в 2-метилпентане:

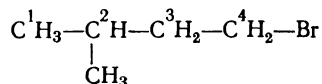


| Вычислено, м. д. | Найдено, м. д. |
|---|----------------|
| $\delta_{\text{C}^1} = 6,80 + 17,83 - 2,99 + 0,49 = 22,13$ | 22,6 |
| $\delta_{\text{C}^2} = 23,46 + 6,60 - 2,07 = 27,99$ | 27,9 |
| $\delta_{\text{C}^3} = 15,34 + 16,70 + 9,75 = 41,79$ | 41,6 |
| $\delta_{\text{C}^4} = 15,34 + 9,75 + 2(-2,69) = 19,71$ | 20,6 |
| $\delta_{\text{C}^5} = 6,80 + 9,56 - 2,99 + 2 \cdot 0,49 = 14,35$ | 14,3 |

Обратим внимание на то, что C^1 -атом дает сигнал в более слабом поле, чем C^5 -атом, вследствие того, что у первого атома в α -положении находится третичный углеродный атом, а не вторичный, как во втором случае. Сильнее всего разэкранированным является C^3 -атом, по соседству с которым находятся два наиболее замещенных углеродных атома.

Далее приведен расчет химических сдви-

гов углерода в 4-бром-2-метилбутане. Для этого сначала следует вычислить химические сдвиги углеродов в 2-метилбутане (см. первый пример), а затем учесть вклады экранирования углеродов атомом брома (ПХIII):



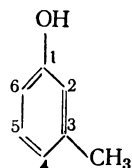
| Вычислено, м. д. | Найдено, м. д. |
|---|----------------|
| $\delta_{\text{C}^1} = (6,80 + 17,83) - 2,99 = 21,64$ | 21,8 |
| $\delta_{\text{C}^2} = (23,46 + 6,60) - 3 = 27,06$ | 26,8 |
| $\delta_{\text{C}^3} = (15,34 + 16,70) + 11 = 43,04$ | 41,7 |
| $\delta_{\text{C}^4} = (6,80 + 9,56 - 2 \cdot 2,99) + 20 = 30,38$ | 31,7 |

Из сопоставления химических сдвигов бромида и 2-метилпентана (см. выше) видно, что химические сдвиги δ_{C} первых трех атомов одинаковы в пределах 1 м. д., т. е. специфическое влияние атома брома проявляется только на химический сдвиг α -углеродного атома. Это заключение подтверждается данными табл. ПХIII, из которой следует, что вклады экранирования в замещенных алканах CH_3 -, C_6H_5 -, OH -, NH_2 - и SH -групп в β -положениях, а также атомов галогена составляют $+11 \pm 1$ м. д., а вклады тех же групп в γ -положении равны $-(3 \pm 1)$ м. д.

Для вычисления химических сдвигов производных бензола используется табл. ПХIV. Для большинства

заместителей вклады экранирования располагаются в ряд: $A_{\alpha} > A_{\text{пара}} > A_{\text{орто}} > A_{\text{мета}}$. При этом $A_{\text{мета}}$ для различных групп принимают значения от $-0,4$ до $+2,3$ м. д. и обычно мало влияют на химический сдвиг.

Рассмотрим пример вычисления химических сдвигов углерода в *m*-крезоле:



| | |
|---|-------|
| $\delta_{C^1} = 128,5 + 26,6 + 0 = 155,1$ | 155,0 |
| $\delta_{C^2} = 128,5 + 0,8 - 12,8 = 116,5$ | 116,2 |
| $\delta_{C^3} = 128,5 + 9,3 + 1,4 = 139,2$ | 139,8 |
| $\delta_{C^4} = 128,5 + 0,8 - 7,3 = 122,0$ | 121,8 |
| $\delta_{C^5} = 128,5 + 0 + 1,4 = 129,9$ | 129,4 |
| $\delta_{C^6} = 128,5 - 2,9 - 12,8 = 112,8$ | 112,9 |

Приведенные в табл. ПХII—ПХIV эмпирические параметры могут быть применены для оценки химического сдвига в соединениях, имеющих близкие по структуре фрагменты в молекуле. Так, например, табл. ПХIV пригодна для приблизительной оценки влияния заместителей на химические сдвиги углеродных атомов в пиридинах.

Кроме величины химического сдвига в спектроскопии ЯМР ^{13}C для решения структурных задач используется константа спин-спинового взаимодействия углерода с протонами. Поскольку спиновое число для ^{13}C и ^1H одно и то же, то для предсказания мультиплетности сигнала в спектре ЯМР ^{13}C применимы те же правила, что и в спектрах ПМР первого порядка. Константы спин-спинового взаимодействия в ходе структурного анализа обычно не определяются, поскольку съемка чаще всего проводится в условиях полного или частичного подавления спин-спинового взаимодействия с протонами. Однако эти константы могут быть получены из спектра без подавления взаимодействия с протонами.

Константы J_{CH} в основном зависят от характера гибридизации углеродного атома и пропорциональны доле s -электрона в гибридной атомной орбитали связи C—H . sp^3 -Гибридные атомы углерода характеризуются минимальными значениями констант J_{CH} , равными 125 Гц, а sp -гибридные атомы — максимальными значениями констант $J_{\text{CH}} = 250$ Гц. Для связи

$\text{C}_{sp^2}\text{—H}$ константа $J_{\text{CH}} \approx 158$ Гц. В напряженных циклах вследствие увеличения доли s -электрона в связи C—H константа J_{CH} повышается до 138 Гц в циклобутанах и до 163 Гц в циклопропанах. В бицикланах значения констант взаимодействия J_{CH} узловых углеродных атомов несколько больше, чем для других связей C—H бициклана. Так, например, в бициклобутане J_{CH} равна 205 Гц. Аналогично влияет напряжение цикла на $J_{=\text{CH}}$ в цикленах, например в циклопропене $J_{=\text{CH}}$ равна 220 Гц.

Константы спин-спинового взаимодействия J_{CH} зависят также от электроотрицательности атомов, находящихся рядом с углеродом. При этом для соединений алифатического ряда CHXYZ выполняется следующее соотношение:

$$J_{\text{CH}_i} = \sum \zeta_i, \quad (5.3)$$

где ζ — инкременты заместителей X, Y и Z, равные соответственно для следующих групп (Гц):

| | |
|--|--------|
| водород и углеводородные радикалы (кроме ацетиленильного) | 41 ± 2 |
| группа —C=O(R) | 45 ± 2 |
| $\text{C} \equiv \text{CR}$, CH_nHal_m , NRR' -заместители | 48 ± 2 |
| $\text{C} \equiv \text{N}$ - и SR -группы | 54 ± 1 |
| OR-радикалы | 58 ± 1 |
| галогены и нитрогруппа | 66 ± 1 |

Для карбонильных соединений и производных этилена можно использовать следующие формулы:

$$\text{H}-\text{C}(\text{X})=\text{C} \quad J_{\text{CH}} = 96 + 1,5\zeta_{\text{X}},$$

$$\text{H}-\text{C}(\text{X})=\text{O} \quad J_{\text{CH}} = 12 + 3,8\zeta_{\text{X}},$$

где ζ_{X} — инкремент заместителя X, численное значение которого приведено выше.

Соответствие рассчитанных по представленным уравнениям значений J_{CH} с опытными величинами может служить подтверждением правильности расшифровки спектра ^{13}C .

Константы J_{CCH} не превышают 7 Гц и для алифатических соединений составляют половину величины J_{HCH} . Константы J_{CCCH} тоже невелики (< 15 Гц) и так же, как и константы J_{HCH} , зависят от двугранного угла между связями и могут быть использованы для целей структурного анализа.

Условия регистрации спектров ЯМР ^{13}C

Для получения спектра ЯМР ^{13}C готовят 2—3 мл 20—60%-ного раствора вещества. Длительность съемки при этом в режиме полного подавления спин-спинового взаимодействия на спектрометре CFT-20 или FX-60 составляет от 0,5 до 2 ч. Время съемки спектра при меньших количествах вещества в образце увеличивается (оно примерно обратно пропорционально квадрату концентрации вещества). В качестве растворителя желательно применять такие вещества, которые содержат небольшое число связей CH в молекуле. Широкое распространение в практике съемки спектров ^{13}C получили дейтерированные растворители. При этом используются вещества, содержащие в молекуле один или несколько химически эквивалентных атомов дейтерия (CDCl_3 , дейтероацетон).

Спектр ЯМР ^{13}C получается в результате многократного прохождения

определенной области радиочастотного поля и накопления наблюдаемых сигналов ЯМР в памяти ЭВМ. При этом в целях сокращения времени съемки при сохранении достаточной чувствительности сканируемый интервал химических сдвигов обычно не превышает 200 м. д. В некоторых же случаях (съемка неизвестного по структуре соединения или содержащего сигналы в области более 200 м. д., например алленов) область съемки спектра ЯМР ^{13}C должна быть специально расширена. Применение регистрации на магнитных лентах дает возможность различать близкорасположенные сигналы в спектре ЯМР ^{13}C . Для лучшего разделения линий спектра следует увеличить перерывы между радиочастотными импульсами, облучающими образец. При этом, однако, растет также время съемки.

Как уже упоминалось, для целей структурного исследования спектры ЯМР ^{13}C снимают в следующих модификациях: 1) с полным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами; 2) с частичным подавлением взаимодействия; 3) без подавления взаимодействия. Для облегчения и обеспечения наиболее полного и надежного установления структуры целесообразно иметь все три варианта спектра. Но в большинстве случаев исследователь ограничивается лишь спектром 1-го типа, а иногда в дополнение к нему — спектром либо 2-го, либо 3-го типа. Это происходит потому, что в варианте (1) на съемку требуется в 2—3 раза меньше времени, чем в варианте (2). На получение же более информативного спектра типа (3) затрачивается в 5—10 раз больше времени, чем при съемке первого типа.

При съемке с полным подавлением спин-спинового взаимодействия углерода с протонами спектр состоит из синглетных линий (см. рис. 5.2). Из такого спектра может быть получена

только информация о числе химически неэквивалентных разновидностей углеродных атомов и о химических сдвигах атомов углерода. Наблюдаемые при таком способе записи спектра сигналы имеют интенсивность почти на порядок большую, чем при съемке без подавления спин-спинового взаимодействия. Сказанное об интенсивности, однако, не распространяется на безводородные С-атомы, интенсивность сигналов которых в 2—4 раза меньше интенсивности сигналов CH_3 -, CH_2 - или CH -групп. Во многих случаях полученных при таком способе записи спектра сведений в сочетании с данными о составе или молекулярной массе бывает достаточно для решения вопроса о структуре соединения.

При съемке с частичным подавлением спин-спинового взаимодействия (см. рис. 5.3) вместо синглетных сигналов в тех случаях, когда по соседству с углеродом имеются водородные атомы, появляются мультиплетные сигналы (дублеты, триплеты и квартеты для CH -, CH_2 - и CH_3 -групп соответственно). Величина расщепления зависит от условий частичного подавления спин-спинового взаимодействия и пропорциональна константе J_{CH} , но в 10—20 раз меньше ее. Наблюдаемое расщепление позволяет определить число взаимодействующих с углеродом протонов, но недостаточно для точного вычисления констант. Дальние константы спин-спинового взаимодействия при таком способе съемки, как правило, не проявляются. Для большинства задач съемка в указанном режиме в комбинации со спектром полного подавления спин-спинового взаимодействия дает достаточно сведений для установления структуры соединения.

В тех случаях, когда необходима не только информация о ближайших соседях углерода, но и сведения о дальнем окружении и о типе гибриди-

зации атома, связанного с протоном, необходимо иметь полный спектр ^{13}C (без подавления спин-спинового взаимодействия, рис. 5.1). Из такого спектра можно получить как значения химических сдвигов, так и констант J_{CH} .

Рекомендации по расшифровке спектров ЯМР ^{13}C

Начинать расшифровку рекомендуется с анализа спектра, полученного с полным подавлением спин-спинового взаимодействия. При этом сначала сопоставляют число различных типов атомов углерода с ожидаемым для предположительных структур. В спектрах ^{13}C относительно редко наблюдается совпадение химически неэквивалентных углеродов вследствие большого диапазона химических сдвигов углерода (см., однако, ароматические соединения ниже). Таким образом, сравнение числа линий в спектре ^{13}C с числом химически неэквивалентных атомов углерода позволяет сделать предварительные выводы о структуре.

Спектр с полным подавлением, помимо числа типов С-атомов, дает информацию об относительной интенсивности сигналов в спектре. К сожалению, пропорциональность между площадью сигнала (или высотой его) и числом ядер ^{13}C выполняется не всегда и затрудняет определение относительного числа химически неэквивалентных атомов углерода. Интенсивности линий от углеродных атомов групп CH , CH_2 и CH_3 при съемке с подавлением спин-спинового взаимодействия приблизительно одинаковы, хотя и имеют небольшую тенденцию к возрастанию в том же ряду. Однако атомы углерода, не связанные с атомами водорода (в группах R_4C , $\text{R}_2\text{C}=\text{X}$, $\text{RC}\equiv\text{X}$, где R и X — углерод или гетероатом), дают в спектре ЯМР ^{13}C сигналы в 2—4 раза менее интенсивные, чем сигналы углерода в метильной группе. С учетом

сказанного интенсивности линий могут быть использованы при анализе спектра, полученного с подавлением спин-спинового взаимодействия.

Следующий этап заключается в анализе химических сдвигов сигналов ^{13}C . При этом полезно учитывать перечисленные ниже общие закономерности спектров ЯМР ^{13}C .

1. В крайней сильнополюсной области спектра, расположенной правее ТМС (с отрицательными значениями δ_{C}), располагаются сигналы некоторых углеводов (циклопропан), а также иодпроизводных алканов.

2. В сильнополюсной части спектра (с δ_{C} от 0 до 60 м. д.) располагаются сигналы относительно экранированных углеродов алкильных и циклоалкильных групп, а также сигналы алифатических углеродов с одним атомом азота, кислорода или хлора или с одним — тремя атомами брома.

3. В следующей области спектра (от 60 до 115 м. д.) наблюдаются сигналы ацетиленовых и sp^2 -гибридизованных алленовых углеродов, а также $=\text{CH}_2$ -групп этиленов и $=\text{CH}$ -групп циклопропенов.

4. В средней области спектра (от 115 до 160 м. д.) располагаются сигналы замещенных С-атомов этиленов и циклопропенов, углеродных атомов в ароматических соединениях, нитрильных и изонитрильных группах и азотистых производных альдегидов и некоторых кетонов, а также в эфирах угольной кислоты.

Здесь особо следует остановиться на химических сдвигах СН-групп фенильного радикала в интервале от 113 до 137 м. д. (см. ПХ).

Поскольку для некоторых заместителей в производных бензола $A_{\text{орто}} \approx A_{\text{пара}}$ [$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, C_6H_5 , CH_2OH и др.] или $A_{\text{мета}} \approx A_{\text{пара}}$ ($\text{CH}_2=\text{CH}$, $\text{HC}\equiv\text{C}$), то число линий в спектре фенильного радикала может быть не

4, а 3, причем 2 из них будут хорошо видны на спектре, а третья (C^1 -атом) в 4—6 раз менее интенсивна.

5. В области спектра δ_{C} от 160 до 190 м. д. находятся сигналы углеродов $\text{C}=\text{N}$ -группы азотистых производных кетонов, $\text{C}=\text{O}$ -группы карбоновых кислот и их производных: эфиров, лактонов, амидов, имидов, галогенангидридов и ангидридов. Эти сигналы имеют относительно низкую интенсивность.

6. В слабополюсном конце спектра при $\delta_{\text{C}} > 190$ м. д. наблюдаются сигналы углерода в альдегидной или кетонной группах, а также центрального атома в алленах ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}$). Интенсивность сигнала углерода в альдегидах в 2—3 раза больше, чем в кетонах или алленах. Однако более точно решить, какой тип углерода имеет сигнал в этой области спектра, можно при съемке без полного подавления спин-спинового взаимодействия, когда сигнал альдегидного углерода расщепляется в дублет, а другие сигналы остаются синглетными.

После отнесения сигналов по химическому сдвигу полезно проверить правильность расшифровки применением аддитивных соотношений химического сдвига и структуры.

Далее следует обратиться к спектру с частичным подавлением спин-спинового взаимодействия или без подавления. При этом мультиплетность сигналов дает возможность установить число протонов при углеродных атомах (напомним, что число линий в мультиплетном сигнале на 1 превышает число соседних с углеродом протонов). Следует также иметь в виду, что интенсивности линий мультиплетов, наблюдаемых в спектре с неполным подавлением спин-спинового взаимодействия, не точно соответствуют тем, которые характерны для спектров первого порядка, а именно в триплетах и квартетах цент-

ральные линии имеют относительно более высокую интенсивность.

Если в распоряжении исследователя имеется спектр ЯМР ^{13}C , полученный без подавления спин-спинового взаимодействия, то прежде всего линии спектра соотносят с сигналами в спектре, снятом с частичным или полным подавлением взаимодействия с протонами, и таким образом выделяют линии, образующие мультиплетные сигналы. При этом руководствуются тем, что центры мультиплетов — дублеты, триплеты, квартеты — совпадают с положением сигналов в спектре с полным подавлением спин-спинового взаимодействия или с центрами мультиплетов в спектре с частичным подавлением взаимодействия.

Расстояния же между линиями мультиплетов соответствуют константам спин-спинового взаимодействия, а по интенсивности линии относятся как 1:1 для дублета, 1:2:1 для триплета и 1:3:3:1 для квартета. Кроме установления числа соседних с углеродом протонов из рассматриваемого спектра на основании геминальных и вицинальных констант спин-спинового взаимодействия J_{CH} можно оценить число протонов, находящихся через две или три связи. Из данных же J_{CH} можно сделать заключение о гибридизации углерода, наличии напряженного цикла или о природе соседних с углеродом групп.

Таким образом, по окончании анализа спектров ЯМР ^{13}C получается набор структурных фрагментов, из которых может быть собрана одна или несколько молекул. Предполагаемые структуры вновь анализируют для выяснения специфических особенностей строения, которые должны проявиться в спектре (например, эффекты экранирования). На этом этапе полезно сопоставить наблюдаемые химические сдвиги и константы спин-спинового вза-

имодействия J_{CH} с рассчитанными по аддитивным соотношениям.

Примеры использования спектров ЯМР ^{13}C для определения строения

Здесь мы ограничимся иллюстрацией четырех наиболее распространенных вариантов использования спектров ЯМР ^{13}C :

1) интерпретация простейшего спектра, полученного с полным подавлением спин-спинового взаимодействия, без привлечения дополнительной информации;

2) определение строения по двум спектрам ЯМР ^{13}C : с полным и неполным подавлением спин-спинового взаимодействия;

3) определение структуры по простейшему спектру (без проявления спин-спинового взаимодействия), но с использованием дополнительной неспектральной информации;

4) определение структуры по спектрам ЯМР ^{13}C с учетом спин-спинового взаимодействия и дополнительной информации о природе исследуемого соединения.

Совместное использование спектров ЯМР ^{13}C и ПМР, а также интерпретация спектра ЯМР ^{13}C в комплексе данных нескольких физических методов рассматривается в последней главе книги.

Пример 1. Определить строение углеводорода по спектру ЯМР ^{13}C с полным подавлением спин-спинового взаимодействия (рис. 5.4).

Визуально на спектре можно отметить 7 линий, однако, как видно из значений химических сдвигов, отпечатанных на спектрограмме по данным ЭВМ спектрометра, спектр состоит из 8 линий. Сигналы 3 и 4 имеют близкие значения химических сдвигов и при данном масштабе записи почти неразличимы. Первые шесть линий, находящихся в сильном поле ($\delta_{\text{C}} < 35$ м. д.),

на основании химического сдвига следует отнести к углеродным атомам в алифатической цепи или в алицикле с боковым радикалом. Поскольку интенсивности сигналов близки и в спектре нет сигналов с δ_c от 35 до 60 м. д., можно заключить, что углеродный скелет молекулы неразветвлен (точ-

нее: в молекуле нет такого углеродного атома, по соседству с которым находился бы третичный или четвертичный атом углерода).

В слабом поле имеются два сигнала, которые на основании химических сдвигов могут принадлежать углеродным атомам, образующим несимметрично

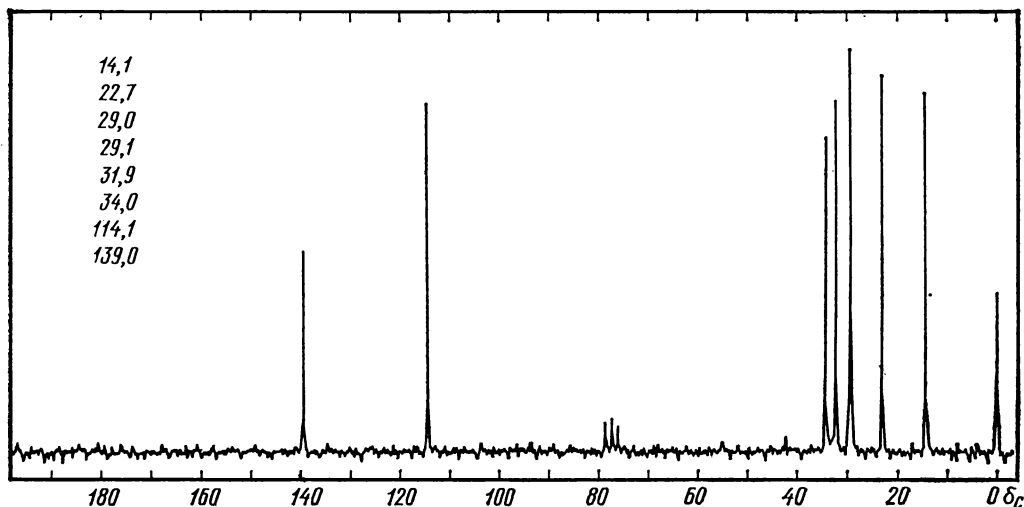


Рис. 5.4. К примеру 1

замещенную двойную связь. При этом сигнал с δ_c 114,1 м. д. по химическому сдвигу соответствует CH_2 -группе. Сигнал в слабом поле при δ_c 139 м. д., имеющий в 1,5 раза меньшую интенсивность, можно отнести к группировке $=\text{CH}-$. Таким образом, в углеводороде имеется односторонняя двойная связь с нормальным алкильным радикалом из 6 атомов углерода. Следовательно, искомый углеводород — 1-октен.

Для подтверждения этого вывода вычислим химические сдвиги атомов углерода в 1-октене по ПХІ. Химические сдвиги в алкильном радикале вычисляем по ПХІІ для гексана с учетом влияния двойной связи на α -, β - и γ -углеродные атомы по ПХІІІ. Химиче-

ские сдвиги олефиновых углеродных атомов вычисляем также по ПХІІІ. Результаты вычислений приведены ниже (м. д.):

$$\begin{aligned}\delta_{C^1} &= 123,3 - 7,9 - 1,8 + 1,5 = \\ &= 115,1 \text{ (114,1)}, \\ \delta_{C^2} &= 123,3 + 10,6 + 7,2 - 1,5 = \\ &= 139,6 \text{ (139,0)}, \\ \delta_{C^3} &= 6,8 + 9,56 - 2,99 + 0,49 + 20,0 = \\ &= 33,86 \text{ (34,0)}, \\ \delta_{C^4} &= 15,34 + 9,75 - 2,69 + 0,25 + 7,0 = \\ &= 29,65 \text{ (29,1)}, \\ \delta_{C^5} &= 15,34 + 9,75 + 9,75 - 2,69 - 3,0 = \\ &= 29,15 \text{ (29,0)}, \\ \delta_{C^6} &= 15,34 + 9,75 + 9,75 - 2,69 = \\ &= 32,15 \text{ (31,9)}, \\ \delta_{C^7} &= 15,34 + 9,75 - 2,69 + 0,25 = \\ &= 22,65 \text{ (22,7)}, \\ \delta_{C^8} &= 6,80 + 9,56 - 2,99 + 0,49 = \\ &= 13,86 \text{ (14,1)}.\end{aligned}$$

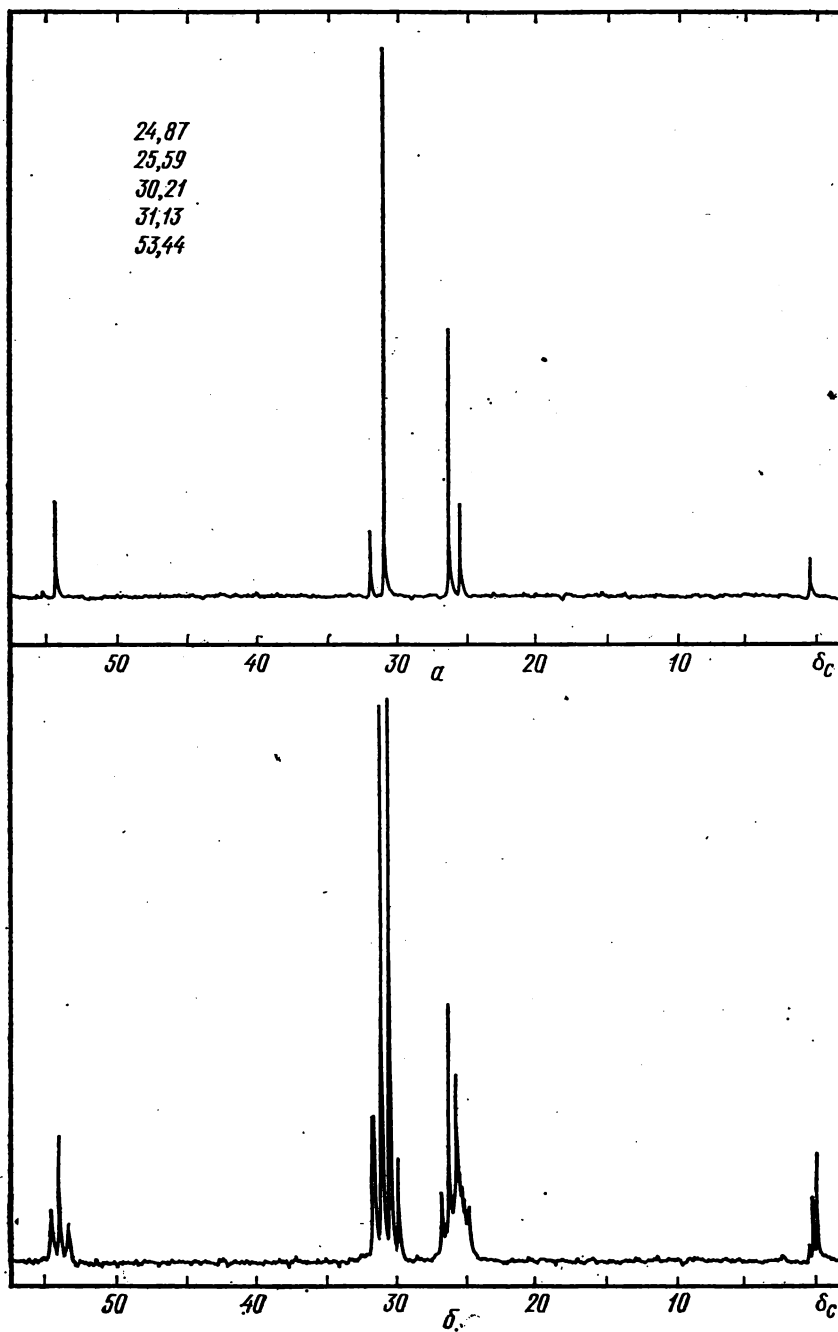


Рис. 5.5. К примеру 2

В скобках даны экспериментальные значения химических сдвигов углеродных атомов. Хорошее соответствие рассчитанных и опытных величин подтверждает правильность отнесения сигналов и установления строения углеводорода.

Пример 2. Определить строение углеводорода с т. кип. $\approx 100^\circ\text{C}$ по приведенным на рис. 5.5 спектрам ЯМР ^{13}C , полученным с частичным и полным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами.

Как видно из рис. 5.5, а, все сигналы располагаются в сильном поле ($\delta_{\text{C}} < 60$ м. д.), т. е. в исследуемом соединении нет кратных связей (двойных или тройных). Из значения температуры кипения углеводорода следует, что в молекуле содержится от 7 до 9 атомов углерода. В то же время в спектре имеется 5 сигналов, что указывает на присутствие в молекуле химически эквивалентных углеродных атомов. Большое значение химического сдвига крайнего сигнала ($\delta_{\text{C}} 53,4$ м. д.) указывает на наличие разветвления углеродного скелета по соседству с данным С-атомом. Сопоставление интенсивностей сигналов с возможным числом углеродных атомов в молекуле в наилучшей степени согласуется со следующим рядом по возрастанию химического сдвига 1:2:3:1:1.

Из спектра ЯМР ^{13}C с частичным подавлением спин-спинового взаимодействия (рис. 5.5, б) следует, что в молекуле имеется CH_2 -группа (триплет при 53,4 м. д.), четвертичный углерод (синглет при 31,13 м. д.), два типа CH_3 -групп (квартеты при 25,59 м. д. и 30,21 м. д.) и еще один углерод (сигнал при 24,87 м. д. неопределенной мультиплетности). Из сопоставления общего числа атомов углерода и водорода следует, что углеводород не относится к классу цикланов, а сигнал при $\delta_{\text{C}} 24,87$ м. д. должен быть отне-

сен к СН-группе. Присутствие четвертичного С-атома и трех эквивалентных метильных групп указывает на третичнобутильную группу. Две эквивалентные метильные группы и СН-фрагмент образуют изопропильную группу. Объединив третичнобутильный и изопропильный радикалы метиленовой группой, получим углеводород следующего строения: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Для подтверждения этого результата проведем сопоставление рассчитанных химических сдвигов по ПХИ с наблюдаемыми (указаны в скобках, м. д.):

$$\delta_{\text{C}_1} = 6,80 + 25,48 - 2,99 + 2 \cdot 0,49 = 30,27 \text{ (30,21)},$$

$$\delta_{\text{C}_2} = 27,77 + 2,26 + 2 \cdot 0,86 = 31,75 \text{ (31,13)},$$

$$\delta_{\text{C}_3} = 15,34 + 21,43 + 16,70 = 53,47 \text{ (53,44)},$$

$$\delta_{\text{C}_4} = 23,46 + 6,60 - 3 \cdot 2,07 = 23,85 \text{ (24,87)},$$

$$\delta_{\text{C}_5} = 6,80 + 17,83 - 2,99 + 3 \cdot 0,49 = 23,11 \text{ (25,59)}.$$

Хорошее соответствие опытных и рассчитанных величин подтверждает предложенную структуру углеводорода.

Пример 3. Каково строение соединения $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$, спектр ЯМР ^{13}C которого представлен на рис. 5.6?

Поскольку соединение имеет формальную неопределенность, равную 1, и в спектре нет сигналов в области $\delta_{\text{C}} > 100$ м. д., характерной для атомов углерода связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{N}$, то делаем вывод о циклической структуре молекулы. Спектр содержит шесть сигналов, следовательно, все углеродные атомы в молекуле химически неэквивалентны. Из мультиплетности сигналов заключаем, что соединение содержит одну метильную, одну метиновую и четыре метиленовые группы. Учитывая брутто-формулу, приходим к выводу, что в молекуле присутствует также группировка NH (соединение является вторичным амином). Наличие одной метильной группы указы-

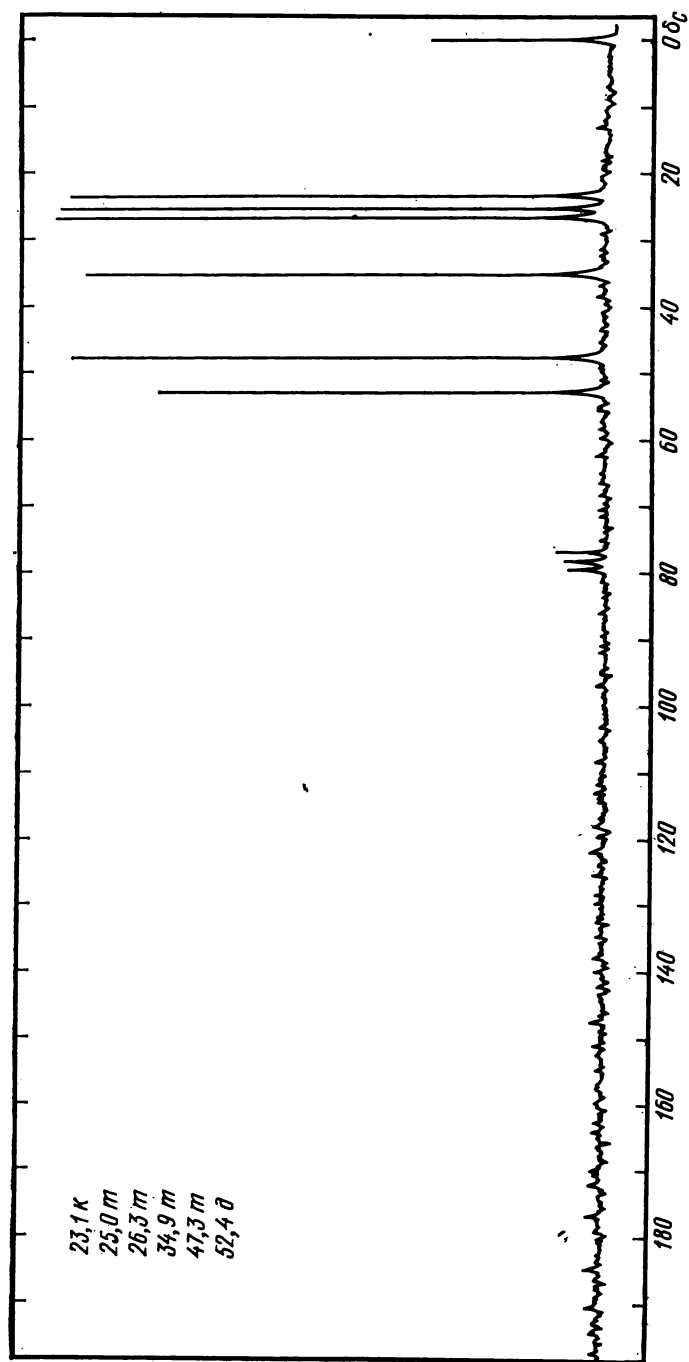
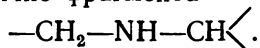


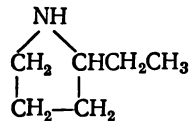
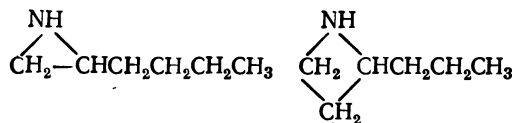
Рис. 5.6. К примеру 3

вает на то, что цикл имеет одно от-
ветвление, представляющее собой нор-
мальную цепь. При этом группировка
NH может находиться только в составе
цикла, поскольку в молекуле нет хи-
мически эквивалентных атомов угле-
рода. Следовательно, искомое соеди-
нение — гетероцикл с одной боковой
n-алкильной группой.

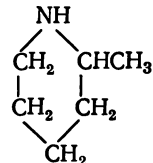
Сигналы в слабом поле (триплет при
 δ_c 47,3 м. д. и дублет при δ_c 52,4 м. д.)
следует отнести непосредственным со-
седям группировки NH, что указывает
на наличие фрагмента



Таким образом, боковая алкильная группа на-
ходится при α -углеродном атоме гетеро-
цикла. Остается выяснить размер ге-
тероцикла и боковой цепи. С этой целью
обсудим химические сдвиги остальных
атомов. Поскольку они не находятся
в непосредственном соседстве с атомом
азота, то влияние последнего на них
невелико. Поэтому химические сдвиги
их обусловлены только особенностями
углеродного скелета. Учитывая, что
различие в химических сдвигах атомов
C метиленовых или метильных групп в
основном определяется типом атома C
их непосредственных соседей (с. 140),
приходим к выводу, что одна метилено-
вая группа, имеющая слабополюсный
химический сдвиг (δ_c 34,9 м. д.), со-
седствует с CH_2 - и CH -группами, а две
другие с близкими химическими сдви-
гами (δ_c 25,0 и 26,3 м. д.) в качестве
соседей могут иметь либо только
 CH_2 - группы, либо CH - и CH_3 -группы.
Этим выводам не отвечают структуры (I)
и (II), но удовлетворяют структуры (III)
и (IV):



(III)



(IV)

Выбор в пользу структуры IV можно
сделать по химическому сдвигу атома C
метильной группы (δ_c 23,1 м. д.).
Близость его к химическим сдвигам
метиленовых групп можно объяснить
допущением, что метильная группа на-
ходится у метинового атома C, что и
имеет место в структуре (IV).

Пример 4. Определить строение кис-
лородсодержащего соединения с моле-
кулярной массой около 145 на основа-
нии спектров ЯМР¹³C, представленных
на рис. 5.7.

На основании молекулярной массы
находим, что общее число атомов C и O
в молекуле равно 10 ($145 : 14 \approx 10$).

В спектре, полученном при подав-
лении спин-спинового взаимодействия
с протонами (рис. 5.7, а), наблюдаем
помимо сигналов растворителей (дей-
терохлороформа и четыреххлористого
углерода) шесть сигналов, указываю-
щих число разновидностей атомов
углерода в молекуле. Сигнал при δ_c
173,8 м. д. на основании его малой
интенсивности и величины химического
сдвига следует отнести атому углерода
фрагмента O—C=O. Поскольку осталь-
ные сигналы располагаются в области
 $\delta_c < 100$ м. д., то можно утверж-
дать отсутствие в молекуле олефино-
вых и ароматических связей C=C.

Обратимся к спектру, полученному
без подавления спин-спинового взаи-
модействия с протонами (рис. 5.7, б).
Анализируя химические сдвиги, мульти-
плетность и относительную интенсив-
ность пяти сильнополюсных сигналов,
можно сделать следующие заключения:
1) синглет при δ_c 80,5 м. д. отвечает
одному четвертичному атому углерода,

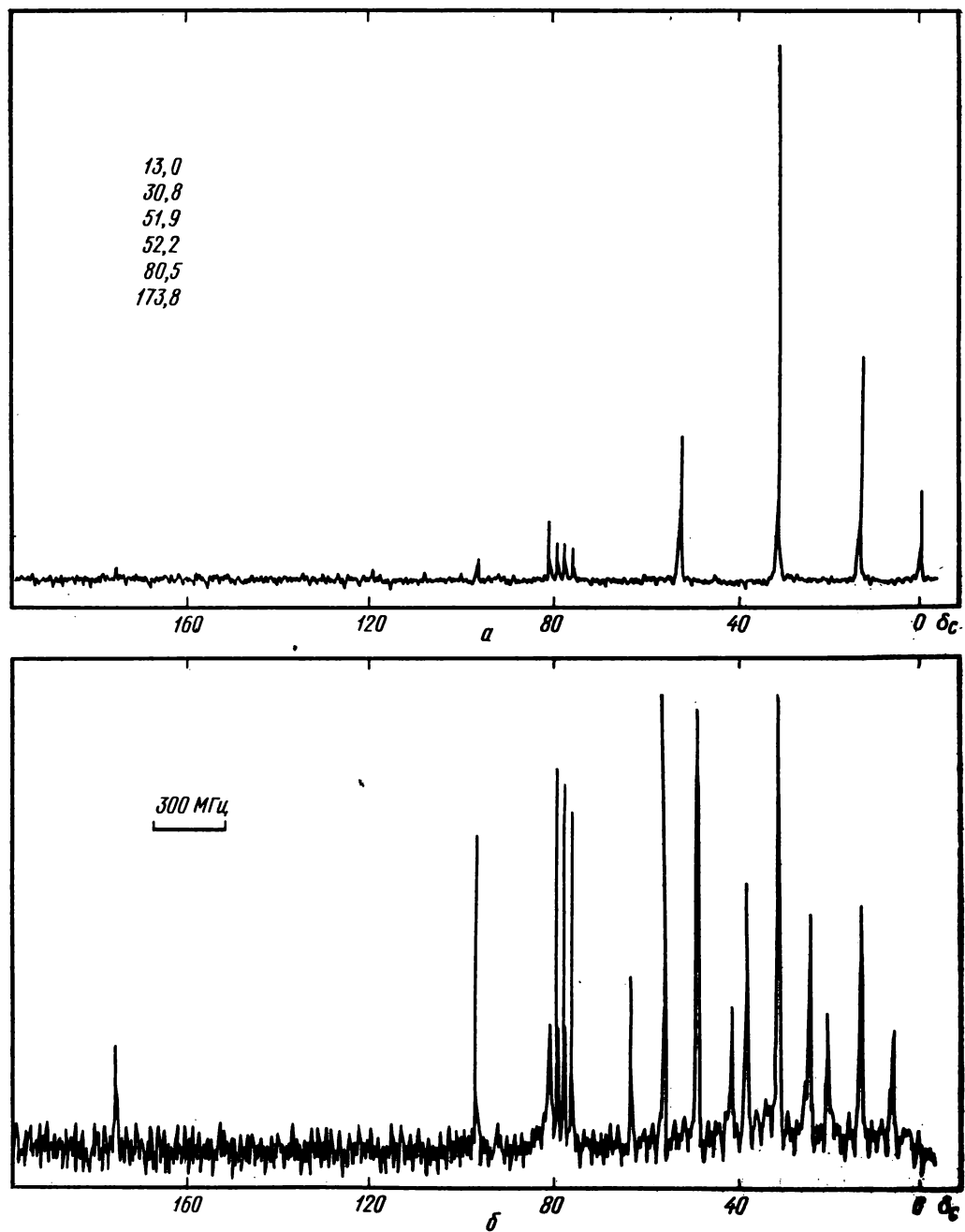
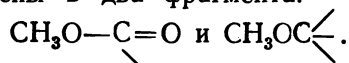


Рис. 5.7. К примеру 4:
спектры вещества в CCl_4 и CDCl_3

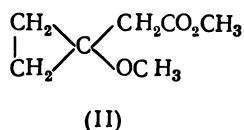
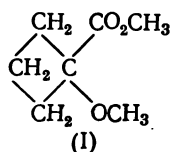
связанному с атомом кислорода; 2) кватерты при δ_c 51,9 и 52,2 м. д. соответствуют неэквивалентным метильным группам, каждая из которых связана с атомом О; 3) триплеты при δ_c 13,0 и 30,8 м. д. соответствуют метиленовым группам. При этом, поскольку интенсивность слабопольного сигнала примерно вдвое выше интенсивности сильнопольного сигнала, то можно принять, что более интенсивный сигнал отвечает двум эквивалентным CH_2 -группам.

Таким образом, в молекуле присутствует 7 атомов углерода и, следовательно (поскольку общее число атомов С и О равно 10), 3 атома кислорода. При этом очевидно, что все атомы О вовлечены в два фрагмента:



Теперь можно установить состав молекулы: $\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{COSH}_3 + 3\text{CH}_2 = \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$. Состав согласуется с молекулярной массой. Поскольку в соединении обнаружена только одна кратная связь $\text{C}=\text{O}$, а формальная неопределенность брутто-формулы равна 2, то заключаем наличие в молекуле кольца.

Только две структуры удовлетворяют сделанным выводам о строении молекулы, а именно:



Выбор между ними можно сделать на основании констант спин-спинового взаимодействия J_{CH} , выявляемых из анализа триплетных сигналов метиленовых групп. Наблюдаемые константы J_{CH} примерно одинаковы (~ 140 Гц) и соответствуют циклобутановым CH_2 -группам, что согласуется

только со структурой I. Структура II предполагает для циклопропановых метиленовых групп большие константы J_{CH} (~ 150 Гц), а для CH_2 -группы боковой цепи — обычное значение J_{CH} (~ 125 Гц). Кроме того, химический сдвиг двух эквивалентных CH_2 -групп (30,8 м. д.) никак не согласуется со структурой (II), поскольку циклопропановые атомы С характеризуются меньшими значениями химических сдвигов (см. ПХ).

Задачи

Спектры ЯМР ^{13}C получены при комнатной температуре на приборах с рабочей частотой 20 или 25,2 МГц для растворов веществ в дейтерохлороформе или диоксане. Приводятся полные спектрограммы. Сигналы углерода-13 даны в шкале δ_c относительно ТМС. В текстах задач химические сдвиги даны в м. д., а в скобках указана интенсивность сигналов в процентах относительно наибольшего сигнала в спектре. Мультиплетность сигналов, полученная из спектра ЯМР ^{13}C без подавления или с частичным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами, указана индексами: к — кватер, т — триплет, д — дублет, с — синглет, без индекса мультиплетность не установлена.

Для получения однозначного ответа при решении некоторых задач в конце раздела необходимо оценить химические сдвиги атомов углерода по аддитивным схемам с помощью таблиц приложения.

1. Какова структура углеводорода с т. кип. 60°C , имеющего спектр ЯМР ^{13}C : 19,5(100), 34,0(38)?

2. По спектрам на рис. 5.8 определите строение соединений, имеющих состав: C_6H_8 , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}$.

3. Осуществите отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C : а) 2,2-диметилбутана — 8,8(31), 28,9(100), 30,4(8), 36,5(30); б) *цис*-2-гексена — 12,7(60), 13,7(100), 22,9(90), 29,1(70), 123,8(63), 130,7(70); в) *цис*-1,4-бутендиолдиацетата — 20,7(65), 59,9(100), 128,1(78), 170,4(32).

4. Проведите отнесение сигналов и определите строение нафтохинона: 126,2(97), 131,8(20), 133,7(93), 138,5(100), 184,7(16).

5. Установите строение соединения по брутто-формуле и спектру ЯМР ^{13}C :

а) $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ — 11,1(81), 23,0(100), 43,6(50)

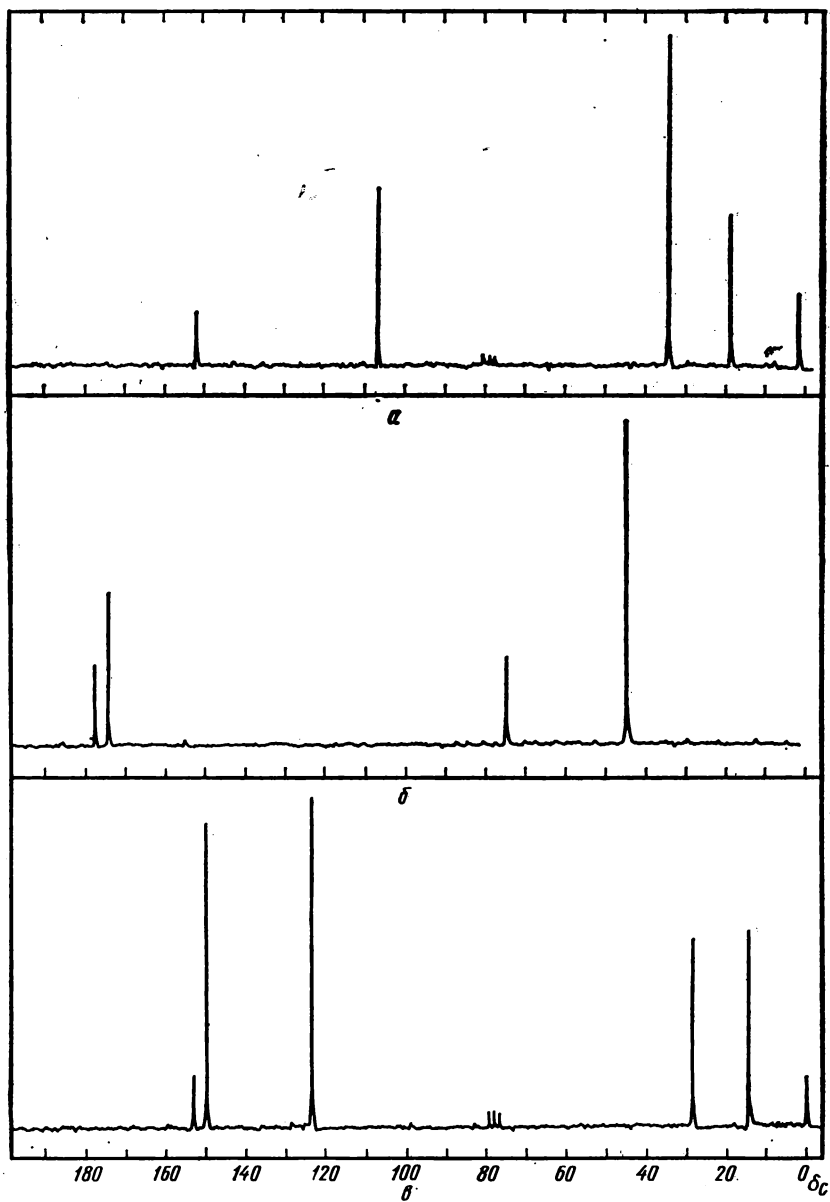


Рис. 5.8. К задаче 2:
спектр (б) для вещества в воде

64,6(52); б) $C_6H_{14}O_2$ — 15,3(100), 19,9(57), 60,6(96), 99,5(41); в) C_7H_7OCl — 55,3(55), 115,2(100), 125,4(11), 129,2(100), 158,2(12); г) $C_7H_{16}O_3$ — 7,1(76), 22,2(100), 40,9(35), 67,6(94); д) $C_8H_{19}N$ — 20,6(100), 28,4(35), 58,3(47); е) $C_8H_{13}NO$ — 11,7(47), 52,7(40), 53,4(100), 66,9(90).

6. Определите структуры кислородсодержащих соединений, используя данные о молекулярных массах и спектры ЯМР ^{13}C : а) $M = 114$, 13,7(90), 17,4(100), 44,7(98), 210,6(13); б) $M = 142$, 22,6(100), 24,4(50), 52,3(50), 210,0(6).

7. Установите структуру азотсодержащего соединения с молекулярной массой

185 по спектру: 14,1(88), 20,8(95), 29,5(84), 54,1(100).

8. Какое строение имеют кислородсодержащие соединения с молекулярными массами 100 и 136, спектр ЯМР ^{13}C которых приведен на рис. 5.9?

9. Определите строение неполярного соединения $C_8H_{12}O_2$, содержащего в спектре ЯМР ^{13}C сигналы: 18,8(100), 70,4(23), 215(10).

10. Соотнесите спектр ЯМР ^{13}C со структурой: а) 3-метилциклопентанона — 20,3(100)к, 31,3(80)т, 31,7(75)д, 38,4(83)т, 46,7(95)т, 219,0(18)с; б) 2-этил-1-гексанола — 11,1(55)к, 14,1(67)к, 23,2(75)т, 23,5(69)т, 29,3(75)т, 30,3(71)т, 42,1(62)д.

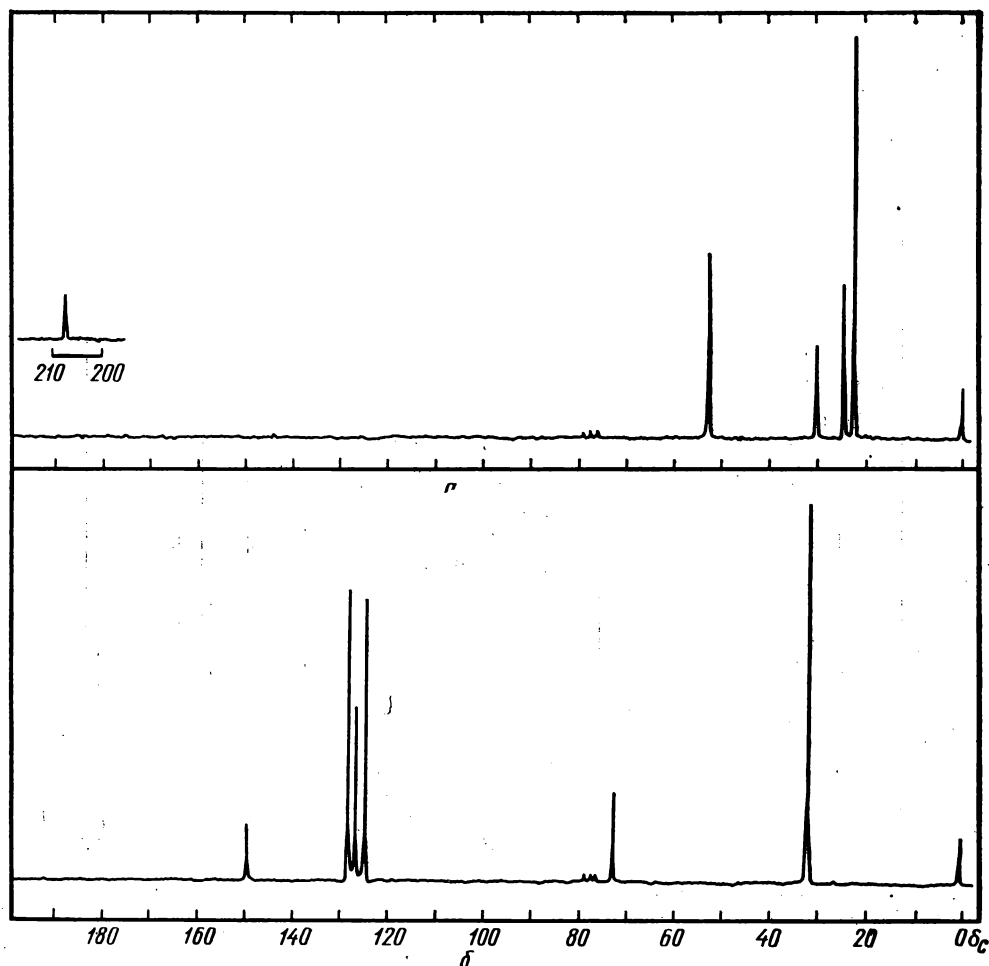


Рис. 5.9. К задаче 8

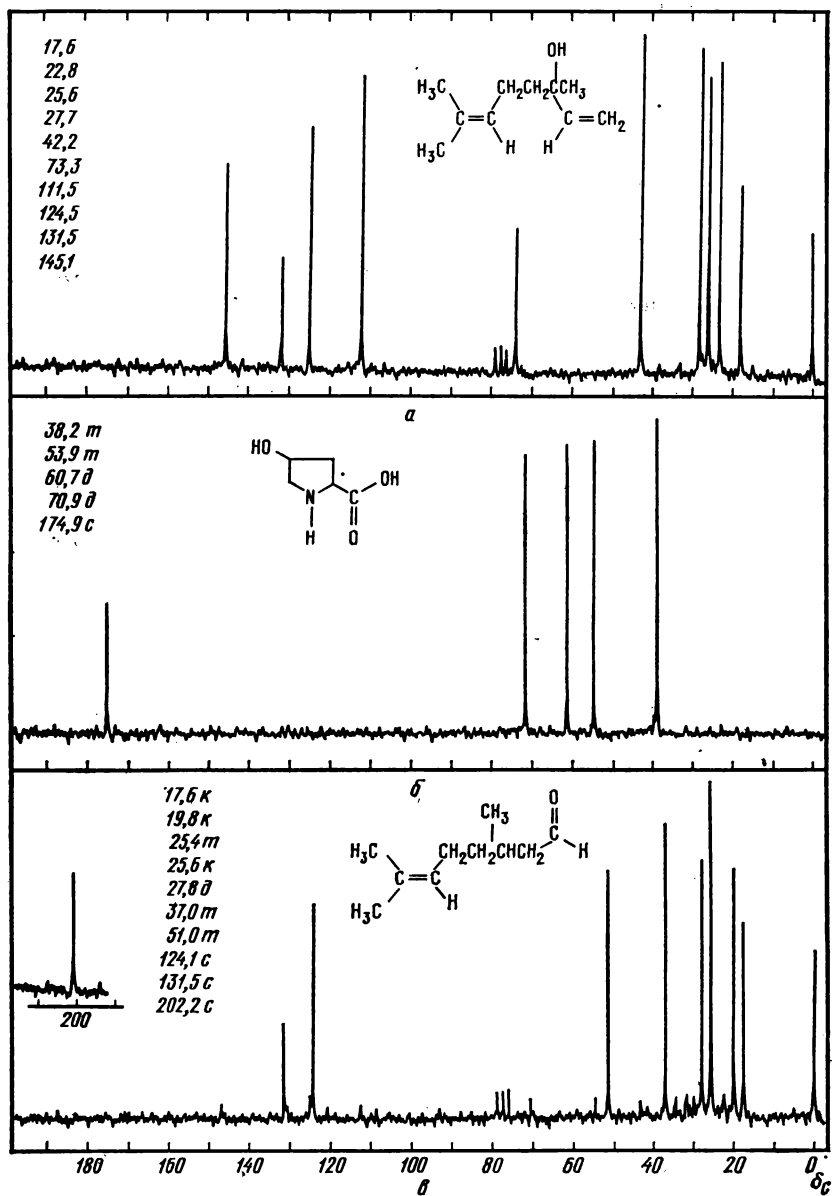


Рис. 5.10. К задаче 11:
спектр (б) для вещества в воде

65,1(100)т; в) 2,2,4-триметил-1,3-пентандиола — 16,7(42)к, 19,7(53)к, 23,3(100)к, 29,2(49)д, 39,1(32)с, 73,1(46)т, 83,0(50)д.

11. Соотнесите спектры на рис. 5.10 со строением: а) линалоола; б) оксипролина; в) питронеллала.

12. Установите строение соединения по брутто-формуле и спектру ЯМР ^{13}C :

а) $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_4$ — 16,0(62)т, 24,2(100)д, 35,7(29)с
 б) $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}$ — 12,9(93)к, 24,2(82)т, 118,1(42)д, 125,9(100)д, 127,4(35)с, 141,5(12)с
 в) $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$ — 22,5(50)к, 31,3(45)д, 35,7(100)т, 46,8(90)т; г) $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$ — 10,4(91)к, 26,5(100)т, 54,3(96)д, 65,8(93)т.

13. По приведенным на рис. 5.11 спектрам установите структуру: а) азотистого

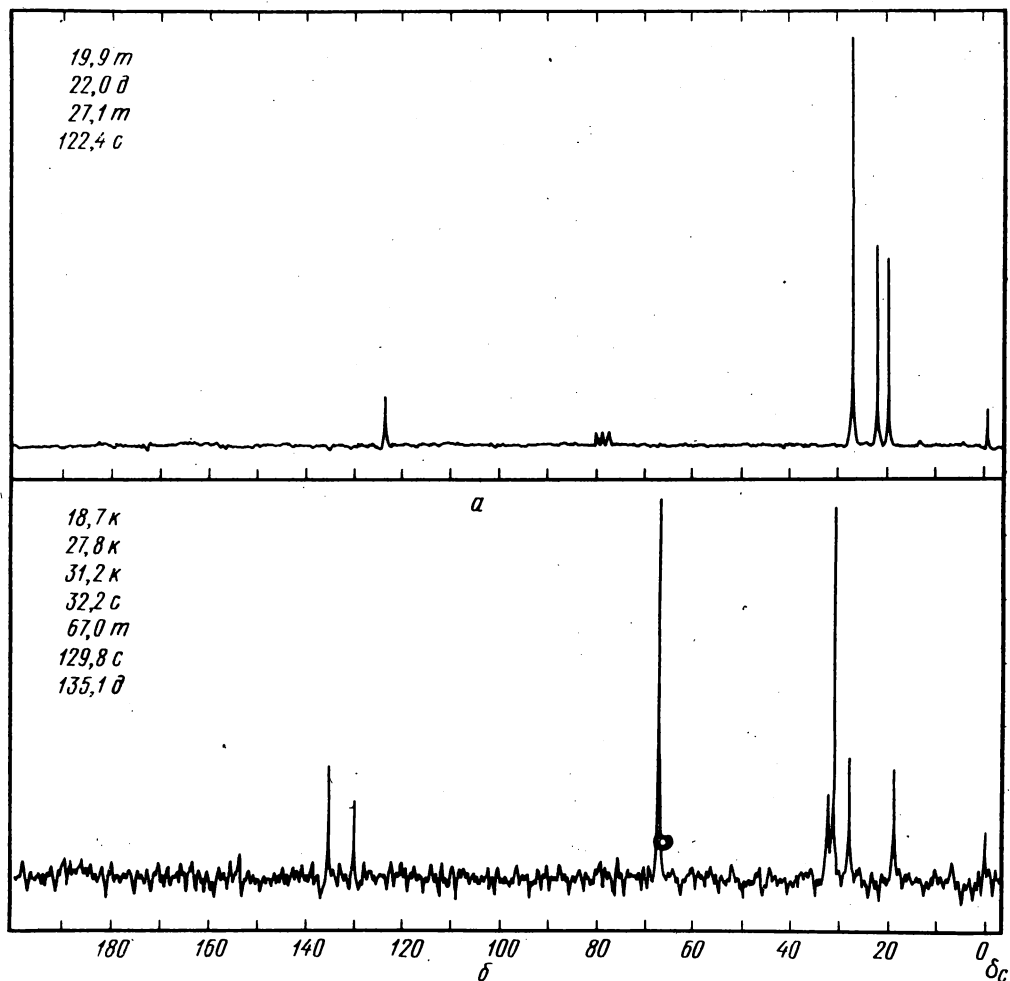


Рис. 5.11. К задаче 13:
 спектр (б) для вещества в диоксане

соединения с молекулярной массой около 80; б) углеводорода с т. кип. 90°C , растворенного в диоксане.

14. Основываясь на спектре ЯМР:

14,4(55)к, 22,0(56)т, 25,3(88)т, 32,8(100)т, 38,8(53)т, 40,2(50)д, — предложите структуру углеводорода с молекулярной массой 112.

15. По спектру ЯМР: 22,6(100)к, 24,8(45)д,

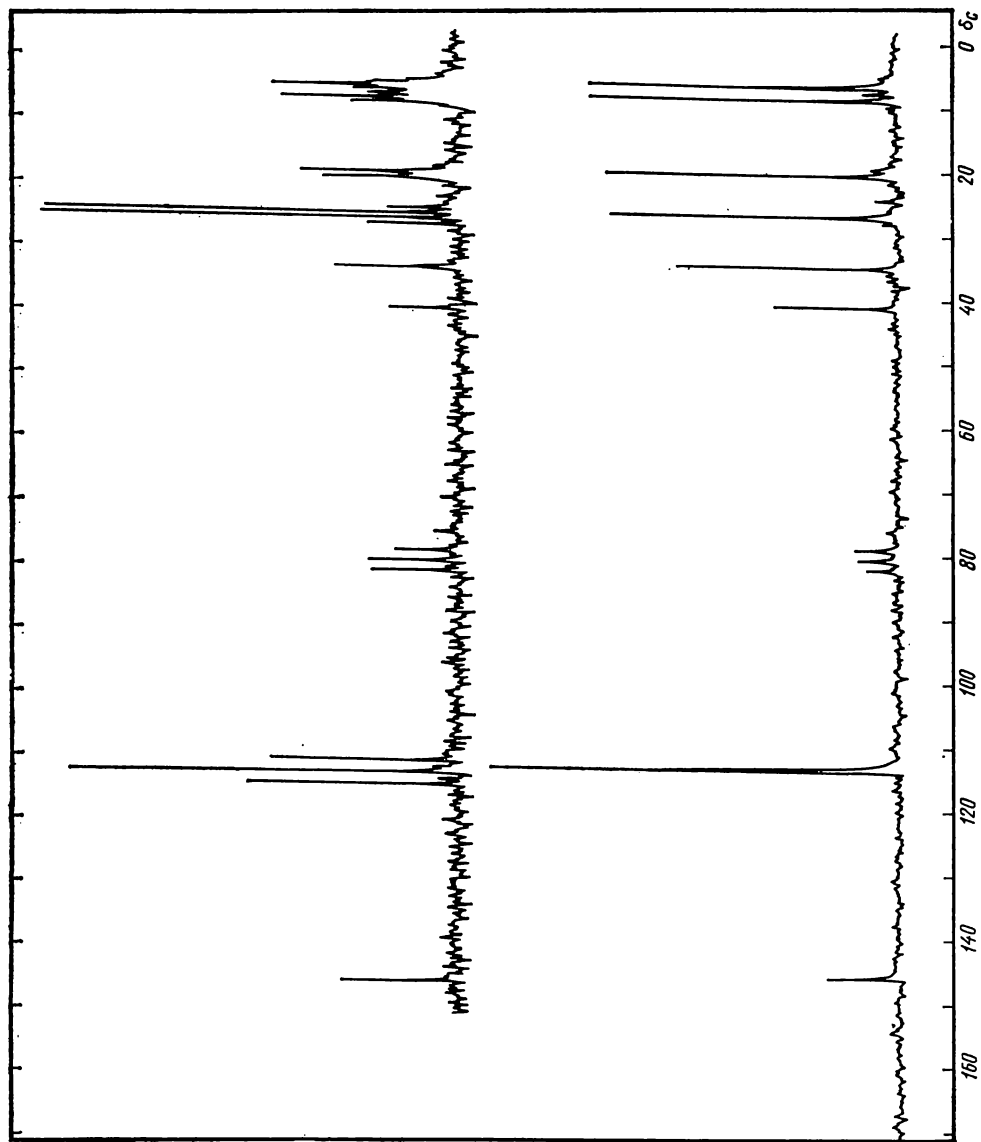


Рис. 5.12. К задаче 17

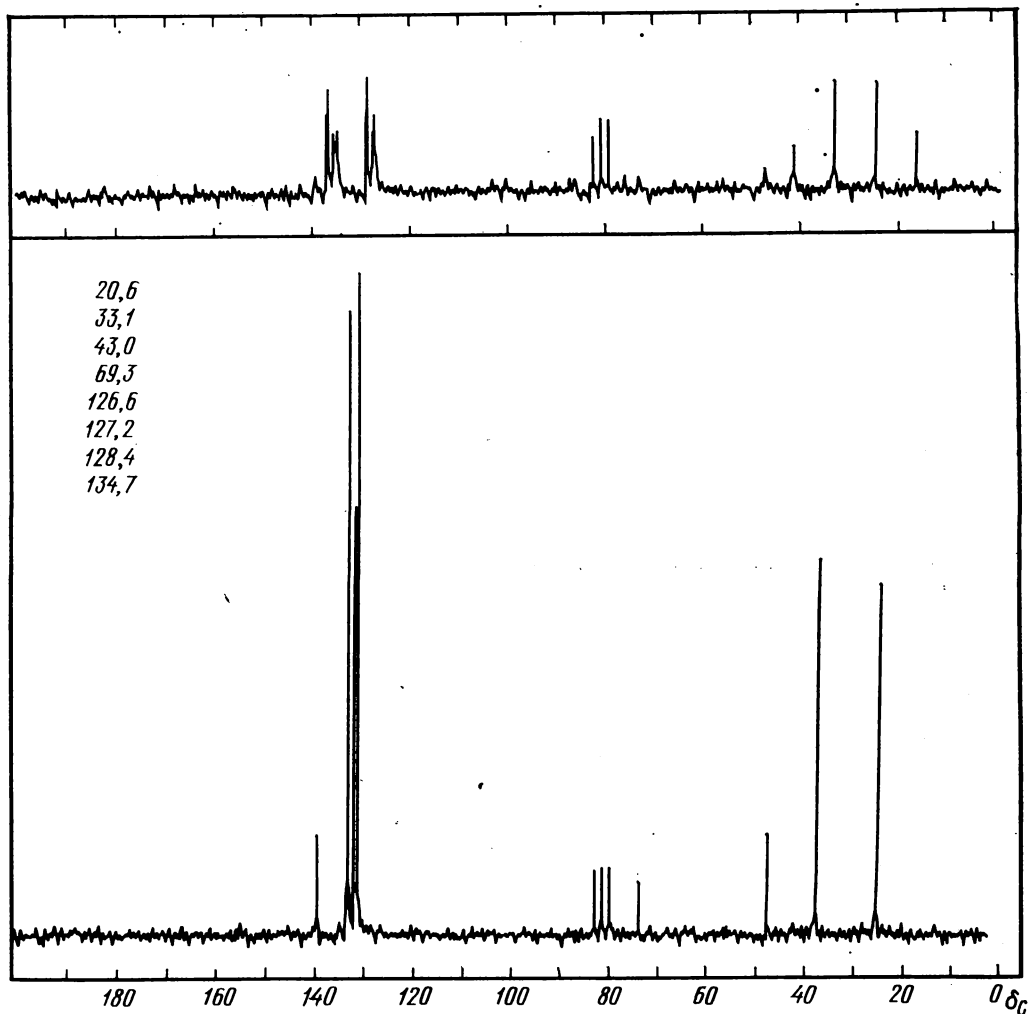


Рис. 5.13. К задаче 18а

41,7(58)к, 60,7(58)т — определите строение кислородсодержащего соединения с т. кип. 130°C .

16. Какова структура спирта, имеющего следующий спектр ЯМР ^{13}C : 14,1(65)к, 22,7(81)т, 23,4(100)к, 25,9(98)т, 29,5(80)т, 32,0(75)т, 39,4(86)т, 67,8(86)д?

17. Проведите отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C на рис. 5.12 для 3,3-дибром-2-метил-2-циклопропил-1-метиленциклопропана, снятых с полным и частичным подавлением взаимодействия с протонами.

18. Сопоставьте спектры ЯМР ^{13}C , полученные с подавлением и без подавления взаимодействия с протонами, и проведите отнесение сигналов: а) 3,3,4,4-тетрахлор-1-фенилспиропентана (рис. 5.13); б) диметил экзо, экзо-1,3-дибутилбициклобутан-2,4-дикарбоксилата (рис. 5.14).

19. Установите строение соединений по брутто-формулам и спектрам ЯМР ^{13}C , полученным при полном и частичном подавлении спин-спинового взаимодействия: а) $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$ (рис. 5.15); б) $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_4$ (рис. 5.16).

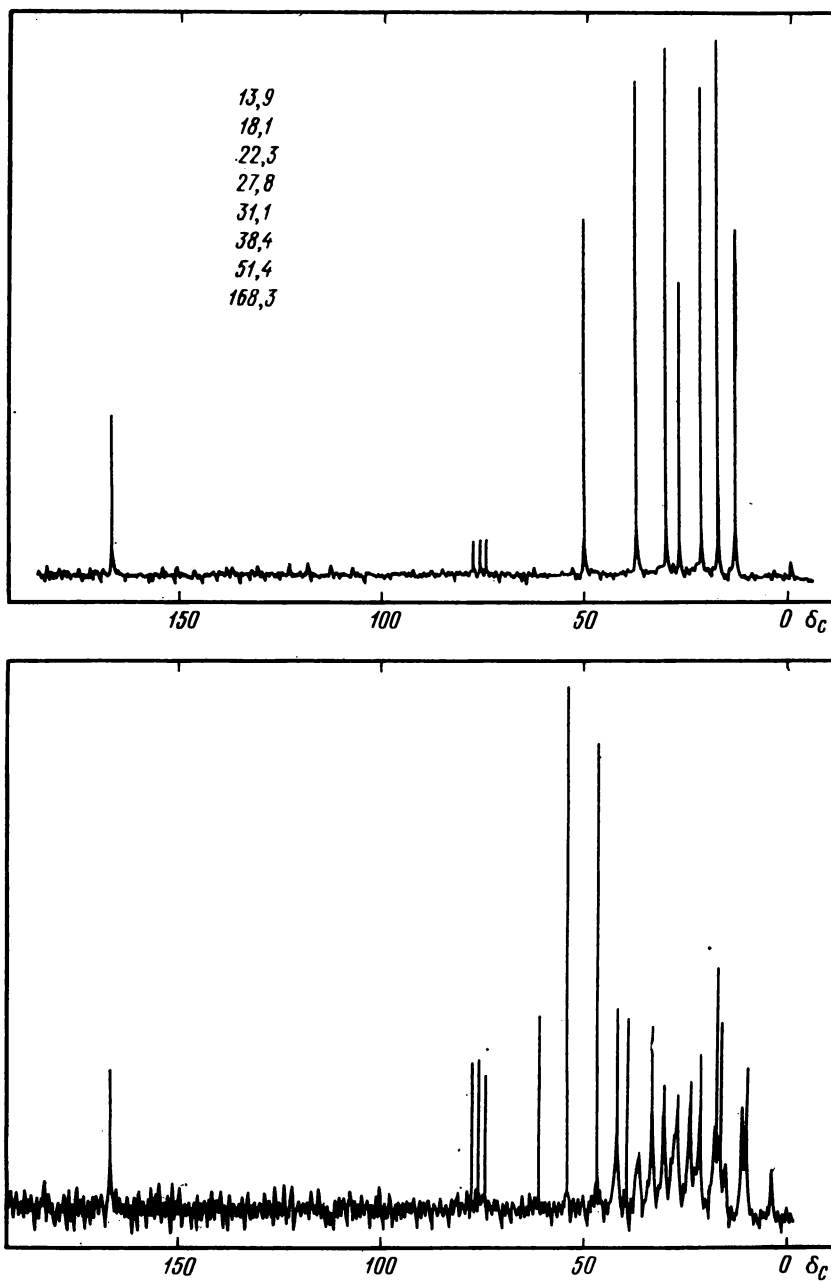


Рис. 5.14. К задаче 186

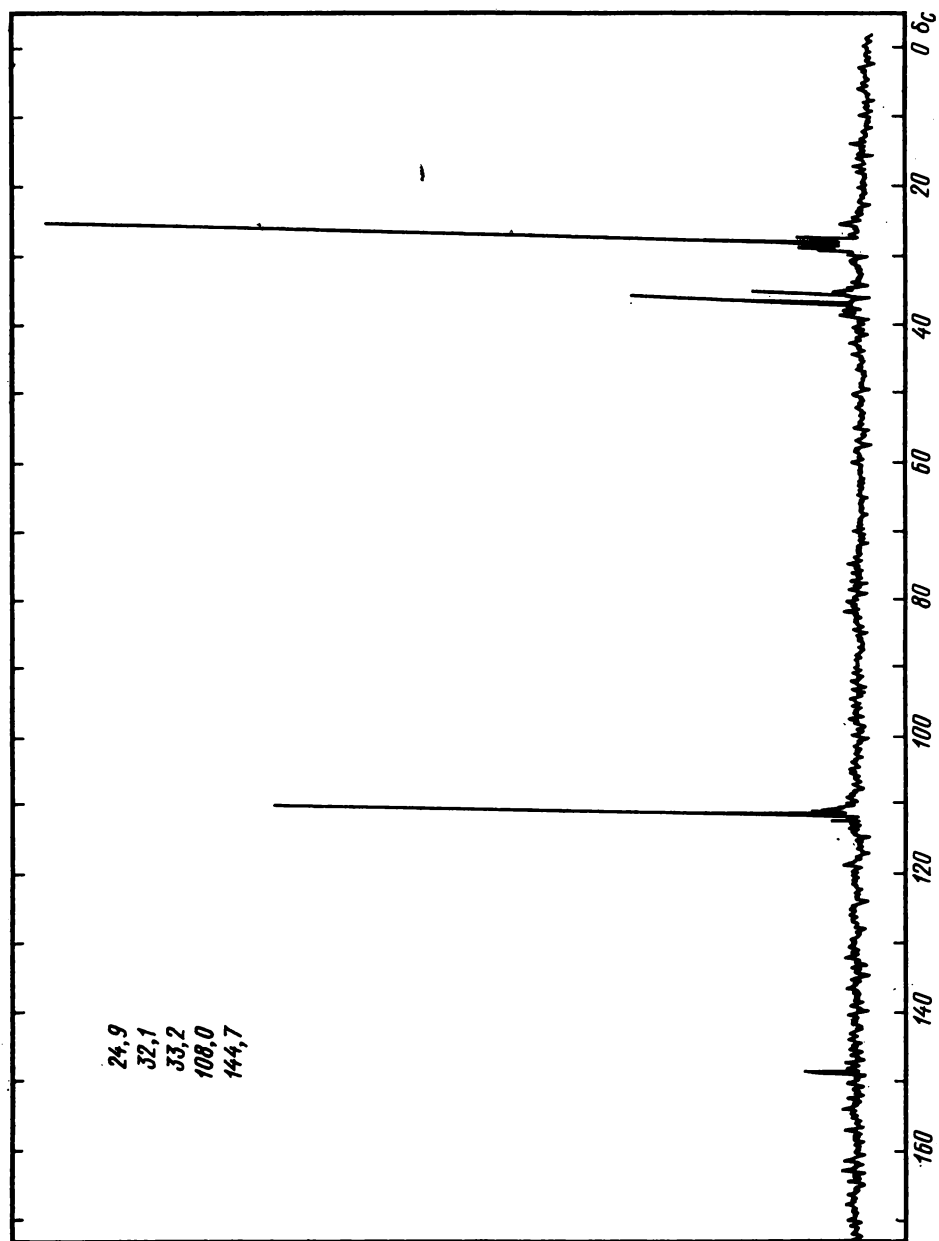


Рис. 5.15. К задаче 19а

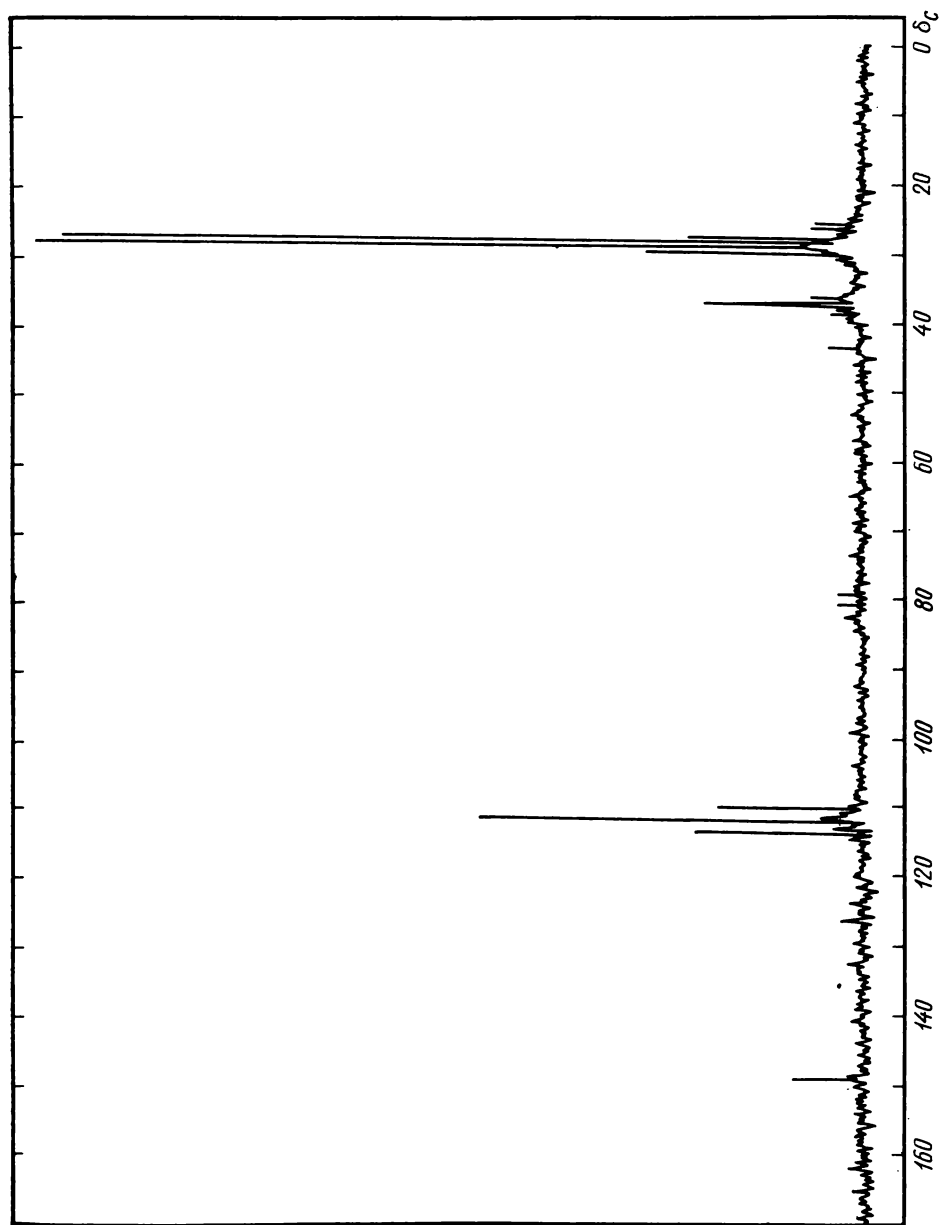


Рис. 5.15. Продолжение

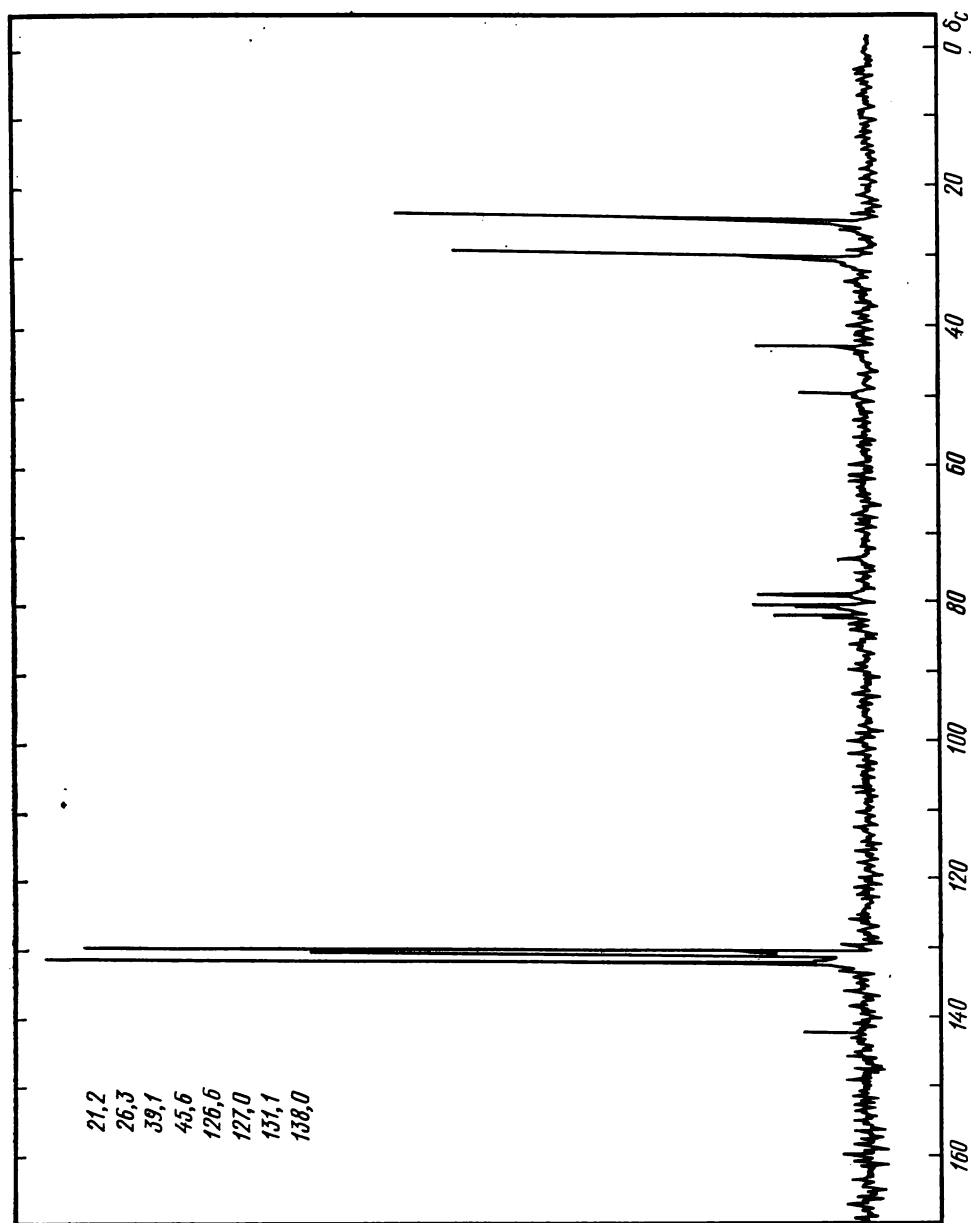


Рис. 5.16. К задаче 196

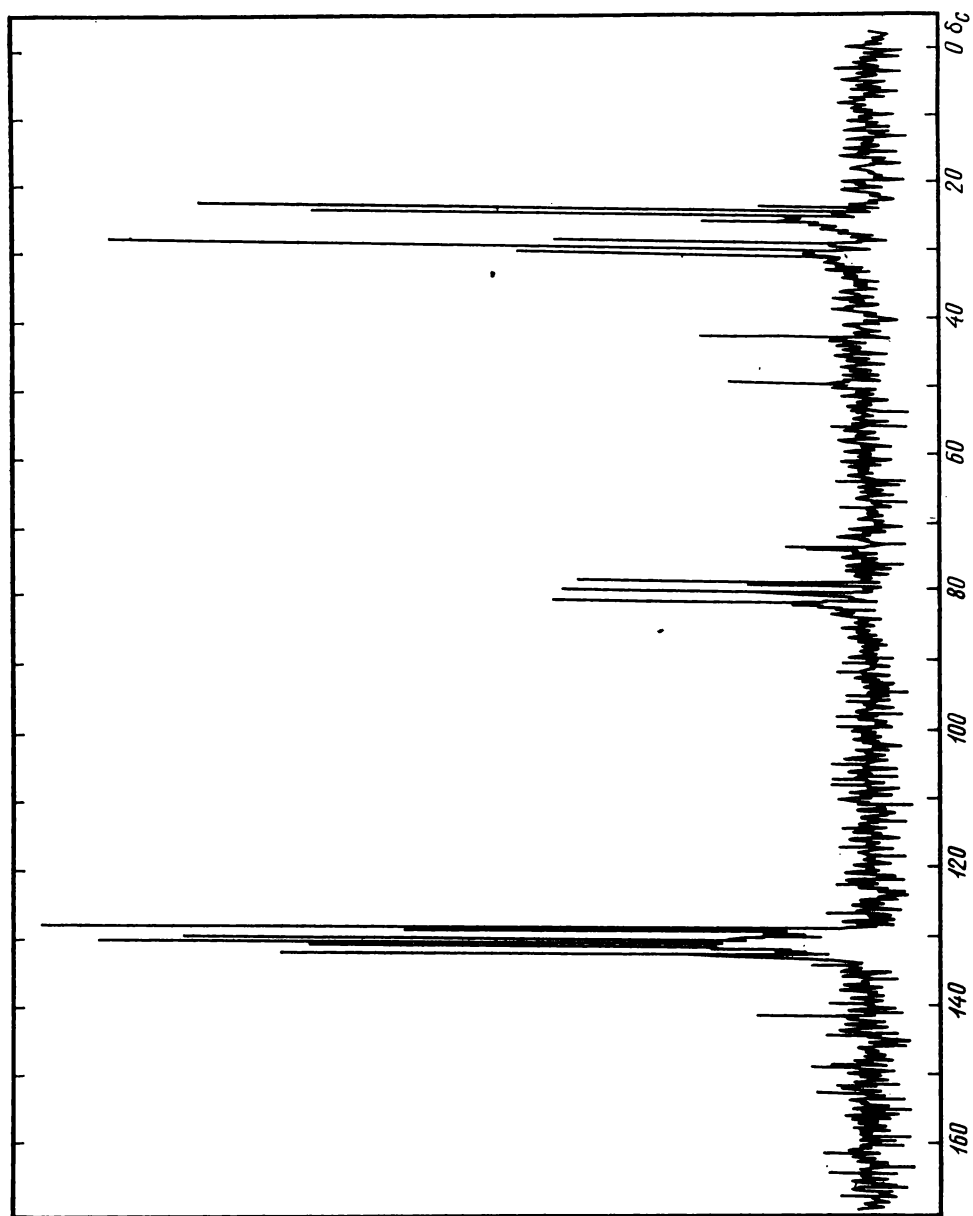


Рис. 5.16. Продолжение

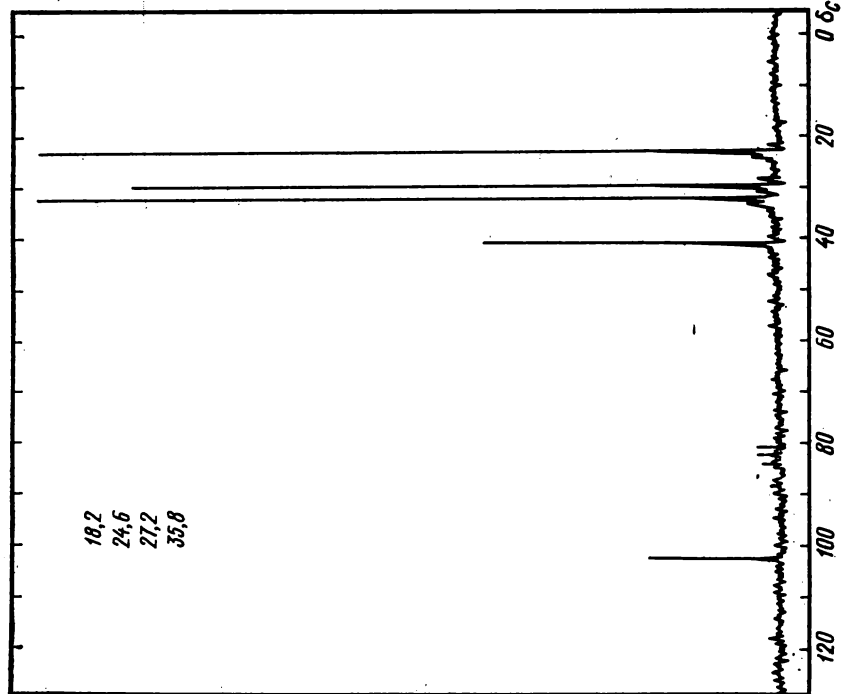


Рис. 5.17. К задаче 20:
спектр вещества в CCl_4 и CDCl_3

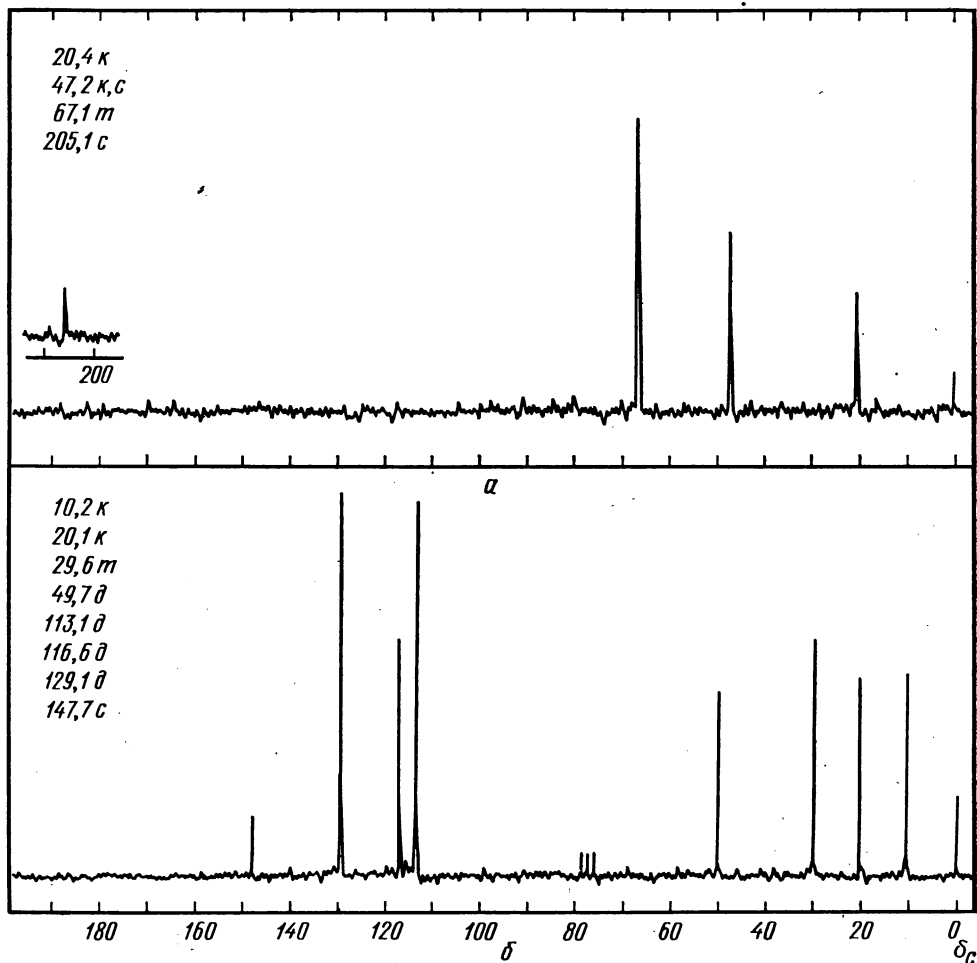


Рис. 5.18. К задаче 23:
спектр (а) для вещества в диоксане

20. Определите строение вещества состава $C_8H_8Br_4$ по спектрам ЯМР ^{13}C , полученным при подавлении и без подавления спин-спинового взаимодействия с протонами (рис. 5.17).

