

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

**Физические методы
установления строения
органических соединений**

Учебно-методический комплекс

4-й курс, I семестр

Новосибирск
2012

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов IV курса факультета естественных наук, специальность «химия». В состав пособия включены: программа курса лекций, структура курса, приведены задачи для самостоятельной работы студентов с использованием учебной литературы и персонального компьютера, даны примеры вариантов задач и теоретические вопросы, встречающиеся на контрольных работах и на зачете, методические указания к решению некоторых задач, рекомендованная литература для изучения дисциплины, справочные данные, используемые при решении задач.

Составители

доц. И.В. Ельцов, ст. преп. А.А. Нефедов

Рецензент

проф. К.Ю. Колтунов

Издание подготовлено в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009 – 2018 годы

© Новосибирский государственный университет, 2012

Содержание.

Содержание.....	3
1. Введение.....	6
2. Цели и задачи курса.....	7
3. Место дисциплины в структуре образовательных программ.....	8
4. Компетенции, формируемые в результате освоения дисциплины.....	9
5. Виды учебной работы и образовательные технологии, используемые при их реализации.....	11
6. Структура и содержание дисциплины.....	12
7. Система контроля и оценки знаний студента.....	22
8. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины.....	24
9. Задания для самостоятельной работы студентов.....	27
Часть 1. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения.....	27
Примеры решения задач.....	27
Задачи для самостоятельной работы.....	39
Часть 2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса.....	47
Примеры решения задач.....	48
Задачи для самостоятельной работы.....	58
Часть 3. Колебательная спектроскопия.....	98
Примеры решения задач.....	98
Задачи для самостоятельной работы.....	103
10. Приложения.....	143

Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.1. Вклад изотопов углерода в интенсивность пиков изотопных ионов.....	143
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.2. Вклад изотопов некоторых элементов в величину пика (M+1) и (M+2).....	144
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.3. Характеристические потери для различных типов органических соединений.....	144

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.4. Величины m/z , состав и структуры фрагментных ионов, характерных для распада при электронной ионизации органических соединений	148
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.5. Графический вид групп ионов с разным содержанием атомов хлора и брома.....	159
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.6. Характерные серии фрагментных ионов разных классов органических соединений	159
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.7. Природная распространенность изотопов химических элементов, часто встречающихся в органических соединениях	160
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.8. Точные веса некоторых изотопов, входящих в состав органических соединений	161

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.1. Свойства наиболее часто используемых ядер	162
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.2. Список типичных диапазонов химических сдвигов и используемых стандартов для различных ядер.....	162
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.3. Свойства некоторых дейтерированных растворителей.....	163
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.4. Внешний вид сигналов дейтерорастворителей в спектрах ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C	164
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.5. Химические сдвиги типичных примесей в спектрах ^1H -ЯМР в различных дейтерорастворителях.....	164
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.6. Химические сдвиги типичных примесей в спектрах ^{13}C -ЯМР в различных дейтерорастворителях	166
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.7. Типичные ^1H - ^1H – константы спин-спинового взаимодействия.....	168
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.8. Химические сдвиги в спектрах ^1H -ЯМР.....	169
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.9. Химические сдвиги в спектрах ^{19}F -ЯМР относительно CFCl_3	171
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.10. Химические сдвиги в спектрах ^{13}C -ЯМР..	172
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.11. Химические сдвиги в спектрах ^{15}N -ЯМР относительно $\text{NH}_3(\text{ж})$	173

Колебательная спектроскопия

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.1. Диапазоны волновых чисел для важнейших полос поглощения в ИК области.....	174
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.2. Общепринятые сокращения типов колебаний.....	174
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.3. Характерный вид ИК спектров различных классов органических соединений.....	175
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.4. Определение типа замещения по ИК спектрам в 6-членных ароматических циклах.....	188

Электронная спектроскопия

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.1. Правило Вудворда – Физера.....	190
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.2. Расширенное правило Вудворда.....	191
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.3. Положение максимума поглощения в замещенных бензолах.....	192
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.4. Правило Скотта.....	192

1. Введение

Дисциплина «Физические методы установления строения органических соединений» является частью химического цикла ООП по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ» в области, касающейся вариативной части профессионального цикла. Дисциплина реализуется на Факультете естественных наук Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет (НГУ) кафедрой Органической химии.

Содержание дисциплины включает в себя обзор основных физико-химических методов исследования вещества, их особенности и области применения, а также основные методики по расшифровке структур органических соединений с использованием вышеупомянутых методов.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций: ОК-5, ОК-7, ОК-9, ОК-10, ОК-13, профессиональных компетенций: ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-7, ПК-8.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, семинарские занятия, практические занятия, контрольные работы, домашние задания, консультации, сдача зачета, самостоятельная работа студента.

Результатом прохождения дисциплины является итоговая оценка по пятибалльной шкале (дифференцированный зачет).

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

Текущий контроль. Формой текущего контроля при прохождении дисциплины «Физические методы установления строения органических соединений» является контроль посещаемости занятий, сдача заданий для самостоятельной работы, сдача домашних заданий и написание контрольных работ. Всего в течение семестра студент получает не менее 30 заданий для самостоятельной работы различной сложности.

Для того, чтобы быть допущенным к зачету, студент должен выполнить следующее:

- в ходе обучения студент обязан посетить не менее 50% занятий;

- обязан правильно решить не менее 60% полученных заданий для самостоятельной работы;
- написать три контрольных работы.

Контрольные работы пишутся строго в установленный срок, который указан в Программе занятий на текущий год. В случае отсутствия на контрольной работе по уважительной причине (наличие медицинской справки) контрольную работу можно переписать в течение недели от окончания срока действия справки.

В зависимости от работы в течение семестра студент имеет право на получение оценки без прохождения зачета (оценки-«автомата»). Для этого он должен:

- в ходе прохождения дисциплины посетить не менее 50% занятий;
- правильно (на положительную оценку) решить не менее 90% полученных заданий для самостоятельной работы;
- написать три контрольных работы на оценку не ниже «удовлетворительно».

Оценка-«автомат» выводится как средняя из полученных студентом по результатам работы в семестре.

Итоговый контроль. Итоговую оценку за семестр студент может получить на зачете в конце семестра, где студент имеет возможность либо повысить оценку, полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата» по результатам работы в семестре.

2. Цели и задачи курса

Дисциплина «Физические методы установления строения органических соединений» имеет своей целью формирование у студентов профессиональных научно-исследовательских навыков по использованию современных спектральных методов для установления строения и идентификации органических соединений. В рамках курса рассматриваются основные, наиболее широко распространенные и доступные методы физико-химического анализа: ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопия и масс-спектрометрия. На лекциях студентам даются базовые знания по основам метода, разбираются наиболее распространенные методики анализа, даются основные подходы для интерпретации спектральных данных. Во

время семинарских занятий студенты разбирают типовые задачи различной сложности, учатся определять по имеющимся спектральным данным структуру соединений, состав и соотношение компонентов в смеси, проверять соответствие структуры и имеющихся данных. В ходе обучения студенты интенсивно работают с литературой, в том числе и англоязычной, а так же с базами данных, располагающихся в сети Интернет.

Основной целью освоения дисциплины является получение студентами систематизированных знаний о современных физико-химических методах анализа, а также приобретения практических навыков использования методов ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии для установления строения органических соединений.

3. Место дисциплины в структуре образовательных программ

Дисциплина «Физические методы установления строения органических соединений» является частью химического цикла ООП, вариативная (профильная) часть профессионального цикла, по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ», уровень подготовки – «бакалавр».

Дисциплина «Физические методы установления строения органических соединений» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- Физика (электромагнитное излучение, кулоновское взаимодействие, дифракция)
- Физическая химия (строение и свойства атома, природа химической связи, химическая реакция, понятия о кинетике и термодинамике реакций, кислотно-основные равновесия);
- Неорганическая химия (строение и свойства атомов, строение молекул, химическая связь);
- Органическая химия (классификация и номенклатура соединений, строение молекул, донорно-акцепторные свойства заместителей, изомерия)
- Основы компьютерной грамотности (навыки обращения с ПК);

- Строение вещества (природа химической связи, молекулярная орбиталь; возбужденное состояние, электронные переходы)
- Химическая термодинамика (химическое равновесие, направление протекания реакции).
- Химическая кинетика (скорость установления равновесия)

Результаты освоения дисциплины «Физические методы установления строения органических соединений» используются в следующих дисциплинах данной ООП:

- Научно-исследовательская практика;
- Методология органического синтеза;
- Специальные методы синтеза органических соединений;

4. Компетенции, формируемые в результате освоения дисциплины

По окончании изучения дисциплины «Физические методы установления строения органических соединений» студент должен обладать следующими компетенциями:

общекультурные компетенции:

- умение логически верно, аргументировано и ясно строить устную и письменную речь (ОК-5);
- умение работать с компьютером на уровне пользователя и способность применять навыки работы с компьютером как в социальной сфере, так и в области познавательной и профессиональной деятельности (ОК-7);
- владение основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, навыки работы с компьютером как средством управления информацией (ОК-9);
- способность работать с информацией в глобальных компьютерных сетях (ОК-10);
- настойчивость в достижении цели с учетом моральных и правовых норм и обязанностей (ОК-13);

профессиональные компетенции:

- владение основами теории фундаментальных разделов органической химии (ПК-2);

- способность применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-3);
- навыки химического эксперимента, основных синтетических и аналитических методов получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-4);
- навыки работы на современных учебно-научных приборах и оборудовании при проведении химических экспериментов (ПК-6);
- опыт работы на современном стандартном оборудовании, применяемом в аналитических и физико-химических исследованиях (ПК-7)
- владение методами регистрации и обработки результатов химически экспериментов (ПК-8);

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

- иметь представление об устройстве и принципах работы приборов для физико-химического анализа;
- иметь представление о физико-химических основах метода, причинах возникновения и формах проявления регистрируемого явления;
- знать основы и способы подготовки анализируемого образца для каждого метода;
- знать о том, как проявляются и отличаются в спектральном плане различные структурные группировки молекулы;
- знать основные методики физико-химических методов;
- уметь проверять на предмет соответствия структуру и имеющиеся спектральные данные;
- уметь определять по спектральным данным функциональные группировки и заместители, входящие в состав молекулы;
- уметь определять по характеристичным линиям состав смеси;
- уметь пользоваться справочными данными и базами данных, включая базы данных в сети Интернет, для анализа и интерпретации спектральных данных;
- быть способным составить план физико-химического анализа, однозначно подтверждающего структуру органического соединения.

5. Виды учебной работы и образовательные технологии, используемые при их реализации

Преподавание курса ведется в виде чередования лекций и семинарских занятий. Вначале курса проводится интенсивное введение в предмет (первые две недели семинары полностью заменены лекциями), а затем, по мере чтения лекционного материала, студентам предлагаются задачи различной сложности по разным физико-химическим методам анализа. Особенностью курса является то, что решаемые студентом задачи охватывают не только текущую, разбираемую в настоящее время на лекциях тему, но и все предыдущие. Так, при прохождении темы по колебательной спектроскопии задачи могут содержать информацию по масс-спектрометрии и/или по спектроскопии ЯМР.

Обратная связь обеспечивается тем, что лектор ведет также и семинарские занятия и может оперативно скорректировать лекционный материал в зависимости от полученных на семинарском занятии и при прохождении контрольных точек результатов в усвоении материала. Более того, такая форма преподавания позволяет более гибко подходить к разделению занятий на лекционные и семинарские: после прохождения какой-то части лекционного материала его можно сразу же закрепить решением нескольких задач. И наоборот, в случае возникновения какого-то недопонимания со стороны студентов часть семинарского занятия можно превратить в лекцию с тем, чтобы детальней рассказать о возникшей проблеме. Семинарские занятия происходят в форме дискуссии преподавателя со студентами (аналог «круглого стола», преподавателю в котором отводится роль ведущего), в ходе которых каждый из участников – студенты или преподаватель имеют право задавать вопросы и участвовать в анализе разбираемой задачи. Таким образом, на семинарских занятиях реализуется интерактивная форма обучения.

В ходе обучения студенты проходят также практические занятия, на которых они знакомятся с современным оборудованием, учатся готовить образцы для анализа, а также учатся работать с программным обеспечением по обработке и поиску спектральных данных. Занятия проводятся вместе с преподавателем в терминальном классе в НГУ.

В течение семестра по мере обучения студенту выдаются задания для самостоятельной работы, представляющие из себя набор спектральных данных неизвестной молекулы. Студент должен самостоятельно, с использованием справочной литературы, спектральных библиотек и компьютерных баз данных (в том числе и без, расположенных в сети Интернет) расшифровать и определить состав и строение молекулы. Всего за семестр студент получает не менее 30 подобных задач, затрагивающих различные физико-химические методы анализа.

Стоит отметить, что студентам зачастую предлагается решать не теоретические шаблонные задачи, а реальные, встречающиеся в научной деятельности. Также приветствуется решение реальных научных задач, возникающих перед студентом в ходе прохождения им научно-исследовательской практики.

Некоторым продолжением курса «Физические методы установления строения органических соединений» является курс «Стереохимия органических соединений», на котором более детально разбираются спектральные особенности конформеров и изомеров, принадлежащих к различным классам органических соединений.

6. Структура и содержание дисциплины

6.1. Структура курса

В соответствии с учебным планом изучение предмета «Физические методы установления строения органических соединений» в I-м семестре 4-го курса. Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 зачетных единиц. Всего 144 академических часа. Программой дисциплины предусмотрены 34 часа лекционных, 47 часов семинарских занятий, 9 часов практических занятий, 13 часов прохождения контрольных точек в течение семестра (включая домашние задания), а также 41 час самостоятельной работы студентов.

№ п/п	Раздел дисциплины	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)						Текущий и промежуточн. контроль	
		Лекция	Семинары	Практ. занятия	Контр. работа	Дом. задания	Самост. работа		Зачет
1.1	Масс-спектрометрия	12	6	6	2	1	8	Индивид. задание. КР-1	
1.2	Спектроскопия ядерного магнитного резонанса	12	10	2	2	1	10	Индивид. задание. КР-2	
1.3	Колебательная спектроскопия	6	5	1		0,5	5	Индивид. задание.	
1.4	Электронная спектроскопия	4	2			0,5	2	Индивид. задание.	
1.5	Комплексное использование физико-химических методов анализа		24		2	2	8	Индивид. задание. КР-3	
							8	2	Зачет
	Итого	34	47	9	6	5	41	2	

6.2. Программа курса

I. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения.

Лекция 1. Введение. Краткие сведения о масс-спектрометрии.

Образование и вид масс-спектра. Молекулярные ионы, многозарядные и метастабильные ионы. Элементный состав ионов. Принципиальная схема масс-спектрометра. Системы напуска: холодный ввод, горячий ввод, прямой ввод. Хромато-масс-спектрометрия. Методы ионизации: электронная ионизация, фотоионизация, ионизация полем, полевая десорбция, химическая ионизация, электроспрей, лазерная десорбция, химическая

ионизация при атмосферном давлении. Разделение ионов: электрический, магнитный, квадрупольный, времяпролетный анализаторы, ионная ловушка. Масс-спектрометры с двойной фокусировкой. Основные характеристики масс-спектрометра: разрешающая способность, массовая область, способ развертки масс-спектра. Способы регистрации и представления масс-спектров.

Энергетическое состояние ионов, образующихся при ионизации. Принцип Франка-Кондона, адиабатический потенциал ионизации. Основное и электронно-возбужденные состояния молекулярного иона. Процессы перегруппировки в масс-спектрометрии.

Влияние различных методов ввода и ионизации на вид масс-спектра. Модификация масс-спектра. Способы повышения летучести соединений.

Метод хромато-масс-спектрометрии. Стыковка масс-спектрометра с хроматографом. Информация, получаемая в методе хромато-масс-спектрометрии.

Современное состояние методов масс-спектрометрии и хромато-масс-спектрометрии.

Лекция 2. Обработка и анализ масс-спектра.

Расшифровка масс-спектров. Стабильные изотопы и вычисление интенсивностей изотопных пиков. Определение молекулярного веса и элементного состава соединения по масс-спектру низкого разрешения. Определение элементного состава по масс-спектру низкого и высокого разрешения. Формальная ненасыщенность.

Применение масс-спектрометрии для решения структурных задач органической химии. Функциональные группы, характеристические потери и пики. Анализ масс-спектров с помощью ЭВМ. Методы определения содержания изотопной метки в соединениях, меченных стабильными изотопами.

Семинары.

Задачи по определению элементного состава соединения по масс-спектру низкого и высокого разрешения. Анализ масс-спектров смеси соединений. Расчет содержания изотопной метки.

Задачи по определению строения неизвестного соединения по его масс-спектру.

Работа с хромато-масс-спектрограммами, записанными на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890N с масс-анализатором Agilent 5973N: выяснение количественного и качественного состава анализируемого образца.

Практическое занятие.

Практическое ознакомление с работой масс-спектрометра. Обработка масс-спектра для его представления в графическом и табличном виде. Определение элементного состава неизвестного образца, выданного студенту в виде масс-спектра, получение сведений о его строении. Демонстрация работы поисковых систем.

II. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

Лекция 3. Ядерный магнитный резонанс.

Место ЯМР среди других физических методов исследования органических соединений. Области применения. История метода. Приборы и оборудование. Магнит, датчик, ампулы. Блок-схема спектрометра ЯМР. Эксперимент. Пробоподготовка. Дейтерорастворители. Лок.

Теоретические основы ЯМР.

Основы теории ЯМР-спектроскопии, спиновое состояние ядер, поведение магнитного момента во внешнем магнитном поле. Магнитные свойства ядер. Эффект Зеемана. Уравнение резонанса. Резонанс в макроскопическом объеме. Случай непопадания в резонанс. Ситуация нескольких магнитных моментов. Спиновое эхо. Уравнение Блоха. Спектр. Продольная релаксация. Поперечная релаксация. Время релаксации. Механизмы релаксации. Скалярное взаимодействие. Инвариантность мультиплетности. Номенклатура спиновых систем. Двухспиновые системы АВ и АХ. Скалярное взаимодействие с квадрупольными ядрами. Ядерный эффект Оверхаузера.

Лекция 4. Особенности эксперимента ЯМР.

Временное и частотное представление спектра. Принципы импульсной ЯМР-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Спад свободной индукции (ССИ). Оцифровка сигнала. Частота сигнала.

Цифровое разрешение. Динамический диапазон АЦП. Соотношение сигнал/шум. Операции с ССИ. Аподизация. Линейное предсказание. Дополнение нулями. Методология обработки спектра. Понятие об основных параметрах: химический сдвиг, единицы измерения хим. сдвигов, константы спин-спинового взаимодействия (КССВ). Интенсивность сигналов. Внутренние и внешние стандарты. Факторы, определяющие хим. сдвиги: а) Влияние электронной плотности на ядре, б) влияние электронной плотности на соседних атомах в) Магнитная анизотропия атомов и групп, г) влияние водородных связей, д) эффекты растворителя. Спектр. Информация, содержащаяся в файлах, полученных на приборах фирмы Bruker.

Лекция 5. Спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F и др..

Ядра ^1H .

Характеристики ядра. Диапазон хим. сдвигов. Стандарты. Характерные диапазоны химсдвигов основных классов органических соединений. Таблицы хим. сдвигов. Эмпирические константы заместителей. Аддитивные схемы расчета хим. сдвигов алифатических соединений, олефинов, замещенных бензолов. Спин-спиновое взаимодействие и химическое строение: а) геминальные КССВ, б) вицинальные КССВ, в) дальние КССВ. Уравнение Карплуса. Химическая и магнитная эквивалентность ядер. Уточнение параметров спектра. Симуляция. Экспериментальные методы спектроскопии ^1H -ЯМР. Специальные экспериментальные методы в спектроскопии ЯМР. Методы упрощения спектров, подавление, преднасыщение, двойной резонанс, сдвигающие реагенты (шифт-реагенты). Проблемы исследования конформаций. Обменные процессы в спектрах ЯМР: а) внутренняя динамика органических молекул, б) межмолекулярные обменные процессы.

Ядра ^{13}C .

Характеристики ядра. Диапазон хим. сдвигов. Стандарты. Характерные диапазоны химсдвигов основных классов органических соединений. Таблицы хим. сдвигов. Эмпирические константы заместителей. Аддитивные схемы расчета хим. сдвигов

замещенных бензолов. Константы спин-спинового взаимодействия. Экспериментальные методы спектроскопии ^{13}C -ЯМР. Ядерный эффект Оверхаузера. 1D. Спектр ^{13}C с подавлением ССВ по протонам Broad Band (BB). Спектр ^{13}C с частичным подавлением ССВ по протонам (Off-resonance). Спектр ^{13}C без подавления ССВ. Спектр ^{13}C J-модулированного спинового эхо (JMOD). С-Н корреляция на ближних КССВ. С-Н корреляция на дальних КССВ. Инверсная спектроскопия. С-С корреляции.

Спектроскопия ЯМР на ядрах ^{19}F .

Характеристики ядра. Диапазон хим. сдвигов. Стандарты. Константы ССВ $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}$, $^1\text{H}/^{19}\text{F}$, $^{13}\text{C}/^{19}\text{F}$.

Спектроскопия ЯМР на ядрах N .

Характеристики ядра. Диапазон хим. сдвигов. Стандарты. Особенности спектроскопии на ядрах азота.

Семинары.

Ознакомление студентов с принципами решения задач по ядерному магнитному резонансу (расчету параметров спектра, отнесения резонансных сигналов, сборка молекулы по структурным фрагментам). Самостоятельное решение задач по спектроскопии протонного магнитного резонанса.

Анализ спектров ЯМР ^{19}F и ^{13}C . Определение параметров спектров. Самостоятельное решение задач.

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

III. Колебательная спектроскопия.

Лекция 6. Колебательная спектроскопия. Инфракрасная спектроскопия. Спектроскопия комбинационного рассеяния.

Введение. Молекулярная спектроскопия.

Уровни энергии и переходы между ними. Шкала электромагнитных волн и диапазоны спектральных методов. Длина волны, частота, волновое число, интенсивность. Спектр. Форма линии. Закон Бугера-Ламберта-Бера.

Инфракрасные спектры.

История метода. Приборы. Источники и приемники ИК излучения. Материалы, используемые в ИК-области спектра. Блок-схема и принцип работы двухлучевого спектрофотометра. Техника приготовления образцов для анализа. Растворители. Физические основы метода. Инфракрасные спектры двухатомных молекул. Гармонический и ангармонический осцилляторы. Силовая постоянная. Изотопное замещение. Интенсивность поглощения. Правила отбора. Форма инфракрасных полос поглощения. Колебание многоатомных молекул. Нормальные колебания нелинейных и линейных молекул. Валентные колебания, деформационные колебания, обертоны и комбинационные полосы. Резонанс Ферми.

Характеристичность частот в колебательных спектрах молекул. Область функциональных групп и область “отпечатков пальцев”. Применение ИК-спектров для идентификации органических соединений. Атласы и каталоги инфракрасных спектров.

Структурный анализ по характеристическим частотам. Корреляционные диаграммы характеристических частот. Межмолекулярные эффекты и характеристические частоты групп. Влияние растворителя и концентрации. Влияние внутримолекулярных факторов на характеристические частоты групп. Влияние растворителя и концентрации. Влияние внутримолекулярных факторов на характеристические частоты групп: напряжение цикла и стерические эффекты, электронные эффекты и сопряжение, дипольное и трансаннулярное взаимодействие (эффект поля), внутримолекулярная водородная связь (ВС). Различие внутри- и межмолекулярной ВС. Влияние ВС на полосы поглощения группы донора и группы акцептора протона. Оценка энергии ВС.

Особенности ИК-спектров важнейших классов органических соединений. Спирты, амины, парафины и циклопарафины, олефины, ацетилены, ароматические углеводороды, простые эфиры, карбоновые кислоты и сложные эфиры, нитрилы, нитросоединения, кетоны, альдегиды и т.д.

Качественный и количественный анализ смеси органических веществ по ИК-спектрам. Использование закона Ламберта-Бера для многокомпонентных растворов. Количественный анализ способом

эталонов. Способ калибровочной кривой. Метод разностных спектров.

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС).

Природа явления. Аппаратура для получения спектров КРС. Интенсивность полос в спектрах КРС. Сравнительная характеристика ИК- и КРС-спектров. Люминесценция.

Семинары.

Знакомство с корреляционными таблицами частот в колебательных спектрах и их приложением к интерпретации спектров. Решение задач по интерпретации: ИК-спектров с помощью корреляционных таблиц.

Решение индивидуальных задач по интерпретации ИК-спектров. Установление строения неизвестных соединений по их ИК-спектрам.

IV. Электронная спектроскопия

Лекция 7. Электронная спектроскопия или спектроскопия УФ- и видимого диапазона.

Электронные уровни энергии органических соединений. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Особенности ультрафиолетовых и видимых спектров поглощения. Принципиальная схема спектрофотометра и приготовление образца.

Поглощение органических соединений. Понятие о хромофоре и ауксохроме. Классификация электронных состояний и переходов. Типы полос поглощения. Влияние растворителя: положительная и отрицательная сольватохромия. Поглощение ауксохромных групп и простых хромофорных групп. Сопряженные хромофоры: диены, α,β -ненасыщенные карбонильные соединения, полиины и др. Правила Вудворда-Физера. Бензоидные и гетероароматические соединения. Пространственные внутри- и межмолекулярные эффекты в электронных спектрах. Основные типы задач, решаемых с помощью УФ-спектроскопии для установления строения молекул. Количественные анализы по электронным спектрам поглощения.

Семинары.

Вычисление длины волны, волнового числа и коэффициента молярной экстинкции из УФ-спектров. Закон Ламберта-Бера. Решение задач по использованию УФ-спектров в структурных исследованиях. Решение задач на правило Вудворда-Физера. Влияние сопряжения, замещения, растворителя, процессов протонирования-депротонирования на УФ-спектры.

V. Комплексное использование физико-химических методов анализа

Семинары.

Использование данных различных физико-химических методов для определения состава и строения соединений. Разработка методики физико-химического анализа, позволяющего однозначно охарактеризовать соединение с предполагаемой структурой. Анализ состава многокомпонентной системы.

6.3. Рабочий учебный план (по неделям семестра)

	Неделя	Темы занятий
Масс-спектрометрия	СЕНТЯБРЬ 1-я неделя	Лекция 1. Введение. Краткие сведения о масс-спектрометрии.
	2-я неделя	Лекция 2. Обработка и анализ масс-спектра.
	3-я неделя	Семинар 1. Знакомство с программным обеспечением, существующими базами данных. Поиск по базам данных. (занятие проводится в терминальном классе).
	4-я неделя	Семинар 2. Анализ структуры на основе масс-спектра. Решение типовых задач. Контрольная работа №1: анализ масс-спектров (занятие проводится в терминальном классе).
Спектроскопия ЯМР.	ОКТАБРЬ 1-я неделя	Лекция 3. Введение в спектроскопию ЯМР, основы метода, знакомство с приборами, физические основы метода.
	2-я неделя	Лекция 4. Особенности эксперимента ЯМР. Обработка данных. Семинар 4. Знакомство со спектрами. Анализ простейших спектров на ядрах ¹ H.

