Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский государственный университет»

Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул

Учебно-методическое пособие

Томск
2016

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО методической комиссией химического факультета

Протокол № 25 от 18. 11. 2015 г.
Председатель комиссии В.В. Хасанов

Современная химия немыслима без использования физических методов как при установлении строения вещества, так и изучении его свойств. ИК-спектроскопия и протонный магнитный резонанс (ПМР) являются одними из наиболее популярных методов. Целью настоящего методического пособия является не только познакомить студентов с возможностями методов, но и привить азы расшифровки ИК и ПМР спектров на достаточно несложных примерах. В пособии дано небольшое теоретическое руководство по использованию методов, демонстрационные примеры и задачи для самостоятельной работы.

Пособие предназначено для студентов химиков, знакомящихся с физическими методами.

Составители: Л.Г. Самсонова

Учебное пособие подготовлено с частичным использованием средств научного проекта (№ 8.2.44.2015), выполненного при поддержке Программы "Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета в 2015 г."

Содержание

1. Краткая характеристика метода колебательной спектроскопии 4

1.1 Типы колебаний 4

1.2. Получение ИК-спектров 6

1.3 Получение спектров комбинационного рассеяния (КР) 8

1.4 Сравнительная характеристика ИК и КР-спектров 8

1.5 Основные характеристические колебания 10

1.6 Практические рекомендации 19

1.7 Основные частоты колебаний в ИК-спектрах 22

1.8 Возможности метода 27

19 Ограничения метода 27

1.10 Задачи для самостоятельного решения 28

2. Спектроскопия протонного магнитного резонанса 39

2.1. Природа спектра ПМР 39

2.2 Магнитное экранирование и химический сдвиг 40

2..3 Получение спектров 42

2.4 Шкала химических сдвигов 44

2.5. Спин-спиновые взаимодействия 48

2.6 Возможности метода: 56

2.7 Задачи для самостоятельной работы 59

Литература 61

1. Краткая характеристика метода колебательной спектроскопии

Колебательные спектры являются весьма специфичными характеристиками молекул. Частоты молекулярных колебаний лежат в диапазоне $10^{12} – 10^{14}$ Гц, совпадая с ИК-диапазоном электромагнитного спектра излучения.

Колебательная спектроскопия подразделяется на инфракрасную (ИК) спектроскопию и спектроскопию комбинационного рассеяния (КР). Инфракрасное излучение было открыто в 1800 году У.Гершелем, однако экспериментальные спектры ИК-поглощения были получены лишь в начале 20-го века.

Явление КР в зарубежной литературе носит имя индийского ученого Ч.В. Рамана. Раман и К.С. Кришнан открыли эффект комбинационного рассеяния света веществом в 1928 г. одновременно с аналогичным открытием Л.И. Мандельштама и Г.С. Ландсберга.

1.1. Типы колебаний

Энергия, необходимая для возбуждения колебаний атомов в молекуле, соответствует энергии квантов света с длиной волны 1–15 мкм или волновым числом 400–4000 $см^{-1}$, т.е. электромагнитному излучению средней инфракрасной (ИК) области. Колебательные уровни квантованы, энергия переходов между ними и, следовательно, частоты колебаний могут иметь только строго определенные значения. Поглощая квант света, молекула может переходить на более высокий колебательный уровень, обычно из основного колебательного состояния в возбужденное. Поглощенная энергия передается затем на возбуждение вращательных уровней или преобразуется в кинетическую энергию молекул. Колебания молекул проявляются в двух типах спектров: спектры поглощения в инфракрасной области (ИК-спектры) и спектры комбинационного рассеяния света (спектры КР).

Математическая модель колебаний многоатомных молекул сложна. Расчеты проведены только для простейших двухатомных молекул. Колебательная спектроскопия носит в основном эмпирический характер, т.е. основные частоты колебаний получены при сопоставлении спектров многих соединений одного класса. Это, однако, не умаляет ценности метода.

Основными типами колебаний являются валентные и деформационные.

Валентными колебаниями называются колебания ядер атомов вдоль линии связи, они обозначаются буквой ν ($\nu_{C=C}$, $\nu_{C=O}$ и т.д.).

Приближенной механической моделью валентных колебаний может служить система из двух шаров, связанных жесткой пружиной (рис.1.1). При растяжении или сжатии пружины шары начнут колебаться вокруг положения равновесия, т.е. будет осуществляться гармоническое колебание, описываемое уравнением

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{F / m_r}\,, \qquad (1.1)$$

где ν – частота колебания, F – силовая постоянная, характеризующая прочность связи, или силу, возвращающую шары в положение равновесия; m_r – приведенная масса шаров (атомов), вычисляемая по формуле

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\,. \qquad (1.2)$$

Частоты валентных колебаний определяются массой и прочностью (энергией) связи. Чем масса больше, тем частота меньше, например:

$\nu_{C=C} \approx 1000$ см$^{-1}$; $\nu_{C=H} \approx 3000$ см$^{-1}$

Чем связь прочнее, тем выше частота колебаний, например:

$\nu_{C-C} \approx 1000$ см$^{-1}$	$\nu_{C-O} \approx 1100$ см$^{-1}$	$\nu_{C-N} \approx 1050$ см$^{-1}$
$\nu_{C=C} \approx 1600$ см$^{-1}$	$\nu_{C=O} \approx 1700$ см$^{-1}$	$\nu_{C=N} \approx 1650$ см$^{-1}$
$\nu_{C\equiv C} \approx 2200$ см$^{-1}$		$\nu_{C\equiv N} \approx 2250$ см$^{-1}$

Возможно появление обертонов – колебаний, частота которых больше в целое число раз, чем у основных (2ν, 3ν и т.д.). Обычно интенсивность обертонов много меньше: для первого обертона она составляет 1-10 % от интенсивности основного колебания; третий обертон обнаружить обычно не удается.

В системе из трех или четырех атомов возможны два типа валентных колебаний – синфазное (в одной фазе, или симметричное, ν^{s}) и антифазное (в разных фазах, или антисимметричное, ν^{as}). Частота антифазного колебания всегда выше, чем синфазного.

Деформационные колебания связаны с изменением валентного угла, образованного связями у общего атома; они обозначаются буквой δ. Для возбуждения деформационных колебаний требуется меньшая энергия, чем в случае валентных колебаний, и, следовательно, они имеют меньшую частоту.

С увеличением числа атомов в молекуле число возможных колебаний быстро растет. В реальной молекуле колебания атомов тесно связаны друг с другом и взаимодействуют между собой. Спектры молекул представляют собой сложный набор различных колебаний, каждое из которых проявляется в узком интервале частот.

Интенсивность поглощения определяется, как и в Уф-спектроскопии, молярным коэффициентом поглощения, однако в этом случае точность измерения существенно меньше. Обычно интенсивность полос выражают как поглощение (А) или пропускание (Т) светового потока в процентах. Полосы также оценивают по интенсивности как сильные (с.), средние(ср.) и слабые (сл.).

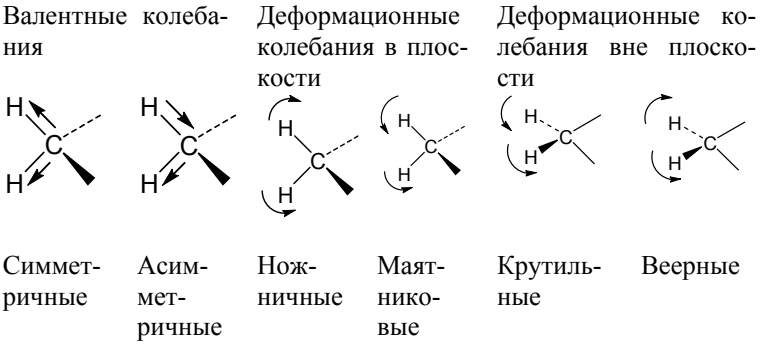


Рис. 1.1. Валентные и деформационные колебания метиленовой группы

1.2. Получение ИК-спектров

В основе получения ИК-спектров лежит прямое поглощение света при прохождении через слой вещества. Из обширного диапазона ИК-излучения обычно используется средняя область (400 – 4000 $см^{-1}$). В области ближнего ИК (4000 – 14300 $см^{-1}$), где проявляются в основном обертоны, проводят иногда количественный анализ. В дальнюю ИК-область (100 – 400 $см^{-1}$) попадают практически только колебания связей углерод – металл.

Схема ИК спектрометра сходна со схемой УФ-спектрометра, однако конструкция прибора более сложна. ИК-излучение является тепловым;

его источником обычно служит керамический стержень, раскаляемый проходящим электрическим током. Прошедший через образец свет поступает в монохроматор, позволяющий плавно сканировать частоту излучения. Учитывая, что в ИК-области большинство веществ непрозрачно, призмы изготовляют из монокристаллов солей. В приборах высокого класса применяют три призмы: LiF (2000 – 3800 $см^{-1}$), NaCl (700 – 2000 $см^{-1}$) и KBr (400 – 700 $см^{-1}$).

ИК-спектр представляет собой зависимость интенсивности поглощения или пропускания (в %) от частоты (в $см^{-1}$) или длины волны (в мкм).

Существуют различные способы введения образца в ИК-спектрометр.

1. *Растворы веществ* наиболее удобны для получения спектров, так как в этом случае отсутствуют межмолекулярные взаимодействия. В связи с тем, что в ИК-области поглощает любое вещество, в качестве растворителей используют соединения простейшей структуры, спектр которых состоит из минимального числа полос и наиболее часто – четыреххлористый водород, который прозрачен выше 1300 $см^{-1}$, и сероуглерод, практически прозрачный ниже 1300 $см^{-1}$. Последовательно растворив вещество в том и другом растворителе, удается записать весь ИК-спектр. Для растворов применяют цилиндрические кюветы толщиной 0,1–1,0 мм с окнами из солевых пластин. Необходимый для заполнения объем раствора 0,1–1,0 мл при концентрации 0,05–10%.

2. *Тонкие пленки* (<0,01 мм) жидкого вещества, помещенные между солевыми пластинами, удерживаемыми капиллярными силами.

3. *Пасты*, приготовляемые тщательным растиранием твердого образца с вазелиновым маслом и помещаемые в виде тонкого слоя между солевыми пластинами. Само вазелиновое масло, являющееся смесью углеводородов, интенсивно поглощает в области ≈ 2900 $см^{-1}$ и ≈ 1400 $см^{-1}$. Иногда для приготовления паст используется гексахлорбутадиен, прозрачный выше 1600 $см^{-1}$ и в области 1250 – 1500 $см^{-1}$, т.е. в тех интервалах частот, в которых поглощает вазелиновое масло.

4. *Твердые вещества* в виде тонкого порошка (0,5 – 1 мг), тщательно перемешанные с бромидом калия (~100 мг) и затем спрессованные в специальном устройстве под давлением до ≈ 4,5 10^8 Па в тонкую пластинку.

Количество вещества, необходимое для получения ИК-спектра, независимо от способа приготовления пробы составляет 0,5 – 2 мг. Так как материалом для кювет служат солевые пластины, образец не должен содержать воды.

1.3. Получение спектров комбинационного рассеяния (КР)

Проходя через вещество, часть света рассеивается, т.е. изменяет направление. В процессе комбинационного рассеяния изменяется также частота света. При пропускании через вещество монохроматического излучения с длиной волны ≈ 400 нм (граница УФ и видимой области) происходит поглощение квантов ν_0, обладающих относительно большой энергией. Часть энергии этого кванта может быть израсходована на переход из основного состояния в возбужденное. В этом случае при испускании молекулой излучения (в процессе рассеяния) возникает квант с меньшей энергией ν_i , причем разность $\nu_0 - \nu_i = \Delta\nu$ ($см^{-1}$) не зависит от энергии возбуждающего колебания, т.е. частоты возбуждающей линии, а определяется только изменением колебательных уровней. Несмотря на то, что эффект проявляется в малой степени (всего около 10^{-7} от общей интенсивности рассеянного света), колебания меньших частот могут быть зарегистрированы в направлении , перпендикулярном к пути возбуждающего луча.

В современных приборах возбуждение рассеянного света производится монохроматическим лазерным лучом. Исходный световой поток в этом случае характеризуется большой мощностью и узкой направленностью, что позволяет при получении спектра обходиться 1–10 мг вещества.

Пробу можно вводить как в виде чистой жидкости или раствора, так и в виде твердого порошка.

1.4. Сравнительная характеристика ИК и КР-спектров

По числовым значениям ν (ИК)= Δν (КР), так как они определяются энергией одних и тех же колебательных переходов. Однако, поскольку спектры имеют различную природу, интенсивность проявления в них одних и тех же колебаний различна.

Электромагнитные колебания возникают за счет движения зарядов. Очевидно, что прямое поглощение в ИК области будет происходить с достаточной интенсивностью, если связь ***полярна***. В спектрах КР интенсивные полосы дают симметричные колебания ***неполярных*** связей, так как в этом случае важен дипольный момент, возникающий в процессе колебания.

Следовательно, в простейших случаях в ИК спектрах должны проявляться колебания, неактивные в КР-спектрах, и наоборот. Для симмет-

ричных молекул в ИК-спектрах активны антифазные колебания, тогда как в спектрах КР – синфазные. По мере снижения симметрии молекулы многие колебания достаточно интенсивно проявляются в том и другом спектре. Следовательно, ИК- и КР-спектры дополняют друг друга, и при совместном применении этих методов может быть получена максимальная информация о частотах колебаний исследуемого вещества.

Полосы в колебательных спектрах делятся на два типа.

Характеристические (в основном валентные), присутствие которых в спектре доказывает наличие в исследуемом веществе определенных структурных элементов. Характеристическими являются те колебания, которые хотя бы по одному параметру (*m* или *F*) существенно отличаются от основных колебаний С–С : это колебания легких атомов: С–Н, О–Н, N–H или кратных связей. Характеристическое колебание принадлежит определенной связи и, следовательно, имеет достаточно постоянную частоту в различных веществах, которая изменяется незначительно за счет взаимодействия с остальной частью молекулы.

Нехарактеристические, занимающие область 400 – 1000 $см^{-1}$, где проявляются многочисленные не поддающиеся отнесению валентные колебания связей С–С, С–N, N–O и деформационные колебания. Эта область колебаний углеродного мостика молекулы, которая резко реагирует на малейшие изменения в структуре молекулы. Нехарактеристические колебания составляют основную часть спектра и для каждого вещества образуют свой, неповторимый набор полос. Нет двух соединений, за исключением энантиомеров (оптических антиподов), которые имели бы одинаковые ИК-спектры (и спектры КР). Этим часто пользуются для установления для тождественности веществ, так как совпадение ИК-спектров является убедительным доказательством идентичности исследуемых образцов. Другими словами, ИК- и КР-спектры вещества являются его важнейшими характеристиками, имеющими большее значение, чем температура плавления или кипения.

Когда строение вещества установлено, в нехарактеристической области спектра некоторые полосы удается отнести к определенным колебаниям. Однако перед исследователем стоит обычно противоположная задача – установить строение по спектру. В этом отношении возможности ИК-спектроскопии не нужно переоценивать. В частности, данные, полученные из рассмотрения ниже 1500 $см^{-1}$, нельзя расценивать как доказательства, а лишь как свидетельства в пользу присутствия того или другого структурного элемента. Иными словами, из колебательных спектров

не следует пытаться извлечь информацию, достоверность которой сомнительна.