21. Предложите структуру соединения $C_8H_8Cl_4$, имеющего следующий спектр ЯМР ^{13}C : 15,5(100)т, (J_{CH} 126 Гц), 22,3(79)д (J_{CH} 163 Гц), 26,8(70)д (J_{CH} 162 Гц), 65,3(13)с.

22. Какую структурную формулу имеет соединение $C_{10}H_{15}N$, спектр ЯМР ^{13}C которого содержит сигналы: 12,5(88), 44,2(100),

112,0(90), 115,5(43), 129,1(90), 147,8(12)?

23. По спектрам ЯМР ^{13}C (рис. 5.18) определите структуру веществ следующего состава: а) $C_7H_{15}NO$; б) $C_{10}H_{15}N$.

24. Какое строение имеют кислородсодержащие соединения с молекулярными массами около 100 и 150 (рис. 5.19)?

25. Спектр ЯМР ^{13}C , полученный при подавлении спин-спинового взаимодействия, содержит сигналы: 14,0(23), 89,4(32), 94,3(33), 126,8(87), 128,6(100), 135,2(6), 206,3(10). Спектр, полученный без подавления взаимодействия, приведен на рис. 5.20. Определите структуру углеводорода.

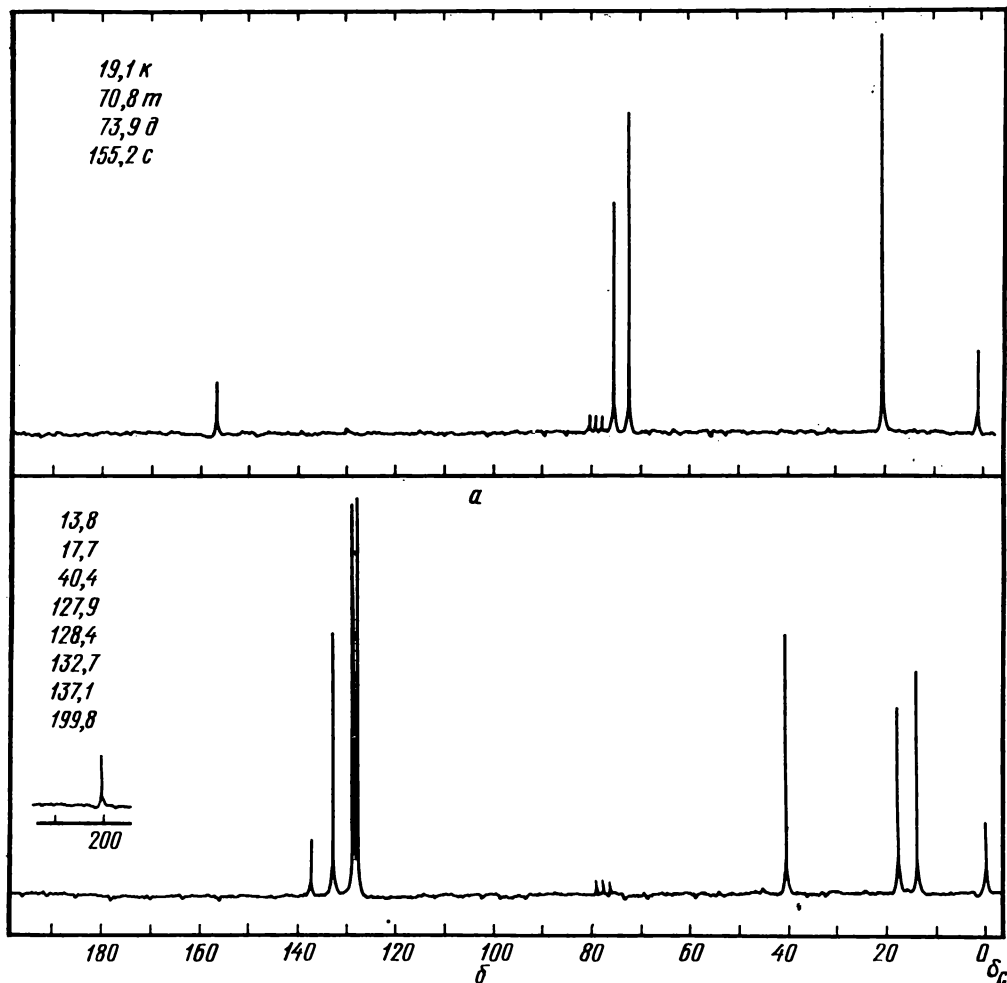


Рис. 5.19. К задаче 24

26. Используя аддитивную схему оценки химического сдвига, brutto-формулу и спектр ЯМР ^{13}C , определите строение соединений:

а) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2$, 32,2(45), 40,8(47), 45,4(88), 57,8(100); б) $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, 8,9(16), 16,1(31), 35,5(100), 51,7(42), 173,2(8); в) $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}$, 25,2(48), 25,8(98), 37,5(100), 53,0(38); г) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$, 29,5(100), 34,4(18), 116,6(34), 120,5(30), 126,9(50), 136,1(11), 154(12); д) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, 21,9(29), 23,9(92), 25,5(55), 31,7(100), 72,5(36), 170,1(9); е) $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$, 15,6(30), 29,7(100), 34,4(16), 119,9(32), 122,9(14), 124,9(32), 128,4(36), 135,6(9), 52,6(12); ж) $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$, 122,7(88), 128,8(100)

130,7(58), 152,5(13); з) $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$, 30,1(100), 118,9(78), 122,0(68), 127,6(65), 131,5(8), 139,1(5), 145,7(20); и) $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$, 13,7(41), 19,3(54), 30,9(53), 64,7(51), 128,2(74), 129,5(100), 130,7(16), 132,6(42), 166,4(14).

27. Спектр ЯМР ^{13}C производного пирокатехина $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ приведен на рис. 5.21. Определите его структуру.

28. По brutto-формулам, спектрам ЯМР ^{13}C (рис. 5.22) и с помощью аддитивных схем расчета химических сдвигов установите строение соединений: а) $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$; б) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}_2$; в) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_4$.

29. Предложите структурную формулу

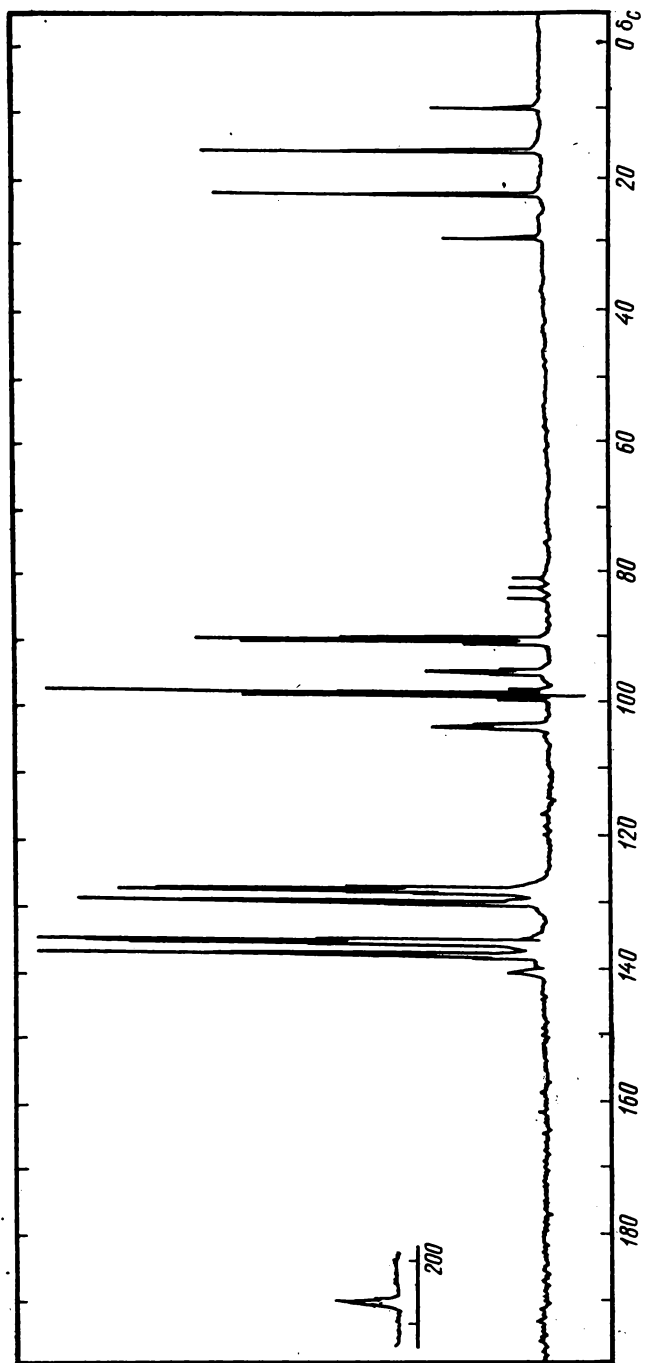


Рис. 5.20. К задаче 25

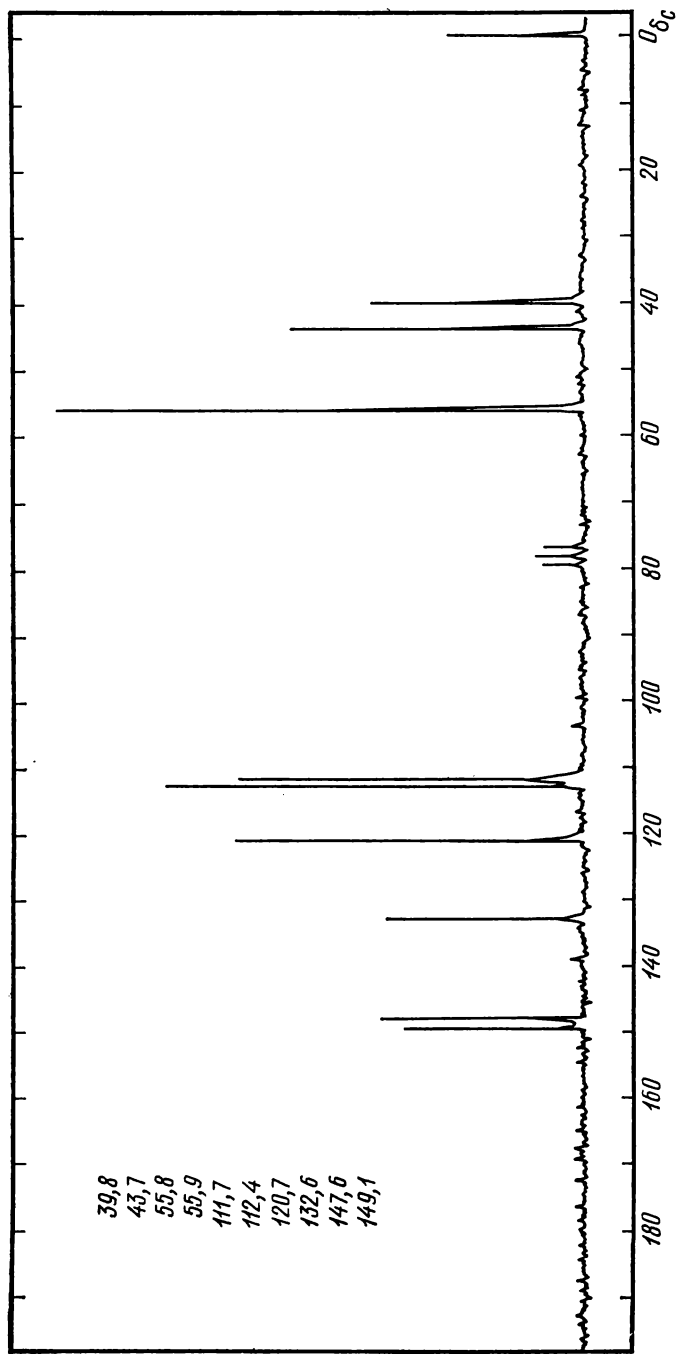


Рис. 5.21. К задаче 27

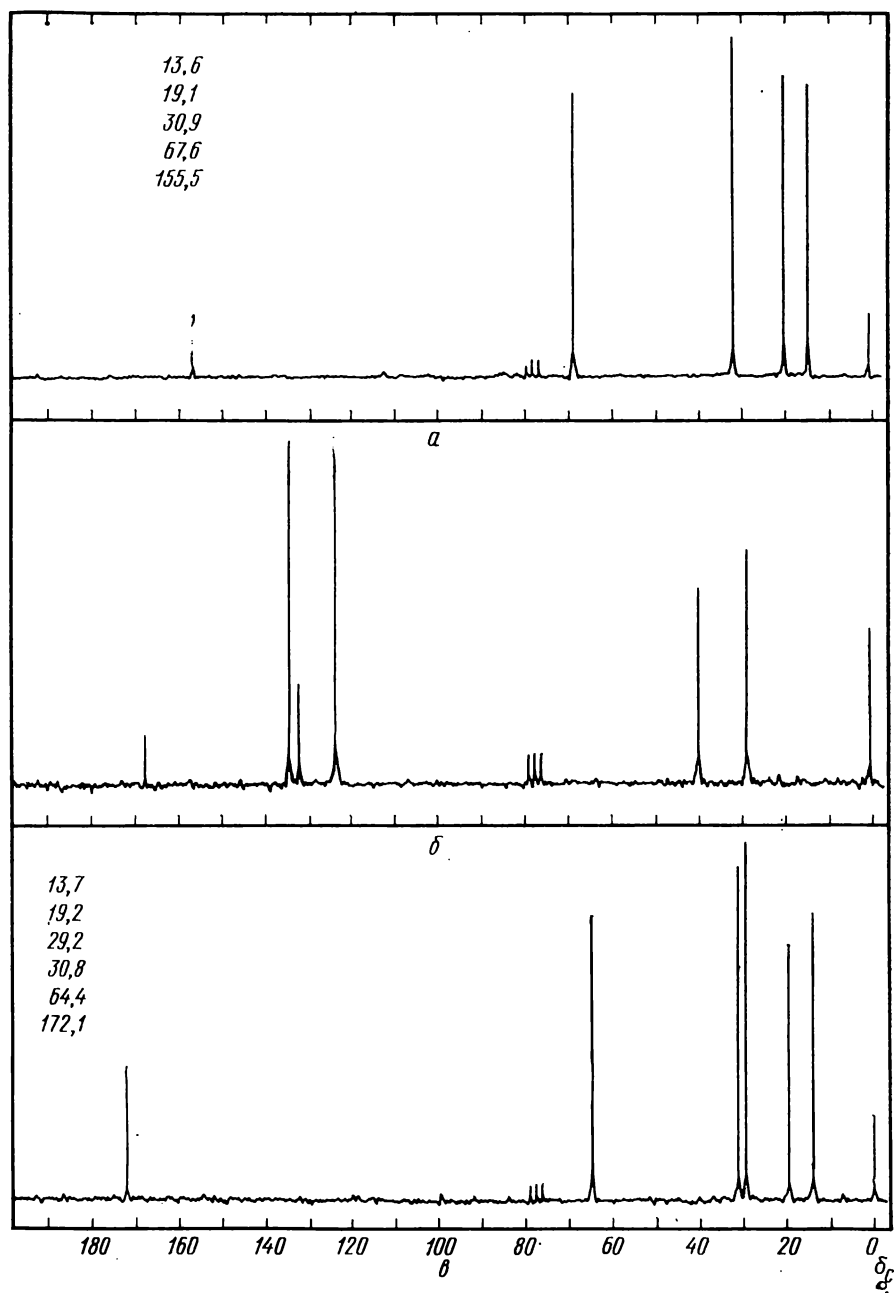


Рис. 5.22. К задаче 28

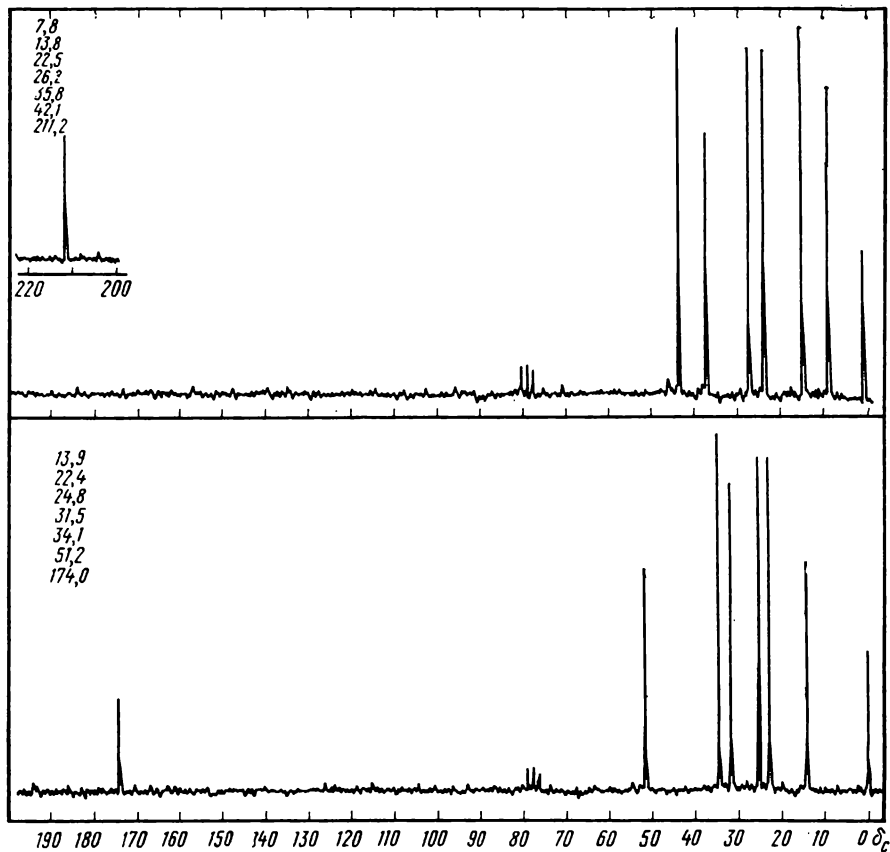


Рис. 5.23. К задаче 33

соединения C_4H_6O . В спектре ЯМР ^{13}C видны сигналы: 3,2(60), 50,5(100), 78,9(65), 80,0(60).

30. Используя аддитивные схемы расчета химических сдвигов, т. кип. и спектры ЯМР ^{13}C , установите строение углеводородов: а) $\sim 40^\circ C$, 34,1(100), 38,7(25), 109,0(31), 149,5(22); б) $\sim 65^\circ C$, 11,4(100), 18,8(49), 29,3(100), 36,4(38); в) $\sim 70^\circ C$, 13,5(90), 18,1(100), 21,9(98), 30,7(80), 68,1(90), 84,5(23).

31. Определите структуру соединения по молекулярной массе и спектру ЯМР ^{13}C : а) $M = 110$, 12,5(100)т, 22,7(56)д, 184,5(5)с; б) $M = 116$, 13,8(77), 22,4(91), 24,5(85), 31,4(100), 34,2(96), 180,6(40).

32. Установите структуру нитрила (молекулярная масса около 110) по спектру ЯМР ^{13}C : 16,4(80), 24,3(100), 119,3(15).

33. На основании молекулярных масс

и спектров ЯМР C^{13} , применяя аддитивные схемы расчета химических сдвигов, установите строение кислородсодержащих соединений: а) $M = 110$ (рис. 5.23, а); б) $M = 130$ (рис. 5.23, б); в) $M = 186$, 14,0(70), 22,7(83), 26,0(77), 29,9(78), 31,9(81), 71,0(100); г) $M \approx 220$, 32,1(42)д, 35,1(100)т, 50,9(32)к, 51,7(30)к, 79,9(15)с, 126,1(76)д, 127,5(44)д, 128,3(74)д, 142,5(10)с, 175,6(10)с.

34. Установите структуры углеводородов по спектрам ЯМР ^{13}C : а) 22,8(100), 31,0(42), 134,5(37); б) 14,2(85), 23,2(100), 29,6(60), 32,5(95).

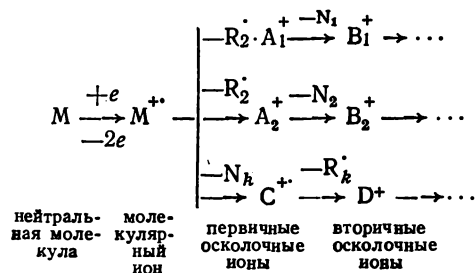
35. По спектрам ЯМР ^{13}C определите строение: а) хлорида, 13,9(94), 22,1(85), 29,2(100), 32,5(90), 44,9(86); б) бромиды, 21,8(100)к, 26,8(32)д, 31,7(47)т, 41,7(48)т; в) эпоксида, 18,1(87)к, 47,3(100)т, 47,6(95)д.

Глава шестая

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Масс-спектрометрия в отличие от других рассматриваемых в этой книге физических методов анализа относится к деструктивным методам (исследуемый образец разлагается). При этом достигается намного большая чувствительность и скорость анализа. Для получения хорошего масс-спектра на современных приборах требуется до 10^{-2} — 10^{-5} г вещества, а хромато-масс-спектрометры позволяют обнаружить в сложных смесях и исследовать органические соединения при их содержании менее 10^{-9} — 10^{-10} г и времени развертки спектра в несколько секунд.

Принцип образования масс-спектра заключается в регистрации ионов, возникающих при ионизации нейтральных молекул различными способами. Наиболее распространенным в настоящее время методом ионизации является электронный удар, когда вещество в газовой фазе при давлении 10^{-3} ÷ 10^{-6} Па (10^{-5} ÷ 10^{-8} мм рт. ст.) взаимодействует с потоком электронов, энергия которых превышает его потенциал ионизации и обычно составляет 70 эВ. В таких условиях первоначально образуются возбужденные катион-радикалы, так называемые *молекулярные ионы* $M^{+\cdot}$, которые далее распадаются с потерей различных нейтральных частиц, давая осколочные ионы:



R_k^{\cdot} — радикалы; N_k — четноэлектронные частицы.

Масс-спектр вещества — это совокупность сигналов всех образовавшихся ионов, разделенных в зависимости от отношения их массы к заряду (m/Z); эти сигналы обычно детектируются с помощью фотоэлектронных умножителей и записываются быстродействующими осциллографами на специальной фотобумаге (рис. 6.1). Так как интенсивности сигналов различных ионов в спектре могут различаться на несколько порядков, то одновременно записывают две спектрограммы и более с различным усилением, так чтобы отношение интенсивностей одного и того же пика на разных шкалах было известно (обычно его выбирают кратным 10).

На первой стадии обработки полученной спектрограммы размечают шкалу массовых чисел ионов, измеряют интенсивности всех пиков и представляют спектр в нормализованном виде, принимая за 100% либо интенсивность максимального пика, либо сумму интенсивностей всех пиков, начиная с некоторого массового числа m (так называемой суммарный ионный ток Σ_m). Первый способ представления спектра удобен при структурном анализе и идентификации, тогда как второй способ более строгий и используется при исследовании количественных закономерностей фрагментации органических соединений. В обоих случаях интенсивности пиков достаточно характеризовать не более чем двумя значащими цифрами, так как воспроизводимость масс-спектров даже на одном и том же приборе не обеспечивает большей точности. На современной аппаратуре, включающей специальные «масс-мар-

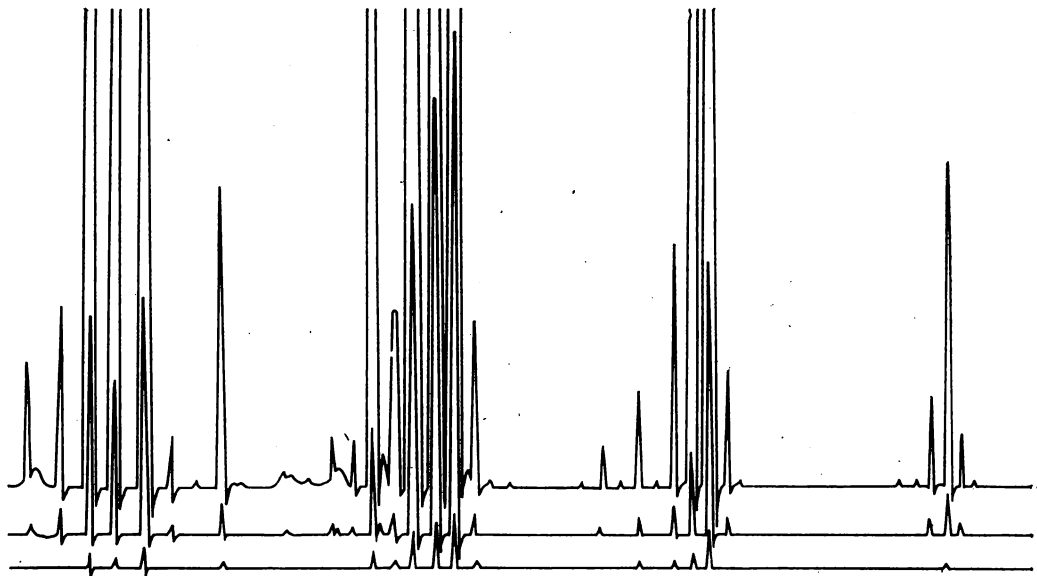


Рис. 6.1. Масс-спектр, записанный с помощью трехлучевого осциллографа

керы» и ЭВМ, все эти операции производятся автоматически, и спектры немедленно представляются в графическом (рис. 6.2) или цифровом виде. Масс-спектр, изображенный на рис. 6.1 и 6.2, в цифровой форме имеет следующий вид:

$m/Z(I_m)$: 72(6), 71(2), 58(2), 57(54), 56(17), 55(5), 53(2), 44(3), 43(100), 42(86), 41(67), 40(4), 39(21), 29(46). I_m — относительная интенсивность пика с массовым числом m . Приводя спектр, обычно опускают малоинтенсивные пики (кроме пика молекулярного иона!) и пики легких осколочных ионов. В данном случае не указаны сигналы с интенсивностью менее 2% от максимального и с массовым числом менее 29.

Следует быть особо внимательным при разметке шкалы массовых чисел, так как ошибка в определении массовых чисел главных пиков даже на единицу может сделать интерпретацию спектра невозможной.

Для решения большинства задач (особенно при идентификации по масс-спектрам) достаточно сокращенная форма представления спектров с указанием нескольких самых интенсивных пиков (обычно 5, 8 или 10), расположенных по убыванию интенсивностей. Если в число этих пиков не попадает пик молекулярного иона, то

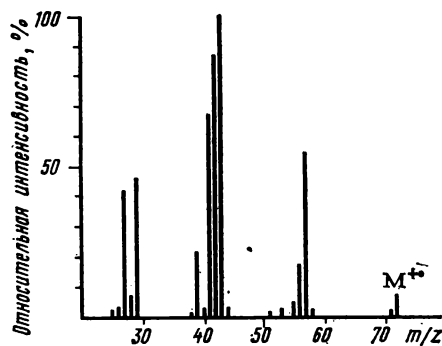


Рис. 6.2. Графическая форма представления масс-спектра, изображенного на рис. 6.1.

его интенсивность указывается дополнительно. Именно в таком виде приведены спектры десятков тысяч соединений во многих современных атласах и каталогах масс-спектров. Изображенный на рис. 6.2 спектр в подобном «восьмипиковом» представлении записывается следующим образом:

43(100), 42(86), 41(67), 57(54), 29(46), 39(21), 56(17), 72(6).

По конструкции масс-спектрометры относятся к двум принципиально различным типам: низкого и высокого разрешения. В данной книге рассматриваются возможности структурного анализа по масс-спектрам низкого разрешения. Приборы высокого разрешения измеряют массы ионов с точностью до 5—6 значащих цифр, что позволяет непосредственно определять их брутто-формулы. Так, например, на таких спектрометрах можно отдельно детектировать ионы состава $[C_2H_5]^+$, $[CHO]^+$ и $[N_2H]^+$, имеющие точные массы 29,0391, 29,0027 и 29,0140 а. е. м., тогда как на спектрометрах низкого разрешения все они проявляются одним пиком с массовым числом 29.

Выбор оптимальных условий записи масс-спектров

На качестве масс-спектра сказываются некоторые рабочие характеристики прибора, которые необходимо постоянно контролировать и менять в зависимости от природы образца и условий съемки. К ним относятся: 1) разрешение прибора, 2) уровень фоновых сигналов, 3) усиление и скорость развертки спектра, 4) стабильность вещества в системе напуска.

Разрешение прибора R_m характеризует возможности спектрометра отдельно детектировать максимально тяжелые ионы и оценивается отношением $m/\Delta m$, где m — наибольшая масса иона, при которой его пик перекры-

вается с соседними пиками ($\Delta m = 1$) равной интенсивности на заданную долю их высоты (обычно 10—50%). У спектрометров низкого разрешения величина R_m составляет от нескольких сотен до 1—3 тыс., а на приборах высокого разрешения она должна быть не менее 8—10 тыс., достигая у лучших современных моделей 100—150 тыс. В большинстве приборов разрешение можно менять в достаточно широких пределах, однако его увеличение связано с потерей чувствительности. Поэтому его обычно выбирают не меньшим, чем молекулярная масса анализируемого соединения, иначе спектр приобретает вид, изображенный на рис. 6.3, а: пики уширены, перекрываются и расчет их интенсивности связан со значительными ошибками.

Фоновые сигналы спектрометра, перекрываясь с пиками спектра анализируемого вещества, могут превышать допустимый уровень, что приводит к искажению интенсивностей линий спектра (рис. 6.3, б). Основные источники фона — загрязнение деталей спектрометра остатками предыдущих образцов, а в хромато-масс-спектрометрах — следами неподвижной фазы, увлекаемой газом-носителем из хроматографической колонки. Вычитание фона при обработке спектров сопряжено с дополнительными погрешностями, при расчете ручную требует больших затрат времени и поэтому не всегда целесообразно. Для устранения фона обычно предварительно прогревают все элементы спектрометра, контактирующие с образцами, при температурах, превышающих рабочие, а также увеличивают количество анализируемого вещества до такого уровня, когда фоном можно пренебречь.

Усиление и скорость развертки спектра. Степень усиления при записи спектрограмм приходится часто менять в зависимости от природы образцов, их количества и летучести. Слишком боль-

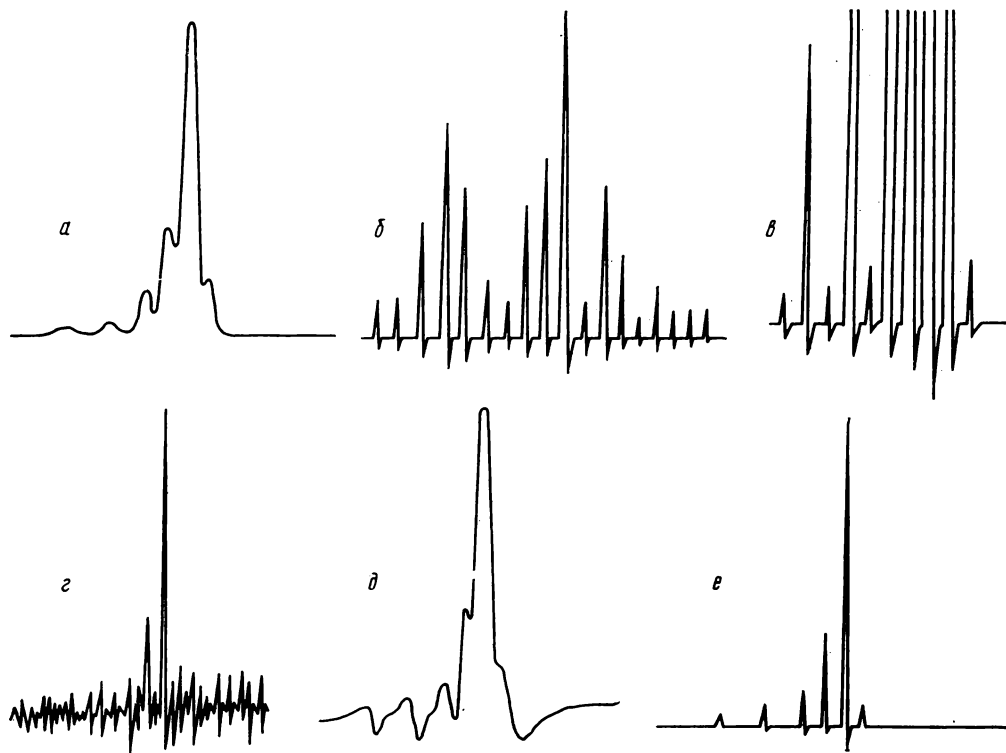


Рис. 6.3. Влияние условий регистрации на качество масс-спектра:

а — разрешение прибора мало, пики уширены, разметка шкалы массовых чисел и расчет интенсивностей невозможны; *б* — большой фон прибора, обработка спектра невозможна; *в* — чрезмерное усиление сигнала, все главные пики зашкалены; *г* — для данной скорости развертки неверно установлен частотный фильтр (пропускаемая частота слишком велика), невозможно выделить линии масс-спектра из-за шумов; *д* — пропускаемая частота мала, пики уширены, несимметричны и перекрываются, обработка спектра невозможна; *е* — фрагмент спектра, записанного в оптимальных условиях

шое усиление сигналов приводит к зашкаливанию главных пиков, что делает обработку спектра невозможной (рис. 6.3, *в*). При недостаточном усилении теряются слабые пики. Запись сигналов фотоэлектронного умножителя требует дополнительной фильтрации, так как иначе даже слабые электрические шумы проявляются в виде хаотического набора сигналов, затрудняющих выделение пиков масс-спектра и разметку шкалы массовых чисел (рис. 6.3, *г*). Для устранения шумов используют фильтр частоты регистрируемых сигналов, причем пропускае-

мая им частота зависит от требуемой скорости развертки спектра. Однако если пропускаемая им частота недостаточна, то наблюдается искажение полезных сигналов: уширение пиков, изменение их формы и т. д., что делает спектр похожим на спектр, записанный при недостаточном разрешении прибора (рис. 6.3, *д*). На рис. 6.3, *е* приведен фрагмент масс-спектра, записанного в оптимальных условиях.

Стабильность вещества в системе запуска масс-спектрометра следует особенно контролировать для таких термически неустойчивых или легко окис-

ляющихся соединений, как перекиси, производные гидразина, гидроксил-амина, ацетали и кетали, сульфиды и меркаптаны, азо- и нитросоединения и др. Для этого необходимо проверять воспроизводимость спектров образца через определенные промежутки времени. Для пиков, превышающих 10% от максимального, колебания интенсивностей не должны превышать $\pm 30\%$ их интенсивности, а для пиков, высота которых находится в интервале $i-10\%$, такие отклонения могут достигать $\pm 50\%$ (относительных). Невоспроизводимость, исчезновение и появление «лишних» пиков свидетельствуют об изменении вещества в системе напуска. Устранение этих эффектов может быть достигнуто снижением температуры системы напуска либо переводом нестабильных соединений в более устойчивые и более летучие производные. Подобные проблемы практически не возникают при вводе вещества в масс-спектрометр через хроматографическую колонку, отделяющую возможные примеси в образце непосредственно перед записью масс-спектров.

Основные закономерности фрагментации органических молекул при электронном ударе

По современным представлениям фрагментация молекулярных ионов и, следовательно, вид масс-спектров определяются в основном их внутренней энергией (зависящей от энергии ионизирующих электронов), местом локализации заряда и стабильностью образу-

ющихся при распаде частиц: катионов и радикалов (A^+ и $R\cdot$), либо катион-радикалов и нейтральных молекул (C^+ и N). Четноэлектронные осколочные ионы A^+ , как правило, более устойчивы, чем нечетноэлектронные C^+ , и поэтому их пики преобладают в спектрах большинства органических соединений. Молекулярные ионы, по крайней мере в момент своего образования, сохраняют структуру исходной молекулы, однако фрагментации может предшествовать значительная перестройка структуры. Строение осколочных ионов можно предполагать лишь условно, а на схемах фрагментации правильнее характеризовать их только брутто-формулами.

Для соединений, не имеющих кратных связей или гетероатомов, алканов и циклоалканов, распределение заряда в ионах M^+ предсказать сложно, и их фрагментацию объясняют стабильностью образующихся частиц. Например, в случае алканов при электронном ударе преобладает разрыв связей $C-C$ в месте разветвления цепи, а у циклоалканов — в альфа-положении к циклу (α -распад), так как при этом образуются вторичные и третичные ионы. Локализация заряда на образующихся частицах определяется правилом Стивенсона: заряд сохраняется преимущественно на фрагменте, имеющем меньший потенциал ионизации (ПИ). Сопоставление таких данных для молекул и радикалов позволяет объяснять и предсказывать характер фрагментации органических соединений:

| Частица | ПИ, эВ | Частица | ПИ, эВ | Частица | ПИ, эВ |
|------------|--------|---------------------------|--------|----------------|--------|
| CH_3^+ | 9,84 | <i>трет.</i> - $C_4H_9^+$ | 6,93 | $C_3H_6^+$ | 9,73 |
| $C_2H_5^+$ | 8,38 | $C_4H_5^+$ | 9,3 | \dot{C}_6H_6 | 9,25 |
| $C_3H_7^+$ | 8,10 | $C_6H_5CH_2^+$ | 7,35 | H_2O | 12,6 |
| $C_4H_9^+$ | 8,01 | C_2H_4 | 10,51 | CH_2O | 10,87 |

Действительно, в масс-спектре *n*-амилбензола максимальный пик принадлежит иону $[C_6H_5CH_2]^+$ с m/Z 91, а в спектре неопентилбензола — иону $[C_4H_9]^+$ с m/Z 57.

При переходе от алканов к цикло- и полициклоалканам с одинаковым числом атомов углерода вклад молекулярных ионов в суммарный ионный ток (обозначаемый символом W_M) обычно возрастает. Это связано с тем, что их фрагментация требует одновременного или поэтапного разрыва двух связей C—C и более и обычно сопровождается глубокой перестройкой структуры.

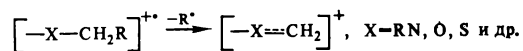
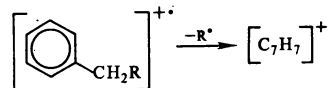
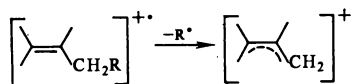
В соединениях, содержащих гетероатомы и кратные связи, заряд ионов M^+ локализован преимущественно на этих фрагментах, так как при ионизации теряются наименее прочно связанные электроны неподеленных пар гетероатомов и π -связей. Основные процессы фрагментации таких соединений при электронном ударе затрагивают ближайшие (α - или β -) связи к месту локализации заряда. Образование и удлинение системы сопряжения в молекуле способствует делокализации заряда в молекулярных ионах и обычно приводит к увеличению их стабильности (возрастает значение W_M).

Общей закономерностью фрагментации органических соединений оказывается снижение интенсивностей пиков M^+ при переходе к более тяжелым гомологам. Это связано с увеличением числа возможных направлений распада и легкостью отщепления тяжелых углеводородных радикалов. Соединения, содержащие разветвленные углеводородные радикалы, обычно дают менее интенсивные пики M^+ , чем изомеры нормального строения.

Различают три типа основных процессов фрагментации органических соединений: простой разрыв связей; разрыв связей с миграцией атомов водорода и так называемые скелетные перегруппировки, предполагающие об-

разование новых связей C—C или C—X (X — гетероатом). Пики ионов, образующихся при простом разрыве связей, непосредственно соответствуют массе фрагментам структуры исходной молекулы и легче всего интерпретируются. Из процессов, сопровождаемых перегруппировками, для структурного анализа наиболее важны структурно-специфичные, т. е. наблюдающиеся только при определенном взаимном расположении функциональных групп в молекуле. Многочисленные известные структурно-неспецифичные миграции атомов водорода и различных групп атомов дают информацию только о классе соединения и могут осложнять установление структуры по масс-спектру.

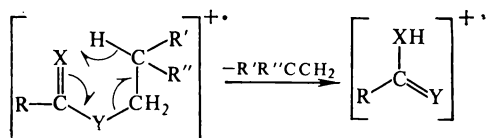
Простой разрыв связей в молекулярных ионах возможен в α -положениях к разветвлению цепи, а при наличии в молекуле кратной связи или системы кратных связей (бензольное кольцо) преобладает разрыв связей в β -положениях к кратной (фрагментация «аллильного» или «бензильного» типа), так как образующиеся катионы эффективно стабилизируются сопряжением. Аналогичный β -распад наблюдается, если молекула содержит гетероатомы, имеющие неподеленные пары электронов. В этом случае образуются стабильные «ониевые» ионы:



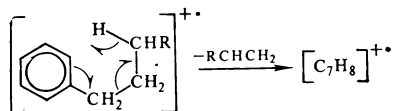
В соединениях, содержащих циклогексеновый фрагмент, наблюдаются процессы синхронного разрыва двух связей (распад M^+ по типу ретро-реакции Дильса—Альдера).

Миграция атомов водорода проявляется в спектрах в появлении пиков, отличающихся по массе на единицу (иногда на две) от пиков, образующихся при простом разрыве связей. Так, наряду с пиками ионов $[M-C_kH_{2k+1}]^+$ в спектрах алканов и циклоалканов всегда присутствуют пики ионов $[M-C_kH_{2k+2}]^+$, как правило, меньшей интенсивности. Появление пика иона $[M-H_2O]^+$ в спектрах первичных спиртов, альдегидов и других кислородсодержащих соединений обусловлено неспецифичной миграцией атомов водорода.

Из структурно-специфичных перегруппировок с участием атомов водорода (известны примеры 1,3-, 1,4-, 1,5- и 1,7-миграций) одним из наиболее общих процессов в масс-спектрометрии является 1,5-миграция водорода из γ -положения радикала, связанного с группой $C=X$ или $C\equiv X'$ (X, X' — гетероатомы) к атомам X или X' , часто называемая перегруппировкой Мак-Лафферти:



Эта перегруппировка наблюдается практически у всех соединений, имеющих указанный структурный фрагмент, особенно в том случае, когда атом водорода мигрирует от вторичного или третичного атома углерода ($R', R'' \neq H$). Кратная связь может быть также включена в цикл, в том числе — ароматическую систему:



В табл. 6.1 приведены брутто-фор-

мулы и массовые числа осколочных ионов, образующихся в результате перегруппировки Мак-Лафферти для соединений нескольких классов. Во многих случаях такие ионы являются характеристическими и позволяют устанавливать наличие определенных групп атомов или структурных фрагментов в молекуле.

Таблица 6.1. Характеристические осколочные ионы, образующиеся в результате перегруппировки Мак-Лафферти

| Класс соединения | X | Y | Брутто-формула $[YC(XH)R]^+$ | m/Z |
|------------------------------------|-----------------|-----------------|--|-----|
| Арилалканы | CH | CH ₂ | C ₇ H ₈ | 92 |
| Альдегиды | O | CH ₂ | C ₂ H ₄ O | 44 |
| Метилалкилкетоны | O | CH ₂ | C ₃ H ₆ O | 58 |
| Карбоновые кислоты | O | CH ₂ | C ₂ H ₄ O ₂ | 60 |
| Метилловые эфиры карбоновых кислот | O | CH ₂ | C ₃ H ₆ O ₂ | 74 |
| Амиды | O | CH ₂ | C ₂ H ₅ NO | 59 |
| Альдоксимы | NOH | CH ₂ | C ₂ H ₅ NO | 59 |
| Нитрилы | N | CH ₂ | C ₂ H ₃ | 41 |
| Виниловые эфиры | CH ₂ | O | C ₂ H ₄ O | 44 |
| Алкиловые эфиры фенолов | CH | O | C ₆ H ₆ O | 94 |

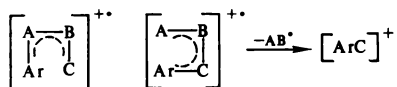
Часто именно перегруппировкой Мак-Лафферти объясняется так называемый «ортоэффект» в спектрах орто-изомеров дизамещенных ароматических соединений, существенно отличающихся от спектров мета- и пара-изомеров.

Известны «двойные» перегруппировки водорода, наиболее типичные для сложных эфиров, амидов, гидразидов и других соединений с фрагментом структуры $R-C(=X)YR'$, где X, Y — гетероатомы. Эти перегруппировки проявляются в появлении в спектрах пиков характеристических ионов $[RC(XH)YN]^+$. Одной из главных причин всех рассмотренных перегрупп-

пировок является устойчивость образующихся ионов и незаряженных частиц.

Скелетные перегруппировки в молекулярных ионах приводят к появлению в спектрах пиков, которые невозможно объяснить исходя из структуры исследуемого вещества и которые могут затруднять интерпретацию масс-спектров. Это относится прежде всего к структурно-неспецифичным перегруппировкам, наиболее типичным для соединений, содержащих сложные сопряженные системы и в особенности несколько изолированных сопряженных систем, которые в молекулярных ионах могут взаимодействовать между собой.

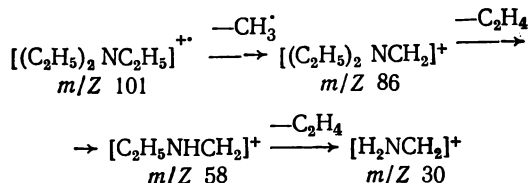
Наиболее распространенными типами структурно-специфичных скелетных перегруппировок являются процессы элиминирования фрагментов сопряженных систем:



Примерами таких процессов может быть образование ионов $[\text{M}-\text{N}_2\text{H}]^+$ при фрагментации арилгидразонов ароматических карбонильных соединений $\text{ArNHN}=\text{CRAr}$, ионов $[\text{M}-\text{CO}_2]^+$ из молекулярных ионов метиларилкарбонатов $\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Ar}$ и многие другие.

Дальнейший распад первичных осколочных ионов связан с выделением нейтральных частиц (из четноэлектронных ионов) либо радикалов (из нечетноэлектронных ионов). Практически не встречается последовательная потеря ионами M^{++} двух радикалов. Так, ионы $[\text{C}_k\text{H}_{2k+1}]^+$ отщепляют далее молекулы CH_4 и C_nH_{2n} ($n < k$), но не радикалы, ионы $[\text{M}-\text{Hal}]^+$ в полигалогенпроизводных выделяют частицы HHal . Если в молекуле содержится несколько алкильных групп, связанных с гетероатомом или сопряжен-

ной системой, несущими положительный заряд, то общей закономерностью их фрагментации оказывается отщепление первичными осколочными ионами $[\text{M}-\text{R}]^+$ частиц C_kH_{2k} , соответствующих по числу атомов углерода оставшимся незатронутыми при первичной фрагментации алкильным группам. Так образуются, например, главные осколочные ионы при фрагментации триэтиламина:



Подобные процессы позволяют делать выводы о структуре нескольких алкильных групп в молекуле по масс-спектру вещества.

Интерпретация масс-спектров при структурном анализе

Первой стадией структурного анализа неизвестного органического соединения по масс-спектру является определение класса вещества, т. е. отнесение его к определенному гомологическому ряду. Эта задача решается на основе данных о массовых числах молекулярного и главных осколочных ионов с учетом известных закономерностей фрагментации соединений разных классов.

Следует четко представлять возможности определения детальной структуры органических соединений по масс-спектрам без количественной характеристики интенсивностей пиков. Первое ограничение возможностей структурного анализа, включая определение класса вещества, связано со сходством спектров многих соединений, имеющих изомерные сопряженные системы связей, в том числе со-

держат гетероатомы. К таким соединениям относятся, например, простейшие алкилпиридины и изомерные им алкениланилины, алкилфенолы и алкенилфураны. Спектры толуола и тропилдена содержат одинаковые наборы пиков, различающихся только по интенсивностям. На основании только качественных признаков трудно различить некоторые изобарные соединения разных гомологических рядов со сходными фрагментами структуры, например ароматические углеводороды $\text{ArC}_2\text{H}_4\text{R}$, карбонильные соединения ArCOR и арилалкилдимида $\text{ArN}=\text{NR}$. Их надежное распознавание возможно только с дополнительным привлечением количественных характеристик масс-спектра или (лучше) данных других физических методов.

Другое ограничение возможностей анализа строения молекул по масс-спектрам состоит в том, что различия в структуре углеводородных радикалов в более удаленных, чем α -, положениях заметно не сказываются на характере спектров. Например, по качественным закономерностям невозможно отличить *n*- и изобутиламины, *n*- и изобутилбензолы, ди-*n*- и диизоамиловые эфиры и т. д. По интенсивности пиков, обусловленных перегруппировкой Мак-Лафферти, иногда можно судить о структуре алкильных радикалов в γ -положении. Среди соединений некоторых гомологических рядов легко опознаются изомеры с неразветвленным углеродным скелетом (*n*-алканы, *n*-алкены, нормальные спирты, альдегиды, кислоты и др.).

Таким образом, детальная расшифровка структуры по масс-спектрам наиболее надежна для сравнительно простых представителей гомологических рядов с небольшим числом гетероатомов, кратных связей или циклов, характеризующихся специфическими закономерностями фрагментации.

Интерпретацию масс-спектра сле-

дует начинать с характеристики его общего вида и анализа области молекулярного иона.

Общий вид масс-спектра дает некоторые сведения о природе неизвестного вещества. Если интенсивные пики группируются в области малых массовых чисел, а пики тяжелых ионов невелики, то соединение, скорее всего, является алифатическим с функциональными группами, не содержащими других углеводородных радикалов (спирты, карбоновые кислоты, первичные амины, диолы и др.). Присутствие в спектре наряду с пиками глубоких осколочных ионов отдельных интенсивных пиков в средней и близкой к слабому пику M^{+} областях спектра может указывать на наличие циклов, гетероатомов или функциональных групп, связанных с несколькими углеводородными радикалами (нафтенy, вторичные и третичные амины, ацетали, кетали, эфиры карбоновых и дикарбоновых кислот и т. д.). Высокая интенсивность пиков молекулярных ионов и отсутствие заметных пиков в области малых массовых чисел характерны для ароматических и полициклических соединений.

Дополнительным признаком некоторых типов веществ может служить селективность фрагментации, характеризующая числом главных пиков, на которые приходится более половины суммарного ионного тока. У соединений, где преобладает одно-два основных направления фрагментации с образованием устойчивых ионов (ароматические соединения, амины, гидразины, ацетали, соединения с несопряженными гетероатомами и кратными связями, с третичными углеводородными радикалами, полигалогенуглеводороды и др.) селективность фрагментации обычно высока (2—4 главных пика). Напротив, у многих соединений, содержащих тройные связи и сопряженные системы $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ или $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$, она ниже, а спектры

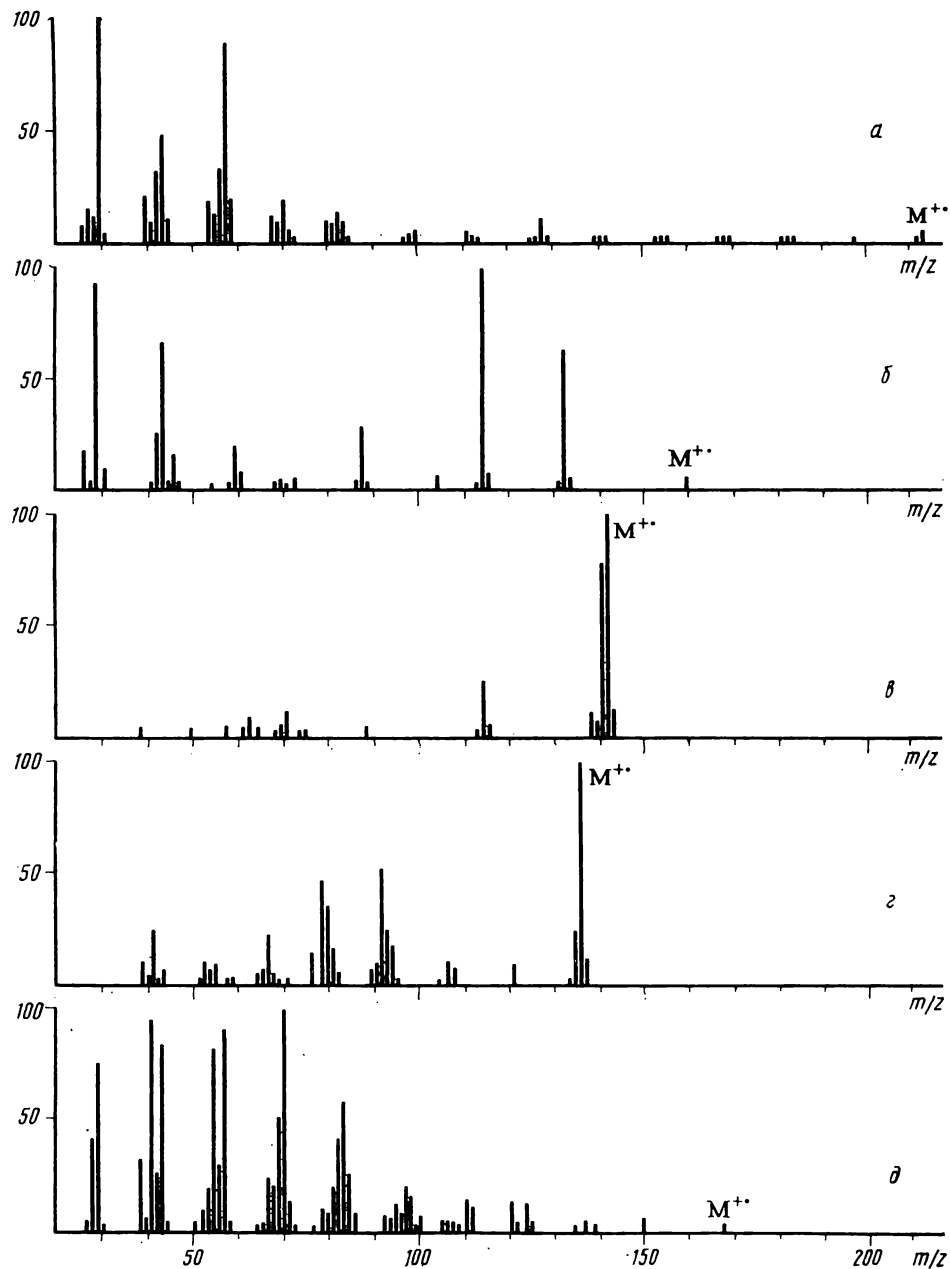


Рис. 6.4. Типичные масс-спектры алифатических, ароматического и полициклического соединений:
a — *n*-тетрадециламин; *б* — малоновый эфир; *в* — α -метилнафталин; *г* — адамантан; *д* — 2-ундеценаль

характеризуются большим числом сравнимых по интенсивностям пиков (5—8 и более).

На рис. 6.4 приведены типичные масс-спектры алифатических (*a* — *n*-тетрадециламин, *b* — малоновый эфир), ароматического (*в* — α -метилнафталин), полициклического (*г* — адамантан) и вещества с низкой селективностью фрагментации (*д* — 2-ундеценаль).

Анализ области молекулярного иона. Обнаружение в спектре пика молекулярного иона является важнейшей предпосылкой успешной интерпретации масс-спектра. Поэтому для более надежной регистрации слабых пиков M^{+} иногда повторно записывают масс-спектры при относительно малой энергии ионизирующих электронов (10—15 эВ), незначительно превышающей потенциалы ионизации большинства органических соединений (7—12 эВ), когда глубина фрагментации меньше, чем при 70 эВ.

Признаком пика молекулярного иона (или группы пиков — см. далее) служит наибольшая среди всех пиков спектра масса (за вычетом сигналов фона). Большинство органических соединений характеризуется четной молекулярной массой, а по нечетной сразу опознаются вещества с нечетным числом атомов азота в молекуле (так называемое «азотное правило»). Кроме того, разность массовых чисел пика M^{+} и ближайших к нему пиков осколочных ионов обычно не может принимать значений в интервалах 4—14 и 21—24 (при фрагментации большинства органических соединений отщепление частиц с такой массой невозможно). Обнаружение пиков с разностью массовых чисел в указанных интервалах свидетельствует либо о том, что предполагаемый пик не относится к иону M^{+} , либо исследуемый образец является смесью веществ.

Интенсивные пики молекулярных

ионов типичны для соединений, содержащих системы кратных связей или несколько циклов и особенно ароматические системы. При отсутствии этих элементов структуры заметные пики M^{+} могут быть обусловлены *p*—*p*-сопряжением, т. е. присутствием связанных гетероатомов с неподеленными парами электронов (гидразины, пероксиды, дисульфиды и др.), либо *p*— π -сопряжением (гидразоны, енамины и т. д.). Почти всем предельным соединениям или соединениям с формальной неопределенностью 1, не имеющим перечисленных сопряженных систем, присущи слабые пики молекулярных ионов.

Пик иона $[M-N]^{+}$, сравнимый по величине с интенсивным пиком молекулярного иона, чаще всего свидетельствует либо об отсутствии алкильных групп в молекуле, либо о наличии только метильных заместителей. Поэтому пики ионов $[M-1]^{+}$ при слабых пиках ионов $[M-C_nH_{2n+1}]^{+}$ наиболее типичны для первых представителей гомологических рядов: CH_4 , C_2H_4 , бензола, нафталина, CH_2O , анилина, индола, хинолина и других, а также для метилзамещенных ароматических соединений. У некоторых классов веществ ионы $[M-N]^{+}$ характеристичны для всех гомологов. Например, у ароматических альдегидов $ArCHO$ легко отщепляющийся атом водорода входит в общую для всего ряда функциональную группу.

Если вещество содержит элементы, имеющие несколько стабильных изотопов (в том числе и углерод), то его молекулярные ионы проявляются в спектре в виде группы пиков с характерным соотношением интенсивностей, не зависящим от условий записи спектра, а определяемым только естественным распространением изотопов (см. ПХV). По изотопным группам пиков можно определять число атомов B, Cl, Br, S, Si, Ge, Se, Pb, Hg и др. Особенно легко

определяется присутствие и число атомов хлора и брома в молекулярных и осколочных ионах по отношению интенсивностей пиков в группах сигналов с характеристической разностью в две единицы массы. Если вещество содержит один атом хлора, то его молекулярные ионы дают в спектре два пика, соответствующих частицам с изотопами ^{35}Cl и ^{37}Cl и относительными интенсивностями $\sim 3:1$. При наличии двух атомов хлора в ионе он дает три пика с массовыми числами m , $m+2$ и $m+4$ и интенсивностями, равными коэффициентам трехчлена $(3a+b)^2$, т. е. $9:6:1$. Атом брома в составе молекулы приводит к появлению двух пиков с относительными интенсивностями $\sim 1:1$, обусловленными изотопами ^{79}Br и ^{81}Br , а два атома брома проявляются в спектре тремя пиками с интенсивностями, вычисляемыми из коэффициентов трехчлена $(a+b)^2$, т. е. $1:2:1$. Подобным же способом можно рассчитывать относительные интенсивности пиков в группах сигналов и более сложных ионов: присутствие, например, двух атомов хлора и двух брома опознается по пяти сигналам с интенсивностями, оцениваемыми из коэффициентов многочлена $(3a+b)^2(a+b)^2$, т. е. $9:24:22:8:1$. Точные значения относительных интенсивностей сигналов в группах пиков полиизотопных галогенсодержащих ионов приведены в табл. ПХVI.

Заметные пики $[M+2]$ (3—5% и выше от интенсивности пика M^{+}) указывают на наличие атомов серы и кремния. При малой интенсивности пика $[M+2]$ изотопный пик $[M+1]$ можно использовать для приближенного определения числа атомов углерода делением его интенсивности в % от интенсивности пика M^{+} на 1,1. Например, в спектре гидрохинона пик $[M+1]$ составляет 6,8% от пика M^{+} , что соответствует шести атомам углерода в молекуле. Следует, однако, иметь

в виду, что в реальных условиях интенсивности изотопных пиков могут быть несколько завышены (особенно у соединений, содержащих кратные связи и гетероатомы) за счет перекрывания с пиками ионов $[M+H]^{+}$, появление которых связано с протонированием образца в масс-спектрометре, и пиками фона. Этим завышением можно пренебречь, если пик молекулярного иона интенсивен, но для слабых пиков относительное искажение изотопных пиков возрастает и делает практически невозможным определение брутто-формулы. Во всех случаях необходимо проверять воспроизводимость интенсивностей изотопных пиков, характеризуя их средним значением и среднеквадратичным отклонением (или доверительными интервалами). Если в такие интервалы попадают интенсивности изотопных пиков нескольких возможных ионов, то однозначного вывода о составе вещества сделать нельзя.

Определение гомологических серий и альтернативных брутто-формул. При групповой идентификации органических соединений по масс-спектрам низкого разрешения следует учитывать, что основу классификации органических веществ образуют гомологические ряды с гомологической разностью CH_2 , имеющей массовое число 14. По этой причине целесообразно выражение массовых чисел различных частиц (молекул, радикалов, ионов) в четырнадцатиричной системе счисления. При этом каждое массовое число M может быть представлено в виде пары (десятичных) чисел $(x; y)$, где y — число единиц младшего разряда четырнадцатиричного массового числа, а x — число единиц старших разрядов. Параметры x и y определяются как целое частное от деления M на 14 (x) и как остаток (y), например: $78 = 5 \cdot 14 + 8$ или в сокращенной записи $(5; 8)$; $253 = 18 \cdot 14 + 1 = (18; 1)$ и т. д.

Массовые числа всех членов любого

данного гомологического ряда имеют в четырнадцатиричной системе счисления одно и то же число единиц младшего разряда y . Таким образом, все многообразие органических соединений можно разделить по величинам y на 14 гомологических групп или гомологических серий.

Каждая гомологическая серия представляет собой совокупность гомологических рядов, члены которых могут быть изобарными. Общие брутто-формулы гомологических рядов данной серии выводятся с учетом массовых чисел и валентности составляющих их элементов. В табл. ПХVII приводятся некоторые важнейшие гомологические ряды органических соединений всех 14 серий.

Параметр x характеризует положение частицы в гомологическом ряду и однозначно связан с числом атомов углерода в ней. В результате четырнадцатиричное представление массового числа M в форме $(x; y)$ позволяет точно указать ограниченное число возможных брутто-формул частиц с данной массой, а проблема идентификации исследуемого вещества сводится к выбору между структурами изобарных соединений. Решение этой задачи облегчается тем, что изобарные органические соединения разного состава и степени неопределенности обычно значительно различаются по многим свойствам (в том числе и закономерностям фрагментации), так что для окончательного установления брутто-формулы могут оказаться полезными даже простейшие сведения о физических константах и качественном элементном составе. Весьма целесообразно использовать для этой цели рефрактометрические данные (см. гл. VII). Если пик молекулярного иона достаточно интенсивен и имеется возможность определения числа атомов углерода в молекуле (n) по интенсивности изотопного пика $[M + 1]$, то сопоставление зна-

чений n и x позволяет сделать заключение о числе других тяжелых атомов.

Ценная дополнительная информация может быть получена также путем определения гомологических серий главных осколочных ионов. У соединений одной и той же серии, но разного состава и разных классов наборы значений y главных осколочных ионов могут значительно различаться, что дает основания для их идентификации. В табл. ПХVII указаны также возможные гомологические серии для трех главных пиков осколочных ионов каждого класса соединений. Эти же наборы значений y можно использовать и при рассмотрении большего числа (5—8) наиболее интенсивных пиков спектров.

В таблицу для определения гомологических рядов и брутто-формул не включены галогенпроизводные и сернистые соединения, так как число атомов хлора, брома и серы целесообразнее определять по группам изотопных пиков уже на ранней стадии интерпретации масс-спектра. Поэтому, установив число атомов указанных галогенов, следует рассчитать массу незамещенной галогенами частицы (т. е. вычесть сумму атомных масс этих галогенов из массы частицы и к разности прибавить число атомов галогенов, равное массе атомов водорода). По вычисленной таким образом массе частицы определяют параметры x и y , а затем, пользуясь классификационной таблицей, устанавливают альтернативные брутто-формулы тех соединений, производными которых являются исследуемые галогенсодержащие вещества. Эта же таблица пригодна и для предварительной идентификации сернистых соединений: они имеют те же значения координат, что и их кислородные аналоги, содержащие вместо атома серы изобарную ему группу O_2 (характеристические осколочные ионы, разумеется, будут разными). Иод и фтор моноизотопны и анализом изо-

топных пиков не обнаруживаются. Иодиды попадают в те же гомологические серии, что и соединения, производными которых они являются, но имеют гораздо более высокие значения координат x : разность $x-n$ составляет 9 единиц на каждый атом иода. Фторорганические соединения составляют самостоятельный раздел органической химии и для расшифровки их масс-спектров следует пользоваться специальными таблицами.

Анализ массовых чисел осколочных ионов и их разностей. Следующей стадией структурного анализа является рассмотрение массовых чисел главных пиков осколочных ионов и выявление в спектре других, возможно более слабых пиков с характеристическими массами, типичными для соединений какого-либо одного класса или определенной структуры. Анализ массовых чисел осколочных ионов также следует проводить после их представления в четырнадцатичленной системе счисления и отнесения к соответствующим гомологическим (ионным) сериям. Это обусловлено тем, что соединения одного гомологического ряда имеют однотипные механизмы фрагментации при электронном ударе и дают не только молекулярные, но и главные осколочные ионы, различающиеся по массе на 14 а. е. м. или кратную 14 величину. Например, в спектрах любых алканов ($y = 2$) главные пики обусловлены ионами $[C_nH_{2n+1}]^+$ с m/Z 15, 29, 43, 57, ..., принадлежащими ионной серии 1. Кроме того, в их спектрах присутствуют менее интенсивные пики серий 13 и 0. Поскольку большинство органических соединений дает в спектрах пики углеводородных ионов с $y = 1$, то пики этой серии нехарактеристичны при структурном анализе, а пики серий 0 и 13 информативны только при их высокой интенсивности (в совокупности — более 25% суммарного ионного тока).

В спектрах всех алкилароматических углеводородов C_nH_{2n-6} ($y = 8$) главные пики принадлежат ионам $[M-C_kH_{2k+1}]^+$ с m/Z 77, 91, 105, 119, ($y = 7$) и ионам $[M-C_kH_{2k}]^+$, образующимся в результате перегруппировки Мак-Лафферти ($y = 8$). Для алифатических аминов ($y = 3$) наиболее типичны пики осколочных ионов $[C_kH_{2k+2}N]^+$ с m/Z 30, 44, 58, 72 и т. д. ($y = 2$). Во всех подобных случаях отнесение неизвестного соединения к ряду гомологов намного упрощается, если анализировать не массовые числа всех осколочных ионов, а их ионные серии.

Дополнительную информацию о строении неизвестного вещества можно получить из масс незаряженных частиц, теряемых молекулярными ионами (характеристические разности). При этом следует учитывать, что большая часть органических соединений отщепляет при фрагментации алкильные радикалы и дает в спектрах ионы $[M-X]^+$, где $X = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, \dots$ Такие ионы не позволяют определять класс соединения, поэтому особое внимание при анализе разностей массовых чисел следует обратить на относительно редкие и поэтому наиболее информативные для установления класса вещества пики ионов $[M-X]^+$, где масса X не равна 15, 29, 43 и т. д., т. е. не принадлежит серии 1. В табл. ПХVIII перечислены некоторые простейшие фрагменты (с массой до 50), теряемые молекулярными ионами, и указаны классы органических веществ, для которых они типичны.

Для обнаружения ионов $[M-X]^+$ необходимо тщательно анализировать даже малоинтенсивные пики в более близкой к пику M^+ области спектра и по возможности подвѣждать их образование пиками метастабильных ионов.

Метастабильными ионами называются ионы, распадающиеся по схеме $m_1^+ \rightarrow m_2^+ + N$ не в ионном источнике масс-спектромет-

ра, а между источником и магнитным масс-анализатором. Они проявляются в спектрах в виде характерных и легко опознаваемых широких пиков, перекрывающих обычно несколько массовых чисел, с максимумом, который может иметь нецелочисленное значение m/Z . Эти пики используются для доказательства образования осколочных ионов с массой m_2 из ионов с массой m_1 , так как положение максимума пика метастабильного иона удовлетворяет соотношению $m^* \approx m_2^2/m_1$. Допустимые отклонения рассчитанного и измеренного значений m^* составляют несколько десятых а. е. м. При малой интенсивности даже одного из пиков m_1 или m_2 пик метастабильного иона обычно трудно обнаружить.

При интерпретации сложных масс-спектров следует также обратить внимание на область легких осколочных ионов с m/Z 25—50. По таким ионам делать выводы о структуре вещества следует очень осторожно, поскольку они образуются чаще всего в результате многостадийных процессов распада. Однако так как число возможных ионов разного состава со столь небольшой массой невелико, они могут однозначно указывать на присутствие или отсутствие некоторых элементов в молекуле. Например, отсутствие даже слабых групп пиков с m/Z 25 ÷ 29 и 37 ÷ 43 типично для веществ, не содержащих водорода (перфтор- и перхлоруглеводороды). В их спектрах присутствуют пики ионов $[CF]^+$ и $[C_2F]^+$ с m/Z 31 и 43 либо $[CCl]^+$ с m/Z 47 и 49 (соотношение интенсивностей $\sim 3 : 1$). Интенсивный пик с m/Z 30 чаще всего указывает на присутствие азота в молекуле (ионы $[CH_2NH_2]^+$ или $[NO]^+$), а пик с m/Z 31 — кислорода (ион $[CH_2OH]^+$). Пик иона $[HS]^+$ с m/Z 33 проявляется в спектрах большинства серосодержащих соединений, а группа пиков с m/Z 35—38 — у хлорпроизводных, причем парные отношения интенсивностей $I_{35}/I_{37} \approx I_{36}/I_{38} \approx 3$. В эту же область попадают пики ионов с m/Z 28 и 32, обусловленные следами воздуха в масс-спектрометре. Если их

соотношение близко к 4 : 1 (соотношение N_2 и O_2 в воздухе), то их следует исключить из масс-спектра.

Когда класс соединения установлен, для выяснения его структуры необходим детальный анализ пиков ионов $[M-C_kH_{2k+1}]^+$ и $[M-C_kH_{2k}]^+$, т. е. именно тех, которые оказывались малоинформативными при определении класса вещества по масс-спектру. Для этого следует использовать подробные сведения о закономерностях фрагментации соединений данного класса с целью установить характер процессов, приводящих к появлению всех главных пиков спектра (α - или β -распад, перегруппировка Мак-Лафферти и др.). В результате такого анализа можно предположить возможные структуры фрагментов и всей молекулы, объясняющие появление наблюдаемых в спектре пиков осколочных ионов. Установление структуры простейших гомологов возможно только по пикам первичных осколочных ионов, но в общем случае для решения этой задачи следует привлекать и пики вторичных осколочных ионов, подтвердив их образование из первичных соответствующими пиками метастабильных ионов. Многообразие возможностей фрагментации сложных органических соединений затрудняет формулировку каких-либо общих рекомендаций для их детального структурного анализа. Следует отметить, что масс-спектры чрезвычайно полезны при идентификации органических веществ, что, однако, представляет собой самостоятельную задачу в масс-спектрометрии.

Примеры структурного анализа по масс-спектрам низкого разрешения

Ниже разобраны примеры, иллюстрирующие наиболее важные случаи использования масс-спектров низкого разрешения в структурном анализе.

1. Определение молекулярной массы и брутто-формулы соединения по картине спектра в области молекулярного иона.

2. Установление характера соединения, принадлежности к тем или иным классам органических веществ и выявление отдельных фрагментов структуры по гомологическим сериям молекулярного и главных осколочных ионов и характеристическим разностям.

3. Исчерпывающее доказательство структуры или указание ограниченного числа возможных изомеров по масс-спектру с привлечением дополнительной неспектральной информации или без нее.

Как правило, для полного установления структуры наиболее целесообразно сочетать масс-спектрометрию с другими физическими методами (см. гл. IX).

Пример 1. Точные значения интенсивностей пиков с m/Z 148, 149 и 150 в масс-спектре, приведенном на рис. 6.5, равны 32,3; 2,8 и 2,9%.

Прежде всего следует обратить внимание на группу пиков наиболее тяжелых ионов с m/Z 148—150, поскольку в ней может присутствовать пик M^+ . Его обнаружение требует предварительного анализа общего вида масс-спектра и разностей массовых чи-

сел предполагаемого пика M^+ и пиков ближайших осколочных ионов.

Главные пики рассматриваемого спектра расположены в области, соответствующей малым массам (до 75), откуда следует, что соединение не является ароматическим. Учитывая это, надо рассмотреть разности массовых чисел. В группе пиков с m/Z 148—150 следует считать пиком молекулярного иона пик с m/Z 148, а не пик с m/Z 149, так как тогда ион с m/Z 133 соответствовал бы фрагменту $[M-16]$. Такие осколки типичны лишь для некоторых классов ароматических соединений (см. ПХVII), а в остальных обнаруживаются только при интенсивном пике $[M-15]$. Кроме того, изотопный пик с m/Z 150 превышает по интенсивности пик с m/Z 149, что для пиков M и $[M+1]$ при массе соединения около 150 исключено. Аналогично, нельзя считать пиком M^+ пик с m/Z 150, так как тогда соединение характеризовалось бы интенсивным пиком иона $[M-2]$, который наблюдается только при интенсивных пиках M и $[M-1]$ также только в спектрах ароматических соединений.

Таким образом, неизвестное вещество имеет молекулярную массу 148 и дает заметный изотопный пик $[M+2]$, что указывает на наличие в молекуле серы или кремния. Дальнейший анализ спектра требует расчета относительных интенсивностей пиков $[M+1]$ и $[M+2]$ и использования таблицы изотопных инкрементов ПХV.

Интенсивности указанных двух пиков равны 8,7 и 9,0% соответственно. Инкремент атома серы в изотопном пике $[M+2]$ равен 4,4%, а кремния — 3,3%, поэтому пик $[M+2]$, равный 9,0%, однозначно указывает на наличие в молекуле двух атомов серы (рассчитанная интенсивность $2 \cdot 4,4 = 8,8\%$).

Далее необходимо определить массу остальных атомов в молекуле XS_2 и попытаться установить число атомов

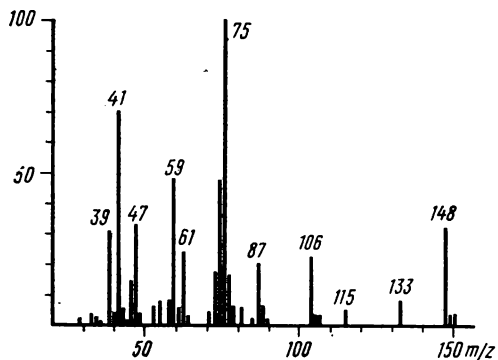


Рис. 6.5. К примеру 1

углерода по интенсивности изотопного пика $[M + 1]$, скорректированной на удвоенный инкремент серы (2·0,8%) для этого пика. Масса X получается вычитанием из массы M^+ массы двух атомов серы: $148 - 2 \cdot 32 = 84$, а вклад X в пик $[M + 1]$ равен $8,7 - 2 \cdot 0,8 = 7,1\%$. Для возможных брутто-формул частиц с массой 84 следует рассчитать по данным табл. ПХV интенсивности пиков $[M + 1]$:

| Брутто-формула X | $I_{M+1}, \%$ |
|--------------------|---------------|
| C_6H_{12} | 6,8 |
| C_5H_8O | 5,7 |
| $C_4H_8N_2$ | 5,4 |
| $C_4H_4O_2$ | 4,5 |

Дальнейшее увеличение числа гетероатомов повлечет снижение интенсивности пика $[M + 1]$, так что из возможных формул X только первая согласуется с наблюдаемой интенсивностью изотопного пика, на основании чего соединению может быть приписана брутто-формула $C_6H_{12}S_2$. Формальная неопределенность равна 1, поэтому вещество содержит цикл или одну двойную связь.