	3-я неделя	Лекция 5. Спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{19}F и др. Семинар 5. Знакомство со спектрами ^{13}C . Анализ спектров на ядрах ^1H , ^{13}C .
	4-я неделя	Семинар 6. Использование данных гетероядерной спектроскопии ЯМР для определения структуры. Контрольная работа №2: анализ спектров ЯМР. Определение структуры на основании спектров на ядрах ^1H , ^{13}C .
Колебательная спектроскопия	НОЯБРЬ 1-я неделя	Лекция 6. Колебательная спектроскопия. Инфракрасная спектроскопия. Спектроскопия комбинационного рассеяния. Семинар 7. Знакомство со спектрами. Методология анализа спектра.
	2-я неделя	Семинар 8. Колебательная спектроскопия. Анализ спектров на основании данных ИК-спектроскопии.
Электронная спектроскопия	3-я неделя	Лекция 7. Электронная спектроскопия или спектроскопия УФ- и видимого диапазона. Семинар 9. Анализ спектральной информации.
Комплексное использование физико-химических методов анализа	4-я неделя	Семинар 10-12. Решение задач с использованием всех или нескольких физико-химических методов.
	ДЕКАБРЬ 1-я неделя	
	2-я неделя	
	3-я неделя	Семинар 13. Решение задач с использованием всех или нескольких физико-химических методов. Контрольная работа №3: Определение состава, структуры по данным различных методов анализа.
	4-я неделя	Дифференцированный зачет.

7. Система контроля и оценки знаний студента

Формой текущего контроля при прохождении дисциплины «Физические методы установления строения органических соединений» является контроль посещаемости занятий, сдача заданий для самостоятельной работы, сдача домашних заданий и написание контрольных работ.

Для того, чтобы быть допущенным к зачету, студент должен выполнить следующее:

в ходе прохождения дисциплины посетить не менее 50% занятий;

правильно решить не менее 60% полученных заданий для самостоятельной работы;

написать три контрольных работы.

Контрольные работы пишутся строго в установленный срок, который указан в Программе занятий на текущий год. В случае отсутствия на контрольной работе по уважительной причине (наличие медицинской справки) контрольную работу можно переписать в течение недели от окончания срока действия справки. Время и место обговаривается отдельно с преподавателем.

	Тема.
Контрольная работа №1	Анализ масс-спектров.
Контрольная работа №2	Анализ спектров ЯМР. Определение структуры на основании спектров на ядрах ^1H , ^{13}C .
Контрольная работа №3	Определение состава, структуры по данным различных методов анализа.

Задания для самостоятельной работы оцениваются по следующему алгоритму:

- в случае успешного решения задания с первого раза ставится оценка «отлично»;
- в случае успешного решения задания со второй попытки ставится оценка «хорошо»;
- в случае успешного решения задания с третьей попытки ставится оценка «удовлетворительно»;
- в случае неспособности решить задачу с трех попыток студент получает за данное самостоятельное задание оценку «неудовлетворительно».

Всего в течение семестра студент получает не менее 30 заданий различной сложности.

Работа студента на семинарах также оценивается преподавателем. Студент может получить оценку за выполнение самостоятельных мини-работ, за быстрое и правильное решение задач на семинаре (по усмотрению преподавателя), за решение домашних заданий.

В зависимости от работы в течение семестра студент имеет право на получение оценки без прохождения зачета (оценки-«автомата»). Для этого он должен:

- в ходе прохождения дисциплины студент обязан посетить не менее 50% занятий;
- обязан правильно (на положительную оценку) решить не менее 90% полученных заданий для самостоятельной работы;
- написать три контрольных работы на оценку не ниже «удовлетворительно».

Оценка-«автомат» выводится как средняя из полученных студентом по результатам работы в семестре.

Итоговую оценку за семестр студент может получить на зачете в конце семестра, где студент имеет возможность либо повысить оценку, полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата» по результатам работы в семестре.

Задания для самостоятельной работы студенту выдаются в виде печатных материалов и/или в виде электронных данных. Для решения полученных задач студент может использовать любую справочную литературу, программное обеспечение, спектральные библиотеки и базы данных, доступные ему. В качестве рекомендации приводится следующая литература, доступная в библиотеке НГУ, библиотеках и лабораториях химических институтов СО РАН, а также в сети Интернет:

Рекомендованная литература.

- А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
- Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффельтер. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006.
- Альманах компании Bruker. 2010.

Программное обеспечение и Интернет-ресурсы.

- База данных Национального института стандартизации и технологии США по свойствам соединений. Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- База данных Национального института современной индустриальной науки и технологии, Япония. Режим доступа: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- База данных масс-спектров. Режим доступа: <http://www.massbank.jp/>
- Программное обеспечение: Aldrich/ACD Library of FT NMR Spectra.
- Программное обеспечение: ACD/Labs со встроенным генератором спектров ЯМР.
- Программное обеспечение: ChemOffice со встроенным генератором спектров ЯМР.

8. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

Задания для самостоятельной работы студенту выдаются в виде печатных материалов и/или в виде электронных данных. Для решения полученных задач студент может использовать любую справочную литературу, программное обеспечение, спектральные библиотеки и базы данных, доступные ему. В качестве рекомендации приводится следующая литература, доступная в библиотеке НГУ, библиотеках и лабораториях химических институтов СО РАН, а также в сети Интернет:

а) основная литература:

- Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.
- Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. М.: Мир, ООО «Издательство АСТ», 2003. – 683 с.
- Э. Дероум. Современные методы ЯМР для химических исследований. М.: Мир, 1992.
- Д.В. Козлов, Г.А. Костин, А.П. Чупахин «Основные принципы спектроскопии и ее применение в химии»

- А. Гордон, Р. Форд. Спутник химика. М.: Мир, 1976.

б) дополнительная литература:

- Заикин В.Г., Варламов А.В., Микая А.И., Простаков Н.С. Основы масс-спектрометрии органических соединений. М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001. – 286 с.
- Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия (Методы Аналитической химии). М.: Химия, 1984. – 216 с.
- Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. – 590 с.
- Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М. Мир 1970г.
- Б.И. Ионин, К.П. Брыляков. Основы импульсной ЯМР-спектроскопии. Новосибирск: НГУ. 2002.
- Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер. Определение строения органических соединений. М.: Мир, 2006.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

- Интернет-представительство Факультета естественных наук НГУ («Методические пособия»). Режим доступа: <http://fen.nsu.ru/fen.phtml?topic=meth>
-
- База данных Национального института стандартизации и технологии США по свойствам соединений. Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- База данных Национального института современной индустриальной науки и технологии, Япония. Режим доступа: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- База данных масс-спектров. Режим доступа: <http://www.massbank.jp/>
- Программное обеспечение: Aldrich/ACD Library of FT NMR Spectra.
- Программное обеспечение: ACD/Labs со встроенным генератором спектров ЯМР.
- Программное обеспечение: ChemOffice со встроенным генератором спектров ЯМР.

- Программное обеспечение: программа обработки хромато-масс-спектрограмм Standalone Review Data с подключенными демонстрационными базами масс-спектрометрической информации.
- Интернет-портал фундаментального химического образования России. Режим доступа: www.chem.msu.ru.
- Химический Интернет-портал. Режим доступа: www.chemport.ru.
- Научно-популярный портал. Режим доступа: www.elementy.ru.

9. Задания для самостоятельной работы студентов

Часть 1. Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия высокого разрешения

Примеры решения задач

Пример 1.1.

Может ли в указанной серии ион с максимальной массой быть молекулярным и обусловить образование следующего ряда фрагментов: 130, 129, 126, 120, 113, 100...?

Решение

В качестве молекулярного нам предложено рассмотреть ион с $m/e=130$. При этом потери: 1 (130-129), 4 (130-126), 10 (130-120), 17 (130-113), 30 (130-100). Потери в диапазоне от 4 до 12 маловероятны для органических соединений, в то время две таких потери – 4 и 10, наблюдаются. Из чего можно сделать вывод, что ион с $m/e=130$ не является молекулярным.

Ответ: нет, не может.

Пример 1.2.

Может ли частица с максимальной массой быть молекулярным ионом и обусловить образование следующей серии фрагментов: $C_8H_{13}N_3O_2$, $C_8H_{12}N_3O_2$, $C_7H_{10}N_3O_2$, $C_8H_{13}N_2O$, $C_8H_{13}N_3O_3$, $C_7H_{10}NO_3$, $C_7H_{13}N_2$...?

Решение

В отличие от предыдущего примера, здесь есть брутто-формулы фрагментов, что позволяет проверить потенциальный молекулярный ион на соответствие требованиям к молекулярному иону. Таких требований четыре. Пик молекулярного иона должен:

- 1) иметь самую большую массу в спектре;
- 2) быть нечетноэлектронным;
- 3) быть способным образовать важнейшие ионы с большой массой за счет выброса реальных нейтральных частиц;

4) включать все элементы, наличие которых в образце можно увидеть по фрагментным ионам.

По первому критерию наш ион подходит, из представленных он самый тяжелый. Массы всех остальных ионов ниже, чем у предполагаемого в качестве молекулярного $C_8H_{13}N_3O_2^+$, и при этом не попадают в запрещенные (маловероятные) интервалы потерь массы, т.е. и по третьему критерию ион $C_8H_{13}N_3O_2^+$ может быть молекулярным.

Для второго критерия необходимо определить формальную ненасыщенность R по формуле:

$$R = x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1,$$

где R – степень ненасыщенности, т.е. число кратных связей и циклов в ионе; x, y, z – индексы в брутто-формуле иона $C_xH_yN_zO_n$, в нашем случае 8, 13, 3, 2 соответственно, из чего R:

$$R = 8 - 6,5 + 1,5 + 1 = 4.$$

Следует учитывать, что при расчете формальной ненасыщенности подразумевается, что валентность азота равна 3. Если же формальная валентность азота выше (например, в нитрогруппе), то расчет формальной ненасыщенности даст ошибочный результат (однако все равно полученный результат будет указывать – четноэлектронный у нас ион или нет). В данном случае результат расчета не противоречит гипотезе о том, что ион $C_8H_{13}N_3O_2^+$ является молекулярным (целое значение формальной ненасыщенности указывает на нечетноэлектронный ион).

Однако частица $C_8H_{13}N_3O_3$ содержит три атома кислорода, в то время как предполагаемый молекулярный ион – всего два. Т.е. по четвертому критерию ион $C_8H_{13}N_3O_2^+$ не является молекулярным.

Ответ: нет, не может.

Пример 1.3.

Определите интенсивность пика $(M+8)^+$, по отношению к пику M^+ в масс-спектре соединения, содержащего 5 атомов брома.

Решение

Изотопы брома, ^{79}Br и ^{81}Br , отличаются по атомным массам на 2 единицы, т.е. бром, также, как и хлор, сера и ряд других элементов, является т.н. $(A+2)$ -элементом, где A – атомная масса наименьшего по массе из распространенных изотопов элемента (в нашем случае – ^{79}Br). Природная распространенность изотопов основных элементов, встречающихся в органических соединениях, приведена в Приложении 1.7.

Известно, что ион, содержащий n атомов $(A+2)$ -элемента, будет характеризоваться кластером из $n+1$ пиков, отстоящих друг от друга на 2 а.е.м. Интенсивность каждого из этих пиков можно рассчитать по формуле биномиального распределения:

$$(a + b)^n = a^n + na^{n-1}b + \frac{n(n-1)a^{n-2}b^2}{2!} + \frac{n(n-1)(n-2)a^{n-3}b^3}{3!} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)a^{n-4}b^4}{4!} + \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(n-4)a^{n-5}b^5}{5!} + \dots$$

где a и b – природное соотношение изотопов соответствующего элемента (в нашем случае для брома 1 и 0,98; для хлора 1 и 0,325; для серы 1 и 0,044 – см. Приложение 1.7.); n – число атомов элемента в частице (ионе). Чтобы упростить вычисления, удобно округлять распространенности изотопов относительно друг друга, например, в нашем случае – изотопы брома, 1:1 (хлор 3:1, сера 25:1).

Подставляем наши данные, соотношение изотопов 1:1, нужна интенсивность пятого пика в кластере. Пик $(M+8)$ будет именно пятым: M , $(M+2)$, $(M+4)$, $(M+6)$, $(M+8)$:

$$1^5 + 5 \cdot 1^{5-1} \cdot 1 + \frac{5(5-1) \cdot 1^{5-2} \cdot 1^2}{2!} + \frac{5(5-1)(5-2) \cdot 1^{5-3} \cdot 1^3}{3!} + \frac{5(5-1)(5-2)(5-3) \cdot 1^{5-4} \cdot 1^4}{4!},$$

т.е.:

$$1 + 5 + 10 + 10 + 5,$$

т.е. интенсивность 5-го пика в кластере по отношению к первому будет в 5 раз выше. Можно проиллюстрировать это рисунком (Рис. 1).

Br5: Br5 pa Chrg 1

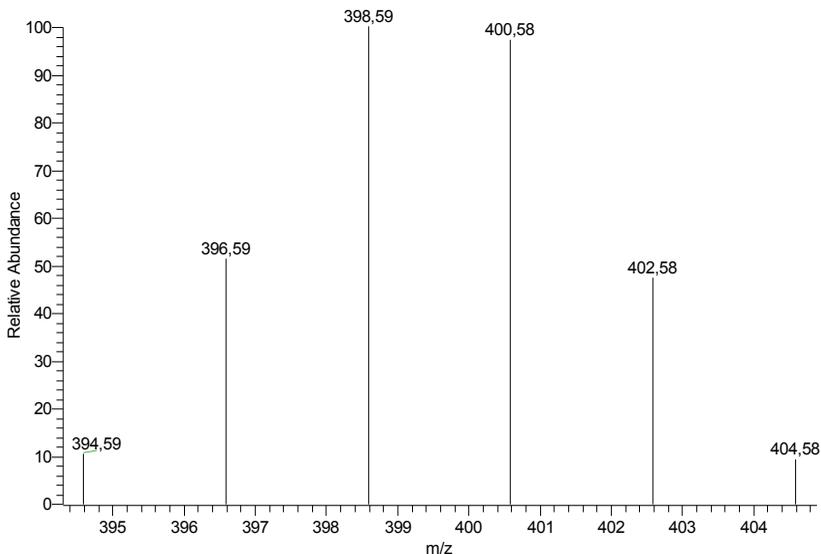


Рис 1. Распределение изотопных пиков в частице, содержащей пять атомов брома.

Как видно из задачи, интенсивность молекулярного иона может быть много меньше интенсивности изотопных линий, что затрудняет часто определение брутто-формулы по линиям вблизи молекулярного иона. С другой стороны, наличие характерных кластеров упрощает эту задачу, позволяя определить число атомов элементов ($A+2$), а затем выбрав из изотопных пик для работы (чаще всего – наибольший по массе из изотопных пиков ($A+2$)-элементов).

Ответ: $M:(M+8)=1:5$

Пример 1.4.

Рассчитайте число и относительную интенсивность (в % от максимального пика) изотопных пиков в кластере молекулярного иона для дибромдихлорметана без учета изотопных пиков от углерода.

Решение

Возможна ситуация, когда в соединении присутствуют одновременно два или более разных (A+2)-элемента, то расчет интенсивностей в кластере осуществляется с помощью матричного перемножения. Например, для дибромдихлорметана CBr_2Cl_2 в области молекулярного иона будет (без учета изотопов углерода) 5 пиков (4 атома (A+2)-элемента дают кластер именно в 5 пиков), отстоящих друг от друга на 2 а.е.м. Необходимо подсчитать интенсивности по каждому из атомов (A+2)-элемента:

1. два атома хлора дадут три пика с соотношением $(3+1)^2 - 9:6:1$.

2. два атома брома дадут три пика с соотношением $(1+1)^2 - 1:2:1$.

Полученные соотношения следует матрично перемножить одно на другое:

$$(9:6:1) \times (1:2:1) = 9:6:1$$

$$18:12:2$$

$$9:6:1$$

$$9:24:22:8:1$$

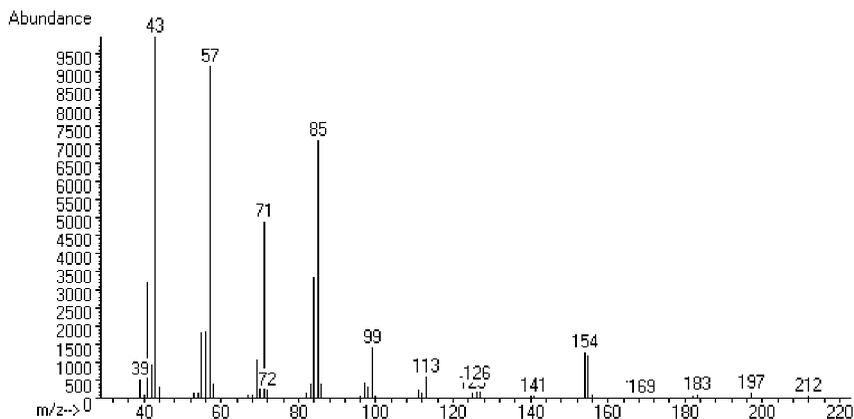
Получаем, что в кластере будет пять пиков интенсивностью 9:24:22:8:1, или, принимая самый большой за 100%, относительные интенсивностью 37%:100%:92%:33:4%.

Ответ: 37%:100%:92%:33:4%.

Некоторые случаи вида изотопных кластеров ионов галогенсодержащих частиц приведены в Приложении 1.5.

Пример 1.5.

Идентифицируйте метилалкан по масс-спектру электронного удара.

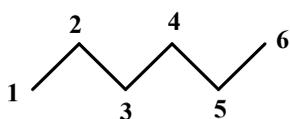
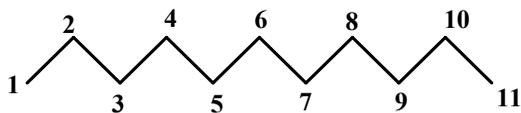


Решение.

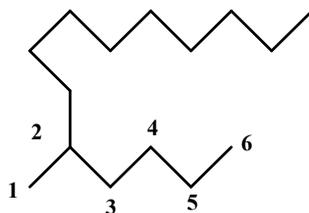
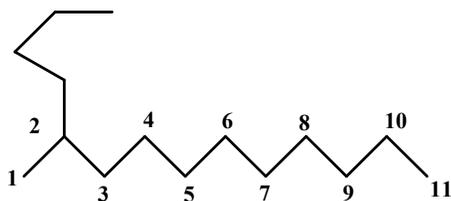
Необходимо отметить: сравнительно легко решается задача на установление строения алканов, имеющих одно или два разветвления. Определение строения более разветвленных алканов масс-спектрометрическим методом затруднено.

Перед нами масс-спектр, в котором присутствует молекулярный ион с $m/z = 212$. Это значение соответствует молекулярной формуле $C_{15}H_{32}$. Углеводород имеет, согласно условию задачи, разветвленное строение (одно разветвление). Известно, что фрагментация алканов происходит преимущественно в местах разветвлений – образуется более устойчивый вторичный/третичный карбокатион. Обратим теперь внимание на пики 154-155. Эти массы соответствуют брутто-формулам $C_{11}H_{22}$ и $C_{11}H_{23}$. Обратим теперь внимание на относительно высокую интенсивность ионов 84 и 85, соответствующих брутто формулам C_6H_{12} и C_6H_{13} .

Согласно условию, у нас моноразветвленный метилалкан, тогда у нас должны в ходе фрагментации образовываться линейные фрагменты, другими словами, фрагменты C_{11} и C_6 – линейные, с разрывом связи у второго атома в цепи:



Учитывая правило потери наибольшего радикала, брутто-формулу алкана, а также формулы фрагментов, получается, что фрагмент C_{11} потерял линейный фрагмент C_4 , а фрагмент C_6 – линейный фрагмент C_9 . Исходя из этого, присоединяем ко второму атому в цепи соответствующие фрагменты:

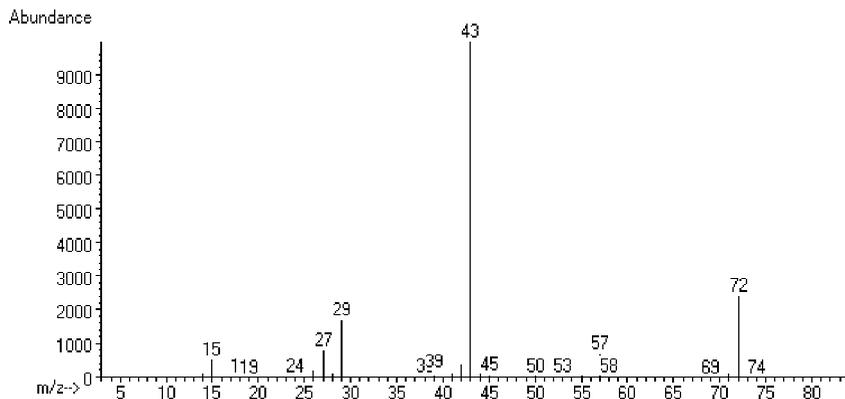


Получился 5-метилтетрадекан.

Ответ: 5-метилтетрадекан.

Пример 1.6.

Идентифицируйте соединение по масс-спектру электронной ионизации.



m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
15	4,31	28	3,25	41	1,03	44	2,23	72	25,00
26	1,12	29	17,60	42	3,12	57	8,87	73	1,11
27	8,34	39	2,78	43	100,00	71	1,29		

Решение.

Почти любую масс-спектрометрическую задачу следует начинать с определения молекулярного иона и возможной брутто-формулы (если, конечно, в том или ином виде доступны данные для этого расчета). На роль молекулярного иона подходит ион с $m/z=72$. Принимая его интенсивность за 100%, определим интенсивность (в % от интенсивности молекулярного иона) сигнала изотопного пика (M+1):

$$I_{M+1}(\%) = \frac{1,11}{25,00} \cdot 100\% = 4,44$$

Теперь определим число атомов углерода в соединении, для этого надо разделить интенсивность в % поделить на 1,1 –

$$N_C = \frac{4,44}{1,1} = 4,04$$

Итак, в нашем соединении находится 4 атома углерода, что в сумме дает 48 а.е.м. из 72, т.е. необходимо еще 24 а.е.м. как-то охарактеризовать. Учитывая, что молекулярный ион имеет четную массу, то в нем не может быть атомов азота – если был бы один – то масса была бы нечетной, а два – уже не укладываются в молекулярную массу. Это также не сера, ни хлор, ни бром. Для фтора – нет потери 19, остается один вариант – один атом кислорода, остальное – атомы водорода. Итак, брутто-формула нашего соединения – это C_4H_8O .

Рассчитаем степень ненасыщенности R соединения (подробно о расчете степени ненасыщенности – в примерах 2 и 7):

$$R=4-4+1=1,$$

т.е. наше соединение может содержать одну двойную связь или один цикл. Такому условию могут отвечать, по меньшей мере, 10 структур (рис. 2).

В этой ситуации следует провести анализ потерь соединения. Итак, у нас есть серия относительно интенсивных пиков: 72, 57 (72-15), 43 (72-29), 29 (72-43), 27 (72-45), 15 (72-57). При анализе потерь и фрагментов удобно пользоваться Приложениями 1.3. и 1.4. Отсутствие потерь в 17 и 18 позволяет исключить из рассмотрения соединения, имеющие ОН-группу, спирты, т.е. 4, 5, 7, 8, 9, 10.

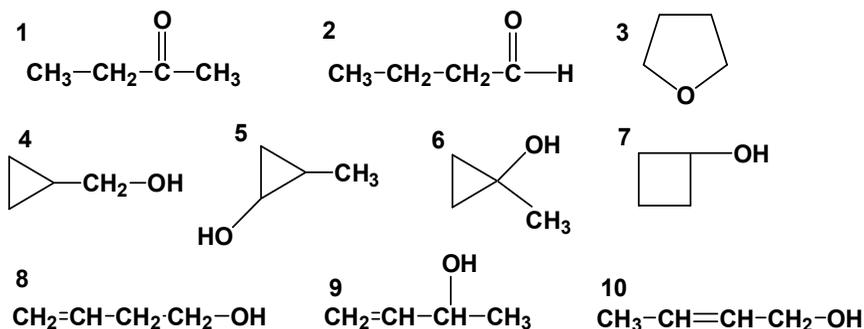


Рис.2. Возможные структуры.

Потери в 15 и 29 соответствуют углеводородным радикалам, CH_3 и C_2H_5 соответственно, такие потери не характерны для структуры 3. Потерю 29 также может давать и альдегид (масса фрагмента CHO – 29 а.е.м.). Остается сделать выбор между бутаналем и 2-бутанолом. Возможно проанализировать ион с $m/z=43$ с целью установления его состава, поскольку известна интенсивность изотопного пика ($m/z=44$) к нему:

$$N_c = \frac{2,23}{100 \cdot 1,1} = 2,03$$

Т.е. фрагмент с $m/z=43$ имеет в своем составе два атома углерода (24 а.е.м. суммарно), атом кислорода (16 а.е.м.) – поскольку иных вариантов нет, и три атома водорода, все в сумме – 43 а.е.м., $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$. Такой фрагмент не характерен для альдегидов, зато характерен для кетонов, из чего остается один вариант – 2-бутанон.

Ответ: 2-бутанон.

Пример 1.7.

Какую структурную информацию можно извлечь из масс-спектра органического соединения, представленного на рис. 3? Известно, что интенсивности сигналов с m/e 137 и 138 равны 76% и 6,2% соответственно.

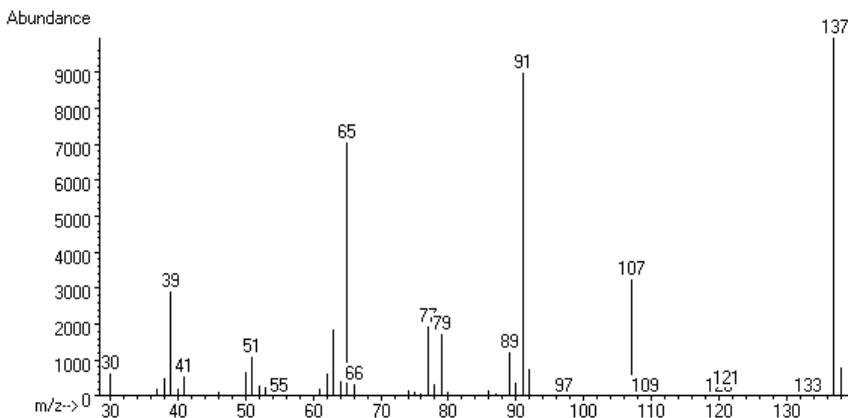


Рис 3. Вид масс-спектра к задаче 7.