1.5. Основные характеристические колебания

C–H. Валентные колебания C–H при насыщенном углеродном атоме проявляются в области 2800 – 3000 $см^{-1}$. Для ациклических и ненапряженных циклических структур ν_{CH} имеют следующие значения ($см^{-1}$):

CH_3	ν_{CH}^{s}	2962	ν_{CH}^{as}	2972
CH_2	ν_{CH}^{s}	2853	ν_{CH}^{as}	2926
CH	ν_{CH}	2890		

Полосы характеристичны, но малоинформативны, так как в веществе обычно осуществляются разные колебания C–H, которые кроме того, могут взаимодействовать между собой. Отдельные полосы колебаний накладываются друг на друга, образуя в области 2800 – 3000 $см^{-1}$ полосу, имеющую отдельные слабовыраженные максимумы. Отсутствие полос в данной области является убедительным доказательством отсутствия атомов водорода при насыщенных углеродных атомах.

Деформационные колебания δ_{CH}, расположенные в области 1350 – 1470 $см^{-1}$, малохарактеристичны, но обычно могут быть обнаружены в спектре:

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

Достаточно характеристичным считается поглощение двух метильных групп при одном углеродном атоме (геминальное замещение), образующее два близких максимума (дублет) примерно равной интенсивности в области 1370 – 1385 $см^{-1}$.

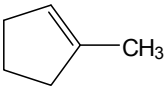
При анализе соединений, меченых дейтерием, весьма характеристичной является полоса ν_{CD} 2100 – 2160 $см^{-1}$, расположенная в области, где практически отсутствуют другие полосы.

C=C. В соединениях с изолированной двойной связью $\nu_{C=C}$ находится при 1600 – 1680 $см^{-1}$. В циклических системах, особенно в напряженных, значение этой частоты несколько ниже. Частота колебаний двойной связи заметно повышается с ростом степени ее замещенности, например:



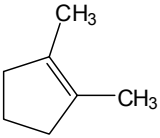
(I)

1612 см$^{-1}$



(II)

1636 см$^{-1}$



(III)

1655 см$^{-1}$

В ИК-спектрах симметрично замещенных алканов (неполярная двойная связь) $\nu_{C=C}$ проявляется полосой ничтожно малой интенсивности, как, например, в спектрах соединений (I) и (III); для несимметрично замещенной двойной связи (например, в II) эта полоса достаточно интенсивна. В спектрах КР колебание C=C в любом случае активнее, чем в ИК-спектре, и любая двойная связь дает мощную (обычно наиболее интенсивную в спектре) линию.

О наличии в веществе двойной связи дополнительно может свидетельствовать характеристическая полоса $\nu_{=CH}$, расположенная в области 3000-3100 см$^{-1}$.

Деформационные колебания $\delta_{=CH}$ могут быть полезны для определения конфигурации заместителей при двойной связи: для *цис*-изомеров они расположены в области 650 – 750 см$^{-1}$, а для *транс*-изомеров – в области 960 – 970 см$^{-1}$.

Полоса $\nu_{=CD}$ весьма характеристична (2200 – 2300 см$^{-1}$) и позволяет уверенно отличить атом дейтерия, находящийся при двойной связи, от атома D при насыщенном углеродном атоме.

Сопряженные диеновые системы в области 1500 – 1650 см$^{-1}$ имеют две полосы, соответствующие двум типам валентных колебаний – синфазному и антифазному, например:

$CH_3CH{=}CH{-}CH{=}CH_3$ $\quad \nu^{s}_{C=C}$ 1600 см$^{-1}$ $\quad \nu^{as}_{C=C}$ 1650 см$^{-1}$



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

В целом, полосы колебаний диеновых систем в ИК- и КР-спектрах значительно более интенсивны по сравнению с полосами изолированных двойных связей, особенно, если диеновая система имеет трансоидную конфигурацию.

При введении в диеновую систему алкильных заместителей значения частот $\nu^{s}_{C=C}$ и $\nu^{as}_{C=C}$ закономерно повышаются.

Колебания $\nu_{=CH}$ в диенах проявляются в той же области, что и в алкенах (3000 – 3100 $см^{-1}$). Типичные спектры диенов представлены на рис.1.2

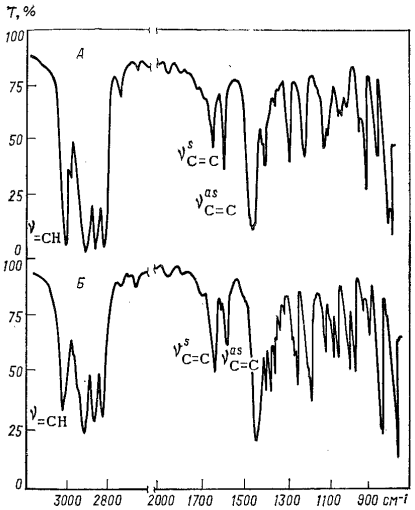


Рис. 1.2. ИК-спектры диенов: 2-метилциклогексадиена-1,3 (А) и 1-метилциклогексадиена-1,3 (Б). Обратите внимание на соотношение частот $\nu_{C=C}$ в обоих соединениях

При увеличении длины цепи сопряжения (в спектрах полиенов) растет общее число полос $\nu_{C=C}$, причем частоты их колебаний уменьшаются, а интенсивность значительно возрастает.

Ароматические системы. Валентные колебания С−С связей бензольного ядра дают полосы умеренной интенсивности при 1585 – 1600 $см^{-1}$ и 1400 – 1500 $см^{-1}$, что делает их неудобными для идентификации, так как эта область близка к колебаниям $\nu_{C=C}$. Колебания $\nu_{=CH}$ аренов лежат в области 3020 – 3100 $см^{-1}$; обычно они проявляются в виде группы полос средней интенсивности (см., например, спектр толуола, рис. 1.3).

В спектрах ароматических соединений имеются интенсивные полосы неплоских деформационных колебаний С−Н в области 650 – 900 $см^{-1}$. Эта область дает некоторые возможности для определения числа и расположения заместителей в ароматическом ядре, а также взаимного рас-

положения бензольных колец в полиядерных ароматических соединениях. Как правило, отсутствие сильных полос в области 650 – 900 см$^{-1}$ свидетельствует об отсутствии в веществе ароматического ядра (в данной области могут наблюдаться также интенсивные полосы С–Х, где Х – галоген).

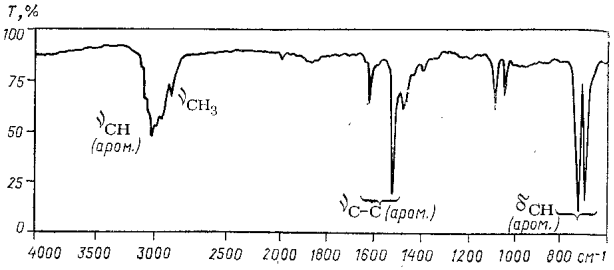


Рис. 1.3. ИК-спектр толуола

Для установления положения заместителей в ароматическом ядре иногда используют область 1650 – 2000 см$^{-1}$, где проявляются исключительно слабыми полосами обертоны и тоны более сложного происхождения. Полосы в этой области в зависимости от характера замещения имеют различный контур (рис. 1.4). Надежность данного признака невелика, и, кроме того, эта область полностью перекрывается при наличии в веществе карбонильной группы.

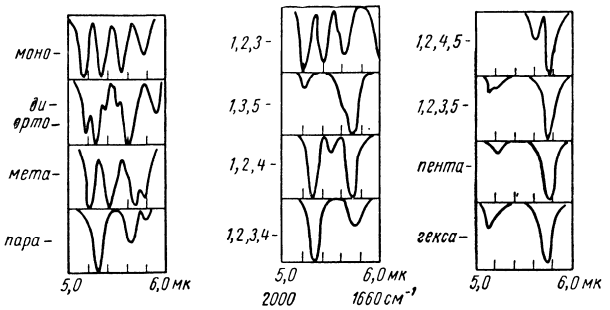


Рис. 1.4. Поглощение замещенных бензолов в области 2000 - 1660 см$^{-1}$

Колебательные спектры важнейших гетероциклических систем имеют много общего со спектрами производных бензола: так, для фурана, тиофена, пиррола и пиридина ν_{CH} 3010 – 3080 см$^{-1}$ и ν_{C-C} (кольцо) 1300 –

1600 см$^{-1}$, причем положение полос $\nu_{C\text{-}C}$ существенно зависит от типа гетероцикла и характера замещения. В данной области может появиться от двух до четырех полос. Ниже приводятся основные частоты в спектрах важнейших гетероциклических соединений (см$^{-1}$):

	$\nu_{=CH}$	ν_{C-C}
фуран	3125 – 3165	1500 – 1565
тиофен	3050 – 3125	1040 – 1520
пиррол	3400 – 3440	1500 – 1565
пиридин	3020 – 3070	1430 – 1650

Для гетероциклических систем, как и для производных бензола, характерна область δ_{CH} 600 – 800 см$^{-1}$.

C≡C. Наличие тройной связи относительно легко определяется по данным колебательных (особенно КР) спектров, так как полоса $\nu_{C\equiv C}$ 2100 – 2250 см$^{-1}$ расположена в области, где другие полосы практически отсутствуют. В ИК-спектрах эта полоса обычно имеет умеренную интенсивность, однако при симметричном замещении ее интенсивность может стать исчезающе малой. В спектрах КР полоса $\nu_{C\equiv C}$ всегда активна и обладает тем большей интенсивностью, чем более симметричен алкин.

В ИК- и КР-спектрах алкинов-1 обычно удается обнаружить узкую полосу $\nu_{\equiv CH}$ 3260 – 3330 см$^{-1}$, обладающую умеренной интенсивностью.

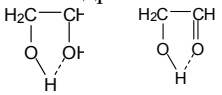
C−X. Полосы связи углерод – галоген (X) располагаются в низкочастотной области спектра (490 – 780 см$^{-1}$), но обычно они довольно легко определяются вследствие высокой интенсивности:

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

Полезность этих полос при идентификации соединений весьма ограничена, так как о присутствии галогена в молекуле известно заранее из данных элементного анализа или масс-спектра. Полосы ν_{C-F}, попадая в область скелетных колебаний ν_{C-C} (730 – 1400 см$^{-1}$), практически не поддаются определению.

O−H. Валентное колебание ν_{OH}, одно из наиболее характерных для ИК-спектра, образует интенсивную полосу в области 3200 – 3600 см$^{-1}$. Положение и характер полосы зависят от степени участия гидроксильной группы в водородной связи. Водородная связь изменяет силовую постоянную связи O−H и, следовательно, приводит к уменьшению частоты колебаний.

В чистой жидкости и в концентрированных растворах гидроксильная группа участвует в межмолекулярной водородной связи; такая группа характеризуется широким (3200 – 3600 $см^{-1}$) интенсивным максимумом поглощения, как это видно из рис. 1.5. В гидроксилсодержащих соединениях возможна внутримолекурная водородная связь, например в цисдиолах, гидроксилальдегидах или гидроксикетонах:



В разбавленных растворах в четыреххлористом углероде с концентрацией ≤ 0,005 моль/л образование межмолекулярных водородных связей практически полностью исключено. В ИК-спектрах таких растворов гидроксильная группа проявляется узкой интенсивной полосой, но для несвязанной гидроксильной группы эта полоса расположена в области 3610 – 3620 $см^{-1}$, тогда как для ОН–группы, образующей внутримолекулярную связь, – в области значительно меньших частот: ≈ 3500 $см^{-1}$ (рис. 1.5). Колебания несвязанного гидроксила ν_{OH} в фенолах проявляются с еще большей интенсивностью, чем в спиртах, но имеют меньшую частоту (3600 – 3615 $см^{-1}$).

Таким образом, по колебательным спектрам можно не только надежно доказать присутствие гидроксильной группы, но и обнаружить ее участие в водородной связи.

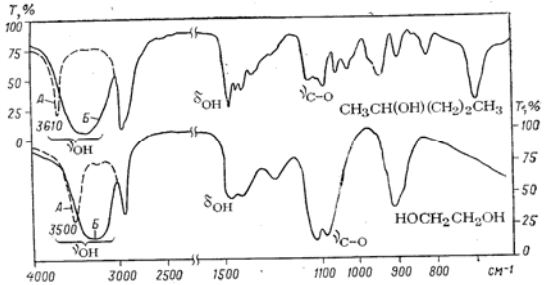


Рис. 1.5. ИК-спектр пентанона-2 (А – ν_{OH}, не связанной межмолекулярной водородной связью; 0,03 М раствор вещества в CCl_4; Б – ν_{OH}, связанной межмолекулярной водородной связью; в тонком слое) и ИК-спектр этиленгликоля (А – ν_{OH}, связанной внутримолекулярной водородной связью; 0,05 М раствор вещества в CCl_4; Б – ν_{OH}, связанной межмолекулярной водородной связью; в тонком слое).

Деформационные колебания δ_{OH} расположены в области 1330 – 1420 $см^{-1}$ и малопригодны для идентификации. В карбоновых кислотах, находящихся в димерной форме, ν_{OH} дает широкую полосу 2500 – 3300 $см^{-1}$, причем эта полоса может перекрываться полосами ν_{CH}. В ИК-спектрах димеров кислот δ_{OH} проявляется широкой интенсивной полосой в области 1200 – 1400 $см^{-1}$, однако сделать отнесение этой полосы лучше после того, как доказано, что вещество является карбоновой кислотой (см. ниже).

C−O. В спиртах и эфирах $\nu_{C\text{-}O}$ проявляется интенсивной полосой (в сложных эфирах – двумя полосами) в области 1000 – 1275 $см^{-1}$. Положение полосы в значительной степени зависит от структурных особенностей молекулы, в основном от присутствия по соседству двойной связи и ароматического ядра. Наличие двух полос в спектрах сложных эфиров связано с колебаниями ν^{s}_{COC} 1020 – 1075 (более слабая в ИК-спектре) и ν^{as}_{COC} 1200 – 1275 $см^{-1}$ (более слабая в спектре КР). Полосы малохарактеристичны, так как в данной области проявляются и другие колебания. Однако их чаще всего удается обнаружить как наиболее интенсивные в указанном интервале частот.

C=O. Валентные колебания карбонильной группы независимо от того, в какую функциональную группу она входит, проявляются высокоинтенсивным максимумом в области 1650 – 1850 $см^{-1}$, где другие полосы практически отсутствуют. Колебания $\nu_{C=O}$ являются одними из наиболее характеристичных и позволяют убедительно доказать наличие или отсутствие в веществе карбонильной группы. Пример ИК-спектра карбонильного соединения представлен на рис. 1.6. Для различных типов соединений значения $\nu_{C=O}$ несколько варьируют ($см^{-1}$):

Альдегиды и кетоны	1710 – 1750
Карбоновые кислоты	1750 – 1770 (мономеры) и 1706 – 1720 (димеры)
Сложные эфиры	1735 – 1750
Амиды кислот	1650 – 1695
Хлорангидриды кислот	1785 – 1815
Фторангидриды кислот	1865 – 1875
Ангидриды кислот	1740 – 1790 и 1800 – 1850 (две полосы)

За счет индукционного эффекта (-*I*) уменьшается длина связи C=O и, следовательно, увеличивается ее силовая постоянная и частота. Эффект сопряжения за счет делокализации π-электронов приводит к уменьшению частоты $\nu_{C=O}$; например, для систем C=C−C=O и C_6H_5−C=O частота этого колебания составляет 1665 – 1685 $см^{-1}$. Следовательно, зная частоту карбонила, можно предположить природу соответствующей функциональной группы.