Число возможных изомеров, имеющих такую брутто-формулу, достаточно велико, причем процессы фрагментации соединений, имеющих цикл или кратную связь, сопровождаются многочисленными и структурно-неспецифичными миграциями атомов водорода. По этой причине детальный анализ гомологических серий осколочных ионов и характеристических разностей не может дать полной информации о структуре этого вещества. Отдельные пики спектра позволяют только подтвердить наличие серы в молекуле. Так, пик с m/Z 115 соответствует иону $[M - HSI]^+$, а пик с m/Z 47 обусловлен ионом $[CH_2SH]^+$, типичным для спектров многих серосодержащих веществ.

Пример 2. Определение формулы соединения по масс-спектру, не содер-

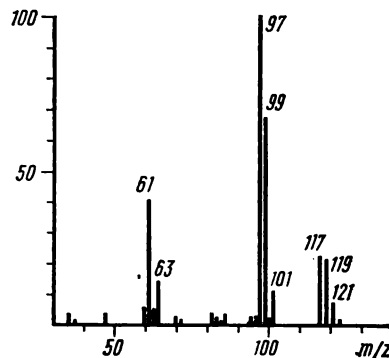


Рис. 6.6. К примеру 2

жащему пика молекулярного иона (рис. 6.6).

Группа пиков наиболее тяжелых ионов с m/Z 117, 119, 121 и 123 и разностью массовых чисел 2 а. е. м. свидетельствует о наличии в соединении нескольких атомов хлора или брома. Так как пиков в рассматриваемой группе четыре, то соответствующий ей ион содержит три атома указанных галогенов, а именно хлора, поскольку даже если один из трех атомов галогенов — бром, то масса $BrCl_2$, равная 149, превышает массу данного иона. Относительные интенсивности изотопных пиков иона с тремя атомами хлора совпадают с относительными интенсивностями пиков с m/Z 117, 119, 121 и 123 (см. ПХVI). Однако масса трех атомов хлора равна $35 \cdot 3 = 105$, и тогда масса X в ионе $[XCl_3]^+$ составляет $117 - 105 = 12$, т. е. равна массе атома углерода. Таким образом, данная группа пиков с m/Z 117—123 обусловлена ионами $[CCl_3]^+$, которые не являются молекулярными по составу, и поэтому пик M^+ в спектре не зарегистрирован.

Анализируя аналогичным образом следующую группу пиков с m/Z 97, 99 и 101 и относительными интенсивностями $\sim 9 : 6 : 1$, можно прийти к выводу, что эта группа пиков принадлежит ионам, содержащим два атома

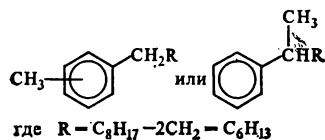
хлора, причем они получаются не из ионов $[\text{CCl}_3]^+$, а, скорее всего, также из молекулярных ионов. Действительно, вычитая из массы иона, соответствующего максимальному пику спектра, массу двух легких изотопов хлора, можно определить массу остальных атомов, равную $97 - 70 = 27$ (возможная формула частицы с такой массой C_2H_3). Поскольку в спектре имеются пики ионов $[\text{CCl}_3]^+$, определяемое соединение содержит не менее 3 атомов хлора. Ион с m/Z 97 содержит только два атома Cl, поэтому вполне закономерно предположить, что соответствует иону $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, и проверить, объясняют ли такое предположение остальные пики спектра. Молекулярная масса вещества должна быть равна $97 + 36 = 132$, и тогда пик с m/Z 117 соответствует иону $[\text{M}-15]$, т.е. отщеплению радикала CH_3 от молекулярного иона. Следовательно, исследуемое соединение распадается при электронном ударе по двум параллельным направлениям с потерей CH_3 и Cl , давая ионы $[\text{CCl}_3]^+$ и $[\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2]^+$. Отсюда следует его брутто-формула — $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, а единственно возможная структура, в которой имеется метильная группа, — это 1,1,1-трихлорэтан.

Пример 3. Установление структуры углеводорода по восьми главным пикам спектра, включая пик самого тяжелого иона:

105(100), 91(13), 106(11), 190(10), 77(7), 79(5), 104(4), 27(4).

Обнаруженный в масс-спектре достаточно интенсивный пик иона с максимальной массой 190 можно приписать пику молекулярного иона, принадлежащего серии $y = 8$. Главные осколочные ионы с m/Z 105, 91, 77 относятся к серии $y = 7$, а интенсивных пиков других ионных серий в спектре нет. По этим данным, пользуясь классификационной таблицей ПХVII, соединение можно отнести к ряду алкилбен-

золов и по его молекулярной массе определить брутто-формулу: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}$. Бензольное кольцо, следовательно, имеет алкильные заместители, содержащие в сумме 8 атомов углерода. На основании известных закономерностей фрагментации алкилбензолов можно выбрать из всех возможных изомеров с такой формулой несколько типов с определенными элементами структуры. Основным процессом фрагментации соединений этого класса является разрыв связей $\text{C}-\text{C}$ в алкильных группах в β -положении к кольцу. У монозамещенных бензолов с первичными радикалами в результате образуются ионы с m/Z 91, которые дают максимальные пики в спектрах. В данном случае максимальный пик спектра имеет m/Z 105, поэтому бензильный фрагмент содержит метильную группу либо в ядре, либо в α -положении к бензольному кольцу:



где $\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{17} - 2\text{CH}_2 = \text{C}_6\text{H}_{13}$.

Из семнадцати возможных изомерных радикалов C_6H_{13} можно уверенно исключить шесть, так как в спектрах углеводородов с четвертичными атомами углерода должны были бы проявляться заметные пики алкильных ионов $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$ серии 1, которых в рассматриваемом спектре нет. *Орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры (в структурах 1) дают практически неотличимые масс-спектры, что является общей особенностью ароматических углеводородов.

Таким образом, данное соединение по спектру может быть отнесено к метилгептилбензолам с первичными гептильными радикалами (33 изомера), либо к 2-фенилоктанам (11 изомеров). Отдельные известные спектры этих изо-

меров весьма похожи, так что рассматриваемое соединение (2-фенилоктан) надежно идентифицировать по масс-спектру практически невозможно. Для однозначного определения структуры необходима дополнительная информация (лучше всего — спектры, ЯМР).

Пример 4. Полное установление структуры органического соединения по его масс-спектру:

88(3), 87(53), 73(1), 72(12), 58(1), 56(1), 45(22), 44(100), 43(44), 42(20), 41(3), 40(2), 31(3), 30(11), 29(2).

Интенсивный пик с m/Z 87 можно отнести к молекулярному иону, что подтверждается наличием в спектре пика с m/Z 72 = 87 — 15. Слабый пик с m/Z 88 представляет собой изотопный пик. Соединение содержит нечетное число атомов азота, так как имеет нечетную молекулярную массу. Выбор между его возможными брутто-формулами (см. ПХV) $C_5H_{13}N$, $C_3H_9N_3$, C_4H_9NO , $C_3H_5NO_2$ на основании интенсивности изотопного пика $[M+1]$ ненадежен, так как для азотсодержащих соединений она обычно завышена.

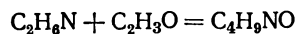
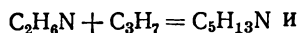
Определение брутто-формулы вещества требует, таким образом, анализа гомологических серий осколочных ионов и характеристических разностей. Воспользовавшись табл. ПХVII, можно сделать следующее отнесение пиков:

| пик (m/Z) | y | масса X | Ион $[M-X]$ |
|---------------|-----|---------|-----------------------|
| | | | возможные формулы X |
| 72 | 2 | 15 | CH_3 |
| 45 | 3 | 42 | C_3H_6 , CH_2CO |
| 44 | 2 | 43 | C_3H_7 , CH_3CO |
| 43 | 1 | 44 | C_2H_4O , C_2H_6N |

Ион $[M-44]$ представляет собой фрагмент $[M-C_2H_6N]^+$. Альтернативный осколочный ион $[M-C_2H_4O]^+$ образуется в результате перегруппировки Мак-Лафферти алифатических альдегидов $R(CH_2)_3CHO$ ($R \geq CH_3$) или

изомерных им α -окисей, но они должны были бы иметь четную массу, большую 87 и крайне слабые пики молекулярных ионов.

В то же время пик $[M-43]$ образуется только при отщеплении частиц, не содержащих азота (C_3H_7 или CH_3CO), так же как и пик $[M-42]$ (C_3H_6 или CH_2CO). Сопоставляя состав фрагментов с массой 44 и 43, теряемых молекулярными ионами скорее всего в результате параллельных процессов фрагментации, можно оставить для дальнейшего рассмотрения лишь две возможные брутто-формулы:



Алифатические амины характеризуются главными осколочными ионами только серии 2, тогда как в данном спектре наряду с пиками серии 2 (m/Z 30, 44, 72) наблюдаются интенсивные пики серий 3 (m/Z 45) и 1 (m/Z 43). Поэтому неизвестному веществу может быть приписана только формула C_4H_9NO ($\Phi H=1$). Такую формулу имеют, например, амиды кислот, оксими и их эфиры и соединения других классов, но, так как в спектре присутствуют типичные для ацетильных производных пики $[M-CH_3CO]^+$ и $[M-CH_2CO]^+$, можно утверждать, что вещество является амидом уксусной кислоты с одной из двух альтернативных формул: $CH_3CONHC_2H_5$ или $CH_3CON(CH_3)_2$. При наличии группы NHC_2H_5 преобладал бы β -распад с последующим отщеплением ионами $[M-CH_3]^+$ с m/Z 72 частиц CH_2CO , приводящий к пикам ионов $[M-CH_3-CH_2CO]^+$ с m/Z 30, которые должны были бы быть интенсивными. В данном же случае эти пики имеют меньшую интенсивность по сравнению с пиками ионов $[M-CH_3CO]^+$ и $[M-CH_2CO]^+$, что позволяет однозначно приписать соединению структуру диметилацетамида.

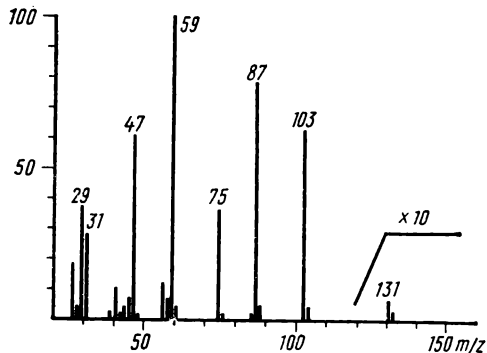


Рис. 6.7. К примеру 5:
в части спектра, отмеченной знаком $\times 10$, высота пиков увеличена в 10 раз

Пример 5. Использование дополнительной химической информации и пиков метастабильных ионов.

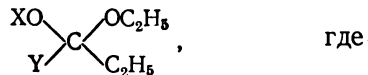
На рис. 6.7 приведен масс-спектр одного из компонентов смеси продуктов реакции между ортоэтилформиатом и акролеином в присутствии следов кислоты. В спектре имеются пики метастабильных ионов с $m^* 54,5$; $40,1$ и $29,5$.

В правой части масс-спектра регистрируются два слабых пика с m/Z 131 и 132, один из которых можно отнести к молекулярному иону. Присутствие азота в веществе исключается самим методом его получения, поэтому молекулярная масса должна быть четной, т. е. 132 (ионная серия 6). Из возможных формул кислородсодержащих соединений $C_7H_{16}O_2$ с $\Phi H = 0$ и $C_6H_{12}O_3$ с $\Phi H = 1$ наиболее вероятна первая, поскольку сложно представить образование в изучаемой реакции продуктов, содержащих 6 атомов углерода, 3 кислорода и кратную связь. Соединения, содержащие гидроксильные группы (диолы и моноэфиры диолов), исключаются самим характером реакции, поэтому вещество может относиться лишь к диэфирам диолов, в частности геминальных (ацетали и кетали), что подтверждается гомологическими сериями главных осколочных ионов:

$y = 3$ (m/Z 31, 59, 87) и $y = 5$ (m/Z 47, 75, 103).

Основные процессы фрагментации ацеталей $(RO)_2CHR'$ приводят к образованию ионов $[M-R']^+$ и $[M-OR]^+$ (β -распад к эфирному кислороду). С этих позиций следует проанализировать разности массовых чисел в рассматриваемом спектре. Два ближайших к пику M^+ пика осколочных ионов соответствуют фрагментам $[M-29]$ и $[M-45]$. Первый из них принадлежит иону $[M-C_2H_5]^+$, а второй — $[M-C_2H_5O]^+$. Не следует пытаться анализировать разности для более глубоких осколочных ионов, так как это может привести к ошибкам. Например, ион с m/Z 75 формально соответствует фрагменту $[M-57]$, однако он образуется не из молекулярного, а из иона с m/Z 103. В спектре присутствует пик метастабильного иона, соответствующий процессу $103 \rightarrow 75$ $m^* = 54,5 \approx 75^2/103$.

Появление иона $[M-C_2H_5]^+$ в спектре можно объяснить наличием фрагмента структуры $-O-C-C_2H_5$, а иона $[M-C_2H_5O]^+$ — фрагментом $-O-C-OC_2H_5$. В сочетании эти две структурные единицы дают фрагмент

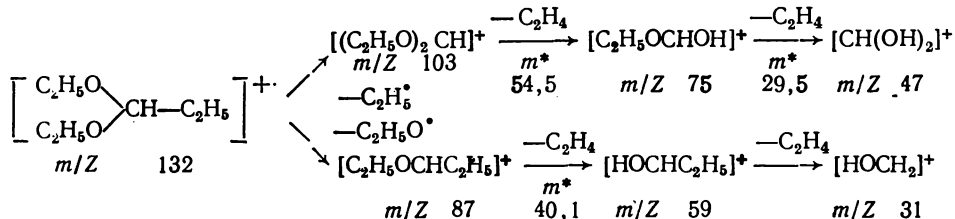


X и Y содержат, учитывая брутто-формулу вещества, в сумме два атома углерода. Случай $X = \text{H}$, $Y = \text{C}_2\text{H}_5$, соответствующий химически малостабильному полуацеталю, следует исключить. Вариант $X = Y = \text{CH}_3$ также исключается, потому что при такой структуре в спектре обязательно присутствовали бы пики ионов $[M-\text{CH}_3]^+$ и $[M-\text{CH}_3O]^+$, которых нет. В результате остается единственно возможная структура продукта реакции — диэтилацеталь пропаналя.

Интерпретацию масс-спектра можно завершить составлением схемы фраг-

ментации, включающей все основные осколочные ионы и объясняющей появление обнаруженных метастабильных пиков. В рассматриваемом примере все

вторичные осколочные ионы получают при последовательном отщеплении этиленовых фрагментов от первичных осколочных ионов:



Задачи

Приведенные в задачах этой главы масс-спектры записаны при энергии ионизирующих электронов 70 эВ. Во всех спектрах указаны пики до 2% от максимального пика спектра (за исключением пика молекулярного иона, если он имеет меньшую интенсивность) и с m/Z не менее 39. В отдельных случаях (для веществ с относительно небольшой молекулярной массой) приводятся пики с m/Z до 29. Если спектр дан в графической форме, то на рисунке отмечены массовые числа, соответствующие только молекулярному иону и наиболее интенсивным пикам спектра.

1. Определите брутто-формулу соединения,

в спектре которого максимален пик молекулярного иона с m/Z 110, а пики $[M + 1]$ и $[M + 2]$ имеют интенсивность 7,8 и 4,6% соответственно.

2. Какие возможные брутто-формулы можно предложить для соединения, имеющего максимальный в спектре пик молекулярного иона с m/Z 124, если интенсивность пика с m/Z 125 равна $8,4 \pm 0,4\%$? Пик с m/Z 126 малоинтенсивен.

3. Определите брутто-формулы и установите структуры соединений, спектры которых приведены на рис. 6.8, а, б. В спектре а интенсивности пиков с m/Z 94, 95 и 96 равны, соответственно, 100; 3,9 и 9,2%, а в спектре б — 63,7, 2,5 и 5,8%.

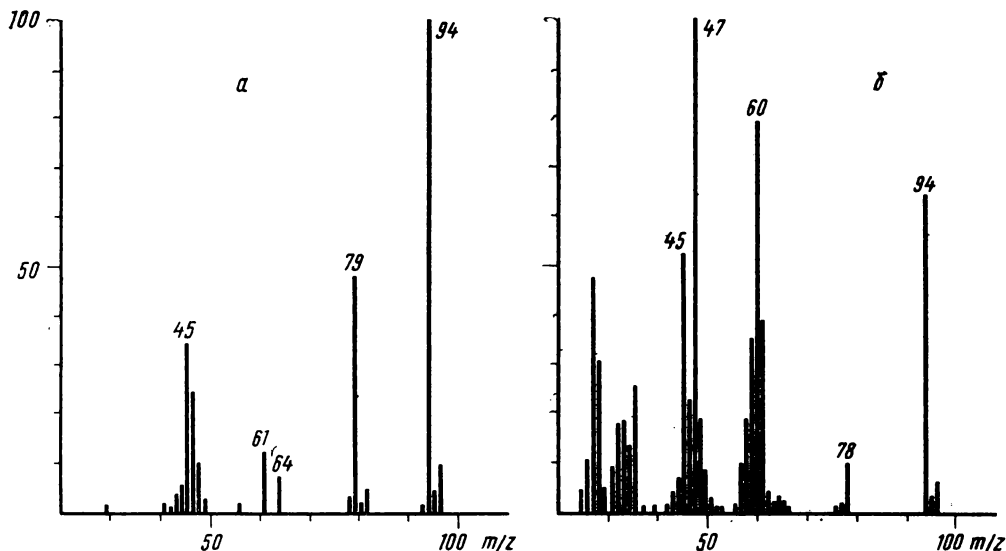


Рис. 6.8. К задаче 3

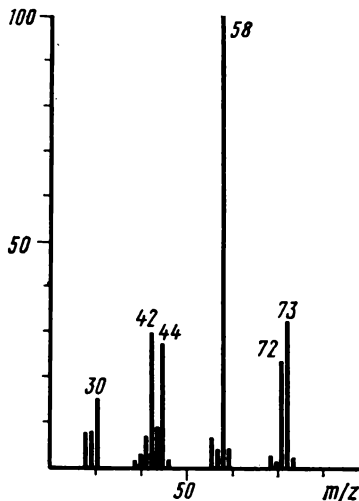


Рис. 6.9. К задаче 8

4. Установите формулы соединений, имеющих следующие масс-спектры:

- а) 121(0,6), 119(1,5), 117(1,5), 105(10), 103(63), 101(100), 84(3), 82(4), 68(4), 66(13), 49(3), 47(9), 37(4), 35(11), 31(8);
 б) 255(32), 253(98), 251(100), 249(34), 174(12), 172(24), 170(12), 160(2), 93(2), 81(2), 79(2).

5. Какие соединения, имеющие два активных атома водорода, характеризуются практически одинаковыми спектрами следующего вида:

- 130(2), 129(32), 128(8), 127(100), 126(2), 102(2), 101(2), 100(5), 99(5), 93(2), 92(15), 91(7), 90(2), 75(2), 73(3), 66(2), 65(15), 64(8), 63(6), 52(4), 41(3), 40(2), 39(6), 38(3), 37(2)?

6. Установите структуры двух продуктов хлорирования неопентилбензола:

- а) 184(6), 183(2), 182(18), 133(10), 131(2), 128(4), 126(12), 117(2), 115(3), 105(2), 93(6), 92(59), 91(100), 90(3), 89(2), 77(2), 65(11), 63(4), 57(5), 56(15), 55(14), 51(4), 41(4), 39(6);
 б) 184(2,4), 182(7,4), 167(4), 131(3), 128(2), 127(3), 126(4), 125(7), 115(4), 105(2), 91(12), 89(3), 77(2), 65(2), 63(2), 58(5), 57(100), 56(2), 51(2), 41(13), 39(3).

7. Определите класс и структуру соединения, имеющего масс-спектр:

- 115(17), 101(5), 100(54), 84(6), 72(8), 58(4), 58(100), 57(4), 56(11), 43(9), 42(9), 41(7), 30(7).

8. Что можно сказать о строении вещества, масс-спектр которого изображен на рис. 6.9?

9. Какие заключения можно сделать о структуре соединений, имеющих следующие масс-спектры:

- а) 156(1,3), 141(5), 113(10), 112(7), 99(3), 85(19), 83(3), 72(2), 71(40), 70(8), 69(5), 58(3), 57(70), 56(16), 55(15), 53(3), 44(3), 43(100), 42(26), 41(51), 39(17);

- б) 108(6), 107(81), 106(44), 93(7), 92(100), 80(5), 79(19), 78(10), 77(10), 65(34), 63(9), 53(8), 52(15), 51(26), 50(17), 39(38)?

10. Установите строение соединений со следующими масс-спектрами:

- а) 88(5), 87(72), 72(14), 59(4), 45(2), 44(48), 43(59), 42(11), 41(3), 31(2), 30(100), 29(13);

- б) 146(0,2), 144(1,0), 142(1,6), 95(33), 94(4), 93(100), 65(20), 64(2), 63(57), 62(2), 51(1), 49(3), 45(2), 43(2), 31(8), 29(3).

11. Определите строение соединений по их масс-спектрам:

- а) 109(8), 108(100), 107(3), 93(8), 79(13), 78(58), 77(19), 66(4), 65(65), 64(9), 63(9), 51(17), 50(10), 39(32);

- б) 76(10), 58(5), 47(13), 46(6), 45(100), 44(6), 43(9), 42(2), 40(2), 31(22), 29(23).

12. Какое строение имеют изомерные соединения $C_8H_8O_2$ со следующими масс-спектрами:

- а) 137(3), 136(28), 135(2), 106(8), 105(100), 78(5), 77(68), 52(2), 51(38), 50(18), 39(4);

- б) 137(2), 136(18), 95(7), 94(100), 77(2), 66(9), 65(7), 63(2), 55(2), 51(2), 43(18), 40(2), 39(8);

- в) 137(3), 136(35), 122(8), 121(100), 94(3), 93(33), 92(2), 66(2), 65(23), 64(3), 63(5), 62(2), 53(4), 51(3), 50(3), 43(10)?

13. В масс-спектре соединения содержатся следующие пики:

- 171(2), 170(46), 155(2), 128(3), 127(17), 44(3), 43(100), 42(4), 41(5), 40(3), 39(19). Пик с m/z 141 в спектре отсутствует. Какова структура вещества?

14. Определите строение органических соединений, имеющих приведенные ниже масс-спектры:

- а) 61(3), 60(75), 45(98), 44(5), 43(100), 42(13), 41(4), 40(4), 31(3), 29(11);

- б) 88(2,5), 87(1,5), 74(4), 73(31), 70(2), 61(5), 60(100), 55(9), 45(17), 44(4), 43(20), 42(22), 41(23), 40(2), 39(13), 38(3), 29(14).

15. Определите строение соединения, масс-спектры которых приведены на рис. 6.10.

16. Сделайте заключение о строении двух содержащихся в нефти соединений, учитывая сравнительные относительные интенсивности пиков их спектров:

- а) 107(3), 106(33), 105(6), 103(3), 92(8), 91(100), 89(2), 79(4), 78(7), 77(8), 65(8), 63(4), 52(4), 51(11), 50(4), 39(8);

- б) 107(5), 106(63), 105(28), 104(3), 103(6), 92(8), 91(100), 89(2), 79(7), 78(7), 77(14), 65(7), 63(6), 62(2), 52(7), 51(14), 50(5), 39(14).

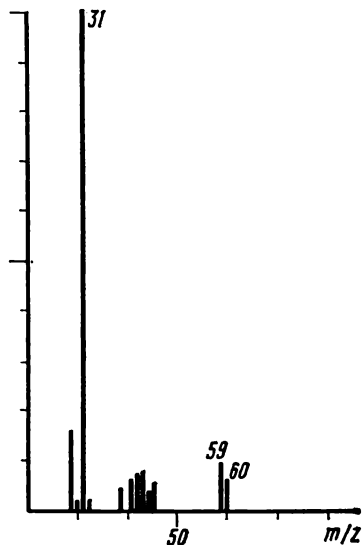
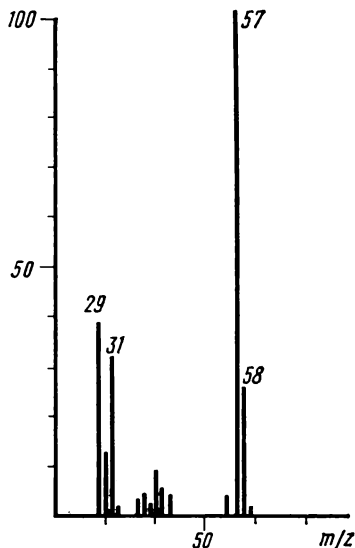


Рис. 6.10. К задаче 15

17. Установите строение устойчивого и чрезвычайно токсичного соединения, имеющего следующий масс-спектр:

64(14), 63(2), 47(2), 46(2), 45(4), 44(2), 43(8), 42(2), 33(2), 32(2), 31(100), 29(8).

18. Установите структуру углеводорода, при озонировании которого получены два соединения, имеющие следующие масс-спектры:

а) 58(27), 44(2), 43(100), 42(7), 41(2), 39(4), 37(2), 29(4);

б) 86(19), 71(4), 45(2), 44(3), 43(100), 42(4), 41(13), 39(5).

19. Какие выводы о строении вещества можно сделать на основании следующего масс-спектра:

112(12), 111(3), 97(10), 84(18), 83(97), 82(3), 81(14), 79(8), 77(4), 71(9), 70(55), 69(48), 68(47), 67(8), 66(3), 65(4), 63(3), 58(4), 57(74), 56(71), 55(100), 54(8), 53(20), 52(4), 51(10), 50(6), 44(4), 43(60), 42(35), 41(15), 40(14), 39(77), 38(6), 31(4), 29(55).

20. При окислении этоксиамина тетраацетатом свинца один из продуктов реакции имеет следующий масс-спектр:

88(6), 87(37), 73(2), 72(12), 70(4), 61(4), 60(6), 59(100), 58(5), 45(9), 44(18), 43(30), 42(70), 41(45), 40(6), 39(2), 31(7), 30(10), 29(47).

Установите структуру этого соединения.

Глава седьмая

РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Правильность предположений и данных о составе и строении исследуемого вещества может быть проверена путем определения *молекулярной рефракции* R по уравнению

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}, \quad (7.1)$$

где n — показатель преломления вещества; d — его плотность; M — молекулярная масса. Молекулярная рефракция имеет размерность молекулярного объема $\text{см}^3/\text{моль}$. Величина R прямо пропорциональна электронной поляризуемости молекул и обла-

дает свойством аддитивности, так что ее можно вычислить суммированием ряда постоянных слагаемых R_i , приписываемых содержащимся в молекуле атомам, группам атомов, связям или некоторым особенностям структуры (кратным связям, кольцам) и называемых соответственно *атомными рефракциями, групповыми рефракциями, связевыми рефракциями* и *структурными инкрементами*:

$$R_{\text{адд}} = \sum_i R_i. \quad (7.2)$$

Так, например, молекулярная рефракция нафтеновых углеводородов C_nH_{2n} может быть вычислена как сумма атомных рефракций углерода R_C и водорода R_H :

$$R_{C_nH_{2n}} = nR_C + 2nR_H. \quad (7.3)$$

Поскольку основной вклад в общую поляризуемость молекул дают легко поляризуемые внешние (валентные) электроны, $R_{C_nH_{2n}}$ можно рассматривать и как сумму связевых рефракций

$$R_{C_nH_{2n}} = nR_{C-C} + 2nR_{C-H}. \quad (7.4)$$

Однако молекулярная рефракция изомерных нафтенам олефинов, содержащих очень легко поляризуемые π -связи, заметно больше. В системе атомных рефракций повышенный вклад двойной связи учитывается добавлением постоянного слагаемого — инкремента двойной связи, обозначаемого символом $|=$. Этот символ включают и в брутто-формулу олефинов, чтобы подчеркнуть наличие двойной связи $C_nH_{2n}|=$:

$$R_{C_nH_{2n}}| = nR_C + 2nR_H + | =. \quad (7.5)$$

В системе связевых рефракций сумма $R_{C_nH_{2n}}| =$ содержит иные слагаемые:

$$R_{C_nH_{2n}}| = (n-2) R_{C-C} + R_{C=C} + 2nR_{C-H}. \quad (7.6)$$

Тройная углерод-углеродная связь имеет еще большую поляризуемость, чем двойная, и характеризуется большими величинами инкремента молекулярной рефракции $| \equiv$ и связевой рефракции $R_{C \equiv C}$, с помощью которых вычисляются рефракции ацетиленовых соединений:

$$R_{C_nH_{2n-2}}| \equiv = nR_C + (2n-2) R_H + | \equiv \quad (7.7)$$

или

$$R_{C_nH_{2n-2}}| \equiv = (n-2) R_{C-C} + (2n-2) R_{C-H} + R_{C \equiv C}. \quad (7.8)$$

Весьма важно, что изомерные ацетиленам соединения с двумя двойными связями $C_nH_{2n-2}|=2$ имеют иные (еще большие) значения молекулярной рефракции, а именно — в системе атомных рефракций и инкрементов:

$$R_{C_nH_{2n-2}}| =_2 = nR_C + (2n-2) R_H + 2| = \quad (7.9)$$

или в системе связевых рефракций

$$R_{C_nH_{2n-2}}| =_2 = (n-3) R_{C-C} + (2n-2) R_{C-H} + 2R_{C=C}. \quad (7.10)$$

При этом только диены с изолированными или кумулированными (алленовыми >C=C=C<) двойными связями обнаруживают согласие с расчетами по (7.9) или (7.10), а у диенов с сопряженными двойными связями $\text{>C} \begin{smallmatrix} | \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{—} \begin{smallmatrix} | \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{=C<}$ молекулярная рефракция оказывается значительно большей, чем вычисленная по правилам аддитивности (7.9) — (7.10). Таким образом, открывается возможность определения по величине молекулярной рефракции не только числа и природы содержащихся в молекуле кратных связей, но и их относительного расположения.

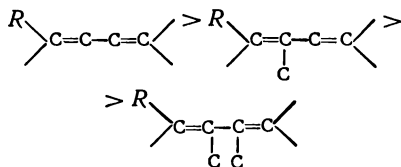
Расхождение между эксперименталь-

ной и аддитивной (с учетом инкрементов кратных связей) величинами R называется *экзальтацией молекулярной рефракции* EM :

$$EM = R - R_{\text{адд}} \quad (7.11)$$

Главной причиной экзальтаций является π — π -сопряжение кратных связей, и величина экзальтаций быстро возрастает с увеличением длины сопряженных систем. Однако частичное или полное включение сопряженной системы в цикл, а также и образование простейших ароматических структур приводит к снижению экзальтаций, так что углеводороды ряда бензола и большинство их производных не обнаруживают экзальтаций при расчете аддитивных значений по формуле Кекуле. Правилу аддитивности подчиняются и ароматические соединения с несколькими изолированными бензольными кольцами, но соединения с конденсированными кольцами (нафталины, антрацены и т. п.) и сопряженными (непосредственно соединенными) кольцами обнаруживают экзальтацию.

Для структурного анализа имеет значение также тот факт, что величина экзальтаций существенно зависит от разветвленности скелета в месте расположения сопряженной системы: появление боковых цепей у центральных углеродных атомов сопряженных связей влечет за собой снижение экзальтаций, так что в группах изомеров



В пределах гомологического ряда с данной сопряженной системой экзальтации возрастают часто пропорционально молекулярной массе. Для характеристики сопряженных систем пред-

лагалось использовать экзальтации, приведенные к молекулярной массе 100, — так называемые *удельные экзальтации* ($E\Sigma$):

$$E\Sigma = \frac{EM}{M} 100. \quad (7.12)$$

p — π -сопряжение неподеленных электронных пар (галогенов, азота, кислорода) с π -электронами соседних кратных связей проявляется в разных структурах весьма различно. У непредельных галогенпроизводных эти эффекты столь невелики, что при расчетах по классической аддитивной схеме вообще не учитываются, а у галогенангидридов карбоновых кислот, амидов и ароматических аминов они по сложившейся традиции учитываются введением особых (повышенных) значений атомных или связевых рефракций галогенов и азота в таких структурах и, следовательно, формально не рассматриваются как экзальтации. Понятие экзальтаций рефракции является, таким образом, весьма условным, связанным с примитивностью самой классической аддитивной схемы и ее историей, но все же полезным для выявления и классификации содержащихся в исследуемом веществе сопряженных систем. В более детализированных современных аддитивных схемах, учитывающих состояние гибридизации соседних атомов и влияние непосредственно не связанных атомов, понятие «экзальтация» вообще не используется. Однако такие детализированные аддитивные схемы, разработанные для расчета свойств органических соединений, требуют установления очень большого числа исходных аддитивных констант, предъявляют повышенные требования к чистоте исследуемых соединений и в практике структурного анализа не употребляются.

Возможности структурного анализа по молекулярной рефракции, основанного на классической аддитивной

схеме расчета, ограничиваются информацией о числе и природе кратных связей и об эффектах сопряжения. В рамках выявления этих особенностей структуры обе разновидности классической аддитивной схемы (атомная и связевая) практически равноценны по точности и границам применимости.

Более старая система атомных констант сохранила следы своего исторического развития: структурные эффекты учитываются в ней разными способами — различными значениями атомных рефракций данного элемента в разных группировках, специальными структурными инкрементами и групповыми рефракциями, используемыми наряду с атомными. Несмотря на разнородность расчетных констант, система атомных рефракций удобна при структурном анализе неизвестных веществ, так как позволяет производить вычисление $R_{\text{адд}}$, исходя непосредственно из брутто-формулы, без подсчета числа различных связей в предположительных структурных формулах.

Практические указания по определению и расчету молекулярной рефракции

Приступая к установлению строения вещества по молекулярной рефракции, следует прежде всего обеспечить необходимую точность исходных данных. Экспериментальные величины показателя преломления и плотности должны иметь точность до нескольких единиц четвертого десятичного знака, легко достижимую на обычных лабораторных рефрактометрах предельного угла и при работе с пикнометрами объемом более 1—2 мл с термостатированием до $\pm 0,1^\circ \text{C}$. Абсолютное значение температуры несущественно, но обе величины (n и d) обязательно должны быть измерены при одинаковой

температуре. В расчетную формулу (7.1) необходимо вставлять величину плотности d_4^t : отношение весов равных объемов вещества и воды при температуре t пересчитывают в плотность по известной формуле:

$$d_4^t = d_4^t (d_4^t)_{\text{воды}}.$$

При вычислениях по (7.1) надо употреблять точное значение M согласно установленной или предполагаемой брутто-формуле, а не непосредственно результат приближенного экспериментального определения, так как погрешности большинства обычных физико-химических методов определения молекулярной массы достигают нескольких процентов и сопоставимы с величиной самих структурных влияний на молекулярную рефракцию.

Для определения $R_{\text{адд}}$, согласно (7.2), используются таблицы аддитивных констант R_i . Наиболее употребительными из них являются таблицы атомных рефракций Эйзенлора и Фогеля (см. ПХ), а также связевых рефракций Фогеля (см. ПХХ). Расхождения между результатами подсчетов по этим таблицам, которые могут достигать до десятых долей миллилитров на моль, находятся в пределах точности самой классической аддитивной схемы расчета.

Выбрав ту или иную систему расчетных констант, следует все слагаемые (7.2) брать из одной и той же таблицы рефракций; заимствовать часть слагаемых из одной таблицы, а часть из другой — нельзя. Табличные данные, разумеется, должны относиться к той же самой длине волны света, для которой произведены измерения. Чаще всего используется длина волны желтой линии спектра натрия, обозначаемой буквой D и положенной в основу расчета шкал рефрактометров типа Аббе. Эти рефрактометры не требуют применения монохроматических источ-

ников света, весьма удобны в работе и получили очень широкое распространение. Другими часто используемыми спектральными линиями являются красная и голубая линии спектра водорода, обозначаемые соответственно буквами *C* и *F* (или α и β).

Выбор атомных или связевых рефракций не имеет принципиального значения, но, как уже отмечалось, при использовании атомных рефракций, суммируемых непосредственно по брутто-формуле, нет необходимости в априорных предположениях о полной (развернутой) структурной формуле.

Определение структуры органических соединений с помощью молекулярной рефракции

Отличие метода молекулярной рефракции от рассмотренных выше спектральных методов состоит в том, что для определения структуры по молекулярной рефракции необходимо располагать данными о составе исследуемых соединений и молекулярной массе, (брутто-формуле) или основаниями для предположений о структурной формуле, без чего невозможны расчеты аддитивных величин. Такая тесная связь структурной интерпретации рефрактометрических данных со сведениями о количественном составе вещества ограничивает независимое использование рефракции. Однако именно благодаря аддитивности молекулярной рефракции открывается возможность контроля данных о молекулярной формуле, чего не дает ни один из видов спектроскопии в оптической и радиочастотной областях спектра.

Необходимой предпосылкой успешного проведения структурного анализа по молекулярной рефракции является полное использование информации, содержащейся в самой брутто-формуле.

Ее следует сопоставить с формулами предельных соединений с тем же числом углеродных атомов и по разнице в содержании водорода заключить о степени неопределенности анализируемого вещества и возможном содержании в нем кратных связей и циклов. Определение формальной неопределенности и установление альтернативных типов структур с разным числом колец, двойных и тройных связей производится, как это было описано в первой главе в связи с использованием брутто-формул при трактовке ИК-спектров. Так, например, формула $C_8H_{11}Cl_2Br$, где общее число атомов одновалентных элементов $n^I = 11 + 2 + 1 = 14$ — на 4 атома меньше, чем в предельном соединении с $n^{IV} = 8 (2 \cdot 8 + 2 = 18)$, должна отвечать либо ациклическим структурам, содержащим две двойные связи или одну тройную, либо моноциклической структуре с одной двойной связью, либо же бициклической без кратных связей. Эти альтернативные типы структур и должны быть положены в основу подсчета $R_{адд}$ по (7.2). Сравнение экспериментального значения $R(7.1)$ с $R_{адд}$ дает возможность отвергнуть некоторые из предполагаемых альтернативных вариантов структур, подтвердить другие и сделать более детальные заключения о строении, основываясь на следующих соображениях.

1. Совпадение R и $R_{адд}$ с точностью до нескольких десятых долей миллилитров в моле подтверждает вероятность предполагаемой брутто-формулы и структуры. При этом расхождения до 0,3—0,4 относятся за счет приближенного характера самих аддитивных констант, возможных ошибок измерений и влияния примесей. Если при расчете предполагалось наличие двух и более кратных связей, то совпадение с экспериментальной величиной свидетельствует о том, что кратные связи изолированы друг от друга, кумули-

рованы или образуют простейшие ароматические структуры (бензольное кольцо некоторые гетероциклы). Окончательные формулировки выводов, как правило, должны учитывать вероятность нескольких структур, неразличимых по молекулярной рефракции в указанных пределах точности расчетов.

2. Расхождение R и $R_{\text{адд}}$ более чем на 0,3—0,4 мл/моль указывает на не-правильность сделанных при подсчете $R_{\text{адд}}$ предположений о строении и составе вещества или свидетельствует об особенностях структуры, вызывающих экзальтации молекулярной рефракции. В этом случае необходимо рассмотреть другие возможные при данной брутто-формуле значения $R_{\text{адд}}$ для иного числа и природы кратных связей или напряженных колец, а также иных функциональных групп. Превышение экспериментальной величины R над аддитивной, вычисленной для структур с двумя и более кратными связями, может быть экзальтацией молекулярной рефракции, вызванной сопряжением. Сопоставление величины экзальтации с литературными (табличными) данными для хорошо изученных сопряженных систем может дать дополнительную информацию о характере сопряженной системы и разветвленности скелета в месте ее расположения.

Депрессия молекулярной рефракции (случай, когда $R < R_{\text{адд}}$) наблюдается только у некоторых гетероциклов ароматического характера. За исключением этого специального случая отрицательные величины разности $R - R_{\text{адд}}$ свидетельствуют о несоответствии состава и строения вещества предполагаемым. Другие возможные причины отрицательных разностей $R - R_{\text{адд}}$ — ошибки, допущенные в расчетах и измерениях.

Рефрактометрия была первым из физических методов, широко приме-

нявшихся для определения структуры органических веществ, и в течение многих десятилетий (до начала применения ИК-спектроскопии в сороковых годах нашего века) играла ведущую роль. В настоящее время она сохраняет свое значение в качестве легко доступного источника предварительной информации, дополняющей и контролирующей данные других методов. Рефрактометрический структурный анализ органиками применяется практически только для жидких веществ, так как затраты времени, необходимые для исследования твердых веществ (в растворах или кристаллическом состоянии), и снижение точности измерений делают использование рефрактометрии в этих случаях менее целесообразным.

Обычный ход рассуждений при выборе альтернативных типов структур и обсуждении величин молекулярной рефракции в сравнении с аддитивными иллюстрируется нижеследующими примерами.

Примеры структурного анализа по молекулярной рефракции

При разборе предлагаемых типичных примеров следует обратить внимание на обоснование выбора структурных инкрементов для подсчета $R_{\text{адд}}$, на использование дополнительной информации в виде сведений о способе получения вещества, истолкование соответствия (или расхождения) величин R и $R_{\text{адд}}$, а также на формулировку окончательных заключений.

Пример 1. Исследуемое соединение имеет состав $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$. Показатель преломления и плотность соответственно равны n_D^{20} 1,4626 и d_D^{20} 1,0000. Вычисляем молекулярную рефракцию по формуле (7.1):

$$R_D = \frac{1,4626^2 - 1}{1,4626^2 + 2} \frac{118,65}{1,0000} = 32,66.$$

Предельное соединение с шестью атомами углерода и одним атомом хлора должно было бы иметь состав $C_6H_{13}Cl$ (при $n^{IV} = 6$ общее число одновалентных атомов равно $2 \cdot 6 + 2 = 14$). Из сравнения брутто-формулы следует, что рассматриваемое галогенпроизводное содержит одну двойную связь $C=C$ или одно углеродное кольцо. Для $C_6H_{11}Cl$ аддитивная величина рефракции по атомным константам Эйзенлора (см. ПХІХ) для линии D натрия равна:

$$R_{D \text{ адд}} = 6 \cdot 2,418 + 11 \cdot 1,100 + \\ + 5,967 = 32,58.$$

Сопоставляя это значение 32,58 с экспериментальным 32,61, видим, что они практически совпадают. Это означает, что исследуемое соединение не содержит двойной связи. Действительно, при наличии двойной связи надо было бы учесть соответствующий инкремент и аддитивное значение рефракции составило бы $32,58 + 1,733 = 34,313$, что сильно отличается от экспериментальной величины.

Итак, молекулярная рефракция и состав данного соединения указывают, что оно не содержит двойных связей и является циклическим соединением с пяти- или шестичленным кольцом (трех- и четырехчленные кольца исключаются как имеющие значительные инкременты — соответственно 0,7 и 0,6).

Пример 2. Установлено, что соединение имеет брутто-формулу $C_{10}H_{18}O$, d_4^{20} 0,8954 и n_D^{20} 1,4505. Отсюда экспериментальное значение $R_D = 46,30$. Вещество состава $C_{10}H_{18}O$ может принадлежать более чем к десяти различным классам органических соединений, которым должны соответствовать следующие значения $R_{D \text{ адд}}$ (по таблицам атомных рефракций Эйзенлора):

| | Формула | $R_{D \text{ адд}}$ |
|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------|
| Ацетиленовые спирты | $C_{10}H_{18}O \cdot \equiv$ | 47,90 |
| Ацетиленовые эфиры | $C_{10}H_{18}O \cdot \equiv$ | 48,02 |
| Двуэтиленовые спирты | $C_{10}H_{18}O \cdot \equiv_2$ | 48,97 |
| Двуэтиленовые эфиры | $C_{10}H_{18}O \cdot \equiv_2$ | 49,09 |
| Циклические спирты с двойной связью | $C_{10}H_{18}O \cdot \equiv$ | 47,23 |
| Циклические эфиры с двойной связью | $C_{10}H_{18}O \cdot \equiv$ | 47,35 |
| Этиленовые кетоны или альдегиды | $C_{10}H_{18}O \cdot \equiv$ | 47,92 |
| Циклические кетоны или альдегиды | $C_{10}H_{18}O \cdot \equiv$ | 46,19 |
| Бициклические спирты | $C_{10}H_{18}O \cdot$ | 45,50 |
| Бициклические эфиры | $C_{10}H_{18}O \cdot$ | 45,62 |

Сравнение вычисленных значений $R_{D \text{ адд}}$ с экспериментальными тотчас же указывает, что исследуемое вещество не может принадлежать к первым семи классам соединений, содержащих двойные и тройные углерод-углеродные связи и имеющих $R_D > 47$. По величине R_D исследуемое соединение ближе всего к моноциклическим альдегидам или кетонам. Не исключается, однако, возможность и того, что оно является бициклическим спиртом или эфиром, содержащим трехчленное углеродное кольцо (инкремент 0,7). Выбор между этими структурами легко может быть сделан на основании химических свойств (реакций на альдегидную, кетонную или спиртовую группу).

Пример 3. Углеводород C_6H_{10} имеет n_a^{20} 1,4384 и d_4^{20} 0,7108. По этим данным вычисляем $R_a = 30,34$. Сумма атомных рефракций (для красной линии водорода по табл. ПХІХ) равна $6 \cdot 2,413 + 10 \cdot 1,092 = 25,398$, что намного меньше экспериментальной величины, и указывает на присутствие в молекуле исследуемого углеводорода кратных связей. Максимальное число двойных связей, которое может содержать углеводород состава C_6H_{10} , равно двум. Для гексадиена аддитивное значение молекулярной рефракции составляет $R_{a \text{ адд}} = 25,398 + 2 \cdot 1,686 = 28,77$.

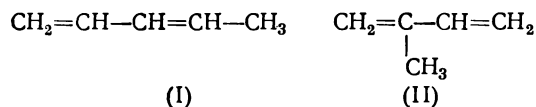
Экспериментальная величина моле-

кулярной рефракции, таким образом, значительно превышает максимально возможную при данном составе аддитивную величину. Следовательно, имеет место экзальтация молекулярной рефракции $EM_a = 30,34 - 28,77 = 1,57$, свидетельствующая о наличии сопряженной системы двойных связей $C=C-C=C$ в открытой цепи. На этом основании исследуемый углеводород должен быть признан гомологом дивинила.

Пример 4. Определить структуру углеводородов C_5H_8 , один из которых имеет d_4^{20} 0,6806, и n_D^{20} 1,4191, а второй — d_4^{20} 0,6830 и n_D^{20} 1,4280.

Молекулярные рефракции обоих углеводородов ($R_D = 25,29$ и $25,66$ соответственно) намного превышают сумму атомных рефракций C_5H_8 , равную (по табл. ПХІХ для желтой линии натрия) $5 \cdot 2,418 + 8 \cdot 1,100 = 20,89$. Разница $R - R_{C_nH_n}$ в обоих случаях превышает величину инкрементов двойной и тройной связей. Принимая во внимание брутто-формулу, следует заключить, что оба углеводорода содержат по две двойные связи, т. е. являются алифатическими диенами.

Аддитивное значение молекулярной рефракции диенов $C_5H_8 |_{=2}$ равно $20,89 + 2 \cdot 1,733 = 24,356$, что значительно меньше экспериментальных величин R_D рассматриваемых углеводородов. Оба они обнаруживают экзальтацию молекулярной рефракции EM_D , равную в первом случае $25,29 - 24,36 = 0,93$, а во втором $25,66 - 24,36 = 1,30$. Таким образом, оба углеводорода являются *сопряженными* диенами. Для состава C_5H_8 возможны лишь две структуры с сопряженными двойными связями:

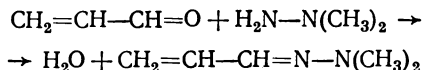


Разветвление скелета в месте распо-

ложения сопряженных систем приводит к снижению экзальтации рефракции. На этом основании углеводороду с меньшим значением $EM_D = 0,93$ следует приписать структуру (II), а углеводороду со значением $EM_D = 1,30$ — структуру (I).

Пример 5. Вещество, полученное взаимодействием акролеина с *несимм*-диметилгидразином (ДАН СССР, 1960, т. 134, с. 1094) имело n_D^{20} 1,4269 и d_4^{20} 0,8696.

Исходя из известных свойств карбонильных соединений и гидразинов, в этой реакции следовало ожидать обычного продукта — соответствующего гидразона:



Простейшие непредельные гидразоны тогда были вообще неизвестны, и строение полученного продукта нуждалось в подтверждении.

Аддитивное значение молекулярной рефракции диметилгидразона акролеина в системе связевых рефракций (по Фогелю для линии D см. ПХХ) равно:

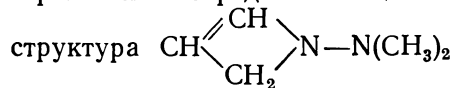
$$\begin{aligned} R_{D \text{ адд}} &= R_{C-C} + R_{C=C} + R_{C=N} + 2R_{C-N} + \\ &+ R_{N-N} + 10R_{C-H} = 1,296 + 4,17 + \\ &+ 3,76 + 2 \cdot 1,57 + 1,99 + 10 \cdot 1,676 = 31,116. \end{aligned}$$

При этом надо учесть, что непредельные гидразоны содержат сопряженную систему π -электронов двойных связей $C=C$ и $C=N$ и p -электронов второго атома азота, поэтому следует ожидать для них значительной экзальтации молекулярной рефракции и, следовательно, величин R , больших чем $R_{D \text{ адд}}$. Экспериментальное же значение молекулярной рефракции полученного вещества (принимая для него молекулярную массу предполагаемого гидразона $M = 98,15$) составляет:

$$R_D = \frac{1,4269^2 - 1}{1,4269^2 + 2} \cdot \frac{98}{0,8696} = 28,97.$$

Экспериментальная величина R , таким образом, получается не больше, а, наоборот, значительно меньше аддитивной. Это несомненное указание на то, что ожидаемая структура непредельного гидразона не соответствует природе образующегося продукта. Определение элементного состава и молекулярной массы подтвердило брутто-формулу $C_5H_{10}N_2$ (дефицит водорода по сравнению с предельным составом на 4 атома). Следовательно, кроме рассмотренного варианта структуры с двумя двойными связями необходимо рассмотреть возможные сочетания одной двойной связи ($C=C$ или $C=N$) с кольцом и ациклические структуры с одной тройной связью ($C\equiv C$ или $C\equiv N$).

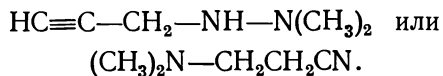
Первый вариант, например, маловероятная непредельная циклическая



дает (в той же системе связевых рефракций)

$$\begin{aligned} R_{D \text{ ад}} &= R_{C-C} + R_{C=C} + 4R_{C-N} + R_{N-N} + \\ &+ 10R_{C-H} = 1,296 + 4,17 + 4 \cdot 1,57 + \\ &+ 1,99 + 16,76 = 30,496. \end{aligned}$$

Второй вариант (одна тройная связь) реализуется в виде структур ациклических ацетиленовых гидразинов или аминонитрилов, например



Для ацетиленовых гидразинов $C_5H_{10}N_2 \equiv$

$$\begin{aligned} R_D &= R_{C-C} + 3R_{C-N} + R_{N-N} + R_{C\equiv C} + \\ &+ R_{N-H} + 9R_{C-H} = 1,296 + 3 \cdot 1,57 + \\ &+ 1,99 + 5,82 + 1,76 + 9 \cdot 1,676 = 30,66. \end{aligned}$$

Для аминонитрилов $C_4H_{10}NCN$ имеем

$$\begin{aligned} R_D &= 2R_{C-C} + 3R_{C-N} + R_{C\equiv N} + 10R_{C-H} = \\ &= 2 \cdot 1,296 + 3 \cdot 1,57 + 4,82 + \\ &+ 10 \cdot 1,676 = 28,882. \end{aligned}$$

Последняя величина (в отличие от всех предыдущих) находится в очень хорошем соответствии с экспериментальным значением R_D и указывает на то, что изучаемая реакция сопровождается неизвестной ранее перегруппировкой и вместо гидразона образуется аминонитрил.

Применение рефракционной дисперсии для определения строения органических соединений

Условие аддитивности (7.2) сохраняет свое значение для любых длин волн видимого спектра, так что разность молекулярных рефракций для двух длин волн λ_1 и λ_2 , называемая *молекулярной дисперсией*, также может рассматриваться как аддитивная величина:

$$\begin{aligned} R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2} &= \sum_i R_{i\lambda_1} - \sum_i R_{i\lambda_2} = \\ &= \sum_i (R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2})_i. \end{aligned} \quad (7.13)$$

Аддитивные слагаемые $(R_{\lambda_1} - R_{\lambda_2})_i$ — *атомные дисперсии* — приводятся наряду с атомными рефракциями (см. ПХІХ) и могут быть использованы для заключения о структуре органических соединений подобно тому, как это было описано выше для молекулярной рефракции. При этом использование дисперсии дает по сравнению с определением показателя преломления только для одной длины волны дополнительные возможности. Установление степени непредельности (числа кратных углерод-углеродных связей и ароматических колец) по дисперсии не требует точного знания брутто-формулы, и для этой цели можно ограничиться приближенным значением мо-

лекулярной массы, как видно из следующего примера.

Пример I. Требуется определить природу кислородного соединения с молекулярной массой ~ 100 , показателями преломления n_F^{20} 1,4462 и n_C^{20} 1,4370 плотностью d_4^{20} 0,8472. Поскольку известно лишь приближенное значение молекулярной массы, а количественный состав не установлен, расчет молекулярной рефракции и какие-либо выводы о строении на основании ее величины невозможны. Для вычисления молекулярной дисперсии в данном случае можно воспользоваться приближенной молекулярной массой:

$$R_F - R_C = \left(\frac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} - \frac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2} \right) \frac{M}{d} =$$

$$= (0,2668 - 0,2620) \frac{100}{0,8470} = 0,567.$$

Экспериментальная величина $R_F - R_C$ включает погрешность измерения молекулярной массы, что надо учитывать при сравнении ее с аддитивной. Аддитивные же величины молекулярной дисперсии для различных классов кислородных соединений можно установить на основании следующих соображений. Если в молекуле исследуемого соединения содержится один атом кислорода, то при данной молекулярной массе она должна содержать шесть атомов углерода ($100 : 14 - 1 = 6$). Такое соединение предельного ряда должно было бы иметь брутто-формулу $C_6H_{14}O$, а непредельного — $C_6H_{12}O$ или $C_6H_{10}O$ или с еще меньшим количеством водорода. Соединение приблизительно такой же молекулярной массы, но содержащее два атома кислорода, должно было бы иметь соответственно формулы $C_5H_{12}O_2$, $C_5H_{10}O_2$ и т. д. Аддитивные величины молекулярных дисперсий, соответствующие возможным брутто-формулам предельных, моноолефиновых, диолефиновых и ацетиле-

новых спиртов и карбонильных соединений, вычисляются по табличным данным атомных дисперсий и инкрементов (см. ПХІХ):

| | | | |
|--------------|----------------|----------------|----------------|
| $C_6H_{14}O$ | 0,478 | $C_5H_{12}O_2$ | 0,413 |
| $C_6H_{12}O$ | 0,483 | $C_5H_{10}O$ | 0,418 |
| $C_6H_{12}O$ | \equiv 0,570 | $C_5H_{10}O_2$ | \equiv 0,505 |
| $C_6H_{10}O$ | \equiv 0,575 | $C_5H_8O_2$ | 0,423 |
| $C_6H_{10}O$ | \equiv 0,662 | $C_5H_8O_2$ | \equiv 0,597 |
| $C_6H_{10}O$ | \equiv 0,525 | $C_5H_8O_2$ | \equiv 0,460 |
| C_5H_8O | \equiv 0,530 | C_5H_8O | \equiv 0,510 |

Дисперсия эфиров отличается от дисперсии изомерных спиртов всего на 0,006, так что различить их невозможно.

Сравнивая полученные аддитивные значения молекулярной дисперсии с экспериментальной величиной 0,57, приходим к заключению, что исследуемое кислородное соединение несомненно непредельное. Вероятнее всего, это спирт, эфир или карбонильное соединение с одной связью $C=C$.

Различия дисперсии органических соединений с разным числом и расположением кратных связей столь значительны, что для целей классификации по степени непредельности можно вообще не пользоваться аддитивной схемой расчета, а непосредственно сравнивать дисперсию исследуемых соединений с установленными для каждого класса характерными величинами. При этом вместо молекулярной дисперсии (7.13) целесообразно использовать удельную дисперсию δ_{FC} или, лучше, относительную дисперсию, ω_{FCD} , определение которой не требует знания плотности и может быть произведено с несколькими каплями вещества:

$$\delta_{FC} = \frac{n_F - n_C}{d} 10^4, \quad (7.14)$$

$$\omega_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} 10^3. \quad (7.15)$$

Обе величины (δ и ω) часто используются при анализе нефтей и нефтепродуктов. Для углеводородов имеются подробные классификационные таблицы (см. ПХХI), позволяющие по величине дисперсии установить число и расположение кратных связей и ароматических колец, если приблизительно известны температура кипения или молекулярная масса. Такие определения весьма полезны, в частности, при анализе нефтяных фракций методом жидкостной хроматографии, когда требуется установить природу выходящих из колонки углеводородов различных классов.

Кроме функций (7.14) и (7.15) в углеводородном анализе применяется родственная относительной дисперсии константа — дисперсиометрический коэффициент $D_{FC} = (n_F - n_C)10^4 / (n_C - 1,04)$, имеющий некоторые преимущества при точных количественных определениях.

Возможности структурного анализа углеводородов по относительной дисперсии иллюстрируются нижеприведенными примерами.

Пример 1. Углеводород с температурой кипения около 180°C имеет n_D^{20} 1,4465, n_C^{20} 1,4441 и n_F^{20} 1,4519. Отсюда

$$\omega_{FCD} = \frac{1,4519 - 1,4441}{1,4465 - 1} 10^3 = 17,5;$$

такую низкую относительную дисперсию имеют только парафины и циклопарафины (см. ПХХI), поэтому заключаем, что углеводород не содержит кратных связей. Судя по величине показателя преломления (n_D^{20} 1,4465), превышающей максимальные значения для парафинов с такой температурой кипения, углеводород должен быть признан циклопарафином.

Пример 2. Константы углеводорода: т. кип. 147°C , n_D^{20} 1,4200, $n_F^{20} - n_C^{20} = 0,0087$.

Относительная дисперсия равна $0,0087 \cdot 10^3 / (1,4200 - 1) = 20,7$. Углеводород, следовательно, содержит одну кратную связь. Низкое значение показателя преломления n_D^{20} указывает, что он является алифатическим олефином или ацетиленом. Выбор между этими двумя возможностями может быть произведен установлением состава или химическим исследованием.

Задачи

1. Укажите (не производя вычислений), какой из перечисленных углеводородов имеет наименьшую, а какой — наибольшую молекулярную рефракцию: гексадиен-1,3, бицикло [3.1.0] гексан, циклогексен, гексин-1

2. Сколько колец и двойных связей содержат соединения: а) $\text{C}_6\text{H}_9\text{Br}$: n_D^{20} 1,5134, d_4^{20} 1,3901; б) $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$: n_D^{20} 1,4724, d_4^{20} 1,1591.

3. Каковы возможные структурные формулы веществ: а) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ (n_D^{17} 1,4384; d_4^{17} 0,8557) и б) $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$ (n_D^{20} 1,3842; d_4^{20} 0,7940). Какие структуры безусловно исключаются?

4. Какие можно сделать выводы о строении нижеприведенных соединений на основании их молекулярной рефракции:

а) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$: n_D^{18} 1,4635, d_4^{18} 0,8594;

б) C_5H_8 : n_D^{18} 1,4221, d_4^{18} 0,6858;

в) C_6H_{10} : n_D^{20} 1,4010, d_4^{20} 0,6880;

г) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$: n_D^{20} 1,3682, d_4^{20} 0,8066;

д) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$: n_D^{20} 1,3598, d_4^{20} 0,9168;

е) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$: n_D^{20} 1,3725, d_4^{20} 0,9007;

ж) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$: n_D^{20} 1,3979, d_4^{20} 0,9587;

з) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$: n_D^{16} 1,4458, d_4^{16} 0,8581;

и) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OBr}$: n_D^{16} 1,5417, d_4^{16} 1,5063;

к) C_6H_{12} : n_D^{20} 1,3859, d_4^{20} 0,6968;

л) $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$: n_D^{20} 1,4115, d_4^{20} 0,8090;

м) $\text{C}_4\text{H}_9\text{ON}$: n_D^{20} 1,4548, d_4^{20} 1,0005.

5. При действии гидроперекиси ацетила

на мирцен $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$
получается моноокись, имеющая d_4^{20} 0,8552 и n_D^{20} 1,4578. Каково ее строение?

6. Каково строение углеводорода C_7H_{12} с d_4^{20} 0,7343, n_D^{20} 1,4071, превращающегося при гидрировании в 2,2-диметилпентан и не реагирующего с медными солями?

7. Сделайте выводы о структуре углеводорода $\text{C}_{11}\text{H}_{18}$, имеющего n_D^{25} 1,4702, d_4^{25} 0,8670 и очень сильную полосу 1659 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния света?

8. Кислородное соединение неизвестного состава имеет молекулярную массу около 86, d_4^{20} 0,8529, n_C^{20} 1,4322 и n_F^{20} 1,4417. Какие выводы о его структуре можно сделать на основании величины дисперсии?

9. К какому классу относится углеводород с т. кип. 73°C , n_D^{20} 1,4122, n_C^{20} 1,4096 и n_F^{20} 1,4191?

10. Показатели преломления углеводорода, кипящего при 164°C : n_D^{20} 1,5334, n_C^{20} 1,5278, n_F^{20} 1,5481. К каким гомологическим рядам он может принадлежать?

Глава восьмая

МОМЕНТЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДИПОЛЕЙ

Если в молекуле центры «тяжести» положительных и отрицательных зарядов не совпадают, то образуется момент электрического диполя $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = q\vec{l},$$

где q — заряд; l — радиус-вектор (расстояние между зарядами).

В Международной системе единиц (СИ) момент электрического диполя, имеющий размерность заряда на расстояние, должен был бы выражаться в Кл·м. Однако в таких единицах численные значения этой величины для молекул очень малы (порядка 10^{-29} — 10^{-30} Кл·м). Поэтому на практике используется единица Дебая ($1\text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл·м).

Направление момента диполя в химии считается от положительного заряда к отрицательному.

Для решения вопроса о структуре полярного соединения может быть использован его момент диполя. Метод моментов диполей является полезным дополнением к другим физическим методам при установлении конфигурации и конформации молекулы и при иден-

тификации полярной группы в молекуле. Решение этих задач основывается на сопоставлении экспериментальных значений моментов диполя с рассчитанными. Большинство связей в органических молекулах полярны, т. е. обладают моментом диполя (см. ПХХII). Суммарный момент диполя молекулы зависит не только от числа и природы полярных групп (связей), но и от их взаимного положения в молекуле. Так, моменты диполей молекул углеводородов невелики (меньше 0,5 D); кроме того, моменты всех связей C—H почти одинаковы, а геометрия расположения связей в молекуле такова, что они взаимно компенсируются. При замене одного из водородов в углеводороде, если момент диполя связи углерод — заместитель (или момент самой замещающей группы) заметно отличается от момента диполя связи C—H, молекула в целом становится полярной. При наличии в молекуле нескольких полярных заместителей момент диполя зависит от их пространственного расположения.

Определение моментов электрических диполей

Экспериментальное определение момента диполя молекулы может быть осуществлено различными методами, из которых наибольшее распространение получил метод измерения диэлектрической проницаемости, показателя преломления и плотности разбавленных растворов вещества в неполярном растворителе, так называемый «второй метод Дебая». Метод дает хорошие результаты для жидких и твердых веществ, не дающих ассоциатов в растворах и имеющих момент диполя больше 0,4 D.

Момент диполя (в D) растворенного вещества вычисляется по формуле

$$\mu = 0,01283 \sqrt{(P_{2\infty} - R_{D2}) T}, \quad (8.1)$$

где $P_{2\infty}$ — поляризация растворенного вещества при бесконечном разбавлении*, R_{D2} — рефракция вещества для желтой линии натрия, T — температура. Коэффициент перед корнем в уравнении (8.1)

$$0,01283 = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{k}{\pi N_A}} \cdot 10^{18},$$

где k — постоянная Больцмана; N_A — постоянная Авогадро.

Величину $P_{2\infty}$ находят экстраполяцией на бесконечное разбавление значений поляризации вещества P_2 , рассчитанных для растворов вещества разной концентрации по формуле

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - P_1}{x_2} + P_1, \quad (8.2)$$

где x — мольная доля.

Поляризацию растворителя (P_1) и рас-

твор ($P_{1,2}$) рассчитывают по формуле

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d}, \quad (8.3)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость; d — плотность и M — молекулярная масса растворителя или раствора. Величину $M_{1,2}$ для раствора рассчитывают по формуле

$$M_{1,2} = M_1 + x_2 (M_2 - M_1). \quad (8.4)$$

Значения $P_{2\infty}$ (при $x_2 \rightarrow 0$) находят методом наименьших квадратов при решении системы уравнений

$$P_2 = cx_2 + P_{2\infty} \quad (8.5)$$

или графически.

Рефракция вещества (R_{D2}) практически не зависит от его концентрации в растворе и может быть вычислена по уравнению

$$R_{D2} = \frac{R_{D1,2} - R_{D1}}{x_2} + R_{D1}, \quad (8.6)$$

где x — мольная доля вещества; R_{D1} и $R_{D1,2}$ — рефракции растворителя и раствора соответственно, определяемые по формуле

$$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{M}{d}, \quad (8.7)$$

где n_D — показатель преломления для линии D натрия, остальные обозначения те же, что в формуле (8.3). В случае соединений, не содержащих сопряженных кратных связей, иногда берут величины, вычисленные по аддитивной схеме из атомных или связевых рефракций (см. ПХІХ—ПХХ).

Для уменьшения ошибок, вызываемых отклонением от линейного соотношения (8.5), были предложены другие формулы для расчета $P_{2\infty}$, наибольшее распространение из которых получила формула Гедестранда:

$$P_{2\infty} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2} \frac{M_2}{d_1} + \frac{M_1}{d_1} \times$$

* Здесь и далее величины, относящиеся к растворителю, растворенному веществу и раствору, обозначены соответственно индексами 1, 2 и 1,2.

$$\times \frac{[3\alpha\epsilon_1 - \beta(\epsilon_1 - 1)(\epsilon_1 + 2)]}{(\epsilon_1 + 2)^2}, \quad (8.8)$$

где α и β — коэффициенты в уравнениях:

$$\epsilon_{1,2} = \alpha\epsilon_1 x_2 + \epsilon_1 \quad (8.9)$$

и

$$d_{1,2} = \beta d_1 x_2 + d_1, \quad (8.10)$$

связывающих диэлектрическую проницаемость раствора ($\epsilon_{1,2}$) и плотность ($d_{1,2}$) с мольной долей вещества (x_2) и со свойствами растворителя (ϵ_1 и d_1). Остальные обозначения те же, что и в предыдущих формулах. Вычисление коэффициентов α и β из данных для нескольких растворов проводят методом наименьших квадратов (см. далее).

Когда нет возможности определить с достаточной точностью плотность раствора, например, из-за его малого количества, для вычисления момента диполя вещества можно воспользоваться формулой Гугенгейма и Смита:

$$\mu = 0,02208 \frac{1}{(\epsilon_1 + 2) \sqrt{d_1}} \sqrt{M_2(\alpha' - \beta') T}. \quad (8.11)$$

Значения α' и β' находят решением следующих уравнений:

$$\epsilon_{1,2} = \alpha' p_2 + \epsilon_1, \quad (8.12)$$

$$n_{D1,2}^2 = \beta' p_2 + n_{D1}^2 \quad (8.13)$$

с помощью метода наименьших квадратов. Здесь p_2 — массовая доля вещества в растворе.

Для определения момента диполя готовят несколько (4—6) растворов вещества в подходящем растворителе с постепенно изменяющимся содержанием вещества (от 0,01 до 0,08 мольной доли). Растворитель при этом выбирают так, чтобы он удовлетворял следующим требованиям: а) при концентрациях вещества 0,05—0,1 мольной доли раствор еще достаточно далек от насыщения; б) с низкой диэлектрической про-

ницаемостью ($\epsilon < 4$); в) не образует комплексов с веществом.

Для приготовления растворов применяют хорошо обезвоженные растворители марки ч. д. а. Обычно используются растворители, приведенные в табл. 8.1. Там же приведены диэлектрические проницаемости и константы (n_D^{20} и d_4^{20}) некоторых эталонных жидкостей, применяемых для калибровки измерительной ячейки.

Диэлектрическую проницаемость растворов определяют с помощью диэлькометров. Плотности растворов находят пикнометрическим методом. Показатели преломления измеряют на рефрактометрах предельного угла. Измерения диэлектрической проницаемости, плотности и показателей преломления необходимо проводить при одной и той же температуре.

Для определения момента диполя с точностью $\pm 0,01$ D необходимо, чтобы значения диэлектрической проницаемости (ϵ), показателей преломления (n_D), плотности (d), а также коэффициентов α , β , α' и β' в уравнениях (8.9), (8.10), (8.12) и (8.13) были получены с точностью 0,0001. При расчетах по формулам (8.2) и (8.6) получаются малые значения разностей ($P_{1,2} - P_1$) и ($R_{D1,2} - R_{D1}$), поэтому их надо вычислять с точностью 0,001, а полученные значения поляризации P_2 и рефракции R_{D2} далее округлять до 0,1. Для вычисления значений $P_{2\infty}$ и коэффициентов α , β , α' и β' в соответствующих уравнениях применяется метод наименьших квадратов*. Влияние ошибок измерений и расчетов заметно возрастает при уменьшении момента диполя вещества. Особенно осторожно следует интерпретировать полученные этим методом величины μ , меньшие 0,5 D.

* См., например: Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. Л., Наука, 1974.

Таблица 8.1. Свойства растворителей, используемых при определении моментов диполя

| Растворитель | ϵ^{20} | n_D^{20} | d_4^{20} |
|--------------------------|-----------------|------------|------------|
| n-Гексан | 1,890 | 1,3749 | 0,6594 |
| n-Гептан * | 1,924 | 1,3876 | 0,6838 |
| n-Октан | 1,948 | 1,3976 | 0,7028 |
| Циклогексан * | 2,023 | 1,4262 | 0,7787 |
| Диоксан | 2,102 | 1,4223 | 1,0336 |
| Четыреххлористый углерод | 2,236 | 1,4603 | 1,5939 |
| Бензол * | 2,283 | 1,5011 | 0,8790 |
| Толуол | 2,386 | 1,4969 | 0,8669 |
| Дибутиловый эфир | 3,083 | 1,3993 | 0,7689 |
| Диэтиловый эфир | 4,335 | 1,3528 | 0,7135 |
| Хлороформ | 4,813 | 1,4456 | 1,4891 |
| Хлорбензол | 5,690 | 1,5248 | 1,1063 |
| 1,2-Дихлорэтан | 10,663 | 1,4450 | 1,2528 |
| Нитробензол | 35,75 | 1,5524 | 1,2034 |

* Чаще всего используются для приготовления растворов.

Расчет моментов диполя по аддитивной схеме

Расчет момента диполя молекулы путем определения величины положительных и отрицательных зарядов и центров их тяжести является сложной задачей, решаемой лишь отчасти применением квантовой механики. Проведение квантовохимических расчетов даже для относительно небольших молекул (до 10 атомов) с учетом всех электронов не всегда выполнимо из-за недостаточной мощности ЭВМ или большой затраты машинного времени. Расчеты же, проводимые для сопряженных систем в π -электронном приближении, хотя и позволяют рассматривать большие молекулы, не могут быть признаны удовлетворительными вследствие низкой точности.

При решении структурных задач широко используется другой (эмпирический) подход — вычисление момента

диполя молекулы путем векторного сложения моментов ($\vec{\mu}_i$), принадлежащих отдельным связям (группам):

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i.$$

Наиболее универсален способ расчета момента молекулы через проекции векторов моментов связей m_x , m_y и m_z на произвольно выбранные оси координат x , y и z :

$$\mu = \left[\left(\sum_{i=1}^n m_x \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^n m_y \right)^2 + \left(\sum_{i=1}^n m_z \right)^2 \right]^{1/2} \quad (8.14)$$

Для вычисления величин m_x , m_y и m_z необходимо знать углы векторов связей (групповых) моментов по отношению к осям координат.

В некоторых случаях удобнее рассчитывать момент диполя молекулы, складывая попарно сначала все связевые (групповые) моменты, а затем все полученные векторы. Суммарный момент двух векторов вычисляется по формуле

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta_{12})^{1/2}, \quad (8.15)$$

где μ_1 и μ_2 — моменты полярных связей (групп), а θ_{12} — угол между векторами этих моментов.

Для вычисления момента диполя по аддитивной схеме можно использовать значения моментов связей или суммарные моменты групп. Момент диполя связи C—X в алифатических и ароматических производных не совпадает вследствие различий в гибридизации углеродных атомов и влияния сопряжения в ароматических соединениях. Поэтому для расчета моментов ароматических производных рекомендуется пользоваться значениями групповых моментов в монозамещенных бензолах по табл. ПХХII. В той же таблице даны групповые моменты диполя алифатических со-

единений ряда метана. Если вектор момента группы не совпадает с осью связи, соединяющей группу с остовом молекулы (такие группы называются нерегулярными), то в таблице приводятся углы наклона векторов (φ).

Пример. Вычисление момента диполя 5-хлор-бис-1,3-(трифторметил)-бензола из значений моментов групп C—Cl (1,59 D) и C—CF₃ (2,54 D) по формулам (8.14) и (8.15).

1. Расчет через проекции векторов моментов полярных групп. На рис. 8.1, а показана структурная схема соединения и система координат, выбранная так, что одна из связей C—CF₃ ориентирована параллельно оси x . Для данной плоской молекулы в этой системе координат формула (8.14) принимает вид

$$\mu = [(\mu_1 + \mu_2 \cos \theta_{2x} + \mu_3 \cos \theta_{3x})^2 + (\mu_2 \sin \theta_{2x} + \mu_3 \sin \theta_{3x})^2]^{1/2},$$

где θ_{2x} и θ_{3x} — углы между векторами связей C—CF₃ и C—Cl и осью x , равные соответственно +120 и —120°. Подставив в эту формулу значения моментов связей и углов, получаем суммарный момент 5-хлор-бис-1,3-(трифторметил)бензола:

$$\mu = [(2,54 - 2,54 \cdot 0,5 - 1,59 \cdot 0,5)^2 + (2,54 \cdot 0,866 - 1,59 \cdot 0,866)^2]^{1/2} = 0,95D.$$

Опытное значение момента диполя равно 0,99 D.

2. Расчет векторов моментов диполя попарным суммированием. Для этого сначала просуммируем векторы групп C—CF₃ и C—CF₃, а затем и вектор группы C—Cl (рис. 8.1, б). В каждом случае расчет проводят по (8.18). Итоговое уравнение момента диполя для случая суммирования трех векторов имеет вид

$$\mu = (\mu_{1,2}^2 + \mu_3^2 + 2\mu_{1,2}\mu_3 \cos \theta_{(12)3})^{1/2},$$

где $\mu_{1,2} = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \theta_{12})^{1/2}$, а θ_{12} и $\theta_{(12)3}$ — углы между соответствующими векторами, равные 120 и 180°. Вычисленное значение момента совпадает с приведенным ранее:

$$\begin{aligned} \mu &= (2,54^2 + 2,54^2 + 2 \cdot 2,54 \cdot 2,54 \cos 120^\circ + \\ &+ 2 \cdot 2,54 \cdot 1,59 \times \\ &\times \sqrt{2,54^2 + 2,54^2 + 2 \cdot 2,54 \cdot 2,54 \cos 120^\circ} \times \\ &\times \cos 180^\circ)^{1/2} = 0,95D. \end{aligned}$$

Если вещество существует в виде смеси различных молекулярных форм (мономеров и димеры, таутомеры, конформеры), то момент диполя вычисляют по формуле

$$\mu_{\text{смеси}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \mu_i^2}, \quad (8.16)$$

где x_i — доля индивидуальной формы, а μ_i — ее момент диполя. На практике соотношение (8.16) чаще используется для решения обратной задачи — установления состава по экспериментальному значению момента диполя и рассчитанным моментам каждого из компонентов смеси (см. пример 2).

При решении конформационных задач одним из часто встречающихся случаев является расчет момента диполя молекулы, содержащей свободно-вращающиеся нерегулярные группы. Если в молекуле содержатся две такие группы, то момент диполя вычисляется по формуле*

$$\mu = (\mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\mu_1\mu_2 \cos \varphi_1 \cos \varphi_2 \cos \theta_{12})^{1/2}, \quad (8.17)$$

где μ_1 и μ_2 — групповые моменты; φ_1

* О расчете момента диполя молекул, содержащих большее число свободновращающихся нерегулярных групп, см.: Минкин В. И., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Л., Химия, 1968, с. 88.

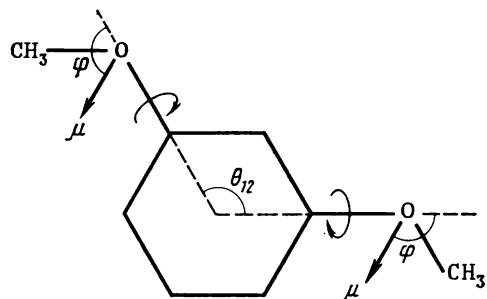
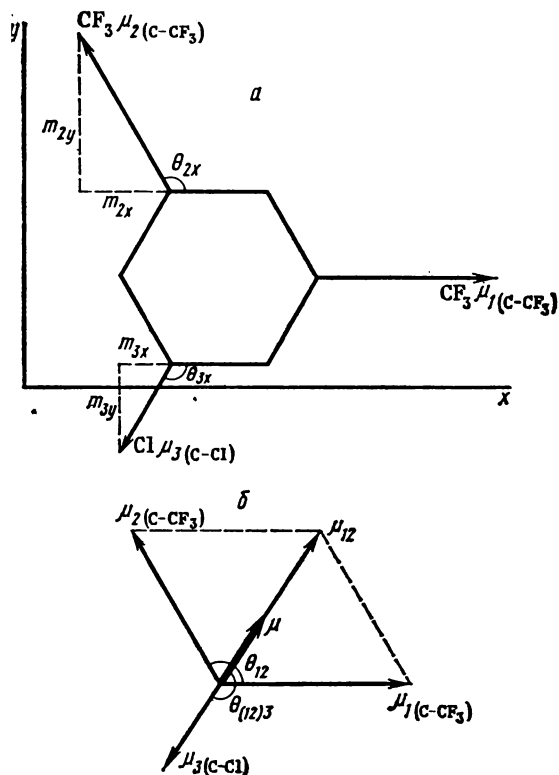


Рис. 8.2. К расчету момента диполя *м*-диметоксибензола со свободно вращающимися метоксильными группами

Рис. 8.1. К расчету момента диполя 5-хлор-бис-1,3-(трифторметил)-бензола по векторной схеме:
а — суммированием проекций векторов связей на оси координат; б — попарным суммированием групповых моментов

и φ_2 — углы наклона моментов к осям вращения групп, а θ_{12} — угол между осями вращения.

Здесь следует заметить, что совпадение рассчитанного по указанной формуле значения момента диполя с опытом нельзя рассматривать как подтверждение существования свободного вращения нерегулярных групп в молекуле, поскольку такой же результат может быть получен и для смесей конформеров.

Пример. Вычислим момент диполя *м*-диметоксибензола в предположении свободного вращения метоксильных групп. На рис. 8.2 приведена структурная схема соединения и показаны угол между осями вращения метоксильных групп ($\theta_{12} 120^\circ$), направле-

ния моментов метоксильных групп и углы их наклона к осям вращения φ . По данным табл. ПХХII $\mu = 1,28$ D а угол $\varphi = 108^\circ$. Подставив в формулу (8.17) значения μ и косинусов углов ($\cos 108^\circ = -0,309$, $\cos 120^\circ = -0,5$), получим

$$\mu = [1,28^2 + 1,28^2 + 2 \cdot 1,28 \times 1,28 (-0,309) (-0,309) (-0,5)]^{1/2} = 1,77 D.$$

Полученное из опыта значение момента диполя равно 1,58 D.

В том случае, когда две нерегулярные группы одинаковы и лежат на одной оси, а направления их моментов противоположны (например, пара-дизамещенные бензола), то уравнение (8.17) может быть преобразовано. При этом

$\mu_1 = \mu_2$, $\varphi_1 = \varphi_2$, $\theta_{12} = 180^\circ$ и $\cos \theta_{12} = -1$.

$$\mu = [\mu_1^2 + \mu_1^2 + 2\mu_1\mu_1(-1)\cos^2\varphi]^{1/2} = \sqrt{2}\mu_1 \sin \varphi, \quad (8.18)$$

где μ_1 — момент диполя; φ — угол наклона нерегулярной группы.

Рассмотренная выше аддитивная схема расчета основана на приближенных допущениях, а потому совпадение расчетных и экспериментальных моментов диполя с точностью 0,1—0,2 D можно считать удовлетворительным. Если расхождение расчетных и опытных значений момента больше 0,3 D, то причинами этого могут быть:

а) незнание точных углов между векторами моментов связей и групп в молекуле; так, расчет по аддитивной схеме *орто*-дизамещенных бензолов часто дает завышенные значения моментов диполя вследствие того, что из-за отталкивания *орто*-заместителей гексагональная геометрия бензольного кольца нарушается и угол между *орто*-C—X-связями становится больше 60° .

б) неучет электронных взаимодействий полярных групп; этот факт играет особенно большую роль в том случае, если полярные группы расположены в молекуле близко друг к другу (*орто*-производные бензола) или вступают между собой в сопряжение, приводящее к переносу электронной плотности (например, донорная и акцепторная группы в *орто*- и *пара*-положении в бензоле);

в) существование соединения в виде смеси конформеров или других молекулярных форм, имеющих различные моменты диполя.

В указанных случаях данные, полученные методом момента диполя, требуют особой осторожности в их интерпретации.

Примеры использования моментов диполя в структурных исследованиях

Ниже разобраны примеры на типичные случаи применения моментов диполя при структурном анализе, а именно:

1) установление пространственного расположения двух жесткозакрепленных в молекуле полярных групп;

2) определение конформационного состава соединения из значения момента диполя.

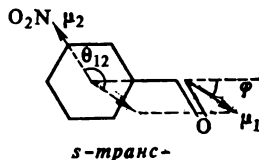
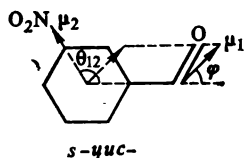
Пример 1. Установить расположение нитрогруппы и атома хлора в молекуле хлорнитробензола на основании значения момента диполя, равного $3,41 \pm 0,05$ D.

Сравним опытное значение момента диполя с рассчитанными по векторной схеме для *о*-, *м*- и *п*-хлорнитробензолов. Согласно данным табл. ПХХII $\mu_{\text{C}_{6\text{H}_5-\text{Cl}}} = 1,59$ D, а $\mu_{\text{C}_{6\text{H}_5-\text{NO}_2}} = 4,01$ D. Принимаем, что связи C—Cl и C—NO₂ располагаются в бензольном кольце под углами 60° (*орто*), 120° (*мета*) и 180° (*пара*). Тогда по (8.18) получаем

$$\begin{aligned} \mu_{\text{орто}} &= \sqrt{(4,01)^2 + (1,59)^2 + 2 \cdot 4,01 \cdot 1,59 \cdot 0,5} = \\ &= 5,00 \text{ D}, \\ \mu_{\text{мета}} &= \\ &= \sqrt{(4,01)^2 + (1,59)^2 + 2 \cdot 4,01 \cdot 1,59 \cdot (-0,5)} = \\ &= 3,50 \text{ D}, \\ \mu_{\text{пара}} &= \\ &= \sqrt{(4,01)^2 + (1,59)^2 + 2 \cdot 4,01 \cdot 1,59 \cdot (-1)} = \\ &= 2,42 \text{ D}. \end{aligned}$$

Из сравнения этих значений с опытными следует, что хлорнитробензол является *мета*-изомером.