Решение.

Сначала рассмотрим область молекулярного иона, пики с массами 137 и 138. Молекулярным ионом является пик с $m/e=137$, пик с $m/e=138$ является изотопным. Нечетная масса молекулярного иона указывает на то, что в молекуле может нечетное число атомов азота (1,3,5 и т.д.).

Интенсивности в 76% и 6,2% соответственно позволяют провести выявление брутто-формулы вещества. Для этого необходимо разделить интенсивность пика иона $(M+1)^+$ на интенсивность пика молекулярного иона M^+ (в нашем случае – интенсивности пиков 138 и 137 соответственно):

$$\left(\frac{I_{138}}{I_{137}}\right) \cdot 100 = \left(\frac{6,2\%}{76\%}\right) \cdot 100 = 8,16$$

Полученный результат необходимо поделить на 1,1 – именно такой вклад в изотопный пик $(M+1)^+$ вносит каждый атом углерода, входящий в состав молекулы (см. Приложение 1.1.), т.е.:

$$\frac{8,16}{1,1} = 7,42$$

Полученное число – 7,41 не является целым, можно предположить, что в соединении могут быть 7 атомов углерода (сравните с Приложением 1.1.). С учетом того, что вклад атома азота в интенсивность изотопного пика $(M+1)^+$, согласно Приложению 1.2., составляет 0,37, то хорошо подходит такой вариант – в молекуле 7 атомов углерода и один атом азота, в сумме:

$$7 \cdot 12 + 1 \cdot 14 = 84 + 14 = 98 \text{ дальтон.}$$

Молекулярная масса же составляет 137 дальтон, т.е. «недосдача»:

$$137 - 98 = 39 \text{ дальтон.}$$

Это могут быть атомы водорода – но 39 слишком много на 7 атомов углерода. Можно предположить, что в молекуле содержится еще атомы кислорода, один или два. Если один, то на всю молекулу остается 23 атома водорода, что опять-таки много для 7 атомов углерода. Если предположить наличие двух атомов кислорода, то остается семь атомов водорода, что вполне соответствует реальности. Итак, брутто-формула соединения $C_7H_7NO_2$.

В принципе, уже из брутто-формулы видно, что соотношение числа атомов углерода и водорода указывает на возможную ароматическую природу соединения – слишком мало атомов водорода. Определим формальную ненасыщенность R соединения:

$$R = x - \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z + 1,$$

где R – степень ненасыщенности, т.е. число кратных связей и циклов в ионе; x , y , z – индексы в брутто-формуле иона $C_xH_yN_zO_n$, в нашем случае 7, 7, 1, 2 соответственно, из чего R :

$$R = 7 - \frac{1}{2} \cdot 7 + \frac{1}{2} \cdot 1 + 1 = 5$$

Итак, наше соединение предположительно содержит в сумме 5 двойных связей и циклов.

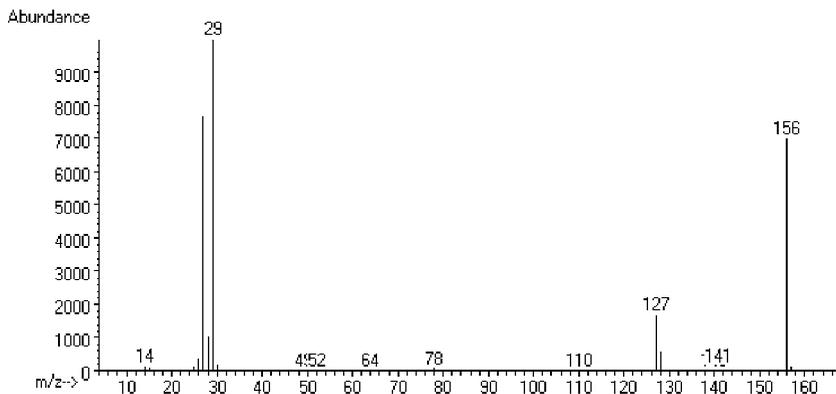
Следующий этап – это анализ структуры молекулы по характерным линиям масс-спектра. Наличие линии 91 (катион тропилия) указывает (см. Приложение 1.4.) на ароматическое ядро, производное толуола или производное анилина. Пик с $m/e=77$ только укрепляет эту догадку.

Далее, есть потери в 16, 30 и 46 (137-121, 137-107, 137-91), которые указывают на возможное наличие в соединении нитрогруппы (см. Приложение 1.3.), что не противоречит данным из анализа брутто-формулы. Но противоречит данным расчета формальной ненасыщенности R – ее расчет проводится в предположении, что азот трехвалентен, в то время как в нитрогруппе азот формально пятивалентен.

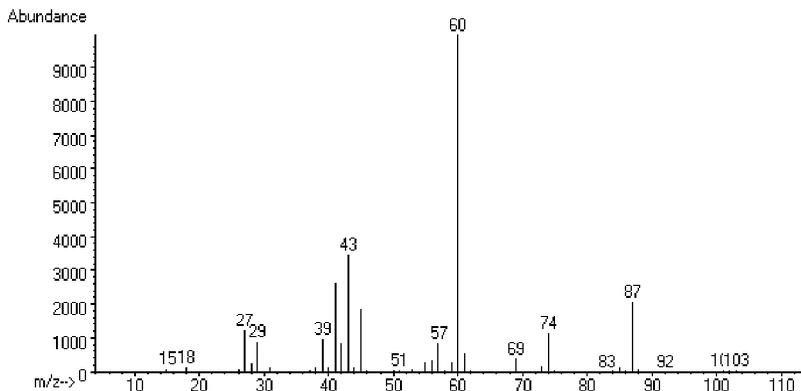
Итак, имеем ароматическое ядро (массой 75-77 дальтон) и нитрогруппу (масса 46 дальтон). Тогда на все остальные группы остается (137-46-75 или 77) = 14-16. Этой массе, состоящей только из атомов углерода и водорода, соответствует метильный радикал – CH_3 . Итак, наше соединение состоит из ароматического ядра, нитрогруппы и метильного радикала, т.е. представляет собой нитротолуол. Обратим внимание, что формальная ненасыщенность этого соединения всего 4 (три формально двойных связи в ароматическом ядре и один цикл).

Ответ: нитротолуол.

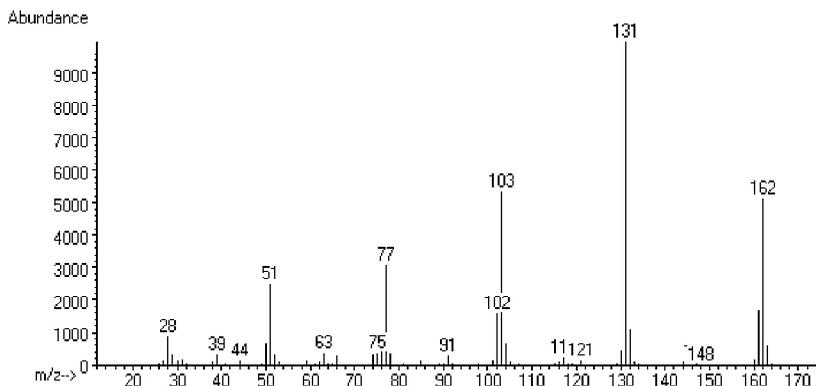
Задача 1.5. Определите строение соединения, масс-спектр которого представлен на рис. Молекулярный вес соединения 156, интенсивность линии иона $(M+1)^+$ составляет 2,4% от интенсивности линии молекулярного иона M^+ .



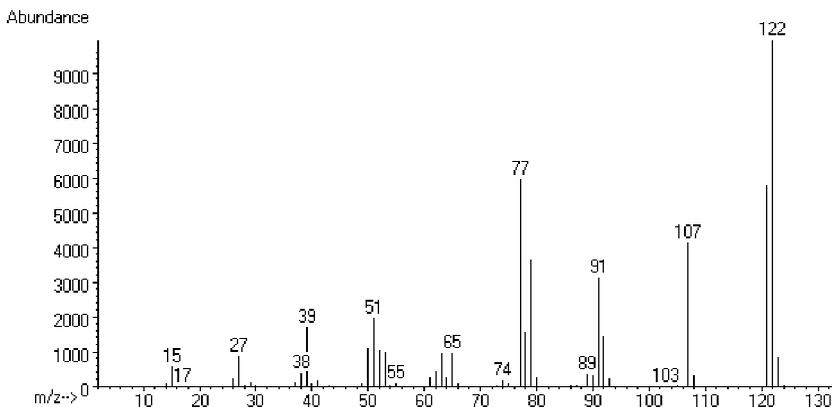
Задача 1.6. Определите строение соединения, масс-спектр которого представлен на рис. Молекулярный вес соединения равен 102, по данным элементного анализа вещество содержит только углерод, водород и кислород; интенсивность линии иона $(M+1)^+$ составляет 5,9%, а интенсивность линии $(M+2)^+$ - 0,6% от интенсивности линии молекулярного иона M^+ .



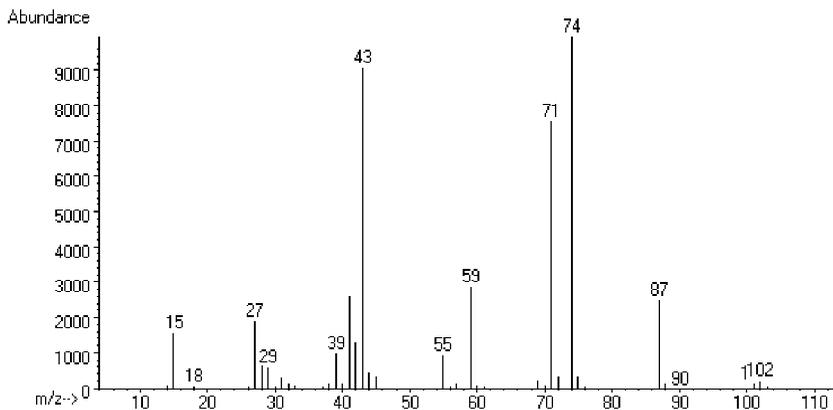
Задача 1.7. Соединение $C_{10}H_{10}O_2$ имеет масс-спектр, представленный на рис. Что можно сказать о строении этого соединения?



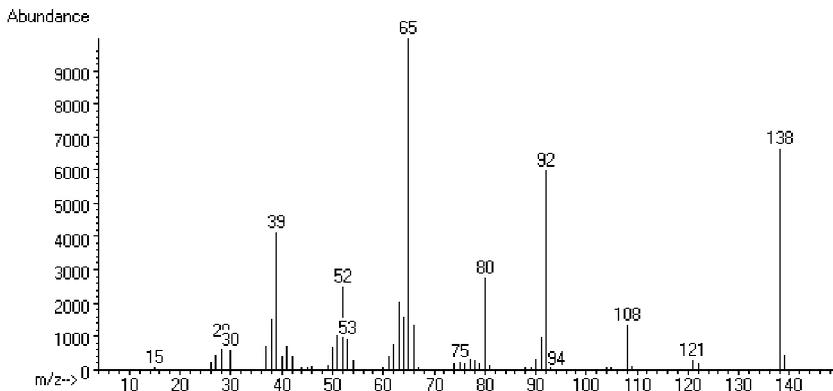
Задача 1.8. Определите структурную формулу соединения, масс-спектр которого представлен на рис. Известно, что при энергии ионизации в 10.5 эВ отношение интенсивностей линий с $m/e=122$ и 123 составляет примерно 11:1.



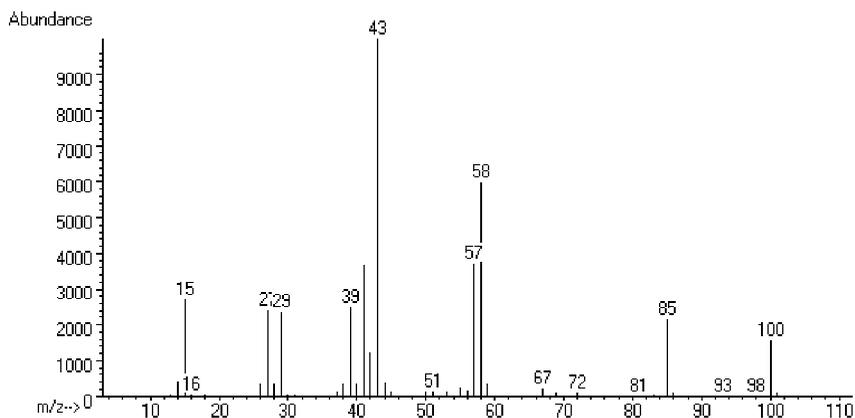
Задача 1.9. Соединение $C_5H_{10}O_2$ имеет масс-спектр, изображенный на рис. Предложите структурную формулу соединения.



Задача 1.10. В масс-спектре соединения с молекулярным весом 138 (см. рис. 3) линии с m/e 138, 139 и 140 имеют интенсивности 43,00%, 3,30% и 0,26%. Предложите структурную формулу соединения.



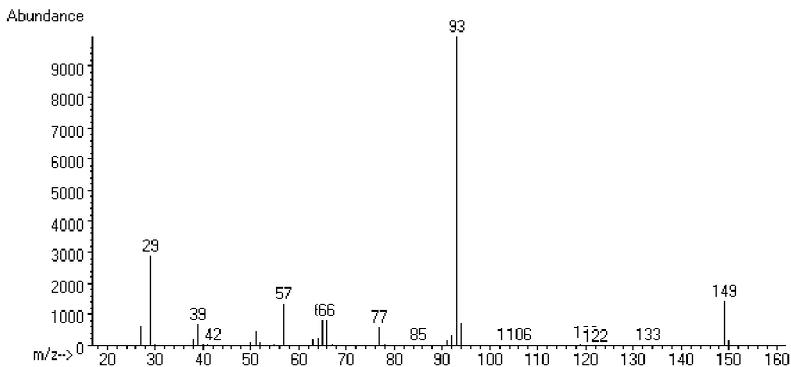
Задача 1.11. Идентифицируйте соединение по масс-спектру электронной ионизации. Предложите структурную формулу данного соединения.



m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
14	4,70	31	0,80	49	0,30	59	3,80	83	0,80
15	27,12	37	1,60	50	1,40	65	0,30	84	0,30
16	0,70	38	3,60	51	1,50	67	2,50	85	21,92
18	0,60	39	25,22	52	0,40	68	0,30	86	1,27
25	0,30	40	3,80	53	1,70	69	1,20	87	0,10
26	3,50	41	37,03	54	0,40	70	0,20	91	0,10
27	24,22	42	12,41	55	2,90	71	0,40	100	15,71
28	3,60	43	100,0	56	2,10	72	1,20	101	1,10
29	23,92	44	4,20	57	37,53	81	0,20	102	0,10
30	0,80	45	1,60	58	60,17	82	0,20		

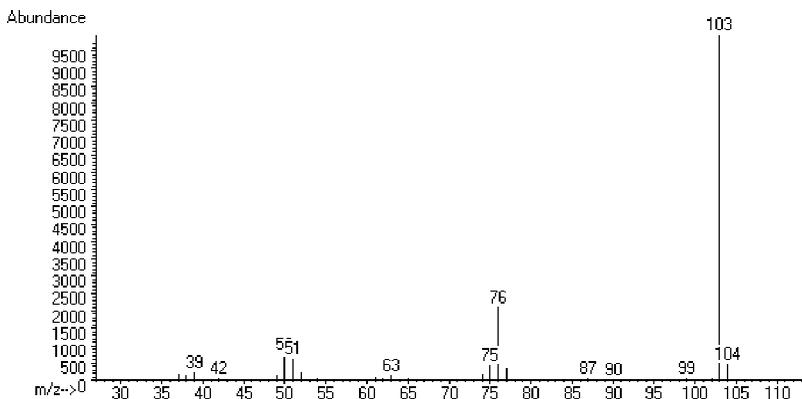
Задача 1.12. Определите элементный состав соединения, состоящего, по данным элементного анализа, только из атомов кислорода, углерода и водорода, с точным значением молекулярного веса 158,0368. В указанной массе сложены только атомные массы самых распространенных изотопов входящих в соединение элементов.

Задача 1.13. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации:



m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
27	6,58	41	1,05	63	2,10	91	1,49	150	1,68
29	29,10	50	1,40	64	2,36	92	3,41	151	0,10
38	1,95	51	5,00	65	8,28	93	100,0		
39	7,13	52	1,38	66	8,19	94	7,13		
40	1,02	57	13,80	77	6,30	149	18,00		

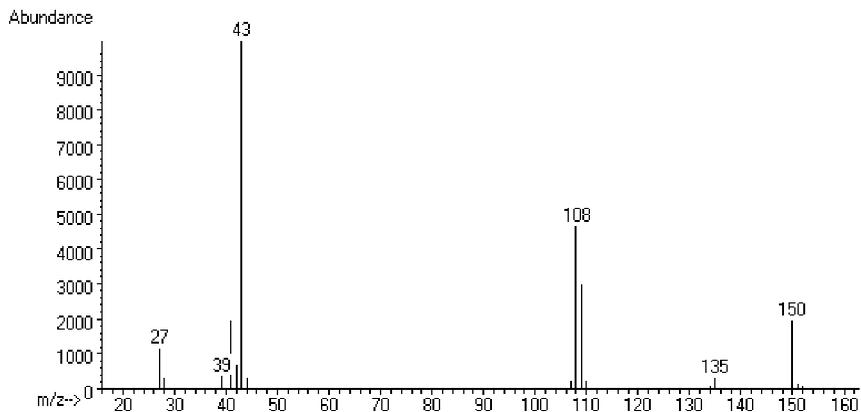
Задача 1.14. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации:



m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
27	1,67	50	16,20	63	2,97	76	35,30	104	8,18
37	3,28	51	8,85	64	1,53	77	5,55	105	0,24
38	3,26	52	4,75	73	1,75	88	1,01		

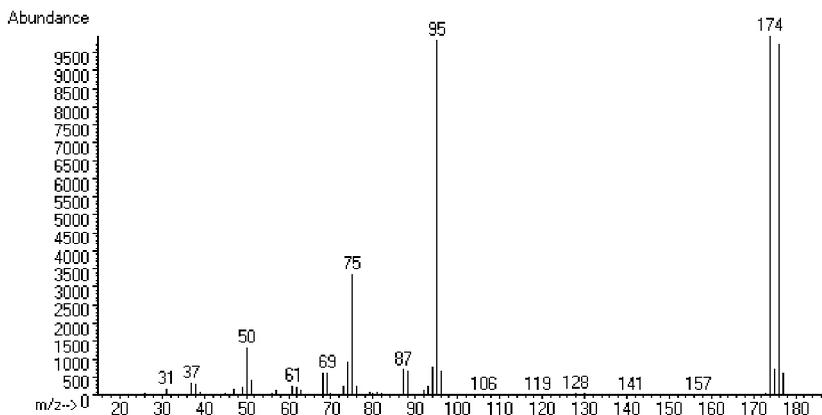
39	4,30	61	1,58	74	4,95	99	1,42	
49	3,11	62	1,53	75	8,60	103	100,00	

Задача 1.15. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации:

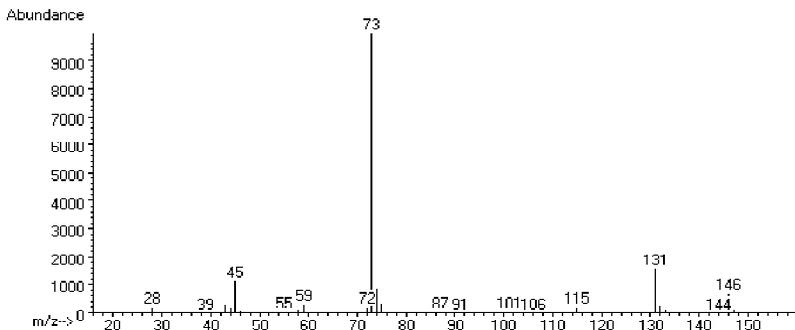


m/z	I, %						
27	11,70	42	7,06	108	46,60	135	3,53
28	3,53	43	100,0	109	29,80	150	20,00
39	3,92	44	3,33	110	2,35	151	1,55
41	19,60	107	2,35	134	1,18	152	1,01

Задача 1.16. Предположите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации:

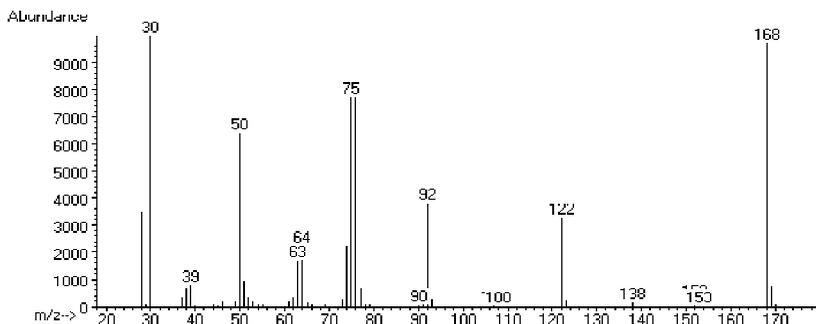


Задача 1.17. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации:



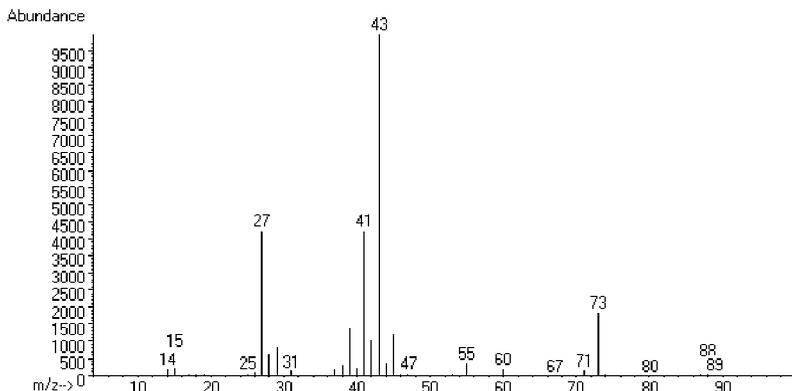
m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
29	1,83	45	14,60	69	1,68	75	3,36	133	1,71
31	1,28	46	0,95	72	2,31	115	1,40	146	8,59
43	6,82	58	1,54	73	100,0	131	24,90	147	1,44
44	1,52	59	3,45	74	8,37	132	3,91	148	0,60

Задача 1.18. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации:



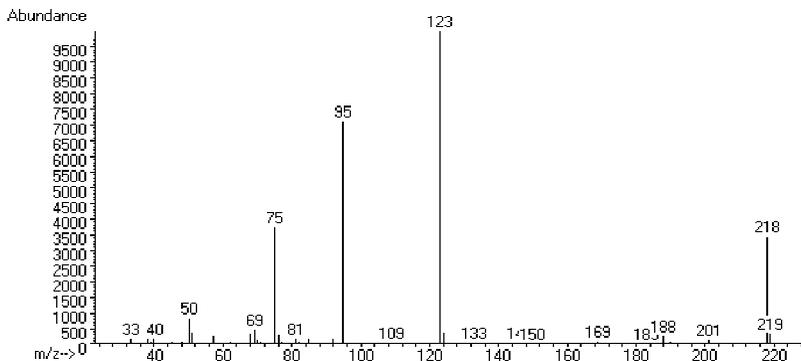
m/z	I, %								
26	2,89	39	8,01	61	2,68	76	79,90	152	2,55
27	3,81	45	3,10	62	4,46	77	6,69	168	94,40
28	2,96	46	3,59	63	16,6	91	1,21	169	7,02
29	2,92	49	2,67	64	18,10	92	44,00	170	1,00
30	100,0	50	64,10	65	1,40	93	2,92		
31	7,63	51	8,65	73	3,58	107	1,03		
37	7,07	52	3,22	74	22,90	122	36,30		
38	10,40	53	1,77	75	78,60	123	2,57		

Задача 1.19. Определите структуру ациклического соединения по масс-спектру электронной ионизации:



m/z	I, %	m/z	I, %						
27	39,10	39	15,90	43	100,0	60	1,29	89	0,40
29	5,74	40	2,20	44	2,87	71	1,86	90	0,04
37	2,10	41	46,40	45	14,10	73	27,80		
38	2,98	42	9,76	55	3,12	88	9,12		

Задача 1.20. Определите структуру соединения по масс-спектру электронной ионизации:



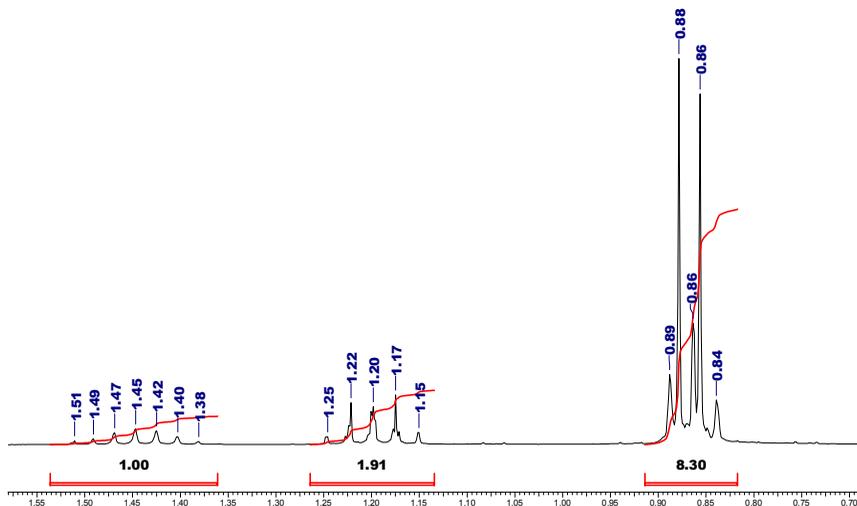
m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %	m/z	I, %
50	2,77	75	19,40	95	46,80	125	0,44	219	4,12
51	1,84	76	1,32	96	3,13	188	2,06	220	0,32
69	3,51	81	0,51	123	100,0	217	3,35		
74	3,09	94	3,82	124	7,86	218	28,40		

Часть 2. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

Примеры решения задач.

Пример 2.1.

Определить строение соединения состава C_5H_{12} .