Положение $\nu_{C=O}$ циклических кетонов изменяется в зависимости от размеров цикла (пропанол-2 − 1715, циклогексанон − 1715, циклопентанон − 1751, циклобутанон − 1775 $см^{-1}$). Приведенные различия могут оказаться полезными при определении принадлежности кетогруппы к пятичленному или шестичленному циклу в полициклическом соединении.

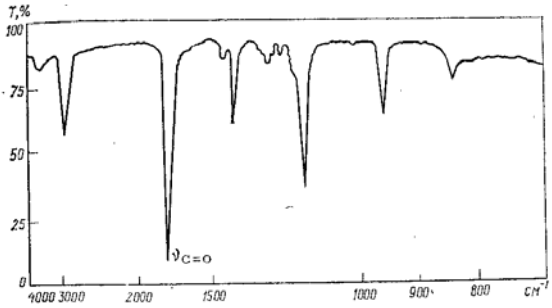


Рис. 1.6. ИК-спектр циклопентанона

Карбонильные соединения имеют дополнительные отличительные признаки, некоторые из них достаточно надежны. В спектрах сложных эфиров и ангидридов − это полосы ν_{C-O}, в спектрах амидов − полосы ν_{NH}, в спектрах альдегидов иногда удается обнаружить полосу $\nu_{C(O)H}$ в области 2695 – 2830 $см^{-1}$ (полоса $\delta_{C(O)H}$ расположена в области 1390 $см^{-1}$, что не позволяет делать какие-либо заключения).

Спектры карбонильных соединений, енолизованных в заметной степени, представляют собой сумму спектров кетонной и енольной форм.

N−H. Валентные колебания ν_{NH} проявляются в области 3100 – 3500 $см^{-1}$; интенсивность полос в ИК-спектре значительно ниже, чем находящихся практически в той же области полос ν_{OH}, тогда как в спектре КР наблюдается обратное соотношение. Частота ν_{NH} зависит от степени участия группы в водородной связи, но это проявляется в меньшей степени,

чем для ν_{OH}: ν_{NH} 3300 – 3500 см$^{-1}$ (своб.), 3100 – 3300 см$^{-1}$ (связ.). Характерно, что полоса, соответствующая первичной аминогруппе, двойная; это особенно хорошо проявляется в разбавленных растворах ($\nu^{s}_{NH} \approx 3400$ см$^{-1}$, $\nu^{as}_{NH} \approx 3500$ см$^{-1}$). В тех же условиях вторичные амины имеют одну полосу (в растворах 3310 – 3350 см$^{-1}$). Типичный ИК-спектр приведен на рис.1.7 Деформационные колебания δ_{NH} дают нехарактеристические полосы умеренной интенсивности в области 1580 – 1625 см$^{-1}$ для первичной аминогруппы и 1500 – 1600 см$^{-1}$ − для вторичной.

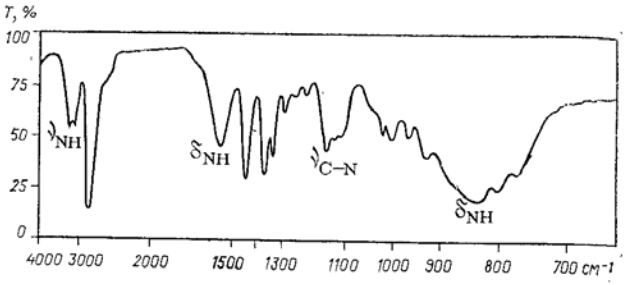


Рис. 1.7. ИК-спектр *втор*-бутиламина

В спектрах амидов карбоновых кислот в разбавленных растворах проявляются $\nu^{s}_{NH} \approx 3400$ см$^{-1}$ и $\nu^{as}_{NH} \approx 3500$ см$^{-1}$ умеренной интенсивности. Отметим, что эти частоты совпадают ν_{NH} аминогруппы при насыщенном углеродном атоме. Водородная связь в спектрах амидов карбоновых кислот в твердом состоянии смещает ν^{s}_{NH} и ν^{as}_{NH} соответственно в область ≈3200 см$^{-1}$ и 3350 см$^{-1}$.

C≡N. Валентные колебания нитрильной группы расположены в области 2240 – 2260 см$^{-1}$, т.е там, где обычно нет других полос. Поэтому, несмотря на малую интенсивность, полоса $\nu_{C\equiv N}$ достаточно характеристична. Сопряжение смещает данную полосу в сторону меньших частот − до 2215 – 2240 см$^{-1}$. В спектре КР валентное колебание нитрильной группы проявляется интенсивной полосой.

NO_2. Валентные колебания нитрогруппы проявляются в области $\nu^{s}_{NO_2}$ 1370 – 1390 см$^{-1}$ и $\nu^{as}_{NO_2}$ 1550 – 1580 см$^{-1}$. Несмотря на присутствие в этой области значительного числа других полос, нитрогруппа в ИК-

спектре определяется достаточно надежно вследствие исключительно высокой интенсивности поглощения, причем полоса $\nu^{as}_{NO_2}$, естественно, более интенсивна, чем $\nu^{s}_{NO_2}$. При наличии сопряжения полосы смещаются в низкочастотную область $\nu^{s}_{NO_2}$ 1290 – 1360 см$^{-1}$ и $\nu^{as}_{NO_2}$ 1500 – 1550 см$^{-1}$.

S−H. Связь легко идентифицируется по ИК-спектру, так как ν_{SH} лежит в области 2550 – 2600 см$^{-1}$, практически свободной от других полос.

1.6. Практические рекомендации

Изучая ИК-спектр, следует в первую очередь обратить внимание на те области, в которых наличие интенсивной полосы однозначно свидетельствует о присутствии в исследуемом веществе определенной функциональной группы. Каждая из таких групп обычно проявляется несколькими полосами в разных частях спектра. Обнаружив основную характеристическую частоту, обязательно убедитесь в наличии других полос, характерных для данного структурного элемента.

При определении характеристических полос важнейшее значение имеет их интенсивность. Так, слабая полоса в области 1700 см$^{-1}$ не может служить доказательством присутствия в исследуемой молекуле карбонильной группы, поскольку характеристическая для этой группы полоса является одной из самых интенсивных в спектре. Аналогично, слабая полоса в области 3500 – 3600 см$^{-1}$ скорее свидетельствует о присутствии в веществе влаги, чем гидроксильной группы в основной структуре. слабая полоса в этой области может быть обусловлена также появлением обертона или гидроксильной группы, соответствующей енольной форме карбонильного соединения.

В первую очередь проверьте наличие наиболее характеристических полос в области 1700 – 1800 см$^{-1}$ (группа C=O в составе любой возможной функции) и области 3200 – 3600 см$^{-1}$, в которую попадают колебания групп O–H N–H. Если полосы соответствующей интенсивности в той и другой области отсутствуют, то можно утверждать, что молекула не содержит перечисленных структурных элементов.

Если присутствует полоса $\nu_{C=O}$, попытайтесь по ее положению с помощью данных разд. 3-5 предположить, к какой функциональной группе она относится. Если полос $\nu_{C=O}$ две и они имеют соответствующие значе-

ния частот, то весьма вероятно, что вещество является ангидридом кислоты; в этом случае в области $\nu_{C\text{-}O}$ должны также наблюдаться две полосы. Если предполагаемая группа альдегидная, попытайтесь отыскать в спектре полосу $\nu_{C(O)H}$. Если вещество представляет сложный эфир, ему должны соответствовать две полосы $\nu_{C\text{-}O}$.

Если в спектре соединения обнаруживается полоса в области 3200 – 3600 $см^{-1}$, обратите внимание на ее интенсивность и форму. Данные предыдущего раздела помогут Вам установить, к какой из функциональных групп относится данная полоса. Наличию гидроксильной группы должна кроме того соответствовать интенсивная полоса малохарактеристического колебания $\nu_{C\text{-}O}$.

Если соединение содержит тройную связь, в спектре (особенно в спектре КР) легко может быть обнаружена характеристическая полоса $\nu_{C\equiv C}$.

Обратите внимание на форму полосы $\nu_{C\text{-}H}$, особенно на линии спада полосы как в длинноволновую, так и в коротковолновую область. Если на спаде полосы имеются максимумы в области 3000 – 3100 $см^{-1}$, это является убедительным свидетельством присутствия в молекуле атомов водорода при двойной связи, в ароматическом или гетероциклическом ядре. Дальнейшие выводы следует делать, руководствуясь данными для области 1500 – 1700 $см^{-1}$. На спаде полосы в сторону меньших частот могут проявиться узкие максимумы умеренной интенсивности, соответствующие $\nu_{C(O)H}$ альдегидной группы (2695 – 2830 $см^{-1}$), группе S–H (2550 – 2600 $см^{-1}$), группе C≡N (2240 – 2260 $см^{-1}$) и тройной связи $\nu_{C\equiv C}$ (2100 – 2250 $см^{-1}$). Отсутствие в этой области ИК-спектра полосы убедительно свидетельствует об отсутствии в исследуемом соединении сульфгидрильной и нитрильной групп. Полосе 2695 – 2830 $см^{-1}$ должна соответствовать мощная полоса карбонильной группы.

Для окончательного вывода об отсутствии тройной связи в структуре молекулы (особенно симметрично замещенной) необходимо иметь данные спектра КР.

Внимательно рассмотрите область 1500 – 1700 $см^{-1}$. Если вы уже обнаружили поглощение в области 3000 – 3100 $см^{-1}$, то по волновому числу, интенсивности (особенно соотношению интенсивностей в ИК- и КР спектрах) и положению полосы (или полос) в области 1500 – 1700 $см^{-1}$ Вы можете сделать определенные предположения о том, является ли данное вещество алкеном, диеном или ароматическим соединением. Наличие интенсивных полос в этой области возможно и при отсутствии в

веществе атомов водорода при двойных связях (и, соответственно, $\nu_{=CH}$ в спектре). В спектре ароматического соединения должна обязательно присутствовать интенсивная полоса в области 650 – 900 $см^{-1}$. Отсутствие в спектре КР в области 1500 – 1700 $см^{-1}$ (а также 3000 – 3100 $см^{-1}$) является убедительным доказательством отсутствия в исследуемом веществе двойных связей и ароматического ядра.

Пример 1. Какую структуру имеет соединение C_3H_6O, ИК-спектр которого показан на рис.1.8.

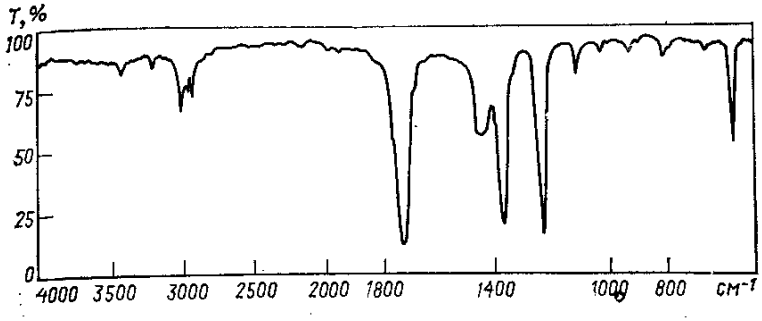


Рис. 1.8. ИК-спектр ацетона

Решение. Из приведенного спектра следует, что в соединении отсутствует гидроксильная группа и присутствует карбонильная группа, следовательно, соединение может иметь строение CH_3COCH_3 (ацетон) или CH_3CH_2CHO (пропиловый альдегид). Выбор между двумя этими структурами в пользу первой может быть произведен по следующим вспомогательным признакам: частота $\nu_{C=O}$ 1715 $см^{-1}$ соответствует ациклическому кетону; полоса $\nu_{C(O)H}$ альдегидов в области 2695 – 2830 $см^{-1}$ отсутствует.

Таблица

1.7 Основные частоты колебаний в ИК-спектрах			
Частота, $см^{-1}$	Интенсивность	Природа колебаний	Тип соединения
3620 – 3600	с., ср.	ν OH (своб.)	Разбавленные растворы спиртов
3600 – 3500	с., ср.	ν OH (связ.)	Внутримолекулярная водородная связь в спиртах
3500	с., ср.	ν^{as} NH_2 (своб.)	Разбавленные растворы первичных амидов
3400 – 3350	ср.	ν NH (своб.)	Вторичные амины, N – замещенные амиды
3550 – 3520	с., ср.	ν OH (своб.)	Разбавленные растворы кислот
3500 – 3400	с., ср.	ν NH_2 (своб.)	Первичные амины, амиды
3400	с.	ν^{s} NH_2 (своб.)	Разбавленные растворы амидов
3330 – 3260	ср.	ν ≡CH	Однозамещенные ацетилены
3300 – 3280	ср.	ν NH (связ.)	N – однозамещенные амиды
3200 – 2500	ср	ν OH (связ.)	Димеры кислот
3100 – 3020	ср., сл.	ν CH	Арены
3100 – 3000	ср., сл.	ν =CH	Алкены
2962	с.	ν^{as} CH_3	Алканы
2930 – 2910	ср.	ν^{as} CH_3	CH_3 при бензольном кольце
2926	сл.	ν^{as} CH_2	Алканы
2890	сл.	ν C-H	Алканы

			Продолжение таблицы
2880 – 2860	ср., сл.	ν ^{s} CH_3	Алканы, CH_3 при бензольном кольце
2860 – 2850	ср.	ν ^{s} CH_2	Алканы
2695 – 2830	сл.	ν C(O)H	Альдегиды
2250 – 2100	сл.	ν C≡C	Алкины
2240 – 2260	ср.	ν C≡N	Нитрилы
1850 – 1650	оч. сл.	ν C=O	Карбонильные соединения, кислоты и их производные
1680 – 1600	ср., сл.	ν C=C	Алкены
1600 – 1585, 1500 – 1400	с., ср., сл.	ν C-C (аром)	Арены
1550 – 1580	ср., сл.	ν $^{as}NO_2$	Нитросоединения
1460	ср.	δ ^{as} CH_3	Алканы
1450 – 1300	сл.	δ CH	Замещенные этилены
1410 – 1390	ср., сл.	δ CH	*трет* - Бутильная группа
1420 – 1330	ср.	δ OH	Спирты, фенолы, кислоты
1385 – 1370	ср.	δ ^{s} CH_3	*гем* – Диметильная группа
1385 – 1375	ср.	δ ^{s} CH_3	Метилбензолы
1380 – 1370	сл.	δ ^{s} CH_3	Алканы
1370 – 1390	ср., с.	ν ^{s} NO_2	Нитросоединения
1280 – 1230	сл.	ν C-N	ArNHR

Продолжение таблицы			
1280 – 1200	с.	ν COC	Сложные эфиры
1250 – 1180	ср.	ν C-N	$ArNR_2$, $(RCH_2)_3N$
1220 – 1125	с.	ν C-O	Вторичные, третичные спирты
1200 – 1160, 1145 – 1105	с., ср.	ν C-O	Кетали, ацетали
1150 – 1050	с.	ν ^{as}COC	Эфиры
1085 – 1050	с., ср.	ν C-O	Спирты
970 – 950	ср.	δ CH	*транс* - Алкены
900 – 650	с.	δ CH	Арены
850 – 550	ср.	ν CCl	Алкилхлориды
750 – 650	ср.	δ =CH	*цис* - Диены
700 – 500	ср.	ν CBr	Алкилбромиды
600 – 500	ср.	ν CI	Алкилиодиды

Пример 2. Определите структуру соединения C_2H_6O, ИК-спектр которого приведен на рис.1.9

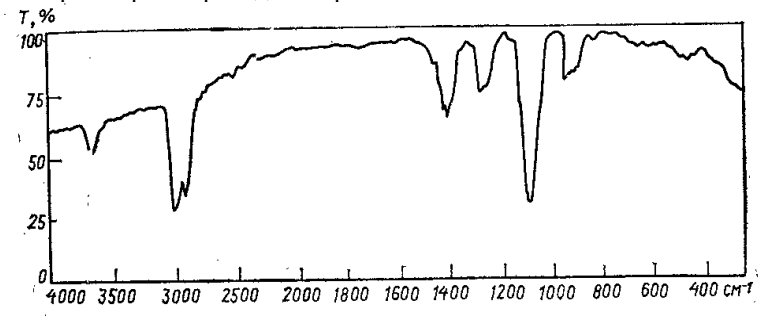
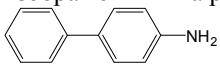


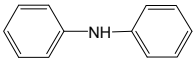
Рис. 1.9. ИК-спектр этанола

Решение. Приведенной брутто-формуле могут соответствовать две структуры: CH_3OCH_3 и C_2H_5OH; поскольку ИК-спектр доказывает наличие гидроксильной группы (широкая полоса 3200 – 3600 $см^{-1}$), вещество является этанолом.