Пример 2. Определить соотношение *s*-*цис*- и *s*-*транс*-конформеров в *м*-нитробензальдегиде из его момента диполя (3,28 D) и групповых моментов формильной и нитрогрупп (см. ПХХII).



Моменты диполя стереоизомерных форм *m*-нитробензальдегида можно вычислить по (8.18). Угол между векторами μ_1 и μ_2 в *s-цис*-конформере равен

$$\theta_{12} = 120^\circ - 34^\circ = 86^\circ,$$

а в *s-транс*-конформере:

$$\theta_{12} = 120^\circ + 34^\circ = 154^\circ.$$

Полагая далее, что $\mu_1 = 2,96$ D, а $\mu_2 = 4,01$ D, получаем

$$\begin{aligned} \mu_{s-цис} &= \\ &= \sqrt{2,96^2 + 4,01^2 + 2 \cdot 2,96 \cdot 4,01 \cdot 0,0698} = \\ &= 5,15 \text{ D}, \\ \mu_{s-транс} &= \\ &= \sqrt{2,96^2 + 4,01^2 + 2 \cdot 2,96 \cdot 4,01 \cdot (-0,8988)} = \\ &= 1,87 \text{ D}. \end{aligned}$$

Из (8.19) следует, что момент диполя смеси *s-цис*- и *s-транс*-конформеров равен:

$$\mu_{\text{смеси}} = \sqrt{\frac{x_{s-цис} \mu_{s-цис}^2}{100} + \frac{x_{s-транс} \mu_{s-транс}^2}{100}},$$

где x — процент конформера. Содержание *s-транс*-конформера вычисляем по формуле, полученной из приведенной выше:

$$\begin{aligned} x_{s-транс} &= 100 \frac{\mu_{s-цис}^2 - \mu_{\text{смеси}}^2}{\mu_{s-цис}^2 - \mu_{s-транс}^2} = \\ &= 100 \frac{5,15^2 - 3,28^2}{5,15^2 - 1,87^2} = 68\%. \end{aligned}$$

Далее отметим, что точность опре-

деления состава смесей методом моментов диполя повышается с увеличением разницы величин μ соединений и в разобранный выше примере составляет $\sim 5\%$. Таким образом, в *m*-нитробензальдегиде *s-транс*-конформер содержится в большем количестве, чем *s-цис*-конформер.

Задачи

Решение большинства задач требует проведения расчета момента молекулы по векторной схеме. Для упрощения вычислений следует принимать, что в молекулах атомы C_{sp^2} имеют тетрагональную, C_{sp} — тригональную, а C_{sp} — дигональную конфигурацию. Предполагается, что все длины связей в ароматических и гетероароматических циклах одинаковы и совпадают с таковой в бензоле.

Приводимые в задачах моменты диполя для веществ, кроме особо оговоренных, определены в бензольном растворе при 25°C , точность определения в среднем составляет $\pm 0,05$ D.

1. Установите строение замещенных бензола по их моментам диполя: а) дихлорбензол, 2,20 D; б) диодбензол, 1,27 D; в) бромнитробензол, 2,65 D; г) хлорбромбензол, 1,51 D; д) фтор(трихлорметил)бензол, 0,68 D; е) нитрил N,N-диметиламинобензойной кислоты, 5,90 D; ж) нитрозоидбензол, 2,16 D; з) хлор-N,N-диметиламин, 3,29 D; и) фторанилин, 2,20 D; к) этиловый эфир нитробензойной кислоты, 3,84 D; л) дихлор(трифторметил)бензол, 1,51 D; м) диброманилин, 3,04 D; н) дихлорбромбензол, 0 D; о) бромнитротетраметилбензол, 2,36 D.

2. Определите структуру двузамещенных бензола по моментам диполя: а) $C_7H_4F_4$, 2,19 D; б) $C_6H_4N_2O_4$, 3,96 D; в) $C_7H_4N_2O_2$, 6,19 D; г) $C_7H_8NF_3$, 4,19 D.

3. Рассчитайте момент диполя 3-бромпиридина из значений моментов диполя пиридина (2,20 D) и 4-бромпиридина (0,77 D).

4. Установите строение замещенных пиридинов, используя необходимую информацию из предыдущей задачи и значения моментов диполей: а) цианопиридин, 1,65 D; б) N,N-диметиламинопиридин, 4,31 D; в) дихлорпиридин, 3,65 D; г) (4-пиридил)пиридин, 3,84 D.

5. Определите положение брома в бромфлуореноне. Момент диполя бромфлуоренона 2,52 D, флуоренона 3,29 D.

6. Предложите структурные формулы соединений, не обладающих моментами ди-

поля: а) дихлорнафталин; б) динитрил состава $C_4H_2N_2$; в) соединение состава $C_4H_6F_2$; г) дихлорциклогексан; д) динитроксил.

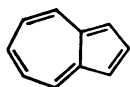
7. В азулене (I) (момент диполя 1 D), пятичленный цикл заряжается отрицательно, а семичленный — положительно. Какое строение имеет хлоразулен (момент диполя 2,69 D)?

8. Моменты диполей хинолина и 5-хлорхинолина равны соответственно 2,15 и 0,64 D. У какого хлорхинолина $\mu = 3,55$ D?

9. Какова структура хлорфталымиды ($\mu = 2,28$ D)? Момент диполя фталымиды 2,10 D.

10. Каково строение димера аллена, если дикетон, полученный при его окислении, не обладает моментом диполя?

11. Определите структуру следующих соединений по их моментам диполя: а) диметил-бис-(*n*-нитрофенил)этиле 6,88 D.



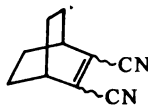
I



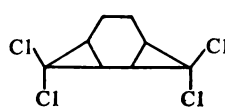
II



III



IV



V

15. Установите геометрию соединений: а) *n*-бром-*n'*-нитро-1,2-дифенилэтилен, 4,52 D; б) этиловый эфир *n*-нитрокоричной кислоты, 3,50 D; в) 1,4-дибром-2,3-диметил-2-бутен, 1,72 D.

16. Вычислите среднее значение диэдрального угла между ароматическими циклами, используя данные о моментах диполя: а) 3,3'-динодифенил, 1,71 D; б) 2,2'-дифтор-9,9'-диантрин, 2,18 D.

17. Рассчитайте угол между осями вращения арильных групп в следующих соединениях: а) бензофенон (3,00 D) и 4,4'-дихлорбензофенон (1,57 D); б) 1,1-дифенилциклопропан (0,50 D) и его *n,n'*-дихлорпроизводное (2,09 D); в) дифениловый эфир (1,16 D) и ди-*n*-бромфениловый эфир (0,60 D); г) дифенилсульфон (5,05 D) и *n,n'*-дифторпроизводное (3,31 D).

18. Объясните наличие момента диполя у 1,4-циклогександиона (1,30 D) и отсутствие его у *транс*-1,4-дибромциклогексана.

19. Каково содержание *s-транс*-конформера; а) в *цис*-*n*-нитробензальацетоне (5,27 D);

б) фторид состава $C_2H_2F_2$ 2,42 D; в) хлорциклопентанон 3,62 D.

12. Можно ли отличить по моменту диполя дихлорзамещенные кубана — углеводорода (II), имеющего форму куба? Какие тетрахлоркубаны имеют нулевой момент?

13. Момент диполя фенилциклогексана 3,13 D, а его *пара*-бромпроизводного 4,25 D. Установите положение арильной группы в циклогексановом кольце.

14. Определите конфигурацию соединения по моментам диполей: а) 3,4-дибромциклопентена 3,40 D; б) продукта присоединения брома к норборнену (III) 3,21 D; в) 5,6-дицианобицикло[2.2.2] окт-2-ен (IV) 4,02 D; г) 3,3,8,8-тетрахлортрицикло[5.1.0.0^{2,4}]октана (V) 1,67 D (при вычислении примите, что углы между плоскостями трехчленного и шестичленного циклов равны 160°).

б) в диацетиле (1,22 D); в) *м*-хлорацетофеноне (2,78 D); г) в 4-бром-2-ацетилнафталине (1,80 D); д) в 2-ацетилпиридине (2,84 D)?

20. Обсудите причины появления моментов диполя у следующих соединений и сравните их с рассчитанными для плоских конформеров и для случая свободного вращения полярных групп: а) диметилфумарат (2,25 D в CCl_4); б) диметилтерефталат (2,40 D); в) *n*-бис-(хлорметил)бензол (2,17 D).

21. Вычислите момент диполя соединения, предположив свободное вращение групп, и сравните результаты с полученными из опыта значениями: а) *м*-фенилендиамин (1,80 D); б) *n*-анизидин (1,80 D); в) ω -бромацетофенон (3,11 D).

22. Каково содержание *гош*-форм в 1,2-дигалоген (X) - 1,2-дифенилэтанах: а) X = Cl, *мезо*- 1,45 D, *раци*- 2,75 D; б) X = Br, *мезо*- 0,90 D, *раци*- 2,81 D?

23. Установите состав смеси α , β -дихлорстильбенов. (момент диполя 1,79 D).

Глава девятая

СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ни один из существующих методов структурного анализа не может считаться универсальным и достаточным для полного установления строения молекул. Даже при использовании наиболее эффективных методов (например, ЯМР) приходится привлекать дополнительную прямую или косвенную информацию о качественном и количественном составе вещества и некоторых деталях его структуры. Источником такой информации могут быть самые разнообразные физические и химические исследования, которые следует разумно сочетать для наиболее целесообразного и простого решения поставленной задачи.

Выбор оптимальных комбинаций различных методов зависит, конечно, от самого объекта исследования (первичной информации о его природе) и реальных возможностей данной лаборатории. Если одинаково доступны все основные современные методы исследования, то наиболее универсальным следует считать сочетание масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии и ЯМР. Последовательность их использования не имеет принципиального значения, но обычно оказывается целесообразным начинать с технически более простых и доступных методов (ИК- и УФ-спектры, рефрактометрия), а затем переходить к более сложным (ЯМР, масс-спектрометрия) и, наконец, привлекать в случае необходимости более специальную технику (измерение моментов диполя и др.). Поскольку обязательных общих рецептов совместной интерпретации физических данных не существует, типичный ход рассуждений

уясним на примере несколько подробно разобранных конкретных задач. При этом следует обратить внимание не на отдельные факты и числовые данные, а на логику и последовательность заключений, взаимодействие и взаимодополнение разных методов, а также на использование дополнительной (неспектральной) информации. Предлагаемый ход решений отнюдь не является единственно возможным, и весьма полезно повторно разобрать примеры с иной последовательностью трактовки исходных данных.

Пример 1. Известны спектры ИК, ПМР и брутто-формула

Соединение имеет состав C_4H_9NO и спектры ИК и ПМР, приведенные на рис. 9.1. Требуется установить структурную формулу.

Судя по составу (содержание водорода на два атома меньше предельного), вещество может содержать одну двойную связь ($C=C$, $C=O$, $N=O$ или $C=N$) или один цикл. В области валентных колебаний двойных связей инфракрасного спектра сильных полос нет, так что присутствие двойных связей исключается (слабая полоса около 1650 см^{-1} не может принадлежать основному тону малоактивных валентных колебаний $C=C$, так как заданный состав исключает возможность симметричного расположения этой связи в скелете). Остается лишь возможность циклической структуры. В области $\nu > 3000\text{ см}^{-1}$ имеется широкая полоса с максимумом около 3300 см^{-1} , которая может быть интерпретирована только как указание на присутствие связей $O-H$ или $(H)-N-H$ (возможность нали-

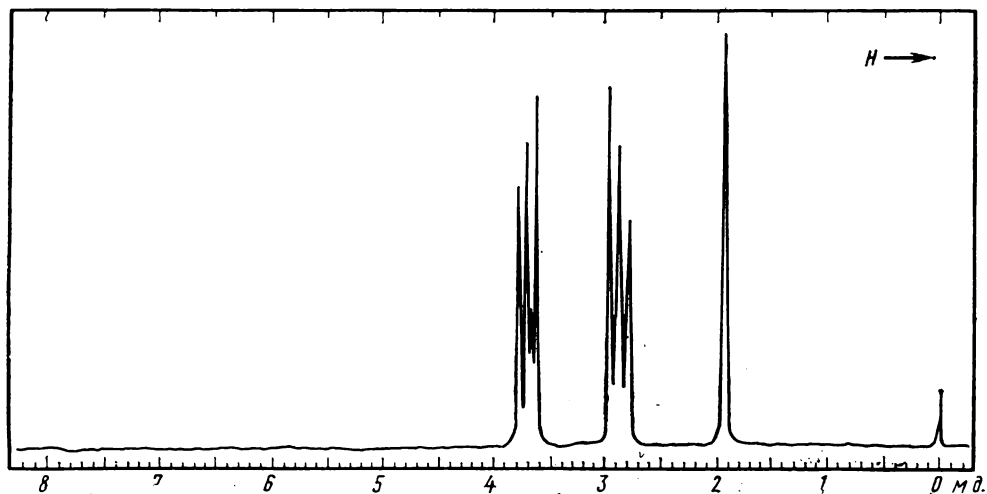
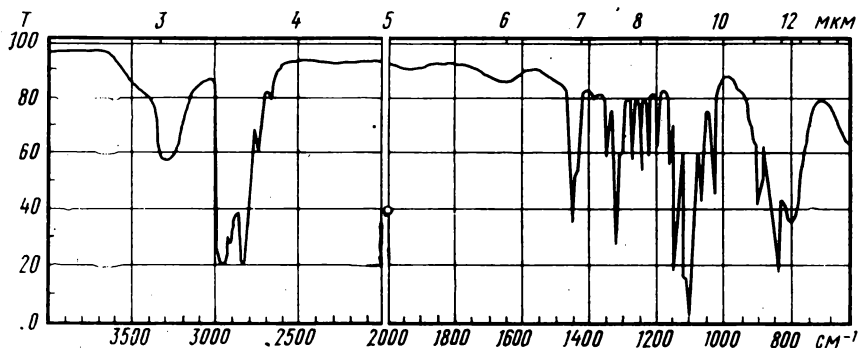


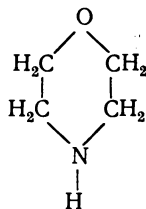
Рис. 9.1. К примеру 1

чия ацетиленового водорода исключается брутто-формулой). ИК-спектр имеет полосы валентных и деформационных колебаний групп CH_2 (2940, 2840, 1450 cm^{-1}), но более подробной информации из него извлечь нельзя.

Сигналы ПМР представляют собой синглет и два одинаковых триплета (A_2X_2) с отношением интенсивностей 1:4:4. Таким образом, из 9 содержащихся в молекуле протонов один не находится в спин-спиновом взаимодействии — это должен быть протон группы OH или NH , уже опознанный по ИК-спектру. Остальные 8 протонов

образуют две неравноценные группы по 4 эквивалентных протона, каждый из которых взаимодействует только с двумя протонами другой группы (триплеты!). Следовательно, углеродный скелет этого вещества может быть образован только группами CH_2 , взаимодействующими друг с другом, и, судя по высоким значениям δ , разэкранированными связью с гетероатомами. Такому условию отвечают фрагменты $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}<$, причем, учитывая брутто-формулу, наличие кольца и подвижного водорода, при-

ходим к единственно возможной структуре — структуре морфолина:



Пример 2. Известны спектры ИК и ПМР, качественный состав и приблизительная молекулярная масса

Молекулярная масса вещества, состоящего из углерода, водорода и кислорода, 86. Его инфракрасный спектр и спектр ПМР приведены на рис. 9.2.

Целесообразно сначала рассмотреть ИК-спектр. В его центральной части бросается в глаза очень сильная (самая интенсивная в спектре) полоса с максимумом при 1720 см^{-1} , расположенная в области двойных связей и согласно сводкам характеристических частот, (см. III) в точности соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы. Это может быть прежде всего карбонильная группа кетонов или альдегидов, но в последнем случае должна была бы наблюдаться полоса валентных колебаний альдегидного водорода около 2720 см^{-1} . Однако данный спектр не имеет такой полосы, и предположение о наличии в исследуемом веществе

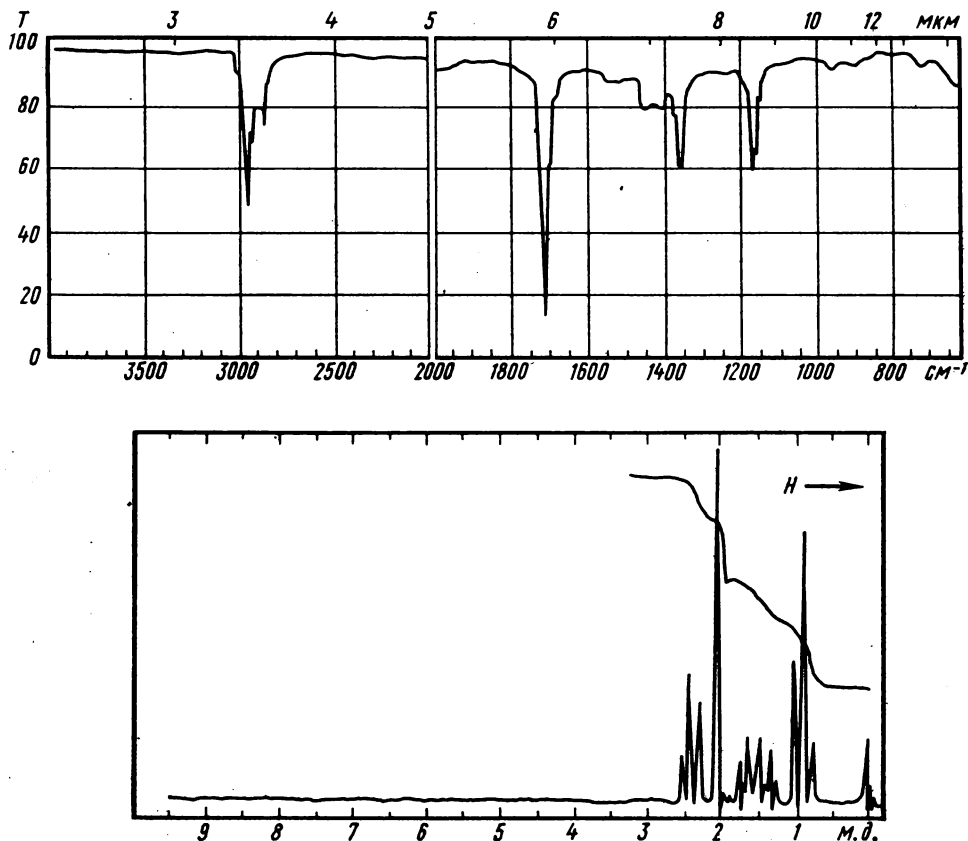


Рис. 9.2. К примеру 2.

альдегидной группы должно быть отвергнуто. В коротковолновой части спектра ($\nu > 1500 \text{ см}^{-1}$) кроме уже упомянутой полосы $\text{C}=\text{O}$ имеются только лишь группы полос валентных колебаний связей $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H}$ между 2800 и 3000 см^{-1} . Следовательно, весь водород исследуемого вещества находится в насыщенных углеводородных радикалах. Оно, несомненно, не содержит гидроксильных или карбоксильных групп. Спектр не имеет также признаков присутствия двойных или тройных углерод-углеродных связей, циклопропанового и бензольного колец. Вероятность, что соединение ароматическое, исключается, кроме того, невысоким значением молекулярной массы, которая (с учетом присутствия карбонила) исключает также любые варианты более чем пятичленных изо- и гетероциклических структур.

Таким образом, совокупность данных ИКС, качественного состава и молекулярной массы свидетельствует о том, что анализируемое соединение является скорее всего ациклическим предельным кетоном, но, поскольку число атомов кислорода остается неизвестным, а присутствие простых связей $\text{C}-\text{O}$ одним только ИК-спектром не может быть надежно доказано, пока нельзя исключить возможность сложного эфира или сочетания кетонной и простой эфирной групп. Остается также неизвестной структура углеродного скелета, для выяснения которой необходимо обратиться к спектру ПМР.

Полное отсутствие в спектре ПМР сигналов с $\delta > 2,6$ м. д. подтверждает уже сделанное заключение о нахождении всех ядер водорода в алкильных радикалах, т. е. об отсутствии альдегидных, олефиновых, ароматических, ацилированных, гидроксильных и карбоксильных протонов. В сильнополюсной части спектра мы видим четыре сигнала: триплет $\delta 2,4$ м. д., синглет $\delta 2,1$ м. д., мультиплет в области 1,2—

1,9 м. д. и триплет $\delta 0,9$ м. д. Площади этих сигналов относятся соответственно как 1:1,5:1:1,5 или в целочисленном выражении как 2:3:2:3. Крайний правый триплет имеет обычный для находящихся в парафиновых цепочках метильных групп химический сдвиг. Учитывая его триплетную структуру и относительную интенсивность (равную 3), он должен быть приписан метильной группе, имеющей по соседству два протона (триплет!), т. е. фрагменту CH_3-CH_2- . Второй сигнал с относительной интенсивностью 3 также следует приписать метильной группе, но не имеющей по соседству протонов (синглет!) и сильно разэкранированной соседством карбонильной группы или кислорода*: $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ или $\text{CH}_3-\text{C}-$. Крайний левый сигнал на основании интенсивности (2 протона) и положения следует приписать группе CH_2 (триплет!). Таким образом, одна из групп CH_2 должна находиться во фрагменте $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ или $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Последний из четырех сигналов — мультиплетный с интенсивностью 2 — остается приписать второй группе CH_2 , находящейся в спин-спиновом взаимодействии одновременно и с первой группой CH_2 , и с метильной группой, дающей сильнополюсный триплет, т. е. центральной метиленовой группе радикала: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

Итак, судя по спектру ПМР, углеродный скелет исследуемого вещества содержит метильный и *n*-пропильный радикалы, соединенные звеном, не содержащим водорода и обладающим разэкранирующим действием. Это звено должно по данным ИК-спектра включать карбонил. Суммируя группо-

* Эту альтернативу можно было бы решить, обратившись к таблице химических сдвигов, но мы рекомендовали пользоваться ими только в случае крайней необходимости и поэтому последующие рассуждения проведем, не прибегая к величинам δ .

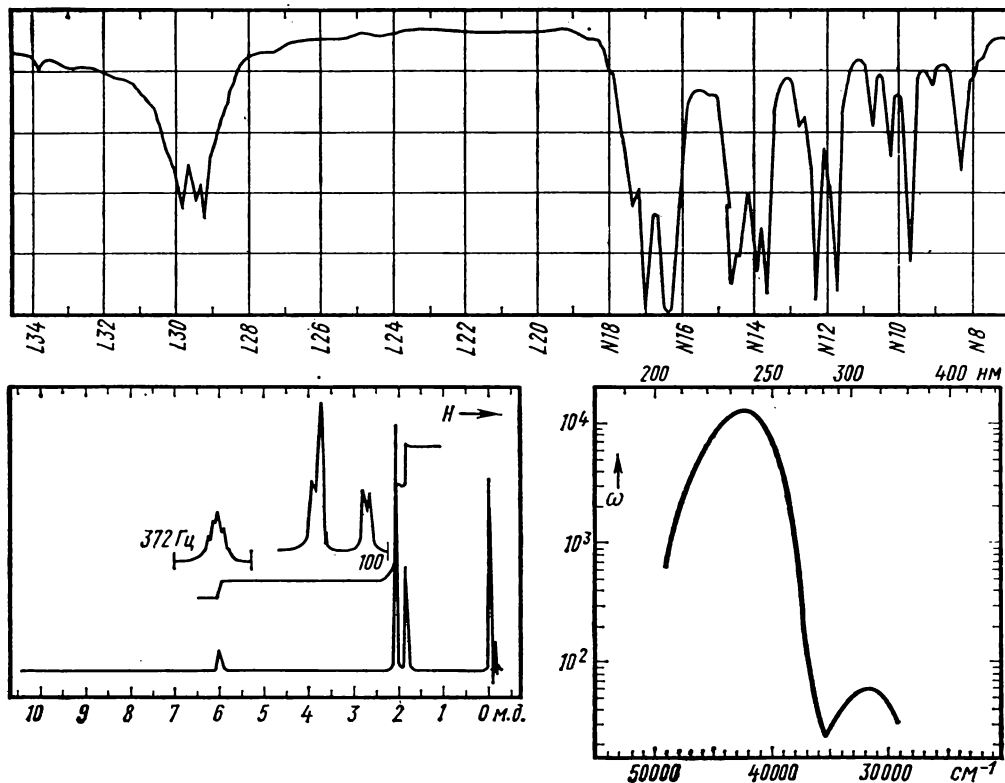


Рис. 9.3. К примеру 3:

УФ-спектр снят в этаноле. Отдельные участки спектра ПМР записаны с разверткой, в 5 раз большей, чем основной спектр

вые массы обнаруженных фрагментов $\text{CO} + \text{CH}_3 + \text{C}_3\text{H}_7 = 28 + 15 + 43$, находим, что сумма равна указанной в условиях задачи молекулярной массе 86. Следовательно, интерпретируемые спектры могут принадлежать только метил-*n*-пропилкетону, а все варианты сложнэфирных и кетозэфирных структур исключаются.

Пример 3: Известны масс-спектр, ИК, ПМР, УФ и качественный состав

Неизвестное вещество, не содержащее азота, имеет ИК-, УФ- и ПМР-спектры, приведенные на рис. 9.3; его масс-спектр при 70 эВ:

99(4), 98(51), 84(5), 83(97), 56(6),

55(100), 53(13), 52(2), 51(2), 45(5) 43(90), 42(7), 41(13), 40(5), 39(42), 38(7), 29(46).

Целесообразно начать с анализа масс-спектра, на основании которого определяется молекулярная масса соединения (98). Следовательно, исследуемое вещество имеет гомологические координаты $x = 7$, $y = 0$ (см. ПХVII), содержит в сумме 7 атомов С и О и его возможные брутто-формулы C_7H_{14} , $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ и $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$. Структуры с тремя атомами кислорода и двумя — водорода следует сразу же исключить по спектру ПМР (3 сигнала).

Анализируя далее масс-спектр, следует отметить, что характеристические

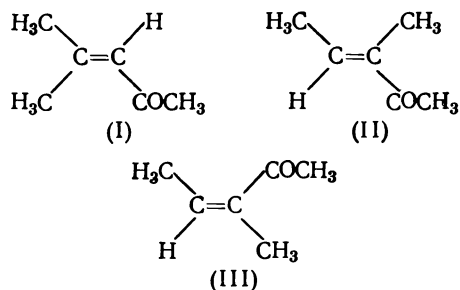
разности главных осколочных ионов с m/Z 83 и 55 (15 и 43) не позволяют установить класс соединения и свидетельствуют лишь о наличии в молекуле групп CH_3 и C_2H_5 , или CH_3CO .

Обратимся теперь к рассмотрению других спектров. Обсудим вначале ИК-спектр. В коротковолновой части спектра ($\lambda < 6,5$ мкм; $\nu > 1500$ см⁻¹) наблюдается поглощение только на двух участках: при 1800—1600 см⁻¹ и при 3100—2850 см⁻¹. На первом участке поглощения, соответствующем валентным колебаниям двойных связей, имеются две сильные полосы при 1700 и 1630 см⁻¹, что указывает на наличие в молекуле связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$. Высокая интенсивность полосы 1630 см⁻¹ и пониженные частоты полос обеих кратных связей позволяют предположить присутствие в молекуле фрагмента $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$. Наличие на этом же участке поглощения полосы при 1730 см⁻¹ вряд ли следует связывать с присутствием в молекуле другой карбонильной группы, не входящей в состав фрагмента $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, так как эта полоса недостаточно интенсивна. С другой стороны, появление сателлитной полосы наряду с основной «карбонильной» полосой является нередким явлением в случае α,β -непредельных карбонильных соединений. Происхождение такой полосы может быть связано либо с проявлением резонанса Ферми, либо с отражением в спектре неоднородности конформационного состава карбонильного соединения. Второй участок поглощения в коротковолновой части спектра, представляющий собой систему перекрывающихся полос средней интенсивности, соответствует проявлению валентных колебаний $\text{C}-\text{H}$ -связей. Поскольку основное поглощение приходится на район ниже 3000 см⁻¹, следует считать, что большинство атомов H сосредоточено при тетраэдрических атомах углерода. Поскольку в спектре нет полос

поглощения (кроме перегиба при 3010 см⁻¹) в области с $\nu > 3000$ см⁻¹, отпадает предположение о присутствии терминальной олефиновой связи. Не наблюдаются полосы поглощения также и на других участках коротковолновой части спектра, следовательно, молекула не содержит таких карбонилсодержащих группировок, как карбоксильная (нет специфического по форме и положению поглощения в области валентных колебаний связи $\text{O}-\text{H}$ карбоксильной группы) и альдегидная (нет полос в области 2700—2800 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{H}$ альдегидной группы). Об отсутствии гидроксильной функции свидетельствует отсутствие полос валентных колебаний связи $\text{O}-\text{H}$ в спиртах на участке 3200—3600 см⁻¹. Поскольку ИК-спектр не позволяет надежно идентифицировать фрагмент $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, то предположение о присутствии алкоксигруппы (в изолированном состоянии или в составе сложнэфирной группы) не может быть ни отброшено, ни подтверждено.

Обратимся к УФ-спектру. В спектре наблюдаются две полосы, сильно различающиеся по интенсивности. Сильную полосу (ϵ 12 600) при 42 400 см⁻¹ (236 нм) следует признать K -полосой. Ее появление указывает на присутствие сопряженного хромфора, что согласуется с выводом из ИК-спектра о наличии фрагмента α,β -непредельного карбонильного соединения. Слабая полоса (ϵ 58) при 31 800 см⁻¹ (314 нм) по положению и интенсивности может быть классифицирована как R -полоса и отнесена к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в кетонной группе, входящей в цепь сопряжения (см. III). Присутствие этой полосы утверждает предположение о структуре α,β -непредельного кетона и позволяет окончательно отбросить структуру сложного эфира (в этом случае не должно быть длинноволновой полосы в УФ-спектре).

Рассмотрим спектр ПМР. Спектр содержит три сигнала — при 6,0, 2,1 и 1,8 м. д. Отношение интенсивностей этих сигналов соответствует 1 : 6 : 3. Самый слабый сигнал следует признать соответствующим одному протону; в таком случае определяется, что всего в молекуле содержится 10 протонов. Положение однопротонного сигнала указывает на олефиновый характер протона, откуда следует, что олефиновая связь в соединении трехзамещенная. Этот вывод подтверждается данными из области, «отпечатков пальцев» ИК-спектра: присутствие полосы при 830 см^{-1} средней интенсивности, соответствующей внеплоскостным деформационным колебаниям связи C—H в трехзамещенных алкенах. Для расположения в структуре молекулы девяти неолефиновых протонов требуется минимум три атома С. Только этот минимум и соответствует наличию семи атомов С и О в молекуле, установленному на основании молекулярной массы, так как четыре атома С и О уже содержатся во фрагменте $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$. Следовательно, надо принять, что в молекуле присутствуют три метильные группы. С учетом уже сделанных выводов об особенностях структуры молекулы можно предположить только три варианта расположения трех метильных групп относительно фрагмента $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$:



ИК-, УФ- и масс-спектры не позволяют надежно различить эти структуры. Однозначный выбор может быть сделан

при анализе формы сигналов в спектре ПМР. В спектрах соединений (II) и (III) должен непременно присутствовать дублетный сигнал β-метильной группы с типичной вицинальной константой ($J \approx 7\text{ Гц}$), но в представленном спектре такой сигнал отсутствует. С другой стороны, характеристику сигналов в спектре соединения (I) можно сформулировать следующим образом: протонам ацетильной группы должен отвечать синглетный сигнал, а остальным протонам, составляющим спиновую систему AM_3X_3 (при $J_{\text{AM}} \approx J_{\text{AX}} \approx 1 \div 2\text{ Гц}$, $J_{\text{MX}} = 0$, см. PIVIII), должны соответствовать два трехпротонных слаборазрешенных дублета и однопротонный многокомпонентный мультиплет (септет линий при условии $J_{\text{AM}} = J_{\text{AX}}$ или более сложный мультиплет при $J_{\text{AM}} \neq J_{\text{AX}}$). Можно видеть, что представленный спектр ПМР полностью отвечает сделанному предсказанию, если одновременно констатировать наложение сигналов ацетильной и одной из β-метильных групп.

Таким образом, приходим к выводу, что исследуемое соединение является окисью мезитила (I).

Пример 4. Известны три спектра (ИК, ПМР, УФ) и приблизительная молекулярная масса или масс-спектр и спектр ПМР

Молекулярная масса соединения около 150. Определить строение на основании ИК-, УФ- и ПМР-спектров (рис. 9.4.).

Для выявления функциональных групп и кратных связей целесообразно сначала рассмотреть ИК-спектр. Сплошное поглощение на участке $3000\text{—}2500\text{ см}^{-1}$ характерно для гидроксильной группы карбоновой кислоты. Очень сильная полоса при 1690 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$, указывает на наличие в молекуле кар-

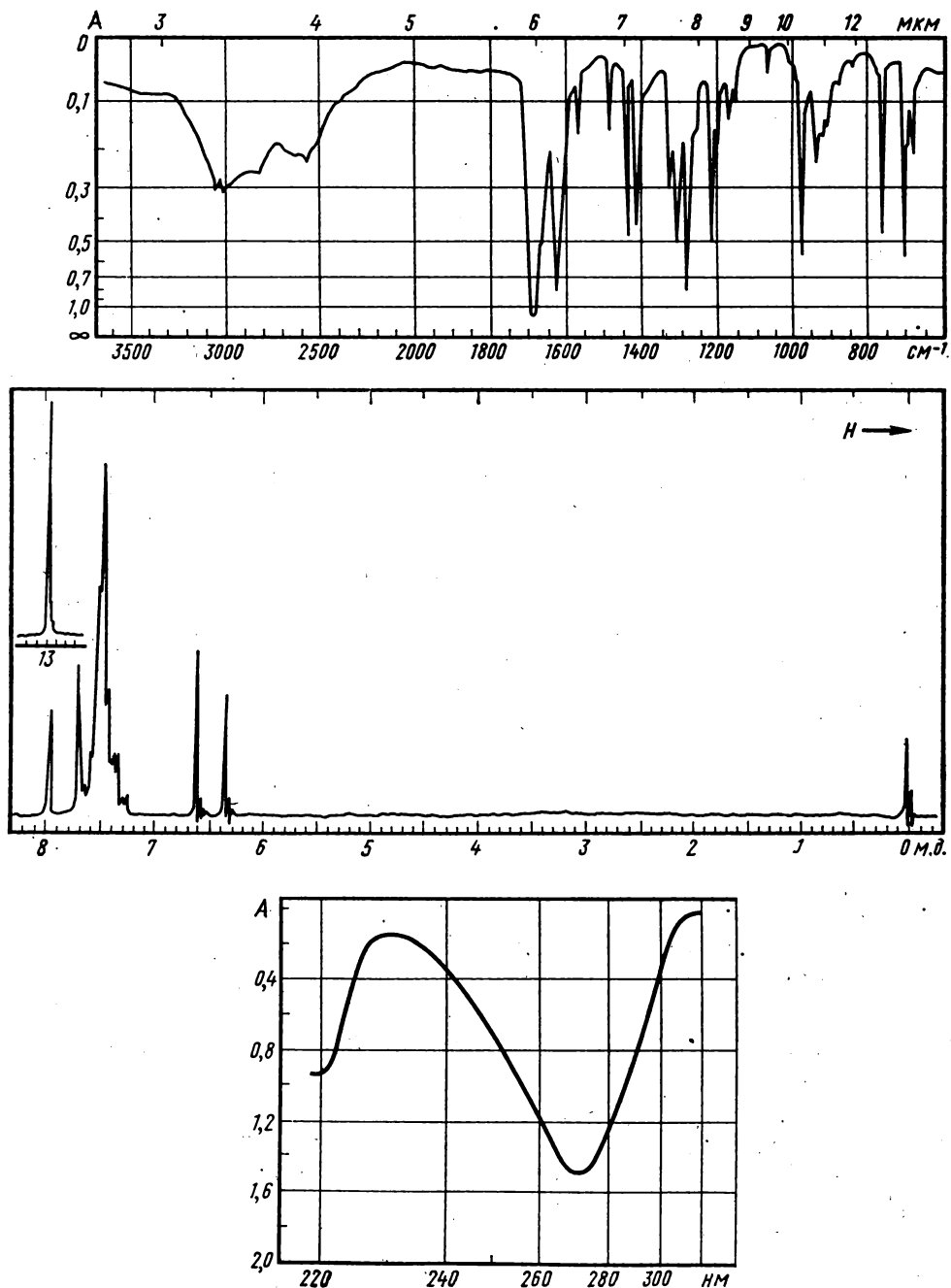


Рис. 9.4. К примеру 4:

ИК-спектр — в таблетке КВг. В спектре ПМР отношение площади сигнала при δ 7,4 м. д. к площади двух пар соседних сигналов равно 5:2. УФ-спектр — в метаноле, кювета 1 см, 0,01 г/л

боксильной группы. Сильная полоса при 1630 см^{-1} свидетельствует о присутствии олефиновой двойной связи, а набор полос слабой и средней интенсивностей (1450 , 1495 , 1575) типичен для валентных колебаний связей ароматического кольца.

В спектре ПМР нет сигналов в сильном поле ($\delta < 6,0$ м. д.), следовательно, молекула не содержит протонов при насыщенных атомах С. Синглет в очень слабом поле ($\delta 13,2$ м. д.) подтверждает наличие карбоксильного протона, а плохо разрешенный мультиплет, находящийся в области химических сдвигов ароматических протонов ($\delta 7,5$ м. д.), означает присутствие ароматического ядра. Остальные четыре пика представляют типичную спиновую систему АВ (ожидаемая симметрия в распределении интенсивности по компонентам, одинаковые расстояния между компонентами асимметрического дублета), а поскольку сигналы находятся в области химических сдвигов олефиновых протонов, следует сделать вывод о присутствии либо фрагмента двузамещенной двойной связи, либо фрагмента $=\text{CH}-\text{HC}=\text{}$. Высокое значение константы спин-спинового взаимодействия олефиновых протонов (расстояние между компонентами асимметричных дублетов системы АВ составляет $0,25$ м. д., что соответствует $J_{\text{AB}} = 0,25 \cdot 60 = 15$ Гц) может быть связано только с присутствием *транс*-двузамещенной олефиновой связи* (см. PVIII). Относительные интенсивности сигналов ароматических и олефиновых протонов соответствуют отношению $5:2$, что указывает на присутствие фенильной группы (в ней пять протонов). Наличие

монозамещенного бензольного кольца подтверждают также полосы при 765 и 705 см^{-1} в ИК-спектре (внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ связей бензольного ядра). Если теперь подсчитать сумму масс в атомных единицах для идентифицированных фрагментов: $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ и C_6H_5 , то окажется, что она соответствует молекулярной массе соединения. Объединить эти фрагменты можно только следующим образом:



УФ-спектр хорошо согласуется с этой формулой: длинноволновая полоса ($\lambda_{\text{макс}} 272\text{ нм}$), характеризующаяся высоким молярным коэффициентом поглощения $\epsilon = 1,46 \cdot 148/0,01 = 21\,600$, является типичной K -полосой и соответствует присутствию длинной цепи сопряжения кратных связей; полоса при 220 нм ($\epsilon = 0,94 \cdot 148/0,01 = 13\,900$) соответствует локальному возбуждению бензольного хромофора.

При наличии масс-спектра для решения задачи достаточно только спектра ПМР. Масс-спектр рассматриваемого соединения содержит следующие пики:

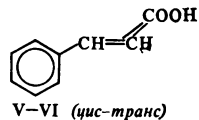
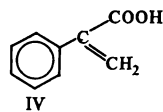
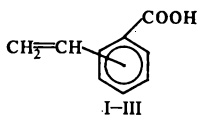
$149(9)$, $148(91)$, $147(100)$, $132(2)$, $131(23)$, $130(5)$, $120(6)$, $119(3)$, $107(3)$, $105(2)$, $104(4)$, $103(42)$, $102(17)$, $101(2)$, $92(3)$, $91(16)$, $79(2)$, $78(5)$, $77(26)$, $75(4)$, $74(6)$, $65(2)$, $63(4)$, $62(2)$, $52(3)$, $51(19)$, $50(7)$, $45(2)$, $39(3)$.

Из этого спектра точно определяется молекулярная масса соединения (148) и устанавливается его ароматическая природа, так как главные пики содержатся в ближайшей к пику молекулярного иона области. Интенсивный пик иона $[\text{M}-\text{H}]^+$ при отсутствии заметных пиков ионов $[\text{M}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$ (m/Z 133 , 119 , 105) указывает, что молекула не

* О таком же типе замещения олефиновой связи свидетельствует присутствие в ИК-спектре интенсивной полосы при 980 см^{-1} (внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ связей в *транс*-двузамещенной двойной связи).

содержит алкильных групп, больших метильной. Анализ характеристических разностей позволяет однозначно установить присутствие группы OH по пику [M—17] с m/Z 131 и группы COOH по пику [M—45] с m/Z 103. Таким образом, молекула вещества содержит не менее двух атомов кислорода и его возможные формулы $C_9H_8O_2$ и $C_8H_4O_3$. Вторую из этих формул можно исключить, так как она не объясняет появления в спектре пика с m/Z 77, соответствующего осколочному иону $[C_6H_5]^+$.

Из приведенных рассуждений можно заключить, что неизвестное соединение $C_9H_8O_2$ представляет собой ароматическую непредельную карбоновую кислоту с одной из шести альтернативных формул:



Анализ спектра ПМР, приведенный выше, позволяет однозначно выбрать из всех возможных структур единственную, отвечающую *транс*-коричной кислоте.

Пример 5. Совместное истолкование спектров ИК, ПМР (второго порядка) и сведений о происхождении вещества

При взаимодействии фенилаллена $C_6H_5CH=CH_2$ с хлороформом в присутствии *трет*-бутилата калия выделен хлорид ($M \approx 200$, % Cl 35,6), данные о спектрах которого приведены

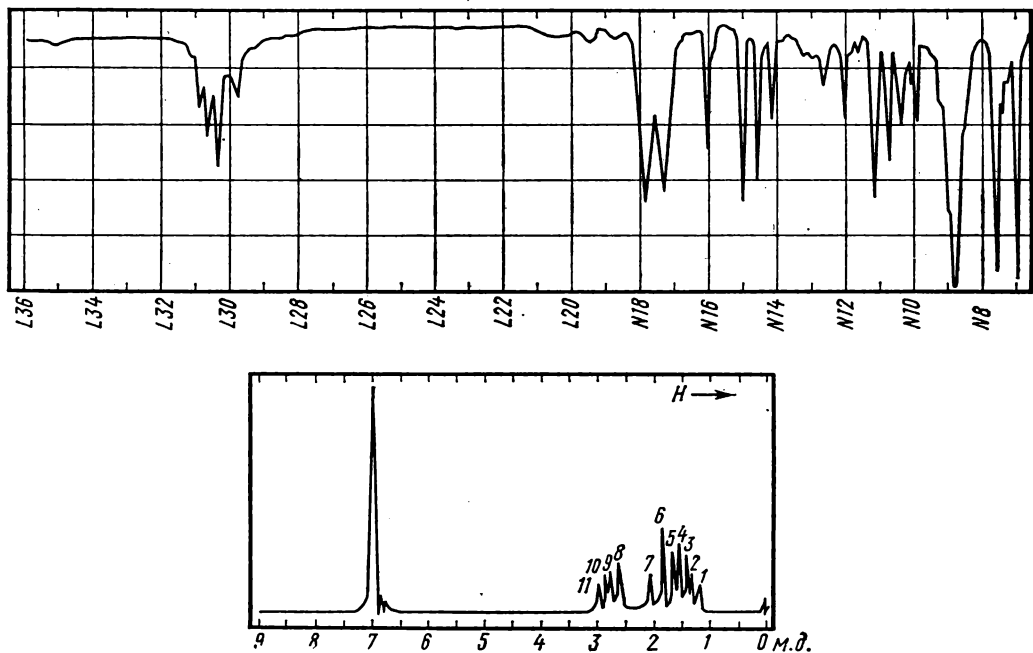


Рис. 9.5. К примеру 5:

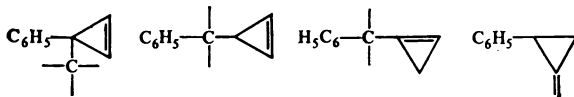
УФ-спектр — в гептане: 221 нм ($\lg \epsilon$ 3,84), 276 нм ($\lg \epsilon$ 2,27). Спектр ПМР снят при 40 МГц. Точные значения химических сдвигов сигналов, Гц: 1—49, 2—55, 3—58, 4—63, 5—67, 6—75, 7—84, 8—107, 9—112, 10—115, 11—120

на рис. 9.5. Определить структуру соединения.

Основываясь на методе получения хлорида и содержании галогена (два атома хлора в молекуле), можно прийти к заключению, что исследуемый хлорид является продуктом присоединения частицы CCl_2 (дихлоркарбена) к фенилаллену. В данном случае наряду с нормальными продуктами присоединения карбена к кратным связям аллена можно ожидать образования продуктов их изомерных превращений с изменением углеродного скелета или с миграцией атомов галогена. В молекуле аддукта кроме фенильной группы может (судя по составу) присутствовать группировка, содержащая: а) тройную связь, б) две двойные связи, в) один цикл и двойную связь, г) два цикла.

В ИК - спектре соединения наблюдаются полосы фенильной группы ($3060, 3030, 1603$, плечо $1590, 1500, 760, 700 \text{ см}^{-1}$). В области $1700\text{—}1800 \text{ см}^{-1}$ имеются две полосы средней интенсивности при 1730 и 1783 см^{-1} . Наличие полос с такими частотами для соединений, не содержащих карбонильной группы, указывает на присутствие в молекуле трехуглеродного цикла с экзо- или эндоциклической двойной связью. В области валентных CH -колебаний нет сильных полос ниже 3000 см^{-1} , что согласуется со структурой, содержащей ароматические, олефиновые или циклопропановые CH -связи. На этом основании мы можем исключить из рассмотрения все варианты структур, кроме содержащих трехчленный цикл с кратной связью.

Наблюдаемые в УФ - спектре соединения две полосы поглощения средней интенсивности по положению соответствуют такой структуре, в которой фенильная группа изолирована от $\text{C}=\text{C}$ -связи, т. е. стирольный хромофор отсутствует. Это дает основание в дальнейшем обсуждать лишь следующие фрагменты в молекуле хлорида:



В спектре ПМР видны сигналы протонов фенильной группы ($7,03 \text{ м. д.}$) и две группы сигналов в сильном поле. Отсутствие сигналов в области $4\text{—}6 \text{ м. д.}$ дает основание исключить из рассмотрения все структуры, в которых протоны находятся при $\text{C}=\text{C}$ -связи. Визуально сильнополюную часть спектра хлорида можно было бы отнести к спектру системы АВХ: АВ-часть в районе $1,2\text{—}2,1 \text{ м. д.}$ и Х-часть в районе $2,7\text{—}3,0 \text{ м. д.}$ Однако для интерпретации происхождения сигналов следует провести полную расшифровку спектра. Можно предположить, что меньшее число линий в АВ-части является следствием слияния двух близко расположенных линий в одну. Действительно, в указанной группе сигналов линия 6 (при $\nu 75 \text{ Гц}$) имеет наибольшую интенсивность и, по-видимому, является составной. Поступая далее с линией 6, как состоящей из двух, мы, согласно указаниям на с. 93, вычислим константу J_{AB} . Она равна $8,5 \text{ Гц}$ и соответствует расстояниям между линиями $1\text{—}3, 2\text{—}4, 5\text{—}6$ и $6\text{—}7$. Затем составляем два квартета типа АВ двумя вариантами:

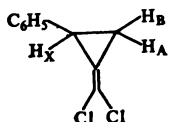
I — линии $1, 3, 5, 6$ и $2, 4, 6, 7$ с центрами 62 и 69 Гц соответственно;

II — линии $1, 3, 6, 7$ и $2, 4, 5, 6$ с центрами 67 и 65 Гц соответственно.

Для варианта I расстояние между центрами квартетов равно 7 Гц , а для варианта II — 2 Гц . Анализ Х-части, содержащей 4 линии, показывает, что сумма констант ($J_{\text{AX}} + J_{\text{BX}}$), равная 13 Гц , — расстояние между линиями 8 и 11, соответствует I варианту. Разность ($J_{\text{AX}} - J_{\text{BX}}$) вычислили по уравнению (4.15), а величину $\Delta\nu_{\text{AB}}$ — по уравнению (4.17). $J_{\text{AX}} - J_{\text{BX}} = 3 \text{ Гц}$, $\Delta\nu_{\text{AB}} = 17 \text{ Гц}$. Центр мультиплета АВ равен 66 Гц . Далее

вычислим все параметры спектра АВХ: ν_A 74 Гц (1,85 м. д.), ν_B 58 Гц (1,44 м. д.), ν_X 113 Гц (2,83 м. д.), J_{AB} 8,5 Гц, J_{AX} 8 Гц, J_{BX} 5 Гц.

Таким образом, сигналы в сильном поле относятся к трем неэквивалентным протонам, находящимся в спин-спиновом взаимодействии между собой. На этом основании можно исключить структуры, содержащие циклопропеновое кольцо, так как в них имеются только два типа протонов, а не три. Из производных же метиленициклопропана единственной структурой, удовлетворяющей всем приведенным спектральным характеристикам, является 2-фенил-1-дихлорметилен циклопропан. Положение протонов А, В и Х в молекуле хлорида показано ниже:



Пример 6. Совместное истолкование данных по М, моменту диполя, ПМР и ИКС

Установить строение вещества, имеющего M приблизительно 180 и содержащего в молекуле атомы С, Н, N, О. ПМР- и ИК-спектры его приведены на рис. 9.6. Момент диполя соединения равен 6,32 D.

ИК - спектр соединения содержит очень интенсивную полосу при 1530 см^{-1} и интенсивную расщепленную на две полосы около 1350 см^{-1} (1345 и 1360 см^{-1}). Первую полосу можно отнести к антисимметричным, а вторую — к симметричным валентным колебаниям нитрогруппы. Расщепление полосы симметричных колебаний может быть вызвано наложением какой-либо другой полосы или наличием неэквивалентных нитрогрупп в молекуле. Кроме того, в спектре имеются полосы, характеристичные для ароматического кольца: область валентных

С—Н-колебаний $3020\text{—}3050\text{ см}^{-1}$, полоса 1600 см^{-1} , перегиб 1490 см^{-1} , полоса при 750 см^{-1} . Обращает внимание также район $2800\text{—}3000\text{ см}^{-1}$, где присутствует поглощение средней интенсивности, относящееся, по-видимому, к валентным C_{sp^2} —Н-колебаниям. Полосы деформационных колебаний C_{sp^2} —Н-связей в области $1300\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ не видны из-за малой интенсивности или из-за перекрывания с поглощением нитрогруппы.

Из ПМР - спектра видно, что соединение имеет два сорта протонов, дающих два сигнала: синглет при 2,62 м. д. и группу линий от 7,7 до 8,2 м. д., относящиеся по интенсивности как 1 : 1. На основании химического сдвига сильнополярный синглет может быть отнесен к сигналу CH_3 -группы при ароматическом кольце. Слабополярные же сигналы несомненно принадлежат ароматическим протонам (см. ПВ).

Момент диполя соединения почти в 1,5 раза больше, чем у *n*-нитротолуола (4,4 D), обладающего наибольшим среди нитротолуолов моментом. Отсюда можно сделать вывод о наличии в молекуле не менее двух нитрогрупп. Другие сильнополярные группы (NO, CN), по данным ИК-спектра, в молекуле отсутствуют. Таким образом, в молекуле как минимум содержатся две нитрогруппы, шесть ароматических углеродных атомов, одна метильная группа и три ароматических протона (число ароматических протонов, по данным спектра ПМР, равно числу протонов метильных групп). Общая масса перечисленных фрагментов (в атомных единицах массы) составляет: $2(14 + 2 \cdot 16) + 6 \cdot 12 + 12 + 3 + 3 = 182$, что совпадает с молекулярной массой соединения. Следовательно, изучаемое соединение является динитротолуолом. Для определения относительного расположения заместителей в ароматическом ядре

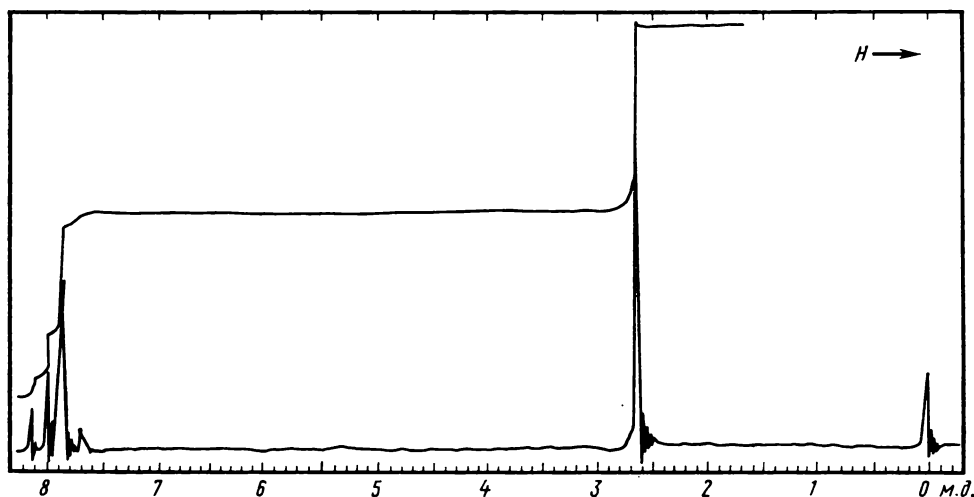
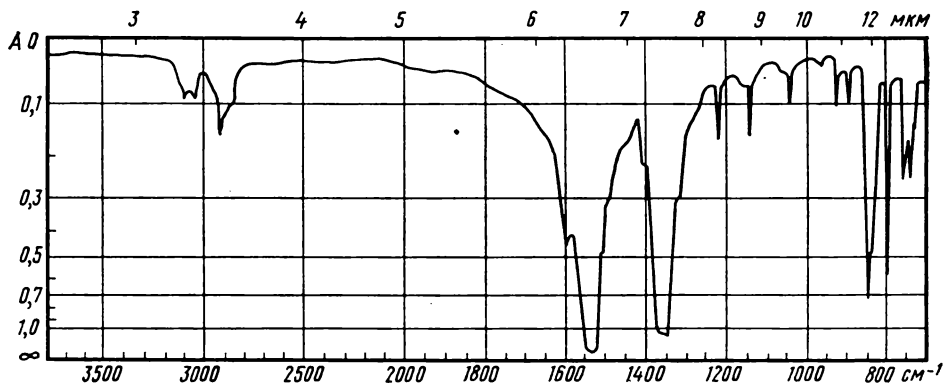


Рис. 9.6. К примеру 6:
ИК-спектр — в таблетке KBr

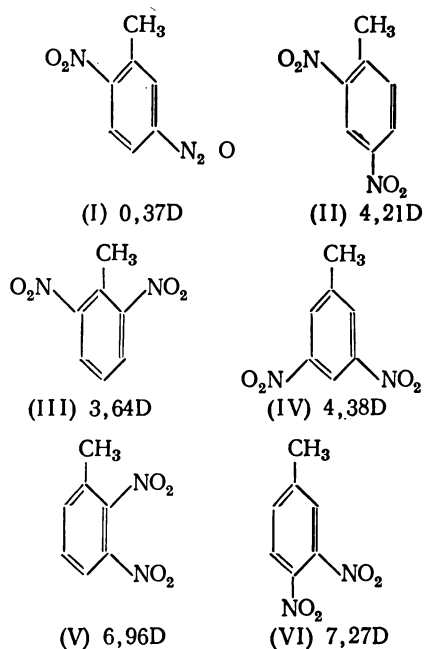
сравним опытное значение момента диполя вещества с рассчитанными по векторной схеме моментами всех изомерных динитротолуолов (I—VI).

Расчет проводим по формуле (8.18). Итоговая формула для вычисления момента диполя любого изомера может быть записана в следующем виде:

$$\mu = \sqrt{\mu_{\text{ap-CH}_3}^2 + \mu_1^2 + 2\mu_{\text{ap-CH}_3} \mu_1 \cos \theta_1},$$

$$\mu_1 = \mu_{\text{ap-NO}_2} \sqrt{2(1 + \cos \theta_2)}.$$

Подставив в это равенство $\mu_{\text{ap-CH}_3} = -0,37 \text{ D}$ и $\mu_{\text{ap-NO}_2} = 4,01 \text{ D}$, а также значения углов между векторами моментов групп в изомерах (I, $\theta_1 = 60^\circ$, $\theta_2 = 180^\circ$; II, $\theta_1 = 120^\circ$, $\theta_2 = 120^\circ$; III, $\theta_1 = 0^\circ$, $\theta_2 = 120^\circ$; IV, $\theta_1 = 180^\circ$, $\theta_2 = 120^\circ$; V, $\theta_1 = 90^\circ$, $\theta_2 = 60^\circ$; VI, $\theta_1 = 150^\circ$, $\theta_2 = 60^\circ$), получим значения моментов, приведенные под структурными формулами:



Надо заметить, что вычисленные моменты *o*-динитропроизводных (см. с. 211) следует считать завышенными, т. е. моменты изомеров (V) и (VI) должны быть несколько ниже полученных

значений. Из сравнения рассчитанных величин моментов с полученными из опыта следует, что данное соединение может иметь структуру (V) или (VI). Выбор между этими структурами осуществляется при дополнительном анализе ИК-спектра в области 700—900 см⁻¹. В указанном районе спектра динитротолуола наблюдаются две сильные полосы при 845 и 795 см⁻¹, которые соответствуют поглощению 1,2,4-, а не 1,2,3-трехзамещенного бензола. Отсюда вытекает: исследуемое соединение является 3,4-динитротолуолом.

Пример 7. Известен качественный состав, спектр ПМР, рефракционная дисперсия и температура кипения

Определить структуру углеводорода на основании его температуры кипения (177° С), показателей преломления (n_D^{20} 1,4926, n_F^{20} 1,5026, n_C^{20} 1,4886) и спектра ПМР (рис. 9.7).

Приведенные данные позволяют воспользоваться для определения природы углеводорода рефрактометрическими классификационными таблица-

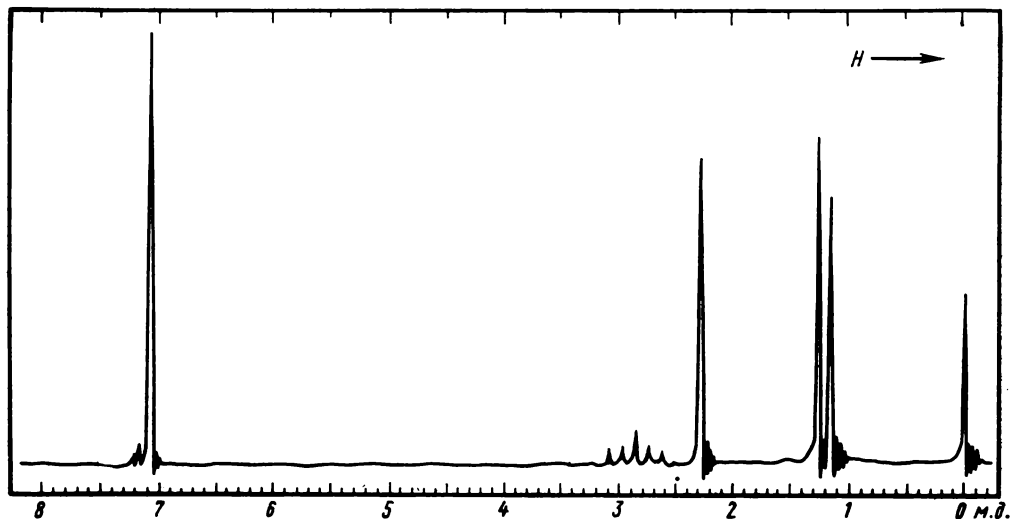


Рис. 9.7. К примеру 7:

площадь мультиплета вдвое меньше площади каждой из сильнополюных линий

ми (см. ПХХI). Поскольку величина относительной дисперсии

$$\omega_{FCD} = \frac{1,5026 - 1,4886}{1,4926 - 1} 10^3 = 28,4,$$

то данный углеводород является циклическим диеном или гомологом бензола с числом углеродных атомов от 9 до 11. В центральной части спектра ПМР (4—5 м. д.) отсутствуют сигналы олефиновых протонов, а в области слабых полей имеется сигнал ароматических протонов при δ 6,95 м. д. Таким образом, рассматриваемый углеводород надо признать гомологом бензола. Структура его боковых цепей определяется исследованием остальных сигналов ПМР: слабого мультиплета при 2,8 м. д., синглета 2,3 м. д. и дублета при 1,25 м. д. Последний сигнал именно дублет, а не два синглета, так как иначе нельзя объяснить происхождение мультиплета. Одновременно заключаем, что мультиплетный сигнал принадлежит одному протону, взаимодействующему с шестью равноценными протонами (суммарная высота двух ступеней интегральной кривой дублета в шесть раз больше общей ступени мультиплета); и отсюда уточняем структуру мультиплета — это септет (от взаимодействия с шестью протонами). На спектре отчетливо видны только пять линий, но две очень слабые крайние сливаются с шумами нулевой линии. Спектру AX_6 отвечает изопропильный радикал, а синглет с относительной интенсивностью 3 принадлежит связанному с бензольным кольцом метилу. Речь идет, таким образом, об одном из изомерных цимолов (метилизопропилбензолов). Поскольку ароматические протоны дают в спектре один сигнал без признаков расщепления, они практически эквивалентны и это соответствует структуре *пара*-изомера. Сделанное заключение может быть также подтверждено непосредственным сравнением температуры

кипения и показателей преломления с табличными данными для хорошо изученных изомерных цимолов.

Как видим, одного только спектра ПМР (без дополнительной информации) было бы недостаточно для однозначного установления структуры: оставалась бы неисключенной возможность других альтернативных структур, например арилацетиленовых.

Пример 8. Совместное использование спектров ПМР и ЯМР¹³С

Определить строение углеводорода с т. кип. $\sim 200^\circ\text{C}$ по спектрам ПМР и ЯМР¹³С (рис. 9.8).

На основании порядка величины температуры кипения углеводорода можно заключить, что он содержит не более 12 атомов углерода (см. табл. 1.2).

В спектре ЯМР¹³С наблюдается семь линий, из которых только одна находится в области сигналов насыщенных С-атомов ($\delta_{\text{C}} < 50$ м. д.). Учитывая, что исследуемое соединение является углеводородом, самый слабый слабополюсный малоинтенсивный сигнал ($\delta_{\text{C}} 206,0$ м. д.) однозначно следует отнести к центральному атому С алленового фрагмента. Крайним же атомам этого фрагмента, по-видимому, отвечают сигналы при $\delta_{\text{C}} 92,3$ и $87,5$ м. д. Причем эти атомы С не могут быть безводородными, так как интенсивности указанных сигналов существенно превышают таковую сигнала при $\delta_{\text{C}} 206$ м. д. Остаточные три сигнала слабополюсной области на основании их химических сдвигов ($\delta 124,8, 126,6, 133,2$ м. д.) следует приписать ароматическим атомам С. Учитывая общее число атомов углерода, надо признать, что в молекуле имеется только одно бензольное ядро. Отсюда также вытекает, что и трехуглеродный алленовый фрагмент тоже только один. Наконец, очевидно, что единственному сильнополюсному сигналу ($\delta_{\text{C}} 12,0$ м. д.) может отвечать только метильная группа (одна или

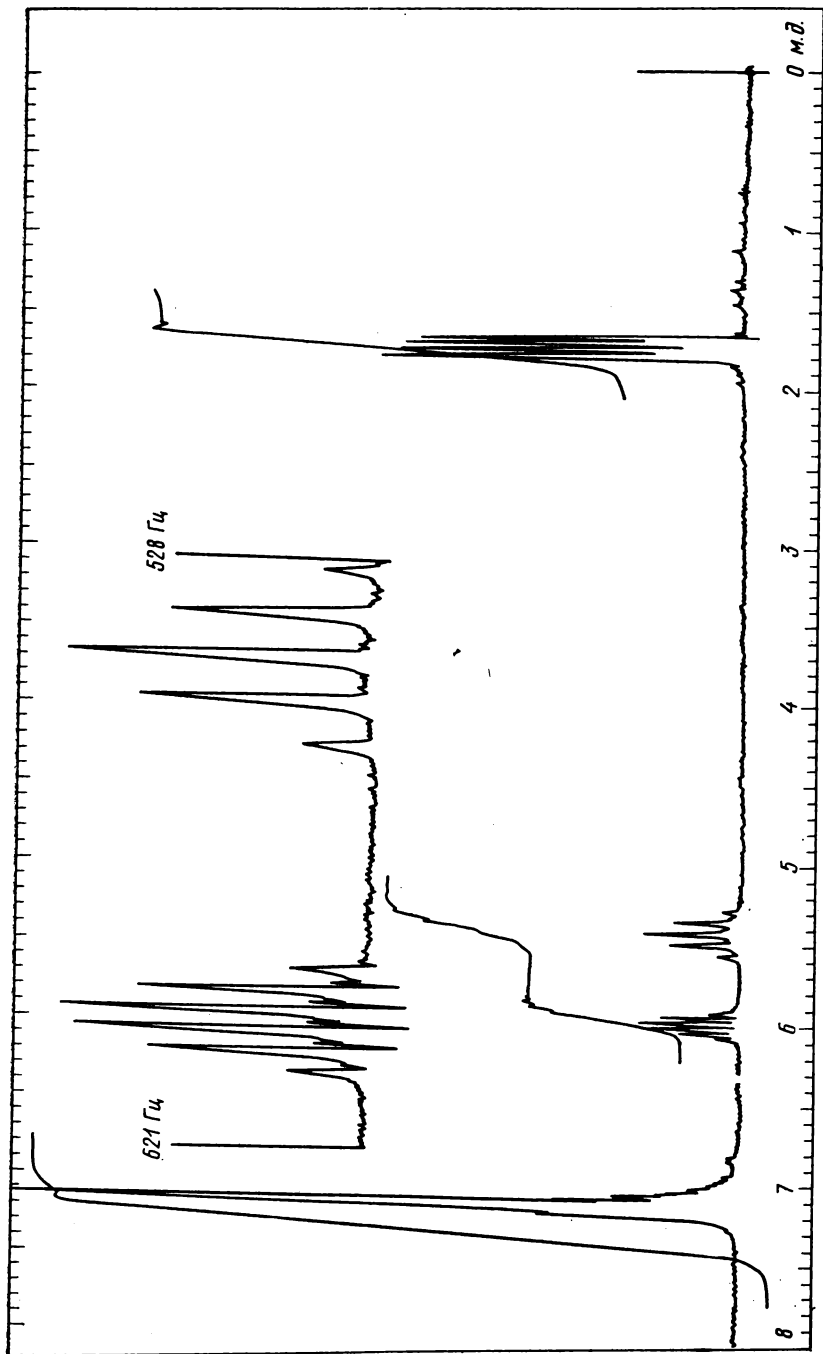


Рис. 9.8. К примеру 8

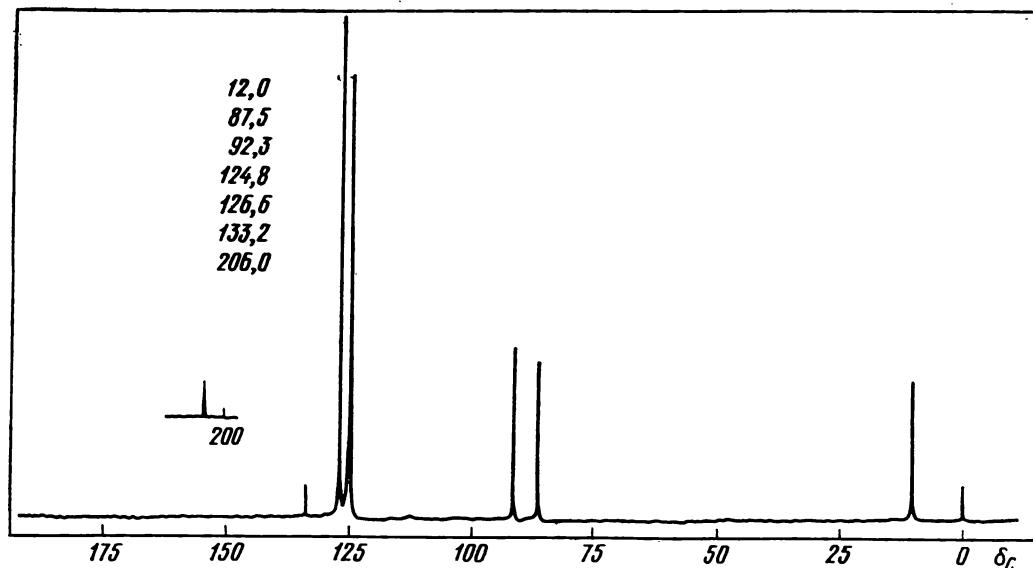


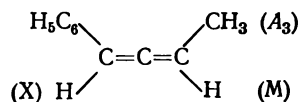
Рис. 9.8. Продолжение

две эквивалентные). К сожалению, выявить тип замещения бензольного ядра не удастся, прежде всего, вследствие совпадения сигналов ароматических атомов С различной разновидности (при сделанных выводах о фрагментах молекулы нельзя представить в ней бензольное ядро с менее чем четырьмя разновидностями атомов С).

Таким образом, из анализа спектра ЯМР¹³С можно сделать вывод о присутствии моно- или *симм*-дизамещенного алленового фрагмента, моно-, ди- или тризамещенного бензольного ядра, одной или двух метильных групп.

Обратимся к анализу спектра ПМР. В нем наблюдаются четыре группы сигналов (δ , м. д.): 1,7, мультиплет (протоны при насыщенном С-атоме), 5,4 и 6,0 мультиплеты (протоны при олефиновых атомах С), 7,2, мультиплет (ароматические протоны) — с соотношением интенсивностей 3 : 1 : 1 : 5. Эта информация позволяет прийти к следующим выводам относительно структуры: 1) в соединении только одна

метильная группа, 2) алленовый фрагмент является *симм*-дизамещенным, 3) бензольное ядро содержит один заместитель. Эти выводы соответствуют единственной структуре, а именно: 1-фенил-1,2-бутадиену:



В полном согласии с выбранной структурой находится и наблюдаемая мультиплетность сигналов алифатических протонов в спектре ПМР. Действительно, эти протоны составляют спиновую систему A_3MX . Отсюда протонам метильной группы (A_3) соответствуют четыре линии (дублет дублетов), определяющие две константы спин-спинового взаимодействия: $J_{AM} = 6$ Гц, $J_{AX} = 3$ Гц. Сигнал при δ 5,4 м. д. выглядит как симметричный квинтет с расстоянием между компонентами мультиплета, равным 6 Гц. Этот сигнал отвечает олефиново-

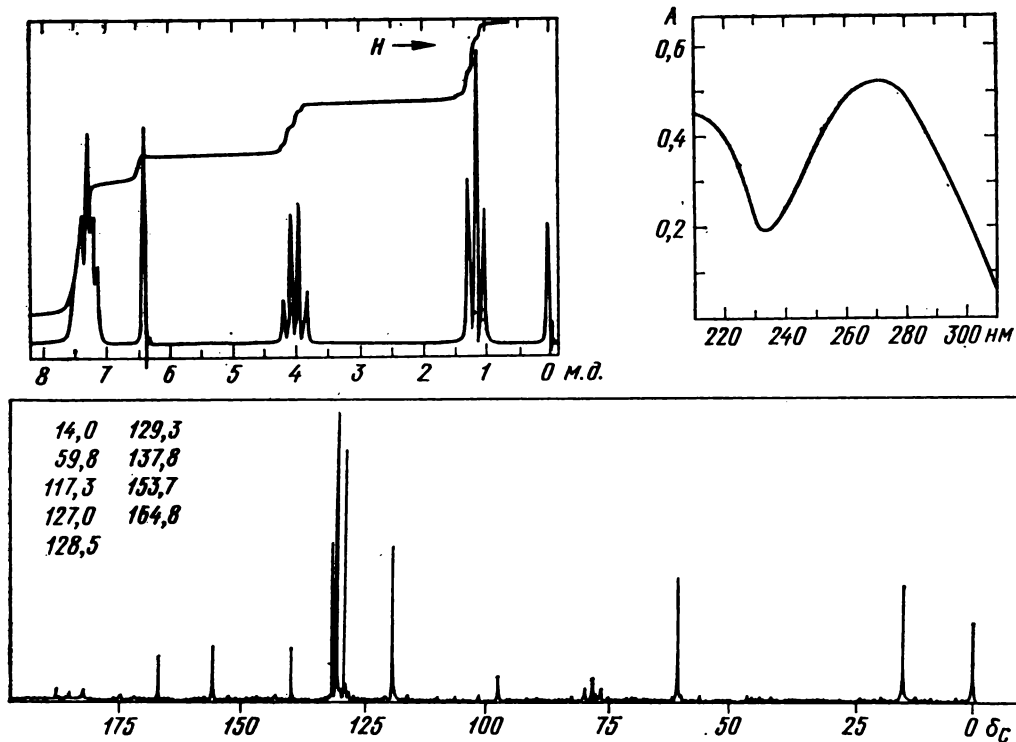


Рис. 9.9. К примеру 9:

УФ-спектр — в гексане, кювета 1 см, 7,5 мг/л. Спектр ЯМР ^{13}C — в $\text{CDCl}_3 + \text{CCl}_4$. Спектр ПМР — 100 МГц

му протону М, для которого соблюдается равенство констант $J_{\text{AM}} = J_{\text{MX}} = 6$ Гц. Поэтому сигнал выглядит квинтетом $(4 + 1)$, а не дублетом квартетов $(3 + 1) \cdot (1 + 1)$. Наконец, сигнал при δ 6,0 м. д. вместо ожидаемого дублета квартетов ($J_{\text{AX}} \neq J_{\text{MX}}$) дает сигнал, состоящий из шести линий, вследствие перекрывания отдельных линий квартетов из-за кратности констант спин-спинового взаимодействия.

Пример 9. Известны спектры ПМР, ЯМР ^{13}C , УФ и состав

Определить строение соединения состава $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$, УФ-, ПМР- и ЯМР ^{13}C -спектры которого представлены на рис. 9.9.

Указанная в условии брутто-формула свидетельствует о высокой ненасыщенности соединения ($\Phi\text{H} = 12$). Обратимся вначале к спектру ЯМР ^{13}C с полным подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами, чтобы выяснить особенности углеродного скелета и, в частности, углеродные фрагменты — носители ненасыщенности. Мы видим, что семь из девяти пиков* находятся в области 115—200 м. д., характерной для сигналов C_{sp^2} , осталь-

* Сигналы, не указанные в перечне пиков, но присутствующие в спектре — пик при δ_{C} 96,0 м. д. и триплет линий с центром при δ_{C} 76,9 м. д. — относятся к используемым растворителям: четыреххлористому углероду и дейтерохлороформу соответственно.

ные два пика — в области сигналов C_{sp^2} . Таким образом, очевидно, что ненасыщенность молекулы обусловлена прежде всего ароматическими кольцами и двойными связями $C=C$ и $C=O$, но в молекуле нет тройных связей $C\equiv C$ и алленовых фрагментов.

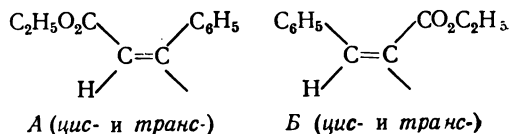
Проведем более детальный анализ положения сигналов в спектре ЯМР¹³C. Два пика, отвечающие насыщенным атомам C, заметно различаются по химическому сдвигу. Учитывая наличие в составе соединения атомов кислорода, можно предположить, что слабопольный пик 2 (δ_c 59,8 м.д.) относится к атому C, непосредственно связанному с атомом O, в то время как пик 1 — к атому C, не соседствующему с атомом O. Обратимся теперь к сигналам ненасыщенных атомов углерода. Пик 9 (δ_c 164,8 м.д.) следует однозначно приписать карбонильному атому углерода фрагмента $O-C=O$. Пики 4, 5 и 6 своими положением, относительной интенсивностью и близостью химических сдвигов заставляют предположить, что они относятся к метиновым атомам C монозамещенного бензольного ядра, не содержащего в качестве заместителя сильных акцепторов или доноров электронов. При таком предположении дополнительные данные для характеристики монозамещенного бензольного ядра дает пик 7, положение и относительная интенсивность которого вполне отвечают требованиям для безводородного атома C бензольного ядра. Пики 3 и 8 на основании химических сдвигов скорее всего следует приписать олефиновым атомам C, причем второй из них, имеющий малую интенсивность, подобно пикам 7 и 9, по-видимому, соответствует атому C, не соединенному с атомами водорода.

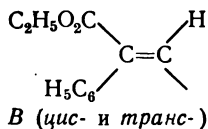
Проанализируем теперь относительную интенсивность всех сигналов в спектре ЯМР¹³C. Учитывая ожидаемую заниженную интенсивность безводородных атомов C, отнесение пиков

4, 5, 6 и 7 к типу монозамещенного бензольного ядра и соизмеримость интенсивностей сигналов 1, 2, 3 и 6, можно вывести относительное распределение атомов C по пикам спектра — 1 : 1 : 1 : 2 : 2 : 1 : 1 : 1 : 1. Суммирование этих относительных чисел дает 11, но поскольку в молекуле 22 атома углерода, то остается принять следующее распределение их по девяти пикам — 2 : 2 : 2 : 4 : 4 : 2 : 2 : 2 : 2. Это означает, что в молекуле имеется некоторый элемент симметрии, относительно которого ее углеродный скелет разделяется на две идентичные половины.

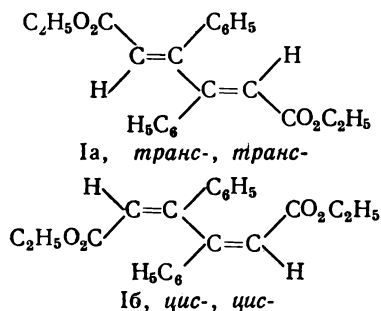
В спектре ПМР наблюдается четыре группы сигналов с соотношением интенсивностей (в направлении увеличения напряженности поля) 5 : 1 : 2 : 3. Сумма этих относительных чисел равна 11, т. е. в два раза меньше числа атомов H в молекуле. Таким образом, информация о распределении в молекуле атомов H подтверждает уже сделанный вывод о ее симметрии. Теперь можно выявить водородсодержащие фрагменты, которые в молекуле должны быть представлены дважды. Квартет δ 4,05 м.д. и триплет δ 1,15 м.д. указывают на наличие фрагмента OCH_2CH_3 , синглет при δ 6,4 м.д. свидетельствует о присутствии метинового олефинового фрагмента, а мультиплет с центром δ 7,4 м.д. подтверждает присутствие фенильной группы.

Обобщая информацию, полученную из спектров ЯМР¹³C и ПМР, констатируем, что каждая из идентичных половинок молекулы содержит фрагменты: C_6H_5- , $-COOCH_2CH_3$, $>C=CH$. Эти фрагменты могут быть сочленены шестью способами в одновалентную половину молекулы:





Выбор между указанными вариантами структур можно сделать на основании УФ-спектра. В длинноволновой области спектра наблюдается интенсивная полоса при λ 270 нм и $\epsilon = 25\,000$ ($350 \cdot 0,52/0,0075$), которая характеризует присутствие в молекуле сопряженного хромофора. Если сочленить фрагменты *Б* или *В*, то получающиеся молекулы включают 1,4-дифенил-1,3-бутадиеновый хромофор, который должен иметь максимум поглощения в области выше 300 нм. Поэтому такие варианты структур следует отбросить. Структуры на основе фрагмента *А* следует трактовать, как включающие либо два кросс-сопряженных хромофора коричневого эфира, либо хромофор муконового эфира с кросс-сопряженными фенильными ядрами. Обе трактовки предполагают появление полосы поглощения в области ниже 300 нм. Поэтому структура диэтилового эфира β, β' -дифенилмуконовой кислоты (I) в наилучшей степени соответствует УФ-спектру, что и позволяет сделать окончательный вывод в пользу этой структуры:



Сделать же отнесение конфигурации — *цис*, *цис*- или *транс*-, *транс*- на основании представленных данных затруднительно (приводимые спектры принадлежат *цис*, *цис*-изомеру).

Пример 10. Совместное использование масс-спектров, ПМР и ЯМР¹³С

Соединение, по условиям получения не содержащее азота, имеет спектры ПМР и ЯМР¹³С, представленные на рис. 9.10. В масс-спектре этого вещества при энергии ионизации 12 эВ содержатся следующие пики с m/Z более 100:

185(1,3), 184(8,6), 154(4), 153(21), 152(90), 143(6), 13(5), 126(2), 125(11), 124(15), 122(2), 121(2), 120(12), 118(6), 117(100), 116(3), 114(2), 113(23), 114(4), 110(3), 108(3), 101(3), 100(49). Пик с m/Z 186 пренебрежимо мал.

Из масс-спектра находим, что молекулярная масса соединения 184. По отсутствию заметного изотопного пика $[M+2]$ можно заключить, что в состав молекулы могут входить только атомы С, Н и О. Гомологические координаты массового числа 184 $x = 13$, $y = 0$. Пользуясь классификационной таблицей PVII, можно установить возможные брутто-формулы соединения: $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}$, $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ и т. д. Брутто-формулу $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ (формальная неопределенность 7) следует исключить, поскольку все соединения с такой неопределенностью должны были бы давать в масс-спектре интенсивные пики молекулярных ионов, а в приведенном масс-спектре при 12 эВ этот пик невелик. Формула $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ также исключается при анализе характеристических разностей ближайших к молекулярному осколочных ионов: в пределах массовых чисел до $[M-50]$ два главных пика с m/Z 153 и 152 соответствуют частицам $[M-31]$ и $[M-32]$. На основании этого можно утверждать, что соединение содержит метоксигруппу (группы), а число атомов углерода и кислорода равно 13 (см. перечисленные выше возможные брутто-формулы).