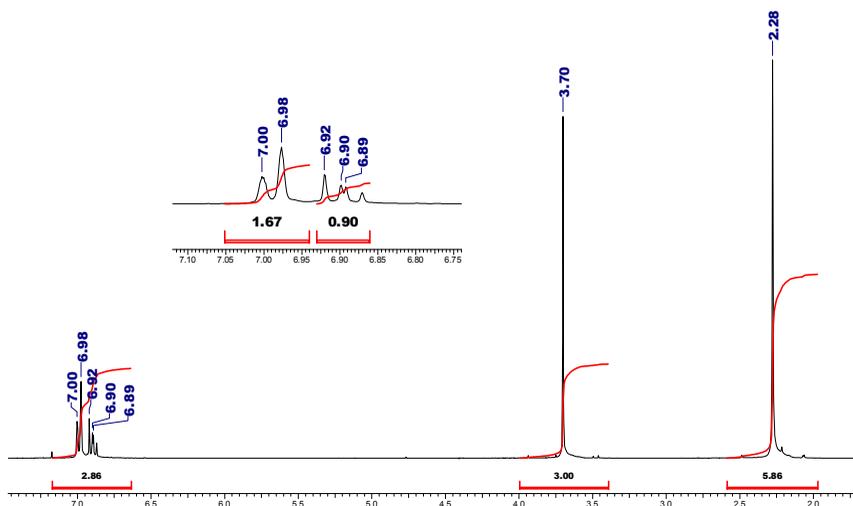
Из состава и диапазона спектра мы видим, что имеем дело с алифатическим соединением. Сигнал на 0,85 м.д. относится скорее всего к метильным группам CH_3 , а оставшиеся два сигнала расположены в области, характерной для метиленов. Анализируя величину интегралов, получаем, что в нашем соединении присутствует одна группа CH_2 , одна группа CH и три группы CH_3 . Такой расклад полностью соответствует брутто-формуле, предложенной в задаче. Отклонение величины интеграла от 9 является допустимым и может быть вызвано как некорректным выбором диапазона интегрирования, так и неполной релаксацией метильных протонов в ходе эксперимента. Анализ сигнала на 0,85 м.д. показывает нам, что данный сигнал представляет собой перекрывание нескольких сигналов: {триплет и дублет} либо {триплет, синглет, синглет}. Триплет может образоваться при расщеплении на двух протонах, т.е. мы имеем фрагмент CH_3-CH_2 .

При этом метиленовая группа, расщепляющаяся на метильной будет давать кватер. В нашем же случае мы видим в сигнале CH_2 не четыре, а пять линий, причем не соответствующих треугольнику Паскаля. Таким образом мы можем предположить, что это два кватерта, наложившихся друг на друга, что возможно в случае фрагмента $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}$. И действительно, никакую другую группу сюда не присоединить. В результате получается соединение 2-метилбутан ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$).

Ответ: 2-метилбутан ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$).

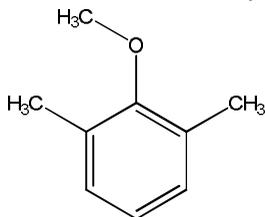
Пример 2.2.

Определить строение соединения состава $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$.



Анализируя спектр, мы видим, что соединение включает в себя ароматическую область (в районе 7 м.д.) и алифатическую (2,3 и 3,7 м.д.). Причем область в диапазоне 3,5 – 4,5 м.д. характерна для протонов метильных и метиленовых групп, непосредственно связанных с атомом кислорода, а значение 2,3 м.д. характерно для метильных групп, присоединенных к ароматической системе (например, толуол). Интегральная интенсивность нам показывает, что у нас три протона содержатся в ароматическом кольце, три протона находятся в группе, связанной с атомом кислорода и шесть

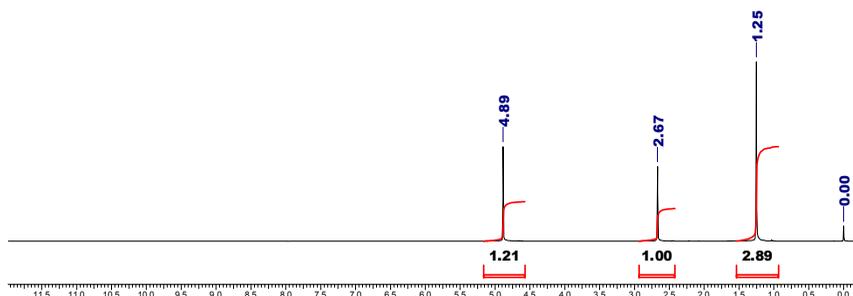
протонов в группе, соответствующей сигналу на 2,3 м.д. Таким образом у нас получается набор фрагментов: C_6H_3 - (ароматика), CH_3-O -, $2 \times CH_3$ -, что полностью соответствует брутто-формуле. Осталось определить характер и порядок замещения бензольного кольца. В ароматической области мы видим сильносвязанную обменную систему трех протонов типа AB_2 (вставка в спектре). Об этом свидетельствует сильный «эффект крыши». Этот факт и расщепление сигналов на дублет (7,0 м.д.) и дублет дублетов (6,9 м.д.) показывает, что у нас 1,2,3-замещенное кольцо. Совпадение сигналов метильных групп на 2,3 м.д. говорит о том, что у нас симметричная структура. Таким образом, мы получаем 2,6-диметиланизол.

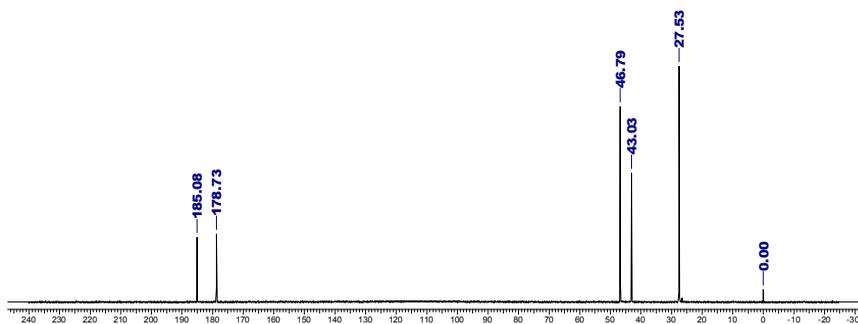


Ответ: 2,6-диметиланизол.

Пример 2.3.

На полке с реактивами стояла старая банка с каким-то белым порошком. На потертой этикетке значилась загадочная надпись «...овая кислота». На основании спектров ЯМР определите, что это за кислота. Температура плавления – 139-142°C.

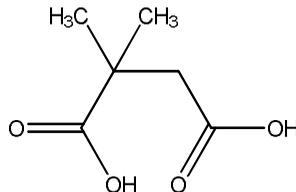




В представленной задаче у нас два спектра: спектр на ядре ¹H и спектр на ядре ¹³C (Broad band). Из протонного спектра видно, что это алифатическая кислота, содержащая СН₃-группу (1,25 м.д.). Отсутствие расщепления на сигналах говорит о том, что взаимодействия между протонами в этой кислоте нет, т.е. все протон-содержащие группы расположены далеко (минимум через атом) друг от друга. Сигнал в области 2,67 может принадлежать группе СН₂ или СН. Область в районе 5 м.д. характерна для протонов при sp²-гибризованном атоме углерода, либо для «подвижных» протонов ОН-групп.

Анализ углеродного спектра показывает, что у нас присутствуют две неэквивалентные карбоксильные группы (область 180 м.д.), а также еще три типа атомов углерода в алифатической области.

Увеличивая вдвое значения интегралов в протонном спектре, мы получаем, что у нас присутствуют две неэквивалентные карбоксильные группы (в протонном спектре они дают один сигнал, т.к. протоны находятся в обмене между собой и протонами воды), одна СН₂-группа и две эквивалентные метильные группы. Суммируя это с данными углеродного спектра, получаем: 2×-СООН, 2×-СН₃, -СН₂-, -С-. Собирая все воедино, получаем, что кислота на полке – 2,2-диметилянтарная.



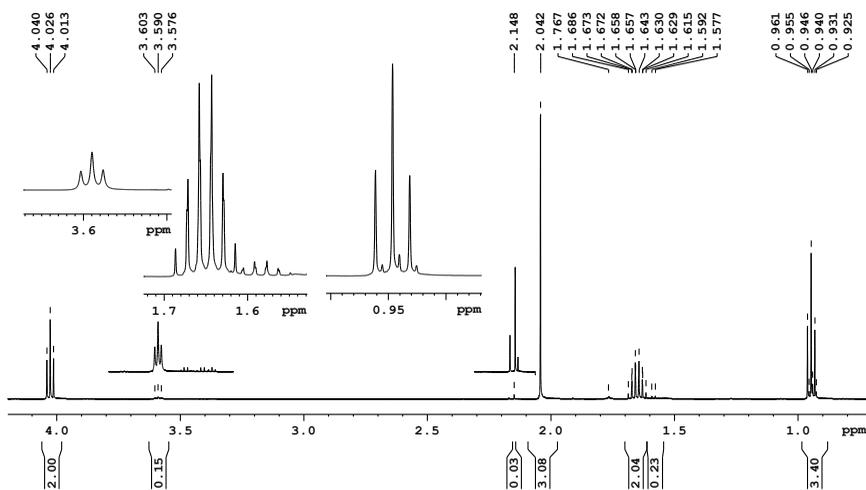
Ответ: 2,2-диметилянтарная кислота.

Пример 2.4.

Определить состав реакционной смеси, полученной в ходе синтеза пропилацетата. Растворитель: CDCl_3 .

В представленном спектре мы видим четыре интенсивных сигнала. По интегральной интенсивности и мультиплетности соотносим их:

- 0,94 м.д. – триплет от CH_3 -группы пропильного фрагмента;
- 1,65 м.д. – мультиплет от CH_3 - CH_2 -группы;
- 2,04 м.д. – синглет от группы CH_3 - COO ;
- 4,02 м.д. – триплет от группы $-\text{CH}_2$ - OCO .



По увеличенным фрагментам спектра мы видим, что присутствуют еще сигналы примеси, причем они сопутствуют сигналам пропильного фрагмента. Соответственно, представляя себе реакцию получения сложного эфира, можем предположить, наличие *n*-пропанола. Сигнал от уксусной кислоты в хлороформе проявляется при 2,10 м.д. (Приложение 2.6.) и в спектре не наблюдается. Таким образом, качественный состав смеси определен.

Для того, чтобы определить количество *n*-пропанола в смеси, анализируем интегральные интенсивности сигналов. Интенсивности метильных групп сравнить не удастся ввиду их

перекрывания. Можно только оценить долю следующим образом. Суммарный интеграл составляет 3,40, тогда как вклад метильной группы эфира должен быть равен 3,00. Таким образом, доля примеси $\omega = 0,40/3,40 = 0,12$. Аналогично анализируем остальные сигналы

$$I(-\text{CH}_2-\text{OCO}) : I(-\text{CH}_2-\text{OH}) = 2,00 : 0,15; \omega = 0,07;$$

$$I(\text{CH}_3-\text{CH}_2-) : I(\text{CH}_3-\text{CH}_2-) = 2,04 : 0,23; \omega = 0,10$$

Получается, что количество примеси составляет около 10%.

При решении подобных задач стоит помнить следующее.

– Необходимо сравнивать интегральную интенсивность, приходящуюся на ОДИН протон. Т.е. $I(-\text{CH}_2-) : I(-\text{CH}-) = 2 : 1$ означает равное количество групп (в молях), т.к. количество протонов в них отличается также вдвое. Т.е. $\omega = 0,5$.

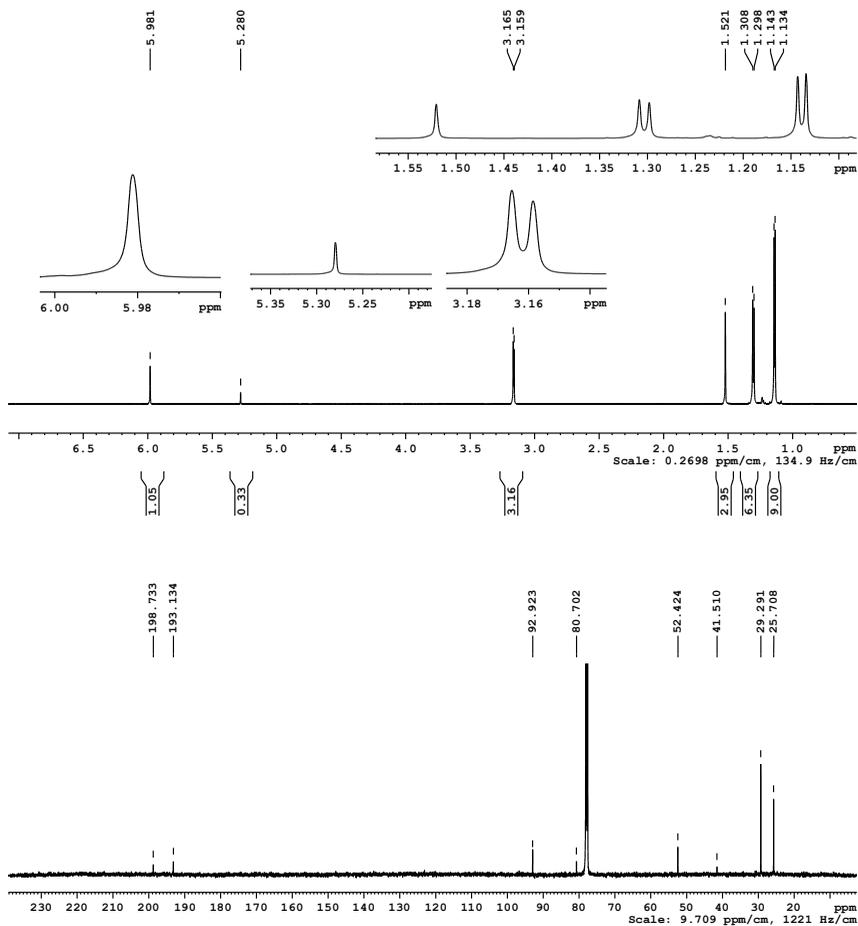
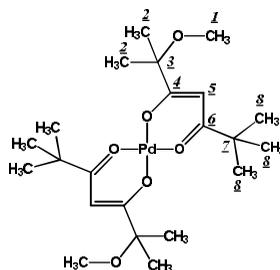
– Протоны, относящиеся к разным группам (например, метильные и альдегидные протоны), могут иметь различное время релаксации. В результате, если релаксационная задержка была выбрана неверно, может быть существенное расхождение между интенсивностями сигналов.

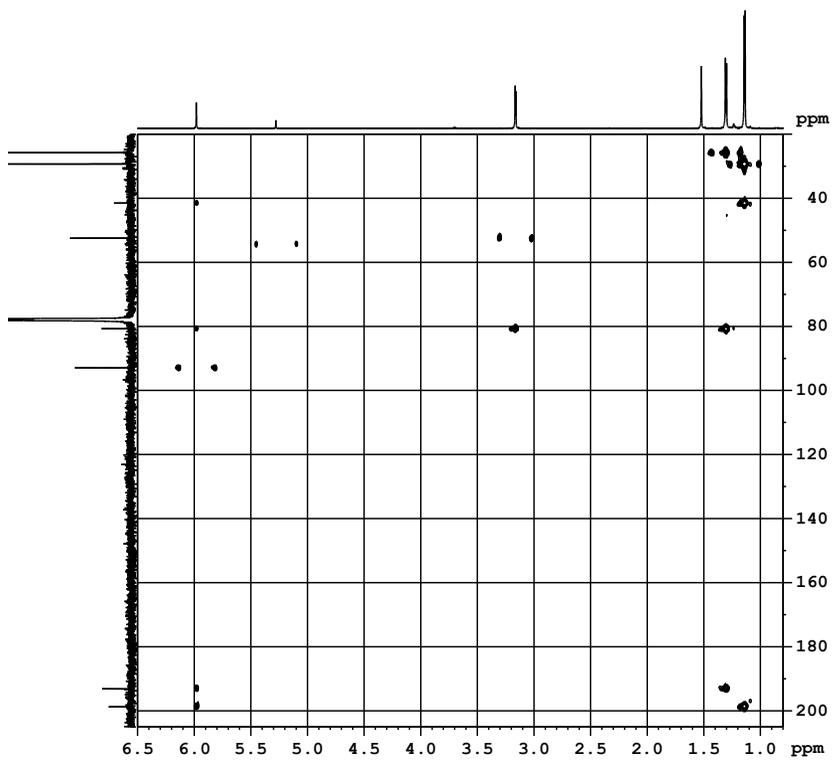
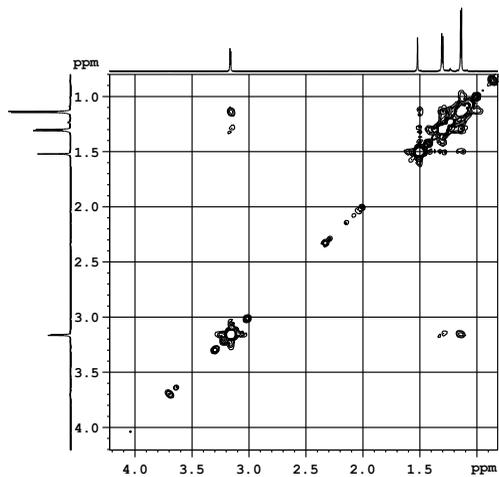
– Интегральная величина сигнала сильно зависит от того, насколько качественно выполнена обработка спектра, в частности, коррекция фазы и базовой линии.

Ответ: пропилацетат (90%), *n*-пропанол (10%).

Пример 2.5.

На основании спектральной информации сделать полное отнесение сигналов и максимально полно охарактеризовать приведенное соединение. Растворитель: CDCl_3 , рабочая частота спектрометра на ядре ^1H – 500 МГц.





В представленной задаче нам предоставлены спектр на ядре ^1H , спектр на ядре ^{13}C (Broad band), двумерный гомоядерный ^1H - ^1H -корреляционный спектр COSY, показывающий взаимодействующие между собой протоны, и гетероядерный ^1H - ^{13}C -корреляционный спектр HMBС, демонстрирующий взаимодействия между протонами и атомами углерода. В нашу задачу входит максимально полно отнести все сигналы в спектре.

Из структурной формулы мы видим, что в соединении в каждом лиганде присутствуют 8 неэквивалентных типов атомов углерода (см. нумерацию в структурной формуле) и 4 типа атомов водорода (C(1), C(2), C(5), C(8)). В протонном спектре мы видим 6 сигналов. Сигнал на 5,28 м.д. является примесным, т.к. его интегральная интенсивность сильно отличается от остальных. Сигнал на 1,13 м.д. относится к C(8)H₃-группам как самый интенсивный, затем, как чуть менее интенсивный, идет сигнал от C(2)H₃-групп. Остаются два сигнала с интенсивностью, близкой к 3, один из которых должен принадлежать метоксигруппе C(1)H₃. Согласно Приложению № 2.X, такие сигналы проявляются в области 3,5 м.д., а сигнал на 1,521 м.д. принадлежит атомам водорода воды, содержащейся в растворителе или образце (Прил. №2.5.). Оставшийся сигнал на 5,981 м.д. относится к протону при двойной связи C(5). Это же подтверждает и спектр COSY: в спектре присутствуют два кросспика, связывающие сигналы (3,16; 1,14) и (3,16; 1,34). Отсутствие кросспика от сигнала на 1,5 м.д. свидетельствует о том, что это изолированная группа протонов. Раздвоение некоторых сигналов, наблюдаемое в спектре, можно объяснить отсутствием симметрии в молекуле и, как следствие, неэквивалентностью лигандов. Относительно жесткий координационный узел еще сохраняет симметрию относительно иона металла (отсутствие расщепления сигнала от C(5)H), но к периферии симметрия пропадает.

В углеродном спектре мы наблюдаем 8 сигналов, как и предполагается, в соответствии со структурой. Интенсивный сигнал около 80 м.д. относится к растворителю (Прил. 2.3.) и мы его не рассматриваем. Для однозначного отнесения мы должны воспользоваться спектром HMBС. В данном спектре углерод, непосредственно связанный с протоном, проявляется в виде мультиплета, расстояние между кратчайшими сигналами в котором

равно J_{CH} , остальные атомы углерода, взаимодействующие через две и более связи, проявляются в виде одиночных точек (кросспиков).

Рассмотрим детально протонную проекцию (ось X). Протоны при 1,14 м.д. непосредственно связаны с атомом углерода при 29,29 м.д., взаимодействуют с атомом углерода при 41,51 м.д. и атомом углерода при 198,73 м.д. Опираясь на структуру, получаем: $\delta(C(8)) = 29,29$ м.д., $\delta(C(7)) = 41,51$ м.д., $\delta(C(6)) = 198,73$ м.д. По аналогии разбираем другую половину лиганда: $\delta(C(2)) = 25,71$ м.д., $\delta(C(3)) = 80,70$ м.д., $\delta(C(4)) = 193,13$ м.д. Протону при 3,16 м.д. соответствует $C(1)$ при 52,42 м.д., а $\delta(C(5)) = 92,92$ м.д. Из спектра НМВС видно так же, что примесь, дающая сигнал при 5,28 м.д. в протонном спектре, имеет сигнал в области 55 м.д. в углеродном спектре. Обратившись к Прил. 2.5. и 2.6., мы можем предположить, что это хлористый метилен. Ответ представим в графическом виде (Рис. 4).

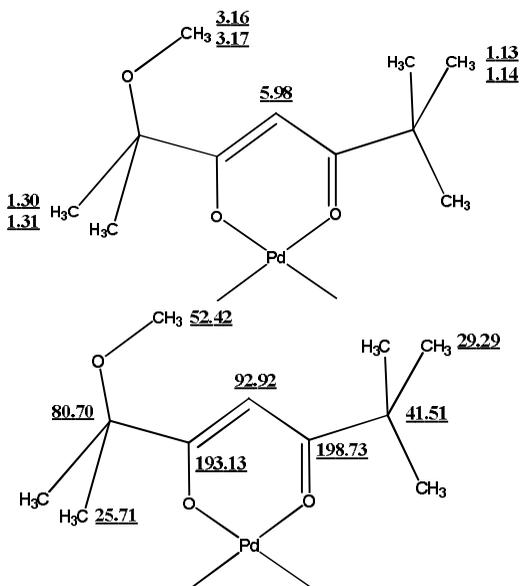
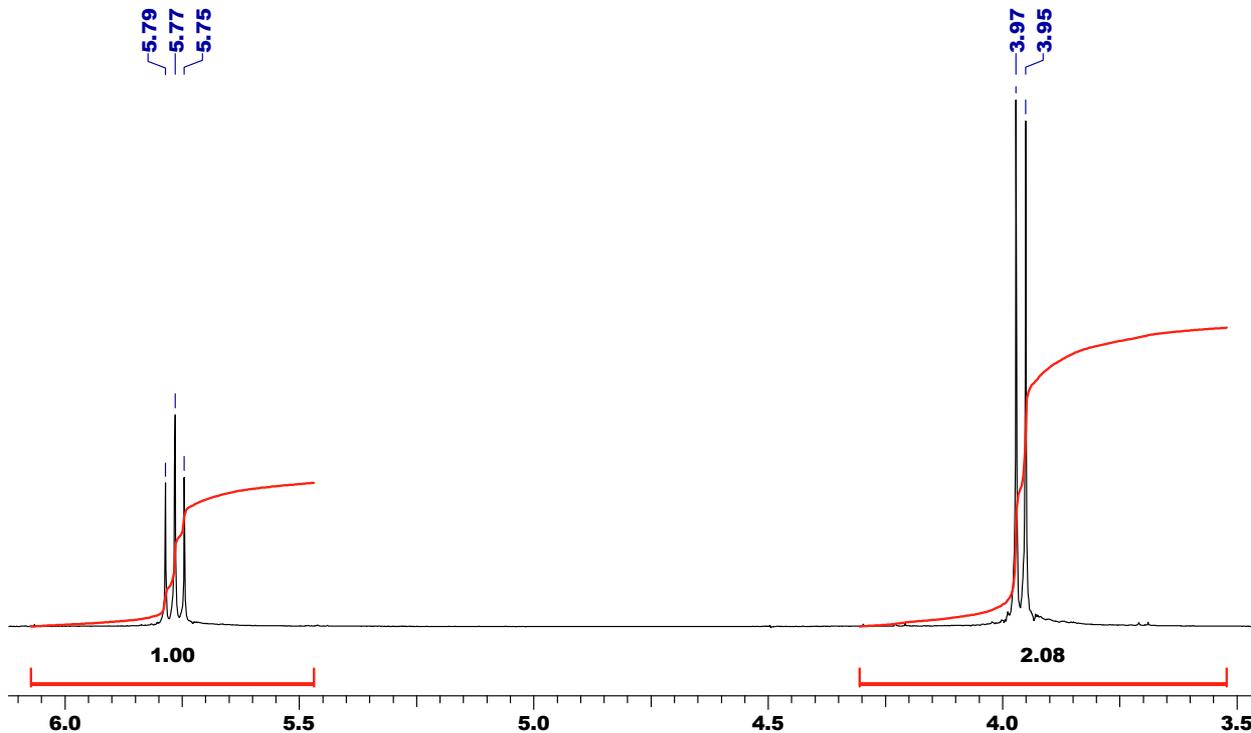


Рис. 4. Отнесение сигналов в протонном (верх) и углеродном (низ) спектре в примере 5.

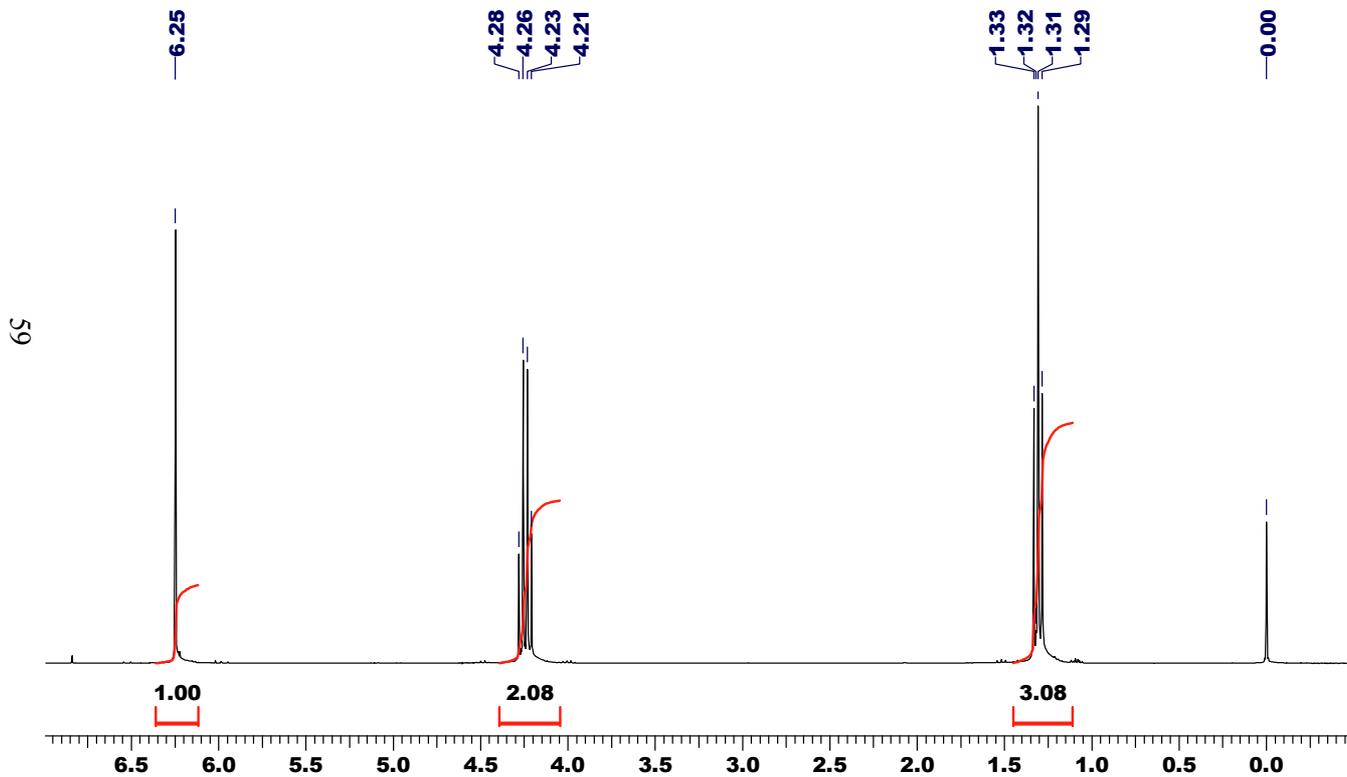
Задачи для самостоятельной работы.