Пример 3. Какому из соединений – А или Б принадлежит изображенный на рис.1.10 спектр?



(А)



(Б)

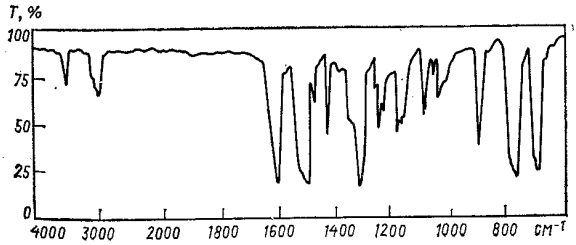


Рис. 10. ИК-спектр дифениламина

Решение. К аминогруппе (по положению и интенсивности) должна быть отнесена полоса ≈ 3400 $см^{-1}$. Спектр должен принадлежать дифениламину (Б), так как полоса одинарная и, следовательно, амин является вторичным.

Пример 4. Соединению C_6H_{12} соответствует ИК-спектр, приведенный на рис. 1.11; установите, имеется ли в соединении двойная связь.

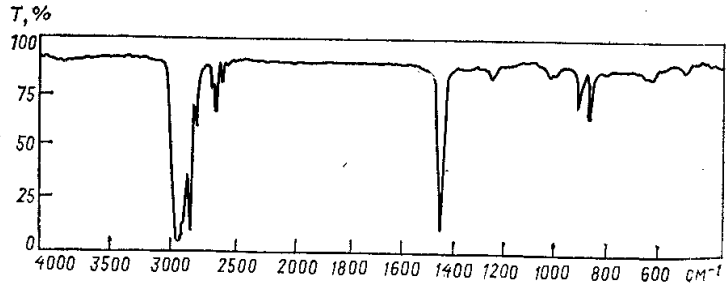


Рис. 1.11. ИК-спектр циклогексана

Р е ш е н и е . Полосы $\nu_{C=C}$ и $\nu_{=CH}$ в спектре отсутствуют, но по ИК-спектру однозначный ответ дать нельзя, так как для структуры $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$ полоса $\nu_{C=C}$ может иметь очень малую интенсивность. Отсутствие этих полос в спектре КР могло бы служить однозначным доказательством отсутствия в веществе С=С связи.

П р и м е р 5 . Спектр углеводорода C_8H_{14} с линейной цепью представлен на рис.1.12; установите строение углеводорода.

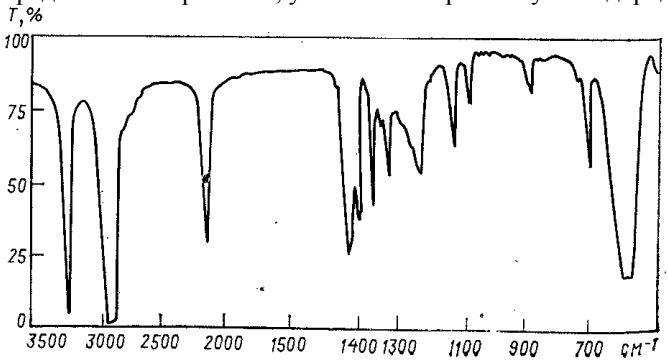


Рисунок 1.12. ИК-спектр октин-1.

Р е ш е н и е . Согласно брутто-формуле, вещество может быть диеном или алкином; присутствие полосы $\nu_{C\equiv C}$ 2220 $см^{-1}$ доказывает, что это алкин; кроме того, в спектре присутствует полоса $\nu_{\equiv CH}$ 3313 $см^{-1}$, т.е. исследуемое вещество – октин-1.

П р и м е р 6 . Определите строение соединения C_7H_5N по известному ИК-спектру (рис. 1.13).

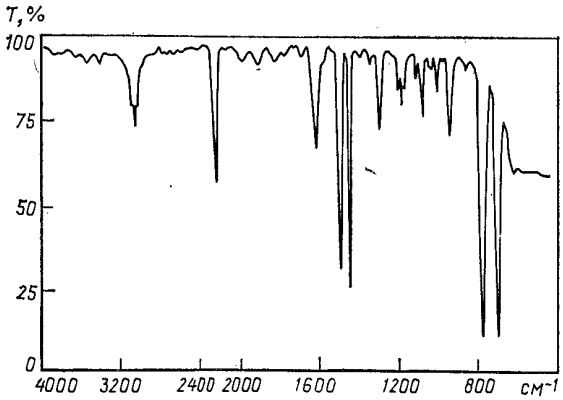


Рис. 1.13. ИК-спектр бензонитрила

Р е ш е н и е . Приведенный спектр показывает наличие нитрильной группировки ($\nu_{C\equiv N}$ 2225 $см^{-1}$), ароматического ядра (ν_{C-H} 3000 – 3080 $см^{-1}$, сложный сигнал средней интенсивности , ν_{C-C} кольца1600, 1500 и 1480 $см^{-1}$, δ_{CH} 760 и 690 $см^{-1}$) и отсутствие атомов водорода при насыщенных углеродных атомах (отсутствие полос в области 2800–3000 $см^{-1}$). Следовательно, соединение является бензонитрилом $C_6H_5C\equiv N$.

1.8. Возможности метода

– Доказательство присутствия в веществе группировок, обладающих характеристическими частотами колебаний;

– доказательство тождественности образцов;

– качественный и количественный анализ смесей при известных спектрах компонентов, включая текущий контроль за ходом реакции.

19. Ограничения метода

Практически полное отсутствие информации об углеродном скелете исследуемого вещества.

1.10. *Задачи для самостоятельной работы*

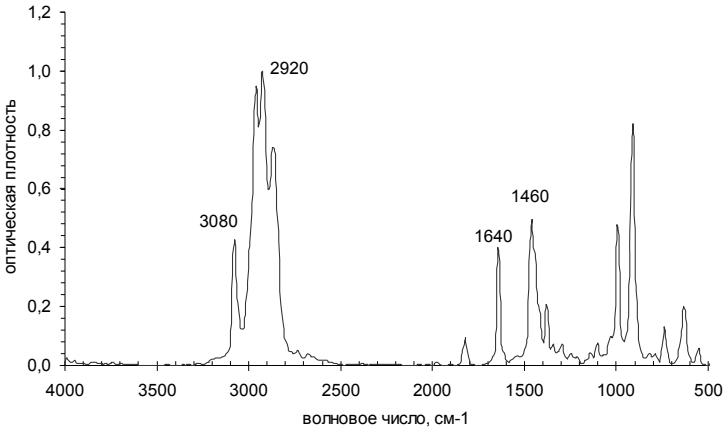
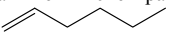


Рис. 1.14. Сопоставьте данные ИК-спектра со структурой 1-гексена



1-hexene

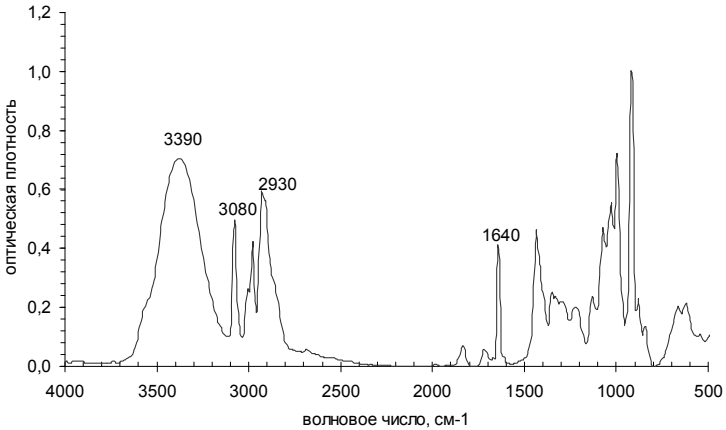
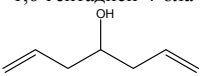


Рис. 1.15. Произведите отнесение полос поглощения в ИК-спектре 1,6-гептадиен-4-ола



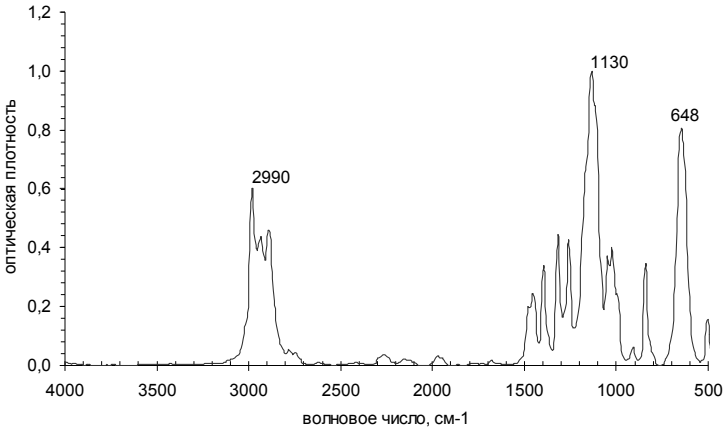
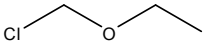


Рис. 1.16. Произведите отнесение полос поглощения в ИК-спектре хлорметилэтил-

эфира 

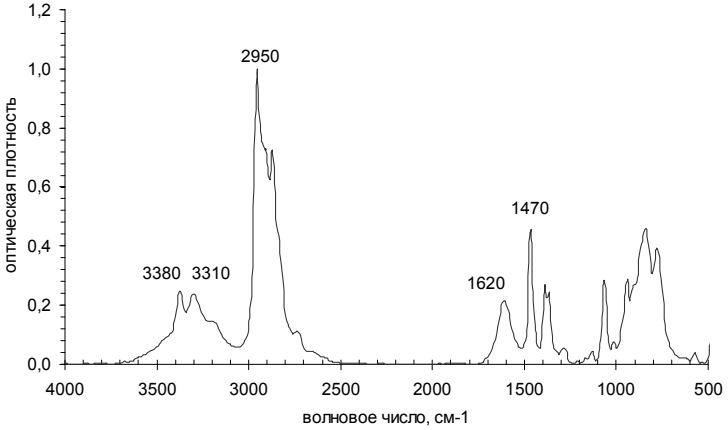
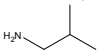


Рис. 1. 17. Произведите отнесение полос поглощения в ИК-спектре изобутилами-

на 

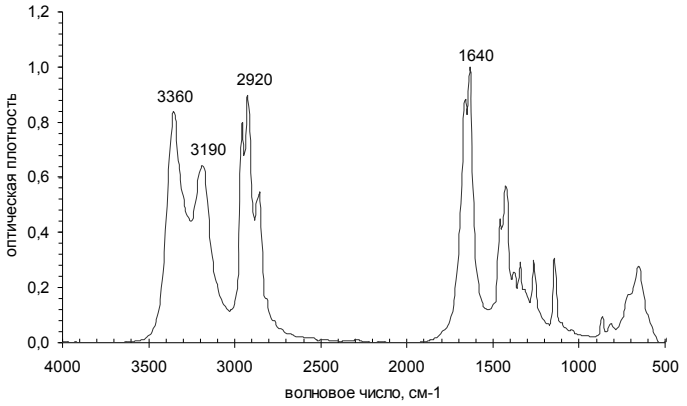


Рис. 1.18. Из анализа ИК-спектра предложите структуру соединения C_4H_9NO

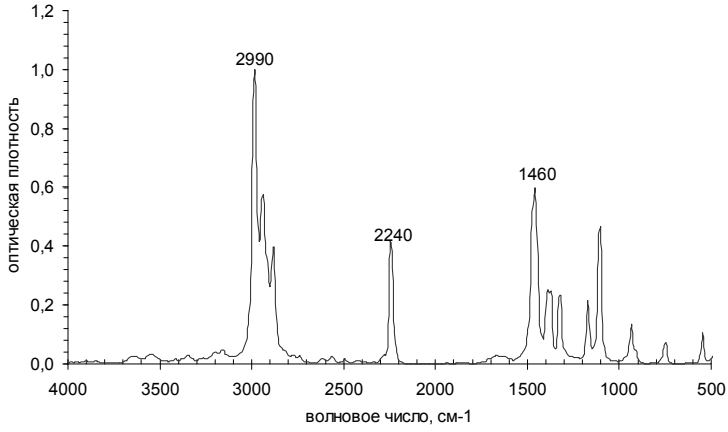


Рис. 1.19. Найдите характеристические частоты в спектре изобутиронитрила



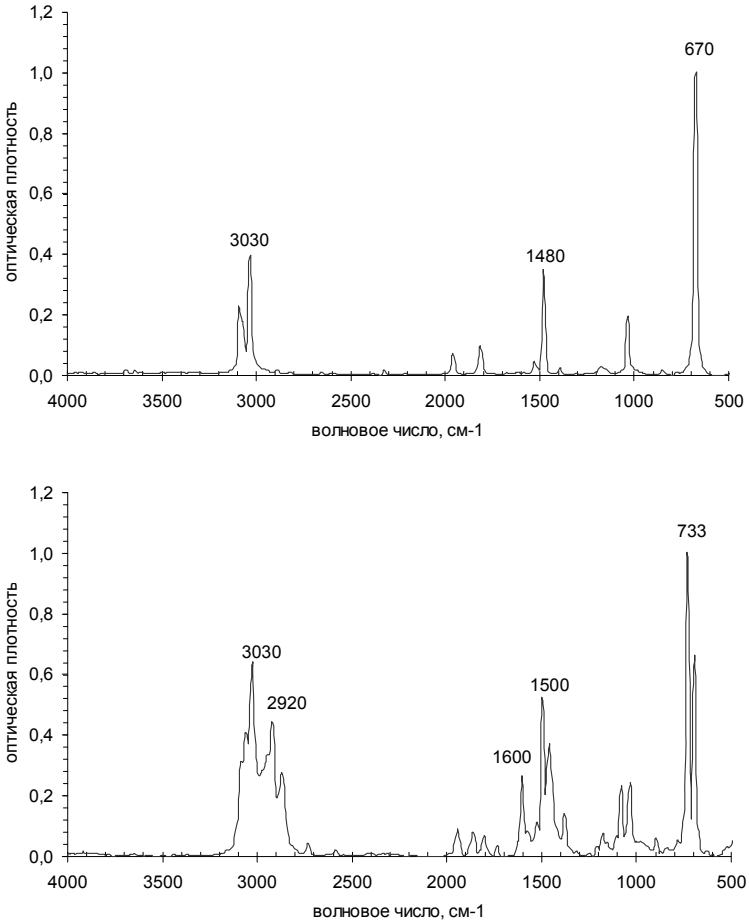
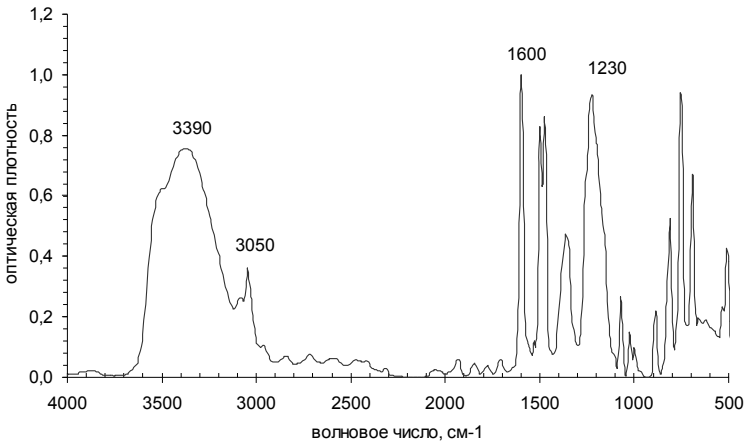