Рассмотрим теперь спектр ЯМР¹³С с полным подавлением спин-спинового

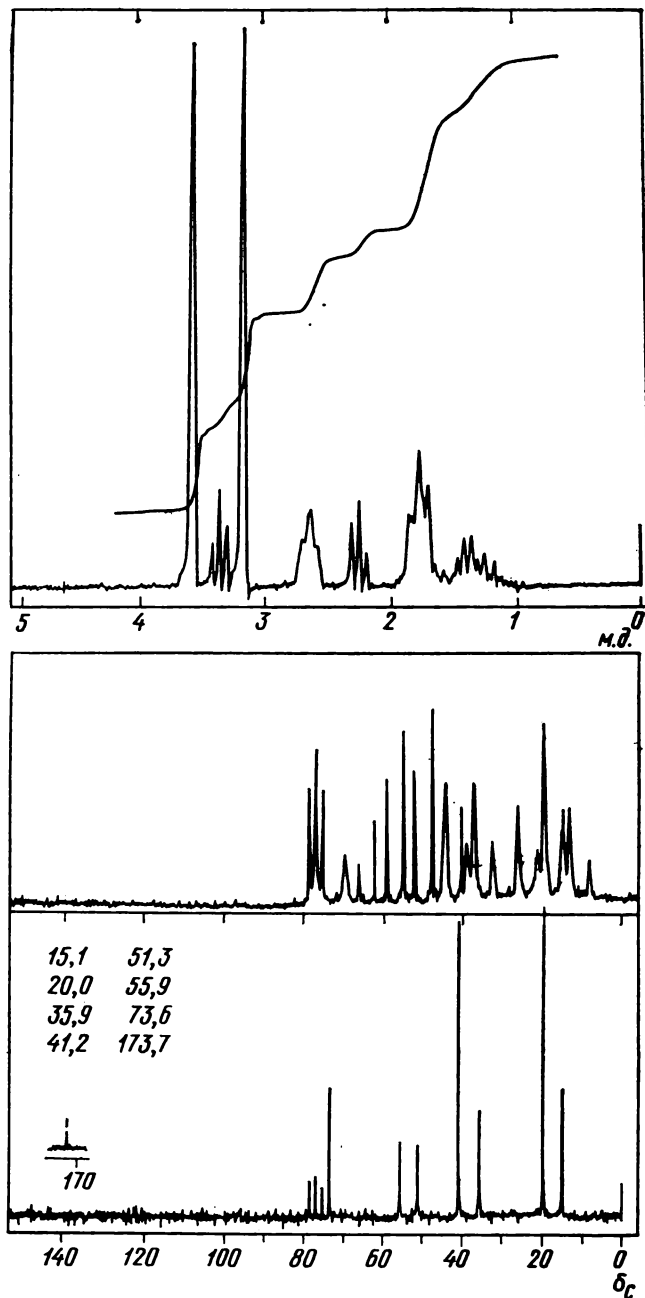


Рис. 9.10. К примеру 10:
 спектр ПМР — 100 МГц

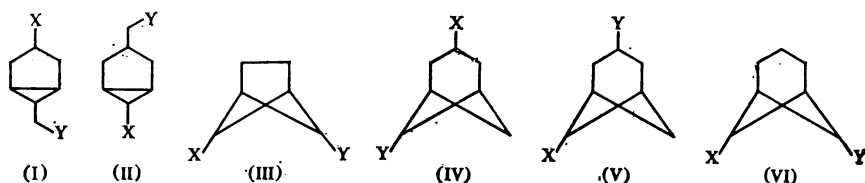
взаимодействия с протонами. В спектре наблюдаем 8 сигналов (триплет линий с центром при δ_c 76,9 м. д. соответствует растворителю — дейтерохлороформу), что указывает на наличие в молекуле соответствующего числа разновидностей атомов углерода. Проанализируем положение этих сигналов. Пик при δ_c 173,7 м. д. однозначно относится к карбонильному атому углерода фрагмента $C=O$. Остальные сигналы находятся в области $\delta_c < 75$ м. д., и поэтому их следует приписать насыщенным атомам углерода*. Следовательно, соединение не содержит кратных углерод-углеродных связей. Относительно слабopольные сигналы при δ_c 73,6, 55,9 и 51,3 м. д. следует отнести к атомам С, находящимся в непосредственном соседстве с атомом кислорода. Анализ интенсивностей сигналов позволяет утверждать, что число атомов углерода десять, так как сигналы при δ_c 41,2 и 20,0 м. д. более чем в два раза превосходят все остальные сигналы и поэтому (с учетом суммарного числа атомов С и О) соответствуют двум атомам углерода каждый. Окончательный вывод (с

* Сигнал δ_c 73,6 м. д. попадает в область, характерную для концевых ацетиленовых и алленовых С-атомов, поэтому следовало бы ожидать появления наряду с ним также сигналов других С-атомов указанных фрагментов, в более слабopольной области.

учетом данных масс-спектрометрии):
брутто-формула соединения $C_{10}H_{16}O_3$.

Обратимся к спектру ЯМР¹³C без подавления спин-спинового взаимодействия с протонами и выйдем тонкую структуру семи сильнопольных сигналов*. В направлении увеличения химического сдвига эти сигналы имеют следующие мультиплетности: триплет, дублет, дублет, кватер, кватер, дублет. Теперь очевидно, что с кислородом связаны две метильные группы и одна метиновая. Следовательно, все три имеющиеся в молекуле атома кислорода локализованы

в двух фрагментах $CH_3O-C=O$ и $CH-O-CH_3$. Кроме того, молекула содержит еще три метиновые группы и три метиленовые. Соответствующая найденной брутто-формуле формальная ненасыщенность равна 3. А поскольку одна единица ФН приходится на связь $C=O$, то заключаем, что углеродный скелет молекулы является бициклическим ($ФН = 2$). Учитывая, что он должен включать три метиленовые группы, из которых две эквивалентные, и четыре метиновые, из которых также две эквивалентные, искомую структуру следует выбирать из следующих шести:



где $X = OCH_3$, $Y = CO_2CH_3$.

При этом следует иметь в виду, что для каждой из представленных структур возможны четыре геометрических изомера.

Обратимся теперь к рассмотрению спектра ПМР. В нем наблюдается семь сигналов (в направлении увеличения напряженности поля): синглет 3,5 м. д., 3 Н; триплет 3,37 м. д., 1 Н; синглет 3,17 м. д., 3 Н; плохо разрешенный триплет 2,54 м. д., 2 Н; триплет 2,26 м. д., 1 Н; мультиплет 1,95—1,65 м. д., 4 Н; мультиплет 1,65—1,15 м. д., 2 Н. Наличие двух трехпротонных синглетов подтвержда-

ет присутствие в молекуле метоксикарбонильной и метоксильной групп.

Обратим внимание на два однопротонных триплета. Слабопольный из них на основании химического сдвига должен быть приписан метиновому протону во фрагменте $CH-O-CH_3$. Мультиплетность этого сигнала позволяет заключить, что соседями этой метиновой группы являются две эквивалентные метиновые группы. Таким образом, выявляется фрагмент

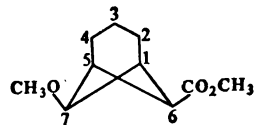
$\times CH-CH(OCH_3)-CH \times$, которого не содержат структуры (I) и (IV). Другой однопротонный триплет отвечает также метиновой группе, соединенной с безводородным атомом углерода (CO_2CH_3 -группа) и двумя эквивалентными метиновыми группами. Таким образом, выявляется наличие фрагмента $\times CH-CH(CO_2CH_3)-CH \times$, объясняющего и наблюдаемый химический сдвиг (δ 2,26 м. д.) обсуждаемого

* Мультиплетность любого сигнала в спектре «без подавления» выявляется на том основании, что, во-первых, центр мультиплета совпадает с положением соответствующего сигнала в спектре «с полным подавлением» и, во-вторых, мультиплет симметричен относительно линии, проходящей через его центр.

протона. С этим выводом не согласуются структуры II, III и V. Таким образом, только структура VI содержит оба выявленных фрагмента. Остальные сигналы спектра ПМР также находят удовлетворительную интерпретацию, исходя из структуры VI: два сильнополюсных сигнала отвечают триметиленовой цепочке, а двум эквивалентным метиновым протонам соответствует сигнал при 2,54 м. д. Отношение последнего сигнала производится на основании четко выраженной асимметрии однопротонного триплета при δ 2,26 м. д.

Этим спектральным данным отвечает, следовательно, структура диметилового эфира 7-метоксинорпинан-6-карбоновой кислоты. Остается выяснить его конфигурацию. Сделаем это на основе спектра ПМР, а именно данных о величинах вицинальных констант спин-спинового взаимодействия (J_{HCCN}), получаемых из обсчета триплетов, отвечающих протонам при C^6 и C^7 . Обе эти константы, характеризующие взаимодействие указанных протонов с парой эквивалентных метиновых протонов при C^1 и C^5 , для обсуждаемого соединения оказались одинаковыми и равными 6 Гц ($0,06 \text{ м. д.} \times \times 100 \text{ МГц} = 6 \text{ Гц}$). С другой стороны, учитывая известную зависимость вицинальной константы спин-спинового взаимодействия протонов от величины двугранного угла HCCN (см. PVIII), следовало ожидать, что в ряду геометрических изомеров соединения (VI) каждый изомер будет характеризоваться специфическими для него величинами констант. Действительно, обратившись к геометрической модели норпинана, можно заметить, что двугранный угол $\text{H}^1\text{CCN}^6\text{-экзо}$ составляет $\sim 25^\circ$; ему соответствует константа $J \sim 6\text{--}7 \text{ Гц}$, а угол $\text{H}^1\text{—CC—N}^6\text{-эндо}$ равен $\sim 90^\circ$, что должно отвечать константе $J \sim 0 \text{ Гц}$. Полученные из спектра значения кон-

стант позволяют утверждать, что искомая молекула имеет конфигурацию с *эндо*-ориентацией как метоксильной, так и метоксикарбонильной групп:



Задачи

Для отработки приемов совместного использования различной информации о физических и химических свойствах исследуемого вещества предлагаются комплексные задачи. При этом предполагается, что необходимые для применения каждого из рассмотренных методов в отдельности практические навыки выработаны и закреплены решением задач к предыдущим главам. В этой главе задачи даны в виде спектрограмм и подписей к ним, содержащих необходимые сведения для определения структуры соединений.

Задачи расположены в порядке постепенного усложнения и уменьшения дополнительной информации. Для их решения достаточно материала, изложенного в этой книге. Сведения о характеристических частотах, химических сдвигах и другие числовые данные имеются в таблицах, помещенных в приложение. Следует, однако, помнить, что большинство задач предполагает решение без пользования таблицами. Некоторые задачи содержат избыточную информацию, облегчающую нахождение правильного решения.

Если подробности регистрации спектров не оговариваются, то имеются в виду стандартные условия, указанные в типовых задачах предыдущих глав.

В дидактических целях приводятся спектры, полученные на различных моделях современных спектрометров в разных координатах: с разверткой и по частотам и по длинам волн, с регистрацией или процента пропускания или оптической плотности, а на оси ординат некоторых электронных спектров отложены логарифмы коэффициентов экстинкции, как это делается в наиболее известных каталогах.

Для удобства задачи сгруппированы в семь разделов.

Сочетания масс-спектрологии с другими физическими методами не выделены в особые разделы, так как сведения о масс-спектрах часто излагаются в отдельных курсах после лекций и семинаров по оптической спектроскопии и радиоспектроскопии. По этой причине данные о масс-спектрах включены как

альтернативные во многие задачи. Эти задачи, отмеченные звездочкой, могут решаться и без использования масс-спектров с указанием вместо них по усмотрению преподавателя значения молекулярной массы, брутто-формулы или качественного (элементного) состава. При исчерпывающем истолковании

масс-спектров в некоторых случаях может оказаться излишним использование других физических методов. Двумя звездочками отмечены задачи, масс-спектры в которых настолько информативны, что при их глубоком истолковании отпадает необходимость использования других спектров.

Совместное применение ИКС и ПМР

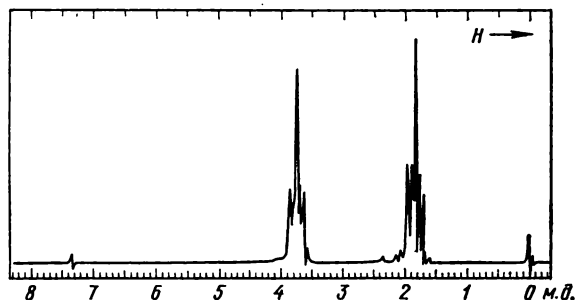
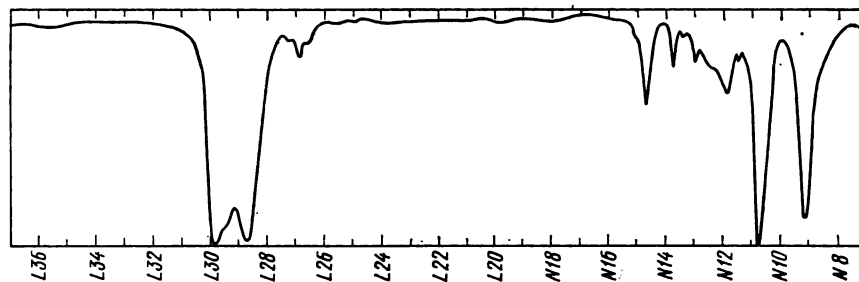


Рис. 9.11. Спектры кислородсодержащего соединения молекулярной массы ~ 70

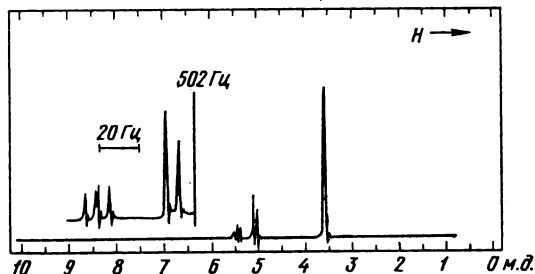
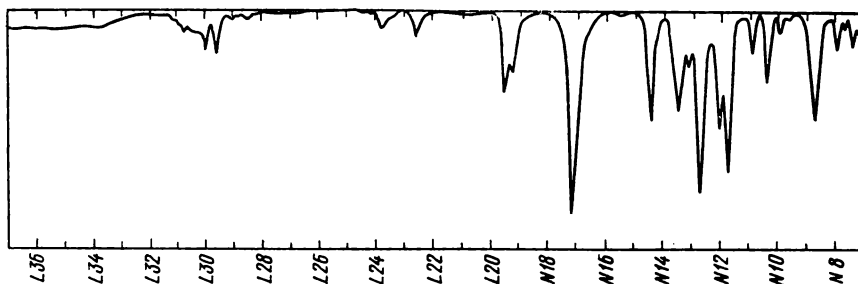


Рис. 9.12. Спектры вещества состава $C_6H_6O_2$: ИК-спектр — в тонком слое. Спектр ПМР — 100 МГц. Отношение площадей синглетного сигнала и группы линий 1:1

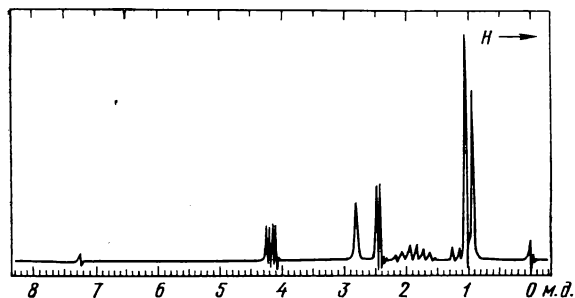
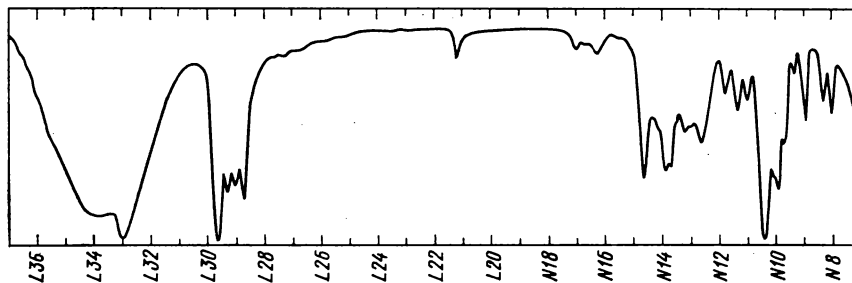


Рис. 9.13. Спектры соединения $C_8H_{10}O$

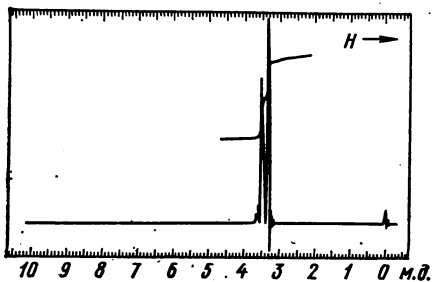


Рис. 9.14. Спектры соединения $C_6H_{14}O_3$

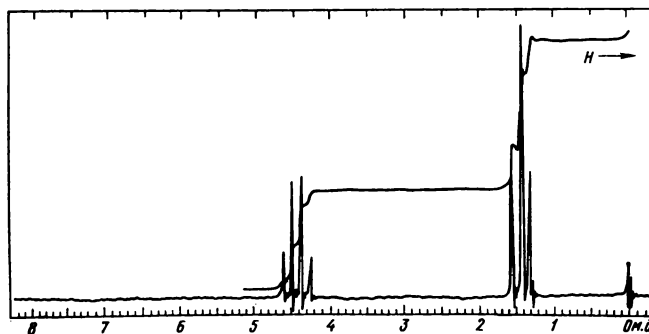
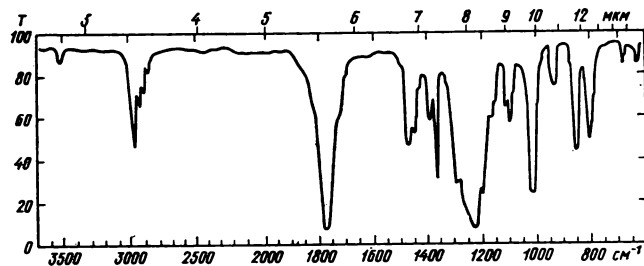


Рис. 9.15. Спектры соединения $C_6H_{10}N_2O_4$

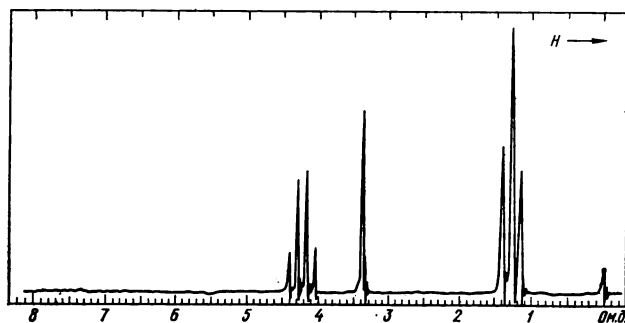
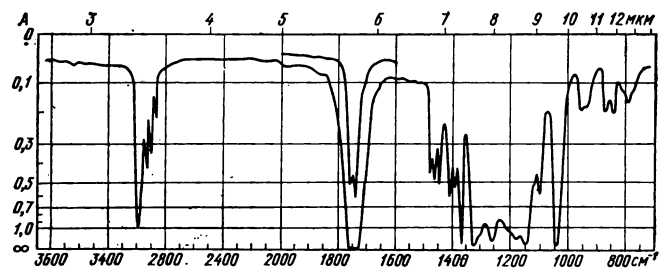


Рис. 9.16. Спектры соединения $C_7H_{12}O_4$:

ИК-спектр — 10%-ные растворы в CCl_4 (от 2 до 7,5 мкм) и CS_2 (от 7,5 до 14 мкм), кювета 0,1 мм. Спектр ПМР — отношение площадей сигналов 2:1:3

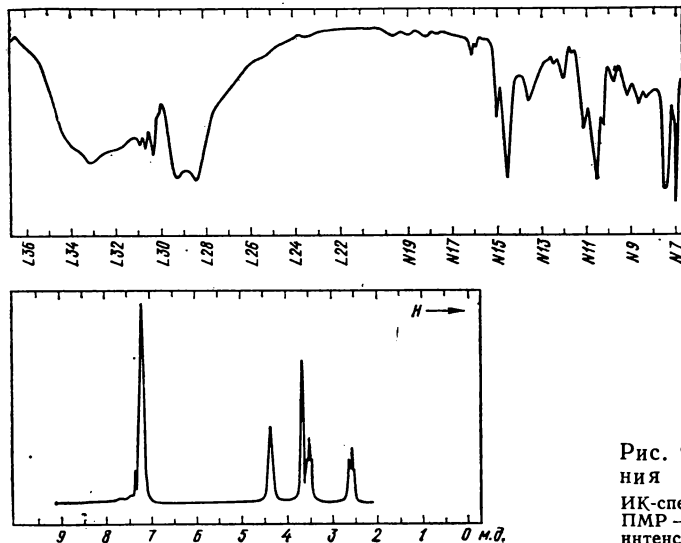


Рис. 9.17. Спектры соединения состава $C_9H_{13}NO$:
ИК-спектр — в тонком слое. Спектр ПМР — при 100 МГц, отношение интенсивностей сигналов 2:2:2:5

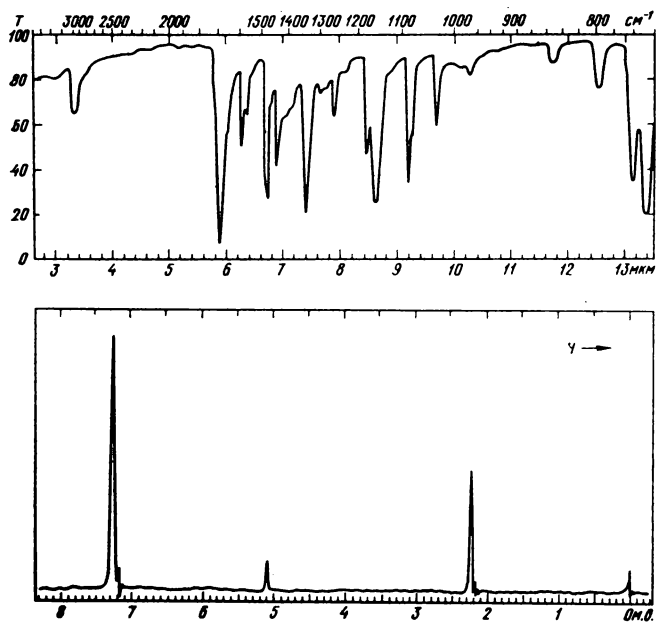


Рис. 9.18. Спектры вещества состава $C_{15}H_{14}O$:
ИК-спектр — в таблетке КВг. В спектре ПМР отношение площадей сигналов 3 : 1 : 10

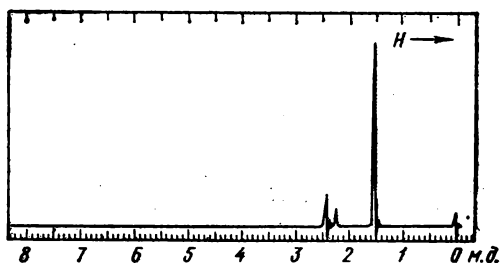
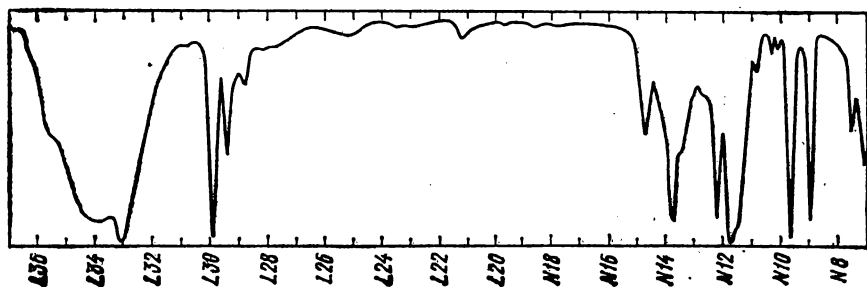


Рис. 9.19. Спектры кислородсодержащего вещества ($M = 84$):
В спектре ПМР отношение площадей сигналов 1:1:6

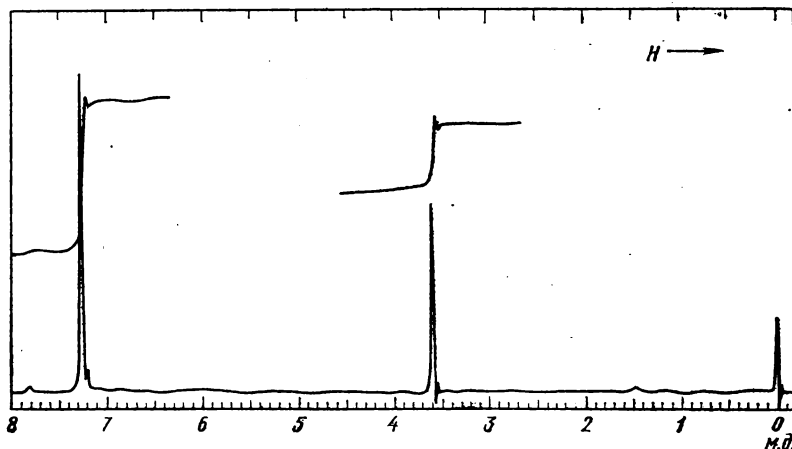
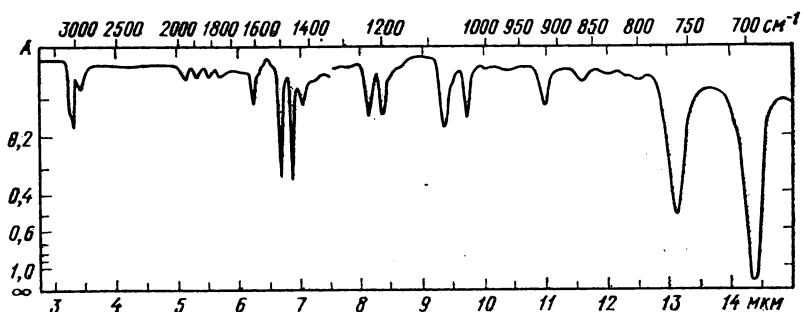


Рис. 9.20. Спектры сернистого соединения ($M = 246$):
ИК-спектр снят от 3 до 7,5 мкм в CCl_4 , и от 7,5 до 15 мкм в CS_2 , 10%-ный раствор, кювета 100 мкм

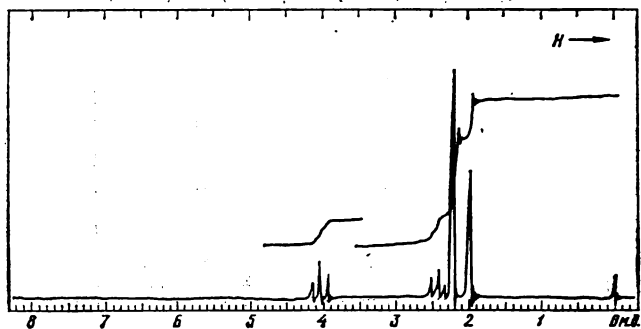
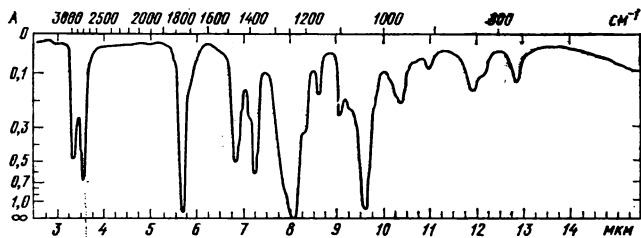


Рис. 9.21. Спектры соединения ($M \approx 130$), содержащего С, Н, N и О

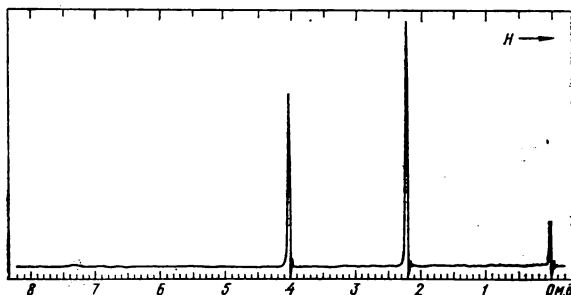
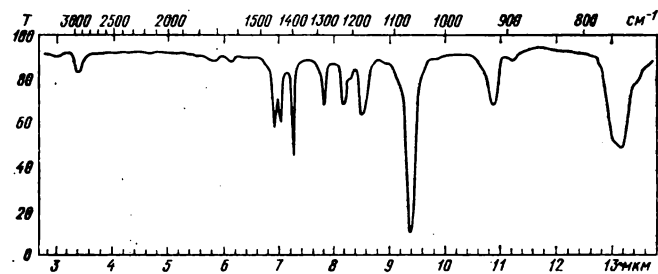


Рис. 9.22. Спектры вещества ($M \approx 150$), содержащего С, Н и Cl:

ИК-спектр — в тонком слое. В спектре ПМР отношение интенсивностей сигналов 2 : 3

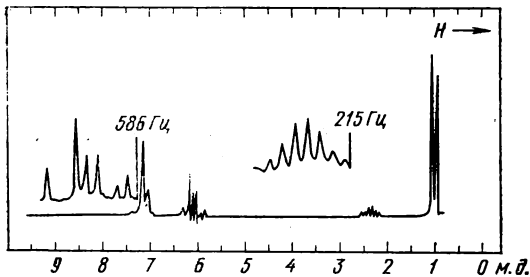
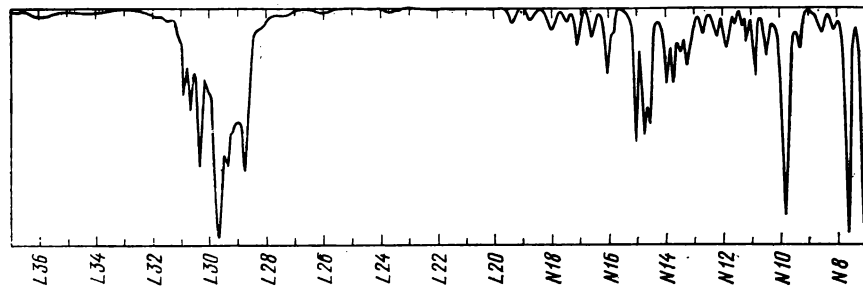


Рис. 9.23. Спектры углеводорода ($M = 146$):

спектр ПМР — 100 МГц. Участки спектра записаны с разверткой, в 4 раза большей, чем основной спектр. Отношение интенсивностей сигналов около 7, 6, 2 и 1 м.д. 5:2:1:6 соответственно

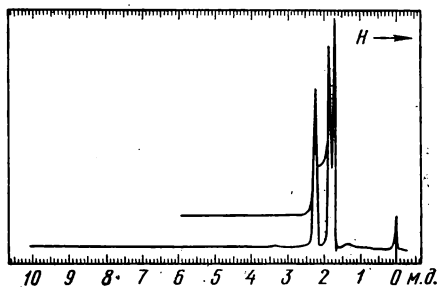
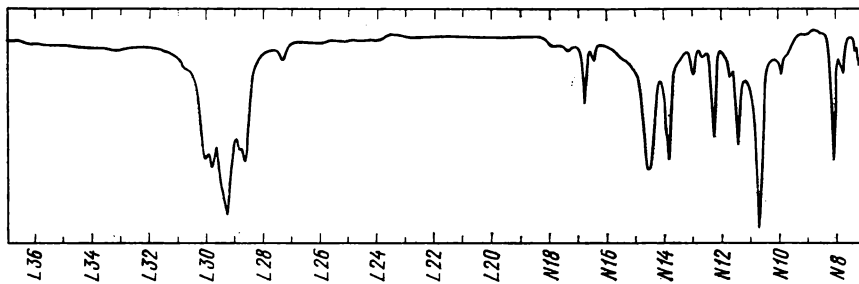


Рис. 9.24. Спектры бромиды ($M = 149$):

ИК-спектр — в тонком слое

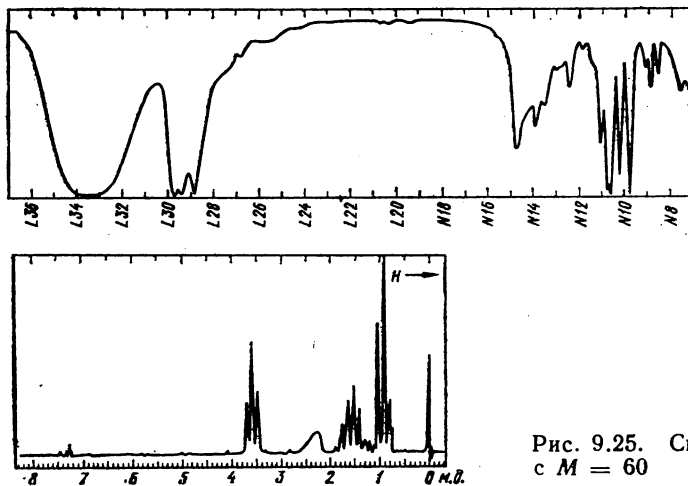


Рис. 9.25. Спектры соединения с $M = 60$

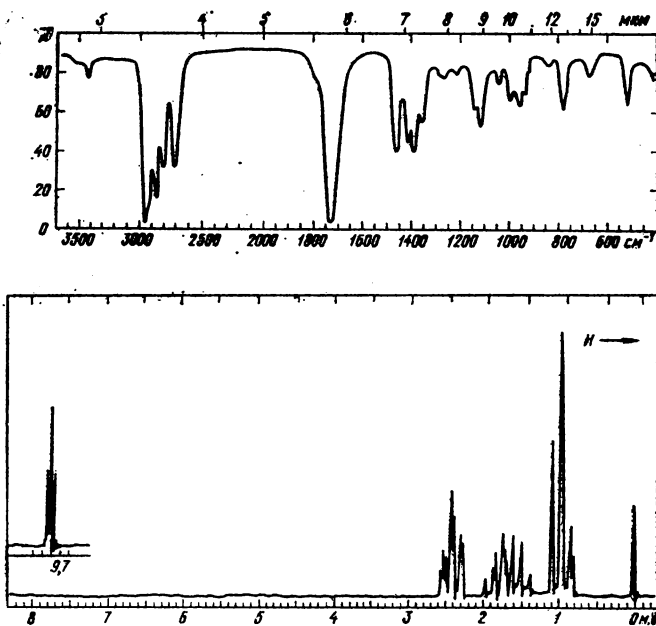


Рис. 9.26. Спектры вещества с $M = 72$

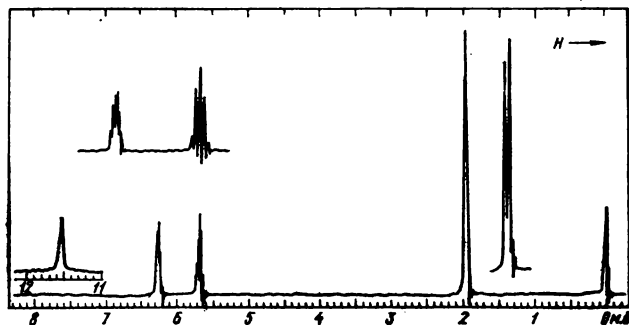
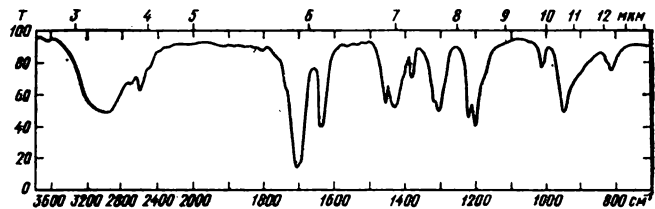


Рис. 9.27. Спектры соединения с $M = 86$:
в спектре ПМР отношение интенсивностей сигналов 1:1:1:3

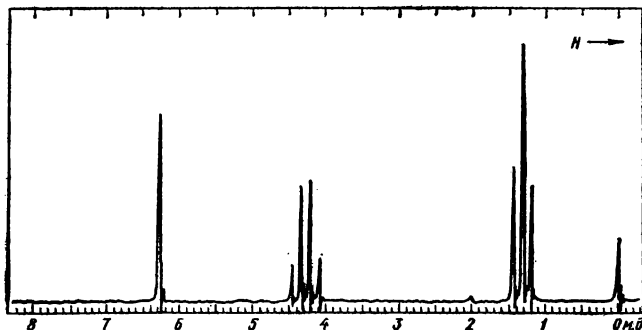
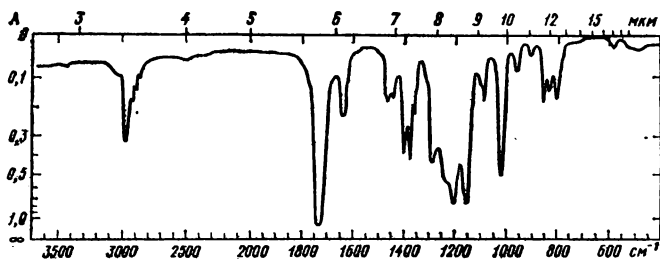


Рис. 9.28. Спектры соединения с $M = 172$:
в спектре ПМР отношение площадей сигналов равно 1:2:3

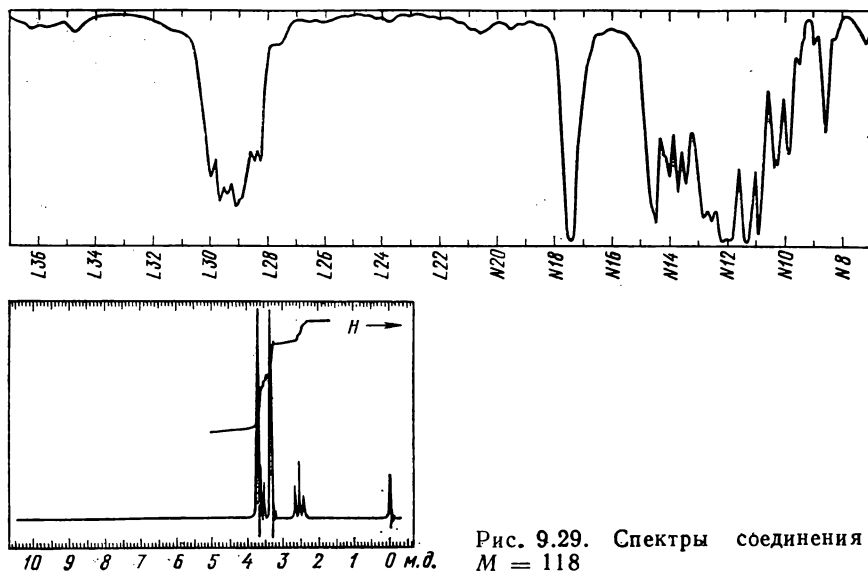


Рис. 9.29. Спектры соединения с $M = 118$

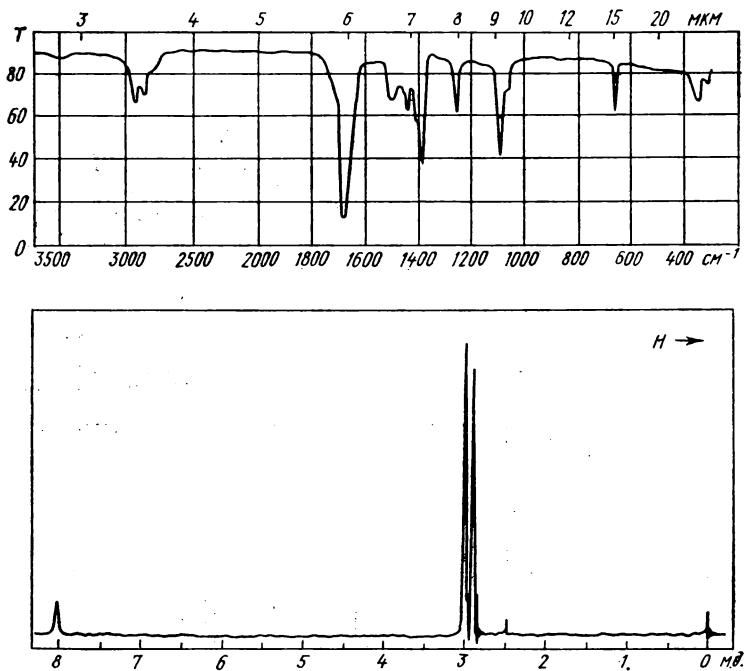


Рис. 9.30. Спектры вещества, при нагревании со щелочью выделяющего амин и восстанавливающего фелингову жидкость

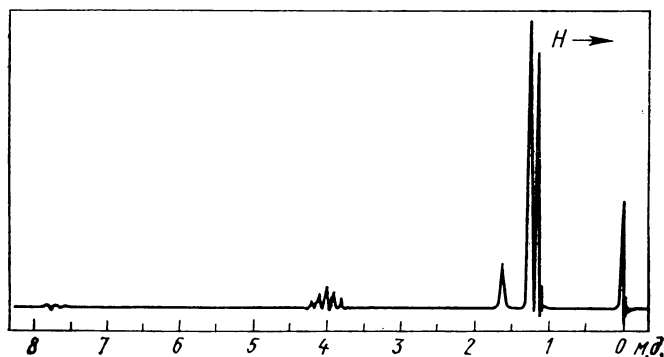
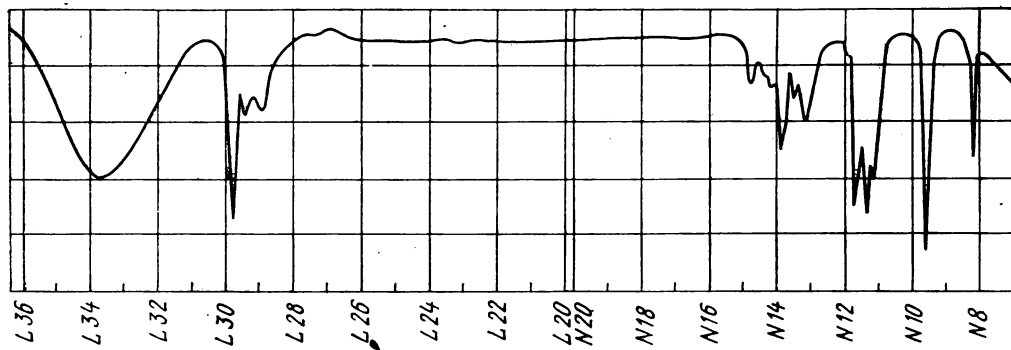


Рис. 9.31. Спектры од-
ного из простейших
кислородсодержащих
соединений

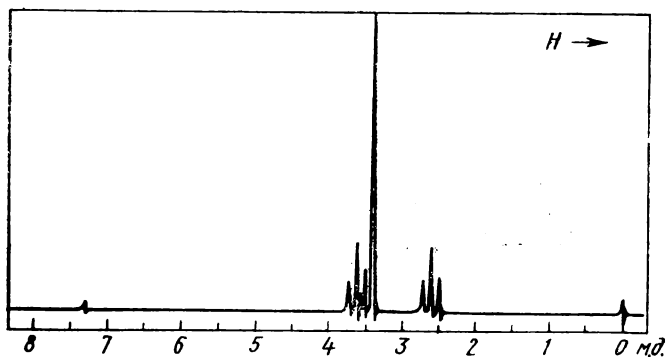
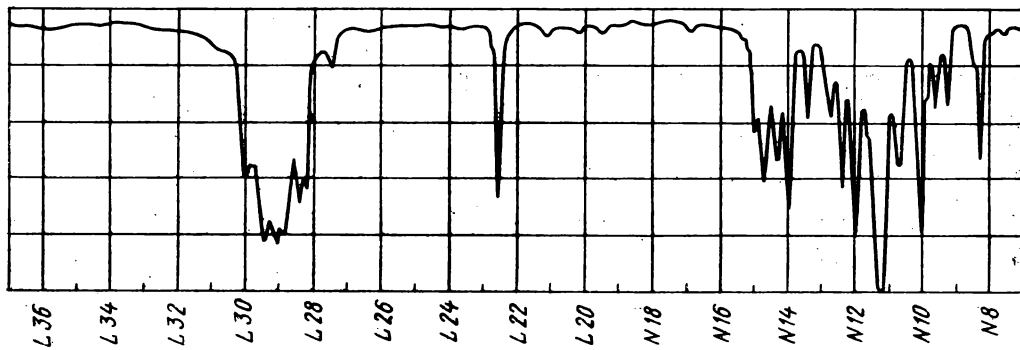


Рис. 9.32. Спектры ве-
щества, полученного
присоединением метило-
вого спирта к непре-
дельному азотистому
соединению:
в спектре ПМР отношение
площадей сигналов 2:3:2

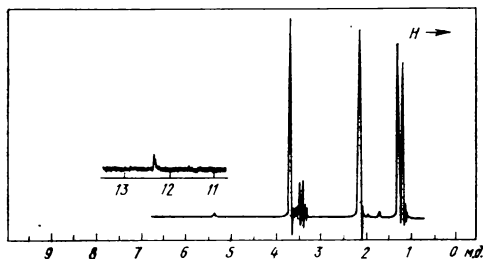
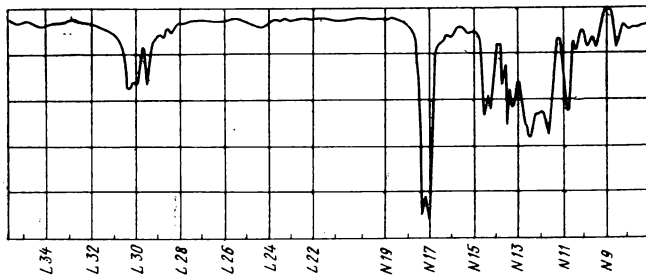


Рис. 9.33. Спектры продукта алкилирования метилацетата:

ИК-спектр — в CHCl_3 , 5%-ный раствор, кювета 223 мкм. Спектр ПМР — при 100 МГц

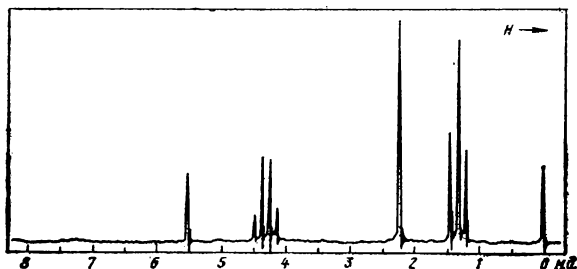
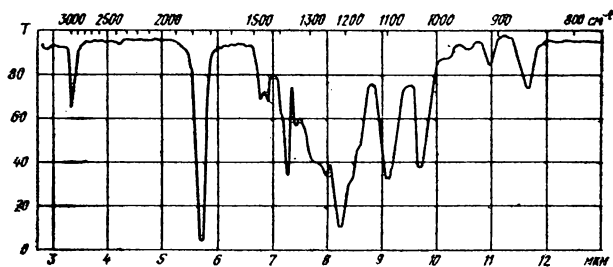


Рис. 9.34. Спектры производного оксималоновой кислоты:

ИК-спектр — в тонком слое. В спектре ПМР отношение площадей сигналов 1:4:3:6

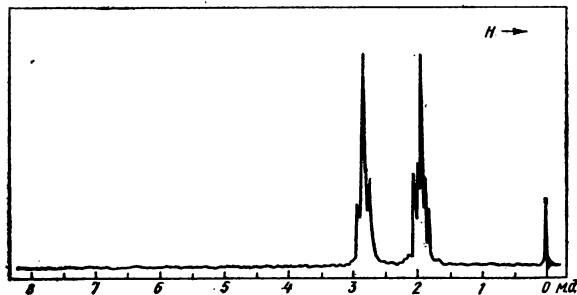
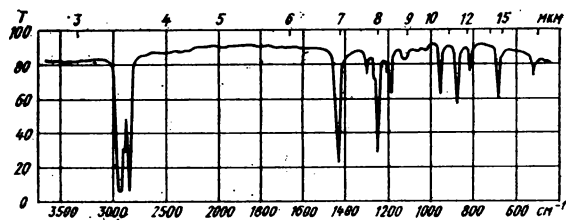


Рис. 9.35. Спектры соединения C_6H_6OS :

ИК-спектр — в тонком слое. В спектре ПМР отношение площадей сигналов 1 : 2 : 2 : 1

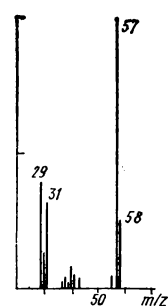
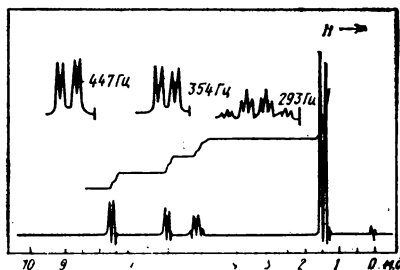
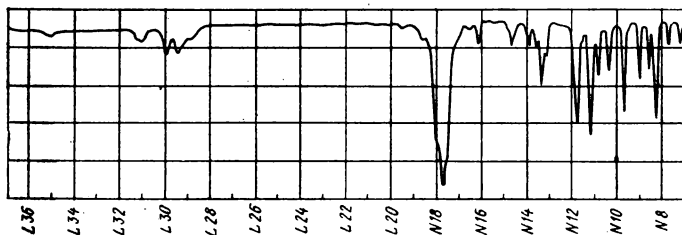


Рис. 9.36. Спектры вещества состава $C_5H_6O_2$:

ИК-спектр — в тонком слое. На спектре ПМР отдельные участки даны с разверткой, в 5 раз большей, чем основной спектр

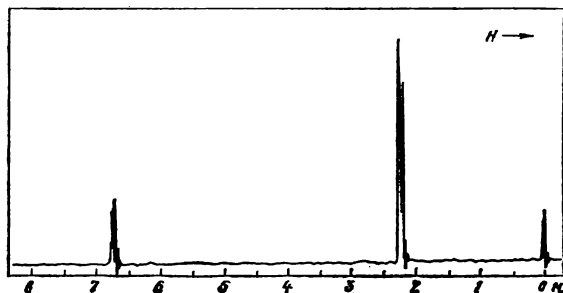
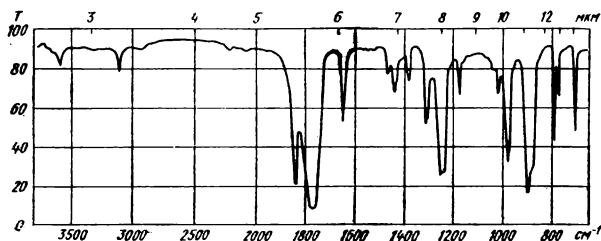


Рис. 9.37. Спектры соединения с $M = 112$:

ИК-спектр — в тонком слое. В спектре ПМР отношение интенсивностей сигналов 1:3

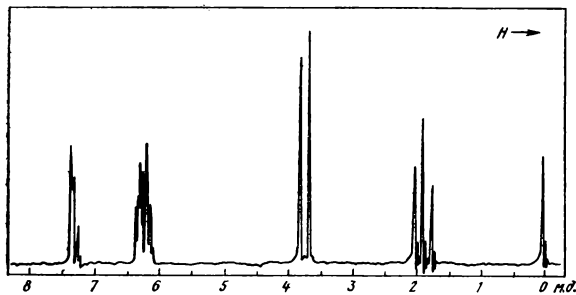
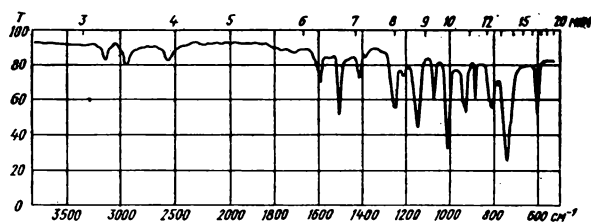


Рис. 9.38*. ИК- и ПМР-спектры соединения:

его масс-спектр: 90(2), 89(4), 88(56), 87(16), 85(3), 74(4), 62(4), 61(4), 60(100), 59(17), 58(8), 57(2), 55(12), 54(13), 53(4), 47(26), 46(33), 45(36), 42(4), 41(10), 39(13)

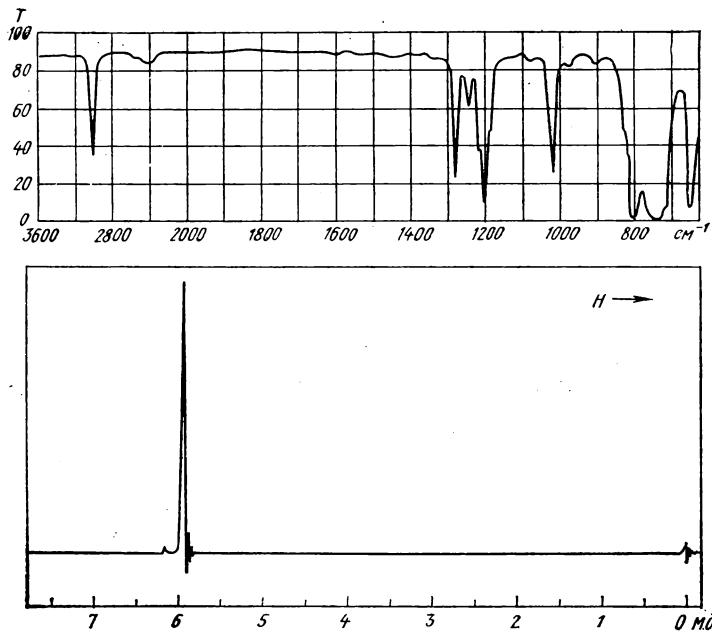


Рис. 9.39*. Спектры вещества, которое при электронном ударе дает пик главного иона с m/Z 83:
его наиболее тяжелые ионы: 166(8), 168(10), 170(3), 172(1)

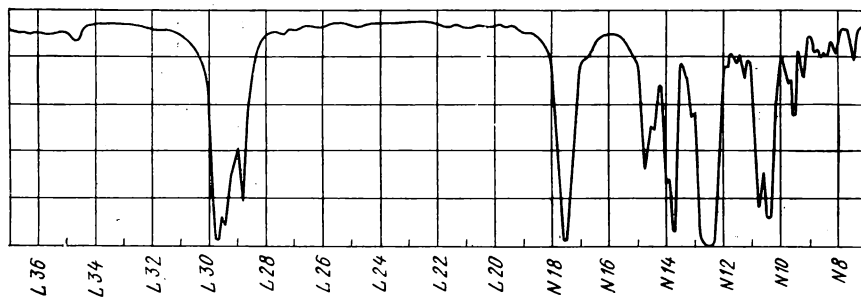
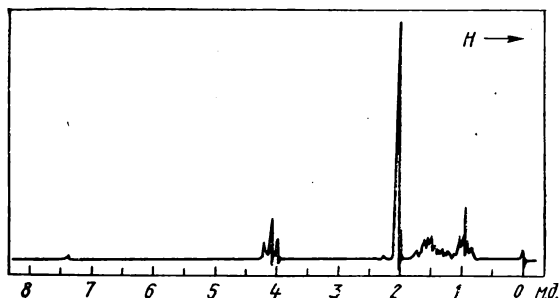


Рис. 9.40*. Спектры вещества, дающего крайне слабый пик молекулярного иона с m/Z 116:
шесть наиболее интенсивных пиков его масс-спектра: 43(100), 56(38), 41(18), 29(14), 73(13), 61(12). В спектре ПМР отношение площадей сигналов 2:3:4:3 в сторону сильного поля



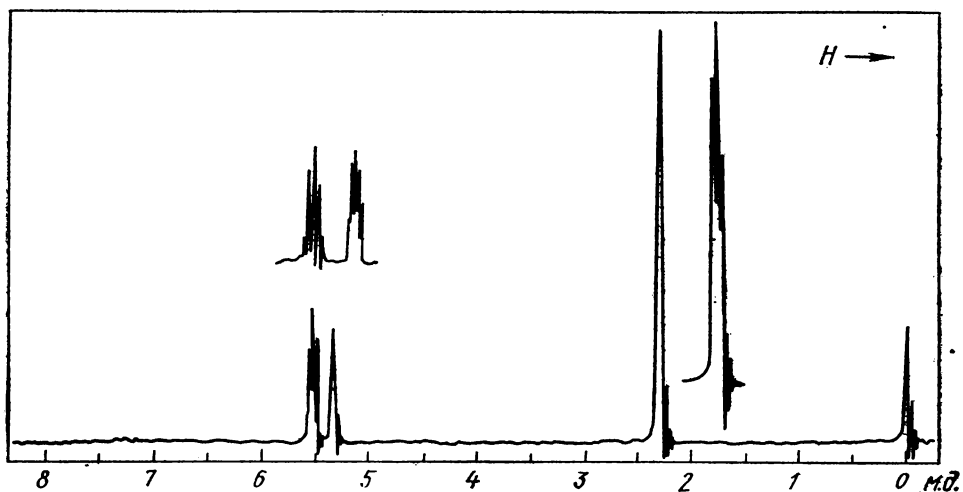
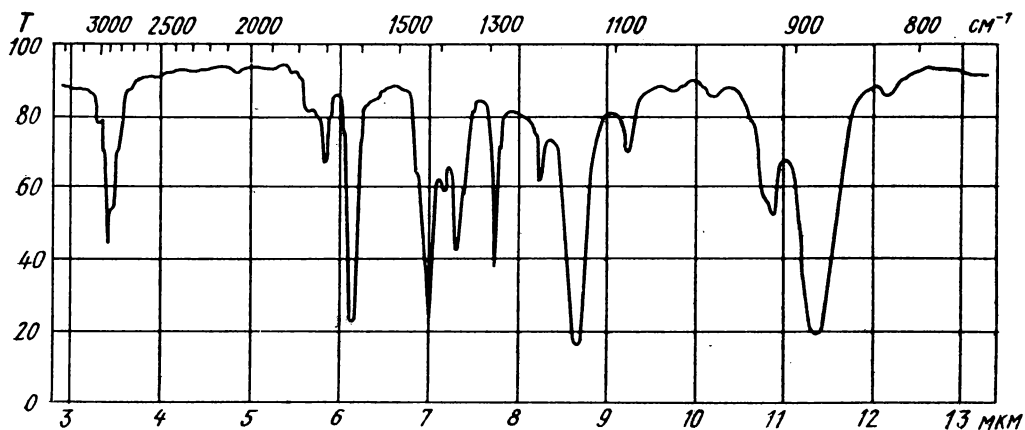


Рис. 9.41*. В спектре ПМР отношение интенсивностей сигналов 1:1:3:
масс-спектр: 122(14), 120(14), 81(4), 79(4), 42(3), 41(100), 40(7), 39(63), 38(14), 37(9), 36(2)

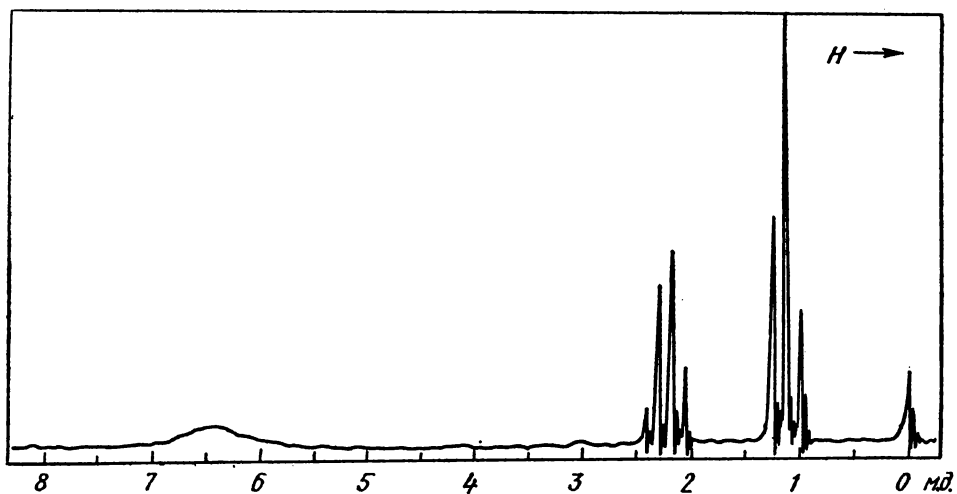
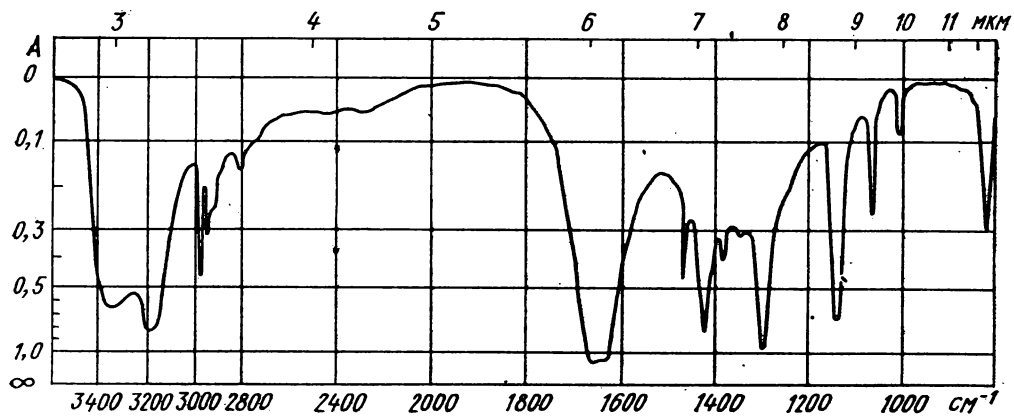


Рис. 9.42*. Спектры вещества, которое при электронном ударе дает следующие пики ионов: 74(3), 73(56), 72(11), 57(7), 45(3), 44(100), 43(3), 42(2), 30(2), 29(26)

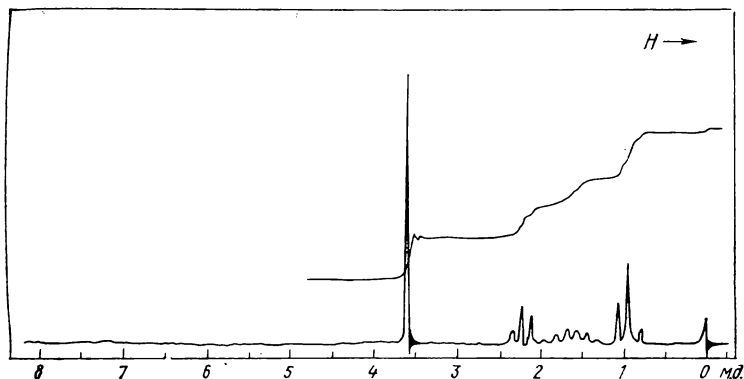
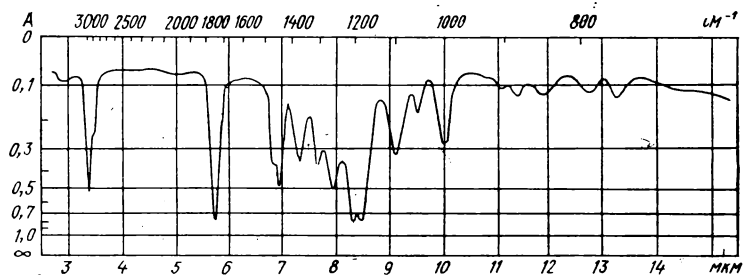


Рис. 9.43*. Спектры неизвестного соединения:

масс-спектр: 102(2), 87(25), 75(4), 74(100), 72(3), 71(76), 69(2), 59(29), 55(10), 45(4), 44(4), 43(91), 41(26), 39(10), 31(3), 29(6)

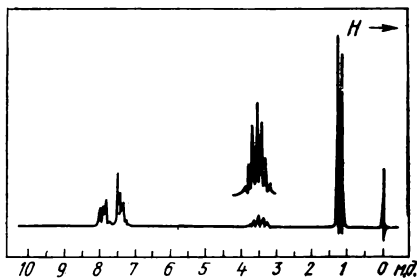
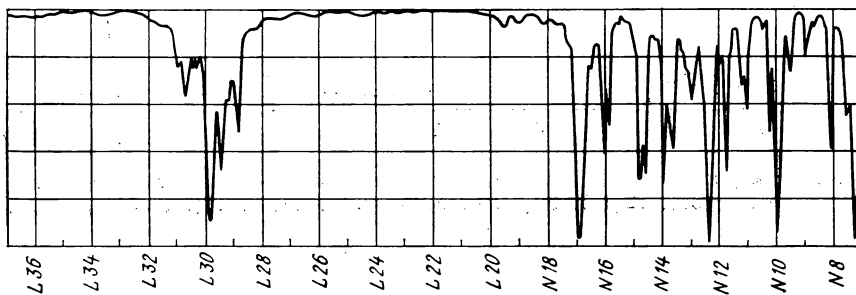


Рис. 9.44*. Спектры неизвестного вещества:

масс-спектр: 148(8), 106(8), 105(100), 78(2), 77(29), 51(8), 50(2), 43(2), 41(2), 39(2).

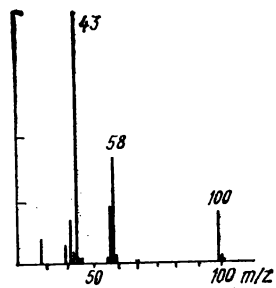
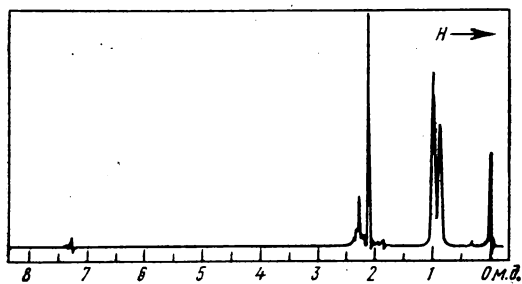


Рис. 9.45**. Спектры неизвестного соединения:
Спектр ПМР — в CDCl_3

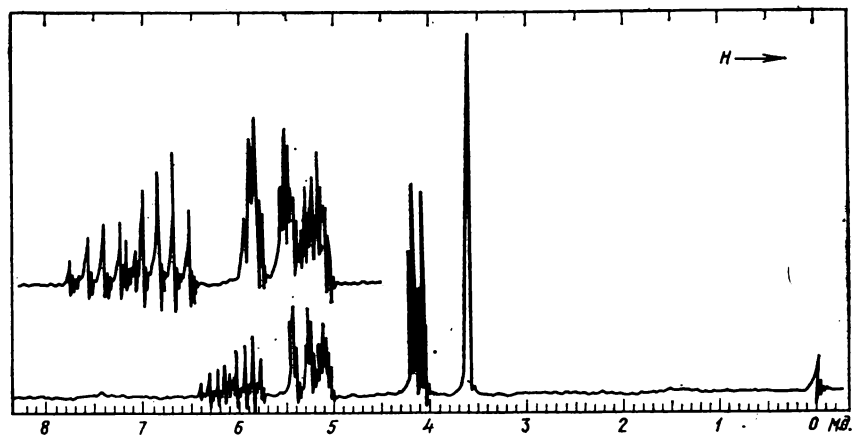
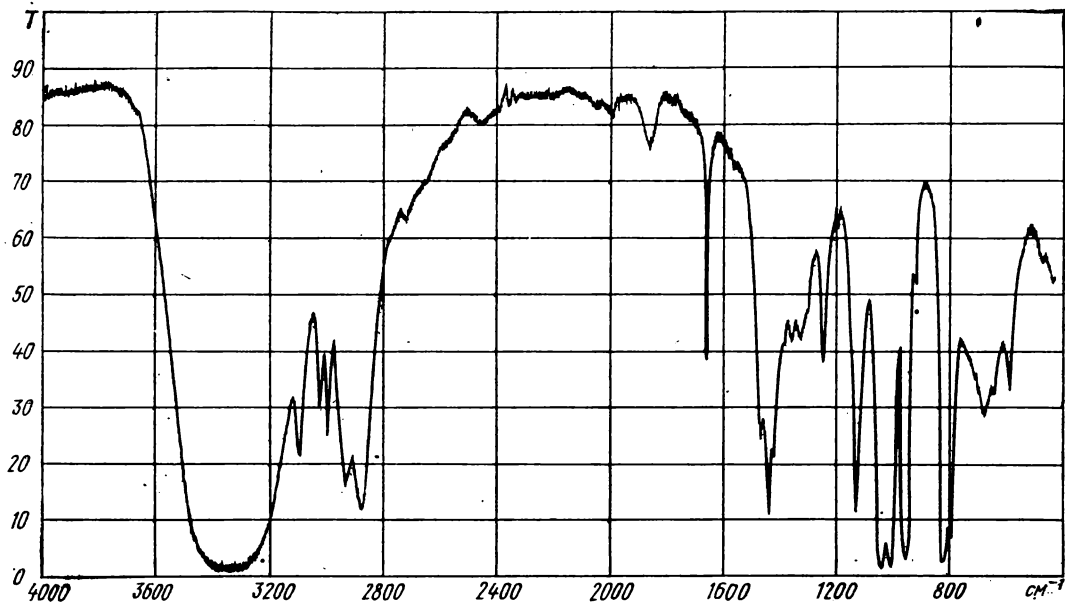


Рис. 9.46**. Спектры неизвестного соединения

Совместное применение ИКС и СКР

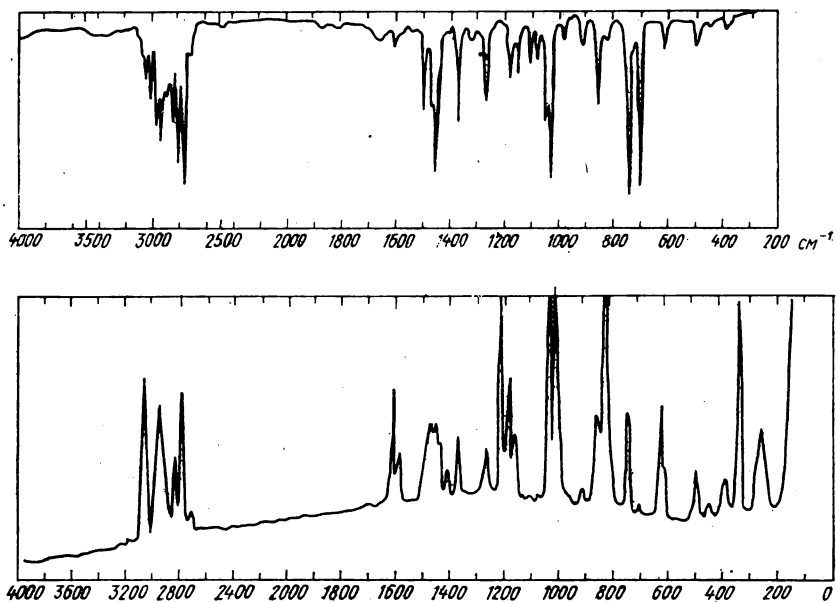


Рис. 9.47. Спектры соединения с $M = 135$

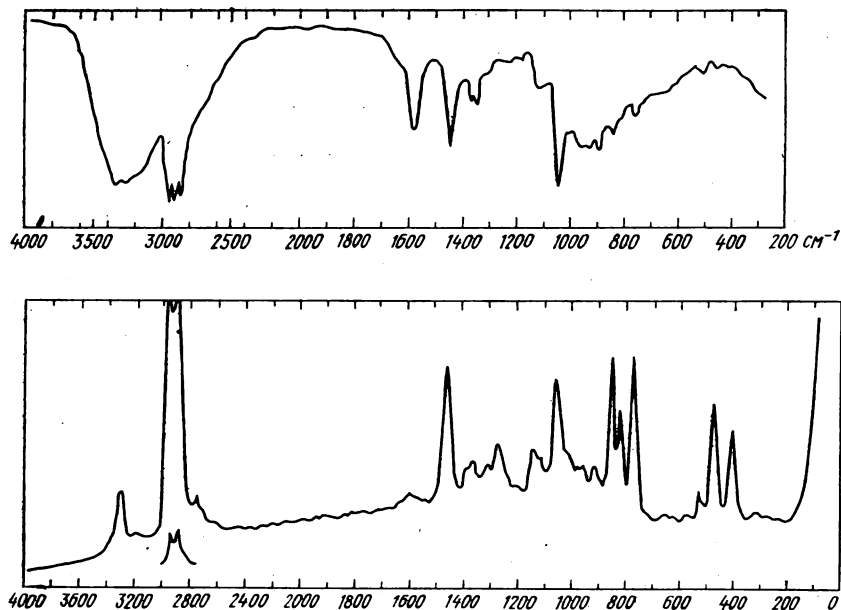


Рис. 9.48. Спектры соединения с $M = 89$

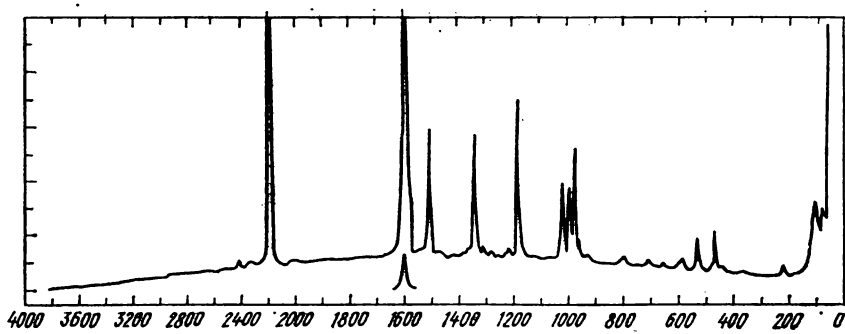
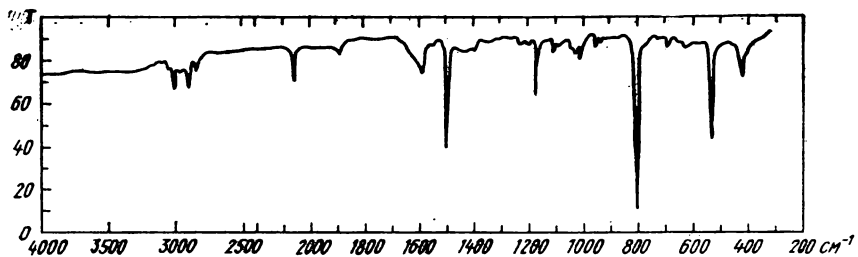


Рис. 9.49. Спектры твердого вещества с $M = 230$
ИК-спектр — в таблетке KBr

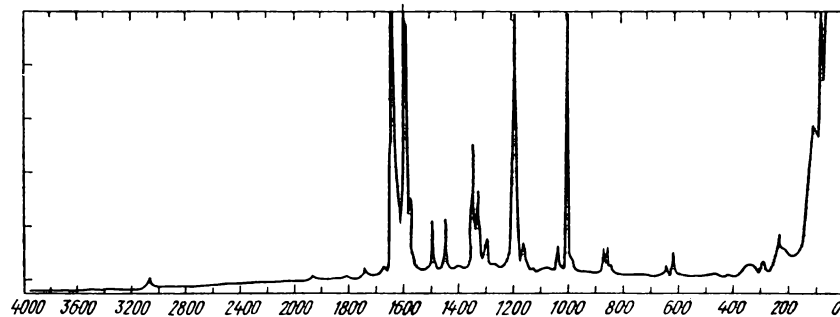
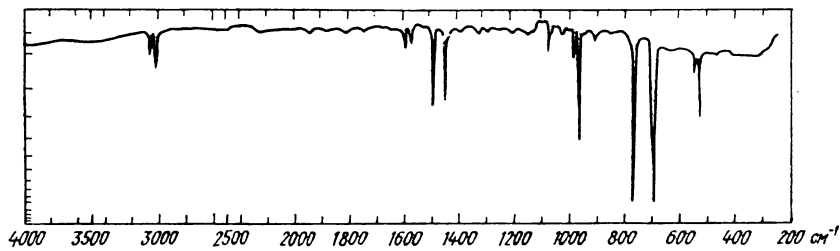


Рис. 9.50. Спектры соединения с $M = 180$

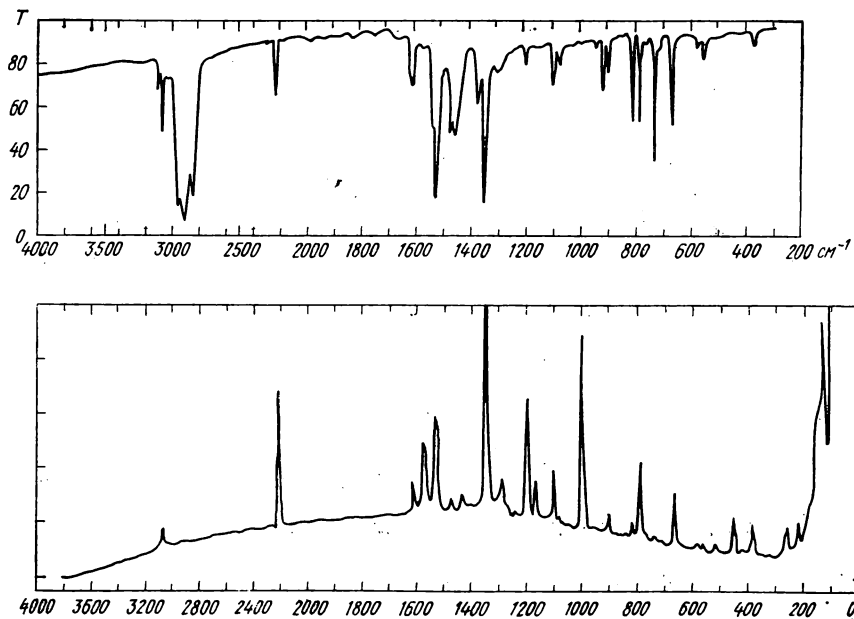


Рис. 9.51. Спектры азотистого соединения с $M = 148$:
ИК-спектр — в суспензии в вазелиновом масле. Спектр КР — в кристаллическом порошке

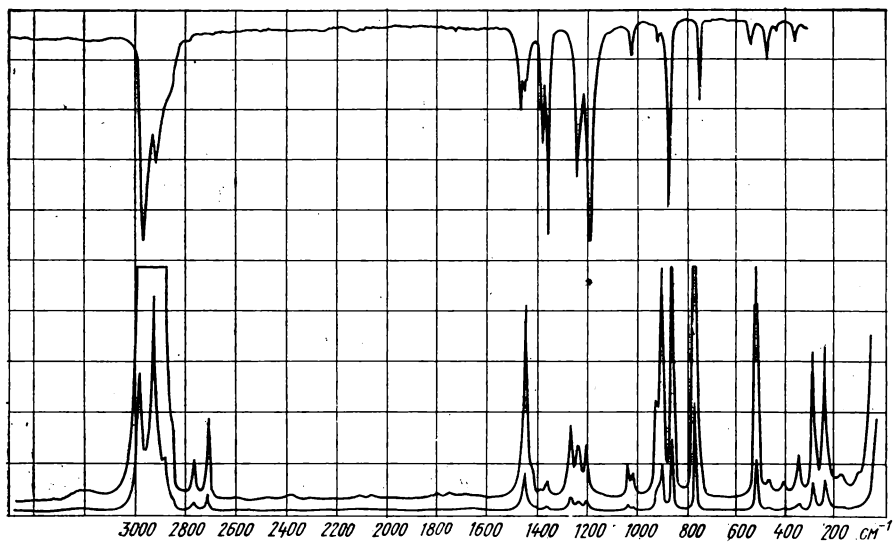


Рис. 9.52. Спектры соединения с $M \approx 150$

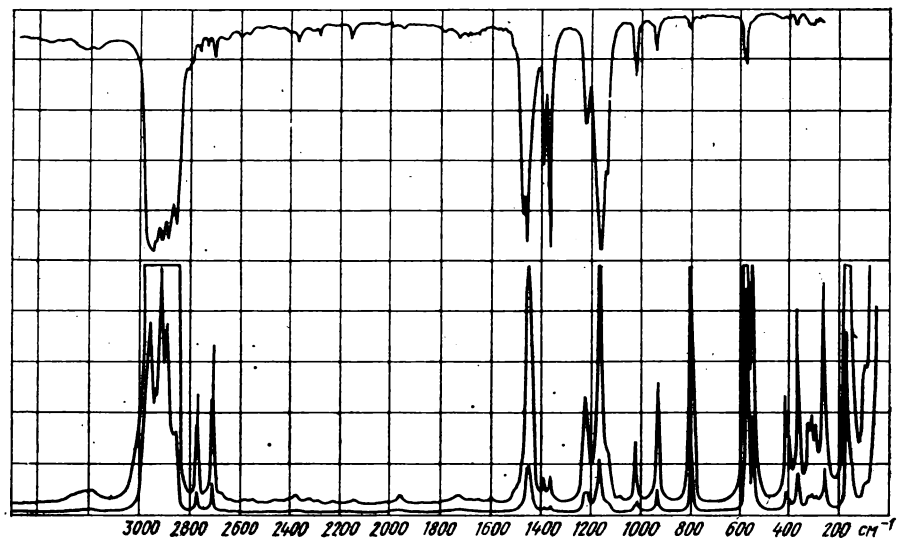


Рис. 9.53. Спектры соединения с $M \approx 180$

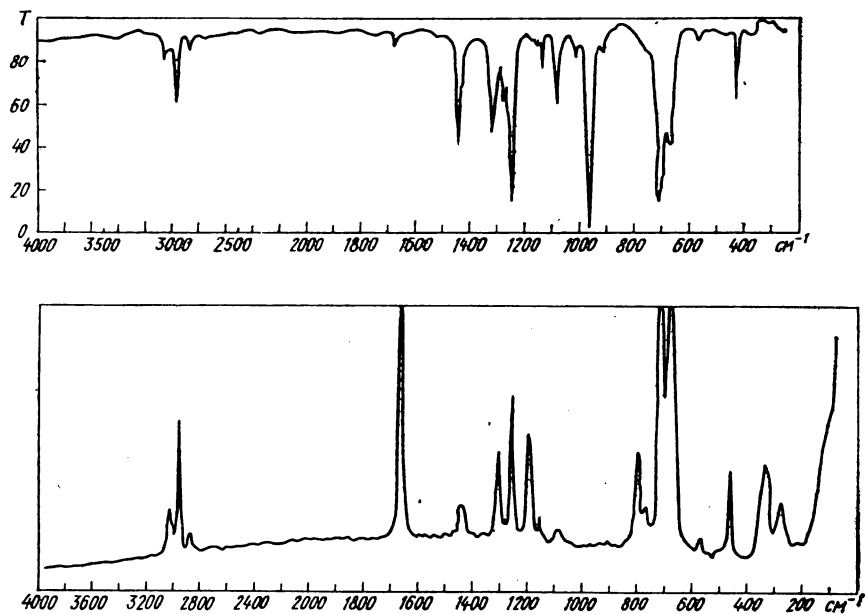


Рис. 9.54*. ИК- и КР-спектры неизвестного соединения:

В масс-спектре соединения максимален пик с m/Z 75, а в области молекулярного иона имеются пики: 128(2), 126(15), 125(2), 124(23), 123(2)

Совместное применение ИК- и УФ-спектров

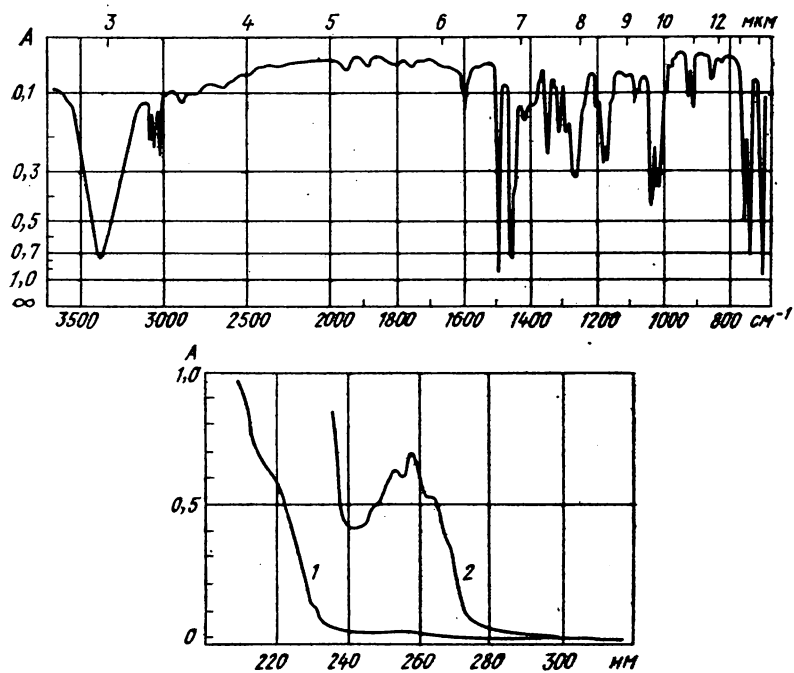


Рис. 9.55. Спектры соединения $C_{13}H_{12}O$:
 ИК-спектр — в тонком слое расплава, УФ-спектр — в метаноле: 1 — 0,1 г/л, кювета 0,1 см; 2 — 0,5 г/л, кювета 0,5 см

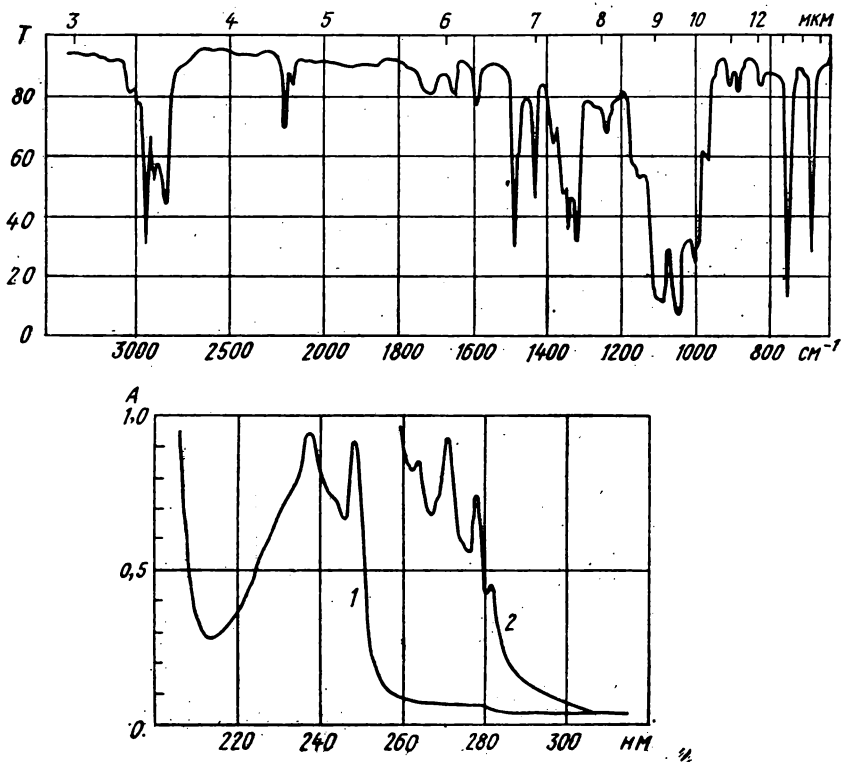


Рис. 9.56. Спектры соединения $C_{13}H_{16}O_2$, подвергающегося кислому гидролизу с образованием карбонильного соединения и этилового спирта:

ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в метаноле: 1 — 0,008 г/л, 2 — 0,3 г/л; кювета 1 см

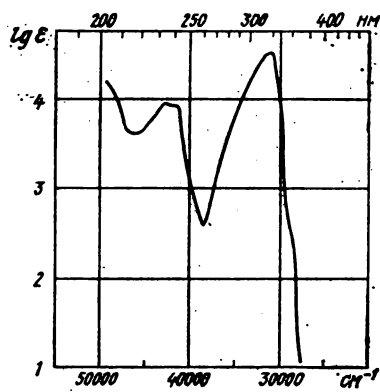
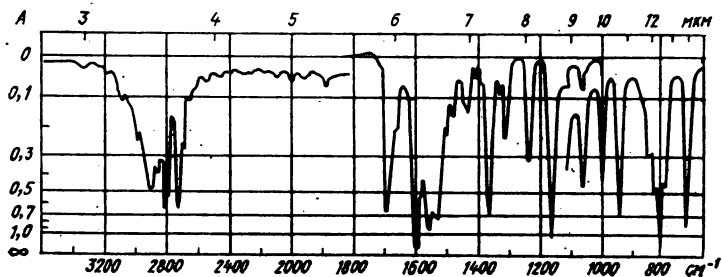


Рис. 9.57. ИК- и УФ-спектры соединения ($M \approx 150$), содержащего С, Н, N и О:

ИК-спектр [растворитель, участок спектра (см^{-1}), кювета, концентрация раствора]: CCl_4 , 3600—1830, 0,11 мм, 10%; CCl_4 , 1840—1330, 0,21 мм, 1%; CS_2 , 1340—1000, 0,21 мм, 1%; CS_2 , 1000—700, 0,12 мм, 10%.