Задача 2.1. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_2H_3Cl_3$.

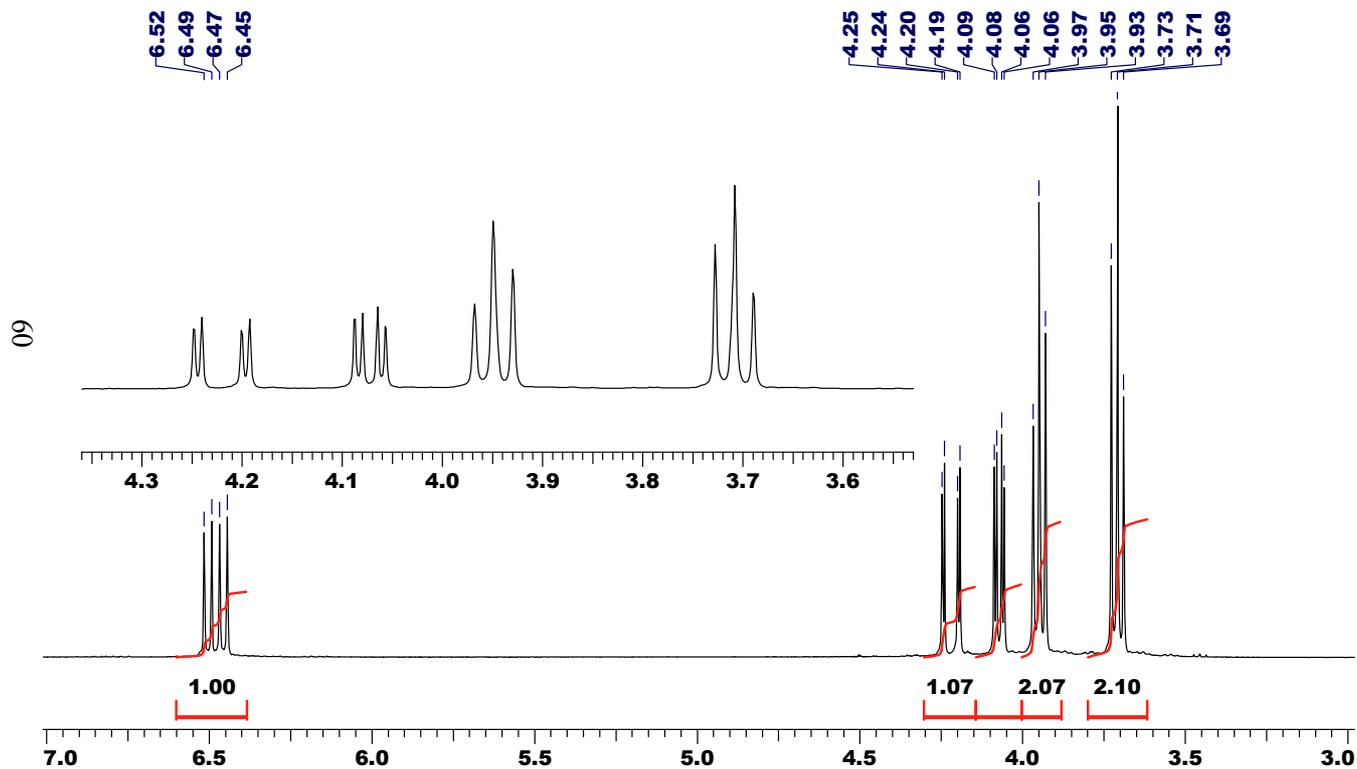
88



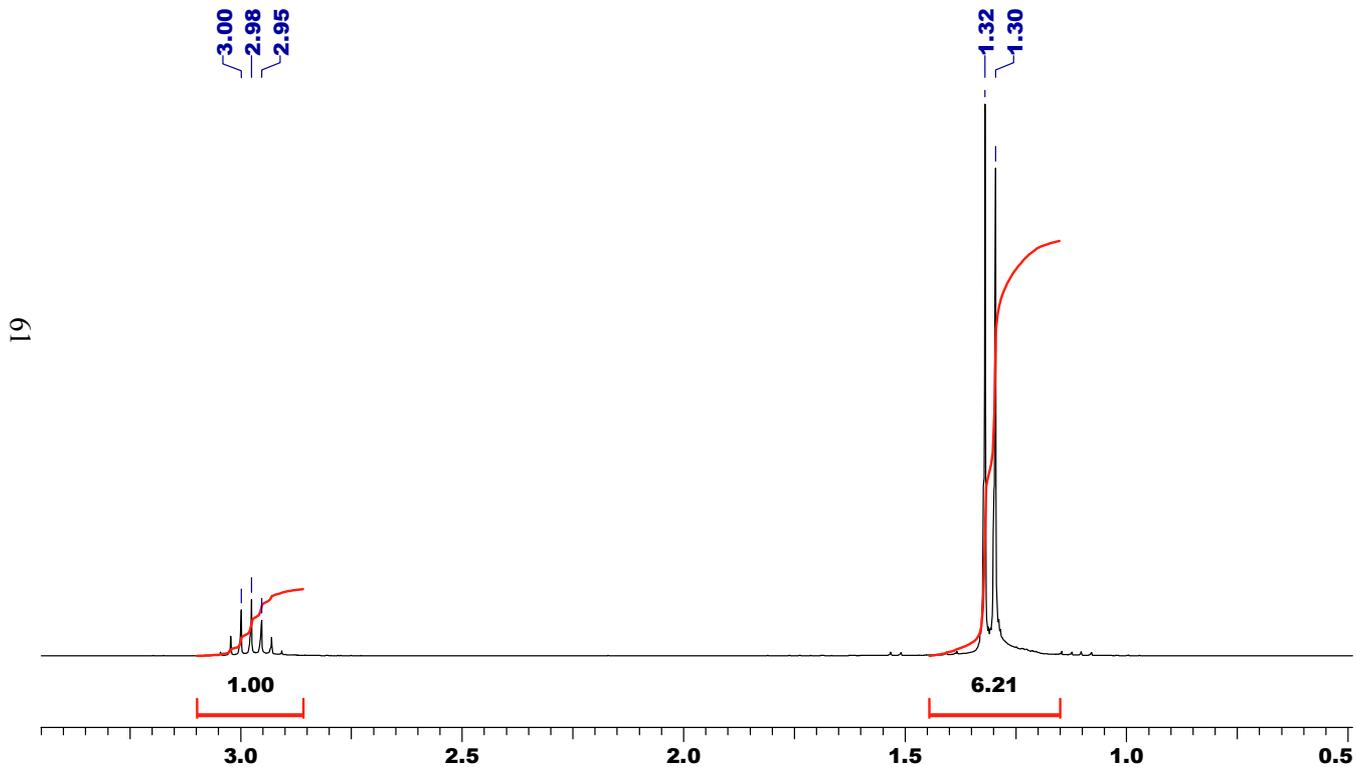
Задача 2.2. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_8H_{12}O_4$.



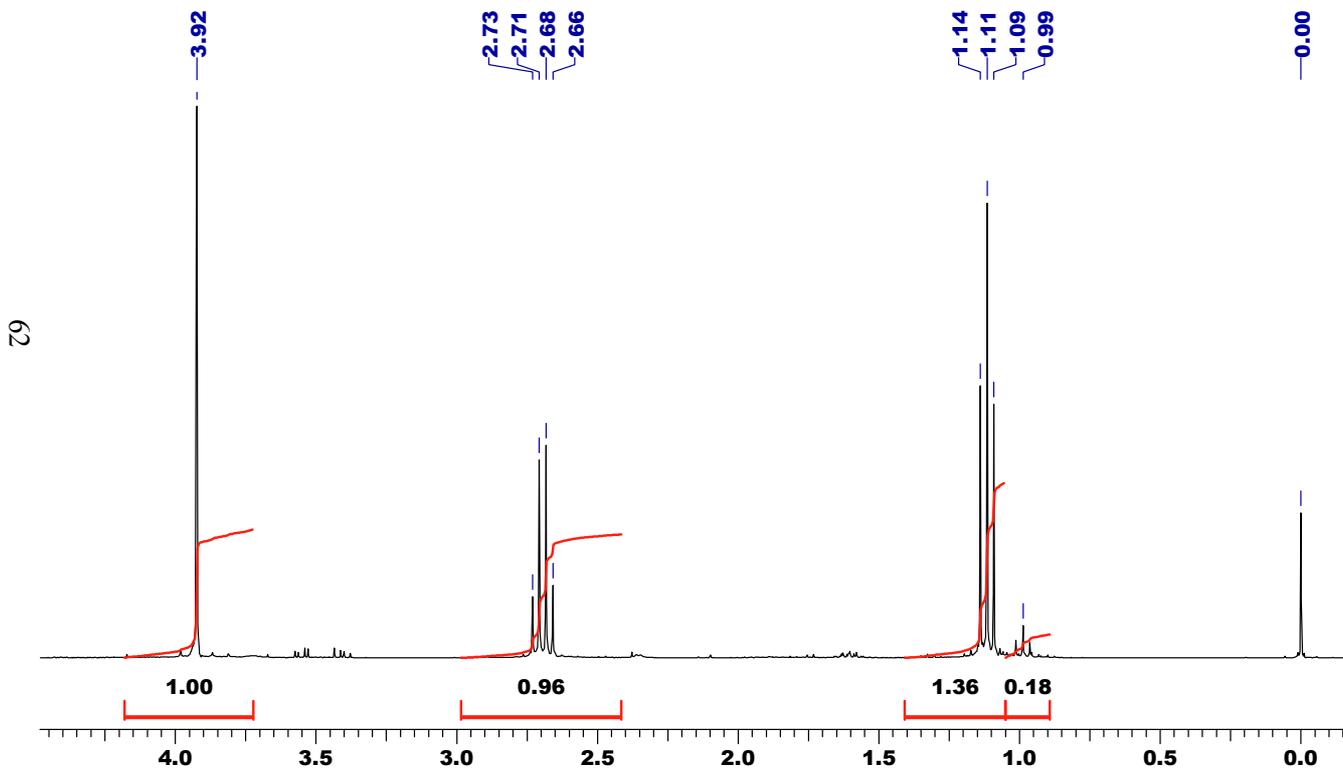
Задача 2.3. Определить строение соединения с брутто-формулой C_4H_7OCl .



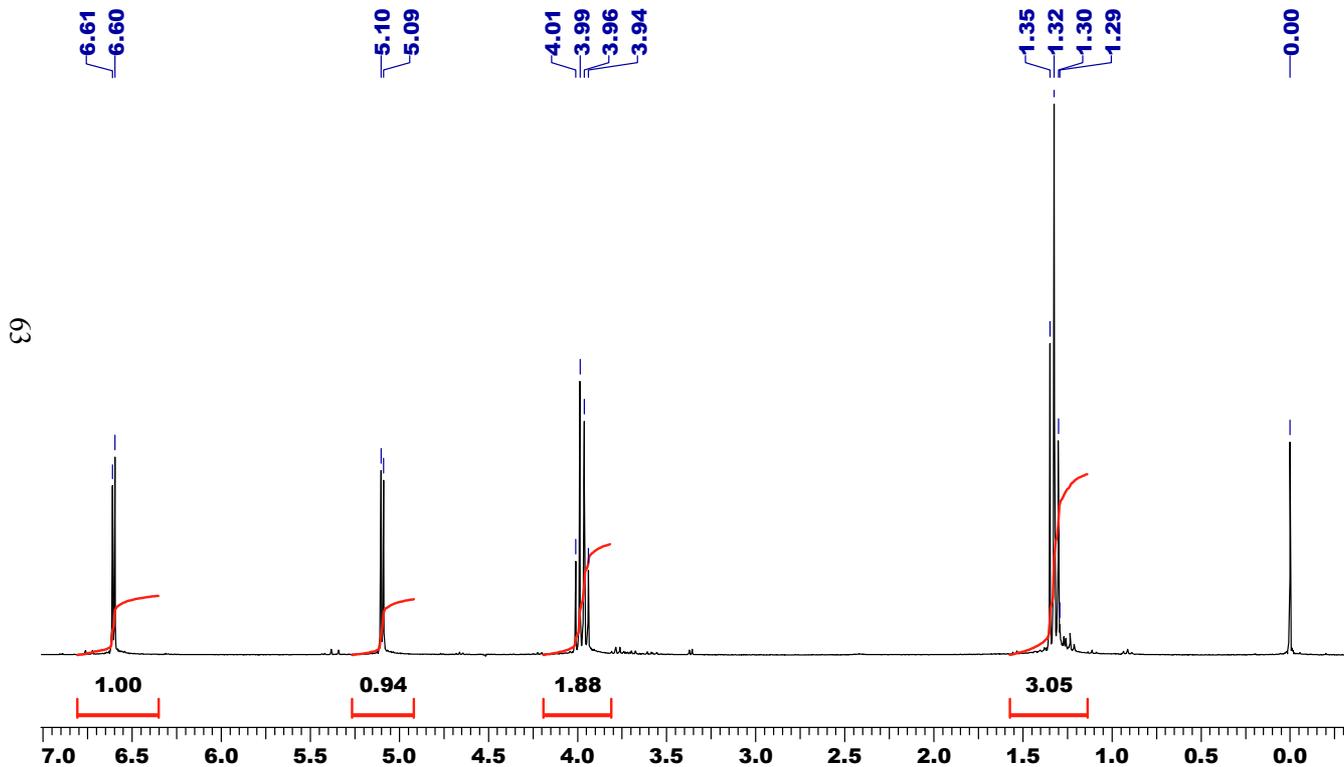
Задача 2.4. Определить строение соединения с брутто-формулой C_4H_7OCl .



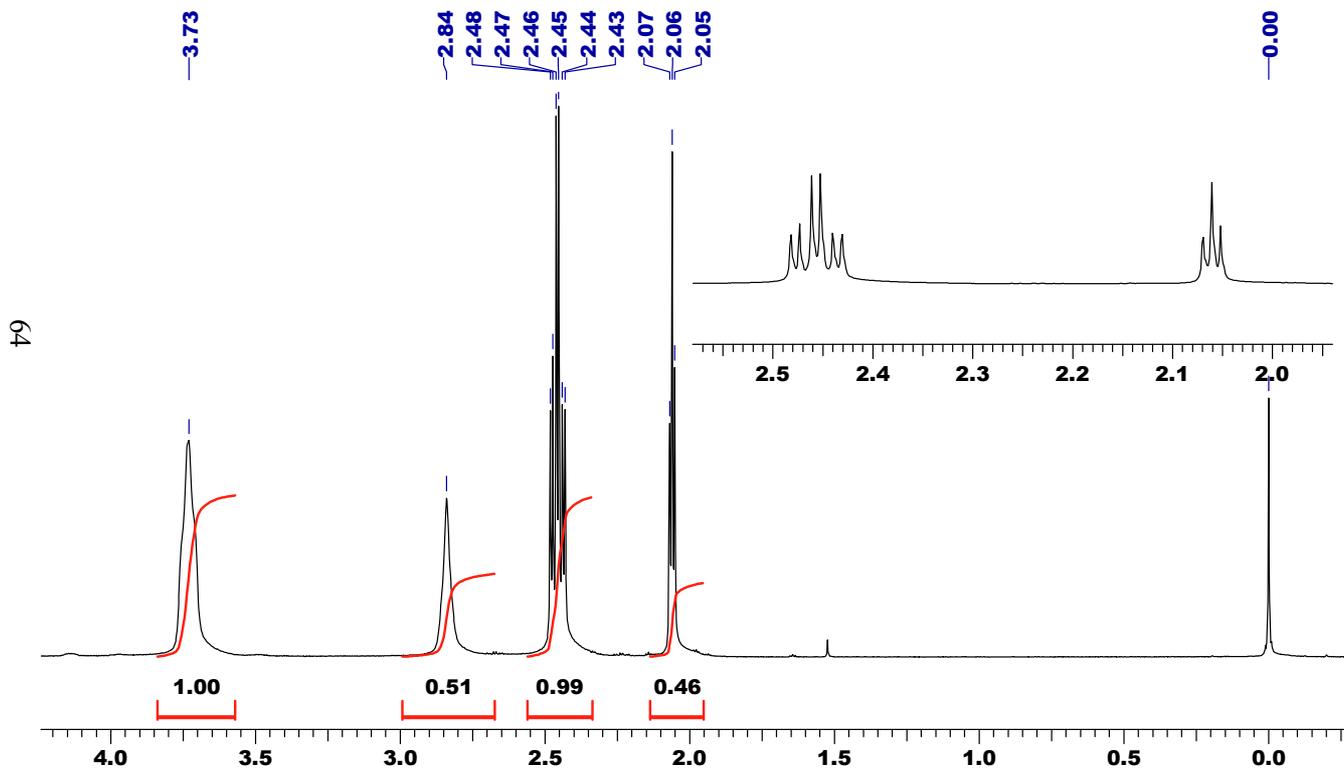
Задача 2.5. Определить строение соединения с брутто-формулой C_4H_7OBr .



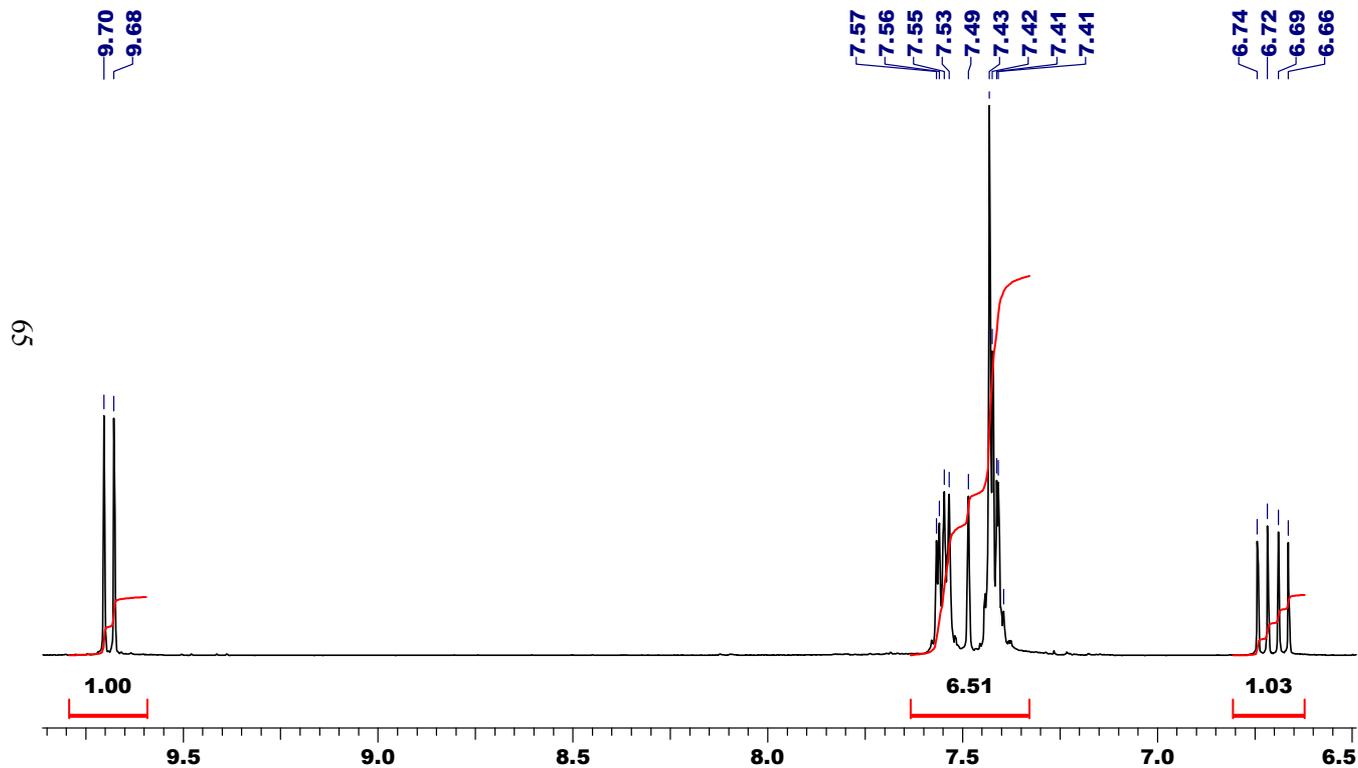
Задача 2.6. Определить строение соединения с брутто-формулой C_4H_7OBr .



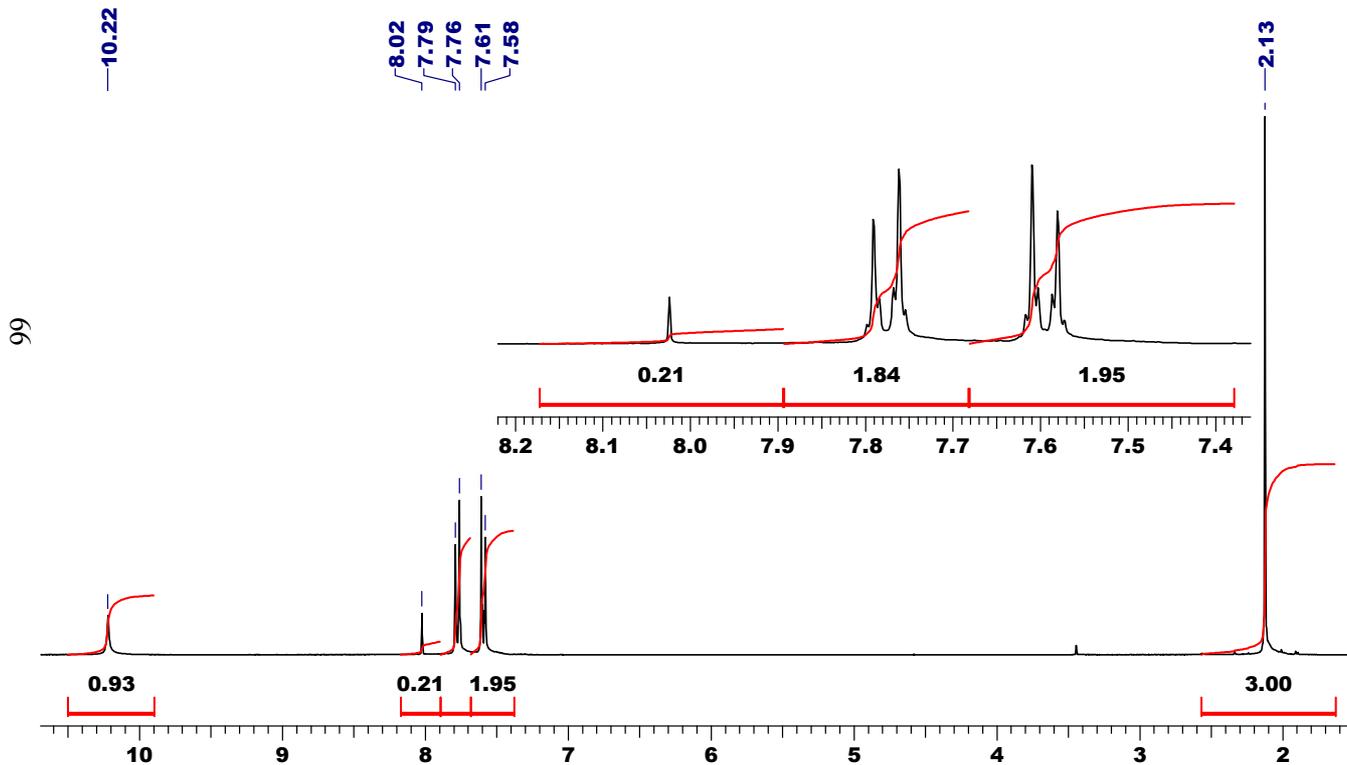
Задача 2.7. Определить строение соединения с брутто-формулой C_4H_6O .



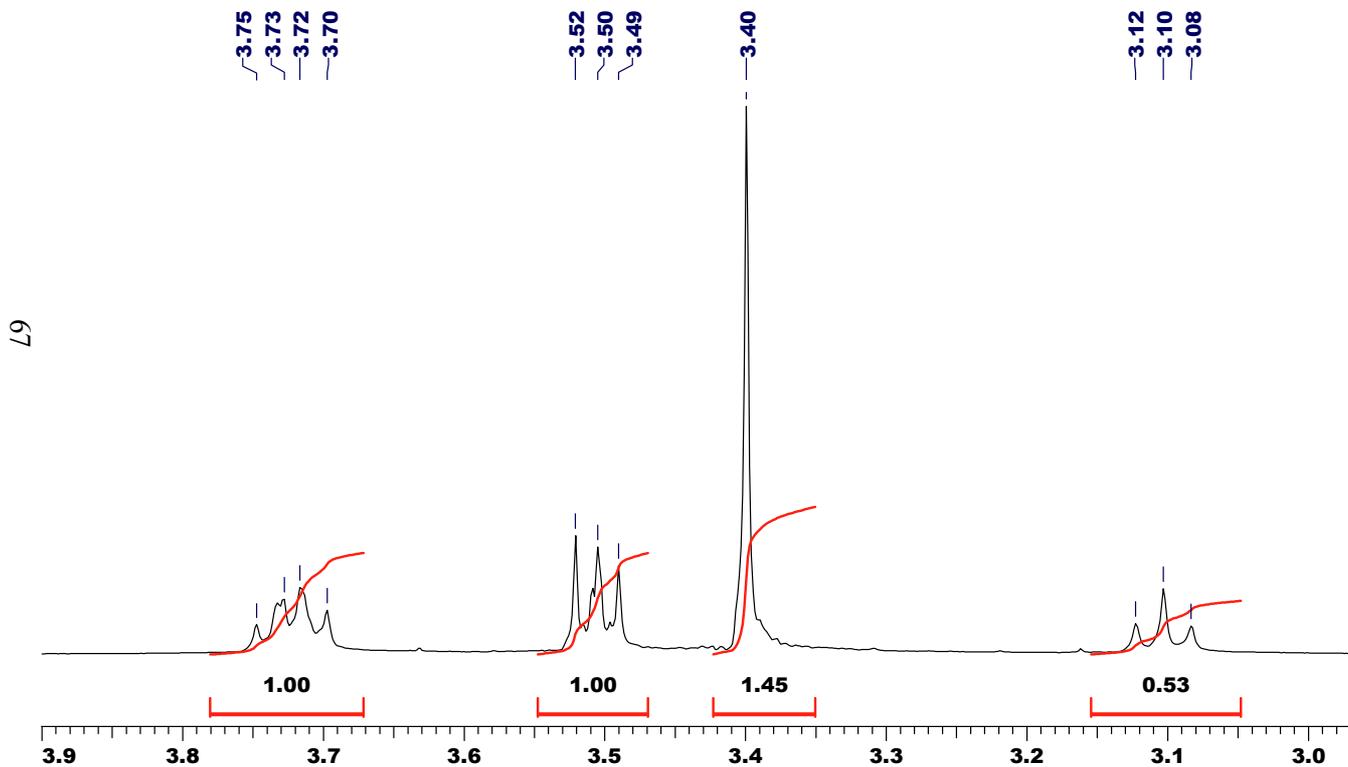
Задача 2.8. Определить строение соединения с брутто-формулой C_9H_8O .