Рис. 1.20 . Сравните спектры бензола (верхний спектр) и толуола (нижний спектр). Проведите отнесение характеристических частот



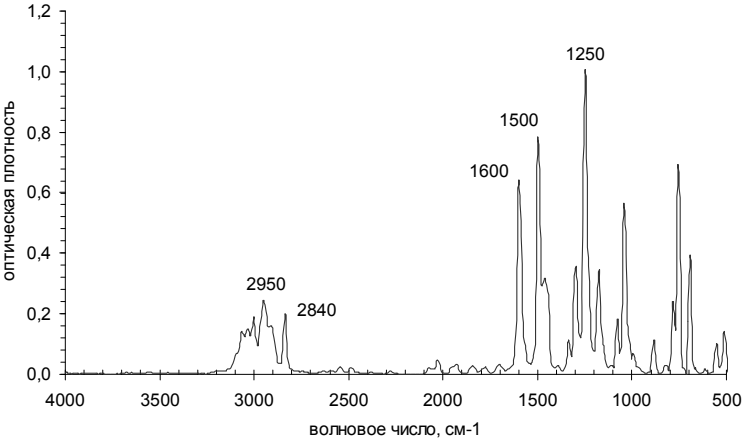
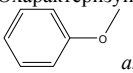


Рис. 1.21. На рисунке представлены ИК-спектры анизола (вверху) и фенола (внизу). Охарактеризуйте их.



анизол

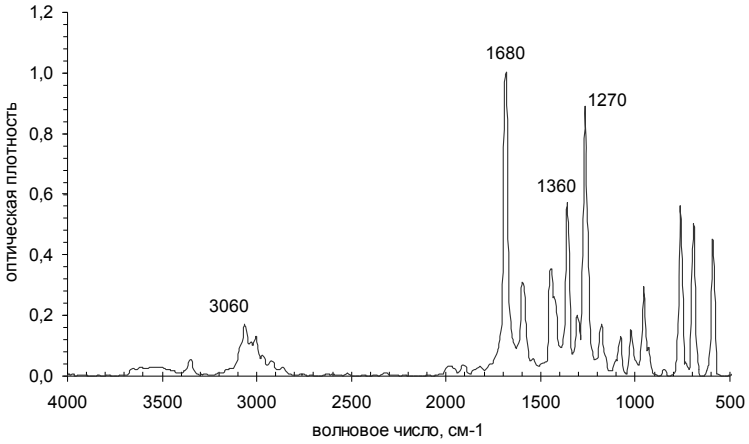


Рис. 1.22. На рисунке представлен ИК-спектр соединения C_8H_8O. Является ли соединение ароматическим? Какова природа входящего в него кислорода? Предложите структуру.

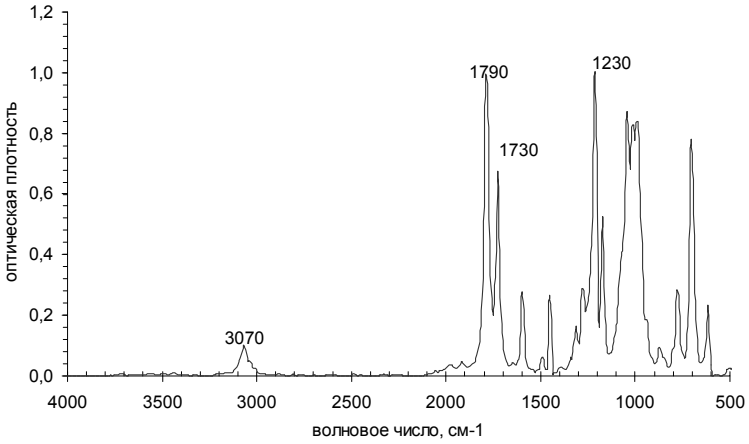


Рис. 1.23. На рисунке представлен ИК-спектр бензойного ангидрида. Напишите структурную формулу и произведите отнесение полос.

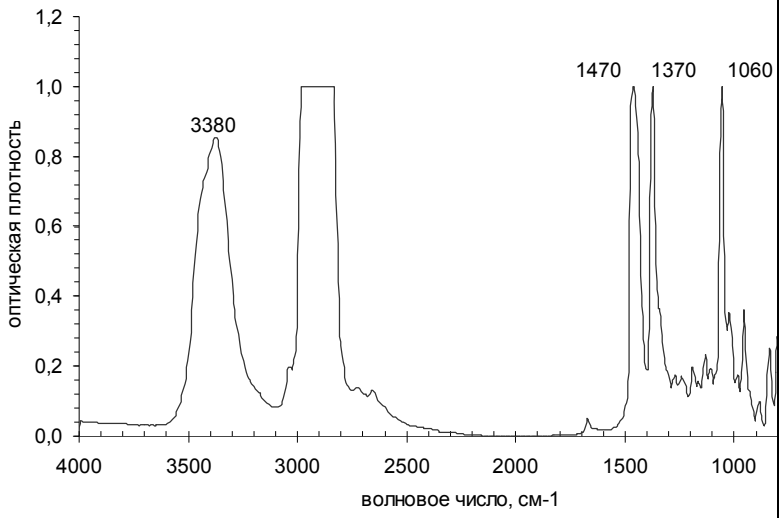


Рис. 1.24. На рисунке приведен ИК-спектр холестерола. Какие функциональные группы содержит молекула?

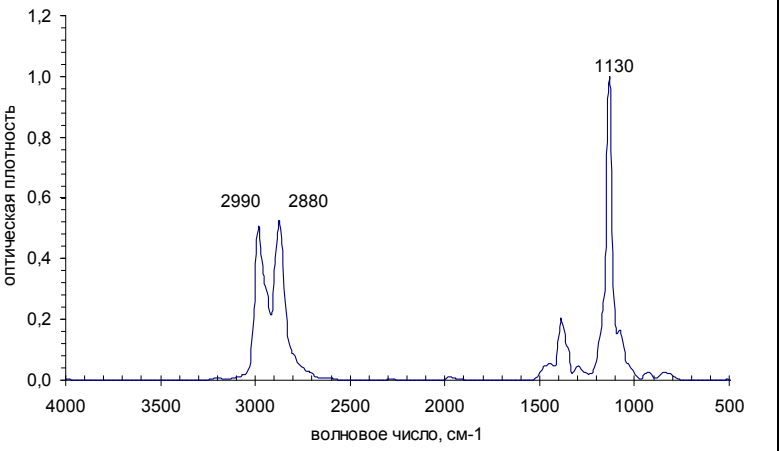


Рис. 1.25. Какую структуру Вы можете предложить для соединения $C_4H_{10}O$, исходя из его спектра?

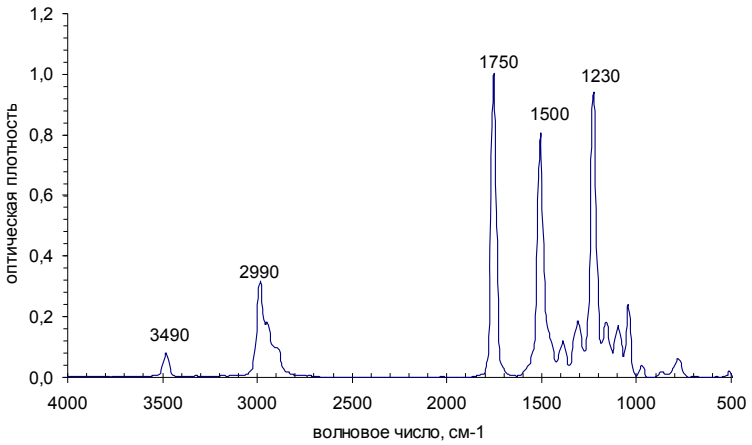
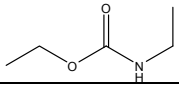


Рис. 1.26. На рисунке представлен ИК-спектр N-этилуритана ($C_5O_2NH_4$). Найдите характеристические частоты колебаний с участием азота и кислорода.



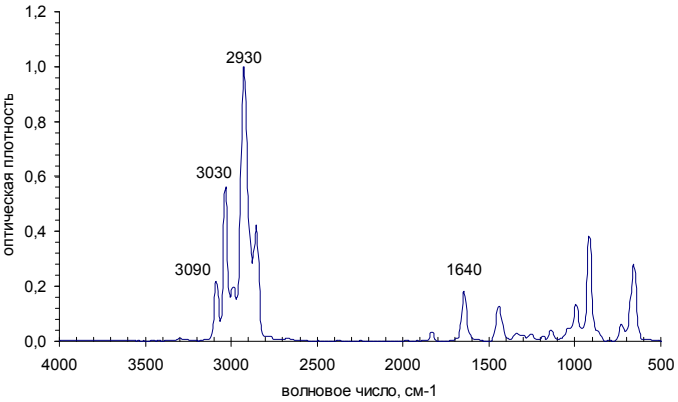


Рис. 1.27. На рисунке приведен ИК-спектр 4-винил-1-циклогексена. Найдите полосы, подтверждающие наличие двойной связи в молекуле



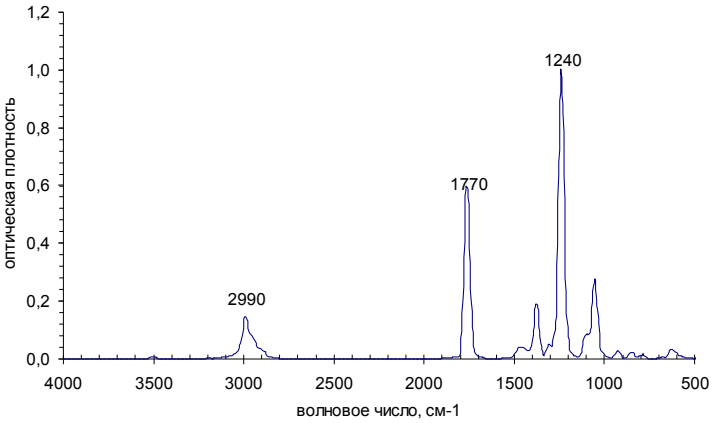


Рис. 1.28. В молекуле, ИК-спектр которой представлен на рисунке, имеются два атома кислорода. Какова их природа?

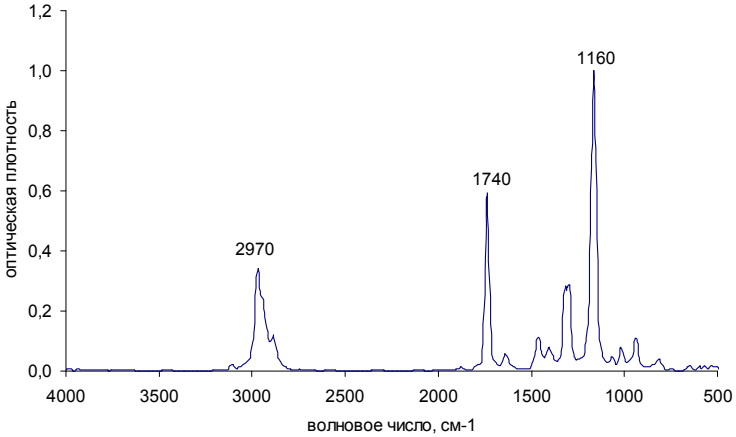


Рис. 1.29. На рисунке приведен ИК-спектр бутилового эфира метакриловой кислоты. Найдите полосы, образованные с участием кислорода. Опишите их природу.

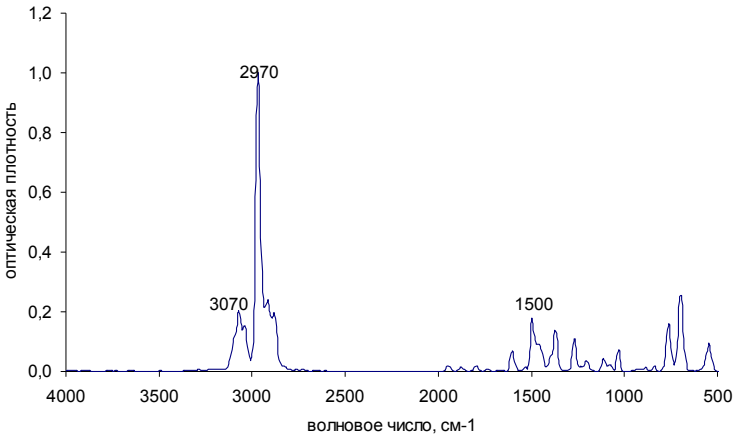


Рис. 1. 30. На рисунке приведен ИК-спектр замещенного бензола. Какие заместители присутствуют в молекуле?

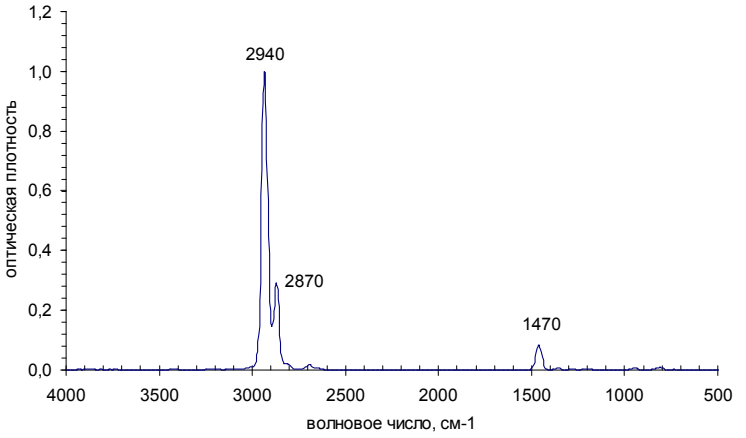


Рис. 1.31. Что можно сказать о структуре соединения, имеющего ИК-спектр, представленный на рисунке?