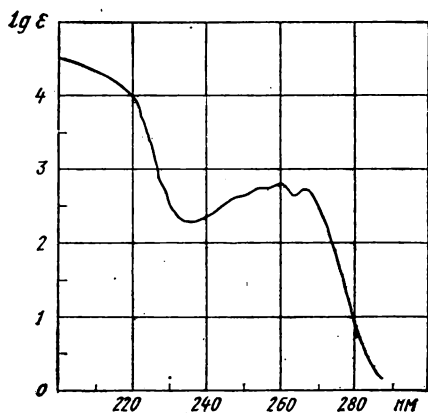
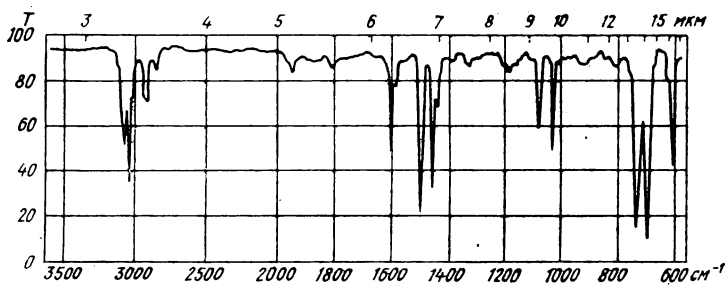


Рис. 9.58. Спектры углеводорода с $M \approx 170$

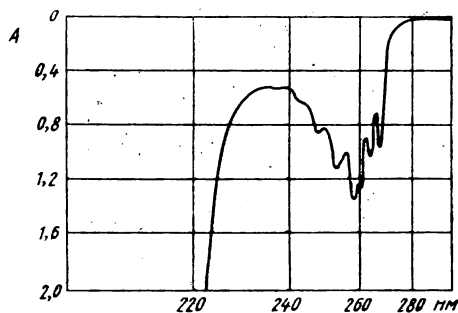
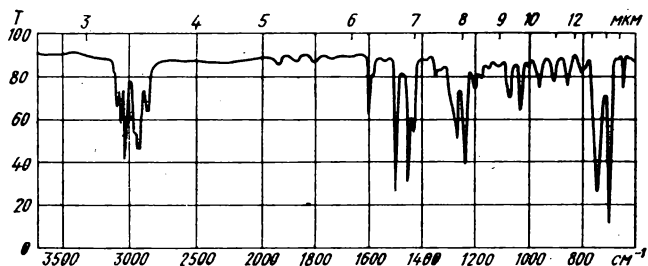


Рис. 9.59*.
Спектры вещества, дающего
при электронном ударе два
пика молекулярного иона с
 m/Z 198 и 200
одинаковой
интенсивности

Совместное применение УФ-спектров и спектров ПМР

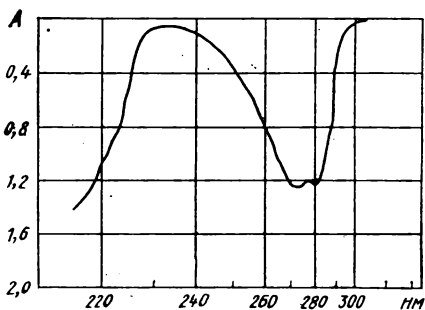
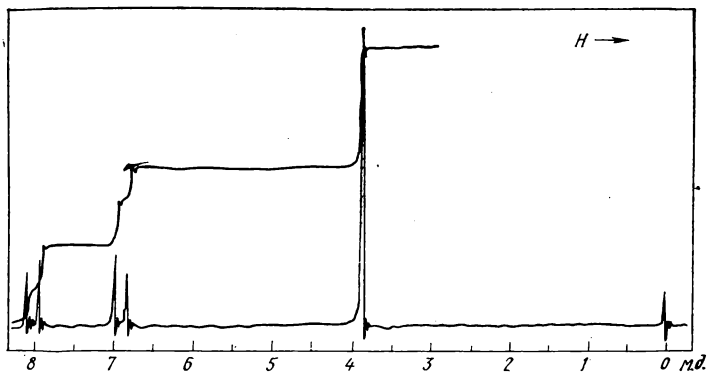


Рис. 9.60.
Спектры соеди-
нения $C_8H_7O_2Cl$

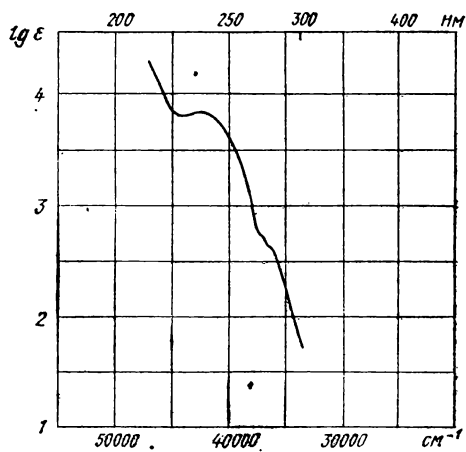
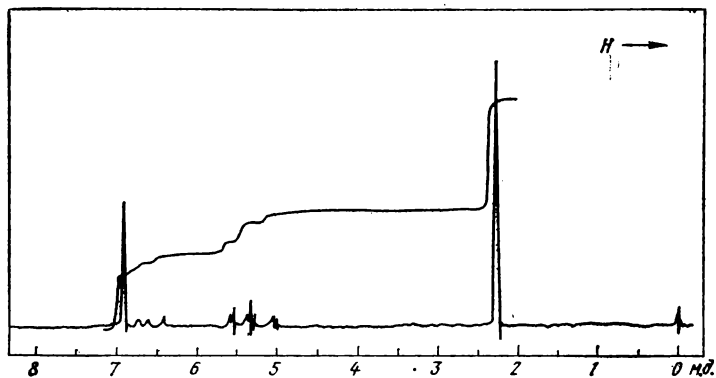


Рис. 9.61. Спектры углеводорода $C_{10}H_{12}$

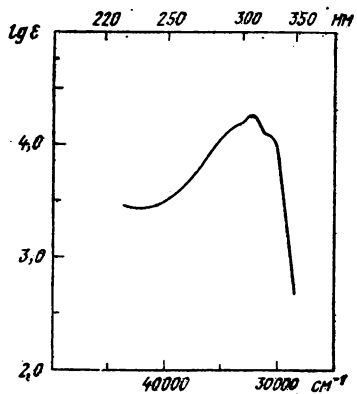


Рис. 9.62. УФ-спектр углеводорода $C_{12}H_{18}$:
в спектре ПМР только один синглет при δ 2,0 м. л.

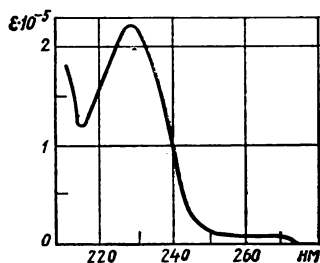
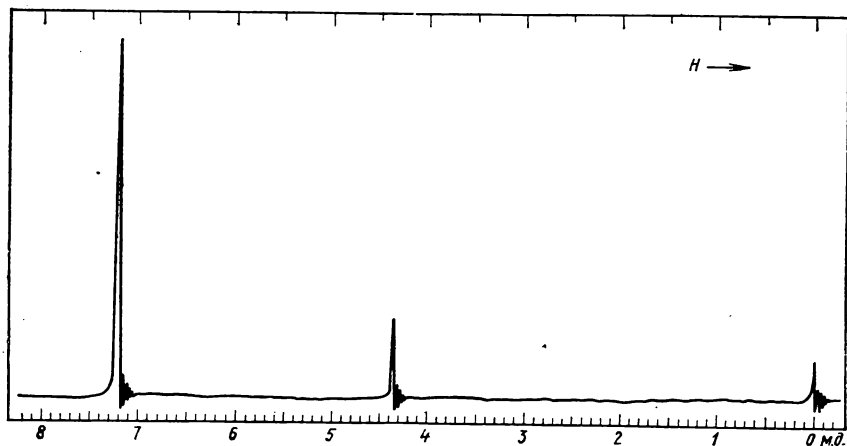


Рис. 9.63. Спектры вещества состава $C_{14}H_{12}O$:

УФ-спектр — в этаноле. В спектре ПМР площади сигналов относятся как 1:5

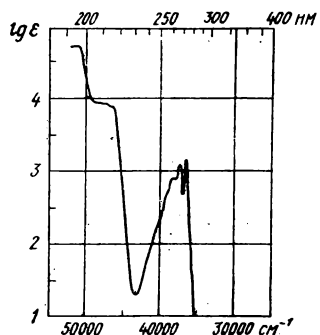
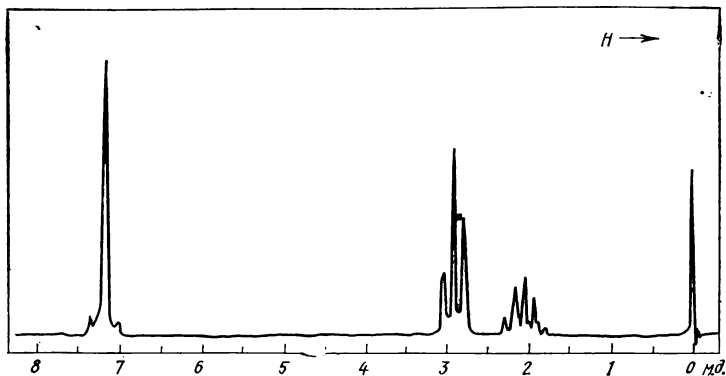


Рис. 9.64. Спектры соединения $M \approx 120$

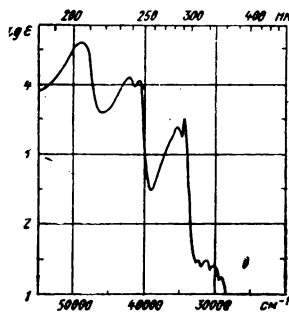
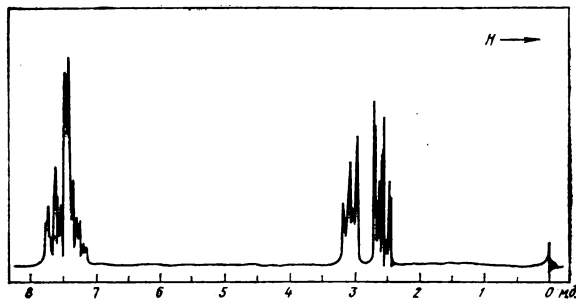


Рис. 9.65. Спектры
кислородсодержаще-
го соединения с
 $M \approx 130$

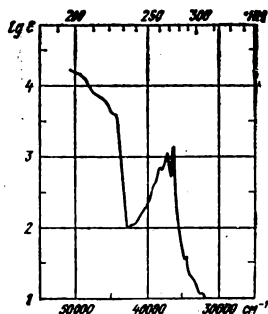
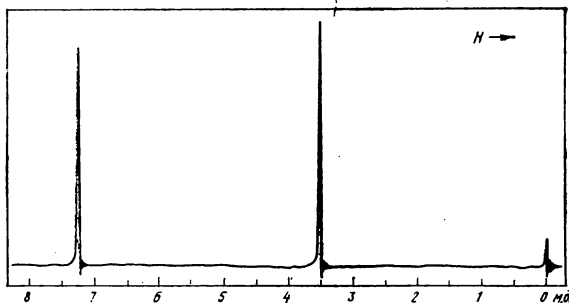


Рис. 9.66. УФ- и
ПМР-спектры соеди-
нения с $M \approx 130$, со-
держащего С, Н и О

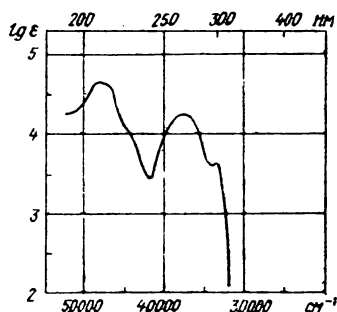
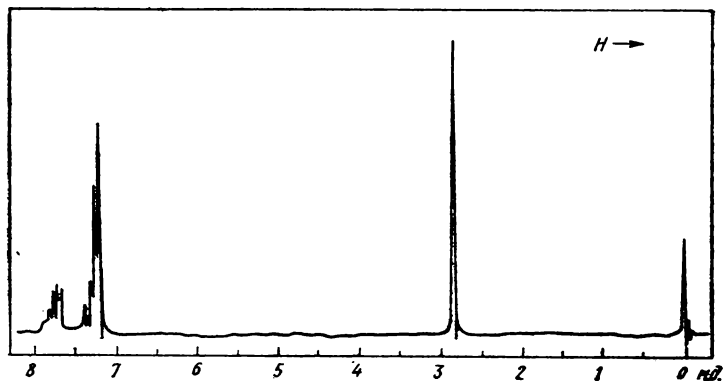


Рис. 9.67. Спектры углеводорода с $M = 180$. Площадь синглета вдвое меньше суммарной площади остальных сигналов

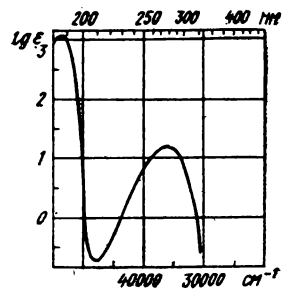
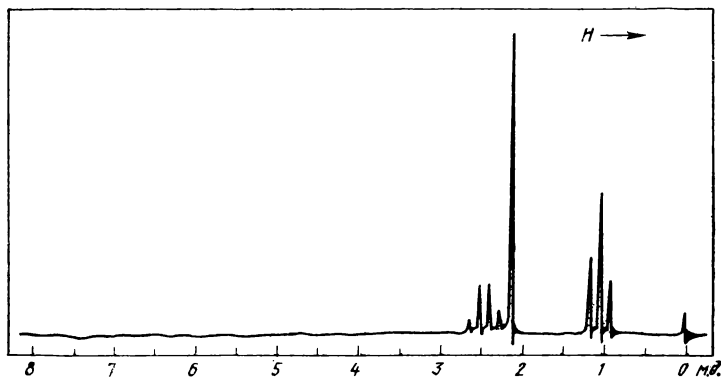


Рис. 9.68. Спектры продукта окисления неизвестного углеводорода. Какой структурный фрагмент содержит этот углеводород?

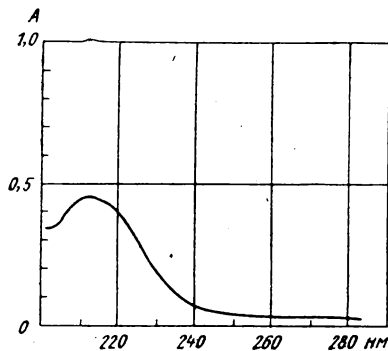
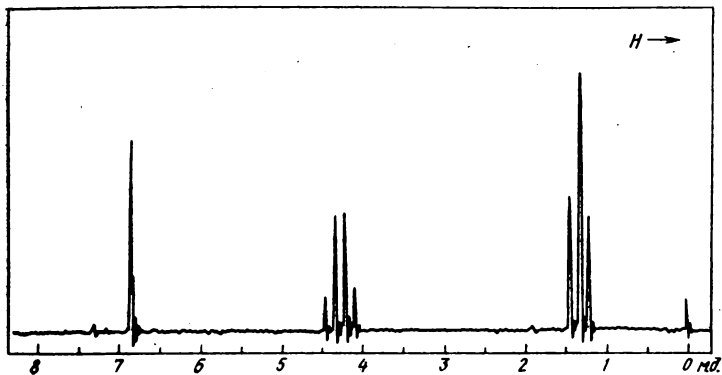


Рис. 9.69.* Спектры неизвестного соединения:

УФ-спектр снят в метаноле, 2,6 мг/л, кювета 1 см. Масс-спектр: 172(0,5), 145(3), 143(5), 128(10), 127(100), 126(32), 125(3), 100(11), 99(57), 98(2), 82(10), 81(6), 72(2), 71(8), 55(15), 54(10), 53(8), 45(10), 43(4), 29(25)

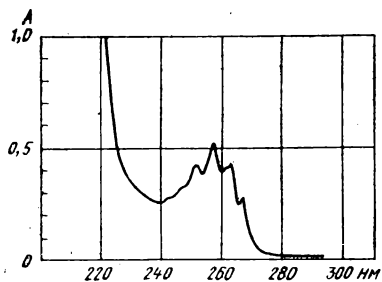
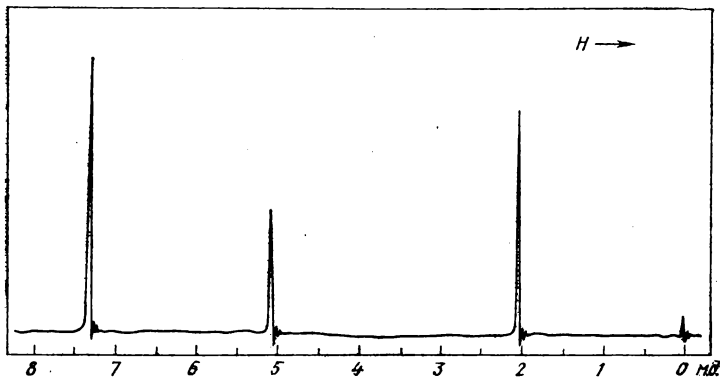


Рис. 9.70*. Спектры неизвестного соединения:

в спектре ПМР отношение интенсивностей сигналов 5 : 2 : 3. УФ-спектр — в метаноле, 0,376 г/л, кювета 1 см. Масс-спектр: 151(3), 150(30), 109(8), 108(100), 107(17), 105(3), 92(4), 91(52), 90(42), 89(12), 80(2), 79(23), 78(3), 77(13), 65(11), 63(4), 52(2), 51(9), 50(3), 43(39), 39(6)



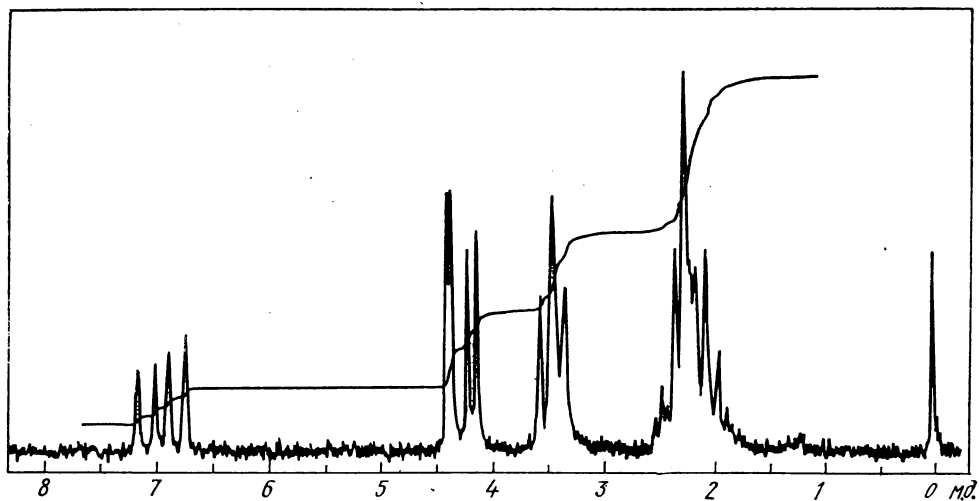
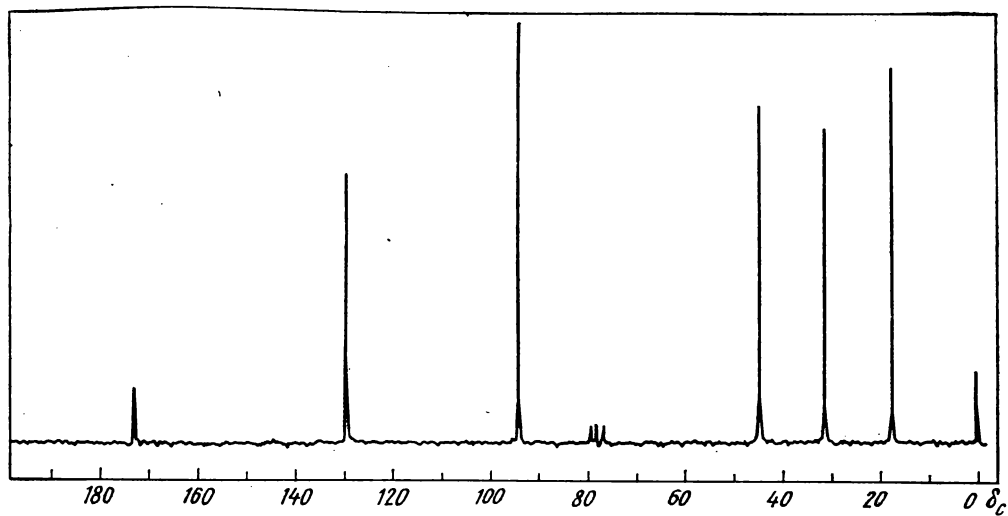


Рис. 9.71. Спектры соединения $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$

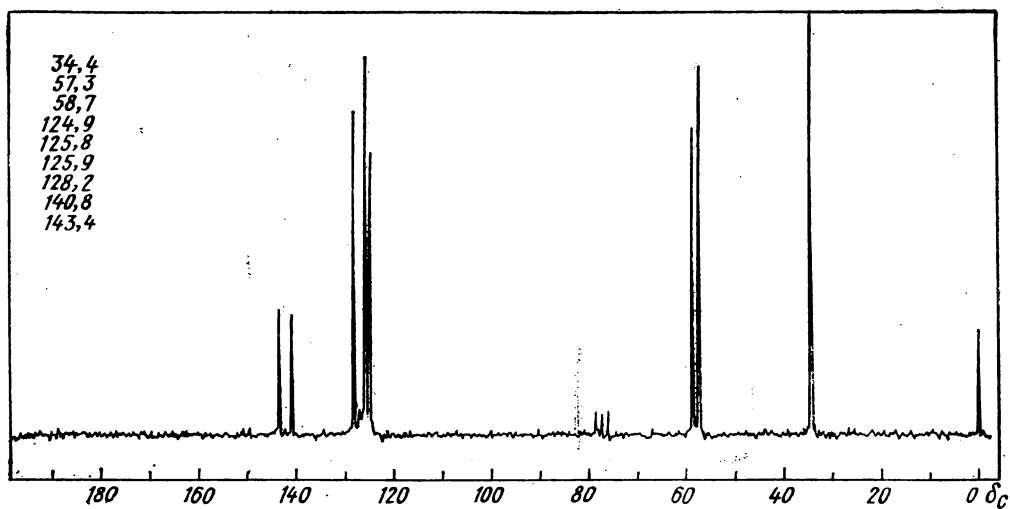
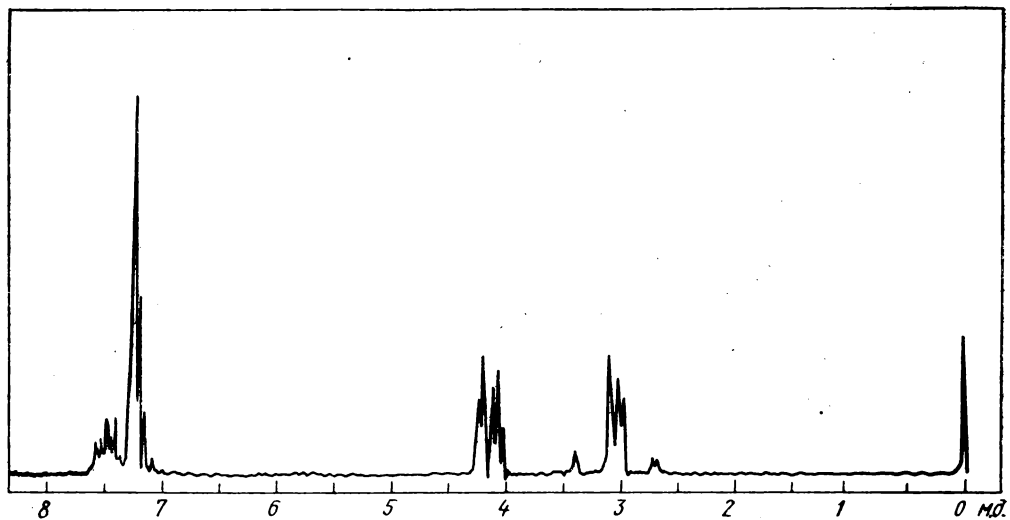


Рис. 9.72. Спектры кислородсодержащего соединения с $M \approx 130$

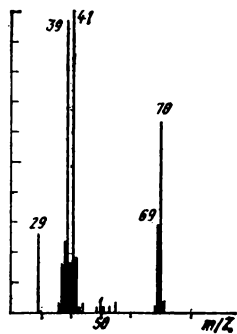


Рис. 9.73. Спектры кислород-содержащего соединения:
в спектре ПМР только два синглета при δ 1,44 и 1,91 м. д. с отношением интенсивностей 3:1

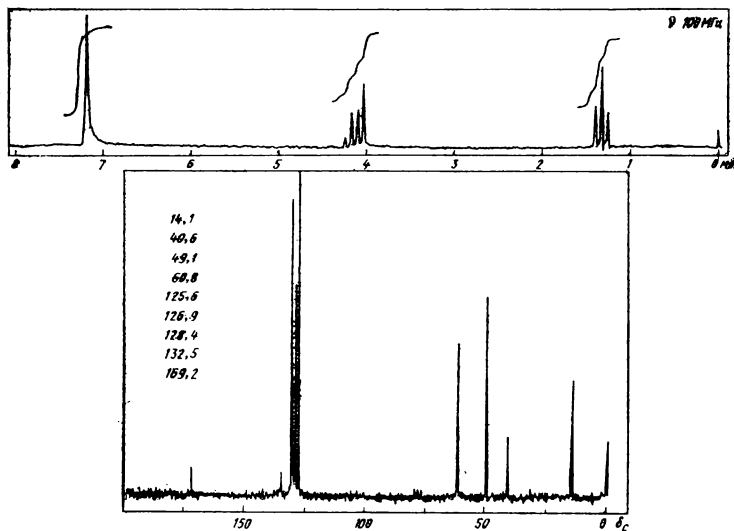
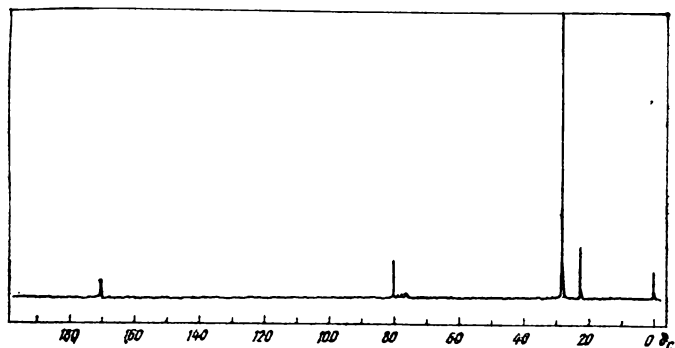


Рис. 9.74. Спектры соединения $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$

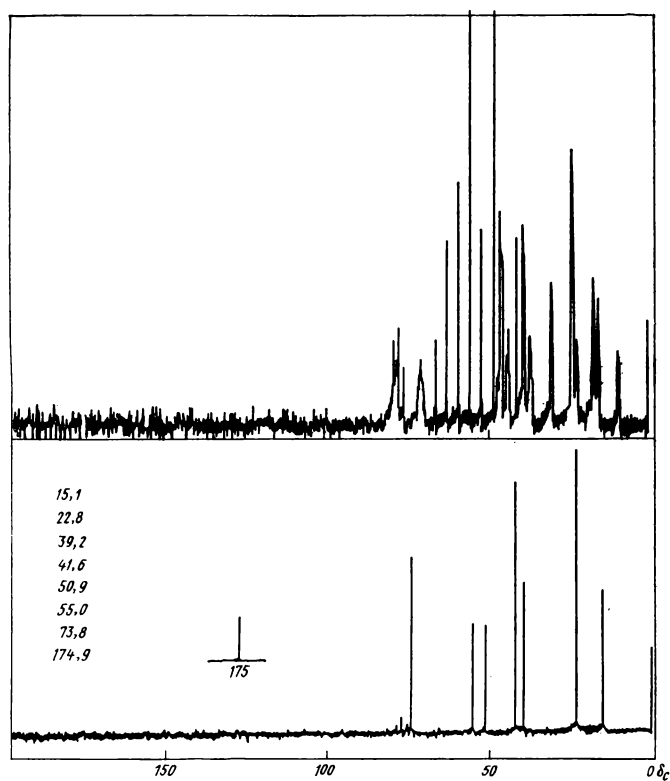
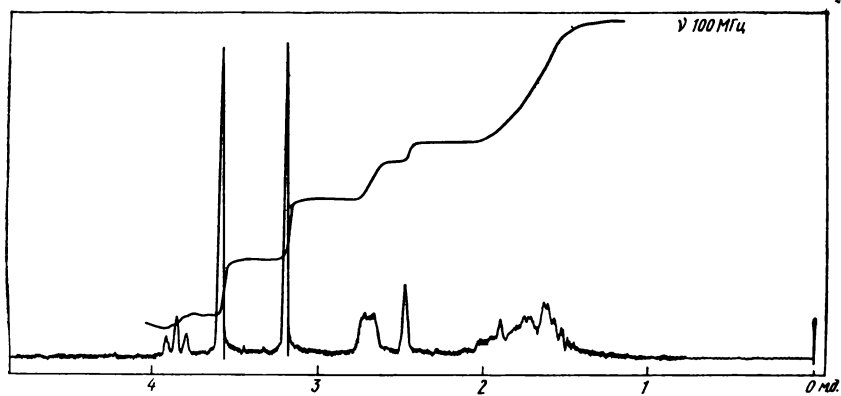


Рис. 9.75. Спектры кислородсодержащего соединения с $M = 184$

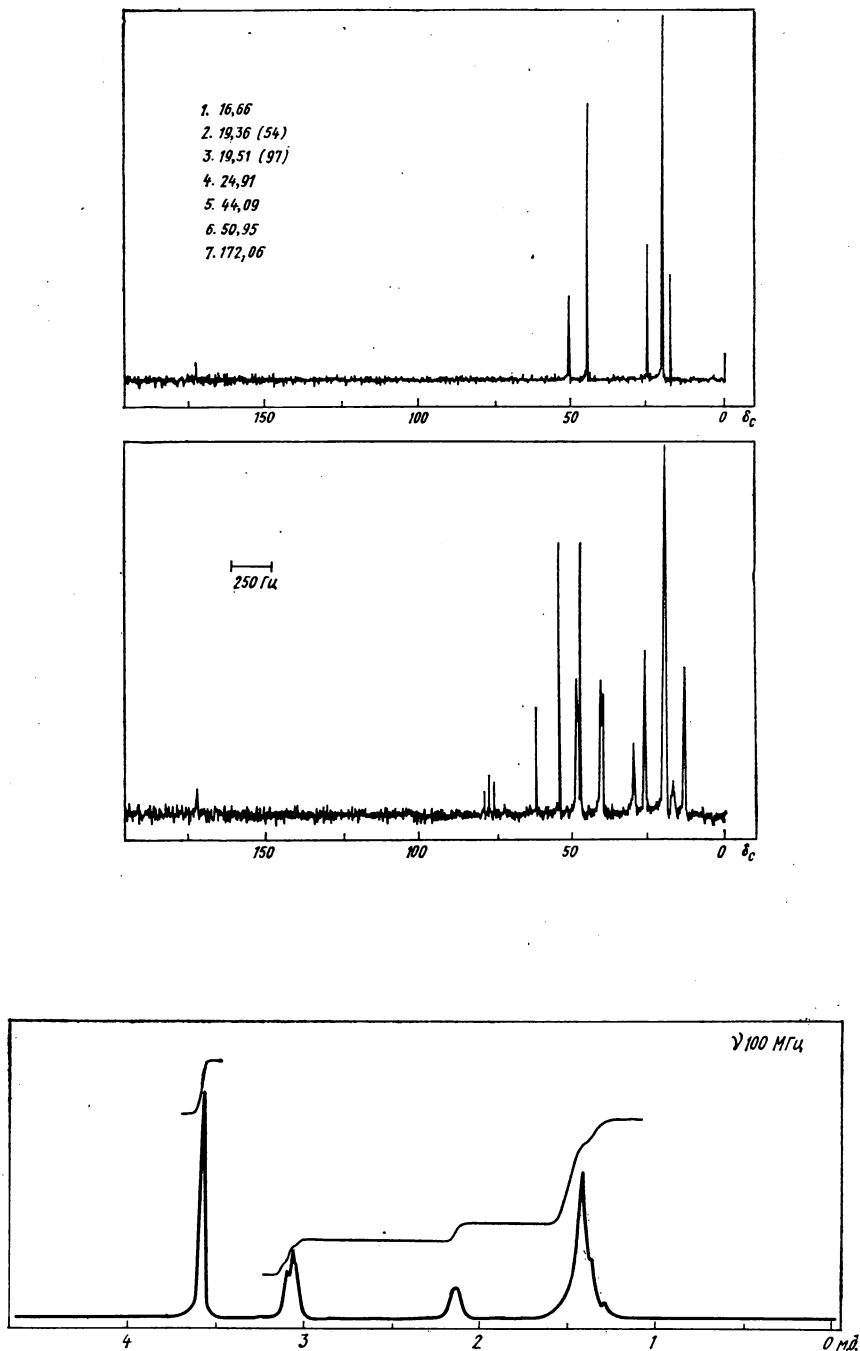


Рис. 9.76. Спектры кислородсодержащего соединения с $M = 152$

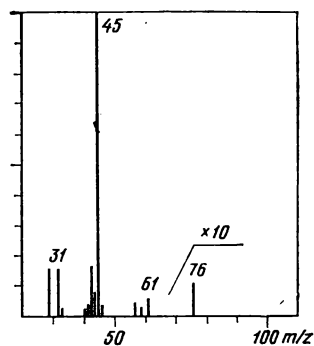
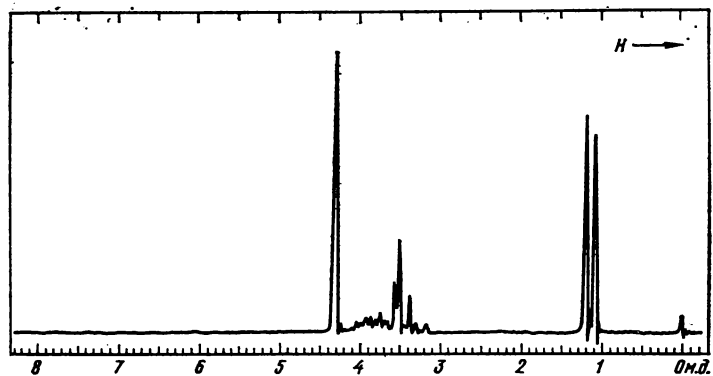


Рис. 9.77*. Спектр ПМР и масс-спектр неизвестного соединения:

в спектре ЯМР ^{13}C имеется три сигнала ($\delta_{\text{с}}$, м. д.): 18,7(95), 67,7(100), 62,8(80)

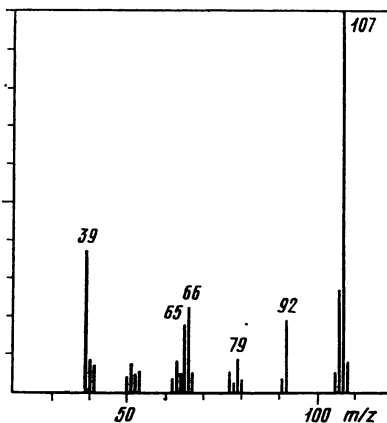
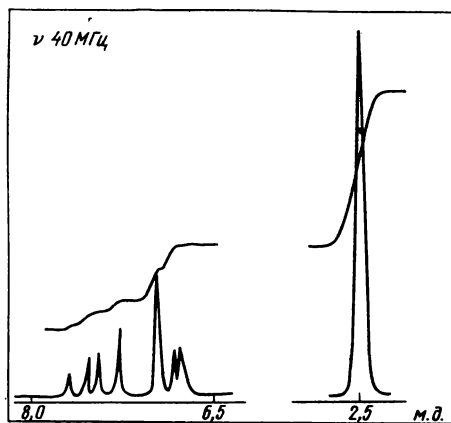


Рис. 9.78*. Масс- и ПМР-спектры неизвестного соединения:

в спектре ЯМР ^{13}C содержатся следующие сигналы ($\delta_{\text{с}}$, м. д.): 24,4(55), 120,7(100), 136,3(46), 157,5(31)

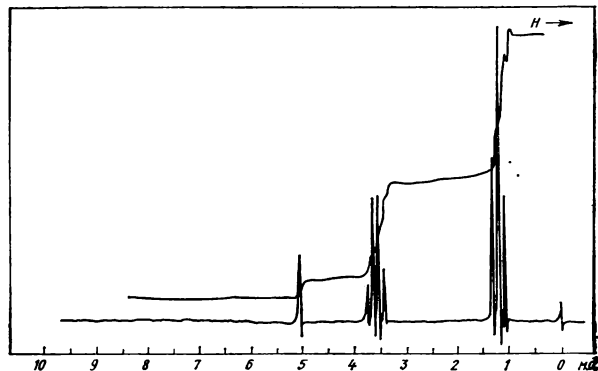


Рис. 9.79*. Спектр ПМР соединения, имеющего в спектре ЯМР ^{13}C три сигнала (δ_{C} , м.д.): 15,0(100), 59,5(86), 112,5(33):

масс-спектр при 70 эВ содержит следующие пики: 148(0,2), 147(1,6), 104(5), 103(90), 75(55), 63(3), 47(100), 45(9), 43(2), 31(7), 29(22)

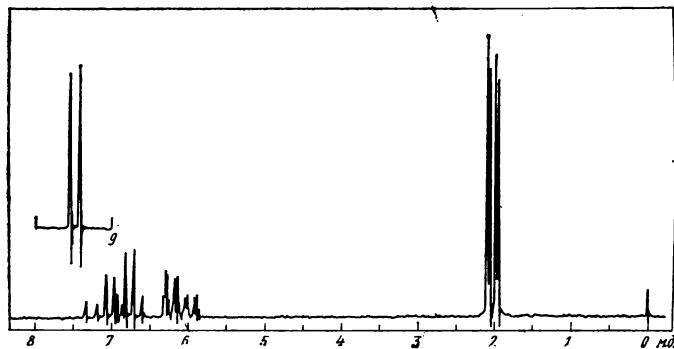
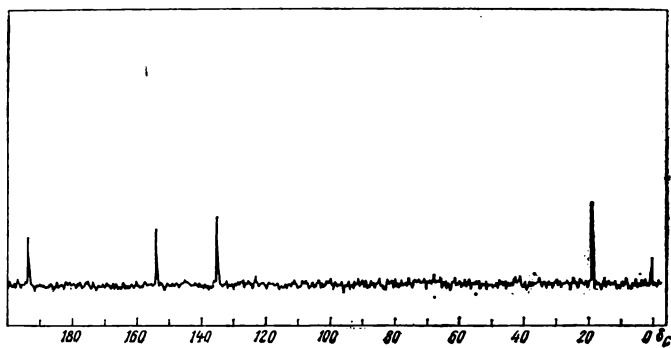


Рис. 9.80*. Спектры неизвестного соединения

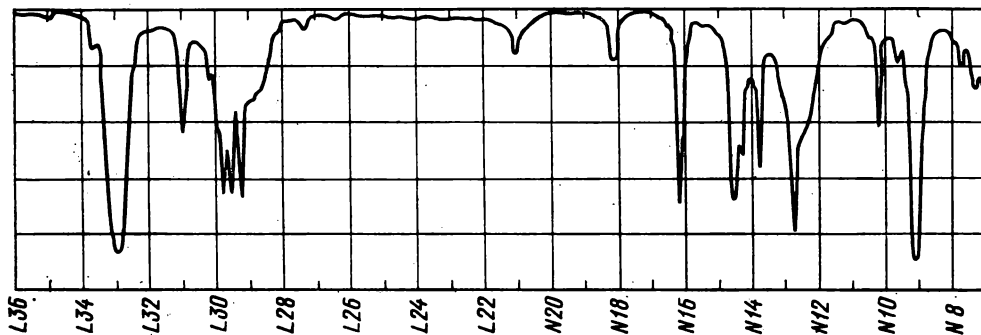


Рис. 9.81. ИК-спектр углеводорода C₆H₆ с $n_D^{20} = 1,4152$ и $d_4^{20} = 0,7080$

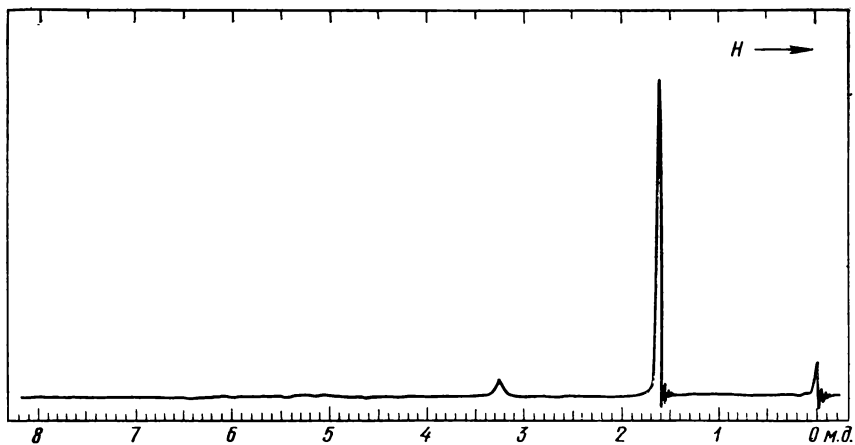


Рис. 9.82. ПМР-спектр соединения C₄H₇NO с $n_D^{19} = 1,4000$ и $d_4^{19} = 0,9320$

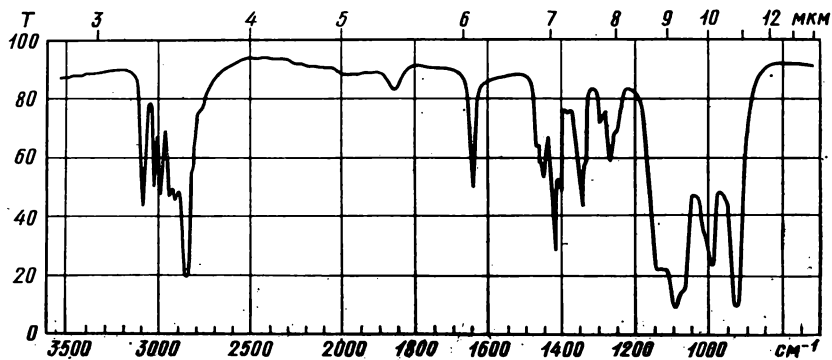


Рис. 9.83. ИК-спектр соединения C₆H₁₀O с $n_D^{20} = 1,4163$ и $d_4^{20} = 0,8046$

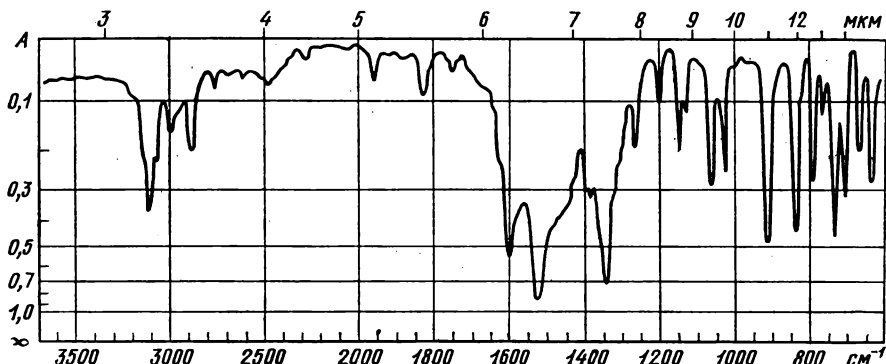


Рис. 9.84. ИК-спектр вещества $C_7H_6N_2O_4$ в тонком слое. $\mu = 3,75$ D

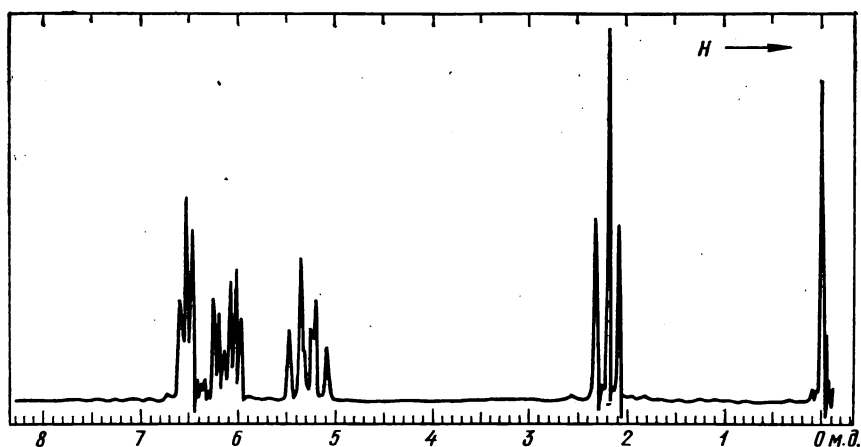


Рис. 9.85. Спектр ПМР углеводорода C_7H_8 с $n_C^{18,5} = 1,5214$ и $d_4^{18,5} = 0,8876$:
площадь сильнополянного триплета составляет треть суммарной площади остальных сигналов

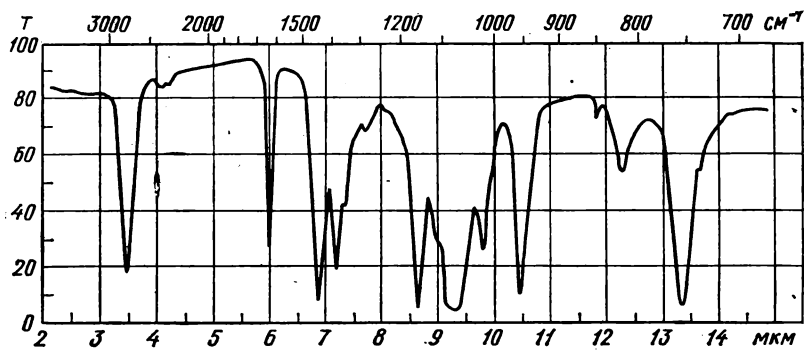


Рис. 9.86. ИК-спектр соединения ($M \approx 130$), полученного при действии литийалюминийгидрида на 1,2,3-трихлор-2-бутен. $\mu = 2,41$ D

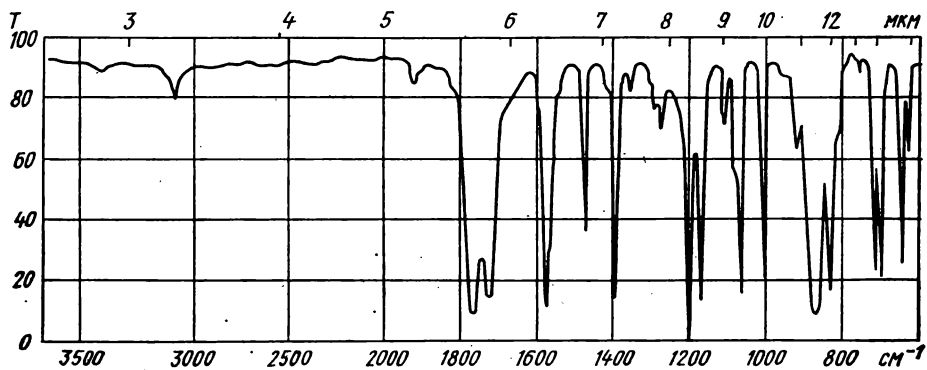


Рис. 9.87. Спектр вещества ($M = 220$) производного бромбензойной кислоты, полученный в тонком слое. $\mu = 2,03$ D

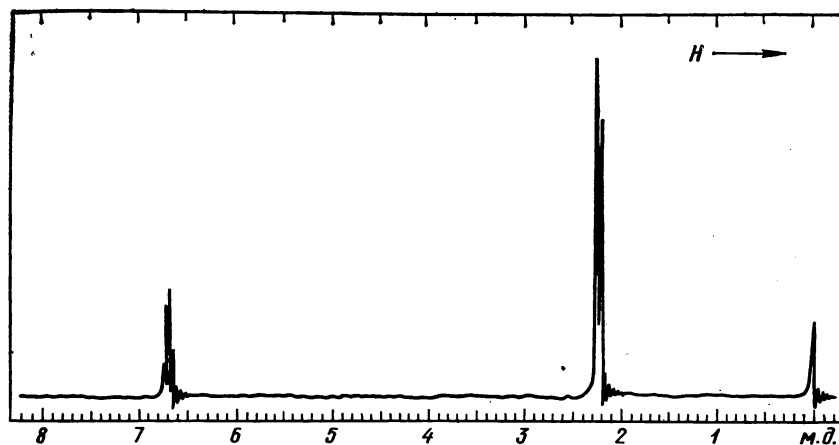


Рис. 9.88. ПМР-спектр соединения ($M = 112$), содержащего C, H и O. $\mu = 4,27$ D

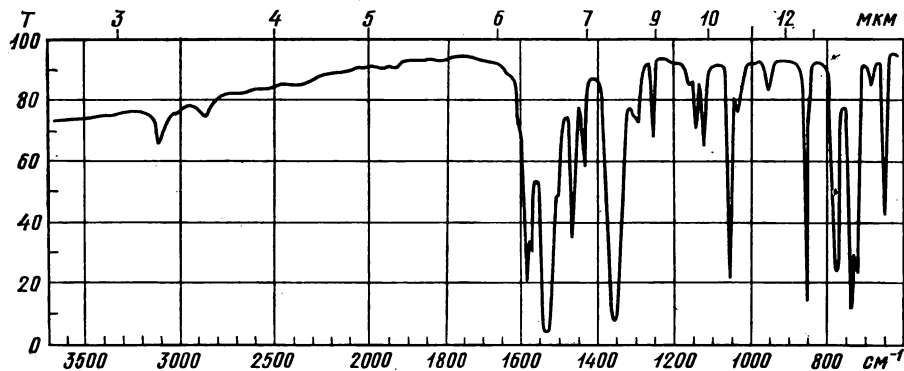


Рис. 9.89*. ИК-спектр соединения. $\mu = 3,78 \text{ D}$:
в масс-спектре — пик наибольшей интенсивности с m/z 111, а пики наибольшей массы 157(73) и 159(24)

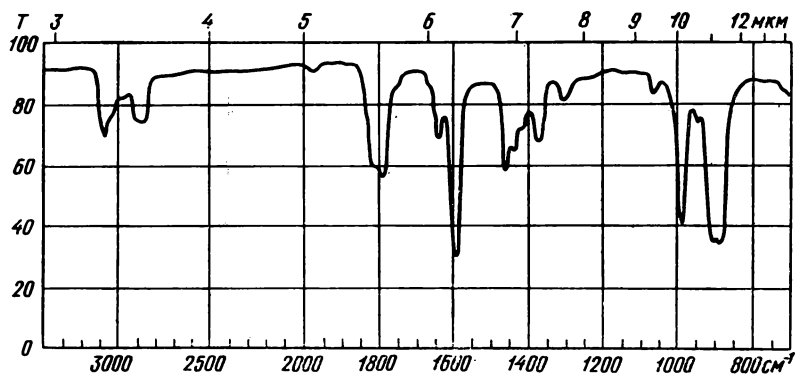


Рис. 9.90*. ИК-спектр соединения:
главные пики масс-спектра: 68(72), 67(100), 66(12), 53(79), 51(12), 42(20), 41(36), 40(40), 39(65), 38(12), $n_D^{20} = 1,4215$, $d_4^{20} = 0,6806$

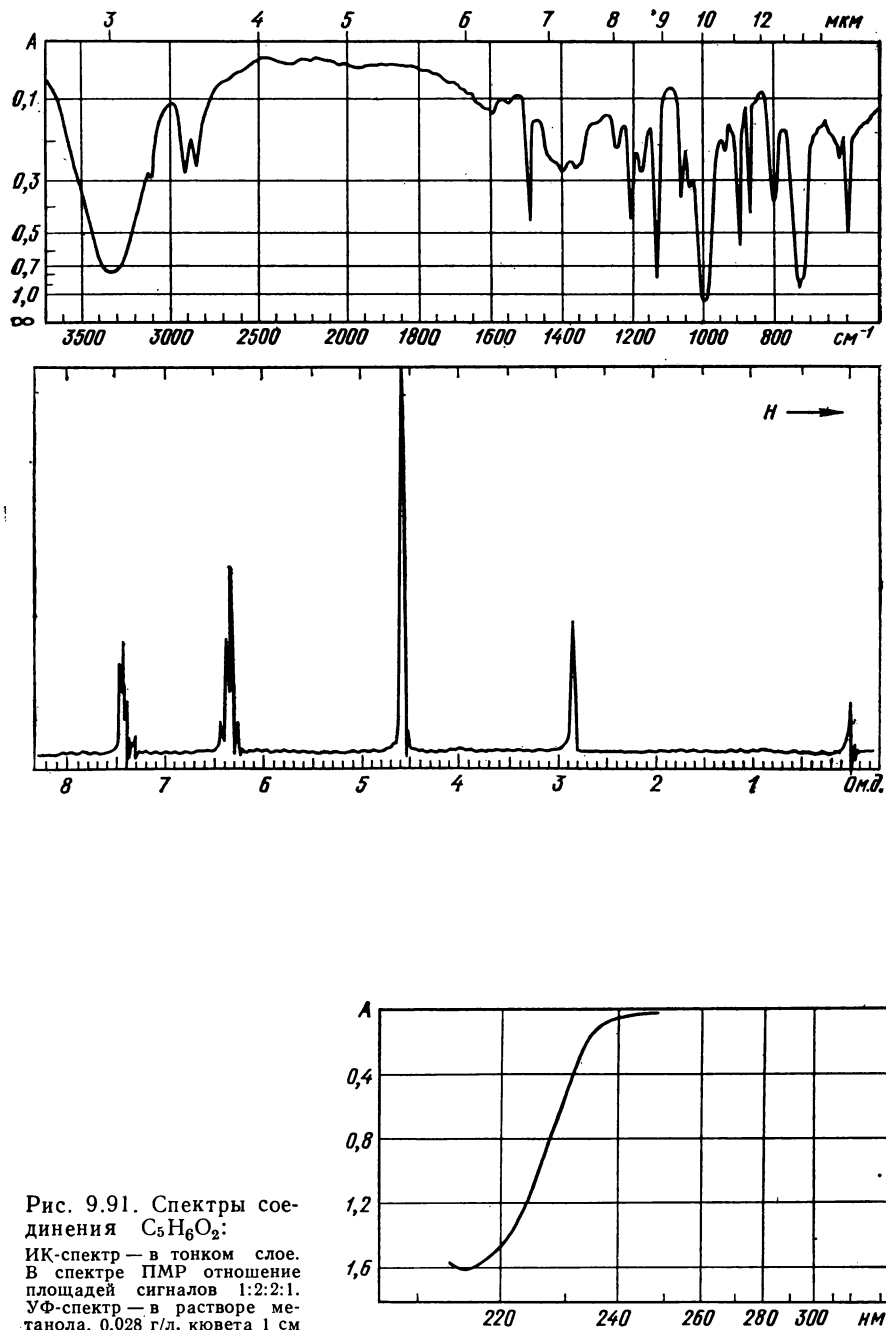


Рис. 9.91. Спектры соединения $C_5H_8O_2$:
 ИК-спектр — в тонком слое.
 В спектре ПМР отношение площадей сигналов 1:2:2:1.
 УФ-спектр — в растворе метанола, 0,028 г/л, кювета 1 см

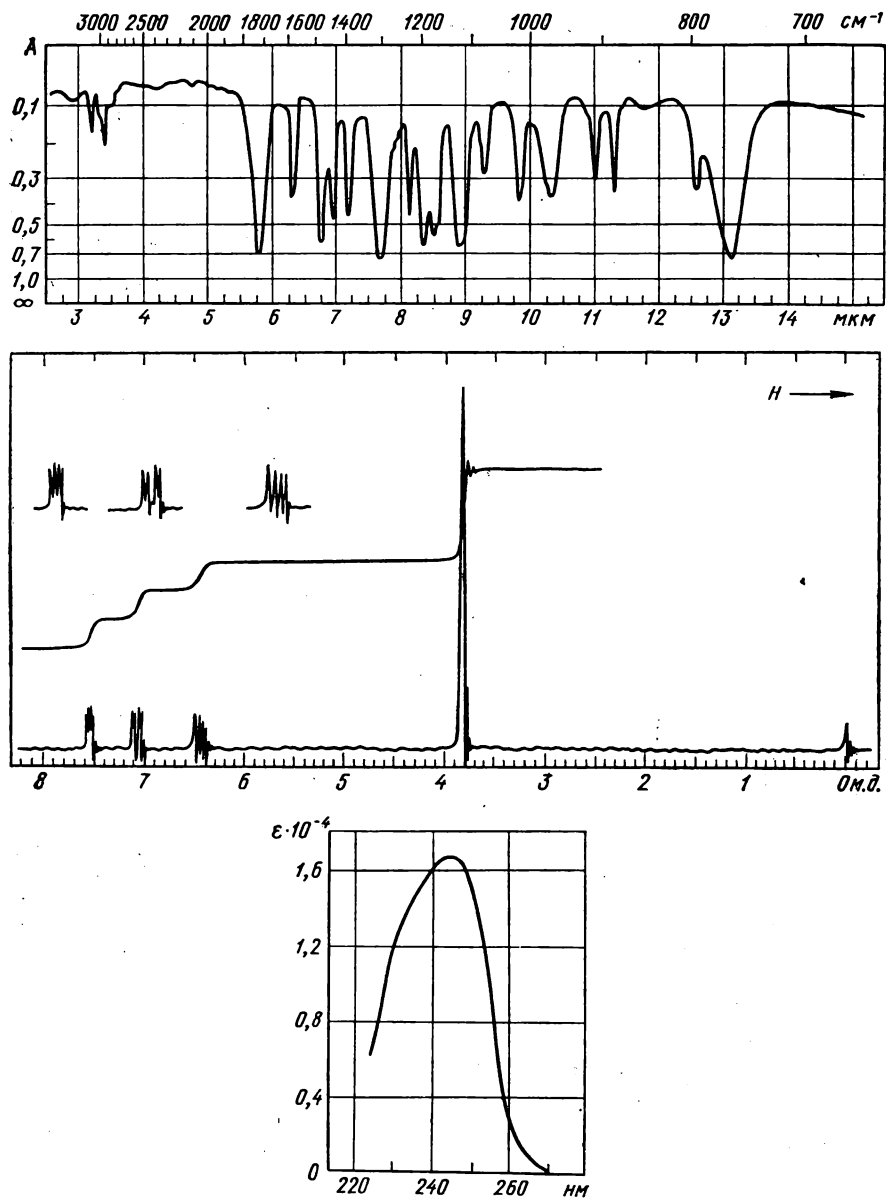


Рис. 9.92. Спектры соединения $C_6H_6O_3$

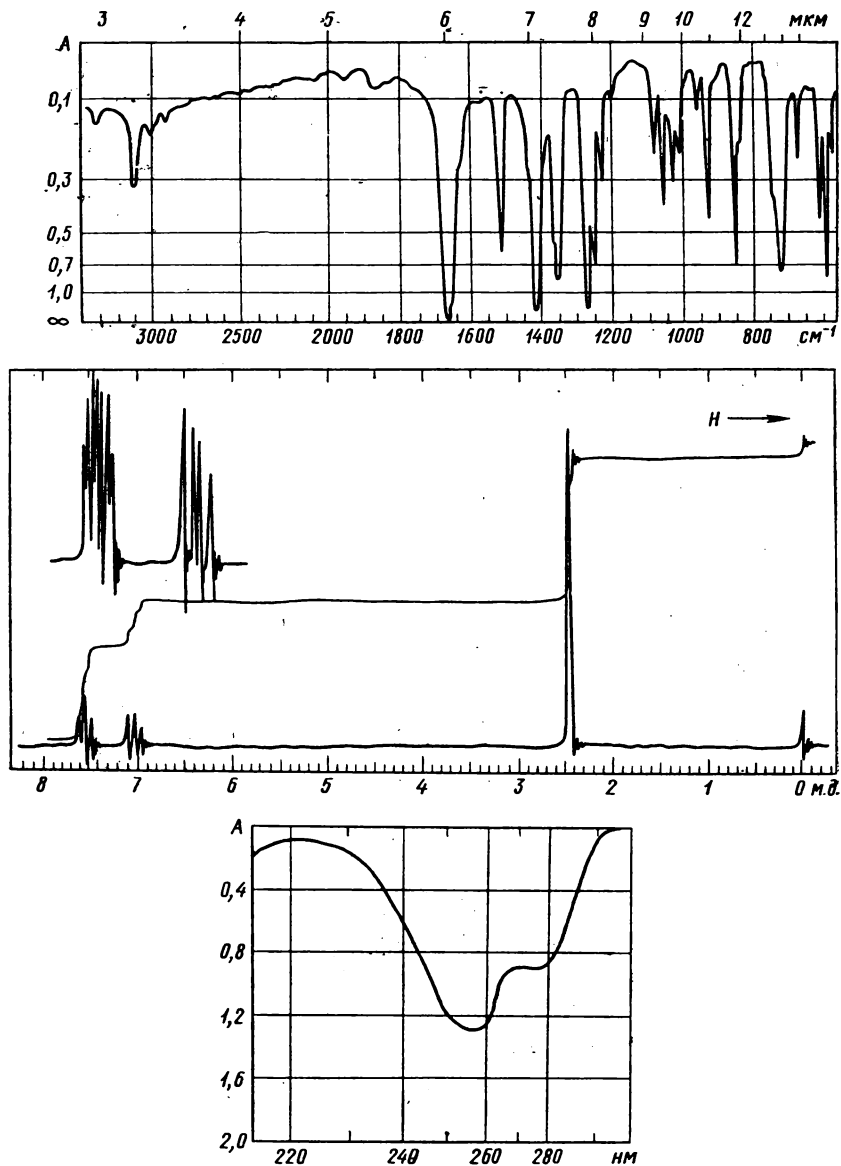


Рис. 9.93. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения C_6H_6OS :
 ИК-спектр — в тонком слое, УФ-спектр — в гексане, 0,085 г/л, кювета 0,2 см

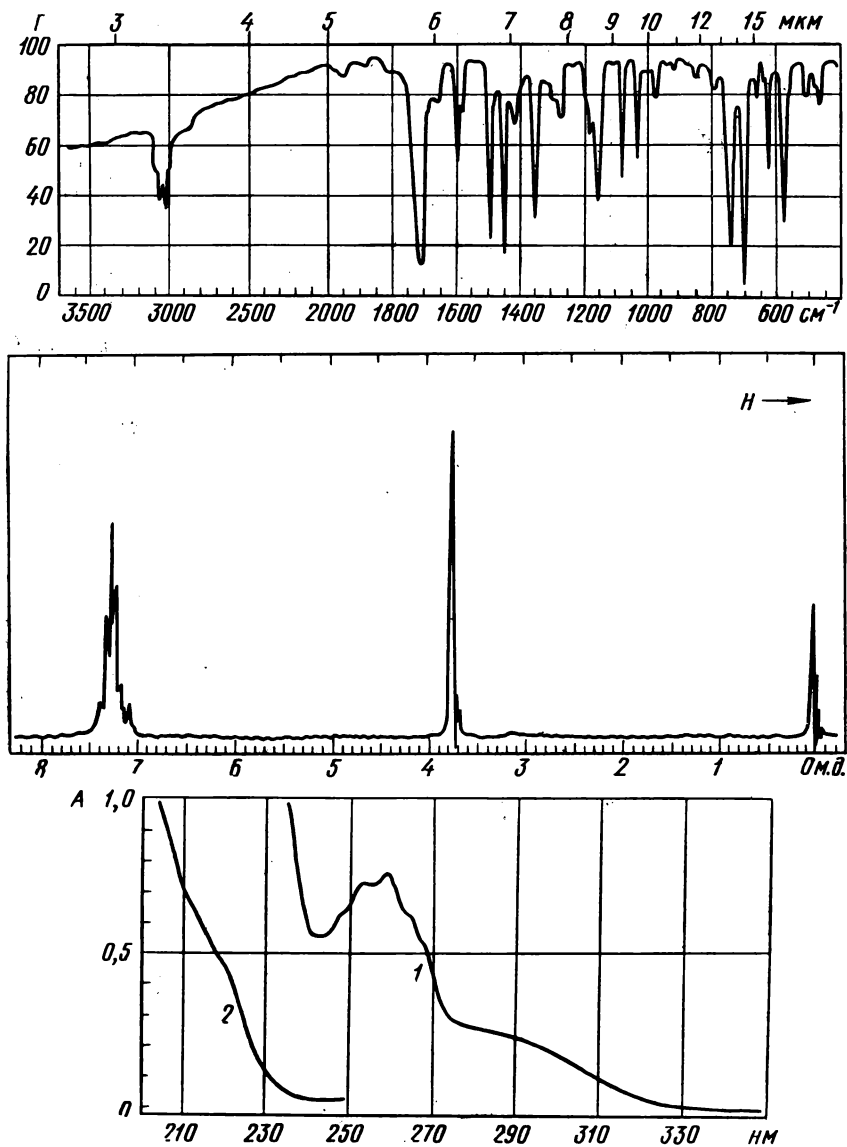


Рис. 9.94. Спектры соединения $C_{15}H_{14}O$:
 ИК-спектр — в тонком слое расплава. В спектре ПМР отношение площадей сигналов 5 : 2.
 УФ-спектр — в метаноле: 1 — 1,00 г/л, 2 — 0,080 г/л; кювета 2 мм

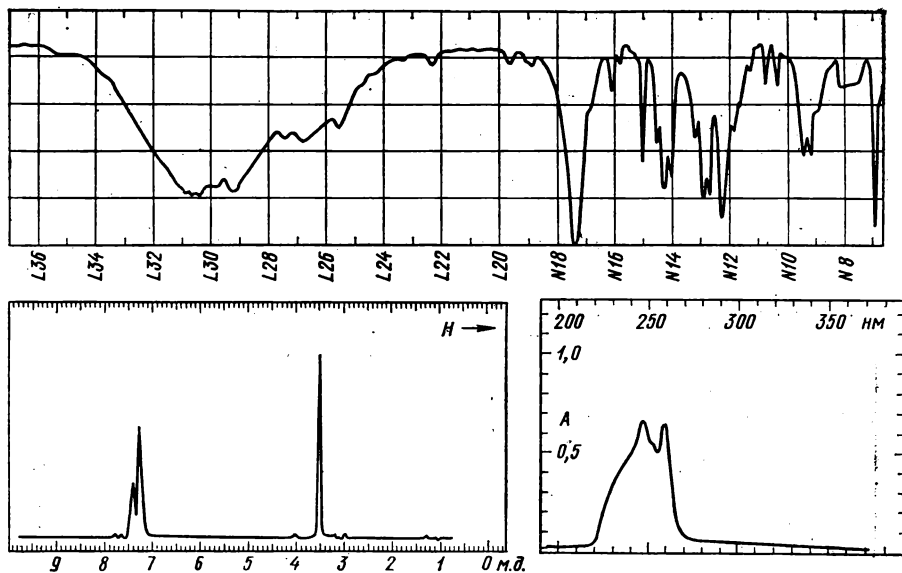


Рис. 9.95. Спектры вещества $C_{10}H_8O_2$:

ИК-спектр — в CCl_4 , 10%, кювета 101 мкм. УФ-спектр — кювета 1 см, 0,0056 г/л. Спектр ПМР — 100 МГц до 10 м. д. Отношение интенсивностей сильнополюного сигнала к слабополюному 2:5

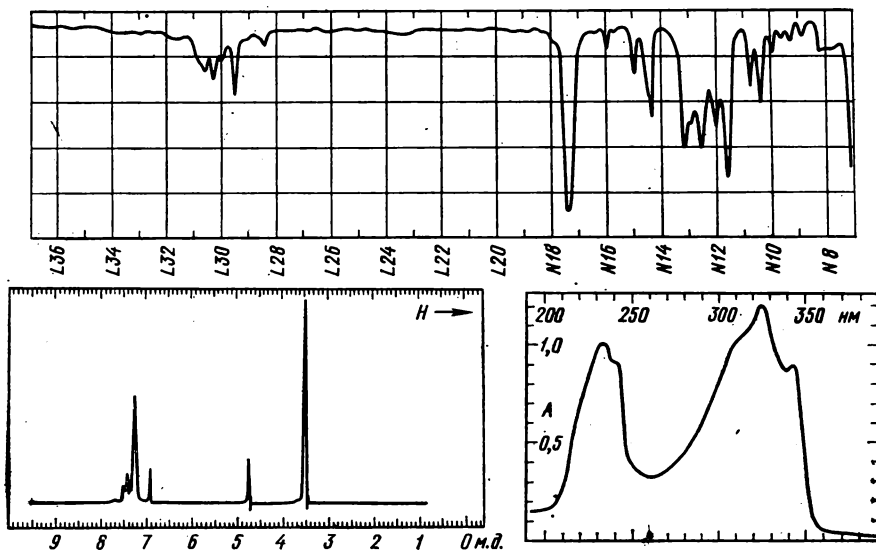


Рис. 9.96. Спектры соединения состава $C_{19}H_{18}O_4$:

ИК-спектр — в CCl_4 , 10%, кювета 98 мкм. УФ-спектр — в гексане, кювета 1 см, 0,015 г/л. Спектр ПМР — при 100 МГц. Отношение интенсивностей группы линий и синглетов 10:1:6

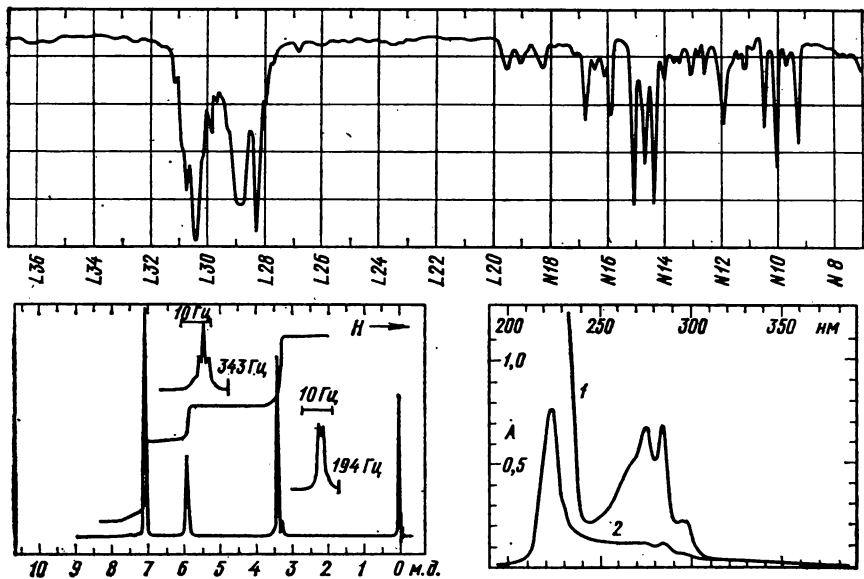


Рис. 9.97. ИК-, УФ- и ПМР-спектры углеводорода с $M = 130$
 ИК-спектр — в CCl_4 , 10%, кювета 107 мкм. УФ-спектр — в гептане: 1 — 0,131 г/л, 2 — 0,0103 г/л; кювета 1 см

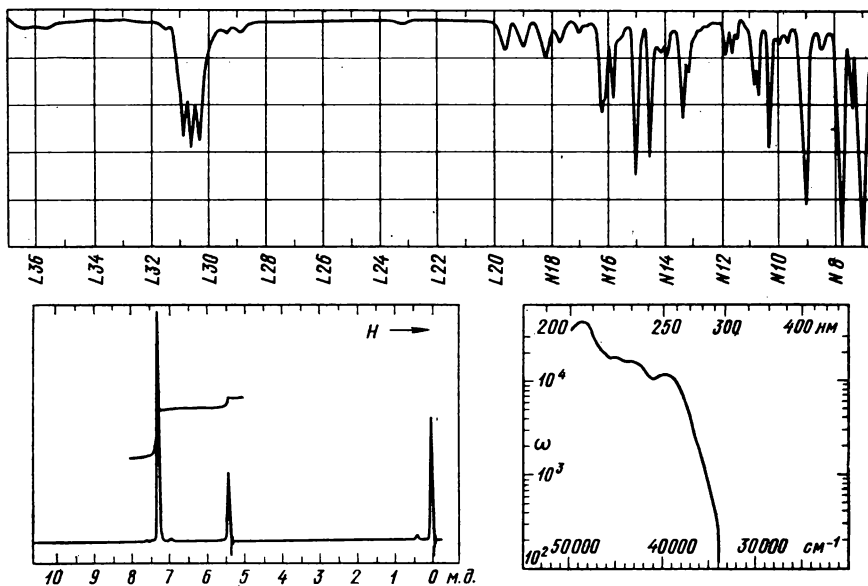


Рис. 9.98. ИК-, УФПМ-и Р-спектры углеводорода ($M = 180$)

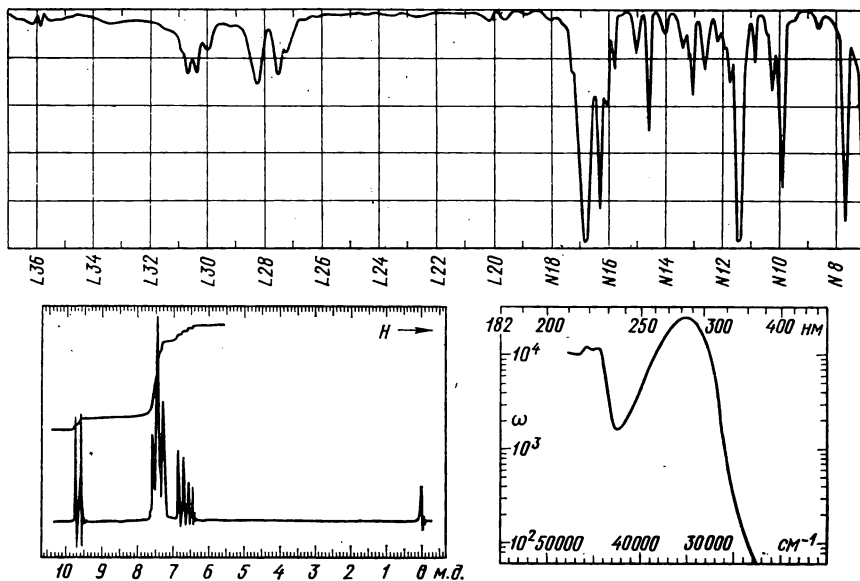


Рис. 9.99. ИК-, УФ- и ПМР-спектры вещества с $M = 132$:
ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в метаноле

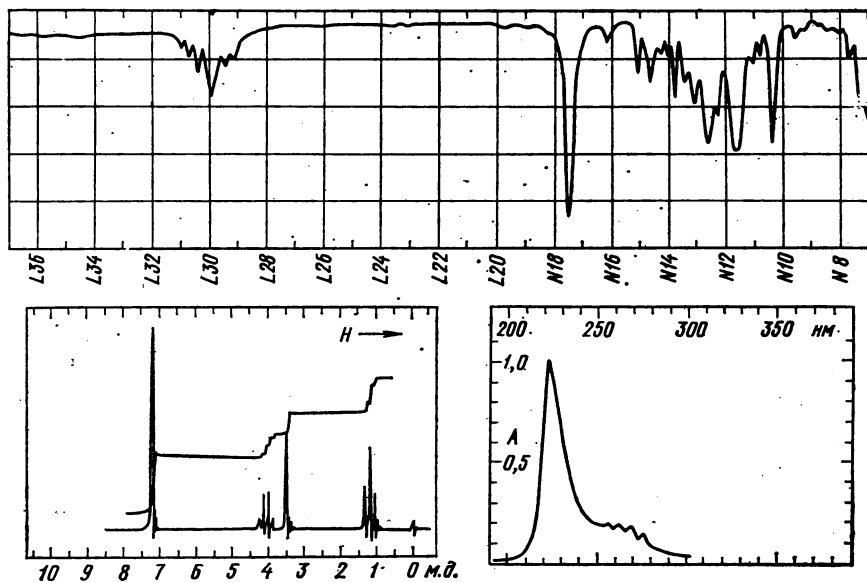


Рис. 9.100. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения ($M = 164$):
ИК-спектр в тонком слое. УФ-спектр — в гептане, 0,071 г/л, кювета 1 см

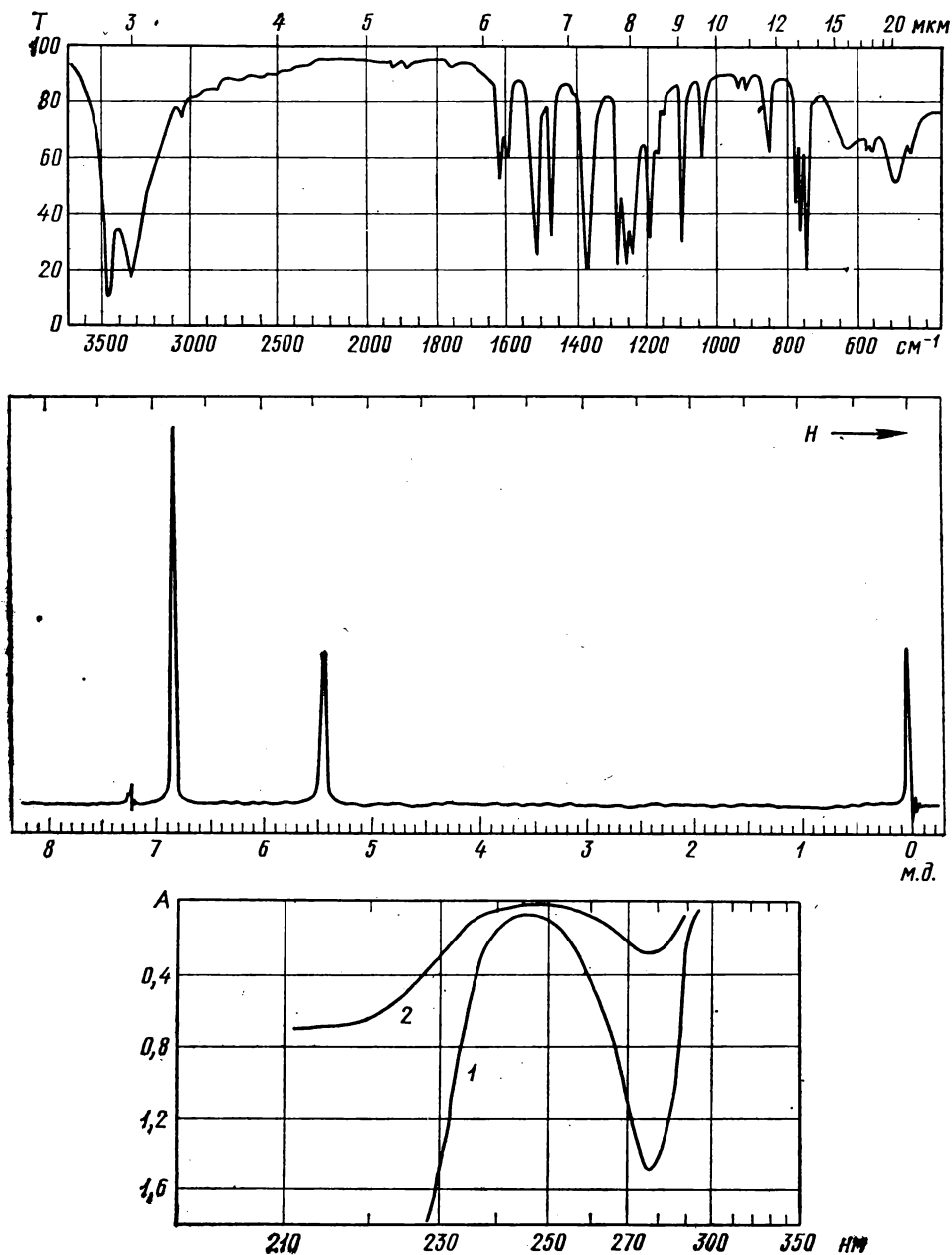


Рис. 9.101. Спектры кристаллического вещества ($M \approx 110$):
 ИК-спектр — в таблетке КВг. УФ-спектр — в метаноле: 1 — 0,0618 г/л, 2 — 0,0124 г/л,
 кювета 1 см

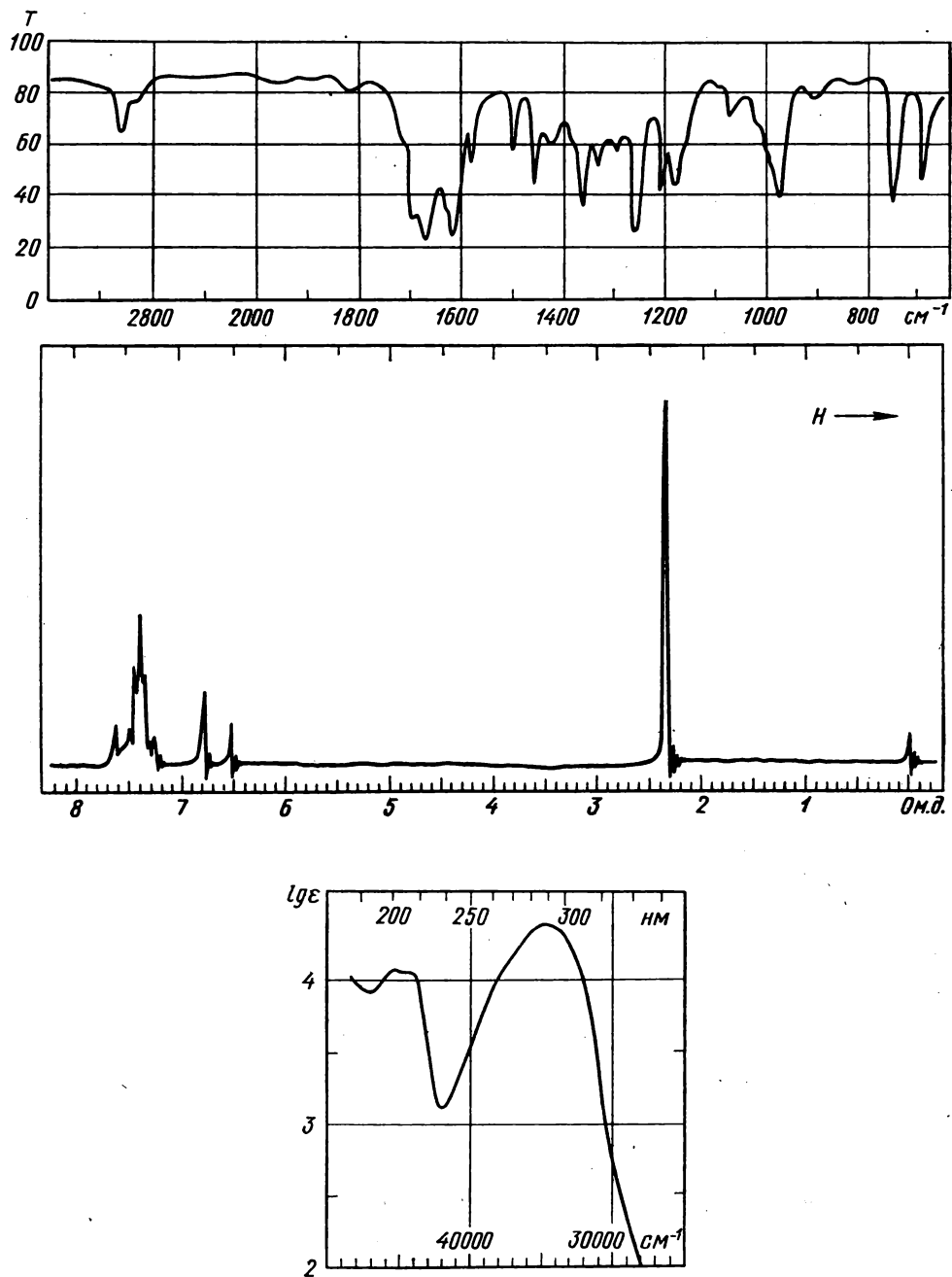


Рис. 9.102. Спектры соединения с $M = 146$:
 ИК-спектр — в таблетке КВг. УФ-спектр — в этаноле. В спектре ПМР отношение интенсивностей 6:1:3

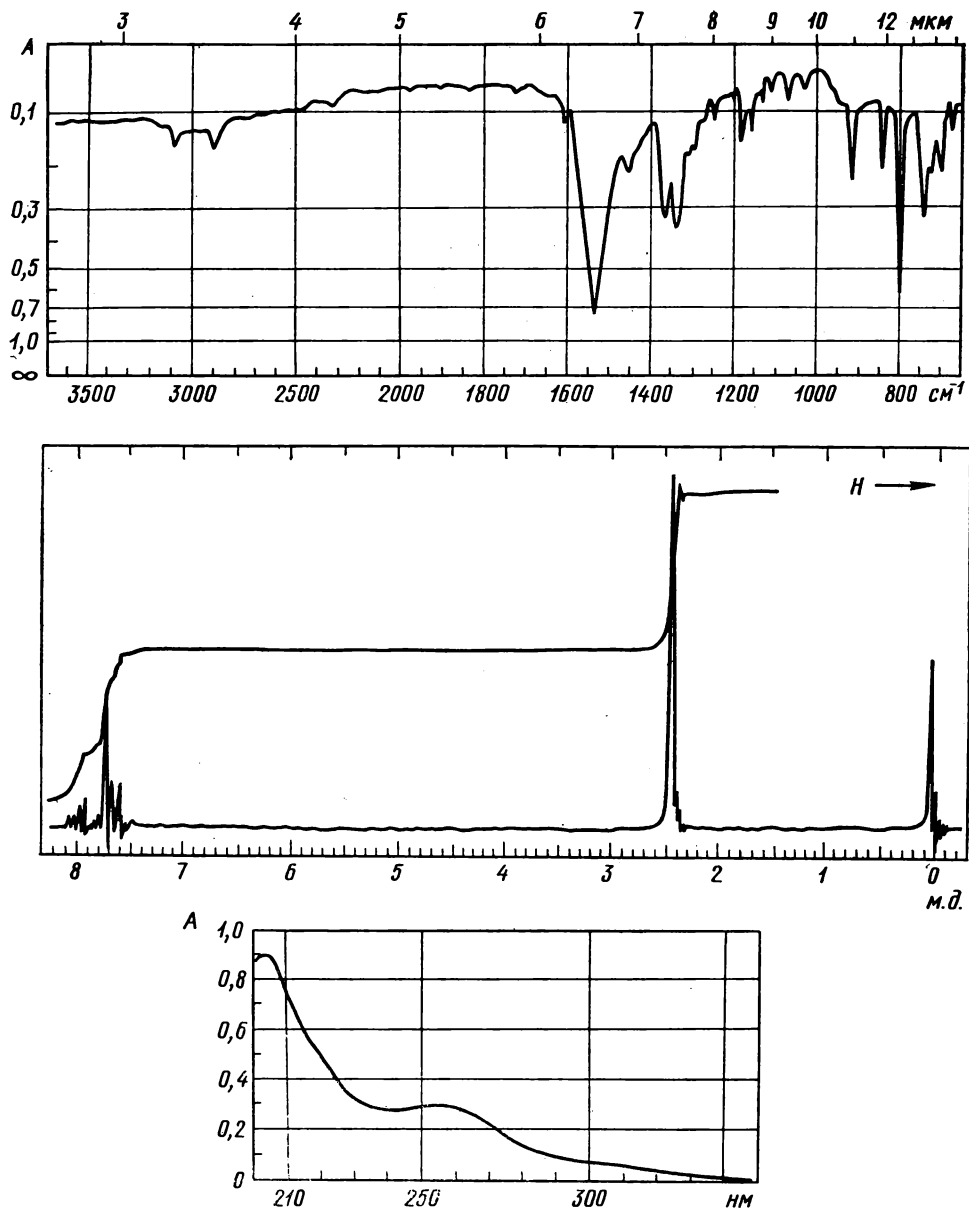


Рис. 9.103. ИК-, УФ- и ПМР-спектры вещества ($M = 182$). $\mu = 5,77 \text{ D}$.

ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в метаноле, 0,1 г/л, кювета 0,1 см

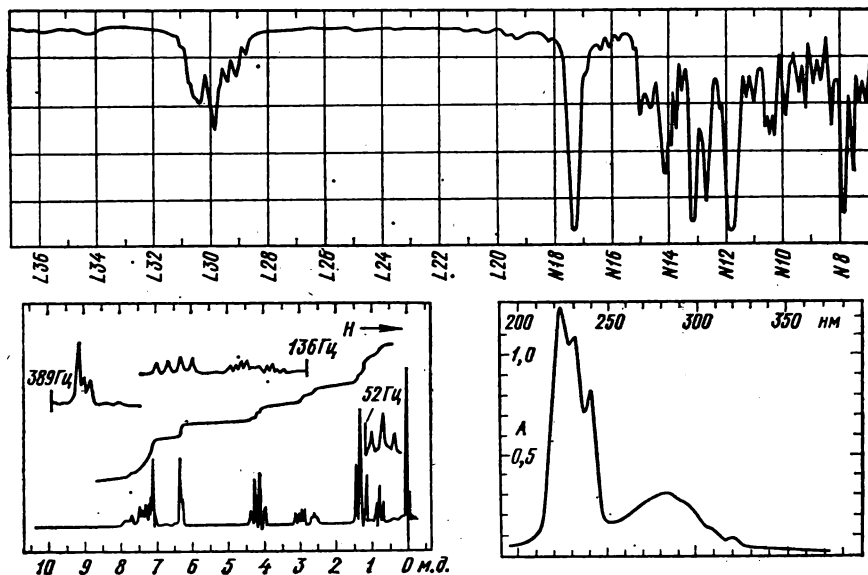


Рис. 9.104. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения, полученного при разложении диазоуксусного эфира $N_2CHCO_2C_2H_5$ в присутствии нафталина

ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в гептане, 0,077 г/л, кювета 1 см

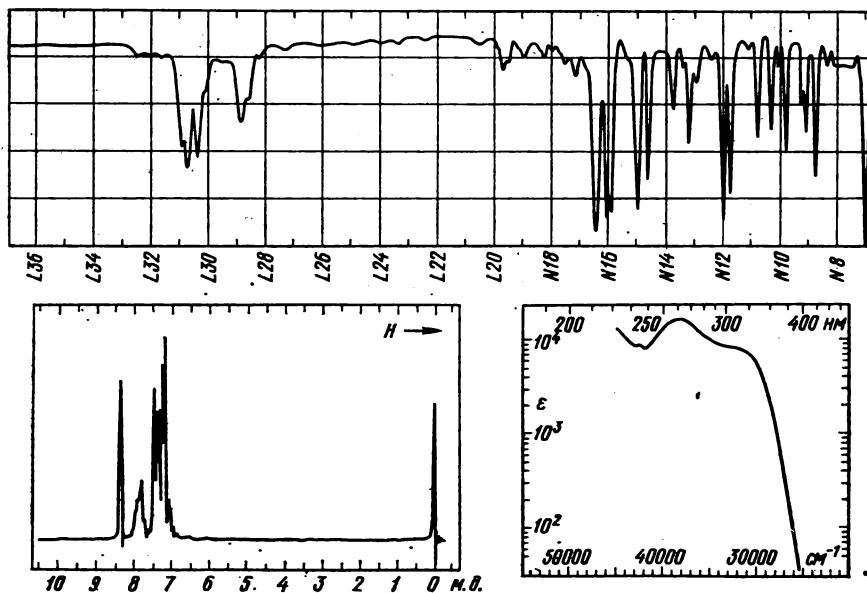


Рис. 9.105. Спектры соединения с $M = 181$:

в масс-спектре пик молекулярного иона максимальный. ИК-спектр — в CCl_4 , 10%, кювета 101 мкм. УФ-спектр — в этаноле. В спектре ПМР отношение площадей синглетного сигнала и группы линий 1 : 10

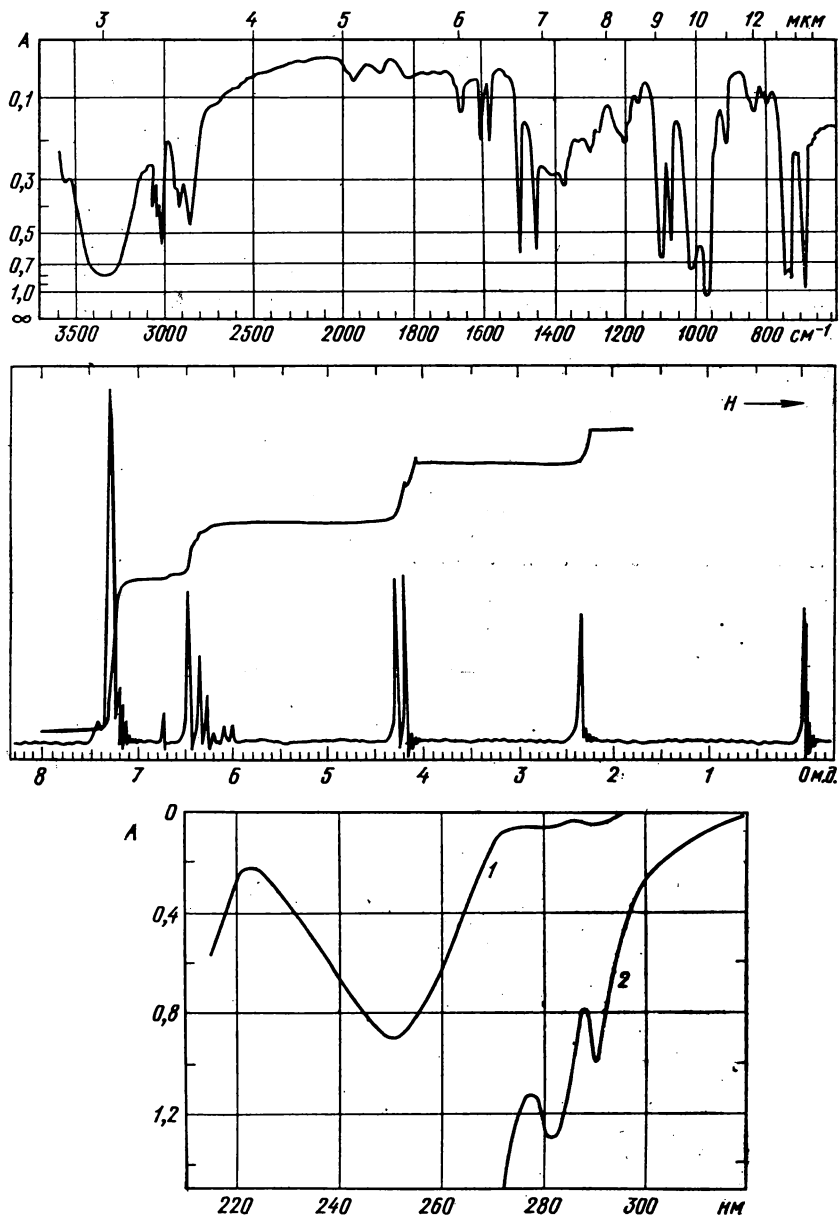


Рис. 9.106*. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения.

УФ-спектр: 1—6 мг/л, 2—130 мг/л; кювета 1 см. В масс-спектре следующие главные пики: 134(70), 133(21), 117(12), 116(12), 115(38), 105(53), 103(23), 92(100), 91(70), 79(24), 78(24), 77(38), 63(10), 55(18), 51(23), 39(12)

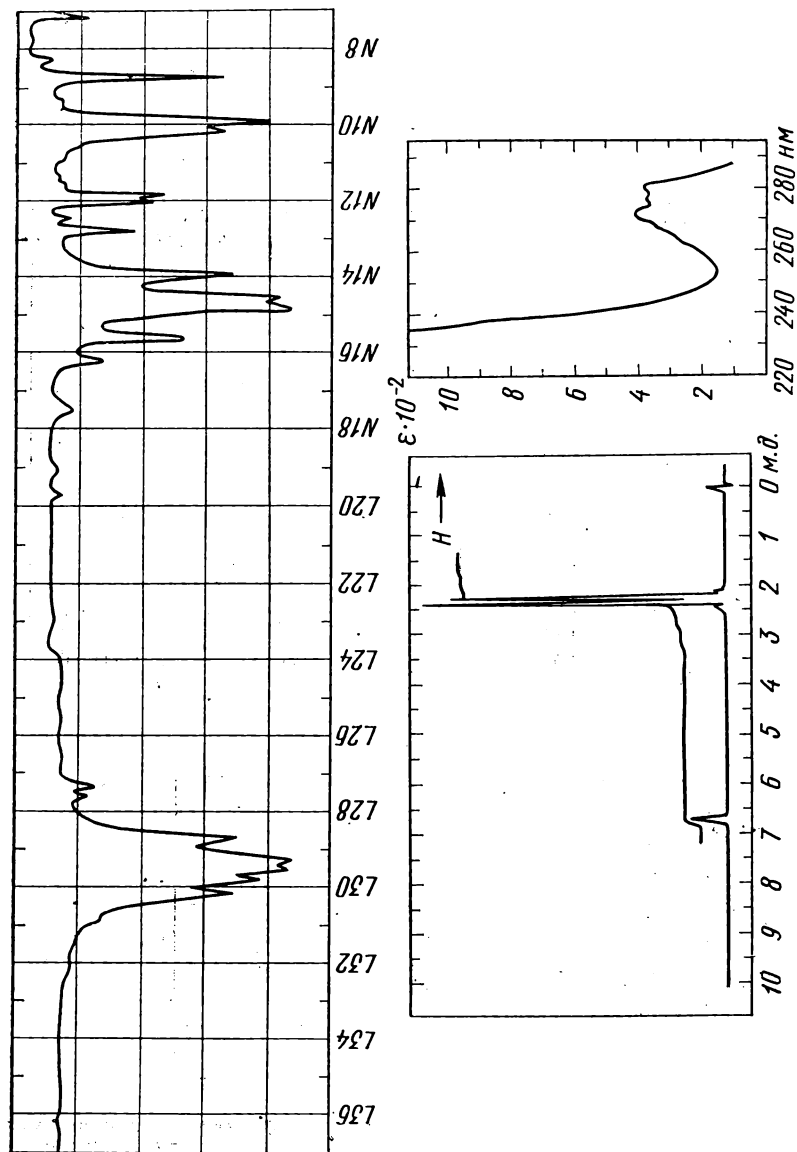


Рис. 9.107*. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения:
 в масс-спектре пики с наибольшей массой m/z 212 и 214 равны по интенсивности. ИК-спектр — в CSCl_2 , 10%, кювета 101 мкм.
 УФ-спектр — в этаноле

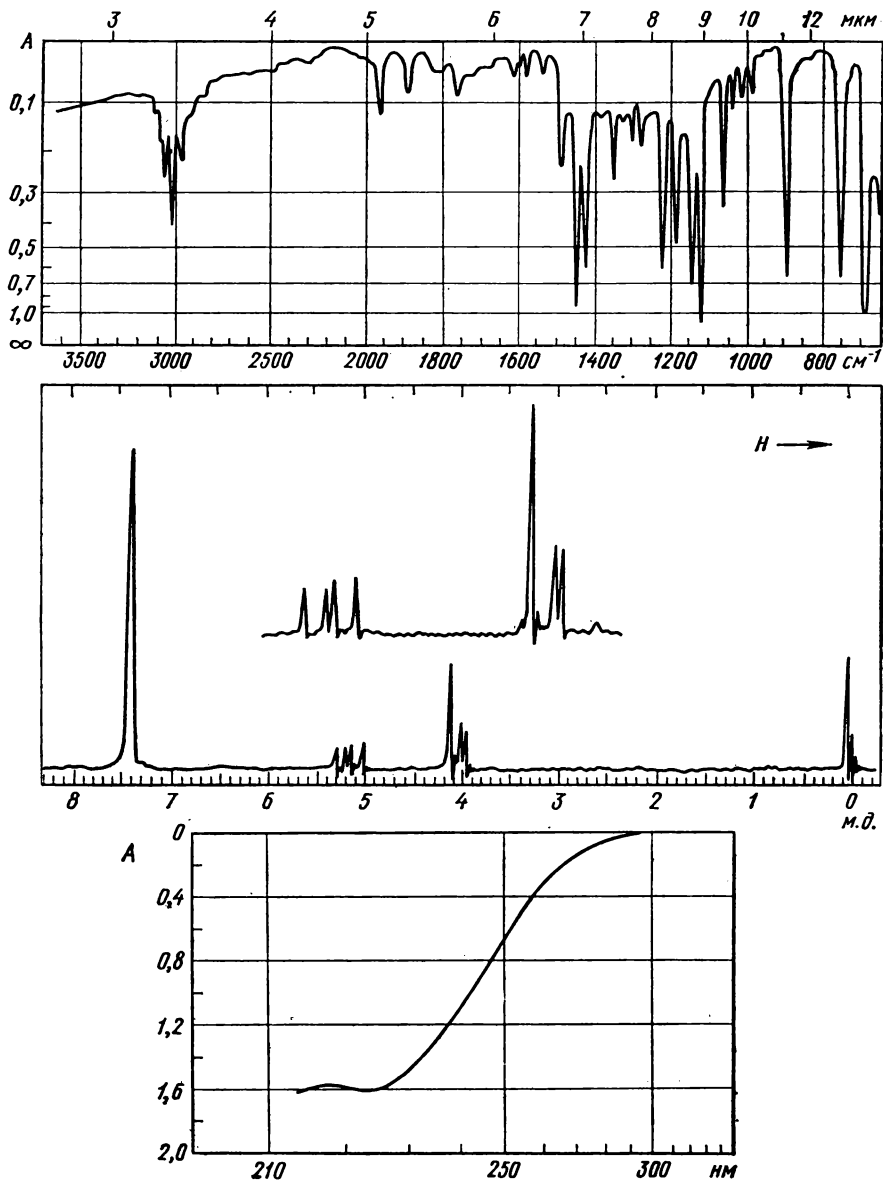


Рис. 9.108*. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения:
 в масс-спектре пики наиболее тяжелых ионов с m/z 262, 264 и 266 имеют относительную интенсивность 1:2:1. ИК-спектр — в тонком слое расплава. УФ-спектр — в циклогексане. 0,06 г/л, кювета 1 см

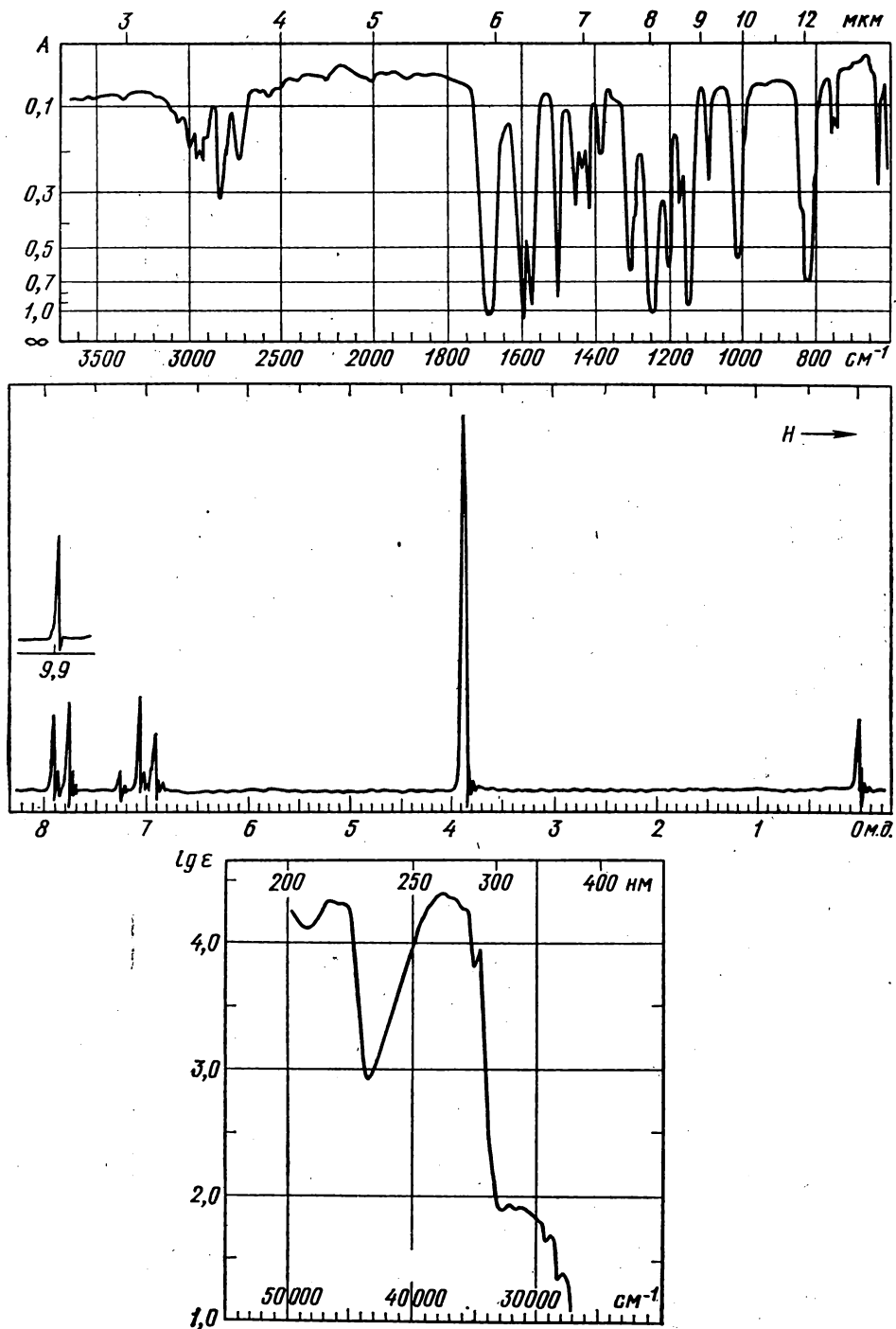


Рис. 9.109*. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения:
 в масс-спектре максимальный пик молекулярного иона с m/z 136. ИК-спектр — в тонком слое.
 В спектре ПМР отношение интенсивностей сигналов 1:2:2:3

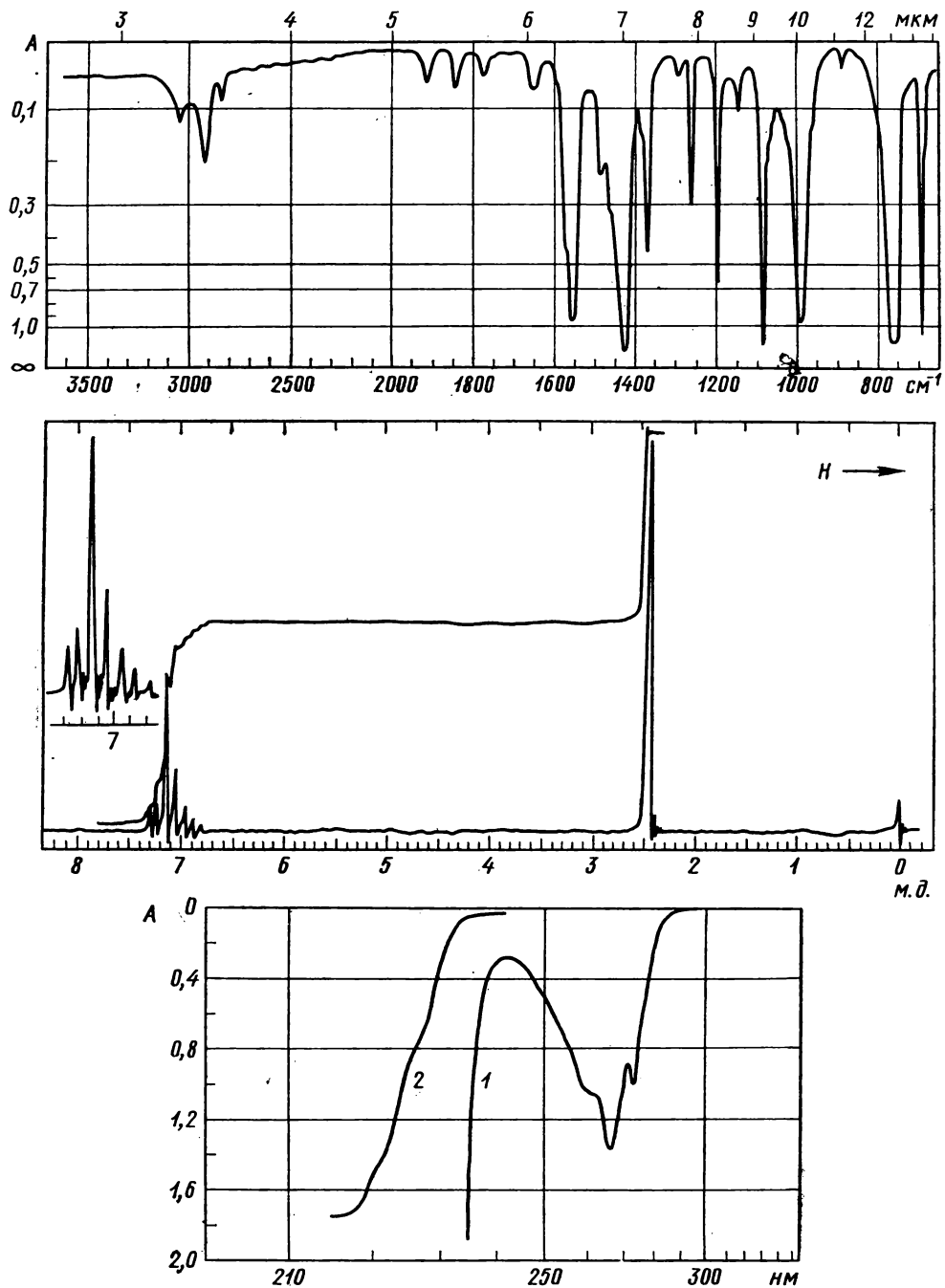


Рис. 9.110*. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения, дающего при электронном ударе пики ионов с наибольшей массой 160, 162 и 164 а. е.
 ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в циклогексане: 1 — 1,11 г/л, 2 — 0,6276 г/л; кювета 1 см

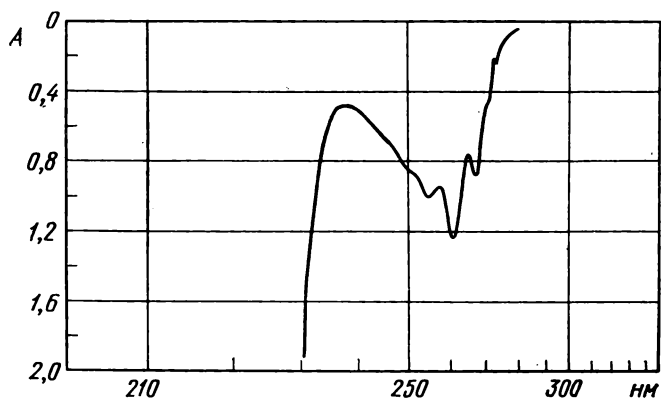
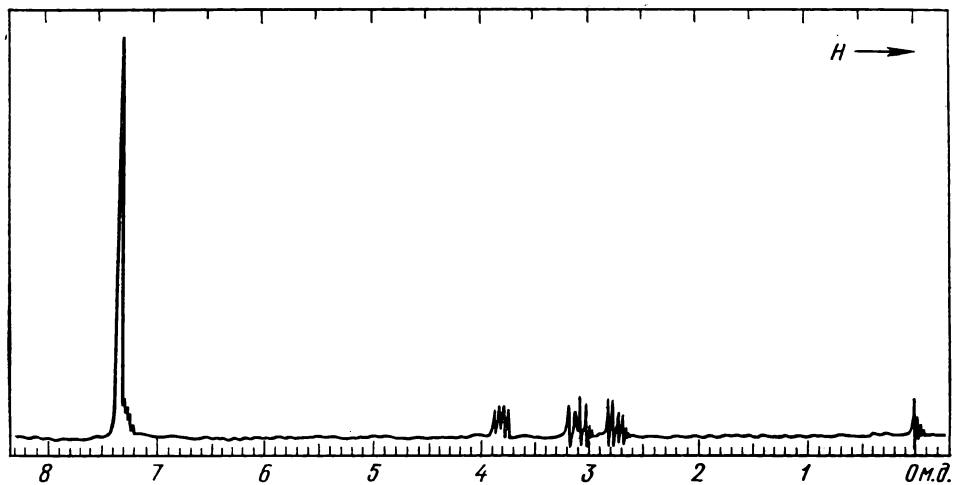
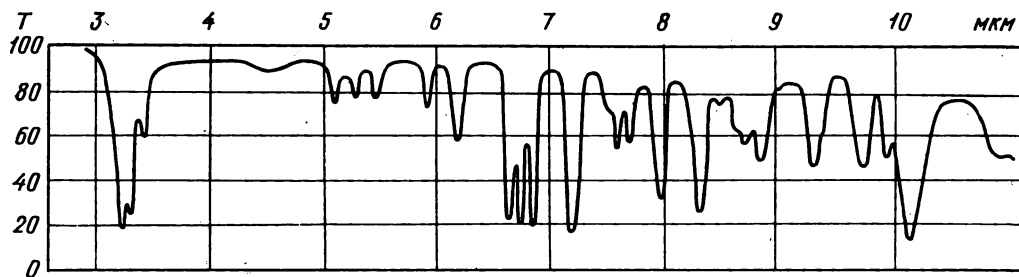


Рис. 9.111*. ИК-, УФ- и ПМР-спектры вещества:

в масс-спектре следующие главные пики: 120(30), 119(23), 92(28), 91(100), 90(33), 89(36), 65(16), 51(16), 39(20)

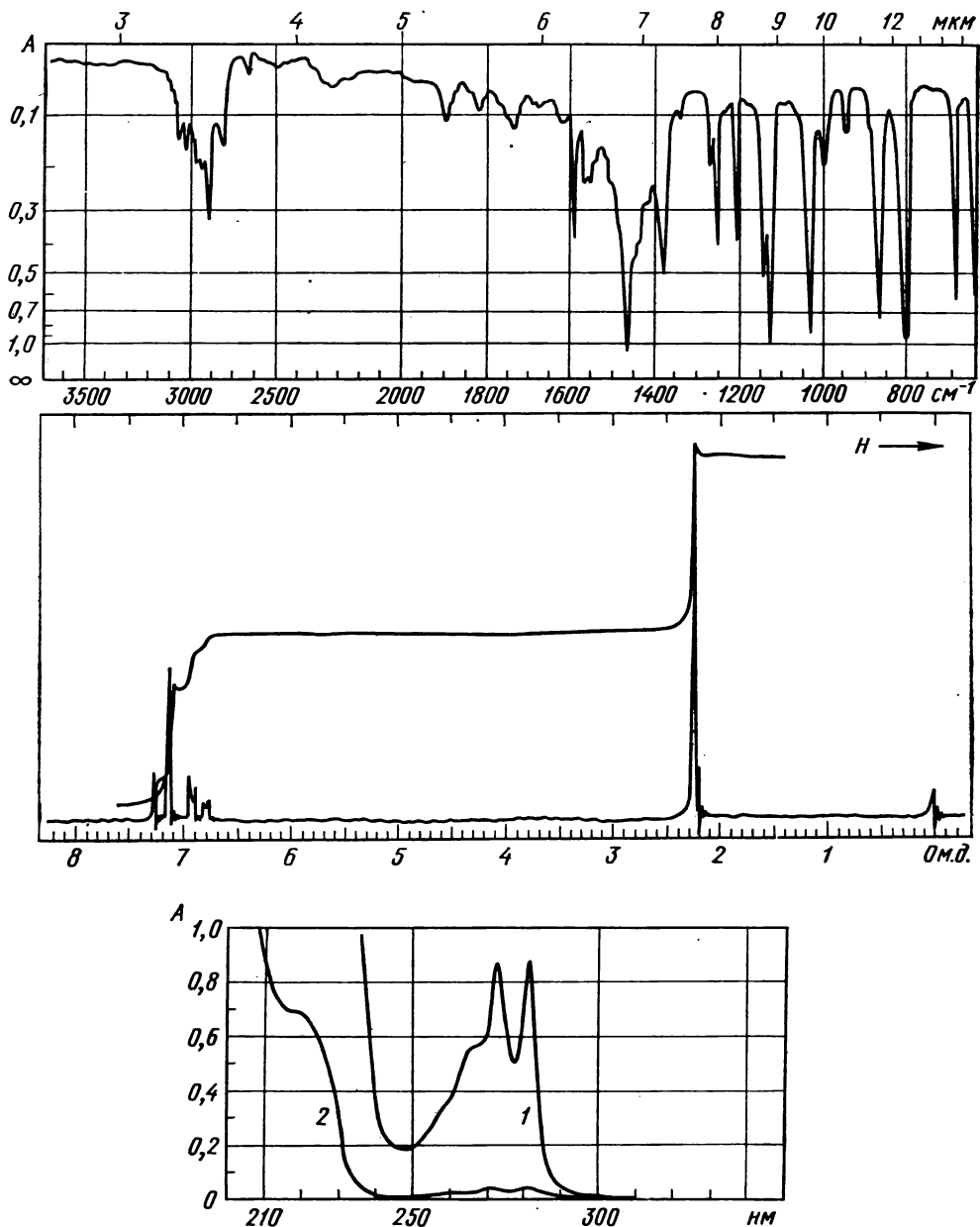


Рис. 9.112**. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения:

в масс-спектре максимальный пик имеет m/z 125, а группа наиболее тяжелых ионов: 160(46), 162(30) и 164(5). ИК-спектр — в тонком слое. УФ-спектр — в метаноле, 0,138 г/л, кювета: 1 — 2 см, 2 — 0,1 см

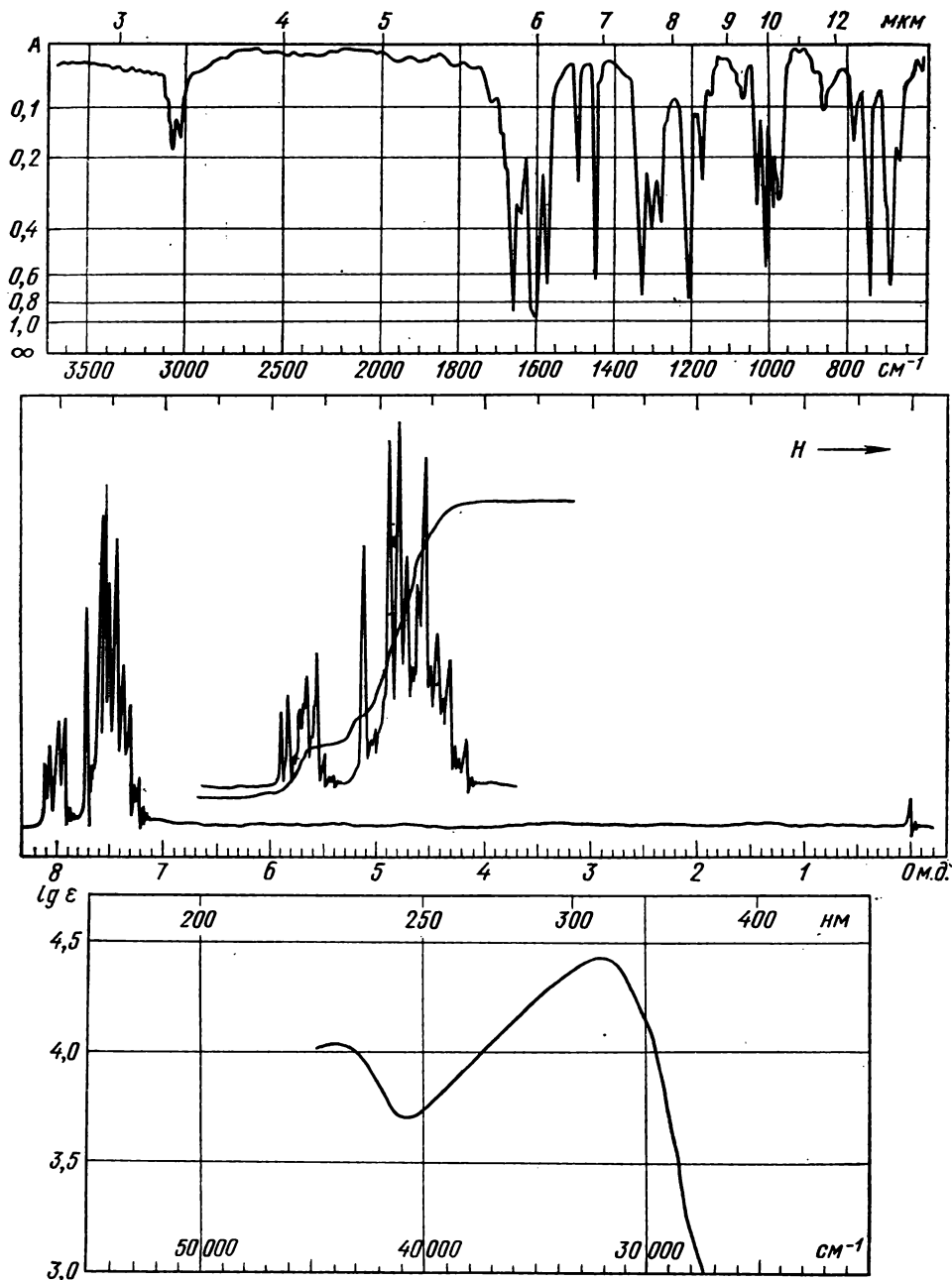


Рис. 9.113*. Спектры неизвестного соединения:

ИК-спектр — в твердой пленке. УФ-спектр — в метаноле. Масс-спектр: 209(14), 208(92), 207(100), 180(5), 179(15), 178(6), 165(6), 154(3), 153(14), 152(92), 151(15), 150(10), 126(2), 76(6), 75.5(2), 72(5), 74(2), 63(6)

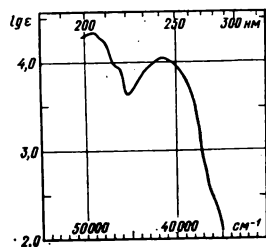
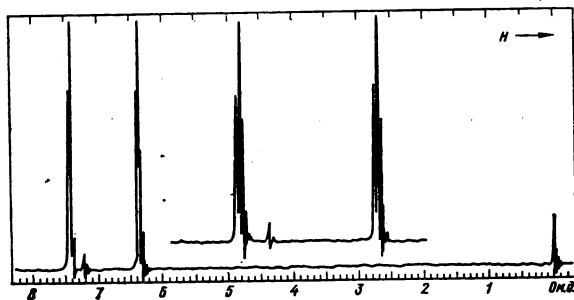


Рис. 9.114*. Спектры кислородсодержащего соединения:

в коротковолновой части ИК-спектра ($\lambda < 7$ мкм) имеются только полосы 1490, 1550, 1590 и около 3100 см^{-1} (узкая). Масс-спектр: 69(3), 68(68), 42(7), 41(2), 40(12), 39(100), 38(18), 30(11), 29(16)

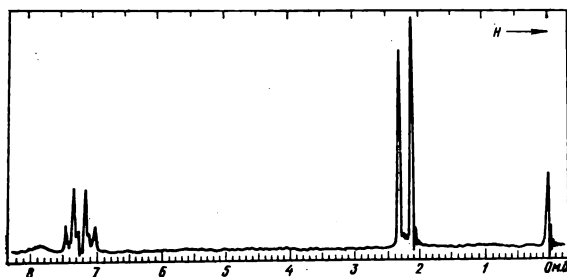
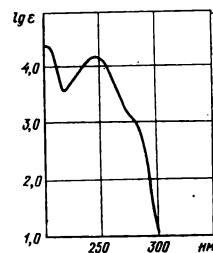
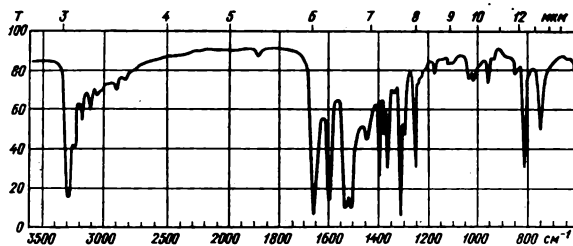


Рис. 9.115*. ИК-, УФ- и ПМР-спектры соединения ($M \approx 150$), содержащего С, Н, N и О: ИК-спектр — в таблетке КВг. УФ-спектр — в этаноле

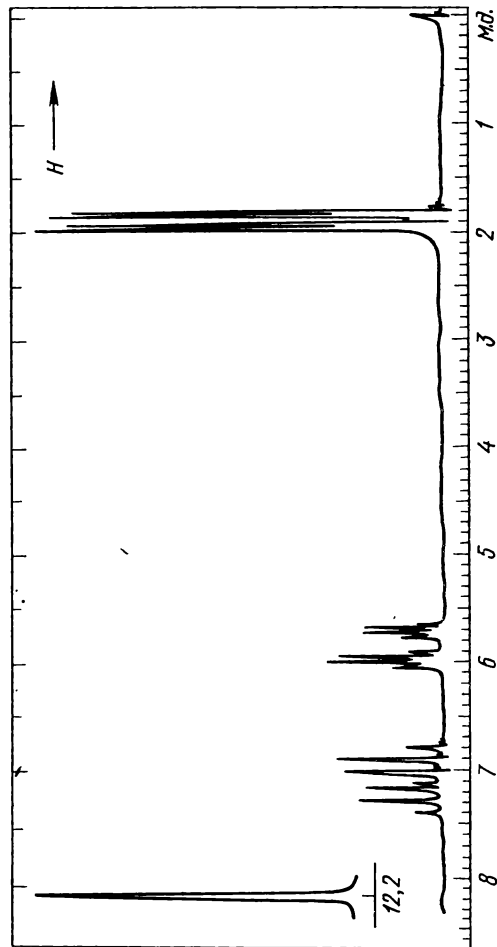
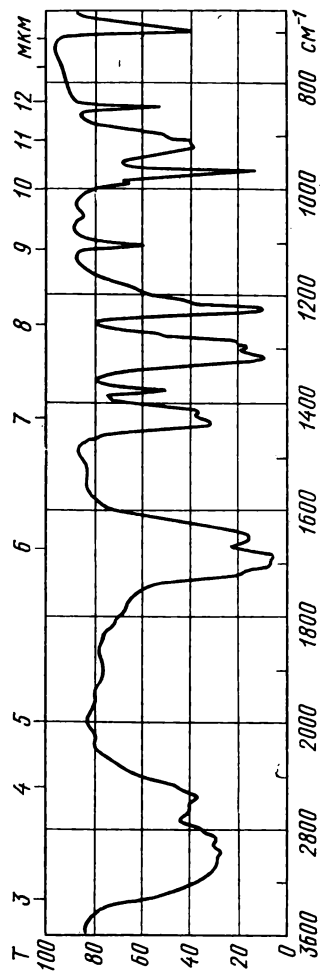
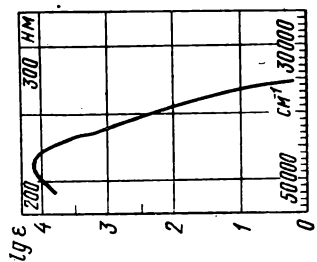


Рис. 9.116*. Спектры органического соединения:

ИК-спектр — в таблетке
КВг. УФ-спектр — в воде.
Масс-спектр: 87(5), 86(100),
83(3), 71(12), 69(35), 68(28),
60(2), 57(4), 55(2), 53(3),
45(26), 44(4), 43(7), 42(17),
41(99), 40(27), 39(94), 38(21),
37(14), 36(2), 31(3), 30(2),
29(12)

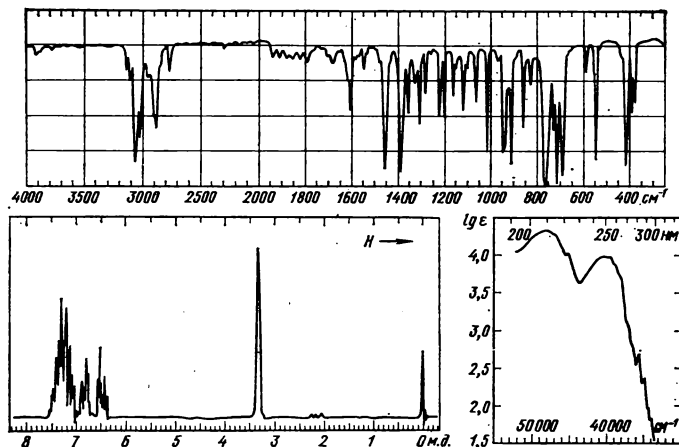


Рис. 9.117*. Спектры соединения:

масс-спектр: 117(10), 116(100), 115(84), 114(41), 113(3), 89(10), 88(2), 87(3), 86(2), 75(2), 74(3), 65(4), 64(2), 63(14), 62(7), 61(2), 58(10), 57,5(11), 51(6), 50(6), 39(11), 38(9), 37(2)

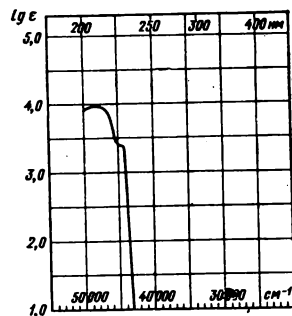
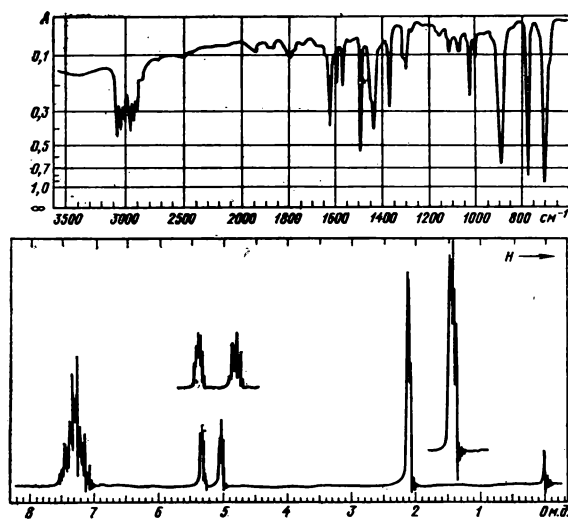


Рис. 9.118*. Спектры неизвестного соединения:

ИК-спектр — в тонком слое. В спектре ПМР отношение интенсивностей сигналов 5 : 1 : 1 : 3.

Масс-спектр: 119(10), 118(100), 117(64), 116(6), 115(19), 104(4), 103(48), 102(5), 91(17), 79(2), 78(34), 77(23), 76(3), 75(3), 74(3), 65(6), 63(8), 62(3), 52(5), 51(21), 50(9), 39(15)

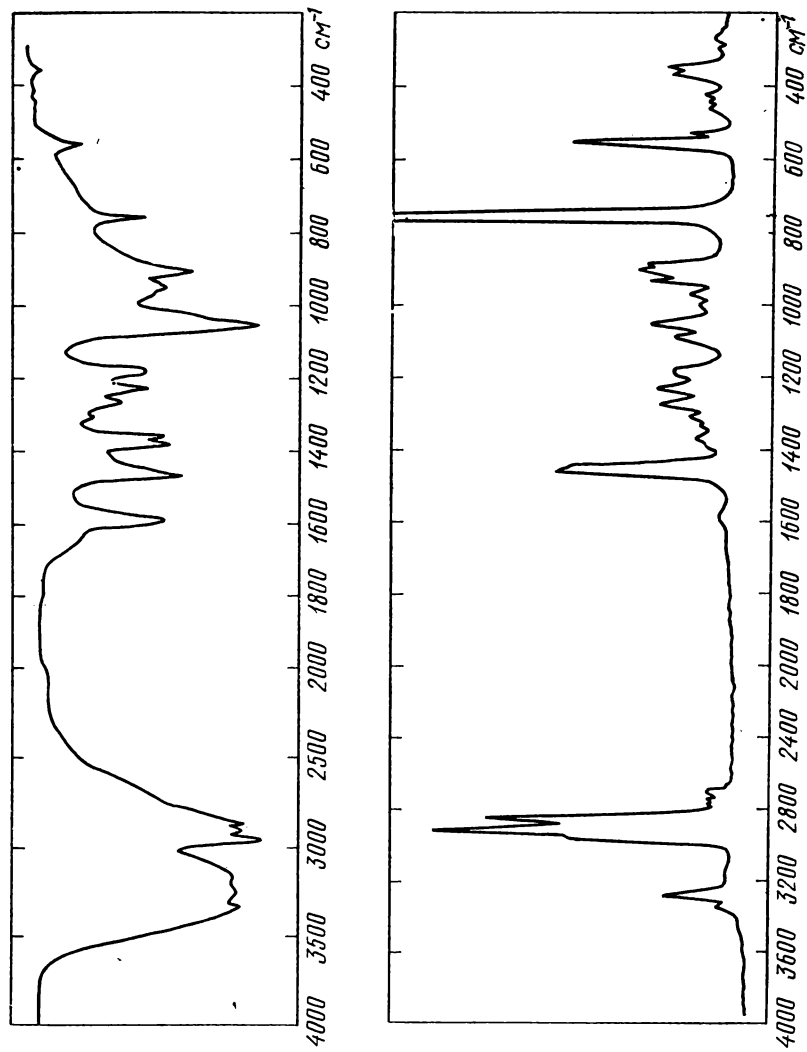


Рис. 9.119. ИК- и КРС-спектры соединения ($M \approx 90$), содержащего азот и кислород:
в спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются сигналы (ϕ_{C} , м. д.): 26,7(100), 50,6(29), 71,1(51)

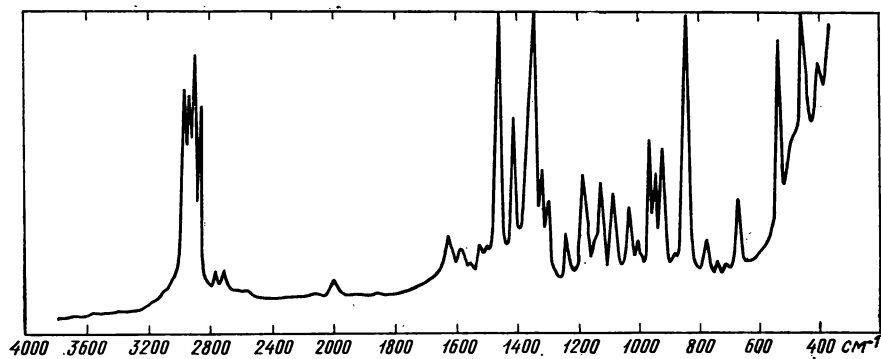
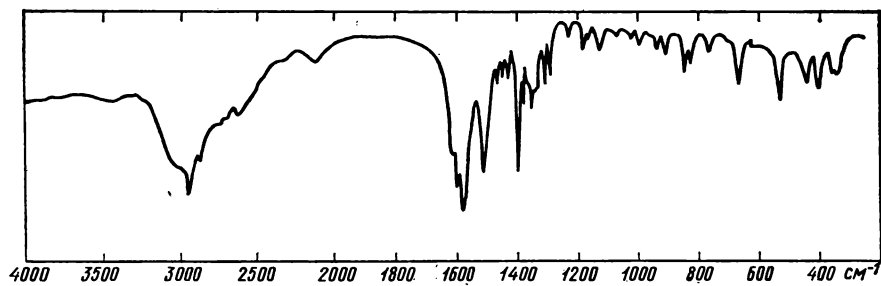
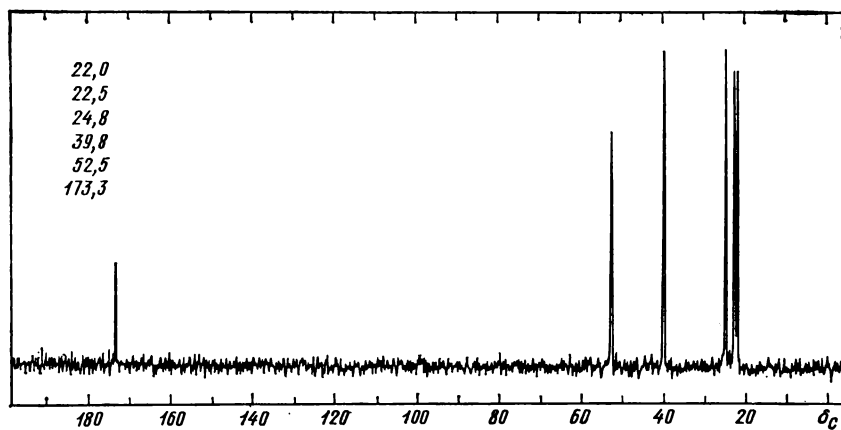


Рис. 9.120. ИК-, КРС- и ЯМР¹³C- (в диоксане + вода) спектры аминокислоты

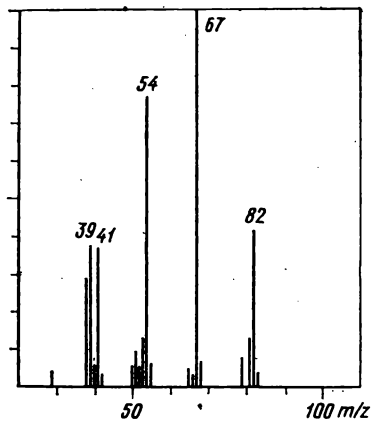
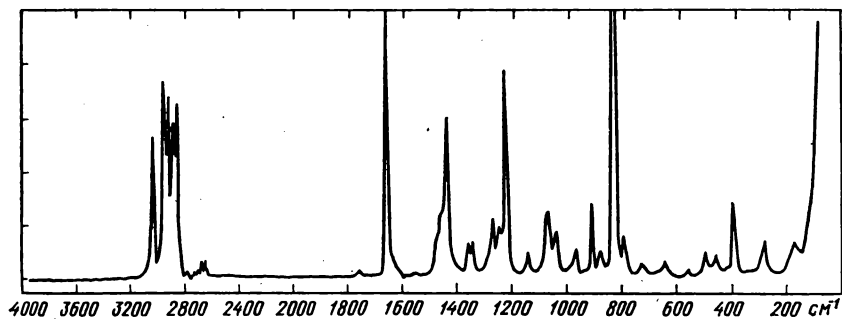


Рис. 9.121*. Масс-спектр и спектр КРС соединения: спектр ЯМР¹³C содержит три сигнала (δ_C , м. д.): 22,9(98), 25,3(100), 127,2(70)

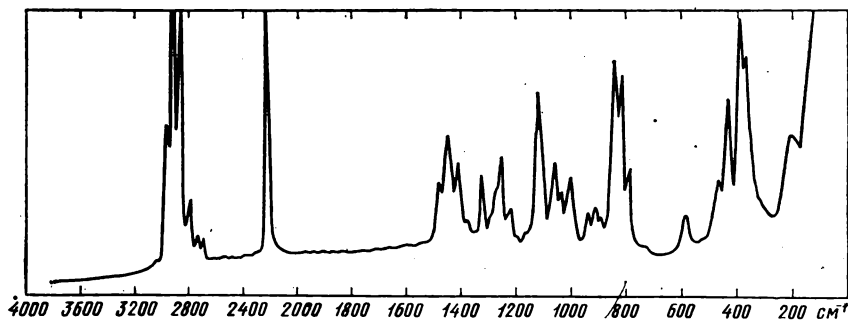


Рис. 9.122. КРС-спектр неизвестного соединения: спектр ЯМР¹³C содержит сигналы (δ_C , м. д.): 14,9(87)к, 18,9(90)т, 65,1(100)т, 66,5(88)т, 118,2(10)

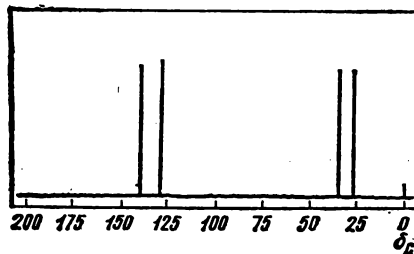


Рис. 9.123. Спектр ЯМР¹³C углеводорода с $M = 180$: в УФ-спектре наблюдается только слабое концевое поглощение

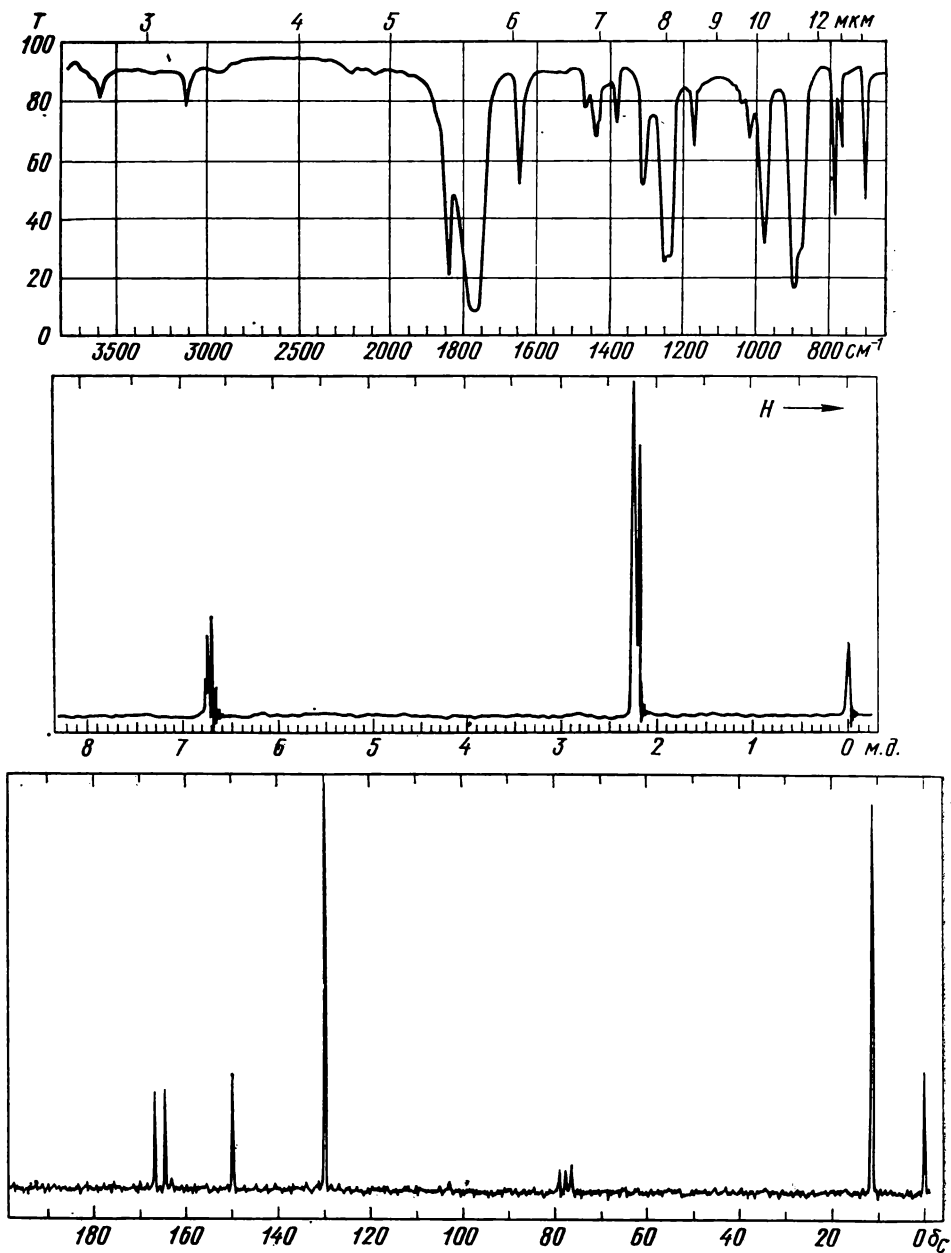


Рис. 9.124. ИК-, ПМР- и ЯМР ^{13}C -спектры соединения с $\mu = 4,27$ D

ПРИЛОЖЕНИЕ

СПРАВОЧНЫЕ ТАБЛИЦЫ

I. Характеристические частоты в инфракрасных спектрах

(с — сильное поглощение, сл — слабое, п — переменная интенсивность, ш — широкая полоса)

| Группировка атомов | Тип колебаний | Интервал частот, см ⁻¹ |
|--------------------|---------------|-----------------------------------|
|--------------------|---------------|-----------------------------------|

Валентные колебания С—Н

| | | |
|--|--|------------------------------|
| $C_{sp^3}-H^1$ | | 2985—2850 с |
| С—Н в циклопропанах | | 3100—3000 |
| $=C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ H \end{smallmatrix}$ | | 3095—3075 |
| $=C-H$ | | 3040—3010 |
| $C_{ar}-H$ | | ~3030 п |
| $\equiv C-H$ | | 3300 с |
| $-C \begin{smallmatrix} H \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix}$ | | 2900—2820 сл 2775—2700 сл |
| $O-CH_3$ | | 2820—2810 |
| $N-CH_3$ | | 2820—2780 |

Деформационные колебания С—Н

| | | |
|--|------------------|-------------|
| $-CH_3$ | Антисимметричные | 1470—1430 с |
| | Симметричные | 1380—1370 с |
| $C(CH_3)_2$ | Симметричные | 1385—1380 с |
| | | 1370—1365 с |
| $-C(CH_3)_3$ | Симметричные | 1395—1385 с |
| | | 1365 с |
| $\begin{smallmatrix} \diagup \\ CH_2 \end{smallmatrix}$ | Ножничные | 1485—1445 |
| | Веерные | 1305 |
| | Крутильные | 1250 |
| | Маятниковые | 720 |
| CH_2 в циклопропанах | | 1020 |
| $\begin{smallmatrix} \diagup \\ CH \end{smallmatrix}$ | | 1340 сл |
| $-CH=CH_2$ | Плоскостные | 1420—1410 с |
| | | 1390—1300 п |
| $-CH=CH_2$ | Внеплоскостные | 995—985 с |
| | | 915—905 с |
| $\begin{smallmatrix} \diagup \\ C=C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ H \end{smallmatrix}$ | Плоскостные | 1420—1410 с |
| | Внеплоскостные | 895—885 с |

Продолжение табл.

| Группировка атомов | Тип колебаний | Интервал частот, см ⁻¹ |
|---|-------------------------|-----------------------------------|
| $\begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ C=C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ H \end{smallmatrix}$ (транс) | Плоскостные | 1310—1295 |
| | Внеплоскостные | 970—960 с |
| $\begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ C=C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \\ H \end{smallmatrix}$ (цис) | Внеплоскостные | 690 с |
| $\begin{smallmatrix} \diagup \\ C=CH \\ \end{smallmatrix}$ | Внеплоскостные атомов Н | 840—790 с |
| $C_{ar}-H$ | пяти соседних | 770—730 с |
| | четырёх соседних | 710—690 |
| | трех соседних | 770—735 с |
| | двух соседних | 810—750 с |
| | изолированного | 860—800 с |
| $-C \equiv C-H$ | | 900—860 |
| | | 680—610 с |

Валентные колебания Х—Н

| | | |
|---|------------------|---------------|
| $O-H$ свободная | | 3650—3590 |
| $O-H \dots O$ связанная | | |
| В спиртах и фенолах | | 3550—3200 ш,с |
| В хелатах | | 3200—2500 ш |
| В карбоновых кислотах | | 2700—2500 ш |
| $-NH_2$ | Антисимметричные | 3500 |
| | Симметричные | 3400 |
| $-NH_2 \dots N$ связанная | Антисимметричные | 3350 |
| | Симметричные | 3180 |
| $\begin{smallmatrix} \diagup \\ NH \end{smallmatrix}$ свободная | | 3500—3300 |
| $\begin{smallmatrix} \diagup \\ NH \end{smallmatrix} \dots N$ связанная | | 3320—3140 |
| $-S-H$ | | 2600—2550 сл |
| $P-H$ | | 2440—2350 |
| $Si-H$ | | 2280—2080 |


| Группировка атомов | Тип колебаний | Интервал частот, см ⁻¹ |
|-------------------------------------|---------------|-----------------------------------|
| Деформационные колебания N—H | | |
| —NH ₂ | | 1650—1590 с |
| >NH в амидах ² | | 1570—1510 |

Валентные колебания двойных связей

| | | |
|---|------------------|--------------------------|
| C=C изолированная | | 1670—1640 |
| сопряженная | | 1640—1600 с |
| в циклопропенах | | 1900—1780 |
| в метиленициклопропанах | | 1790—1730 |
| C=C=C | Антисимметричные | 1950 |
| | Симметричные | 1060 сл |
| N=C=N | Антисимметричное | 2145—2115 с |
| C=O в насыщенных альдегидах, кетонах, кислотах и эфирах | | 1750—1700 с |
| в ненасыщенных и ароматических карбонильных соединениях | | 1705—1660 с |
| в амидах | | 1700—1630 с |
| в α-галогензамещенных эфирах | | 1800—1770 с |
| в γ-лактонах и циклобутанах | | 1780—1760 с |
| в β-лактонах | | 1820 с |
| в галогенангидридах | | 1810—1750 |
| —C=O | | |
| >O (ангидриды) | | 1870—1740 с ³ |
| —C=O | | |
| C=N | | 1690—1630 п |
| N=N в азосоединениях | | |
| алифатических | | 1630—1575 п |
| ароматических | | 1440—1410 |

| Группировка атомов | Тип колебаний | Интервал частот, см ⁻¹ |
|--------------------|---------------|-----------------------------------|
| O=N=O | | 1680—1610 |
| C=N=O | | 1600—1500 с |
| N=N=O | | 1500—1430 с |
| S=O (сульфоксиды) | | 1070—1036 с |

Валентные колебания бензольного кольца

| | | |
|---|--|--------|
|  | | 1600 п |
| | | 1580 |
| | | 1500 п |
| | | 1450 |

Валентные колебания тройных связей

| | | |
|----------------------------------|--|-----------|
| C≡C концевая | | 2140—2100 |
| неконцевая | | 2260—2190 |
| C≡N | | 2260—2220 |
| + — | | |
| =N=N в азидах | | 2160—2090 |
| в ароматических диазосоединениях | | 2300—2230 |

Валентные колебания групп XY₂

| | | |
|--|------------------|-------------|
| —NO ₂ в C-нитросоединениях | Антисимметричные | 1570—1500 с |
| | Симметричные | 1370—1300 с |
| >SO ₂ в сульфонах | Антисимметричные | 1400—1350 с |
| | Симметричные | 1160—1140 с |
| —CO ₂ в анионах карбоновых кислот | Антисимметричные | 1610—1550 с |
| | Симметричные | 1400—1300 с |

¹ В спектрах алканов можно различить полосы антисимметричных и симметричных валентных колебаний групп CH₃ (2975—2950 и 2885—2860 см⁻¹ соответственно) и CH₂ (2940—2915 и 2870—2850 см⁻¹). Валентным колебаниям CH соответствуют слабые и не всегда заметные полосы при 2900—2880 см⁻¹.

² Во вторичных аминах полоса этих колебаний очень слаба.

³ Две полосы с разностью частот 65 см⁻¹.

II. Характеристические частоты в спектрах комбинационного рассеяния¹
(ос — очень сильные линии, с — сильные, ср — средние, сл — слабые)

Продолжение табл.

| Группировка атомов | Тип колебаний | Интервал частот, см ⁻¹ | атомов | колебания | |
|--------------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------------|------------------|----------------|
| Валентные колебания | | | | | |
| O—H | Антисимметричные Симметричные Антисимметричные Симметричные Антисимметричные Симметричные Антисимметричные Симметричные Антисимметричные Симметричные | 3650—3000 сл | SO ₂ в сульфонах | Антисимметричные | 1350—1310 сл |
| N—H | | 3500—3380 ср | | Симметричные | 1160—1120 с |
| C _{sp} —H | | 3300 сл | C=S | | 1250—1000 с |
| C _{sp²} —H | | 3100—3000 ² с | C=C=C | | 1140—1060 с |
| C _{sp³} —H | | 3000—2800 с | N=C=N— | | 1040 с |
| S—H | | 2600—2550 с | C—C в алканах | | 1130—1030 с-ср |
| C≡N | | 2255—2220 ср;с | C—C в замещенных алициклах: | | 900—650 с-ср |
| C≡C | | 2250—2100 ос | циклопропаны | | 1200—1185 |
| C=C=O | | 2150 сл | моноциклобутаны | | 967—930 |
| —N=C=O | | 1120 с | монодициклопентаны | | 900—850 |
| —N=C=S | 2290—2250 сл | моноциклопентаны | | 895—885 | |
| —N=C=S | 1400—1350 с | моно-1,2-, 1,1- и 1,1,2- | | 1035—1025 | |
| —N=C=S | 2170—2040 ср | 1,3- и 1,1,3-циклогексаны | | 840—800 | |
| —N=C=S | 1090—1045 с | моно- и дициклопептаны | | 780—770 | |
| —N=C=S | 2150—2090 ср | | | 1070—1000 | |
| —N=C=S | 1290—1250 с | | | 1275—1250 | |
| —N=C=S | 1820—1680 с-сл | | | 733—710 | |
| —N=C=S | 1690—1570 ³ ос-ср | | | 1007 | |
| —N=C=S | 1890—1770 | | | 1285 | |
| —N=C=S | 1600—1620 с-ср | C—O—C | | 1150—1060 сл | |
| —N=C=S | 1580—1585 с-ср | C _{ар} —S | | 970—800 с-ср | |
| —N=C=S | 1500 ср-сл | C—S | | 1100—1080 с | |
| —N=C=S | 1450 ср-сл | C—Cl | | 790—630 | |
| —N=C=S | 1680—1610 с | C—Br | | 800—550 с | |
| —N=C=S | | C—I | | 700—500 с | |
| —N=C=S | | O—O | | 660—480 с | |
| —N=C=S | | N—N | | 900—770 с | |
| —N=C=S | | S—S | | 875—800 с | |
| —N=C=S | | Se—Se | | 590—430 с | |
| —N=C=S | | | | 330—290 с | |
| Деформационные колебания | | | | | |
| —N=C=S | 1580—1550 ср | CH ₂ , CH ₃ | | | 1470—1400 ср |
| —N=C=S | 1440—1410 ср | CH ₃ | | | 1390—1370 ср |
| —N=C=S | 1590—1530 ср | Замещенных бензола: | | | |
| —N=C=S | 1380—1340 с | моно- | | | 1210—1180 |
| —N=C=S | | 1,2- | | | 1035—1015 |
| —N=C=S | | 1,3- | | | 1010—990 |
| —N=C=S | | | | | 1035—1015 |
| —N=C=S | | | | | 1330—1310 |

Продолжение табл.

| Группировка атомов | Тип колебаний | Интервал частот, см ⁻¹ |
|---|---------------|---|
| 1,4- C—NO ₂ C—(C) _n —C в алканах | | 1200—1190 1110—990 1210—1180 620—600 с 400—250 с-ср |

¹ Курсивом выделены линии, интенсивность которых значительно меньше интенсивности соответствующих

полос поглощения в ИКС. Жирным шрифтом отмечены интенсивные линии, отсутствующие или более слабые в ИК-спектрах.

² Здесь часто можно опознать группы =CH и =CH₂ (3010 и 3080 см⁻¹) в олефинах и атомы водорода ароматических колец (3047, 3063 и 3099 см⁻¹).

³ В зависимости от индуктивных эффектов, эффектов сопряжения и конфигурации заместителей наблюдаются закономерные изменения частот и могут быть выделены более узкие диапазоны, характерные для отдельных групп непредельных соединений. Минимальные значения частот валентных колебаний — до 1635 см⁻¹ — имеют сопряженные двойные связи. Олефины с концевой двойной связью и *цис*-дизамещенные имеют более низкие значения частот (1640—1660 см⁻¹), а тетра-, три- и *транс*-дизамещенные — более высокие (1670—1685 см⁻¹). У циклоолефинов встречаются исключения из этих правил.

⁴ Соответствующие антисимметричные колебания неактивны в СКР, но активны в ИКС (см. П. I)

III. Избирательное поглощение важнейших хромофоров¹

(пл. — плечо, перегиб на кривой поглощения; кп — концевое поглощение; тс — тонкая структура полосы поглощения)

| Группа | $\lambda_{\text{макс}}$, нм | $\epsilon_{\text{макс}}$ | Группа | $\lambda_{\text{макс}}$, нм | $\epsilon_{\text{макс}}$ |
|--------|------------------------------|--------------------------|--------|------------------------------|--------------------------|
|--------|------------------------------|--------------------------|--------|------------------------------|--------------------------|

А. Полосы $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов в ауксохромных группах

| | | | | | |
|-------|------------------|-----------|------|---------|------|
| C—OH | 180—185 | 500 | C—N | 190—210 | 2000 |
| C—O—C | 180—190 | 2000 | C—Cl | 175 | 200 |
| C—SH | 190—200, 225—230 | 1500, 150 | C—Br | 200—210 | 400 |
| C—S—C | 205—215, 235—240 | 1200, 100 | C—I | 250—260 | 500 |

Б. Полосы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в изолированных хромофорах

| | | | | | |
|------------|----------------------------------|--------------|--|-------------|---------|
| C=C | 180—200 | 7 000—12 000 | C=N | 230—250* | 100—250 |
| C=C—O (Br) | 190—210 | 10 000 | C=S | 230—240 | 8000 |
| C=C—N (S) | 220—240 | 10 000 | N=N | 490—505* | 10 |
| C=C=C | 185, 230 | 7 000, 600 | N=O | 340—380* | 15—400 |
| C≡C | 190, 225 | 2 000, 150 | O—N=O | 660—690* | 20 |
| C≡N | < 175 | | | 220 | 1500 |
| C=O | 185 ($n \rightarrow \sigma^*$) | 2 000 | | 350—380* тс | 50—100 |
| | 275—295* | 20 | N—N=O | 230 | 6000 |
| C=C=O | 225 | 400 | | 330—360* | 100 |
| | 380* | 20 | NO ₂ | 200 | 4000 |
| C=O | 205—220* | 30—150 | | 270—285* | 20 |
| O (N) | | | $\begin{smallmatrix} - & + \\ \text{C} & - \text{N} \equiv \text{N} \end{smallmatrix}$ | 450—490* | 10 |

| Группа | $\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм}$ | $\epsilon_{\text{макс}}$ | Группа | $\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм}$ | $\epsilon_{\text{макс}}$ |
|--------|-------------------------------------|--------------------------|--------|-------------------------------------|--------------------------|
|--------|-------------------------------------|--------------------------|--------|-------------------------------------|--------------------------|


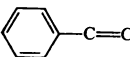
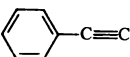
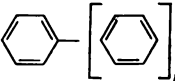
В. Полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ -переходов в сопряженных хромофорах

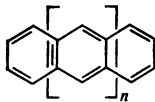
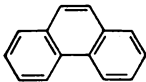
а. Алифатические соединения

| | | | | | |
|--|-------------------|-----------------|--|----------|---------------|
| $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ | 220—245 | 10 000—25 000 | $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$ | 220 | 5 000 |
| $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ | 240—275 | 4 000—10 000 | $\begin{array}{c} \text{H(Alk)} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ | 220—225 | 10 000—15 000 |
| $\begin{array}{c} \\ \text{--- (C)}_n \text{---} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C} \end{array}$ | 215—230 | 10 000 | $\begin{array}{c} \text{O(N)} \\ \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N} \\ \text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C} \\ \text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N} \end{array}$ | 210—230 | 5 000—20 000 |
| $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$ | 235 тс | 300 | $\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}$ | 230—270 | 3 000—8 000 |
| $\text{C}=\text{C}-(\text{C}=\text{C})_2$ | 250—280 тс | 30 000—50 000 | $\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{O}$ | 350—380* | 50—300 |
| $\text{C}\equiv\text{C}-(\text{C}\equiv\text{C})_2$ | 205 тс, 285 тс | 120 000, 300 | \downarrow O | 225—260 | 4 000—10 000 |
| $\text{C}=\text{C}-(\text{C}=\text{C})_3$ | 270—320 тс | 45 000—80 000 | $\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ | 310—330* | 50—200 |
| $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ | 205—250 | 8 000—12 000 | | 200—220 | 8 000—12 000 |
| $\begin{array}{c} \text{H(Alk)} \\ \\ (\text{C}=\text{C})_2-\text{C}=\text{O} \end{array}$ | 310—340* | 25—50 | | | |
| $\begin{array}{c} \\ \text{H(Alk)} \end{array}$ | 250—290 | 12 000—25 000 | | | |
| | 330—350* | 50 | | | |

| Структурный элемент | Соединение | $\lambda_{\text{макс}}, \text{ нм (lg } \epsilon), \text{ в гексане}$ | | | |
|---------------------|------------|---|---------------|----------|----------|
| | | E_1 -полоса | E_2 -полоса | K-полоса | B-полоса |

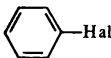


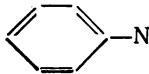
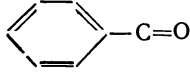
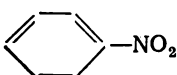
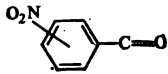
б. Ароматические углеводороды

| | | | | | |
|---|-----------------------|------------|---------------|------------|---------------|
|  | Бензол | 184 (4,83) | 204 (3,94) | — | 254 тс (2,40) |
| | n-Ксилол | 194 (4,77) | 213 (3,93) | — | 269 тс (2,75) |
| | Дифенилметан | | 211 пл (4,25) | — | 262 тс (2,69) |
|  | Стирол | | 215 кп (3,70) | 248 (4,18) | 282 тс (2,87) |
| | Инден | | 209 (4,34) | 250 (4,00) | 280 тс (2,69) |
|  | Фенилацетилен | | | 236 (4,10) | 278 тс (2,81) |
|  | n = 1 Бифенил | | 201 (4,67) | 247 (4,23) | Закрыта |
| | 9,10-Дигидрофенантрен | | 209 (4,66) | 265 (4,24) | 299 (3,64) |
| | n = 2 | | | | |





| Структурный элемент | Соединение | $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ), в гексане | | | |
|---|---------------------|--|---------------|------------|---------------|
| | | E_1 -полоса | E_2 -полоса | K-полоса | B-полоса |
|  | Терфенил | | 206 (4,76) | 279 (4,51) | Закрыта |
| | $n = 0$ Нафталин | 221 (5,07) | 275 тс (3,75) | | 297 тс (2,47) |
| | $n = 1$ Антрацен | 252 (5,34) | 356 тс (3,93) | | Закрыта |
|  | Фенантрэн | 251 (4,83) | 292 тс (4,17) | | 330 тс (2,40) |

| Структурный элемент | Соединение | $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ), в гексане | | | |
|---------------------|------------|--|---------------|----------|----------|
| | | E_1 -полоса | E_2 -полоса | K-полоса | B-полоса |

в. Производные ароматических углеводородов

| | | | | | |
|---|--------------------------------|---------------|------------|---------------|---------------|
|  | Хлорбензол | 190 (3,74) | 216 (3,92) | 265 тс (2,43) | — |
| | Бромбензол | 192 (3,92) | 213 (3,94) | 265 тс (2,33) | — |
|  | Фенол | | 211 (3,78) | 271 тс (3,34) | — |
| | Анизол | | 220 (3,91) | 278 тс (3,35) | — |
|  | Тиофенол | | 236 (4,00) | 269 (2,85) | — |
|  | Анилин | 204 кп (4,26) | 234 (3,98) | 281 (3,24) | — |
| | N, N-Диэтил-анилин | 202 (4,32) | 260 (4,21) | 303 (3,35) | — |
|  | Бензальдегид | 200 (4,45) | 240 (4,13) | 278 (3,04) | 336 тс (1,40) |
| | Ацетофенон | 210 кп (3,56) | 238 (4,12) | 278 (2,95) | 321 (1,61) |
| | Бензойная кислота ² | | 226 (3,99) | 272 (2,93) | — |
|  | Нитробензол | 197 (4,21) | 251 (3,95) | Закрыта | 322 пл (2,18) |
|  | Нитробензаль-дегиды: | | | | |
| | орто- | 221 (4,09) | 248 (3,72) | 290 (3,11) | 330 пл (2,48) |
| | мета- | 226 (4,41) | 244 (4,00) | 289 (3,00) | Закрыта |
| | пара- | 200 кп (4,18) | 258 (4,20) | 296 (3,29) | 340 пл (2,36) |

г. Ароматические гетероциклические соединения

| Гетероцикл | Соединение | $\lambda_{\text{макс}}$, нм (lg ϵ) | Растворитель |
|---|--|--|--|
|  | Фуран 2-Ацетилфуран 2-Этоксикарбонилфуран 3-Этоксикарбонилфуран | 207 (3,81), 220 (3,16) 226 (3,36), 270 (4,11) 220 (3,46), 251 (4,13) 238 (3,88) | Циклогексан Этанол Этанол Этанол |
|  | Тиофен 2-Ацетилтиофен 2-Фенилтиофен 3-Фенилтиофен | 231 (3,85) 259 (4,01), 294 (3,87) 282 (4,15) 227 (4,26), 259 (4,11) | Циклогексан Этанол Этанол Этанол |
|  | Пиррол 2-Ацетилпиррол 2,4-Диметил-3-ацетилпиррол N-Ацетилпиррол | 208 (3,89) 251 (3,61), 290 (4,21) 209 (4,01), 250 (4,02), 282 (3,69) 239 (4,03) | Гексан Этанол Этанол Этанол |
|  | Пиридин 2-Формилпиридин 3-Формилпиридин 4-Формилпиридин 2-Метоксипиридин 3-Метоксипиридин 4-Метоксипиридин | 198 (3,78), 251 (3,30) 231 (4,00), 268 (3,57) 230 (4,02), 269 (3,56) 224 (3,97), 284 (3,38) 215 (3,86), 273 (3,56) 216 (3,94), 276 (3,55) 222 (3,97), 235 (3,30) | Циклогексан Гептан Диоксан Диоксан Гептан Метанол Вода |

* Звездочкой отмечены полосы π — π^* -переходов.