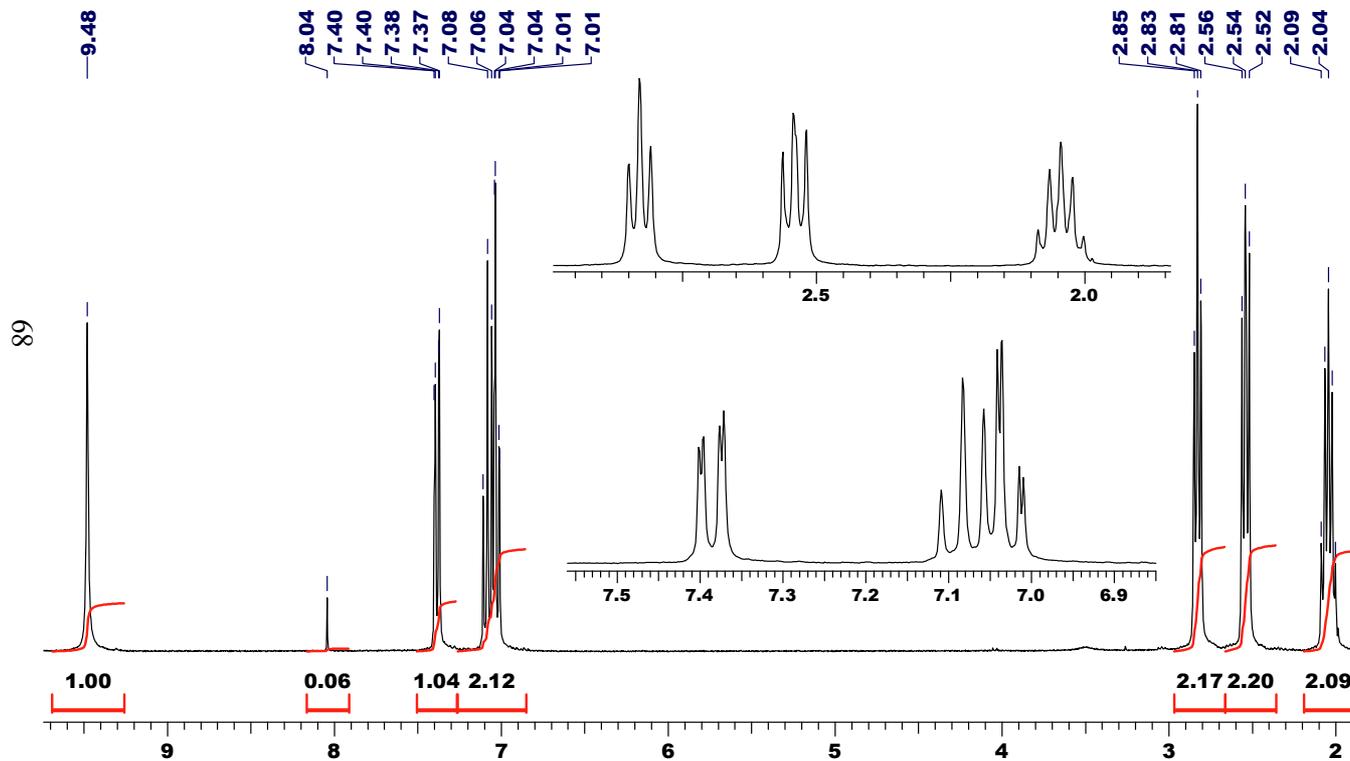
Задача 2.9. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_9H_8N_2O$.



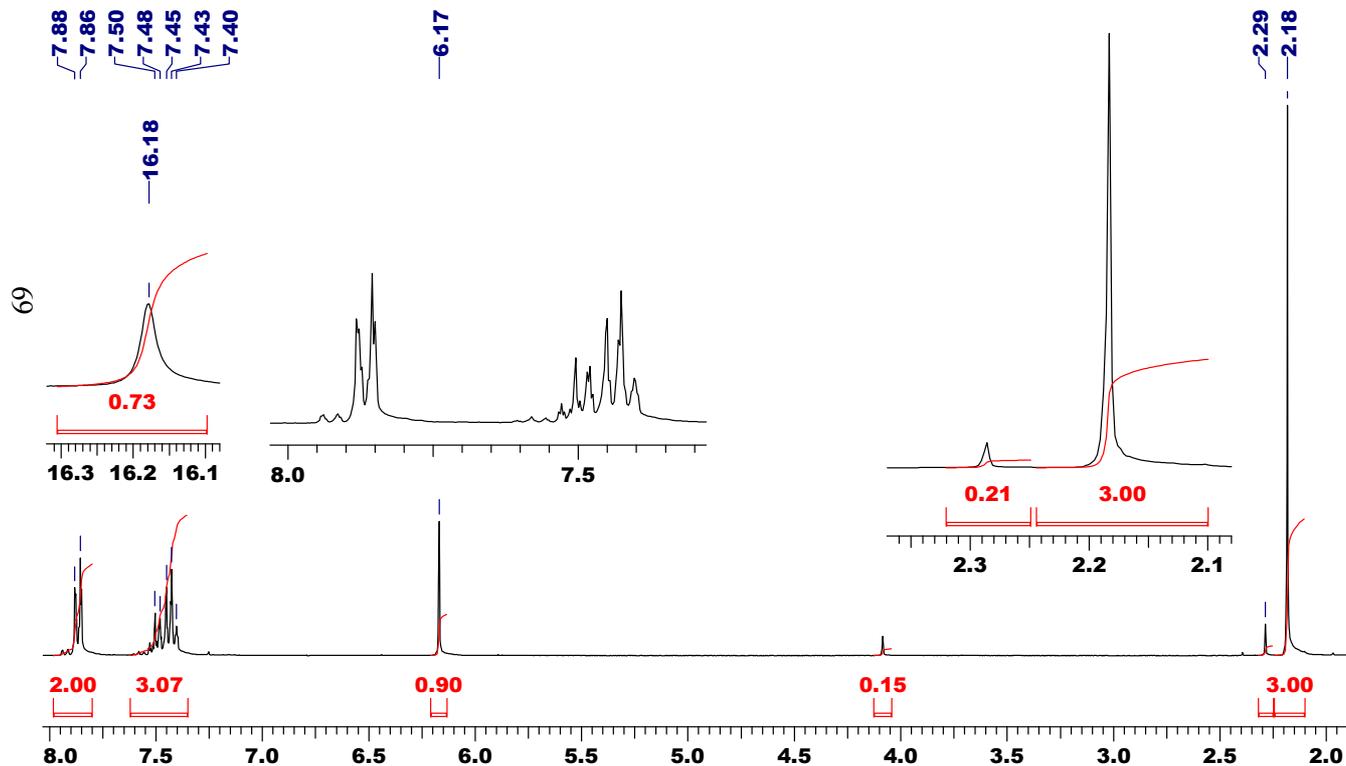
Задача 2.10. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_3H_8O_2$



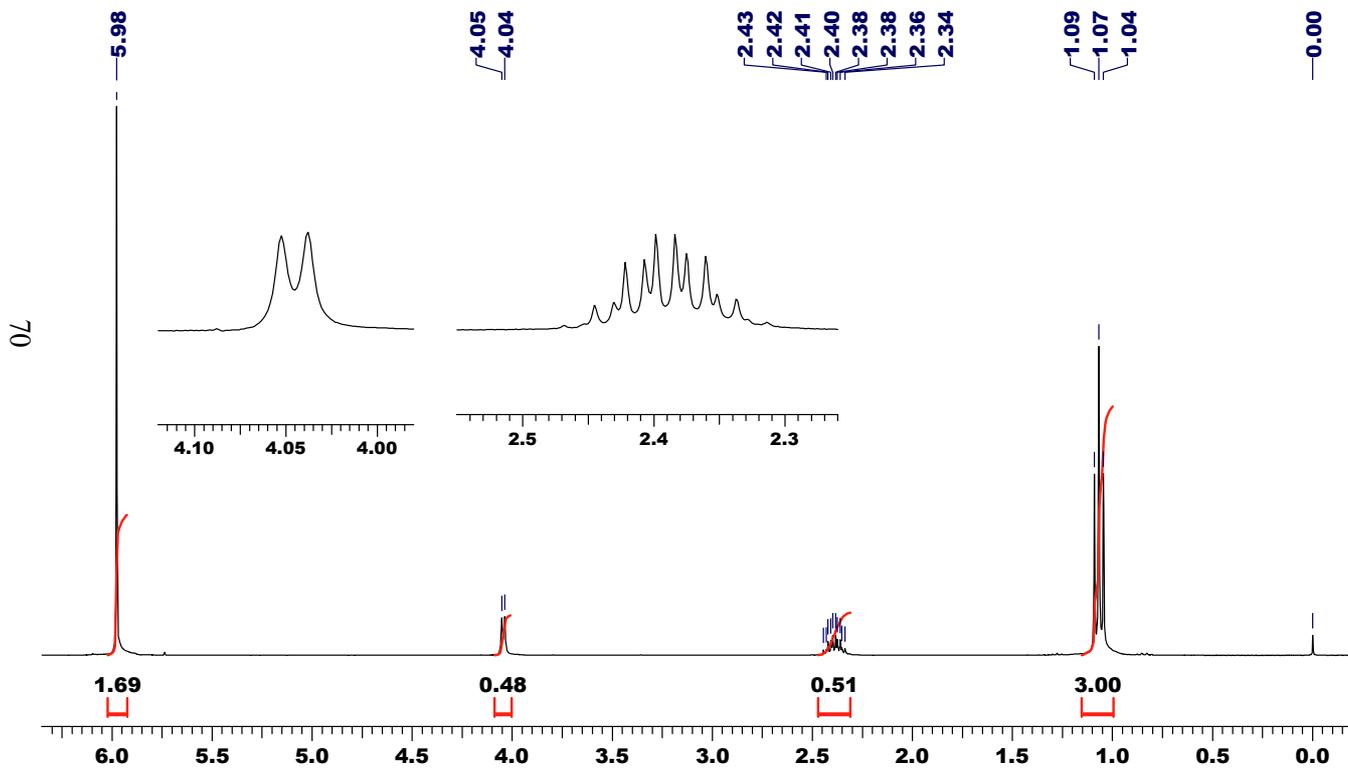
Задача 2.11. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_{10}H_{10}O_2$.



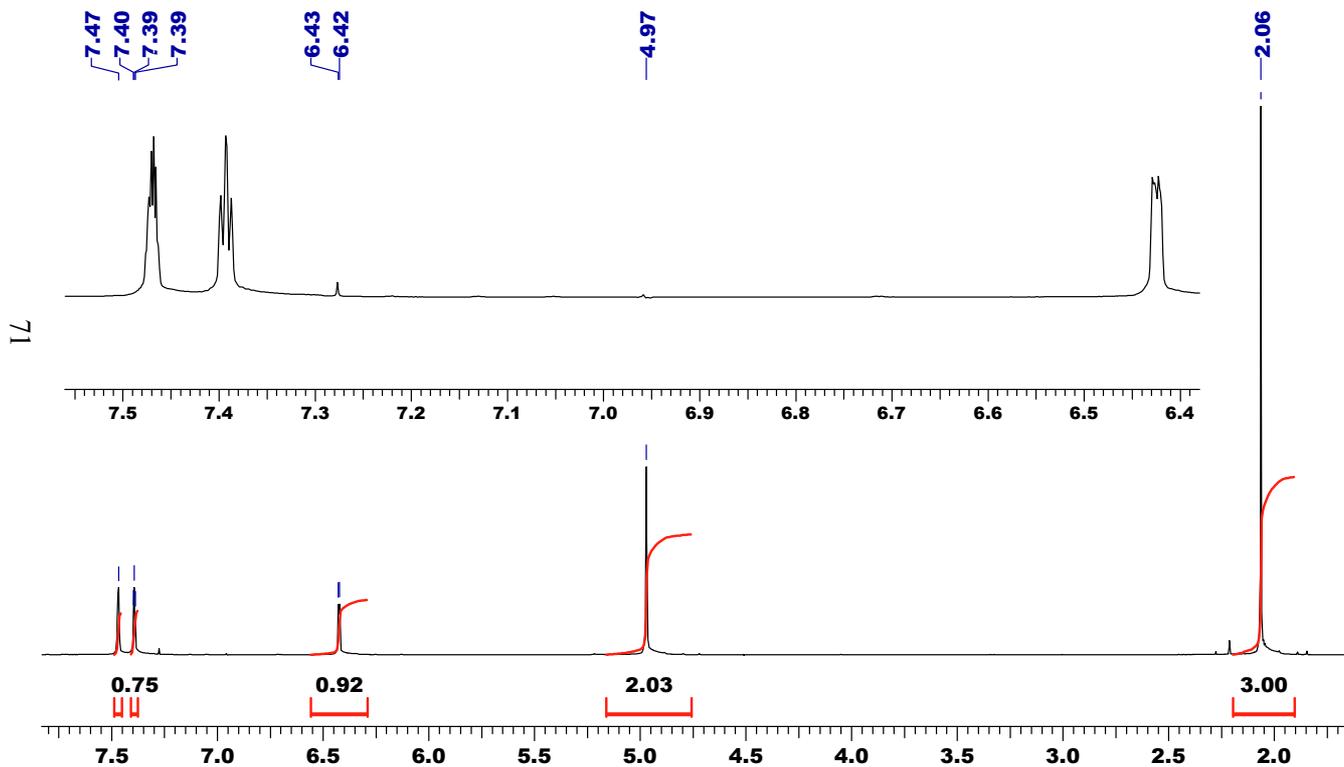
Задача 2.12. Для соединения с брутто-формулой $C_{10}H_{10}O_2$ определить строение, основную таутомерную форму и ее долю (в %).



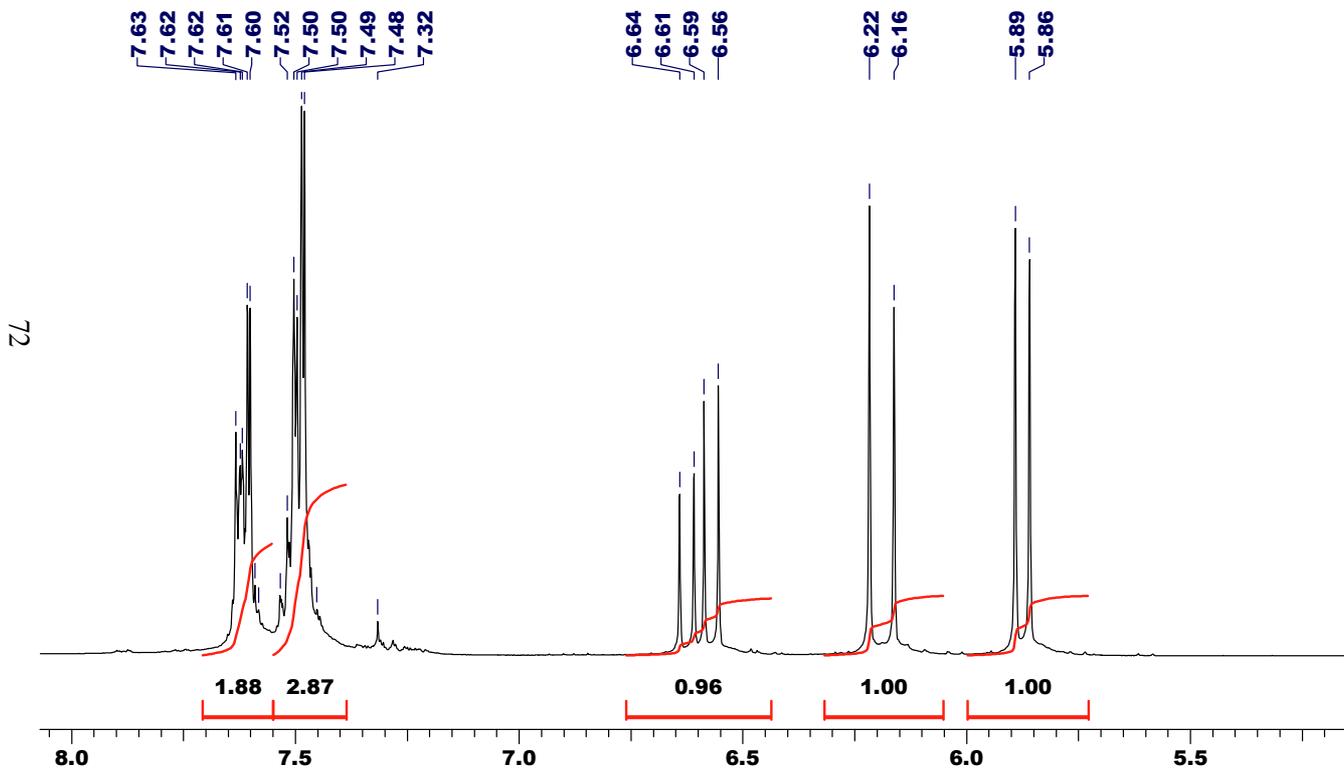
Задача 2.13. Определить строение аминокислоты. Спектр в D₂O.



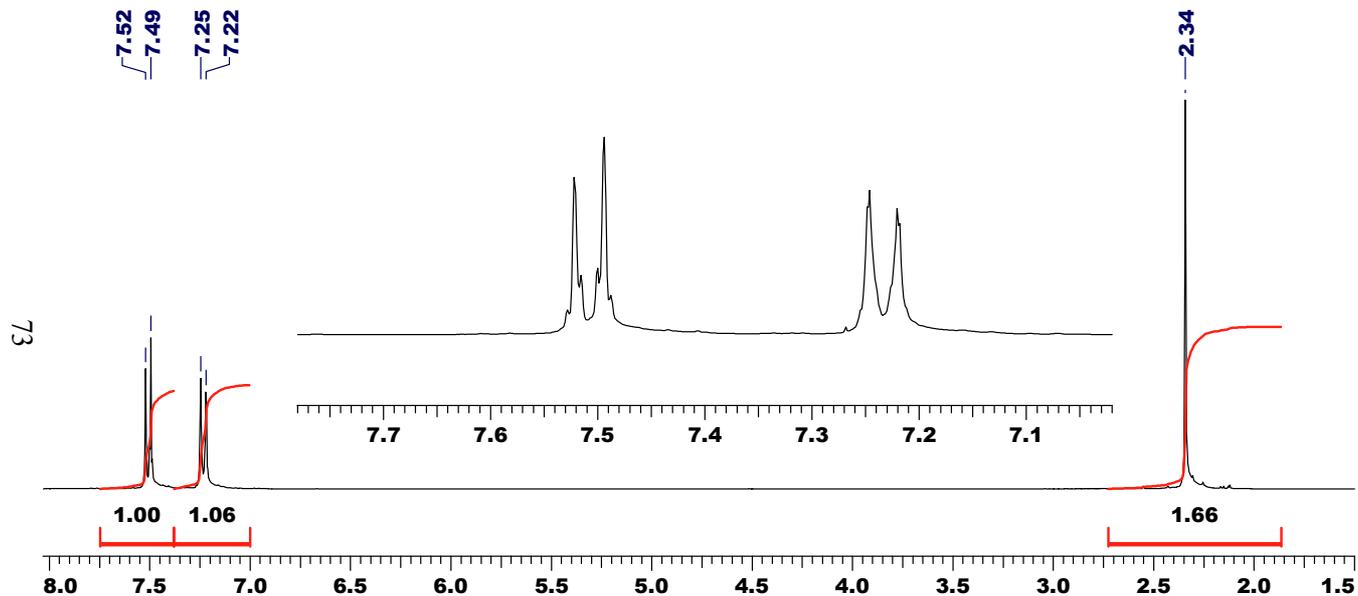
Задача 2.14. Определить строение производного фурана с брутто-формулой $C_7H_8O_3$.



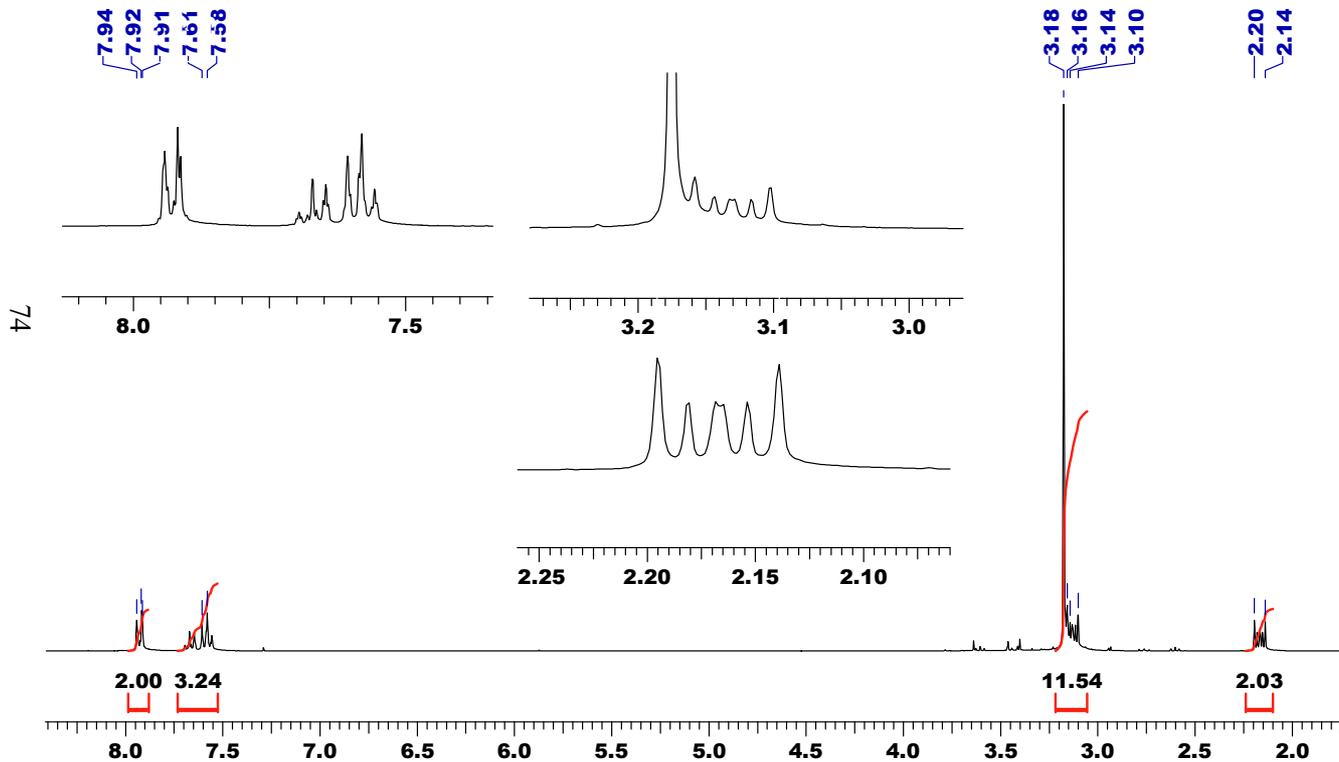
Задача 2.15. Определить строение соединения с брутто-формулой C_8H_8OS .



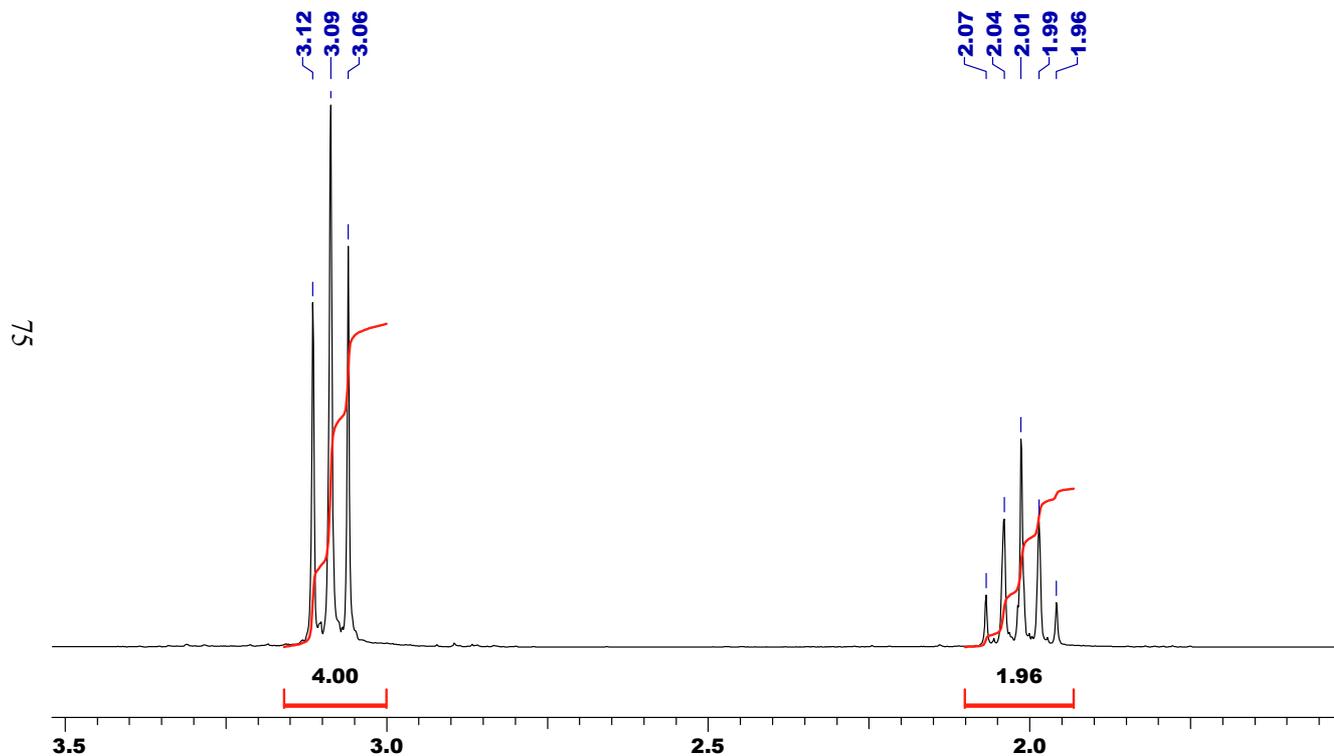
Задача 2.16. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_{14}H_{14}OS$.