2. Спектроскопия протонного магнитного резонанса

2.1. Природа спектра ПМР

Как и электрон, атомное ядро вращается и характеризуется определенным моментом количества движения (I). Момент количества движения строго квантован. Ядро, имеющее нечетное число протонов, при вращении обладает магнитным моментом (μ), так как любое вращение заряда создает магнитное поле. Величина μ также квантована, т.е. может принимать только строго определенные значения. В простейшем случае – для ядра водорода (протона) – момент количества движения может иметь значения $I=\pm 1/2$, магнитный момент также имеет значения $\mu=\pm 1/2$.

Если поместить вещество в сильное магнитное поле, произойдет определенная ориентация осей вращения содержащихся в нем протонов; эти оси расположатся вдоль направления силовых линий поля. При этом возможны два варианта ориентации, различающиеся энергетическими уровнями: по направлению поля (параллельная ориентация, энергетически выгодная) и против (антипараллельная, энергетически менее выгодная).

Если перпендикулярно направлению силовых линий сильного поля приложить относительно небольшое вращающееся магнитное поле и изменять его частоту, то при совпадении частот вращения поля и ядра будет наблюдаться явление *резонанса*, выражающееся в переориентации осей вращения ядер. Такая переориентация связана с поглощением энергии поля, что легко может быть зарегистрировано. Переориентация спинов ядер в момент резонанса требует относительно небольших затрат энергии и соответствует поглощению квантов электромагнитного излучения диапазона радиочастот. Такое поглощение лежит в основе *спектроскопии ядерного магнитного резонанса*, или *спектроскопии ЯМР*, которая в общем случае может наблюдать резонанс любого ядра с нечетным количеством нейтронов и протонов (^{1}H, ^{13}C, ^{15}N, ^{17}O и т.д.).

Возбужденное ядро может передавать избыток энергии на изменение вращательных уровней или на увеличение кинетической энергии молекулы, и возвращаться в исходное состояние, однако, этот процесс происходит во времени.

Наиболее распространенным видом ЯМР является *спектроскопия протонного магнитного резонанса, или ПМР*, основанная на

переориентации осей ядер водорода, в котором (в отличие от других перечисленных ядер) резонанс может наблюдаться для распространенного природного изотопа. Кроме того, атомы водорода присутствуют практически во всех органических соединениях.

2.2 Магнитное экранирование и химический сдвиг

Ядра водорода в органических молекулах окружены электронами. Вращение электронов создает свое поле, которое накладывается на внешнее поле, действующее на ядро. Иными словами, электроны заслоняют (экранируют) ядро от внешнего магнитного поля, поэтому напряженность поля в непосредственной близости к ядру отличается от напряженности внешнего магнитного поля. В результате изменения магнитного экранирования изменяется частота вращающегося поля, при которой наблюдается явление резонанса. Это изменение называется *химическим сдвигом*. Магнитное экранирование и, следовательно, химический сдвиг определяются положением данного протона в молекуле. Для эквивалентных протонов значение химического сдвига одинаково, и они дают один резонансный сигнал. Различающиеся окружением в молекуле протоны обладают различными химическими сдвигами и дают раздельные сигналы, что позволяет определить положение протона в молекуле.

Положение резонансного сигнала зависит от напряженности постоянного внешнего поля (H_0), так как эта напряженность определяет силу, ориентирующую ось вращения протона. Для выражения химических сдвигов необходима величина, не зависящая от H_0. За международный стандарт принято положение резонансного сигнала тетраметилсилана $Si(CH_3)_4$ (ТМС). Вводимый в раствор вещества эталон должен обладать низкой реакционной способностью, хорошей растворимостью и давать один четкий сигнал в спектре. Кроме того, преимуществом ТМС является положение резонансного сигнала в более сильном поле, чем у подавляющего большинства органических молекул, а также большое количество протонов на единицу массы, что позволяет использовать эталон в минимальных количествах.

Пусть $H_э$ – напряженность поля, при которой наблюдается резонанс эталона, H – напряженность поля, при которой наблюдается резонанс данного протона, а H_0 – напряженность основного внешнего поля; отношение

$$(H_э - H)/H_0 \qquad (2.1)$$

и будет безразмерной величиной, не зависящей от напряженности внешнего поля и характеризующей данный тип протона. Эта величина имеет порядок 10^{-6}, поэтому для значений химического сдвига используют единицы δ, измеряемые в миллионных долях (м.д.):

$$\delta = \frac{H - H_э}{H_0} \times 10^{-6}. \qquad (2.2)$$

Измерение напряженности поля значительно более сложно и менее точно, чем измерение частоты. В то же время для каждого данного типа протона резонансная частота линейно зависит от напряженности:

$$\nu = \mu H_0 / Ih. \qquad (2.3)$$

Здесь *h* – постоянная Планка.

Поэтому для выражения химических сдвигов используется величина

$$\delta = \frac{H - H_э}{H_0} \times 10^{-6} = \frac{\nu - \nu_э}{\nu_0} \times 10^{-6}, \qquad (2.4)$$

где ν_0 – рабочая частота; ν – резонансная частота данного протона; $\nu_э$ – резонансная частота протона эталона. Непосредственные измерения дают величину $\nu - \nu_э$ в единицах частоты (герц, Гц). Для перевода этой величины в шкалу δ ее необходимо разделить на основную рабочую частоту прибора (в мегагерц, МГц) и умножить на 10^6. Так, изменение величины δ на единицу соответствует изменению магнитного экранирования на 10^{-6} от частоты внешнего поля; например, для спектрометра с рабочей частотой 60 МГц 1 м.д. = 60 Гц.

Получаемая шкала спектра ПМР имеет вид, представленный на рис.2.1. Нулевая отметка соответствует резонансному сигналу ТМС. Увеличение химического сдвига соответствует переходу в область более слабого поля, т.е. уменьшению степени магнитного экранирования данного протона.

Важное значение имеет также интенсивность сигналов, так как поглощение энергии при данной частоте пропорционально числу протонов, для которых при этой частоте наблюдается явление резонанса. Это позволяет установить, сколько протонов образует каждый сигнал.

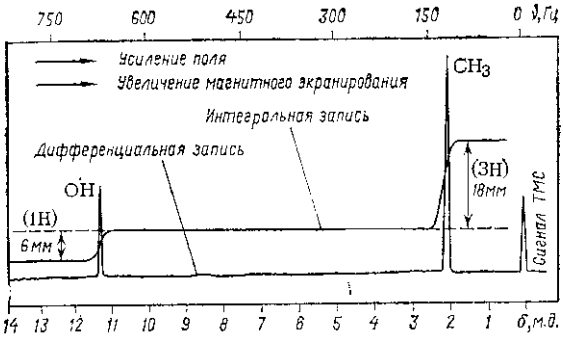


Рис. 2.1. Спектр ПМР уксусной кислоты

2.3. Получение спектров

В связи с тем, что спектроскопия ПМР оперирует частотами радиоволн, соответствующие приборы часто называют радиоспектрометрами. Для получения спектра ПМР достаточно высокого разрешения используются в основном жидкие маловязкие образцы. Вещество в виде раствора помещают в тонкую (диаметром до 5 мм) цилиндрическую ампулу длиной ~ 150 мм. Ампула заполняется на 20 – 30 мм, для чего требуется около 0,4 мл раствора. Концентрация этого раствора обычно составляет 0,2 моль/л, или 5 – 20 %, т.е для приготовления пробы требуется 5 – 10 мг вещества.

Применяемый растворитель в идеальном случае не должен содержать собственных протонов (CCl_4 и дейтерированные растворители: D_2O, $CDCl_3$, C_6D_6, CD_3COCD_3, и т.д.). В ампулу также вводится небольшое количество (~1%) ТМС в качестве внутреннего эталона.

Ампула с образцом помещается в мощное постоянное магнитное поле; напряженность поля в зависимости от рабочей частоты составляет 14 – 117,4 кГс (килогаусс). К однородности этого поля предъявляются очень высокие требования, так как ею в основном определяется качество получаемых спектров. Ампула в приборе вращается, чтобы исключить возможность проявления неоднородности образца.

В перпендикулярном направлении к основному прикладывается вращающееся магнитное поле, имеющее постоянную частоту (например, 40, 60, 100 или 360 МГц или более) и накладывается дополнительное вращающееся поле изменяющейся частоты (напри-

мер, 0 – 600 Гц для рабочей частоты 60 МГц). Поглощение энергии при данной частоте регистрируется специальным датчиком, преобразующим радиочастотный сигнал в электрический импульс, записываемый потенциометром. время регистрации спектра составляет около 1 мин. Спектр представляет собой зависимость интенсивности поглощения энергии от величины δ, отражающей изменение частоты вращающегося поля. Обычно спектр выглядит как набор узких резонансных сигналов, соответствующих отдельным типам протонов. Для определения интенсивности (точнее площади) сигналов современные приборы снабжены устройством для электронного интегрирования спектров, т.е. для записи интегральной кривой, преобразующей площади пиков в линейные отрезки. Легко измеряемое соотношение длин этих отрезков дает соотношение числа протонов, которым соответствуют отдельные сигналы. Например, в спектре ПМР уксусной кислоты соотношение длин отрезков, соответствующих площади сигналов при δ 2,0 и 11,5 м.д., составляет 3:1, что указывает на число атомов водорода в уксусной кислоте (три эквивалентных протона метильной группы и один протон карбоксильной группы, сильно различающиеся по химическому сдвигу).

Таким образом спектр ПМР позволяет определить количество различающихся типов протонов и число протонов каждого данного типа.

Пример 1**.** Соединение C_5H_{12} содержит в спектре ПМР единственный сигнал δ 0,82 м.д. Определите строение вещества.

Решение. Из трех изомеров пентана

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$ $(CH_3)_4C$

н-пентан содержит три типа протонов с соотношением 6:4:2, 2-метилбутан – 4 типа (6:3:2:1) и только последнее соединение – один тип протона, дающее один сигнал в спектре ПМР.

Пример 2. Соединение C_6H_{12} в спектре ПМР имеет один сигнал 1,42 м.д. Установите строение вещества.

Решение. Согласно брутто-формуле, вещество содержит одну двойную связь или цикл. Единственным изомером, в котором все протоны эквивалентны, является циклогексан.

Пример 3. Сколько сигналов и с каким соотношением интенсивностей содержит спектр ПМР 4-метилпентанон-2-ола-4

$(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$

Решение. Вещество содержит 4 типа неэквивалентных протонов в соотношении 6:1:2:3; спектр ПМР (δ м.д.): 1,2 (6H, CH_3); 2,15 (3H, CH_3CO); 2,6 (2H, CH_2); 3,95 (1H, OH).

Возможность определения сравнительной интенсивности нескольких сигналов делает метод пригодным для количественного анализа. По точности (±5%) он уступает УФ-спектроскопии, но превосходит ее простотой определения относительных концентраций веществ (путем сравнения длин соответствующих отрезков). В связи с тем, что современные радиоспектрометры имеют систему термостатирования ампул с образцом, значительным удобством метода ПМР является возможность проведения кинетических исследований непосредственно в ампуле прибора с количеством вещества всего 5 – 10 мг.

2.4. Шкала химических сдвигов

На магнитное экранирование протона влияет множество факторов, в связи с чем зависимость между положением ядра в молекуле и соответствующим химическим сдвигом носит эмпирический характер. Основным из таких факторов является электронная плотность вокруг данного протона. Чем выше эта плотность, тем больше ее влияние на внешнее поле и , следовательно, тем в более сильном поле проявится резонансный сигнал. Влияние этого фактора соответствует тому, что протон, обладающий более кислыми свойствами (с меньшей плотностью электронной оболочки) резонирует в более слабом поле. На электронную плотность вблизи ядра существенно влияет индукционный эффект заместителя и присутствие соседних непредельных группировок, так как в последнем случае благодаря эффекту сопряжения электроны связи С–Н смещаются на соседнюю связь С–С. Изменения химических сдвигов групп $–CH_3$, $–CH_2–$, и

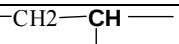
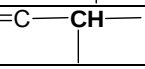
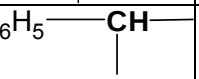
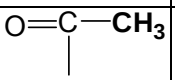
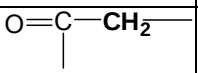
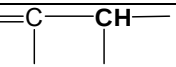
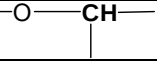
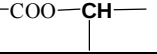
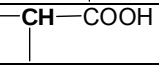
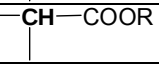
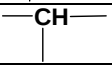
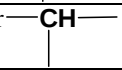
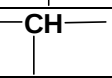
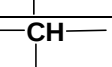
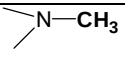
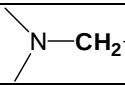
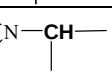


под влиянием соседних группировок представлены в табл.2.1. Относительно легко различаются атомы водорода, находящиеся в α-положении к двойной связи (δ 1,7 – 2,1 м.д.), ароматическому ядру или карбонильной группе (δ 2,1 – 2,6 м.д.), и атомы водорода при углеродном атоме , содержащим в качестве заместителя атом галогена, кислорода или серы (δ 3,3 – 4,2 м.д.). Еще более сильная разница в магнитном экранировании протона наблюдается , если он присоединен к углеродному атому, участвующему в образо-

вании кратной связи (δ, м.д.): 4,5 – 7,0 (=CH); 2,3 – 2.6 (≡CH); 6,5 – 8,0 (при ароматическом ядре); 8,5 – 11,0 [C(O)H]. В данном случае помимо перечисленных выше эффектов на магнитное экранирование протона существенное влияние оказывают кольцевые токи электронов, создаваемые непредельными группировками, особенно ароматической системой, тройной связью и карбонильной группой. Такие токи могут как усиливать прилагаемое поле, деэкранируя ядро (как в случае ароматических структур), так и уменьшать поле, как в случае протона при тройной связи.

Таблица 2.1

Химические сдвиги группировок –CH_3, –CH_2–, 

Положение в молекуле	δ, м.д.	Положение в молекуле	δ, м.д.	Положение в молекуле	δ, м.д.
–CH_2–**CH_3**	0,9	–CH_2–**CH_2**–	1,3		1,5
=CH–**CH_3**	1,7	=CH–**CH_2**–	1,9		2,1
C_6H_5–**CH_3**	2,3	C_6H_5–**CH_2**–	2,6		2,9
	2,1		2,4		2,5
–O–**CH_3**	3,3	–O–**CH_2**–	3,5		3,7
–COO–**CH_3**	3,7	–COO–**CH_2**–	4,2		4,3
CH_3–COOH	2,3	– **CH_2**–COOH	2,2		2,4
CH_3–COOR	2,3	– **CH_2**–COOR	2,2		2,4
Cl–**CH_3**	3,1	Cl–**CH_2**–	3,5		4,1
Br–**CH_3**	2,7	Br–**CH_2**–	3,4		4,2
I–**CH_3**	2,2	I–**CH_2**–	3,2		4,2
–S–**CH_3**	3,1	–S–**CH_2**–	3,3		3,5
	2,2		2,5		2,9

Отметим, что химический сдвиг от протонов двойной связи, ароматического ядра и в формильной группе достаточно характеристичен, и соответствующие сигналы относительно легко могут быть определены в спектре. Химические сдвиги от протонов при изолированных двойных связях и при сопряженной диеновой системе не имеют характеристических различий.