* Растворитель — этиловый спирт.

IV. Данные для расчета длины волны K -полосы в УФ-спектрах (в спирте) сопряженных систем π

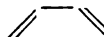
А. Сопряженные диены и полиены

Величина λ_0 , придаваемая родоначальному диеновому хромофору, зависит от конформации диенового фрагмента:



s-транс

214 нм

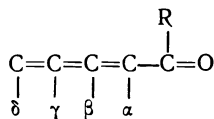


s-цис

253 нм

| Заместитель при родоначальном хромофоре; особенность структуры | Инкремент $\Delta\lambda$, нм | |
|---|--------------------------------|-----------------------|
| | неконцевое замещение | концевое замещение |
| Br или Cl | 5 | 10 |
| OCOCH ₃ | 0 | 0 |
| OAlk | 5 | 25 |
| SAlk | | 30 |
| N (Alk) ₂ | | 60 |
| Alk или циклический остаток | 5 | 5 |
| Связь C=C, удлиняющая цепь сопряжения | — | 30 |
| Концевое <i>цис</i> -алкильное замещение | — | 5 |
| Экзоциклическое положение связи C=C | 5 | |

Б. Сопряженные ненасыщенные алифатические карбонилсодержащие соединения



Величина λ_0 , придаваемая родоначальному еноновому хромофору, составляет:

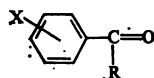
- а) в ациклическом α , β -непределном кетоне и в циклогексеноне 215 нм
 б) в цикlopентеноне 205 нм
 в) в α , β -непределном альдегиде . . . 210 нм
 г) в α , β -непределной карбоновой кислоте или эфире 195 нм

| Заместитель при родоначальном хромофоре; особенность структуры | Инкремент $\Delta\lambda$, нм | | | |
|---|--------------------------------|---------|----------|----------|
| | α | β | γ | δ |
| Alk или циклический остаток | 10 | 12 | 18 | 18 |
| OCOC ₂ H ₅ или OCOC ₆ H ₅ | 6 | 6 | 6 | 6 |
| OH или OAlk | 35 | 30 | | 50 |
| Cl | 15 | 12 | | |
| Br | 25 | 30 | | |
| SAIk | | 85 | | |
| <i>цис</i> - β -NH ₂ | | 75 | | |
| <i>транс</i> - β -NH ₂ | | 65 | | |
| Связь C=C, удлиняющая цепь сопряжения | | | 30 | |
| Фрагмент <i>s-цис</i> -диена | | | 38 | |
| Экзоциклическое положение связи C=C | | | 5 | |
| Эндоциклическое положение связи C=C в малых циклах ($n \leq 5$) | | | 5 | |
| Алкильное замещение в β -NH ₂ -группе | | | 10 | |
| Ацильное замещение в β -NH ₂ -группе | | | -10 | |

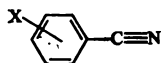
Поправка на замену растворителя (спирта на гексан) + 7 нм.

В. Ароматические карбонилсодержащие соединения и нитрилы

Значение λ_0 , придаваемое родоначальному хромофору, составляет:



R-H 250 нм
 R-Alk 246 нм
 R-OH или OAlk 230 нм



224 нм

| Заместитель X | Инкремент $\Delta\lambda$, нм | | |
|----------------------|--------------------------------|-------------|-------------|
| | <i>орто</i> | <i>мета</i> | <i>пара</i> |
| Alk | 3 | 3 | 10 |
| OH или OAlk | 7 | 7 | 25 |
| O ⁻ | 11 | 20 | 78 |
| Br | 2 | 2 | 15 |
| Cl | 0 | 0 | 10 |
| NH | 15 | 15 | 58 |
| NHCH ₃ | 17 | 17 | 73 |
| NHCOCH ₃ | 20 | 20 | 45 |
| N (Alk) ₂ | 20 | 20 | 85 |

V. Интервалы химических сдвигов протонов

| Соединение | Тип связи | δ , м. д. |
|--------------------------------------|--|------------------|
| Алканы ¹ | $-\text{CH}_2-\text{H}$ | 0,8—1,0 |
| | $\text{>CH}-\text{H}$ | 1,0—1,4 |
| | $\text{>C}-\text{H}$ | 1,3—1,6 |
| Алкилциклопропаны ¹ | $\text{>CH}-\text{H}$ | 0,2—0,4 |
| Циклоалканы ¹ ($n > 4$) | $\text{>CH}-\text{H}$ | 1,4—1,8 |
| | $\text{>C}-\text{H}$ | 1,5—2,2 |
| Этилены, аллены | $=\text{CH}-\text{H}$ | 4,3—5,4 |
| | $=\text{CR}-\text{H}^1$ | 5,1—6,0 |
| Циклопропены | $\text{>C}-\text{H}$ | 7,2—7,4 |
| Производные бензола | $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$ | 6,5—8,2 |
| Гетероароматические соединения | $\text{>C}-\text{H}$ | 6,0—9,2 |
| Ацетилены | $\equiv\text{C}-\text{H}$ | 2,3—3,1 |
| Имины | $\text{N}=\text{C}-\text{H}$ | 7,5—8,5 |
| Диазосоединения | $\text{N}_2=\text{C}-\text{H}$ | 3,2—4,6 |
| Альдегиды | $\text{O}=\text{C}-\text{H}$ | 9,0—10,0 |
| Амины алифатические | $-\text{N}-\text{H}$ | 0,5—2,0 |
| ароматические | $\text{Ar}-\text{N}-\text{H}$ | 3,0—4,0 |
| Амиды | $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{H}$ | 5—8 |
| Имиды | $(\text{O}=\text{C})_2\text{N}-\text{H}$ | 9—12 |
| Спирты ² | $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ | 1,0—4,5 |
| Фенолы ² | $\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}-\text{H}$ | 4,5—9,0 |
| Енолы | $\text{>C}-\text{O}-\text{H}$ | 15—16 |
| Кислоты ² | $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}$ | 10—13 |
| Оксимы | $-\text{N}-\text{O}-\text{H}$ | 10—12 |
| Сульфиды алифатические | $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ | 1,2—1,6 |
| ароматические | $\text{C}_{\text{ар}}-\text{S}-\text{H}$ | 3,0—4,0 |
| Силаны | $\text{>Si}-\text{H}$ | 3,5—5,4 |

¹ А также их производные, содержащие функциональные группы дальше, чем через три С—С-связи от данных протонов.

² Химический сдвиг сильно зависит от растворителя и концентрации вещества.

**VI. Эффективные вклады экранирования алифатических протонов заместителями
в σ - и β -положениях (м. д.)**

| Заместитель ¹ | CH ₃ -группа (δ° 0,87) | | CH ₂ -группа (δ° 1,20) | | CH-группа (δ° 1,55) | |
|--------------------------|--|-----------|--|-----------|----------------------------------|---------|
| | α | β | α | β | α | β |
| —Alk | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| —Ar | 1,40±0,03 | 0,35±0,03 | 1,45±0,03 | 0,53±0,03 | 1,33 | 0,02 |
| —CR=CR'R'' | 0,78±0,05 | 0,13±0,07 | 0,75 | 0,10 | 0,93±0,14 | 0,10 |
| —C=C—CR=X | 1,08±0,08 | | | | | |
| —CR'''=O | 1,23±0,08 | 0,18 | 1,05±0,10 | 0,31±0,05 | 1,05 | 0,09 |
| —C≡C—R | 0,93 | 0,24 | 0,93±0,05 | 0,20±0,07 | 0,43 | 0,18 |
| —C≡N | 1,11 | 0,40 | 1,20±0,10 | 0,44±0,09 | 1,17 | |
| —NRR' | 1,30±0,05 | 0,13±0,05 | 1,33±0,13 | 0,13±0,09 | 1,33 | |
| —NO ₂ | 3,41 | 0,68±0,04 | 3,10±0,10 | 0,56±0,11 | 2,95 | |
| —OH | 2,50 | 0,33±0,05 | 2,30±0,03 | 0,13±0,03 | 2,20±0,10 | 0,12 |
| —OAlk | 2,43±0,03 | 0,33±0,05 | 2,35±0,10 | 0,15±0,03 | 2,00 | |
| —OAr | 2,88±0,10 | 0,45±0,06 | 3,67±0,06 | 0,28 | 2,45 | |
| —OCR'''=O | 2,88±0,08 | 0,38±0,08 | 2,98±0,10 | 0,43±0,03 | 3,43 | |
| —F | 3,43 | 0,49±0,04 | 3,14 | 0,22 | 3,05 | |
| —Cl | 2,13 | 0,63±0,05 | 2,30±0,08 | 0,53±0,08 | 2,55±0,10 | 0,03 |
| —Br | 1,80 | 0,83±0,03 | 2,18±0,08 | 0,60±0,08 | 2,68±0,10 | 0,25 |
| —I | 1,28 | 1,03±0,03 | 1,95±0,05 | 0,58±0,05 | 2,75±0,01 | 0,38 |
| —SR | 1,21 | 0,48±0,04 | 1,05±0,13 | 0,36 | 0,88 | |

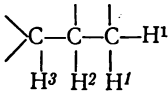
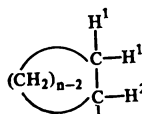
¹ R, R', R'' — H, алкил; R''' — H, алкил, арил, OR, Cl; X = C, O.

**VII. Эффективные вклады экранирования протонов в производных
этилена и бензола, м. д.**

| Группа ¹ | Этилен (δ° 5,28) | | | Бензол (δ° 7,27) | | | |
|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|----------|
| | $\sigma_{\text{гем}}$ | $\sigma_{\text{цис}}$ | $\sigma_{\text{транс}}$ | $\sigma_{\text{орто}}$ | $\sigma_{\text{мета}}$ | $\sigma_{\text{пара}}$ | γ |
| —H | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| —алкил | 0,44 | —0,26 | —0,29 | —0,18 | —0,11 | —0,16 | 0,9 |
| —циклоалкил | 0,71 | —0,33 | —0,30 | | | | |
| —арил | 1,35 | 0,37 | —0,10 | 0,37 | 0,20 | 0,10 | |
| —CH ₂ Ar | 1,02 | —0,32 | —0,35 | —0,07 | —0,07 | —0,07 | |
| —CH ₂ OR | 0,67 | —0,02 | —0,07 | —0,05 | —0,01 | —0,07 | |
| —CH ₂ NR ₂ | 0,66 | —0,05 | —0,23 | —0,04 | —0,03 | —0,03 | |
| —CH ₂ X (F, Cl, Br) | 0,72 | 0,12 | 0,07 | 0 | 0 | 0 | |
| —CH ₂ CR=X (O, N) | 0,66 | —0,11 | —0,09 | | | | |
| —C≡C—R | 0,50 | 0,35 | 0,10 | 0,15 | 0 | 0 | |
| —C≡N | 0,23 | 0,78 | 0,58 | 0,27 | 0,10 | 0,10 | 1,0 |
| —C=C< | 0,98 | —0,04 | —0,21 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | |
| —C=C< ² | 1,26 | 0,08 | —0,01 | 0,15 | —0,01 | —0,16 | |
| —HC=O | 1,03 | 0,97 | 1,21 | 0,54 | 0,20 | 0,24 | 1,2 |
| —RC=O (кетоны) | 1,10 | 1,13 | 0,81 | 0,64 | 0,09 | 0,10 | 1,0 |
| —RC=O ² (кетоны) | 1,06 | 1,01 | 0,95 | 0,47 | 0,13 | 0,22 | |

| Группа ¹ | Этилен (δ° 5,28) | | | Бензол (δ° 7,27) | | | |
|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|----------|
| | $\sigma_{\text{гем}}$ | $\sigma_{\text{цис}}$ | $\sigma_{\text{транс}}$ | $\sigma_{\text{орто}}$ | $\sigma_{\text{мета}}$ | $\sigma_{\text{пара}}$ | γ |
| —CO ₂ H | 1,00 | 1,35 | 0,74 | 0,63 | 0,09 | 0,18 | 4,0 |
| —CO ₂ H ² | 0,69 | 0,97 | 0,39 | | | | |
| —CO ₂ R | 0,84 | 1,15 | 0,56 | 0,93 | 0,20 | 0,27 | 3,0 |
| —CO ₂ R ² | 0,68 | 1,02 | 0,38 | | | | |
| —CIC=O | 1,08 | 1,43 | 0,98 | 0,83 | 0,16 | 0,20 | 1,0 |
| —NR ₂ | 0,69 | —1,19 | —1,31 | —0,77 | —0,27 | —0,67 | 0,7 |
| —NArR | 2,30 | —0,73 | —0,81 | | | | |
| —NO ₂ | 2,08 | 1,57 | | 0,96 | 0,16 | 0,29 | 1,2 |
| —OR | 1,18 | —1,06 | —1,28 | —0,48 | —0,11 | —0,41 | 0,7 |
| —OAr | 1,14 | —0,65 | —1,05 | —0,29 | —0,05 | —0,23 | |
| —OCOR | 2,09 | —0,40 | —0,67 | —0,19 | 0,05 | —0,10 | |
| —SR | 1,05 | —0,26 | —0,08 | —0,08 | —0,14 | —0,23 | |
| —F | 1,54 | —0,40 | —1,02 | —0,26 | —0,05 | —0,10 | |
| —Cl | 1,00 | 0,19 | 0,03 | 0,00 | —0,07 | —0,02 | 1,0 |
| —Br | 1,04 | 0,40 | 0,55 | 0,16 | —0,13 | —0,07 | 1,0 |
| —I | 1,11 | 0,78 | 0,85 | 0,36 | —0,27 | —0,07 | 1,1 |

¹ R — алкил или H.² При сопряжении с кратной связью или фенильной группой.VIII. Константы спин-спинового взаимодействия протонов, Гц¹

| Соединения | Система | Геминальные $J_{\text{H}^1\text{H}^1}$ | Вицинальные $J_{\text{H}^1\text{H}^2}$ | Дальние $J_{\text{H}^1\text{H}^3}$ и др. |
|-----------------------|---|---|--|---|
| Алканы |  | —4 ÷ —15 (—13) | 6 ÷ 8 (7) ² | 0 ÷ 1 (0) |
| Циклоалканы: $n=3$ |  | —0,5 ÷ —9,5 (—7) | цис, 7 ÷ 12 (10) транс, 3 ÷ 8 (4) | |
| $n=4$ | | —12 ÷ —15 (—13) | цис, 6 ÷ 11 транс, 6 ÷ 11 | |
| $n=5$ | | —12 ÷ —15 (—13) | цис, 0 ÷ 7 транс, 0 ÷ 7 | |
| $n=6$ | | —11 ÷ —15 (—13) | акс. — акс., 5 ÷ 14 (9) акс. — экв., 0 ÷ 7 (3) экв. — экв., 0 ÷ 5 (3) | |

| Соединения | Система | Геминальные $J_{H^1H^1}$ | Вицинальные $J_{H^1H^2}$ | Дальние $J_{H^1H^3}$ и др. |
|---------------------------------------|-------------------|-----------------------------|--|--|
| Алкены | | $-3 \div 3(-1)$ | <i>цис</i> , $6 \div 12(10)$ <i>транс</i> , $10-19(17)$ H^2H^3 , $4 \div 11(17)$ | <i>цис</i> , $0 \div -2$ <i>транс</i> , $-1 \div -3$ |
| Циклоалкены: $n = 3$ | | | $0 \div 2$ | |
| $n = 4$ | | | $2 \div 4$ | |
| $n = 5$ | | | $5 \div 7$ | |
| $n = 6$ | | | $8 \div 11$ | |
| 1,3-Диены | $=C(H^1)-C(H^2)=$ | | $9 \div 13(11)$ | |
| Производные бензола | | | <i>орто</i> , $6 \div 10(9)$ | <i>мета</i> , $1 \div 3(3)$ <i>пара</i> , $0 \div 1(0,5)$ H^1H^5 , $0 \div 0,5(0)$ |
| Алкены | | -9 | H^3H^4 , $5 \div 7$ | H^1H^3 , $6 \div 7$ H^1 , H^4 , $3 \div 4$ |
| Ацетилены | | | | $-2 \div -3(-1,5)$ |
| | | | | $2 \div 3$ |
| Альдегиды на- сыщенные | $-CH^2-CH^1=O$ | | $1 \div 3$ | |
| α , β -ненасыщен- ные | | | $6 \div 8$ | |

¹ В скобках приведены типичные значения.² Константа J_{HH} зависит от диэдрального угла (φ) по уравнению: $J_{HH} = a \cdot \cos^2 \varphi - 0,28$; $a = 8,5$ при $0^\circ < \varphi < 90^\circ$; $a = 9,5$ при $90^\circ < \varphi < 180^\circ$.

IX. Химические сдвиги¹ протонов и углерода -13 стандартных соединений и растворителей, применяемых в спектроскопии ЯМР

| Соединение | δ , м. д. | δ_C , м. д. |
|------------------------|---------------------------------|--|
| Метан | -0,05 | -2,3 |
| Тетраметилсилан | 0,00 | 0,0 |
| Гексаметилдисилоксан | 0,05 | 2,0 |
| Циклопропан | 0,22 | -3,5 |
| Циклогексан | 1,43 | 27,5 (26,1**) |
| Циклопентан | 1,51 | 25,6 |
| Тетрагидрофуран | 1,85*; 3,75(OCH ₂)* | 25,8; 67,9 (C—O) |
| Циклобутан | 1,96 | 22,6 |
| Ацетонитрил | 1,98 | 0,3(CH ₃); 117,2(CN) |
| Уксусная кислота | 2,07(CH ₃); 11,37 | 21,1(CH ₃); 177,2(CO ₂ H) |
| Ацетон | 2,08 | 30,4(29,2**) (CH ₃); 204,1 (CO) |
| Диметилсульфоксид | 2,50 | 40,5(39,6**) |
| Диметилформамид | 2,78; 2,92; 8,05(CH) | 31,1; 36,2; 162,7(C=O) |
| Метанол | 3,38; 4,75(OH) | 49,3(47,1**) |
| 1,4-Диоксан | 3,57 | 67,4 |
| Нитрометан | 4,28 | 57,3 |
| Вода | 4,75 | |
| Дихлорметан | 5,33 | 54,0(53,6**) |
| Дихлоруксусная кислота | 6,28; 11,97(OH) | 170,6(CO ₂ H) |
| Хлороформ | 7,18 | 77,2(76,9**) |
| Бензол | 7,27 | 128,5(128,0**) |
| Пиридин | 6,8—8,6* | 150,6(C ²); 124,5(C ³); 136,4(C ⁴) |
| Тетрахлорметан | | 96,0 |
| Тетрахлорэтилен | | 121,3 |
| Сероуглерод | | 192,8 |

¹ Звездочкой отмечены случаи, когда в спектре наблюдается группа линий, двумя звездочками — значения для сполна дейтерированных соединений.

X. Интервалы химических сдвигов углерода-13

| Соединение | Группа | Химический сдвиг δ_C , м. д. |
|--|---|--|
| Углеродный атом в углеводородах¹ | | |
| Алканы | —CH ₃ —CH ₂ —, —CH—, —C— | 6—30 15—55 |
| Алкилциклопропаны | —CH ₂ —, —CH—, —C— | 8—18 |
| Циклоалканы ($n > 3$) | —CH ₂ — | 25—30 |
| Олефины | =CH ₂ =CH—, =C— | 100—115 123—153 |
| Циклопропены | =CH—, =C— | 90—132 |
| Алкилбензолы | =CH— =C— | 120—130 135—150 |
| Аллены | =CH ₂ =CH—, =C— | 72—80 84—114 |

| Соединение | Группа | Химический сдвиг δ_C , м. д. |
|--|--|--|
| Ацетилены | $=C=$ | 200—214 |
| | $\equiv CH$ | 66—81 |
| | $\equiv C-$ | 80—90 |
| Углеродный атом в функциональных группах | | |
| Альдегиды, кетоны Оксимы, гидразоны альдегидов кетонов | $-HC=O, -C=O$ $HC=N-X$ $-C=N-X$ | 191—220 |
| | $-XC=O$ | —152 —180 |
| | $-OC=O$ $-O$ $-C\equiv N$ $-N=C$ | 160—185 152—157 114—125 156—158 |
| Карбоновые кислоты, их эфиры, амиды, имиды, галогенангидриды, ангидриды, лактоны | | |
| Эфиры угольной кислоты | | |
| Нитрилы кислот | | |
| Изонитрилы | | |

¹ А также в их производных и фрагментах, удаленных от функциональной группы более чем на три связи от данного углеродного атома. Химические сдвиги атомов углерода в α -, β - или γ -положении к функции можно оценить по табл. ПХIII.

XI. Инкременты заместителей при атоме углерода-13 в ациклических углеводородах [в формуле (5.1), м. д.]

| Заместитель | A_i | Заместитель | A_i |
|-------------|-------|-------------|-------|
| $-H$ | -31,8 | $=CH_2$ | +57,1 |
| $-CH_3$ | -24,7 | $=CH-$ | +49,9 |
| $-CH_2-$ | -16,2 | $=C<$ | +44,1 |
| $-CH<$ | -9,3 | $=C=$ | +11,0 |
| $-C<$ | -3,5 | $\equiv CH$ | -27,0 |
| $-CH=$ | -16,9 | $\equiv C-$ | -29,0 |
| $-C=$ | -15,8 | | |

XII. Данные для расчета химических сдвигов углерода-13 в алканах [по формуле (5.2), м.д.]¹

| C_R | A_0 | $A_{\alpha}CH_n$ | | | A_{γ} | A_{δ} |
|----------|-------|------------------|-------|-------|--------------|--------------|
| | | CH_3 | CH | C | | |
| $-CH_3$ | 6,80 | 9,56 | 17,83 | 25,48 | -2,99 | 0,49 |
| $-CH_2-$ | 15,34 | 9,75 | 16,70 | 21,43 | -2,69 | 0,25 |
| $-CH-$ | 23,46 | 6,60 | 11,14 | 14,70 | -2,07 | 0 |
| $-C<$ | 27,77 | 2,26 | 3,96 | 7,35 | 0,86 | 0 |

¹ В фрагментах: $-C_R-C_{\alpha}-C_{\beta}-C_{\gamma}-C_{\delta}$. Принято, что $A_{\alpha}CH_3$ и A_{β} равны нулю. Число H-атомов при γ - и δ -углеродных атомах не оказывает влияния на значения A_{γ} или A_{δ} .

XIII. Данные для расчета химических сдвигов углерода в производных алканов и в непредельных соединениях (м. д.)

| Группа R_i | $R_i-C_\alpha-C_\beta-C_\gamma (R_i-C_{\alpha'}(C_{\beta'}-C_{\gamma'})_2)^*$ | | | $R_\gamma-R_\beta-R_\alpha-C_k=C-R_{\alpha'}-R_{\beta'}-R_{\gamma'}^{**}$ | |
|--|---|------------------------------------|--------------------------|---|------------------------|
| | $A_\alpha (A_{\alpha'})$ | $A_\beta (A_{\beta'})$ | $A_\gamma (A_{\gamma'})$ | $A_\alpha (A_{\alpha'})$ | $A_\beta (A_{\beta'})$ |
| CH_3 | 9(6) | 10(8) | -2 | 10,6(-7,9) | 7,2(-1,8) |
| $\begin{array}{c} \diagup \\ H \end{array} C=C \begin{array}{c} \diagup \\ H \end{array}$ $\diagdown \quad \diagdown$ $H \quad H(R)$ | 20(16) | 7(8) | -3 | 14,2(-8,6) | |
| $-CH=CH_2$ | 14 | 5 | -5 | | |
| $C \equiv H$ | 4 | 4 | -3 | | |
| C_6H_5 | 23(17) | 9(7) | -2 | 12(-11) | |
| CF_3 | (8) | (-9) | 0 | | |
| $HC=O$ | 30(24) | 1(1) | -2 | 13(13) | |
| $COCH_3$ | 30(24) | 1(1) | -2 | 16(6) | |
| $CO_2H(R)$ | 20(16) | 3(2) | -2 | 5(8) | 2(-11) |
| COC_1 | 33(28) | (2) | | | |
| $C \equiv N$ | 4(1) | 3(3) | -3 | -16(15) | |
| NH_2 | 29 ¹ (23 ¹) | 11 ¹ (10 ¹) | -5 | | |
| NR_2 | 42 | 6 | -3 | 18(-55) | |
| $NR_3^+X^-$ | 52(47) | 0 | -5 | | |
| $NHCOCH_3$ | 26(22) | 7 | -5 | | |
| NO_2 | 63(57) | 4(4) | | 18 | |
| OH | 48 ¹ (41 ¹) | 10 ¹ (8 ¹) | -5 | 29 ² (-39 ²) | 6(-1) |
| $OCOCH_3$ | 51(45) | 6(5) | -3 | 18(-27) | 10(-5) |
| SH | 11 ¹ (11 ¹) | 11 ¹ (11 ¹) | -3 | 11 ² (-25 ²) | |
| F | 68(63) | 9(6) | -4 | | |
| Cl | 31(32) | 11(10) | -4 | 3(-6) | -1(-6) |
| Br | 20(25) | 11(10) | -3 | -8(-1) | 0(2) |
| I | -6(4) | 11(12) | -1 | -38(7) | |

¹ Относительно химических сдвигов углеродов в алканах ($R_i = H$). Для групп OR, NHR и SR дополнительные к A_i инкременты: $\Delta A_\alpha + 9, \Delta A_\beta - 3$.

² Величина $A_0 = 123,3$. При $R_i = CH_3$ даны значения A_i по отношению к атомам C в алкильном радикале; при этом $A_\gamma = -1,5$, $A_{\gamma'} = 1,5$. Для R = OH и SH приведены значения A_i относительно групп OR и SR соответственно. Дополнительные инкременты ΔA_k : цис-связь - 1,1, α , α' -замещение^c - 4, 8, α' , α' - или β , β' -замещение 2,4.

XIV. Данные для расчета химических сдвигов углерода-13 замещенных бензольных колец ($A_0 = 128,5$ м. д.)

Продолжение табл.

| Заместитель | A_α | $A_{орто}$ | $A_{мета}$ | $A_{пара}$ |
|---------------|------------|------------|------------|------------|
| CH_3 | 9,3 | 0,8 | 0 | -2,9 |
| C_6H_5 | 15,6 | -0,4 | 0 | -2,6 |
| $CH(CH_3)_2$ | 20,2 | -2,2 | 0,1 | -2,4 |
| $C(CH_3)_3$ | 22,4 | -3,1 | -0,1 | -2,9 |
| $CH=CH_2$ | 9,2 | -2,2 | 0 | -0,7 |
| C_6H_5 | 13,1 | -1,1 | 0,4 | -1,1 |
| $C \equiv CH$ | -6,2 | 3,7 | -0,4 | -0,2 |
| CH_2OH | 12,4 | -1,4 | 0 | -1,2 |
| CF_3 | -9 | -2,7 | 0,3 | 3,2 |

| Заместитель | A_α | $A_{орто}$ | $A_{мета}$ | $A_{пара}$ |
|---|------------|------------|------------|------------|
| CHO | 8,5 | 1,3 | 0,6 | 5,6 |
| COCH ₃ , COC ₆ H ₅ | 9,2 | 0,9 | -0,1 | 3,9 |
| CO ₂ H, CO ₂ CH ₃ | 2,1 | 1,3 | 0 | 4,8 |
| $C \equiv N$ | -15,6 | 3,6 | 0,7 | 4,1 |
| NH_2 | 18,2 | -13,4 | 0,8 | -10,1 |
| $N(CH_3)_2$ | 22,8 | -15,7 | 0,9 | -11,8 |
| NHCOCH ₃ | 10,3 | -9,0 | 0,1 | -5,2 |
| NO ₂ | 20 | -4,8 | 0,9 | 5,8 |
| OH | 26,6 | -12,8 | 1,4 | -7,3 |

Продолжение табл.

| Заместитель | A_α | $A_{орто}$ | $A_{мета}$ | $A_{пара}$ |
|-------------|------------|------------|------------|------------|
| OCH_3 | 31,4 | -14,4 | 1 | -7,7 |
| OC_6H_5 | 28,3 | -10,1 | 0,8 | -5,9 |
| $OCOCH_3$ | 22,7 | -6,5 | 0,7 | -2,8 |
| SH | 2,2 | 0,2 | 0,5 | -3,3 |
| SCH_3 | 10,0 | -1,9 | 0,2 | -3,6 |

Продолжение табл.

| Заместитель | A_α | $A_{орто}$ | $A_{мета}$ | $A_{пара}$ |
|-------------|------------|------------|------------|------------|
| F | 34,8 | -12,9 | 1,6 | -4,4 |
| Cl | 6,2 | 0,4 | 1,3 | -1,9 |
| Br | -5,6 | 3,4 | 1,7 | -1,6 |
| I | -33 | 9,4 | 2,3 | -1 |

XV. Природное содержание изотопов некоторых элементов и инкременты относительных интенсивностей изотопных пиков

| Элемент | Массовое число | Природное содержание, % | Инкремент интенсивности, % | Элемент | Массовое число | Природное содержание, % | Инкремент интенсивности, % |
|---------|----------------|-------------------------|----------------------------|---------|----------------|-------------------------|----------------------------|
| C | 12 | 98,9 | 100 | S | 32 | 95,018 | 100 |
| | 13 | 1,1 | 1,1 | | 33 | 0,75 | 0,79 |
| H | 1 | 99,985 | 100 | | 34 | 4,215 | 4,4 |
| | 2 | 0,015 | 0,015 | Cl | 35 | 75,4 | 100 |
| O | 16 | 99,759 | 100 | | 37 | 24,6 | 32,6 |
| | 17 | 0,037 | 0,037 | Br | 79 | 50,52 | 100 |
| | 18 | 0,204 | 0,20 | | 81 | 49,48 | 97,9 |
| N | 14 | 99,635 | 100 | F | 19 | 100 | 100 |
| | 15 | 0,365 | 0,37 | I | 127 | 100 | 100 |
| Si | 28 | 92,27 | 100 | P | 31 | 100 | 100 |
| | 29 | 4,68 | 5,1 | | | | |
| | 30 | 3,05 | 3,3 | | | | |

XVI. Относительные интенсивности сигналов в группах пиков полиизотопных галогенсодержащих ионов

| Число атомов хлора и брома | Суммарная масса легких изотопов | Положение и интенсивность пика | | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | m | $m+2$ | $m+4$ | $m+6$ | $m+8$ |
| Cl | 35 | 100 | 33 | | | |
| Cl ₂ | 70 | 100 | 65 | 11 | | |
| Cl ₃ | 105 | 100 | 98 | 32 | 3 | |
| Cl ₄ | 140 | 77 | 100 | 49 | 11 | 1 |
| Br | 79 | 100 | 98 | | | |
| Br ₂ | 158 | 51 | 100 | 49 | | |
| Br ₃ | 237 | 34 | 100 | 98 | 32 | |
| Br ₄ | 316 | 17 | 68 | 100 | 65 | 16 |
| BrCl | 114 | 77 | 100 | 24 | | |
| BrCl ₂ | 149 | 61 | 100 | 46 | 6 | |
| Br ₂ Cl | 193 | 44 | 100 | 69 | 14 | |
| Br ₂ Cl ₂ | 228 | 38 | 100 | 90 | 32 | 4 |

XVII. Классификация органических соединений по гомологическим сериям у массовых чисел молекулярных и главных осколочных ионов¹

| Брутто-формула ряда | Число атомов углерода | Важнейшие классы соединений | Параметры <i>у</i> главных пиков спектра | |
|------------------------|-----------------------|---|--|-------------------------------|
| | | | 1-го | 2-го и 3-го |
| Гомологическая серия 0 | | | | |
| C_nH_{2n} | x | Алкены, циклоалканы (II—III) ² | 13, 1, 0 | 13, 1, 0, 11, 12 ³ |
| $C_nH_{2n-2}O$ | $x-1$ | Непредельные карбонильные соединения (II—IV) | 13, 1, 0 | 13, 1, 0, 11, 12 |
| $C_nH_{2n}N_2$ | $x-2$ | Гидразоны непредельных карбонильных соединений (I—II) | 13, 0, 12 | 13, 0, 2, 12 |
| | | Непредельные азосоединения (II) | 13, 1 | 13, 1 |
| | | 2-Пиразолины (II) | 13 | 0, 13 |
| Гомологическая серия 1 | | | | |
| $C_nH_{2n+1}N$ | $x-1$ | Циклические амины (II) | 0 | 0, 1, 2, 13 |
| | | Непредельные амины (II) | 2 | 0, 1 |
| | | Алифатические основания Шиффа (II—III) | 0 | 1, 13, 0 |
| $C_nH_{2n-1}NO$ | $x-2$ | Лактамы (I—II) | 1 | 2, 0, 1 |
| $C_nH_{2n+1}N_3$ | $x-3$ | Азиды (II—III) | 0, 1 | 1, 13, 0 |
| | | Триазолины (I—II) | 0, 13 | 1, 13, 0 |
| Гомологическая серия 2 | | | | |
| C_nH_{2n+2} | x | Алканы (II—IV) | 1 | 1, 0, 13 |
| C_nH_{2n-12} | $x+1$ | Нафталины (I) | 1, 2 | 2, 1, 3 |
| $C_nH_{2n}O$ | $x-1$ | Альдегиды (II—IV) | 1, 2 | 13, 1, 2 |
| | | Кетоны (II—III) | 1, 2 | 1, 2, 13 |
| | | Циклические эфиры (II—III) | 1, 0 | 1, 2, 0, 13 |
| $C_nH_{2n-2}O_2$ | $x-2$ | Лактоны (II—III) | 1, 0, 13 | 1, 0, 13 |
| | | Эфиры непредельных карбоновых кислот (II—III) | 13, 1 | 13, 0, 12, 11, 3, 1 |
| $C_nH_{2n+x}N_2$ | $x-2$ | Гидразоны (I—II) | 1, 2, 0 | 1, 2, 0, 3 |
| | | Азосоединения (II—III) | 1 | 13, 1, 0 |
| | | Пиперазины (II—III) | 2, 0 | 2, 0, 1 |
| | | Непредельные гидразины (II) | 3, 4 | 2, 13, 1, 0, 3 |
| $C_nH_{2n}N_2O$ | $x-3$ | Ацилгидразоны (I) | 1 | 1, 2, 0 |
| | | Непредельные нитрозамины (II) | 13, 0 | 13, 0, 1 |
| Гомологическая серия 3 | | | | |
| $C_nH_{2n+3}N$ | $x-1$ | Амины (II—III) | 2 | 2, 3, 13, 0, 1 |
| $C_nH_{2n-11}N$ | x | Хинолины, нафтиламины (I) | 3, 2 | 2, 4, 0, 9 |
| $C_nH_{2n+1}NO$ | $x-2$ | Амиды (II) | 2, 3 | 3, 1, 2, 13 |
| | | Оксимы (II—III) | 3 | 2, 1, 13, 0 |
| | | Эфиры оксимов (II) | 1, 0, 2, 3 | 13, 3, 0, 1, 4, 2 |
| $C_nH_{2n+3}N_3$ | $x-3$ | Гидразидины (I—II) | 2 | 2, 3 |
| $C_nH_{2n-1}NO_2$ | $x-3$ | Непредельные и циклические нитросоединения (IV) | 13 | 13, 11 |
| Гомологическая серия 4 | | | | |
| C_nH_{2n-10} | $x+1$ | Индены, дигидронафталины (I—II) | | |

| Брутто-формула ряда | Число атомов углерода | Важнейшие классы соединений | Параметры y главных пиков спектра | |
|--------------------------------|-----------------------|---|-------------------------------------|-------------------|
| | | | 1-го | 2-го и 3-го |
| $C_nH_{2n+2}O$ | $x-1$ | Предельные спирты и эфиры (II—IV) | 13, 3, 1, 0 | 3, 1, 13, 0 |
| $C_nH_{2n}O_2$ | $x-2$ | Карбоновые кислоты (II—IV) | 4, 1, 3 | 1, 3, 4, 13 |
| | | Сложные эфиры (II—IV) | 1, 4, 5 | 1, 4, 5, 0, 13, 3 |
| | | Окси- и алкоксикарбонильные соединения (III—IV) | 1, 3 | 3, 13, 1, 2, 4, 0 |
| $C_nH_{2n+4}N_2$ | $x-2$ | Диоксаны, диоксоланы (II—IV) | 1, 3, 0 | 3, 13, 1, 2 |
| | | Гидразины (I—II) | 3, 4 | 3, 4, 0, 1, 2 |
| | | Диамины (III—IV) | 2 | 2, 0, 1 |
| $C_nH_{2n+2}N_2O$ | $x-3$ | Гидразиды (I—II) | 3, 4, 2 | 1, 3, 4, 2 |
| | | Нитрозамины (I—III) | 1, 4, 0 | 0, 1, 2, 4, 13 |
| Гомологическая серия 5 | | | | |
| $C_nH_{2n-9}N$ | x | Индолы, изоиндолы и др. (I) | 4, 5 | 5, 4, 3, 6, 7 |
| $C_nH_{2n+9}NO$ | $x-2$ | Гидроксиламины (II—III) | 4, 1 | 4, 2, 13, 1, 0 |
| $C_nH_{2n+1}NO_2$ | $x-3$ | Нитроалканы (IV) | 1, 13 | 13, 1, 2 |
| Гомологическая серия 6 | | | | |
| C_nH_{2n-8} | $x+1$ | Стиролы, инданы, тетралины (I—II) | 6, 5 | 6, 5, 7, 3 |
| $C_nH_{2n+2}O_2$ | $x-2$ | Гликоли (IV) | 3, 0, 13, 1 | 3, 13, 0, 1 |
| | | Эфиры гликолей, ацетали (III—IV) | 3, 5, 1 | 3, 5, 1, 13 |
| | | Пероксиды (II—III) | 1, 0 | 1, 3, 13, 6 |
| $C_nH_{2n+4}N_2O$ | $x-3$ | Окси- и алкоксигидразины (II) | 6, 5, 13 | 5, 6, 7, 13, 0 |
| Гомологическая серия 7 | | | | |
| $C_nH_{2n+1}NO_3$ | $x-4$ | Алкилнитраты (IV) | 1, 4 | 13, 1, 6, 4, 0 |
| Гомологическая серия 8 | | | | |
| C_nH_{2n-6} | $x+1$ | Алкилбензолы (I) | 7 | 8, 7 |
| | | Сесквитерпены (II—III) $M=204$ | 7, 9, 10 | 7, 9, 13, 8, 10 |
| $C_nH_{2n-8}O$ | x | Ароматические карбонильные соединения (I—II) | 7 | 7, 8, 1, 9 |
| $C_nH_{2n+2}O_3$ | $x-3$ | Ортоэфиры (III—IV) | 1, 5, 8 | 5, 3, 1, 13 |
| $C_nH_{2n-6}N_2$ | $x-1$ | Арилгидразоны (I—II) | 8, 7 | 7, 9, 8 |
| | | Ариалкилдиимиды (II) | 7 | 7, 8, 9, 1 |
| Гомологическая серия 9 | | | | |
| $C_nH_{2n-5}N$ | x | Анилины (I—II) | 8, 9 | 9, 8, 7 |
| | | Пиридины (I—III) | 9, 8 | 9, 8, 11 |
| Гомологическая серия 10 | | | | |
| C_nH_{2n-4} | $x+1$ | Триены, енины, циклодиены и др. | | |
| | | Монотерпены (I—III) $M=136$ | 9, 10, 12 | 11, 9, 10, 7, 13 |
| $C_nH_{2n-6}O$ | x | Фенолы и их эфиры (I—II) | 9, 10 | 9, 11, 13, 10, 7 |
| | | Алкенилфураны (I—II) | 10 | 9, 1, 7, 10 |
| $C_nH_{2n-8}O_2$ | $x-1$ | Арилкарбоновые кислоты и их эфиры (II—III) | 5, 9, 7, 10 | 9, 10, 7, 6, 11 |
| $C_nH_{2n-4}N_2$ | $x-1$ | Арилгидразины (I) | 10, 9 | 7, 9, 10, 6, 8 |
| | | Пиразины (I—III) | 10, 0, 9 | 11, 10, 0, 9, 12 |

| Брутто-формула ряда | Число атомов углерода | Важнейшие классы соединений | Параметры u главных пиков спектра | | |
|-------------------------|-----------------------|---|-------------------------------------|------------------|--------|
| | | | 1-го | 2-го | и 3-го |
| Гомологическая серия 11 | | | | | |
| $C_nH_{2n-3}N$ | x | Пирролы (I—II) | 10, 11 | 11, 0, 12, 13 | |
| $C_nH_{2n-7}NO_2$ | $x-2$ | Ароматические нитросоединения (I—II) | 7, 9, 10 | 11, 9, 8, 7 | |
| Гомологическая серия 12 | | | | | |
| C_nH_{2n-2} | $x+1$ | Ацетилены, диены, циклоалкены, бицикланы (I—IV) | 11, 13, 0 | 13, 11, 12, 1 | |
| $C_nH_{2n-4}O_2$ | x | Фураны (II—III) | 11, 12 | 12, 11, 13, 1 | |
| $C_nH_{2n-6}O_2$ | $x-1$ | Карбонильные соединения ряда фурана (II) | 11, 12 | 12, 11, 1 | |
| $C_nH_{2n-2}N_2$ | $x-1$ | Пиразолы (I—III) | 12, 11 | 11, 12, 1, 13, 0 | |
| Гомологическая серия 13 | | | | | |
| $C_nH_{2n-1}N$ | x | Нитрилы (II—IV) | 13, 0 | 12, 1, 13, 0 | |
| $C_nH_{2n-1}N_3$ | $x-2$ | Триазолы (III—II) | 13, 0 | 0, 13 | |

¹ Таблица не охватывает ряды соединений элементов-органогенов, содержащих более трех атомов кислорода или азота (кроме алкилнитратов серии 7), а также классов соединений с формальной неопределенностью более 7.

² В скобках указан ориентировочный порядок интенсивностей пиков молекулярных ионов (W_M): I — более 10% суммарного ионного тока, II — 1÷10%, III — 0,1÷1%, IV — менее 0,1%.

³ Серия, указанная первой, наиболее вероятна для пиков соединений данного гомологического ряда.

XVIII. Фрагменты X, теряемые молекулярными ионами органических соединений, и характеристичность ионов¹ $[M-X]^+$

| Масса X | Фрагмент X | Характеристичность пика $[M-X]^+$ |
|---------|-----------------------------|--|
| 1* | H• | Простейшие представители различных гомологических рядов-ароматические альдегиды |
| 2 | 2H | При интенсивном пике $[M-1]$ — признак незамещенных ароматических соединений. При отсутствии пика $[M-1]$ может указывать на окисление вещества в системе напуска. Малоинтенсивен в спектрах некоторых алканов |
| 3 | Изотопный пик $H•+H_2$ | Хлор- и бромодержащие соединения |
| 4—14 | — | При интенсивном пике $[M-1]$ — признак ароматических или сильно неопределенных соединений |
| 15* | CH ₃ • | Невозможны |
| 16 | NH ₂ • | Может быть и в спектрах соединений без групп CH ₃ |
| 17 | CH ₄ O OH• | Амиды и ароматические гидразины |
| 18 | NH ₃ | Алканы, нафтенy (только вместе с пиком $[M-15]$) |
| 19 | H ₂ O | Окиси аминов, ароматические нитросоединения, сульфоксиды |
| | H ₂ O+H• | Карбоновые кислоты, нитрозамины, оксимы, соединения с орто-нитрофенильной группой |
| | F• | Ароматические гидразины (вместе с пиком $[M-16]$), алифатические диамины |
| | | Спирты (преимущественно первичные, циклические, неопределенные и многоатомные), альдегиды, неопределенные карбоновые кислоты |
| | | Дополнительный признак группы OH |
| | | Перфторуглеводороды |

| Масса X | Фрагмент X | Характеристичность пика [M—X] ⁺ |
|------------|---|--|
| 20 | HF | Фторуглеводороды |
| 21—24 | — | Невозможны |
| 25 | C ₂ H• | Соединения с пропаргильной группой XCH ₂ C≡CH (X — гетероатом): пик малоинтенсивен |
| 26 | C ₂ H ₂ | Конденсированные незамещенные ароматические углеводороды |
| 27 | C ₂ H ₃ • | Соединения с аллильной группой XCH ₂ CH=CH ₂ или группой X=CXC ₂ H ₅ (X — гетероатом), арены |
| 28 | HCN C ₂ H ₄ HCN—H•** N ₂ CO | Ароматические амины, азотистые гетероциклы Признак перегруппировки Мак-Лафферти Азотистые гетероциклы (вместе с пиком [M—27]) Диазирины, диасосоединения, арилазиды, диарилдиимиды |
| 29* | C ₂ H ₅ • HCO• | Кислородсодержащие гетероциклы, фенолы, хиноны Неспецифичен при определении класса вещества |
| 30 | CH ₂ O CH ₄ N• NO• | Кислородсодержащие гетероциклы, фенолы, хиноны (вместе с пиком [M—28]), ароматические альдегиды, формамиды Циклические простые эфиры, метиловые эфиры фенолов |
| 31 | C ₂ H ₆ CH ₃ O• | Метиламиды Ароматические нитросоединения, алкилнитриты, нитрозамины |
| 32 | CF• CH ₃ OH | Алканы, нафтенy (только вместе с пиком [M—29]) Метиловые эфиры карбоновых кислот, диметилацетали метиловых ортоэфирy, группы CH ₂ OH в месте разветвления цепи или в β-положении к гетероатому |
| 33 | S O ₂ CH ₃ + H ₂ O** | Перфторароматические соединения Метиловые эфиры непредельных и дикарбоновых кислот. Дополнительный признак метоксигруппы Диарилсульфиды и полисульфиды Озониды |
| 34 | SH• CH ₂ F• H ₂ S | Алифатические спирты |
| 35, 37 | Cl• | Тиоамиды, тиогидразиды, тиоцианаты, тиоэфиры |
| 36, 38 | HCl } | Фторуглеводороды Тиолы |
| 38 | C ₃ H ₂ } | Хлориды (обратить внимание на изменение соотношения изотопных пиков M ⁺ и [M—X] ⁺ в результате отщепления атома хлора) |
| 39 | C ₃ H ₃ } | |
| 40 | C ₃ H ₄ } | Сильно непредельные углеводороды, в том числе ароматические |
| 41 | C ₃ H ₅ • | Соединения с группами XCH ₂ CH=CH ₂ или X=CXC ₃ H ₇ (X—гетероатом), непредельные углеводороды |
| 42 | CH ₃ CN C ₃ H ₆ CH ₂ CO | Метилзамещенные азотистые гетероциклы Признак перегруппировки Мак-Лафферти Ацетильные производные XCOCH ₃ (X — гетероатом), циклобутаноны, бета-дикетоны |
| 43* | CH ₂ N ₂ C ₃ H ₇ •** CH ₃ CO•** HNCO | Пурины, птеридины Неспецифичен при определении класса вещества Ацетильные производные |
| 44 | C ₃ H ₈ C ₂ H ₄ O CONH ₂ •** CO ₂ CS ₂ | Семикарбазоны, лактамы Алканы, нафтенy (только вместе с пиком [M—43]) Альдегиды, эпоксиды Ароматические амиды |
| 45 | C ₂ H ₆ N•** | Лактоны, ангидриды карбоновых кислот Тиофенолы, серосодержащие гетероциклы Диметиламидаы, этиламидаы |

| Масса X | Фрагмент X | Характеристичность пика [M-X] ⁺ |
|------------|---------------------------------------|--|
| | C ₂ H ₅ O*** | Этиловые эфиры карбоновых кислот, диэтилацетаты, этиловые ортоэфиры, группы CH ₂ OSCH ₃ или CH ₃ CHON в месте разветвления цепи или β-положении к гетероатому |
| | CO ₂ H*** | Карбоновые кислоты |
| | NN ₂ O* | Арил- и бензилнитрозамины |
| | CH ₃ S* | Тиофенолы, серосодержащие гетероциклы (вместе с пиком [M-44]) |
| 46 | NO ₂ ** | Ароматические нитросоединения, алкилнитраты |
| | C ₂ H ₅ OH** | Дополнительный признак этоксигруппы |
| 47 | CH ₃ S* | Меркаптаны, алкилсульфиды, тиоэфиры |
| | C ₂ H ₄ F*** | Фторуглеводороды |
| 48 | CH ₃ SH | Метилтиоэфиры |
| | SO | Диарилсульфоксиды и диарилсульфоны |
| 49 | CH ₂ Cl* | Хлоруглеводороды |
| 50 | C ₄ H ₉ | Сильно непредельные углеводороды |
| | CH ₃ OH+H ₂ O** | Метилловые эфиры непредельных кислот |

* Звездочкой отмечены нехарактеристические разности серии 1. **двумя звездочками — ионы, которые могут образоваться из молекулярного иона в несколько стадий. Для доказательства одностадийного отщепления необходимо обнаружение пика метастабильного иона с массовым числом $m^* = [M-X]^2/M$. У фрагментов X с массой более 50 вероятность их отщепления в несколько стадий возрастает, поэтому в таблице они не приводятся.

XIX. Атомные рефракции и дисперсии по Эйзенлору

| Атомы, атомные группы и особенности структуры | Символ | R_C | R_D | R_F | Атомные дисперсии $F-C$ |
|--|-----------------|--------|--------|--------|-------------------------------|
| Группы CH ₂ | CH ₂ | 4,598 | 4,618 | 4,668 | 0,071 |
| Углерод | C | 2,413 | 2,418 | 2,438 | 0,025 |
| Водород | H | 1,092 | 1,100 | 1,115 | 0,023 |
| Кислород: | | | | | |
| в OH | O* | 1,522 | 1,525 | 1,531 | 0,006 |
| в эфирах ¹ | O* | 1,639 | 1,643 | 1,649 | 0,012 |
| в C=O | O'' | 2,189 | 2,211 | 2,247 | 0,057 |
| Хлор | Cl | 5,933 | 5,967 | 6,043 | 0,107 |
| Бром | Br | 8,803 | 8,865 | 8,999 | 0,211 |
| Иод | I | 13,757 | 13,900 | 14,224 | 0,482 |
| Двойная связь C=C | = | 1,686 | 1,733 | 1,824 | 0,138 |
| Тройная связь C≡C | = | 2,328 | 2,398 | 2,506 | 0,139 |
| Азот: | | | | | |
| в аминах | | | | | |
| первичных | N* | 2,309 | 2,322 | 2,368 | 0,059 |
| вторичных | N** | 2,478 | 2,502 | 2,561 | 0,086 |
| третичных | N*** | 2,808 | 2,840 | 2,940 | 0,133 |
| в имидах (третичных) | N'' | 3,740 | 3,776 | 3,877 | 0,139 |
| в нитрилах ² | N''' | 3,102 | 3,118 | 3,155 | 0,052 |

¹ Также в α-окисях, причем на трехчленный окисный цикл никакого инкремента не вносится.

² Значения атомной рефракции азота в имидах и нитрилах включают инкременты для двойной и тройной связей углерод-азот.

XX. Рефракции связей по Фогелю

| Связь | R_C | R_D | R_F |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| C—H | 1,669 | 1,676 | 1,693 |
| C—C | 1,286 | 1,296 | 1,301 |
| C=C | 4,12 | 4,17 | 4,28 |
| C≡C (концевая) | 5,80 | 5,82 | 6,00 |
| C≡C (неконцевая) | 6,14 | 6,24 | 6,34 |
| C—C в циклопропановом кольце | 1,48 | 1,49 | 1,52 |
| C—C в циклобутановом кольце | 1,36 | 1,37 | 1,38 |
| C—C в циклопентановом кольце | 1,25 | 1,26 | 1,26 |
| C—C в циклогексановом кольце | 1,26 | 1,27 | 1,28 |
| C _{ар} —C _{ар} | 2,660 | 2,688 | 2,760 |
| C—F | 1,45 | 1,44 | 1,44 |
| C—Cl | 6,48 | 6,51 | 6,58 |
| C—Br | 9,32 | 9,39 | 9,54 |
| C—I | 14,47 | 14,61 | 14,96 |
| C—O в эфирах | 1,53 | 1,54 | 1,55 |
| C—O в ацеталах | 1,45 | 1,46 | 1,47 |
| C=O | 3,30 | 3,32 | 3,36 |
| C=O в метилкетонах | 3,46 | 3,49 | 3,53 |
| C—S | 4,57 | 4,61 | 4,70 |
| C=S | 11,70 | 11,91 | 12,52 |
| C—N (кроме амидов) | 1,55 | 1,57 | 1,59 |
| C=N | 3,69 | 3,76 | 3,82 |
| C≡N | 4,80 | 4,82 | 4,87 |
| O—H в спиртах | 1,65 | 1,66 | 1,67 |
| O—H в кислотах | 1,80 | 1,80 | 1,83 |
| S—H | 4,77 | 4,80 | 4,87 |
| S—S | 8,02 | 8,11 | 8,28 |
| S—O | 4,88 | 4,94 | 5,03 |
| S→O | —0,17 | —0,20 | —0,27 |
| N—H | 1,76 | 1,76 | 1,79 |
| N—O | 1,93 | 1,95 | 1,99 |
| N→O | 1,78 | 1,78 | 1,80 |
| N=O | 3,96 | 4,00 | 4,07 |
| N—N | 1,95 | 1,99 | 2,02 |
| N=N | 4,09 | 4,12 | — |

XXI. Относительная дисперсия и показатели преломления углеводородов (классификационные таблицы)

| ω_{FCD} | Число кратных связей | Положение кратных связей | n_D^{20} | Классы углеводородов |
|--|----------------------|--------------------------|------------------|--|
| Г р у п п а 1. Температура кипения 30—100°C (C₅—C₇) | | | | |
| 17—18 | 0 | — | <1,397 >1,405 | Парафины Нафтенy (циклопропаны и циклобутаны имеют промежуточные значения $n_D < 1,405$) |

| ω_{FCD} | Число кратных связей | Положение кратных связей | n_D^{20} | Классы углеводородов |
|----------------|----------------------|--|----------------------------|--|
| 19,8—23,2 | 1 | — | 1,364—1,412 | Олефины, ацетилены (исключения: метиленициклобутен n_D^{20} 1,403) |
| | | — | 1,419—1,436 | Ненасыщенные циклические углеводороды с кольцами из 4—5 атомов и 2,3-диметил-2-пентен n_D^{20} 1,421 |
| 24—25 | 2 | Изолированные | 1,446 1,401—1,422 | Циклогексен Алифатические диены типа диаллила |
| 27—31 | 2 | Кумулированные, конъюгированные в кольце | 1,415—1,435 1,440—1,446 | Аллены ¹ Циклопентадиен, метилциклопентадиен |
| 33—40 | 2 | Конъюгированные | 1,463—1,475 1,421—1,459 | Циклогексадиен Гомологи дивинила |
| 33,3 (51) | 3 | Бензольное кольцо | 1,465 1,501 | 2-Циклопропил-1,2-бутадиен Бензол |
| | 3 | Конъюгированные | 1,490—1,504 | Гексатриен, гексадиенины |

Г р у п п а 2. Температура кипения 100—150°C (C₇—C₉)

| | | | | |
|---------|---|--|-------------------------------------|--|
| 17—18 | 0 | — | <1,422 >1,418 | Парафины Нафты |
| 19—23 | 1 | — | 1,399—1,433 | Олефины и ацетилены |
| 19—23 | 1 | — | 1,431—1,459 | Углеводороды с кольцом из 4—7 атомов и одной кратной связью (исключения: бициклические углеводороды — туйен n_D^{20} 1,447 и изофенхен n_D^{20} 1,449) |
| | | | 1,459—1,468 1,461 | Бициклены Метиленциклопентан |
| 24—25 | 2 | Изолированные | 1,468—1,474 1,421—1,446 | Циклооктен Алифатические диены типа диаллила (вероятно, также диины и енины с n_D^{20} 1,45—1,47, для которых нет данных по дисперсии) |
| | | | 1,481 | 1,5-Диметил-спиро [3,3] гептан (т. кип. 135°C) |
| 27—32 | 2 | Кумулированные, конъюгированные в кольце | 1,496 1,428—1,450 1,460—1,490 | 1,5-Циклооктадиен Аллены ¹ Углеводороды с кольцом из 4—6 атомов с двумя двойными связями |
| 30—32,3 | 3 | Бензольное кольцо | 1,492—1,498 1,501—1,505 | 1-Этинил-1-циклогексен 1,3-Циклогептадиен |
| 32—39 | 2 | Конъюгированные | 1,495—1,506 1,449—1,480 | Толуол, ксилолы, этилбензол Гомологи дивинила |
| | | | 1,487 1,500 | 1-Метил-3-метил-1-циклогексен 4-Циклопропил-1,3-пентадиен |
| 36—39 | 3 | Конъюгированные в кольце | 1,523—1,527 | Тропилен |
| | 4 | | 1,539—1,542 | Циклооктатетраен |
| 41—42 | 4 | — | 1,548—1,549 | Фенилацетилен |

| ω_{FCG} | Число кратных связей | Положение кратных связей | n_D^{20} | Классы углеводородов |
|------------------|----------------------|--------------------------|----------------------------|--|
| 42—44 (59—60) | 4 3 | — Конъюгированные | 1,545—1,597 1,481—1,531 | Стирол Алифатические триены и диенины |

Г р у п п а 3. Температура кипения 150—200°C (C₉—C₁₂)

| | | | | |
|--------------------|---|--|---|---|
| 17—18 | 0 | — | — | Парафины ($n_D^{20} < 1,432$) и циклопарафины |
| 19—21,8 | 1 | — | 1,417—1,441 1,446—1,473 | Олефины, ацетилены Углеводороды с кольцом из 5—8 атомов и кратной связью |
| 22,1—24,7 | 2 | Изолированные | 1,459—1,499 1,433—1,456 1,466—1,491 | Бициклические углеводороды с двойной связью Алифатические диены Углеводороды с шестичленным кольцом и двумя изолированными двойными связями (а также сабинен $n_D^{20} 1,467$) |
| 25 (>25) | 2 | Кумулированные | 1,514 | Дициклопентадиен |
| 27—32,4 | 3 | Изолированные | 1,502—1,509 1,474 | Циклические аллены |
| | 2 | Конъюгированные | 1,434—1,464 1,465—1,500 | 2,6-Диметил-2,5,8-нонатриен Алифатические диены и диинны Углеводороды с кольцом из 4—6 атомов и двумя двойными связями |
| 27,2—30,9 | 3 | | 1,489—1,505 | Гомологи бензола C ₉ —C ₁₁ ² |
| | 2 | | 1,497—1,532 | Бициклические углеводороды с двумя двойными связями |
| | 3 | | 1,498—1,501 1,528 | Метилментатриен Циклопропилбензол, циклобутилбензол |
| 31,3—31,9 29—35 | 3 | | 1,535—1,539 1,471—1,546 | Индан Алифатические углеводороды типа мирцена и оцимена (две конъюгированные и одна изолированная связь) |
| 30,3—32,6 | 4 | Бензольное кольцо и одна изолированная связь | 1,506—1,512 | Аллилбензол и его гомологи (до C ₁₁); исключение: <i>o</i> -метилаллилбензол $n_D^{20} 1,519$ |
| 36—39 | 3 | Конъюгированные | 1,508—1,518 | Семибензольные углеводороды |
| 32,6—43 | 4 | Бензольное кольцо и одна конъюгированная кратная связь | 1,513—1,556 1,527—1,561 1,560—1,565 | Гомологи стирола Гомологи фенилацетилена Метилиндены |
| 40 | | | 1,574—1,577 | Инден |

Продолжение табл.

| ω_{FCG} | Число кратных связей | Положение кратных связей | n_D^{20} | Классы углеводородов |
|----------------|----------------------|--|-------------|--|
| 40—42 | 5 | Бензольное кольцо и две кумулированные или конъюгированные связи | 1,513—1,567 | Фенилаллены и фенопрены |
| (52—61) | 3 | Конъюгированные | 1,517—1,544 | Алифатические триены с конъюгированными двойными связями |

¹ Сюда же, по-видимому, относятся гомологи изопропенилацетилена ($\omega_{FCD} = 33,2$) и диацетилена ($\omega_{FCD} = 33,3$).

² Ароматические углеводороды легко отличить от соответствующих по константам ненасыщенных по отрицательным пробам с перманганатом и бромной водой.

XXII. Моменты диполей соединений RX (групповые моменты)¹

| Группа X | C ₆ H ₅ X | | CH ₃ X | |
|----------------------------------|---------------------------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| | μ , D | φ° | μ , D | φ° |
| CH ₃ | 0,37 | 180 | 0 | 0 |
| CF ₃ | 2,54 | 0 | 2,32 | 0 |
| CCl ₃ | 2,04 | 0 | 1,72 | 0 |
| CN | 3,95 | 0 | 3,47 | 0 |
| CHO | 2,96 | 34 | 2,49 | 50 |
| COCH ₃ | 2,96 | 51 | 2,75 | 60 |
| CO ₂ CH ₃ | 1,91 | 65 | 1,75 | 87 |
| F | 1,49 | 0 | 1,79 | 0 |
| Cl | 1,59 | 0 | 1,87 | 0 |
| Br | 1,57 | 0 | 1,82 | 0 |
| I | 1,40 | 0 | 1,65 | 0 |
| OH | 1,55 | 90 | 1,67 | 64 |
| OCH ₃ | 1,28 | 99 | 1,28 | 55 |
| OCOSH ₃ | 1,69 | 114 | 1,75 | 127 |
| NH ₂ | 1,53 | 131 | 1,46 | 89 |
| N(CH ₃) ₂ | 1,58 | 140 | 0,86 | 70 |
| NO | 3,09 | 31 | — | — |
| NO ₂ | 4,01 | 0 | 3,10 | 0 |

¹ Угол φ соответствует углу между связью C—X и вектором момента группы XС. Групповые моменты $\mu_{C_6H_5X}$ пригодны также для вычисления дипольных моментов производных этилена. В соединениях RX с $\varphi < 90^\circ$ является отрицательным концом диполя связи C—X, а при $\varphi > 90^\circ$ — положительным концом диполя.

Перечень соединений, данные о которых использованы в задачах *

К главе I

2. Пропаргильный спирт
3. Диэтилкетон
4. 5-Хлор-2,2-диметил-3-изопропилнонадиен-3,4
5. Диизопропилацетиленилкарбинол и изопропил-*трет*-бутил-гексинилкарбинол
6. *а* — *м*-Ксилол; *б*) — *п*-ксилол; *в* — *о*-ксилол; *г* — *втор*-бутилмезитилен; *д* — 4-изопропилметаксилол; *е* — мезитилен
7. *н*-Бутилацетилен и *н*-бутоксамин
8. Метил(этилацетиленил)карбинол
9. *а* — Толуол; *б* — аллиловый спирт
10. Этилацетат
11. 2-Метилоктен-1-ин-3
12. *а* — Диметил(бутилацетиленил)карбинол; *б* — ди-*н*-пропил(метилацетиленил)карбинол
13. *а* — *н*-Октан, *б* — диизопропиловый эфир
14. *а* — *трет*-Амиловый спирт, *б* — диэтил(метилацетиленил)карбинол
15. 3-Этилпентен-2-ин-4
16. Диметил(метилацетиленил)карбинол и ди-*н*-пропиловый эфир
17. *а* — Гексен-2(*цис*+*транс*), *б* — гексен-1
18. 2,5-Диметилгексадиен-2,4 и *транс*-октен-4
19. 1-Нитропропан
20. Метилбутират

К главе II

1. Метил-*трет*-бутилацетилен
2. 2,3-Диметил-6-метиленоктадиен-2,7
3. Караментен
5. Смесь 2,6-диметилоктен-1-аля-8 и 2,6-диметилоктен-2-аля-8
6. Ментон
7. 1,1-Диметилгидразин
8. Дифенилдисульфид
9. Фенилгидразин
10. 1-Тетрадецин
11. Дибензилдисульфид
12. Дибутилдисульфид

* Число перед названием соединения соответствует номеру задачи в гл. I—VIII, а в гл. IX — номеру рисунка.

Следует иметь в виду, что решения многих задач предполагают лишь установление альтернативных структур или отнесение к определенным классам соединений.

К главе III

1. Гемимеллитол
2. Ацетофенон
3. 2,4,6-Окстатриеновая кислота
4. *а* — 1,3,5,7-Окстатетраен, *б* — 1,2,3,4-тетрагидроантрацен
5. Тимол
6. *а* — 3-Винилпирдин, *б* — 2,4-лутидин
7. Пропиофенон
8. *а* — Сорбиновый альдегид, *б* — пиколиновый альдегид
9. *п*-Нитрофенол
10. *а* — *трет*-Бутилнитрит; *б* — 3-нитро-2-метил-1-бутен; *в* — 1-(*Н,Н*-диэтиламино)-1-пентен-3-он
11. *транс*-β-Метилтиоакрилонитрил
12. 3-Метил-3-пентен-2-он
13. *цис*- и *транс*-Стильбены
14. 3,3'-Азо-3-хлорпентан
15. *транс*-2,3-Диметил-2,4-гексадиен
16. 2-Метил-3-метил-1-циклогексен
17. 2-Метил-3,5-гексадиен-2-ол и 5-метил-2,4-гексадиен-1-ол
18. 2,4(8)-*п*-Ментадиен
19. 4-Метил-1,3-пентадиен и 2,4-диметил-1,3-пентадиен
21. Пулегон

К главе IV

5. 3,3,4,4-Тетраметилбутиролактон
12. *а* — Диметилацетиленилкарбинол, *б* — 1,1-дифенилэтилен
15. *п*-Ксилол
16. 2,5-Диметилгексадиен-2,4
18. 2,6-Диметил-4-*трет*-бутил-1-ацетилбензол
19. Этиловый эфир 2-фенилпропановой кислоты
20. *а* — 1,2-Дихлор-1,1-дифторэтан, *б* — этилхлорацетат, *в* — 2-бромбутан, *г* — *п*-фенетидин
21. *а* — 1,3-Дихлорпропан, *б* — 1-бром-3-хлорпропан, *в* — 1,1,2,2,3-пентахлорпропан
22. 1- и 2-Нитропропаны
23. *а* — Триметиленоксид, *б* — β-пропиолактон, *в* — этилдихлорацетат
24. *а* — Этоксикусусная кислота, *б* — α-броммасляная кислота
25. Диметиленкеталь этилацетоацетата
26. 1,5-Диметил-2-формилпиррол
27. Метиловый эфир *транс*-3,3-дихлор-2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты
28. Метилэтилсульфид
29. Этилсукцинат
30. *п*-Ацетотолуидин
31. β-Этилнафталин
32. Бромистый этилиден

33. Этиловый эфир N,N-диметиламиноуксусной кислоты
 34. *транс*-4-N,N-диэтиламино-3-пропен-2-он
 35. Этиловый эфир *транс*- α -метилкоричной кислоты
 36. *а* — 2-Амино-5-метил-3-этоксикарбонил-4,5-дигидрофуран, *б* — *псевдо*-эфедрин
 37. γ -Лактон 2-бутеновой кислоты
 38. *а* — Пропаргиловый спирт, *б* — гидракрилонитрил, *в* — бензиловый спирт
 39. Этилгидроксиламиң
 40. Метилловый эфир *цис*-2,3,3-трифенилциклопропанкарбоновой кислоты
 41. *транс*- β -Бромстирол
 42. *эндо*-8-Диазотрицикло[4.3.0.1^{2,5}]дец-3-ен-7,9-дион
 43. 2,3-Дибром-1-фенилпропан
 44. *транс*-4-Гексен-3-он
 45. *Транс*-3-Метил-1-фенил-1-бутен
 46. Тьет-1,1-диоксид
 47. Нитрил *транс*-4-бром-3-бутеновой кислоты
 48. *а* — 3,4-Дихлорнитробензол, *б* — 3,4-диметоксибензойная кислота
 49. Метилбута-2,3-диеноат
 50. *а* — 2,6- Диметоксибензойная кислота, *б* — амид 2,6-диоксибензойной кислоты
 51. Диметилловый эфир изофталевой кислоты
 52. 2,6-Лутидин
 53. Триметилловый эфир *транс*, *транс*-циклопропан-1,2,3-трикарбоновой кислоты
 54. 1,2-Дибром-1-фенилэтан
 55. 1-(*п*-Нитрофенил)-5-пирролидино-1,2,3-триазолин
 56. 2,3-Лутидин
 57. *а* — 3-Цианотиофен, *б* — хлорангидрид тиофен-2-карбоновой кислоты, *в* — 2-аминотиофен
 58. 3-Фенилинданон
 59. Этилвиниловый эфир
 60. 2,2-Дихлор-1-винил-1-фенилциклопропан
 61. Бромистый аллил
 62. *экзо*-2,3-Бензнокрадиен-7-карбоновая кислота
 63. Этиловый эфир *цис*, *транс*-2,3-дифенилциклопропанкарбоновой кислоты
 64. 2-Иодтиофен
 65. Диметилловый эфир *транс*-2-метил-2-оксиметилциклопропанкарбоновой кислоты

К главе V

1. 2,3-Диметилбутан
 2. *а* — Метиленциклобутан, *б* — лимонная кислота, *в* — этилпиридин
 3. *а* — 2,2-Диметилбутан, *б* — *цис*-2-

гексен, *в* — *цис*-2-бутен-1,4-диолдиацетат
 4. 1,4-Нафтохинон
 5. *а* — 2-Этил-1-бутанол, *б* — ацеталь, *в* — *п*-хлоранизол, *г* — 2,2-диэтил-1,3-пропандиамин, *д* — диизобутиламин, *е* — N-этилморфолин
 6. *а* — 4-Гептанон, *б* — диизобутилкетон
 7. Трибутиламин
 8. *а* — 4-Метил-2-пентанон, *б* — α , α -диметилбензиловый спирт
 9. 2,2,4,4-Тетраметил-1,3-циклобутандион
 10. *а* — 3-Метилциклопентанон, *б* — 2-этил-1-гексанол, *в* — 2,2,4-триметил-1,3-пентандиол
 11. *а* — Линалоол, *б* — оксипролин, *в* — цитронеллаль
 12. *а* — 4,4,8,8-Тетрабромтрицикло[5.1.0.0^{3,5}]октан, *б* — 2,6-диэтиланилин, *в* — 4-метилперидин, *г* — 2-амино-1-бутанол
 13. *а* — Нитрил циклобутанкарбоновой кислоты, *б* — 2,4,4-триметил-2-пентен
 14. *н*-Пропилциклопентан
 15. Изоамиловый спирт
 16. 2-Октанол
 17. 3,3-Дибром-2-метил-1-циклопропил-1-метиленциклопропан
 18. *а* — 3,3,4,4-Тетрахлор-1-фенилспиропентан, *б* — диметилловый эфир *экзо*, *экзо*-1,3-дибутилбициклобутан-2,4-дикарбоновой кислоты
 19. *а* — 3,3-Дибром-2,2-диметил-1-метиленциклопропан, *б* — 3,3,4,4-тетрахлор-1-метил-1-фенилспиропентан
 20. 3,3,8,8-Тетрабромтрицикло[5.1.0.0^{2,4}]октан
 21. 3,3,8,8-Тетрахлортрицикло [5.1.0.0^{2,4}]октан
 22. N,N-Диэтиланилин
 23. *а* — 3-Диметиламино-2,2-диметилпропионовый альдегид, *б* — N-*втор*-бутиланилин
 24. *а* — Пропиленкарбонат, *б* — бутирофенон
 25. 1-Фенил-1,2-бутадиен
 26. *а* — N,N-Диметил-1,3-пропандиамин, *б* — метилловый эфир бициклобутан-1-карбоновой кислоты, *в* — бромциклогексан, *г* — *трет*-бутилфенол, *д* — циклогексилдиацетат, *е* — 2-метил-6-*трет*-бутилфенол, *ж* — азобензол, *з* — аценафтен, *и* — бутилбензоат
 27. β -(3,4-Диметоксифенил)этиламин
 28. *а* — Дибутилкарбонат, *б* — N-(2-Бромэтил)фталымид, *в* — ди-*н*-бутилсукцинат
 29. 2-Бутин-1-ол
 30. *а* — Неогексан, *б* — 3-метилпентан, *в* — гексен-1

31. *a* — Дициклопропилкетон, *б* — капроновая кислота
 32. Адипонитрил
 33. *a* — 3-Гептанон, *б* — метилгексоат, *в* — гексильный эфир, *г* — метиловый эфир 3-метокси-3-фенилциклобутан-1-карбоновой кислоты
 34. *a* — *транс*-2,5-Диметил-3-гексен, *б* — *н*-гептан
 35. *a* — 1-Хлорпентан, *б* — 1-бром-3-метилбутан, *в* — окись пропилена

К главе VI

1. $C_6H_5\dot{S}$ (Винилтиофен)
 2. $C_7H_5O_2$ ($I_{M+1} = 8,0\%$) или $C_7H_{12}N_2$ (8,7%) (2,5-Диметилпирон)
 3. *a* — Диметилдисульфид, *б* — этандитиол
 4. *a* — Фреон-11, *б* — тетрабромметан
 5. Хлоранилины
 6. 3- и 1-Хлор-2,2-диметил-1-фенилпропаны
 7. Метилдиизопропиламин
 8. Диметилэтиламин
 9. *a* — Изоундекан (2-метилдекан), *б* — C_7H_9N (4-этилпиридин)
 10. *a* — Этилацетамид, *б* — хлорекс
 11. *a* — Анизол, *б* — метилцеллозольв
 12. *a* — Метилбензоат, *б* — фенилацетат, *в* — *n*-оксиацетофенон
 13. Изопропилиодид
 14. *a* — Уксусная кислота, *б* — масляная кислота
 15. *a* — Аллиловый спирт, *б* — пропиловый спирт
 16. *a* — Этилбензол, *б* — ксилол
 17. Фторэтанол
 18. 2,3,4-Триметил-2-пентен, *a* — ацетон, *б* — метилизопропилкетон
 19. 2-Гептеналь
 20. Этиловый эфир оксима ацетальдегида

К главе VII

2. *a* — 1-Бромциклогексен, R_D 34,84; *б* — 1,3-дихлор-2-бутен, R_D 30,22
 3. *a* — Кротоновый альдегид, R_D 21,50; *б* — бутиронитрил, R_D 20,36
 4. *a* — α -Пинен, R_C 43,68; *б* — изопрен, R_D 25,22; *в* — диаллил, R_D 28,99; *г* — пропаналь, R_F 16,21; *д* — этилформиат, R_D 17,82; *е* — этилацетат, R_D 22,25; *ж* — масляная кислота, R_D 22,16; *з* — окись мезитила, R_D 30,46; *и* — бромциклогексанол, R_D 37,39; *к* — изопропилциклопропан, R_D 28,36; *л* — капронитрил, R_D 29,85; *м* — морфолин, R_D 23,61

5. 2,3-Окси-2-метил-6-метиленоктен-7, R_D 48,58
 6. Метил-*трет*-бутилацетилен, R_D 32,93
 7. Гомопинен, R_D 48,37
 8. *цис*-Пентен-2-ол-1, $R_F - R_C = 0,495$
 9. Тетраметилэтилен, ω_{FCD} 23,1
 10. α -Метилстирол, ω_{FCD} 38,1

К главе VIII

1. *a* — *о*-Дихлорбензол, *б* — *м*-диiodбензол, *в* — *п*-бромнитробензол, *г* — *м*-хлорбромбензол, *д* — *п*-фтортрихлорметилбензол, *е* — *п*-циан-, *N,N*-диметиланилин, *ж* — *п*-нитрозоидбензол, *з* — *п*-хлор-, *N,N*-диметиланилин, *и* — *м*-фторанилин, *к* — этиловый эфир *п*-нитробензойной кислоты, *л* — 3,4-дихлор-1-трифторметилбензол, *м* — 3,5-диброманилин, *н* — 3,5-дихлор-1-бромбензол, *о* — бромнитродурол
 2. *a* — *м*-Фтортрифторметилбензол, *б* — *м*-динитробензол, *в* — *о*-нитробензонитрил, *г* — *п*-трифторметиланилин
 4. *a* — 4-Цианопиридин, *б* — 4-диметиламинопиридин, *в* — 2,6-дихлорпиридин, *г* — 2,4'-дипиридил
 5. 3-Бромфлуоренон
 7. 2-Хлоразулен
 8. 8-Хлорхинолин
 9. 3-Хлорфальимид
 11. *a* — *цис*-2,3-Ди(4-нитрофенил)-2-бутен, *б* — *цис*-дифторэтилен, *в* — 2-хлорциклопентанон
 13. 2-Фенилциклогексанон
 14. *a* — *цис*-3,4-Дибромциклопентен, *б* — *экзо-цис*-2,3-дибромнорборнан, *в* — *транс*-5,6-дицианбицикло[2.2.2]окт-2-ен, *г* — *анти*-3,3,8,8-тетрахлортрицикло[5.1.0.0^{2,4}]октан
 15. *a* — *цис*-4-Бром-4'-нитростильбен, *б* — этиловый эфир *транс*-*n*-нитрокоричной кислоты, *в* — *транс*-1,4-дибром-2,3-диметил-2-бутен

К главе IX

- 9.11. Тетрагидрофуран
 9.12. Метиловый эфир алленкарбоновой кислоты
 9.13. 2-Метил-пентин-4-ол-3
 9.14. Диглим
 9.15. Азодикарбоновый эфир
 9.16. Диэтилмалонат
 9.17. 2-Бензиламиноэтанол
 9.18. 1,1-Дифенилацетон
 9.19. Диметилацетиленилкарбинол
 9.20. Дибензилдисульфид
 9.21. β -(*N,N*-Диметиламино)этилацетат
 9.22. 1,2,2-Трихлорпропан
 9.23. *транс*-1-Фенил-3-метил-1-бутен

- 9.24. 3-Бром-2-метил-2-бутен
- 9.25. *n*-Пропиловый спирт
- 9.26. *n*-Масляный альдегид
- 9.27. Метакриловая кислота
- 9.28. Диэтилмалеат
- 9.29. Метиловый эфир β -метоксипропионо-
вой кислоты
- 9.30. *N,N*-Диметилформамид
- 9.31. Изопропиловый спирт
- 9.32. β -Метоксипропионитрил
- 9.33. Метиловый эфир метилацетоуксу-
сной кислоты
- 9.34. Диэтиловый эфир ацетоксималоно-
вой кислоты
- 9.35. Фурфурилмеркаптан
- 9.36. 4-Метил-2-бутенолид
- 9.37. Цитраконовый ангидрид
- 9.38. Тетрагидротиофен
- 9.39. 1,1,2,2-Тетрахлорэтан
- 9.40. *n*-Бутилацетат
- 9.41. 2-Бромпропен
- 9.42. Амид пропионовой кислоты
- 9.43. Метилбутират
- 9.44. Изобутирофенон
- 9.45. Метилизобутилкетон
- 9.46. Аллиловый спирт
- 9.47. *N,N*-Диметилбензиламин
- 9.48. 2-Амино-1-бутанол
- 9.49. *n*-Толилбутадин
- 9.50. *транс*-Стильбен
- 9.51. *m*-Нитробензонитрил
- 9.52. трет-Бутилперекись
- 9.53. трет-Бутилдисульфид
- 9.54. *транс*-1,4-Дихлор-2-бутен
- 9.55. Бензгидрол
- 9.56. Диэтилацеталь фенилпропиолового
альдегида
- 9.57. *n*-*N,N*-Диметиламинобензальдегид
- 9.58. Дифенилметан
- 9.58. ω -Бромпропилбензол
- 9.60. Хлорангидрид *n*-анисовой кислоты
- 9.61. 2,6-Диметилстирол
- 9.62. Триизопропилиденциклопропан
- 9.63. *транс*-Стильбеноксид
- 9.64. Индан
- 9.65. 1-Инданон
- 9.66. 2-Инданон
- 9.67. Дигидрофенантрен
- 9.68. Метилэтилкетон
- 9.69. Диэтилфумарат
- 9.70. Бензилацетат
- 9.71. 1-Винилпирролидон
- 9.72. Окись индена
- 9.73. *трет*-Бутилацетат
- 9.74. Диэтиловый эфир 1,3-дифенил-
бициклобутан-2,4-*эндо*,*эндо*-дикарбоновой ки-
слоты
- 9.75. Метиловый эфир 7-*эндо*-метоксинор-
пинан-6-*экзо*-карбоновой кислоты
- 9.76. Метиловый эфир трицикло[4.1.0.0^{2,7}]
гептан-1-карбоновой кислоты
- 9.77. Пропиленгликоль
- 9.78. 2,6-Лутидин
- 9.79. Ортомуравьиный эфир
- 9.80. Кротоновый альдегид
- 9.81. Изопропенилацетилен
- 9.82. Ацетонциангидрин
- 9.83. Диаллиловый эфир
- 9.84. 2,4-Динитротолуол
- 9.85. Тропилиден, R_C 31,63; EM_C
0,9 (3 \equiv)
- 9.86. *цис*-2,3-Дихлор-2-бутен
- 9.87. Хлорангидрид *n*-бромбензойной ки-
слоты
- 9.88. Цитраконовый ангидрид
- 9.89. *о*-Хлорнитробензол
- 9.90. Изопрен
- 9.91. Фурфуриловый спирт
- 9.92. Метиловый эфир 2-фуранкарбоно-
вой кислоты
- 9.93. Метил-2-тиенилкетон
- 9.94. Дибензилкетон
- 9.95. 4-Фенил-2-бутиновая кислота
- 9.96. Диметиловый эфир 2,3-дифенил-2-
пропен-1,1-дикарбоновой кислоты
- 9.97. 1,4-Дигидронафталин
- 9.98. 1,1-Дифенилэтен
- 9.99. Коричный альдегид
- 9.100. Этиловый эфир фенилуксусной кис-
лоты
- 9.101. Пирокатехин
- 9.102. Бензилиденацетон
- 9.103. 2,3-Динитротолуол
- 9.104. Этиловый эфир *экзо*-2,3-бензонор-
карадиен-7-карбоновой кислоты
- 9.105. Бензилиденанилин
- 9.106. Коричный спирт
- 9.107. Бромдурол
- 9.108. Дибромстирол
- 9.109. Анисовый альдегид
- 9.110. 2,6-Дихлортолуол
- 9.111. Окись стирола
- 9.112. 3,4-Дихлортолуол
- 9.113. Халкон
- 9.114. Фуран
- 9.115. *n*-Ацетотолуидид
- 9.116. Кротоновая кислота
- 9.117. Инден
- 9.118. α -Метилстирол
- 9.119. 2-Амино-2-метил-1-пропанол
- 9.120. *L*-Лейцин
- 9.121. Циклогексен
- 9.122. 3-Этоксипропионитрил
- 9.123. *Цис*, *транс*-1,5-циклооктадиен
- 9.124. Цитраконовый ангидрид

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | | | |
|--|----|---|-----|
| Предисловие | 3 | Глава пятая. Спектры ядерного магнитного резонанса ^{13}C | 134 |
| Введение | 5 | Глава шестая. Масс-спектрометрия | 172 |
| Рекомендуемая литература | 7 | Глава седьмая. Рефрактометрия | 194 |
| Глава первая. Инфракрасные спектры | 8 | Глава восьмая. Моменты электрических диполей | 205 |
| Глава вторая. Спектры комбинационного рассеяния света | 35 | Глава девятая. Совместное использование различных физических методов определения строения органических соединений | 214 |
| Глава третья. Электронные спектры | 45 | Приложение | 307 |
| Глава четвертая. Спектры протонного магнитного резонанса | 68 | | |

Борис Вениаминович Иоффе,
Рафаэль Равилович Костилов,
Вячеслав Васильевич Разин

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Зав. редакцией С. Ф. Кондрашкова
Редактор Г. С. Гольденберг
Мл. редакторы С. М. Ерохина, Т. С. Костян
Художественный редактор В. П. Спирова
Художник А. А. Акимов
Технический редактор Л. А. Муравьева
Корректор С. К. Завьялова

ИБ № 4350

Изд. № Хим-708. Сдано в набор 27.07.83. Подп. в печать 24.02.84. Формат 70×90/16. Бум. тип. № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 24,57 усл. печ. л. Усл. кр.-отт. 24,64. 24,15 уч.-изд. л. Тираж 6000 экз. Зак. № 536. Цена 1 руб.

Издательство «Высшая школа»,
101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.
Ярославский полиграфкомбинат Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014, Ярославль, ул. Свободы, 97.