Задача 2.17. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_{12}H_{18}O_5S$.

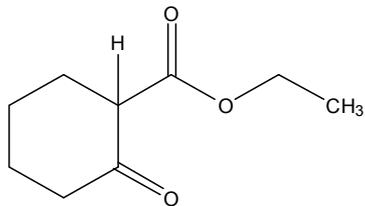


Задача 2.18. Определить строение соединения с брутто-формулой C_4H_6O .



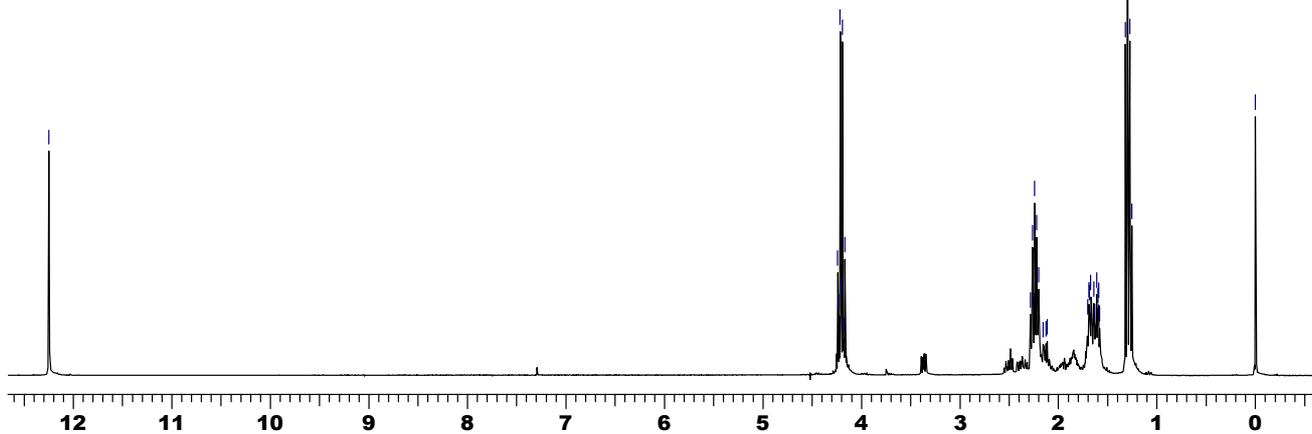
Задача 2.19. Объяснить спектр. Возможна ли енолизация данного кетона?

12.25

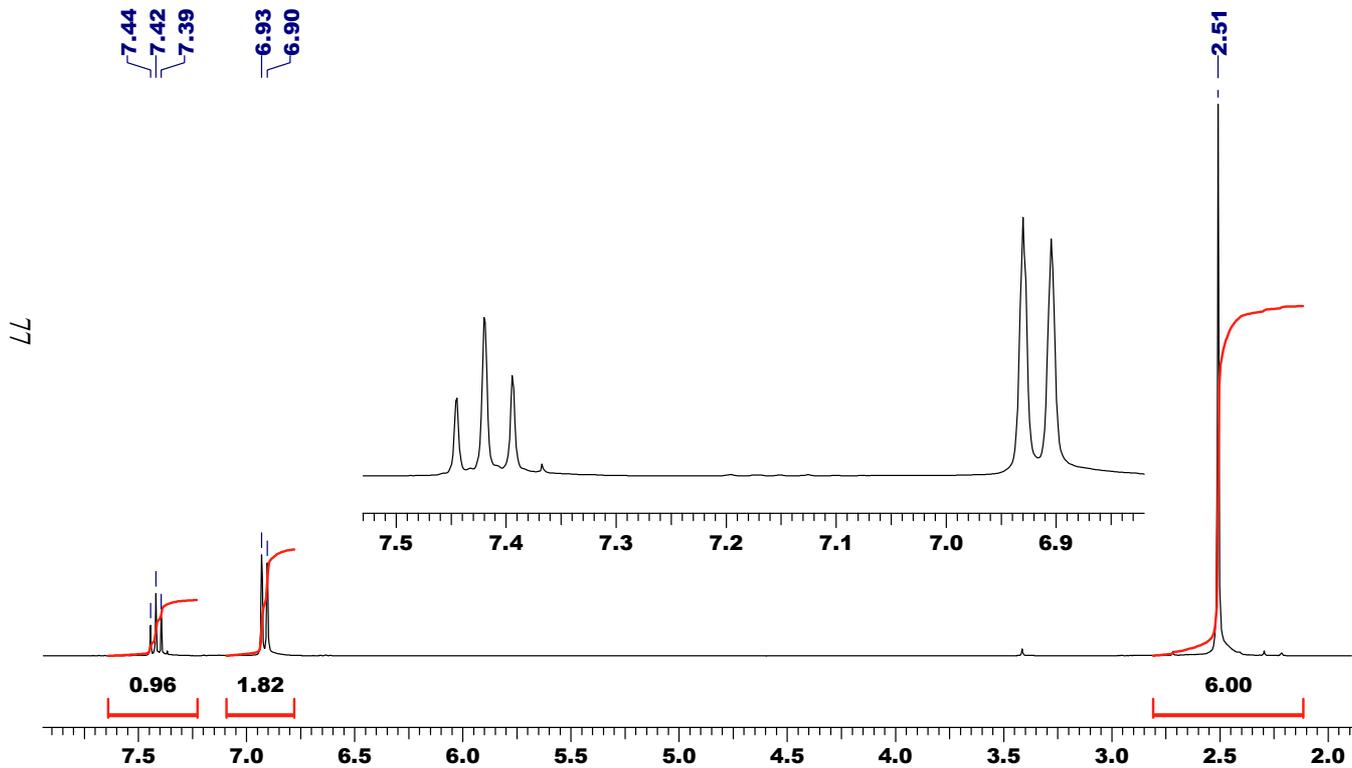


4.24
4.23
4.22
4.21
4.19
4.17
2.26
2.24
2.22
2.20
1.69
1.67
1.61
1.32
1.30
1.28
1.26
0.00

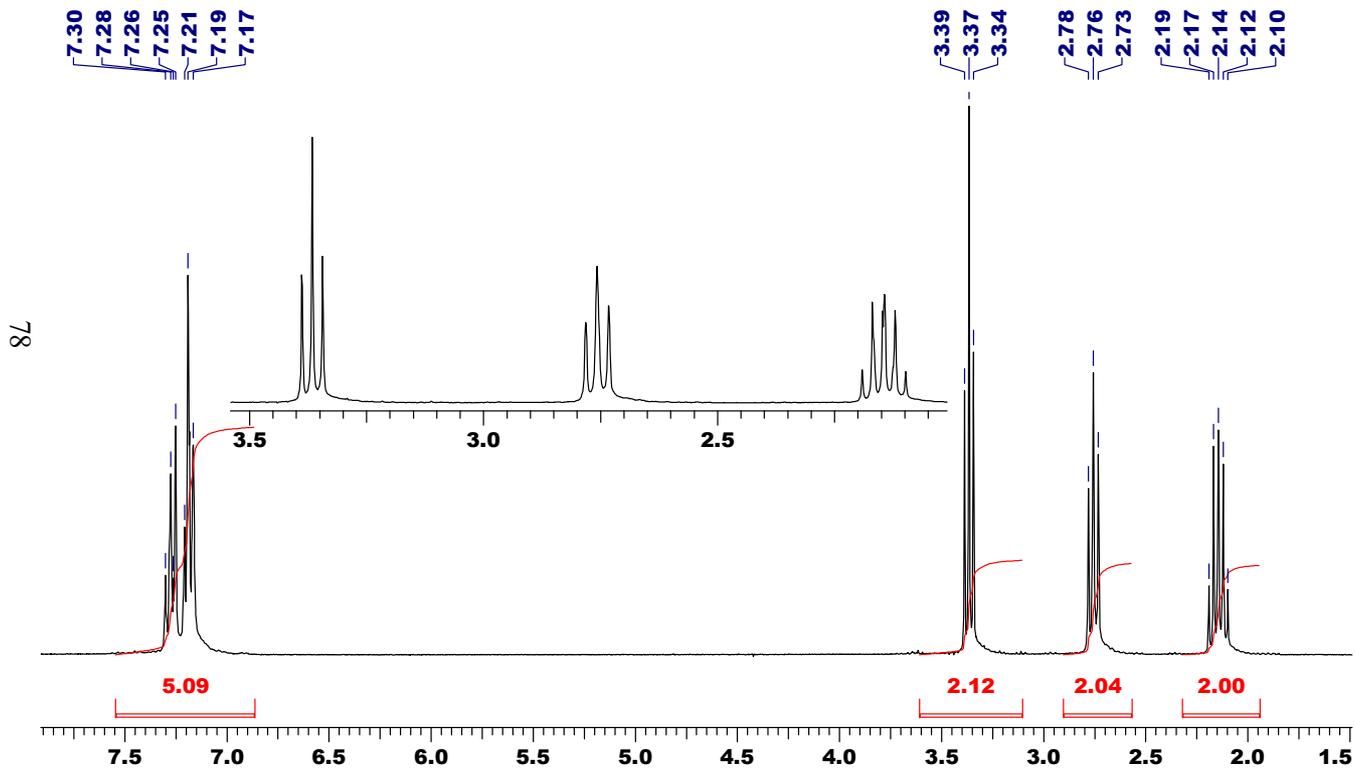
96



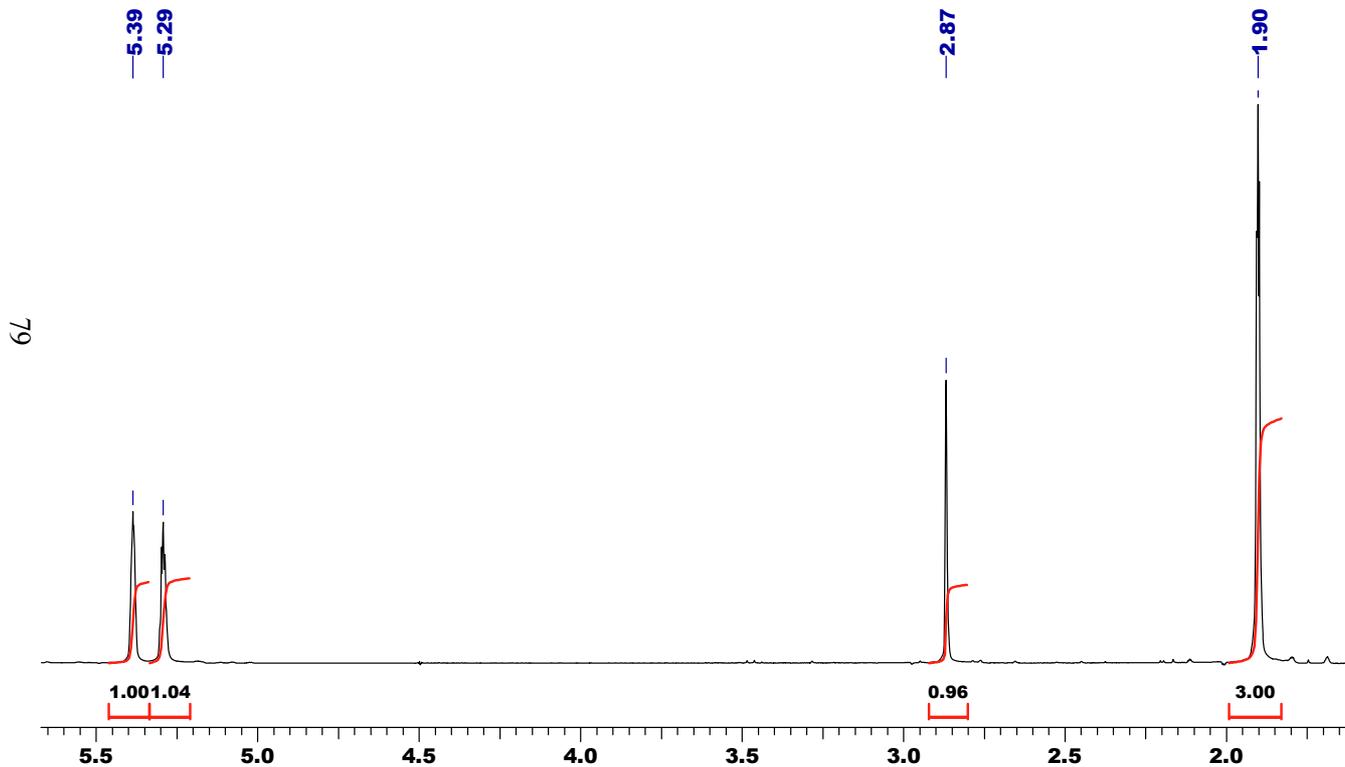
Задача 2.20. Определить строение соединения с брутто-формулой C_7H_9N .



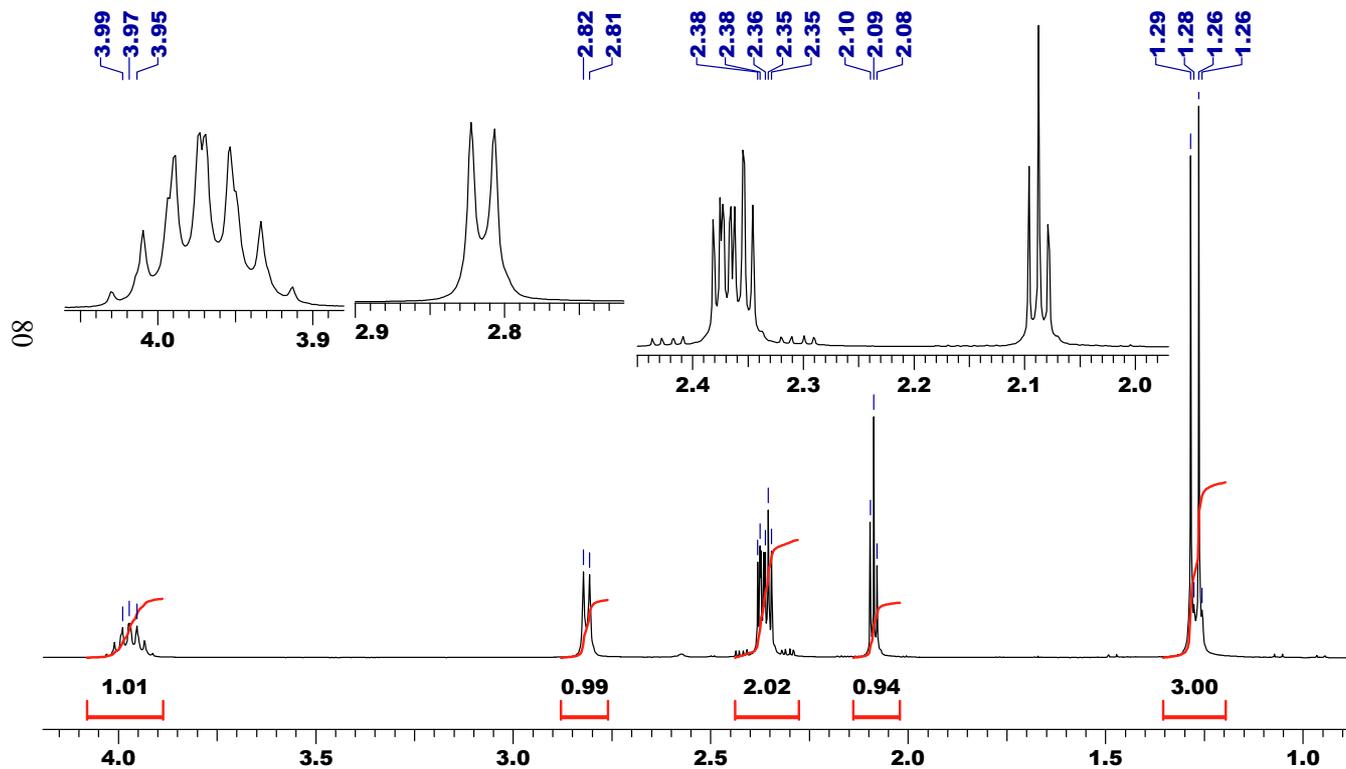
Задача 2.21. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_9H_{11}Br$.



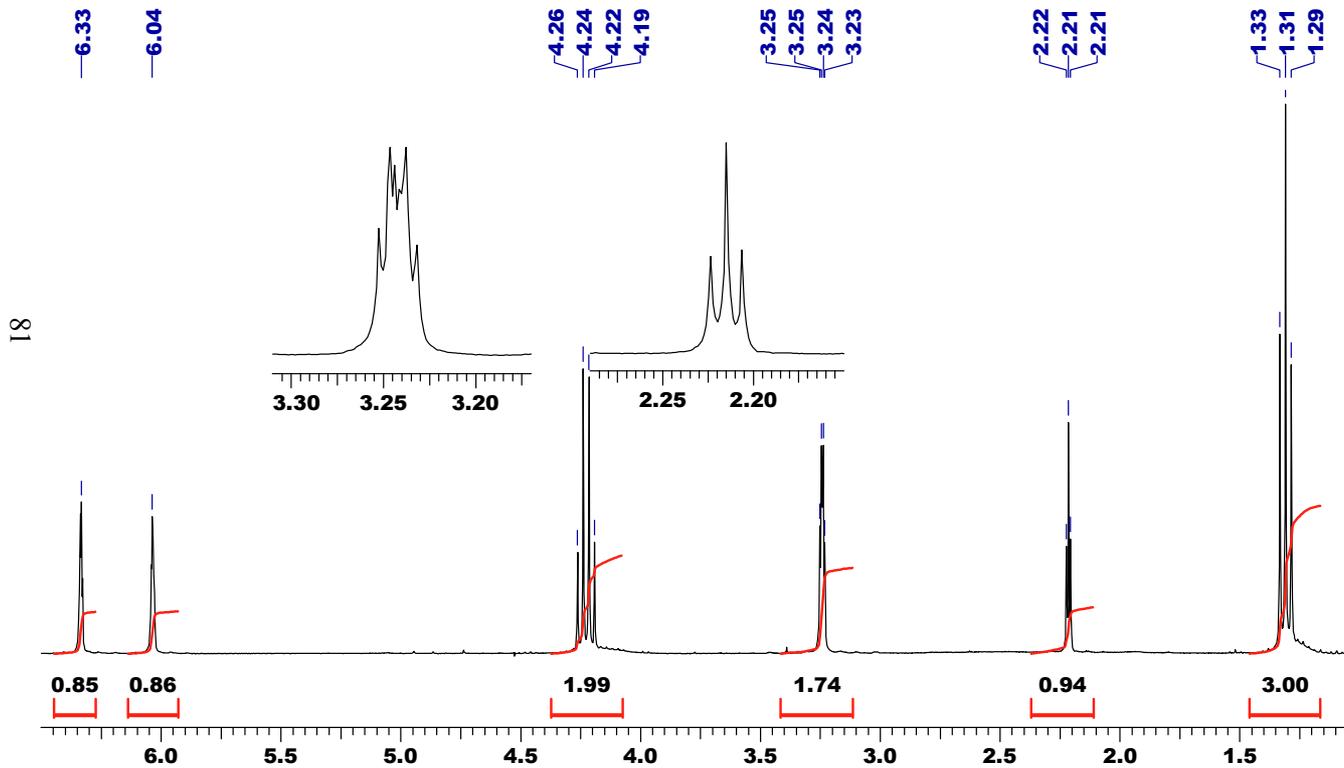
Задача 2.22. Определить строение соединения с брутто-формулой C_5H_6 .



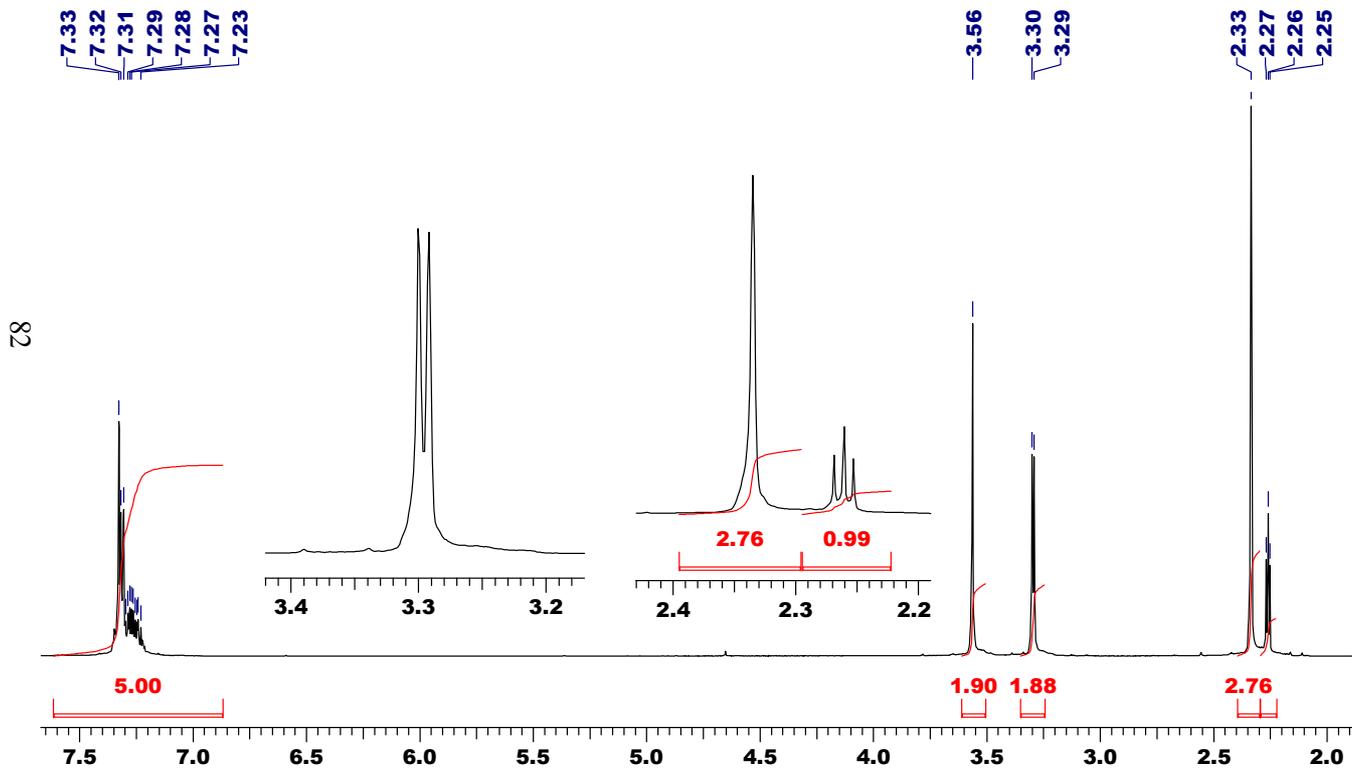
Задача 2.23. Определить строение соединения с брутто-формулой C_5H_8O .



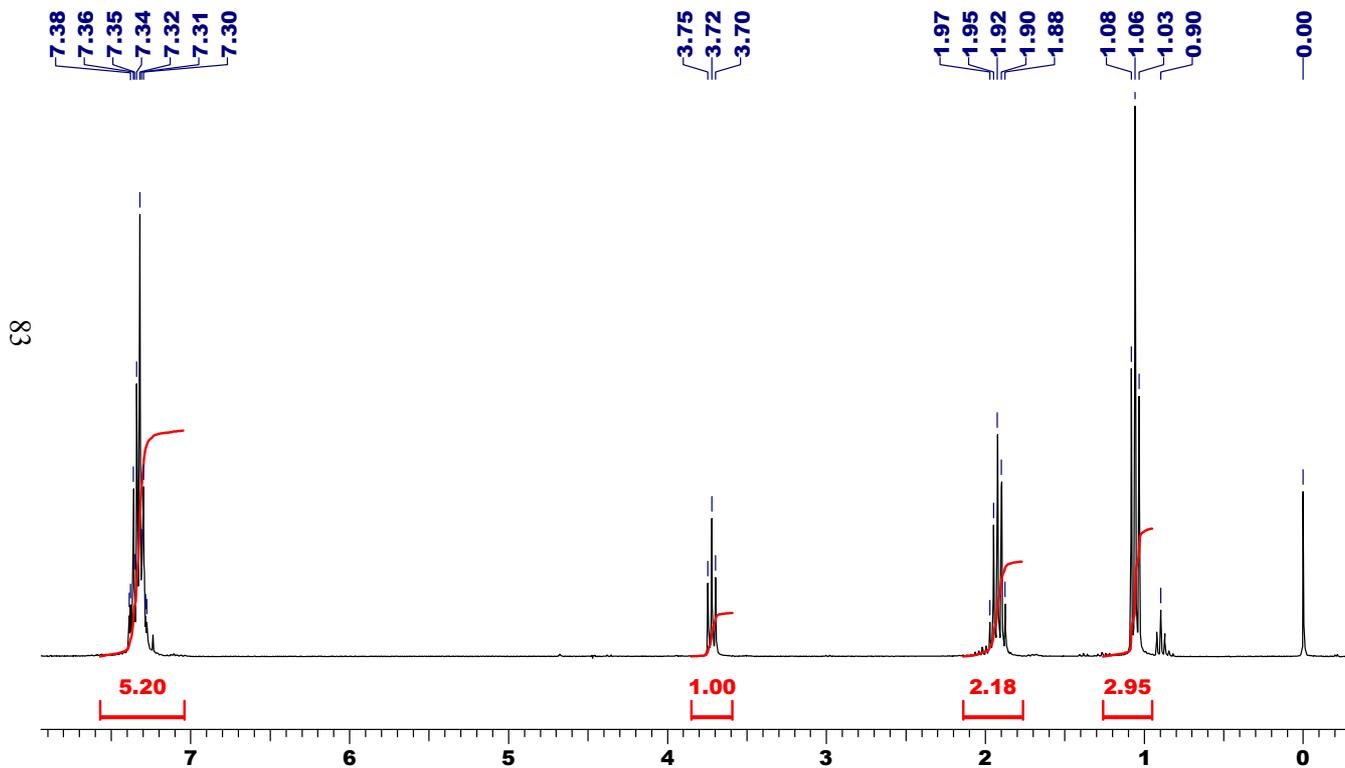
Задача 2.24. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_8H_{10}O_2$.