Для протонов ароматического ядра существует определенная зависимость между химическим сдвигом и характером, а также взаимным расположением заместителей. Протоны незамещенного бензола имеют резонансный сигнал при δ 7,23 м.д. Если заместитель – сильный акцептор электронов (например, $–NO_2$, –COOH) сигналы от протонов ядра смещаются в область слабого поля на 0 – 1 м.д. Если заместитель имеет неподеленную пару электронов (группы –OH, $–NH_2$, –NHR, $–NR_2$), то сдвиг сигнала происходит в область сильного поля на 0,4 – 1,0 м.д. Заместители, обладающие положительным индукционным эффектом значительно меньше влияют на положение резонансного сигнала. Химический сдвиг от протона в ароматическом ядре несколько изменяется также в зависимости от расположения этого протона относительно заместителя: наиболее сильно влияет заместитель в *о*-положении, меньше – в *п*-положении и еще меньше в *м*-положении. Иногда, например, если заместитель – алкильная группа, химический сдвиг от протонов ядра не зависит от их положения, и они проявляются одним резонансным сигналом.

Полициклические ароматические структуры дают, как правило, сложный сигнал в области δ 7,0 – 9,0 м.д.

В основных гетероциклических ароматических системах химический сдвиг протонов составляет δ 6,9 – 8,5 м.д., т.е. попадает в ту же область, что у производных бензола. Однако в гетероциклах различие в положении резонансных сигналов в α- и β-положениях (а пиридине и в γ-положении) к гетероатому довольно велико, причем α-протоны резонируют в самом слабом поле.

Для группы OH в спиртах и NH_2 в аминах и амидах положение сигнала протона в спектрах ПМР нехарактеристично, поскольку оно в значительной степени зависит от степени участия группы в водородной связи. Однако определить, что сигнал принадлежит именно этим группам, экспериментально относительно легко, так как его положение зависит от концентрации и температуры, причем при разведении сигнал смещается в область сильного поля. Кроме того, такой сигнал исчезает при растворении в D_2O за счет водородного обмена.

Положение сигнала от протонов группы СООН в карбоновых кислотах (δ 10 – 13 м.д) более постоянно и меньше изменяется даже при сильном разведении достаточно характеристично.

Если на магнитное экранирование данного протона действуют одновременно две группировки, вызывающее смещение химического сдвига сигнала в область слабого поля, то это смещение будет, соответственно, еще больше. Общая шкала химических сдвигов представлена в табл. 2.2.

Таким образом, по величине химического сдвига может быть определено положение протона в органической молекуле. Однако сигналы от протонов, незначительно отличающиеся по химическому сдвигу, могут перекрываться полностью или частично. Так, в ациклических цепях или циклических системах часто сливаются в один широкий сложный сигнал.

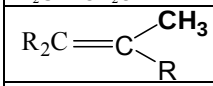
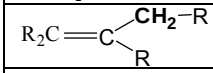
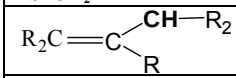
2.5. Спин-спиновые взаимодействия

Спин протона практически равновероятно имеет значения +1/2 и –1/2. На магнитное экранирование каждого данного протона оказывает влияние спин соседнего протона, который может быть различен и поэтому дает два различающихся поля: одно увеличенное, другое – уменьшенное. С удалением ядер друг от друга эффект резко падает. Влияние на магнитное экранирование протона спина другого неэквивалентного протона, расположенного при соседнем углеродном атоме, называется спин-спиновым взаимодействием. Это явление приводит к усложнению спектра.

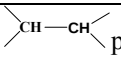
Если протон при соседнем углеродном атоме отсутствует (например, в группировках $–OCH_3$, $–COCH_3$), спин-спиновое взаимодействие не проявляется; в спектре возникает одиночный сигнал или синглет. При наличии "соседних" протонов наблюдается расщепление сигналов, характер которого зависит от числа взаимодействующих ядер. Ниже рассматриваются простейшие спин-спиновые системы. С целью упрощения написания +1/2 и –1/2 в последующей части раздела обозначаются как А и Б.

Таблица 2.2

Химические сдвиги протонов, м.д. (в шкале δ)

Положение в молекуле	δ, м.д.	Положение в молекуле	δ, м.д.
R–**CH_3**	0,9 – 1,0	R–**CH_2**–I	3,0 – 3,4
C_6H_{12} (а)	1,42	R–**CH_2**–Br	3,4 – 3,6
R–**CH_2**–R	1,3 – 1,5	R–O–**CH_3**	3,3 – 3,7
CH_3 CH_2Cl	1,5	–S–**CH**R_2	3,5
R–**CH_2**–CH_2Cl	1,7	R–**CH_2**–OH	3,4 – 4,0
R_2**CH**–CH_2Cl	1,6 – 1,9	C_6H_5–O–**CH_3** (б)	3,7 – 3,9
	1,7 – 2	R–**CH_2**–Cl	3,4 – 3,8
R–C≡CH–**CH_3**	2,0	R–COO**CH_3**	3,7
R_3**CH**	1,5 – 2,5	R–**CH_2**–O–R	3,5 – 3,9
R–CO–**CH_3**	2,1	R_2**CH**–O–R	3,7 – 4,1
R–**CH_2**–COOH	2,0 – 2,6	R–COO–**CH_2**R	3,6 – 4,5
CH_3–COOH	2,3	R_2**CH**Cl (или Br, I)	4,0 – 4,6
R–**CH_2**–COOR	2,0 –3,0	R–**CH_2**NO_2	4,2 – 4,5
	1,9 – 2,4	C_6H_5–**CH_2**Cl (б)	4,5
CH_3I	2,2	R–**NH_2**	1,0 – 5,0
C_6H_5–**CH_3** (б)	2,2 – 2,4	R_2C=**CH_2**	4,6 – 5,5
R–C≡**CH**	2,3 – 3,0	R–**OH**	1,0 – 5,5
R–**CH_2**–CO–R	2,0 – 2,8	R_2C=**CH**–R	5,5 – 5,9
C_6H_5–CO–**CH_3** (б)	2,6	R–**CH**Cl_2	5,6 – 5,9
CH_3Br	2,7	Циклопентадиен (г)	6,42
R–**CH_2**–C_6H_5 (б)	2,5 – 3,0	Протоны ферроценового кольца	4,0 – 4,1
Циклопентадиен (в)	2,9	C_6H_5–**H**	6,5 – 8,5
CH3–Cl	3,1	C_6H_5–**OH**	4,0 – 12,0
–S–**CH_3**	3,1	R–**C(O)H**	8,5 – 11,0
–S–**CH_2**R	3,3	R–COO**H**	10,0 – 13,0
	2,9 – 3,5	R–CH=CH–**OH**	15,0 – 18,0

Примечание. а) Циклогексан; б)C_6H_5 – фенил; в) ; г) 

Система  реализуется, например, в соединении O=CH^1–CH^2Cl_2. Рядом с протоном H^1 находится протон H^2, имеющий равновероятно спин А или Б (H_A^2 и $H_Б^2$). Следовательно половина протонов H^1 будет иметь одно магнитное экранирование, тогда как другая половина – другое. Соответственно резонанс для одной по-

ловины протонов H^1, находящейся под воздействием H^2 со спином А, пройдет при иной частоте поля, нежели резонанс у другой половины, на которую воздействует $H_Б^2$. Следовательно, сигнал от протонов H^1 расщепится на два компонента равной интенсивности, т.е. превратится в дублет. Аналогично расщепление в дублет будет наблюдаться для H^2, рядом с которым равновероятно могут находиться протон H_A^1 и $H_Б^1$. Спектр системы будет таким, как показано на
рис.2.2.

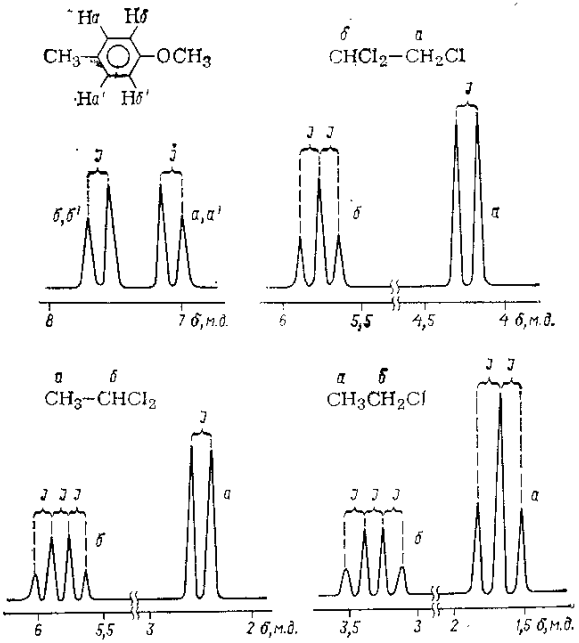
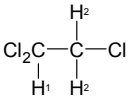


Рис. 2.2 Спин-спиновые взаимодействия в системах

Расстояние между компонентами того и другого дублета одинаково, так как расщепление обусловлено одной причиной. Это расстояние, выраженное в герцах, называется *константой спин-спинового взаимодействия* (обозначается буквой J).

Система $\diagup\!\!\diagdown CH—CH_2—$ существует, например, в соединении



($Cl_2CH–CH_2Cl$)

Каждый из эквивалентных протонов H^2 метиленовой группы находится в соседнем положении с протоном H^1, который равновероятно имеет спин А и Б. По аналогии с описанным выше сигнал от протонов метиленовой группы (H^2) будет представлять собой дублет. Поскольку протоны H^2 также равновероятно имеют спин А или Б, для протонов H^1 возможны следующие комбинации спинов соседних протонов H^2:

АА АБ ББ
БА

Комбинации АБ и БА эквивалентны по образуемому магнитному полю. Следовательно, сигнал от протона H^1 расщепится на три компоненты с соотношением интенсивностей 1:2:1, т.е. будет иметь форму триплета. Спектр ПМР для данной системы будет иметь вид, представленный на рис. 2.3

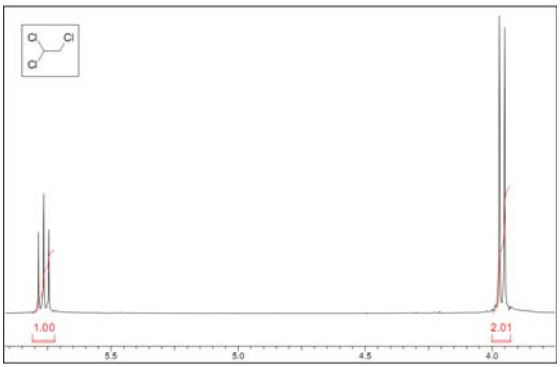
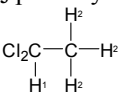


Рис. 2.3

Система –CH–CH_3 реализуется, например, в соединении



($Cl_2CH–CH_3$)

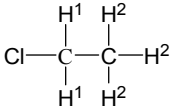
По аналогии с описанным выше, сигнал от трех протонов метильной группы (H^2) будет представлять собой дублет. Для прото-

нов H^1 возможны следующие комбинации спинов соседних протонов H^2:

ААА ААБ АББ ББББА БАБ БАБ ББА

Следовательно, сигнал протона H^1 расщепится на четыре компонента с соотношением интенсивностей 1 : 3 : 3 : 1, т.е будет представлять собой квадруплет (см. рис. 2.2)

Система $–CH_2–CH_3$ присутствует, например, в этилхлориде



($Cl–CH_2–CH_3$)

Каждый из протонов H^2 имеет у соседнего С-атома два протона H^1, которые могут иметь комбинацию спинов, описанную выше

АА АБ ББ БА

Протоны H^1 имеют три соседних протона H^2, составляющие комбинацию спинов

ААА ААБ АББ ББББА БАБ БАА ББА

Следовательно, сигнал от метильной группы в данной системе будет представлять собой триплет, а сигнал от метиленовой группы – квадруплет, как это показано на рис.2.2. Такой набор сигналов является весьма характерным для соединений, содержащих этильную группу.

Аналогичным образом может быть рассчитана форма сигналов в более сложных спин-спиновых системах. В общем виде, если данный протон взаимодействует с n эквивалентными протонами, его резонансный сигнал должен состоять из $n+1$ компонент. Соотношение интенсивностей отдельных линий отвечает статистическому вкладу данной комбинации спинов и может быть определено с помощью следующей диаграммы

1
1 1

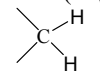
1 2 1
1 3 3 1
1 4 6 4 1
1 5 10 10 5 1
1 6 15 20 15 6 1

Таким образом, в простейших случаях по мультиплетности (или по числу компонент) сигнала В спектре ПМР можно определить число протонов при соседних углеродных атомах, или иными словами, группы, соседние по отношению к данной связи С–Н. Следовательно, спин-спиновое взаимодействие дает дополнительную ценную информацию о строении исследуемого вещества.

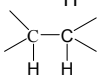
Следует отметить, что описанная картина спин-спинового взаимодействия осуществляется только в случае, если разница в химических сдвигах протонов ($\Delta\delta$) намного превышает величину J. При близких значениях $\Delta\delta$ и J искажается сравнительная интенсивность компонент сигналов. В предельном случае, при $\Delta\delta=0$ протоны становятся эквивалентными. что приводит к превращению сигналов в синглет.

Если в системе наблюдается большое количество спин-спиновых взаимодействий, особенно между протонами с близким характером магнитного экранирования, сигнал становится многокомпонентным, иногда неправильной формы. Такие сигналы довольно распространены и носят название сложных мультиплетов.

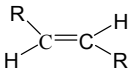
Значения констант спин-спинового взаимодействия варьируют в широких пределах – от 1 до 20 Гц, в зависимости от магнитных свойств взаимодействующих ядер и их взаимного расположения в пространстве. Так, если связи, направленные к взаимодействующим протонам, составляют между собой угол 90º, то J=0; максимального значения J достигает при углах между связями 0º и 180º . Для каждого типа спин-спиновой системы величина J примерно постоянна и не зависит от напряженности внешнего поля, поскольку определяется свойствами самих ядер. Например, для следующих систем J имеет значения (Гц):



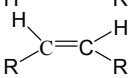
12 – 15



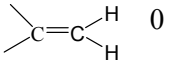
2 – 9



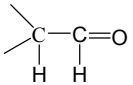
12 – 16



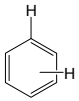
2 – 9



0 – 3,5



1,3



орто-положение 7 – 10
мета-положение 6 – 8
пара-положение 1,3

Обращает на себя внимание существенная разница в значениях J для *цис*- и *транс*-алкенов, что позволяет достаточно надежно определить конфигурацию заместителей при двойной связи. Значения J дают также ценную информацию о взаимном расположении атомов водорода в ароматическом ядре.

В сложных спектрах путем сравнения величин J для различных сигналов удается установить, какие из сигналов образованы соседними (взаимодействующими) протонами, так как у этих сигналов константы спин-спинового взаимодействия будут одинаковы.

Таким образом, спектр ПМР дает нам пять основных аналитических критериев:

– общее число сигналов (число типов неэквивалентных протонов);

– интенсивность сигналов (число протонов каждого данного типа);

– химический сдвиг (положение протона в молекуле);

– мультиплетность или структура сигнала (число протонов при соседних углеродных атомах);

– константы спин-спинового взаимодействия (особенности расположения протонов в пространстве).

Указанные критерии позволяют получить ценные сведения о строении вещества. Спектроскопия ЯМР является наиболее информативным из всех используемых в настоящее время физико-химических методов исследования органических веществ. Поэтому несмотря на относительно сложную конструкцию радиоспектрометров, данный метод находит широкое применение в современной лабораторной практике.

Пример 4. Углеводороду C_8H_{10} соответствует спектр ПМР, содержащий два синглетных сигнала при δ 2,1 и 7,2 м.д. с соотношением интенсивностей 3:2. Установите строение вещества.

Решение. По величине δ 7,2 м.д. менее интенсивный сигнал принадлежит эквивалентным протонам ароматического ядра (4H), а

сигнал δ 2,1 м.д. – двум метильным группам при ароматическом ядре (6Н). Учитывая эквивалентность сигналов от протонов ядра, следует предположить симметричную структуру соединения, которое, следовательно, является *n*-ксилолом.

Пример 5. Углеводород C_8H_{10} имеет следующий спектр ПМР (δ, м.д.) : 1,15 (триплет); 2,8 (квадруплет); 7,15 (уширенный синглет); соотношение интенсивностей сигналов 3:2:5. Установите строение вещества.

Решение. Сигнал δ 7,15 м.д. (5Н) относится к протонам ароматического ядра; отсутствие расщепления сигнала подтверждает, что ядро содержит один алкильный заместитель. Сигнал δ 2,8 м.д. (2Н протоны в α-положении к ароматическому ядру) представляет собой квадруплет, и, следовательно, при соседнем С-атоме находится три протона. Сигнал δ 1,15 м.д. (3Н) принадлежит метильной группе алифатической цепи и представляет собой триплет, т.е. соседняя группа является метиленовой. Следовательно, боковая цепь является этильной группой. Соединение представляет собой этилбензол.

Пример 6. Соединение C_3H_7I в спектре ПМР содержит два сигнала: дублет при δ 1,9 м.д. (6Н) и мультиплет при δ 4,3 м.д. (1Н). Определите структуру вещества.

Решение. Уже по числу типов протонов и по соотношению интенсивностей сигналов (6:1) может быть сделан вывод, что из двух возможных структур ($CH_3CH_2CH_2I$ и $CH_3–CHI–CH_3$) следует выбрать последнюю, т.е. соединение является 2–иодпропаном. Это дополнительно подтверждается тем, что сигнал от метильной группы представляет собой дублет (один протон при соседнем углеродном атоме, а также химическим сдвигом сигнала от одного протона при С–I. Обратите внимание, что сигналы от протона при третичном углеродном атоме обычно выглядят как квинтет, тогда как в действительности он должен быть септетом (6 эквивалентных протонов при соседних С–атомах). Это обусловлено тем, что краевые компоненты септета обладают интенсивностью на уровне шумов.

Пример 7. Спектр ПМР соединения $C_3H_6Br_2$ состоит из двух сигналов: триплет при δ 3,8 м.д. и квинтет при δ 2,2 м.д. (соотношение интенсивностей сигналов 2:1). Какова структура вещества?

Решение. Поскольку в спектре соединения лишь два сигнала, причем химический сдвиг сигнала большей интенсивности (4Н) соответствует протонам при С–Br, соединение имеет симметричную

структуру 1,3-дибромпропана. Характер сигналов хорошо соответствует этой структуре: у групп $–CH_2Br$ два атома водорода при соседнем атоме углерода; у метиленовой группы в положении 2 при соседних углеродных атомах находятся четыре протона (сигнал является квинтетом).

Пример 8. Вещество $C_6H_{10}O_4$ имеет следующий спектр ПМР (δ, м.д.) : 1,25 (триплет) и 4,4 (квадруплет) с соотношением интенсивностей сигналов 3:2. Установите структуру вещества.

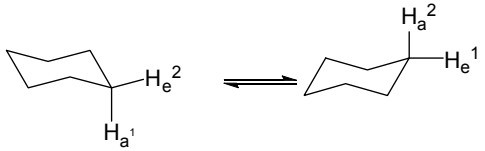
Решение. Комбинация указанных сигналов характерна для этильного заместителя, у которого метиленовая группа расположена при атоме кислорода. Учитывая брутто-формулу, можно предположить, что данное соединение – диэтиловый эфир щавелевой кислоты

$$CH_3CH_2OOC–COOCH_2CH_3$$

2.6. Исследование быстрых перегруппировок

Частота, с которой осуществляется переориентация спинов ядер в молекуле, относительно невелика. В ряде молекул за время этой переориентации могут успевать протекать изомерные превращения или обменные взаимодействия, приводящие к равновесному состоянию. Обратимые обменные взаимодействия легко происходят в том случае, если протон связан с молекулой непрочно; они могут быть как внутримолекулярными, так и межмолекулярными. Как быстрые перегруппировки, так и обменные взаимодействия отражаются на характере спектров ПМР и при малом времени полуреакции (10^{-2} – 10^{-6} с) могут приводить к усреднению сигнала спектра.

Скорость реакций существенно зависит от температуры; отсюда форма резонансных сигналов протонов, принимающих участие в быстрой изомеризации или обмене, также является температурнозависимой. Например, в спектре циклогексана при –100 ºС экваториальные (е) и аксиальные (а) протоны проявляются в виде раздельных сигналов. При повышении температуры скорость инверсии цикла возрастает. В связи с этим сигналы постепенно сближаются, превращаясь при комнатной температуре в один острый синглет δ 1,42 м.д., так как при этой температуре скорость инверсии (~10^6 превращений в секунду) намного превышает частоту резонансных переходов, и оба типа протонов усредняются.



Примером проявления внутримолекулярных обменных взаимодействий может служить спектр ПМР диацетилциклопентадиена, представленный на рис. 2.4

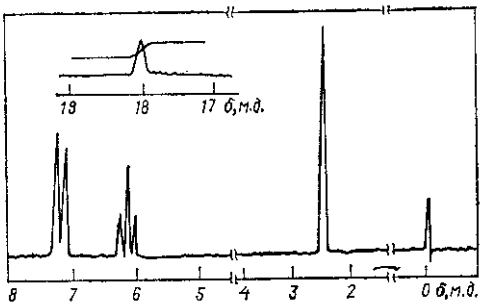
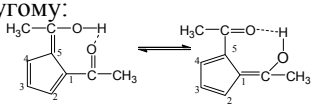


Рис.2.4. Спектр ПМР диацетилциклопентадиена

Диацетилциклопентадиен енолизирован практически полностью. Две возможные его структуры быстро переходят друг в друга за счет перемещения атома водорода от одного кислородного атома к другому:



Это приводит к усреднению сигналов от метильных групп и превращению их в один острый синглет δ 2,45 м.д. (6Н) (в индивидуальной структуре две метильные группы не эквивалентны). Аналогично усредняются сигналы от протонов в положениях 2 и 4, давая один дублет δ 7,15 м.д. (2Н).

В качестве примера межмолекулярного водородного обмена может быть рассмотрено взаимодействие карбоновых кислот с водой. Поскольку скорость обмена в этом случае высока, в спектре при комнатной температуре не проявляются отдельные сигналы протонов группы СООН и воды, а присутствует одиночный пик, соответствующий среднему магнитному экранированию для того и другого протона.

Использование метода ПМР позволяет оценить константу скорости быстрых мономолекулярных перегруппировок, исходя из температурной зависимости спектра. При достаточно низкой температуре протоны, участвующие в быстрых процессах, имеют раздельные сигналы, разница в положении которых составляет $\Delta\delta$ (в Гц или $с^{-1}$). При повышении температуры сигналы сближаются друг с другом, и при достижении определенной температуры наблюдается их слияние в один сигнал. Если τ – время релаксации, то в момент слияния пиков $\tau\ \Delta\delta \approx 1$. Иными словами, при изменении температуры при записи спектра удается оценить константу скорости мономолекулярной реакции K: $K=1/\tau$. Метод ПМР является одним из самых удобных и перспективных методов исследования быстрых перегруппировок и обменных взаимодействий.

2.6 Возможности метода:

– определение числа типов протонов в молекуле;

– определение числа протонов каждого данного типа;

– определение положения протона в молекуле относительно непредельных группировок и гетероатомов;

– в простейших случаях определение числа протонов при соседних углеродных атомах;

– количественный анализ смесей, включая кинетические измерения;

– исследование быстрых перегруппировок и реакций обмена.

Ограничения метода: возможность перекрывания сигналов от близких по типу протонов, относительно низкая чувствительность.

2.7. Задачи для самостоятельной работы

2.1. Напишите структуры соединений, которые соответствуют следующим параметрам спектров ПМР (δ, м.д.):
1) C_4H_9Br – 1,05 (дублет, 6Н); 1,95 (мультиплет. 1Н); 3,35 (дублет, 2Н);
2) $C_3H_3Cl_5$ – 5,4 (триплет, 1Н); 3,9 (дублет, 2Н);
3) C_2H_6O – 1,2 (триплет, 3Н); 3,6 (квадруплет, 2Н); 4,0 (синглет, 1Н);
4) $C_{10}H_{14}$ – 1,30 (синглет, 9Н); 7,28 (синглет, 5Н);
5) $C_{10}H_{14}$ – 0,88 (дублет, 6Н); 1,86 (мультиплет, 1Н); 2,45 (дублет, 2Н); 7,12 (синглет, 5Н);
6) $C_2H_4O_2$ – 1,3 (синглет, 3Н); 11,5 (синглет, 1Н);
7) C_3H_8O – 1,13 (дублет, 6Н); 3,2 (септет, 1Н); 3,9 (синглет, 1Н);
8) $C_4H_8O_2$ – 1,21 (триплет, 3Н); 1,93 (синглет, 3Н); 4,0 (квадруплет, 2Н)

2.2. В спектре ПМР смеси циклогексана, тетраметилсилана, хлороформа и бензола содержатся четыре пика при δ 0; 1,4; 7,2 и 7,4 м.д. (соотношение площадей 2:1:3,5:2,5). Определите какой сигнал относится к каждому веществу, а также количественный состав смеси.

2.3. Определите количественный состав смеси тетраметилсилана, диоксана, уксусного ангидрида, триметилхлорметана, дихлорметана и трихлорметана, учитывая, что в спектре ПМР эти вещества дают одиночные сигналы равной интенсивности.

2.4. Спектры ПМР метилбензола, 1,4-диметилбензола, и 1,3,5-триметилбензола содержат по два синглета при $\delta \approx 2{,}0$ и $\approx 7{,}2$ м.д.. Какому веществу соответствует каждый спектр (А–В), если соотношение интенсивностей указанных сигналов составляет 3:5 (А), 3:2 (Б), 3:1 (В)?

2.5. Какой из двух структур – $CH_3C_6H_4OCH_2CH_3$ или $C_6H_5CH_2OCH_2CH_3$ – отвечает спектр ПМР, содержащий триплет, квадруплет и два синглета при δ 1,0; 3,7; 4,6; и 7,3 м.д. соответственно

2.6. Каким будет общий вид спектров ПМР следующих дейтерированных аналогов нитроэтана: $CH_3CD_2NO_2$, $CD_3CH_2NO_2$, CHD_2CHDNO_2, $CH_2DCHDNO_2$?

2.7. В спектре ПМР соединения $C_7H_{18}OSi$ имеются два синглета одинаковой интенсивности в области сильного поля. Определите структуру вещества.

2.8. Определите строение соединения C_3H_8S по данным спектра ПМР (δ м.д.) : 1,2 (триплет); 2,05 (синглет); 3,35 (квадруплет); соотношение интегральных интенсивностей сигналов 3:3:2 соответственно.

2.9. Соединение $C_{10}H_{13}Br$ при окислении перманганатом калия превращается в бензойную кислоту и имеет в спектре ПМР три синглета при δ 1,7; 3,1 и 7,3 с соотношением интенсивностей 6:2:5 соответственно. Определите структуру соединения.

2.10. Соединение $C_{11}H_{16}O$ образует со щелочами соли, с хлорным железом дает цветную реакцию. В спектре ПМР имеются два синглета при δ 2,1 и 4,2 м.д. (соотношение интенсивностей 15:1). Определите строение вещества.

2.11. Изобутилен обработан бромистым водородом. Данные спектра ПМР продукта реакции (δ м.д.): 1,0 (дублет); 2,1 (мультиплет); 3,2 (дублет); соотношение интенсивностей сигналов 6:1:2. Установите, произошло ли присоединение по правилу Марковникова или против него.

2.12. При гидратации непредельного углеводорода C_4H_8 получен спирт, содержащий в спектре ПМР два синглета при δ 1,1 и 4,1 м.д. с соотношением интенсивностей 9:1. Напишите уравнение реакции.

2.13. Производное уксусной кислоты $C_5H_{10}O_2$ в спектре ПМР имеет три сигнала (δ м. д.) : 1,05 (дублет); 1,95 (синглет); 4,85 (мультиплет); соотношение интенсивностей 6:3:1. О каком веществе идет речь?

2.14. При нитровании пропана по Кановалову получена смесь 1-нитропропана, 2-нитропропана, нитроэтана и нитрометана. Какому продукту реакции соответствует следующий спектр ПМР (δ м. д.): 0,95 (триплет); 2,0 (секстет); 4,5 (триплет); соотношение интенсивностей сигналов 3:2:2.

2.15. В спектре ПМР соединения $C_2H_3Br_3$ имеются следующие сигналы: δ 4,3 (дублет) и 5,9 м.д. (триплет). Установите строение вещества.

2.16. Получен спектр дибромпроизводного $C_4H_6Br_2$ (δ м.д.): 2,15 (синглет); 4,15 (дублет); 5,8 (триплет); соотношение интенсивностей сигналов 3:2:1. Укажите строение вещества.

2.17. По данным спектра ПМР (два синглета при δ 3,9 и 7,4 м.д.) и брутто-формуле $C_2H_4OCl_2$ установите строение вещества.

2.18. Продукт бромирования амина C_6H_7N дает спектр ПМР, содержащий синглет при δ 3,6 м.д. и систему из двух дублетов в области 6,5–7,3 м.д. Все три сигнала имеют равную интенсивность. Напишите схему реакции по которой был получен продукт.

2.19. В спектре ПМР соединения $C_{21}H_{20}O$ обнаружены три сигнала (δ м.д.): 1,15 (триплет); 4,05 (квадруплет); 7,15 (синглет) с соотношением интенсивностей 3:2:15. Какова структура вещества?

Литература

1. В.А. Миронов, С.А. Янковский. Спектроскопия в органической химии: М.: Химия,1985. 230 с.

2. Л. Белами. Инфракрасные спектры молекул. пер. с англ.. М.: Изд-во иностранной литературы,1957. 444 с.

3. К. Наканиси. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. пер. с англ. М.: Мир, 1965. 216 с.

4. А. Смит. Прикладная ИК-спектроскопия. пер. с англ. М.: Мир, 1982. 328 с.

5. Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. Применение УФ-,ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. 264 с.

6. Б.В. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин. Физические методы определения строения вещества органических молекул. М.: Высшая школа, 1984, 336 с.

7. Х. Гюнтер. Введение в курс спектроскопии ЯМР. Пер. с англ. М. :Мир, 1984. 478 с.

Отпечатано на участке цифровой печати
Издательского Дома Томского государственного университета

Заказ № 1581 от «28» января 2016 г. Тираж 50 экз.