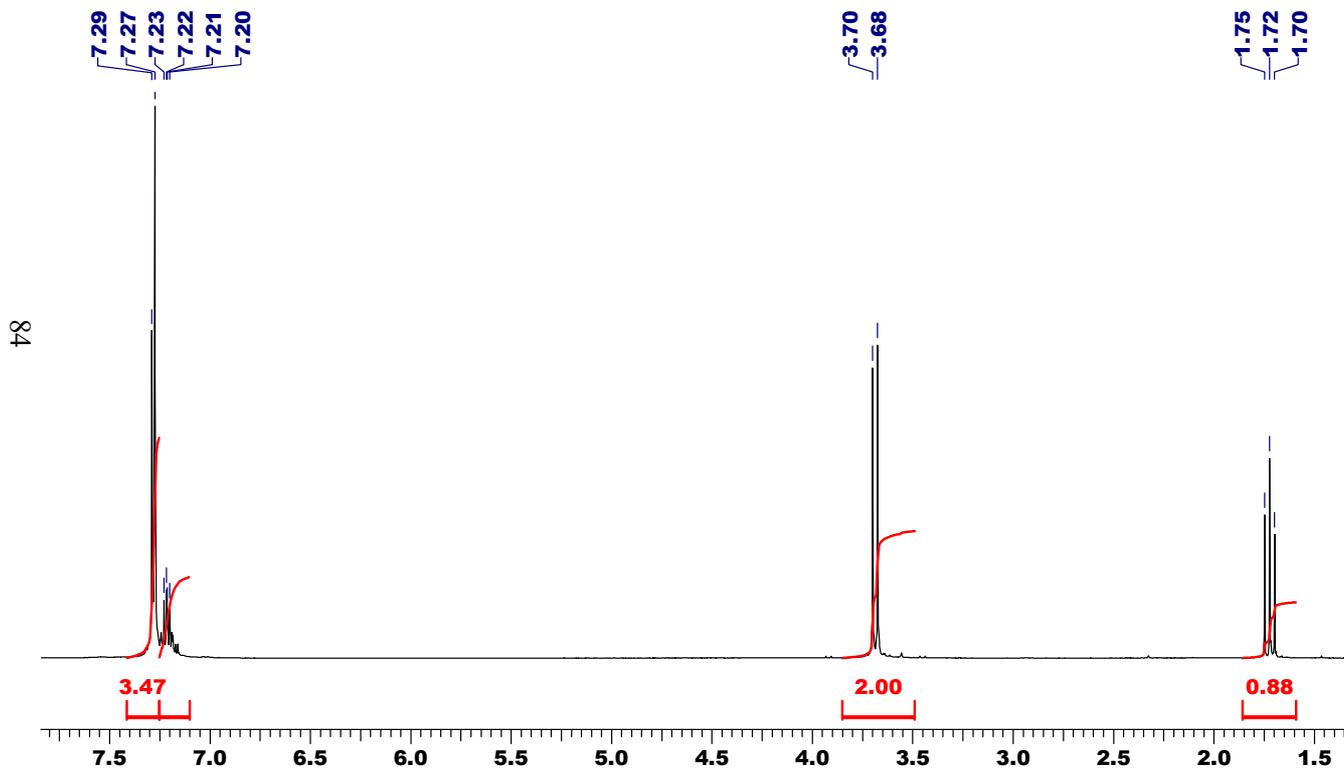
Задача 2.25. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_{11}H_{13}N$.



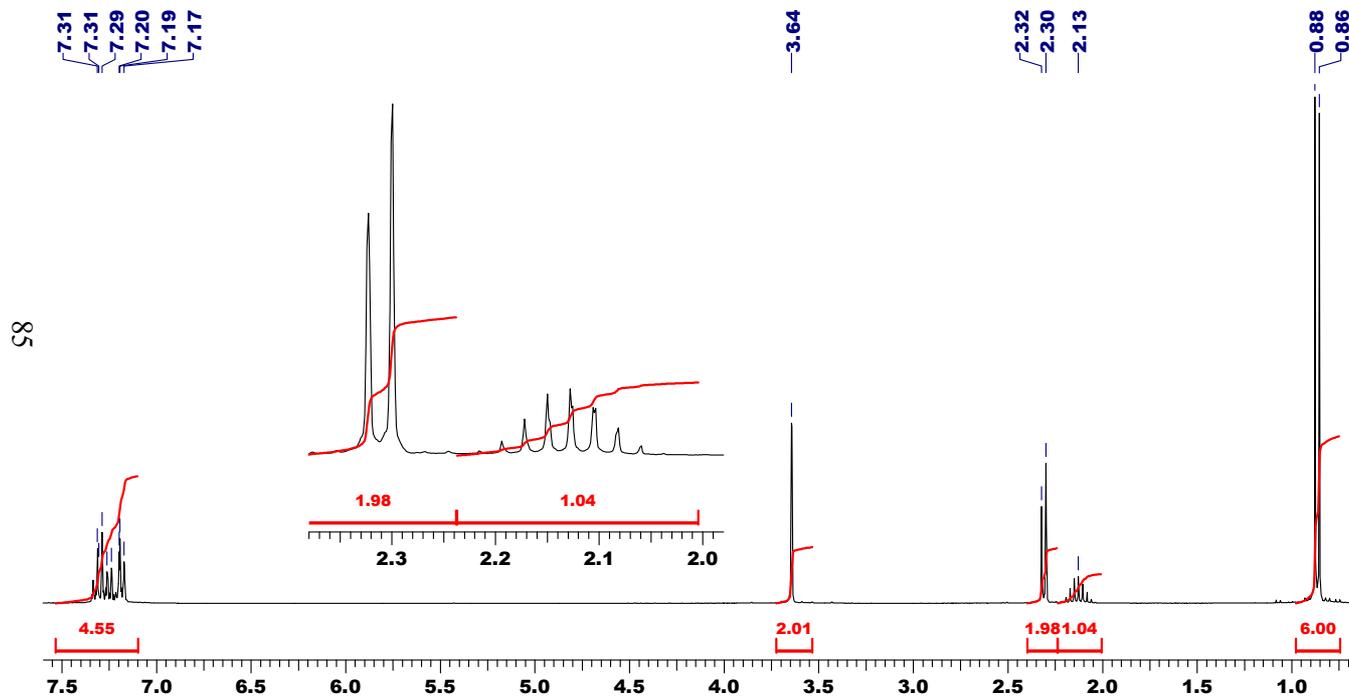
Задача 2.26. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_{10}H_{11}N$.



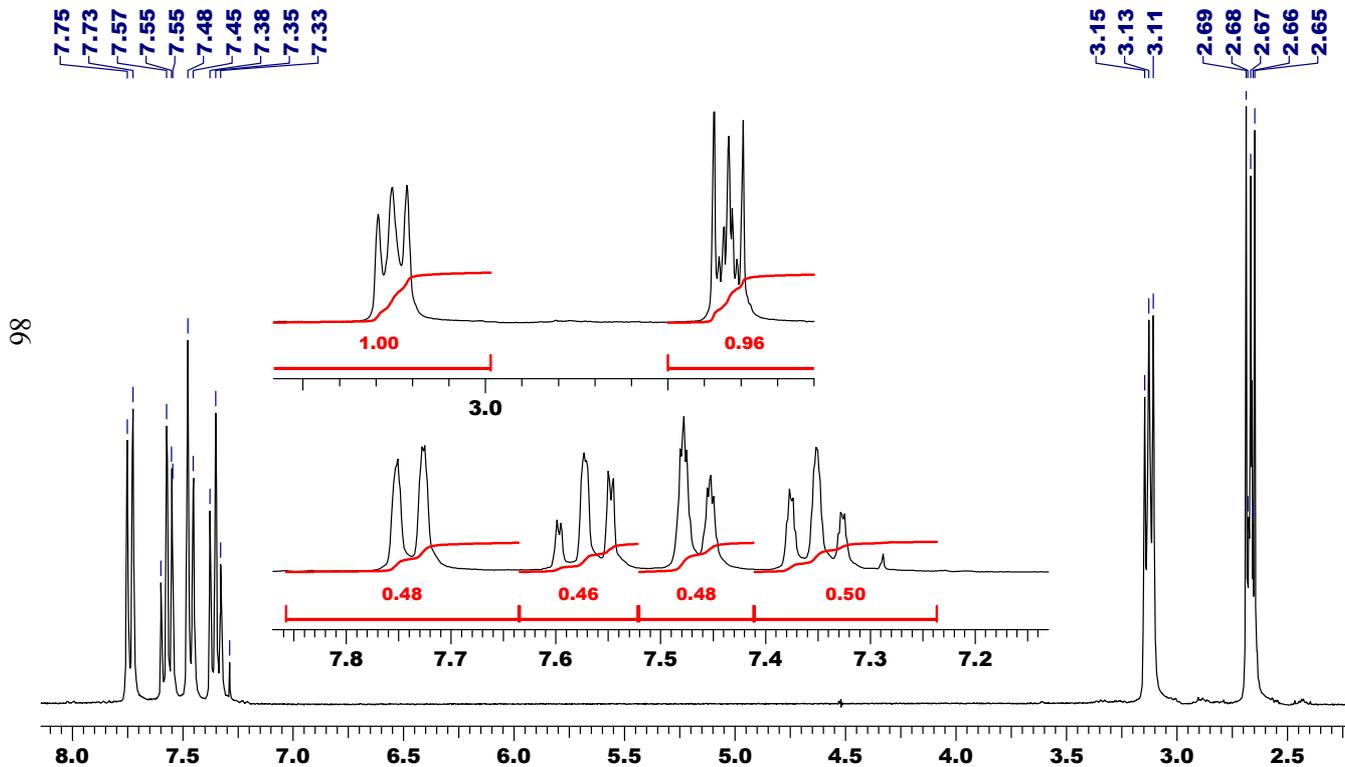
Задача 2.27. Определить строение соединения с брутто-формулой C_7H_8S .



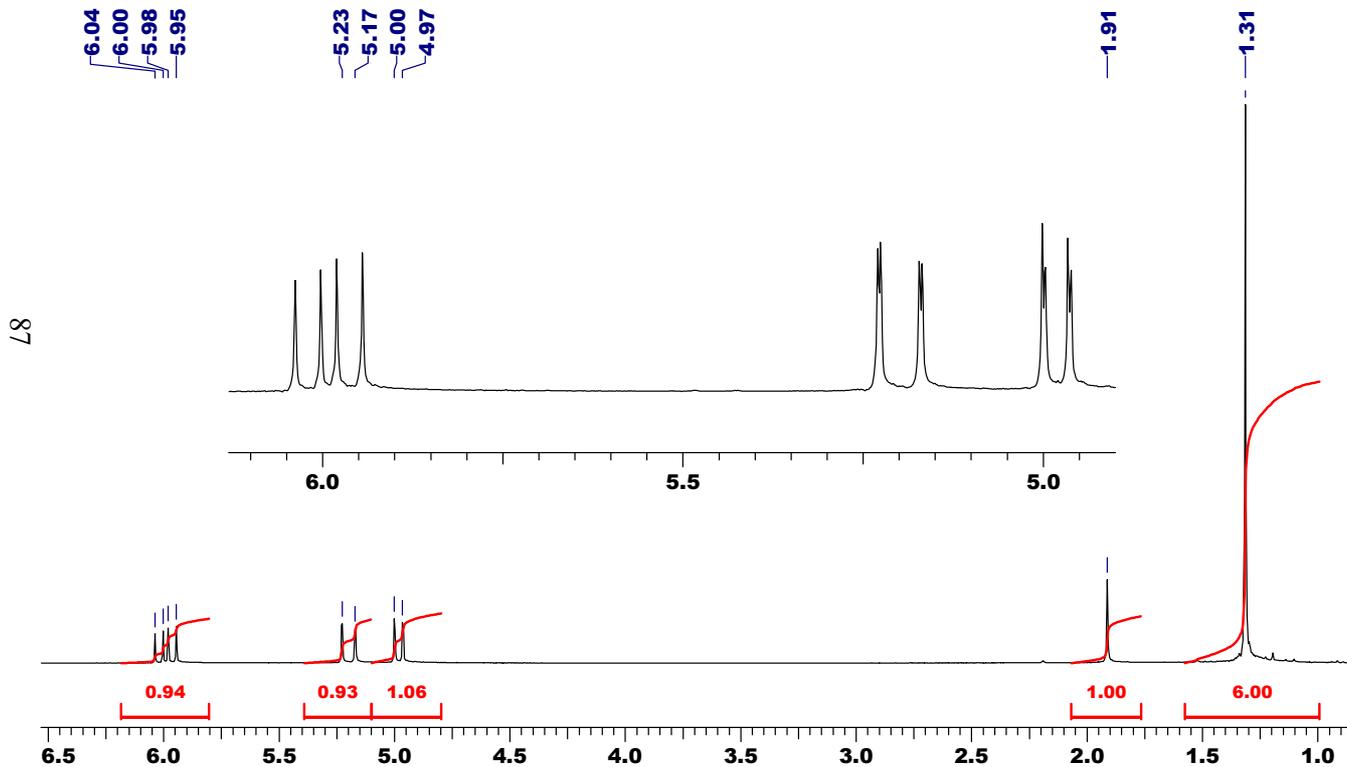
Задача 2.28. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_{12}H_{16}O$.



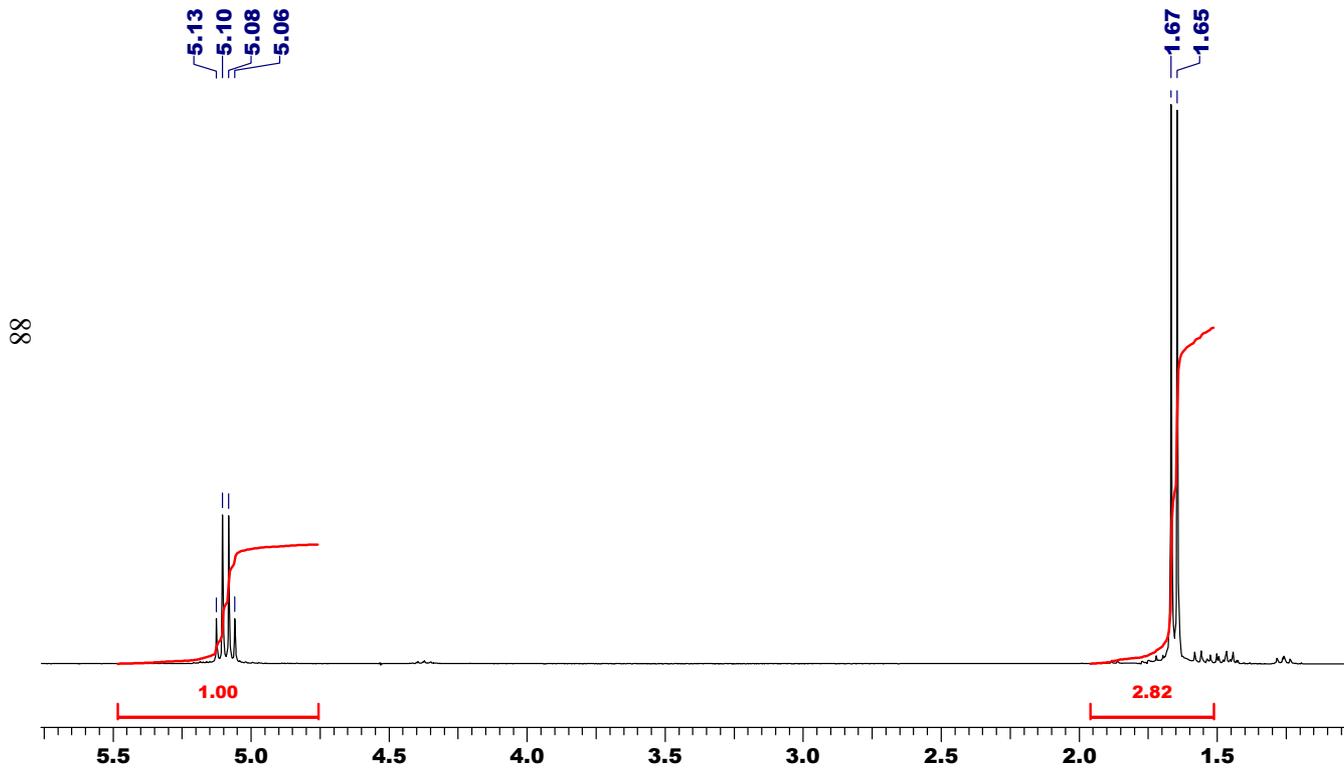
Задача 2.29. Определить строение соединения с брутто-формулой C_9H_8O .



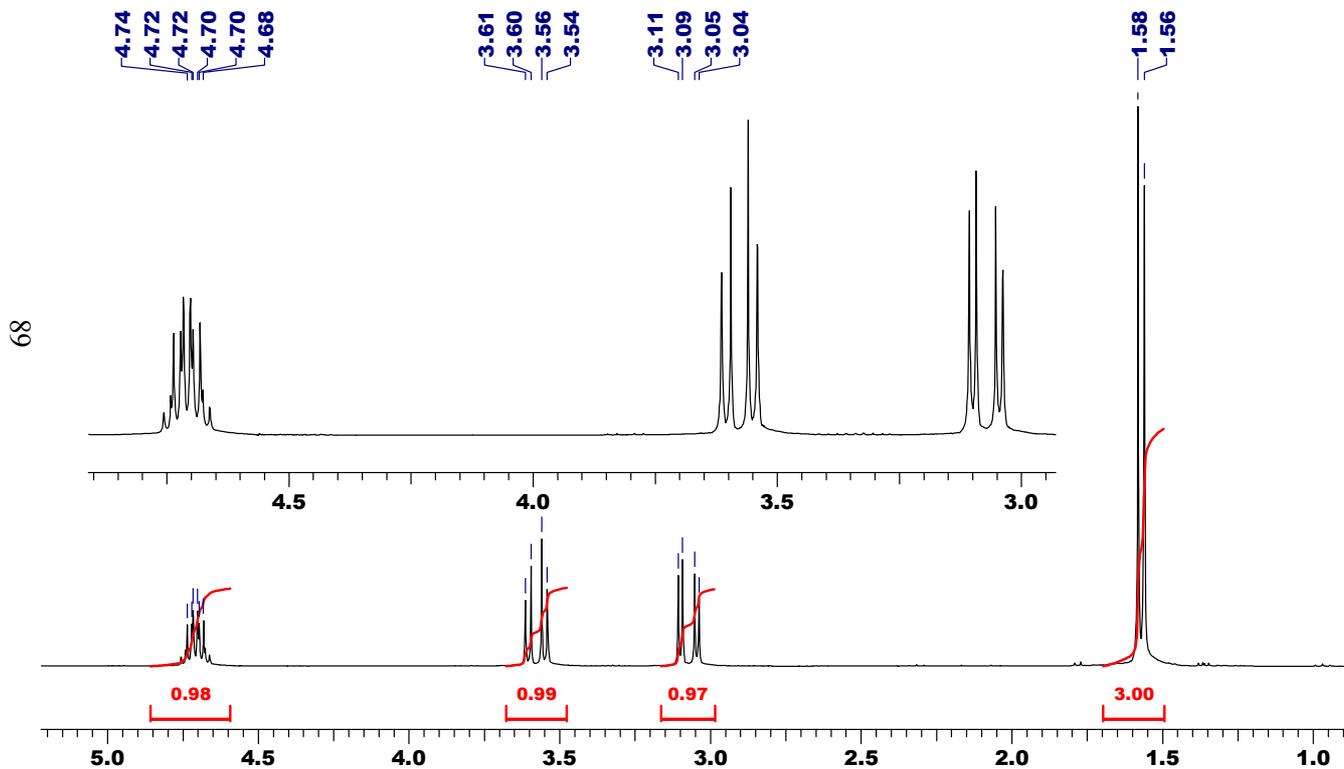
Задача 2.30. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_5H_{10}O$.



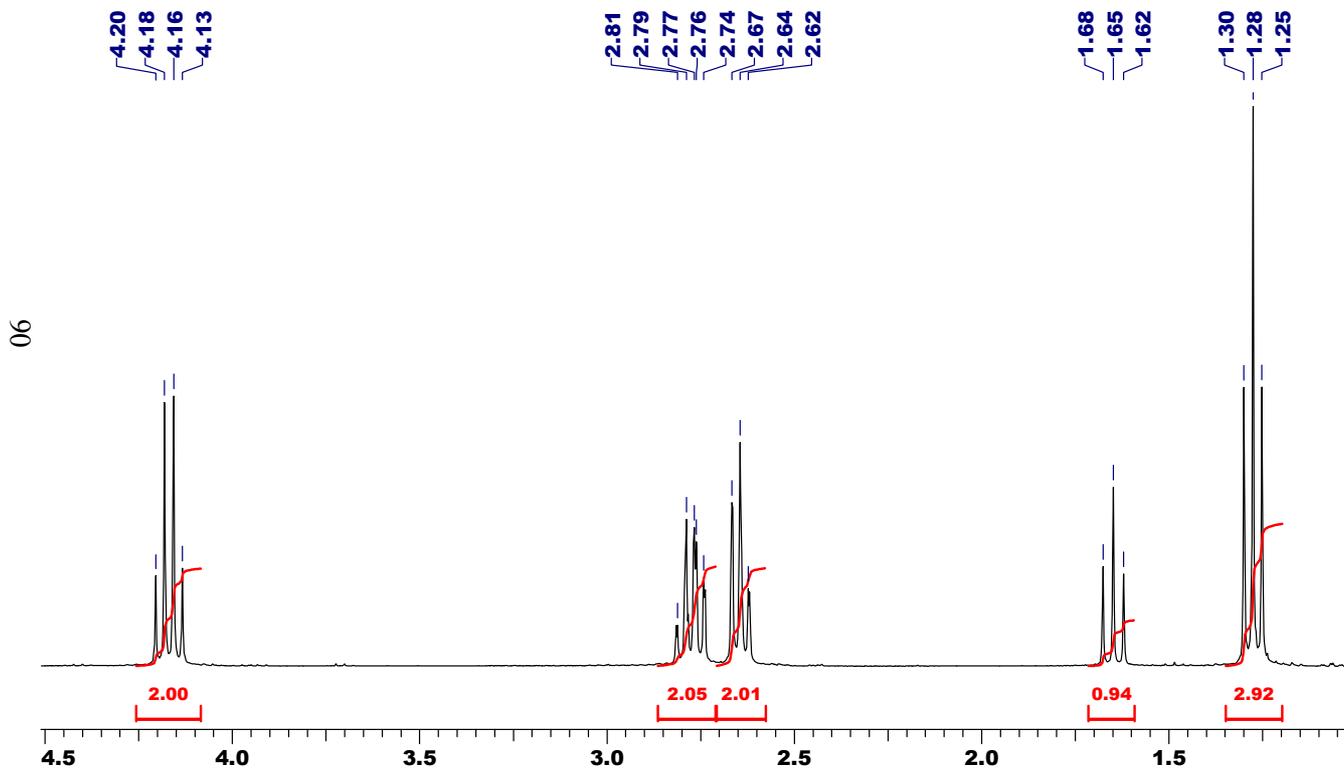
Задача 2.31. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_6H_8O_4$



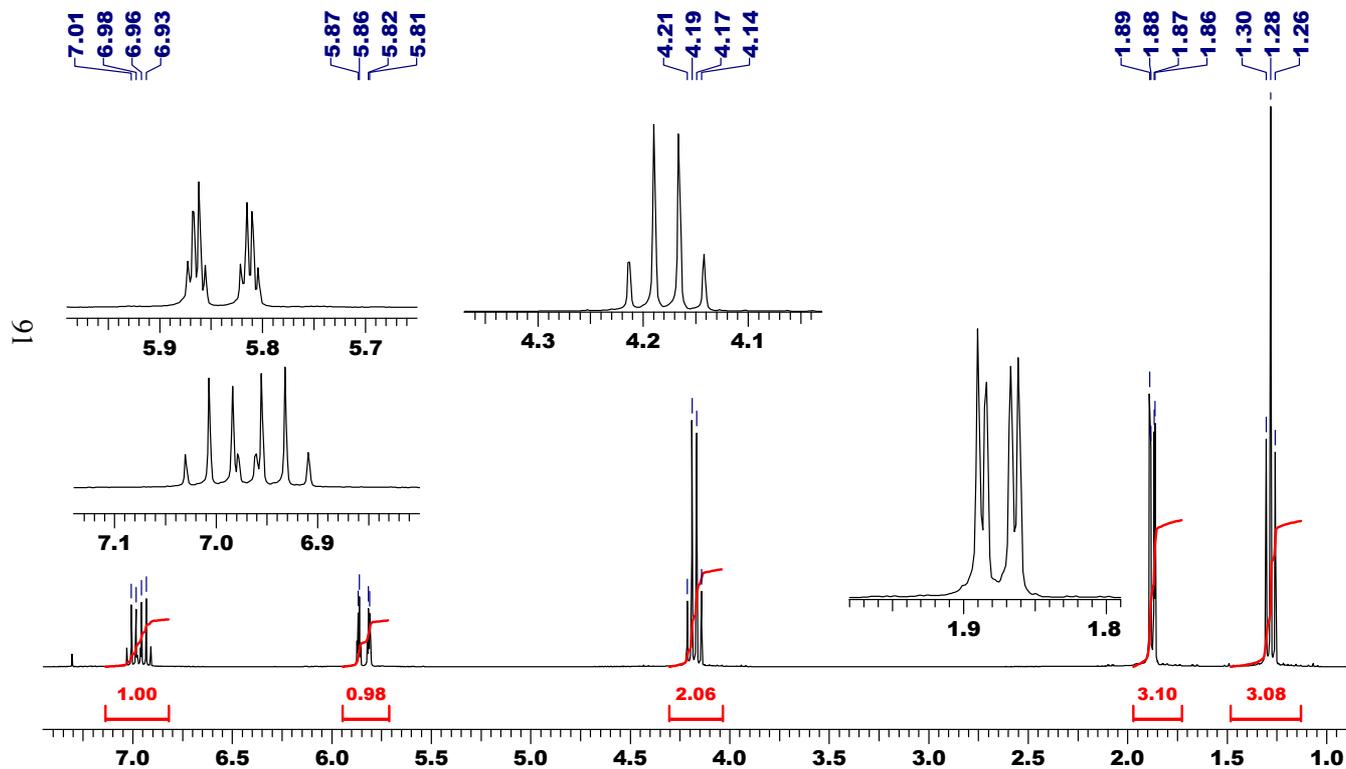
Задача 2.32. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_4H_6O_2$.



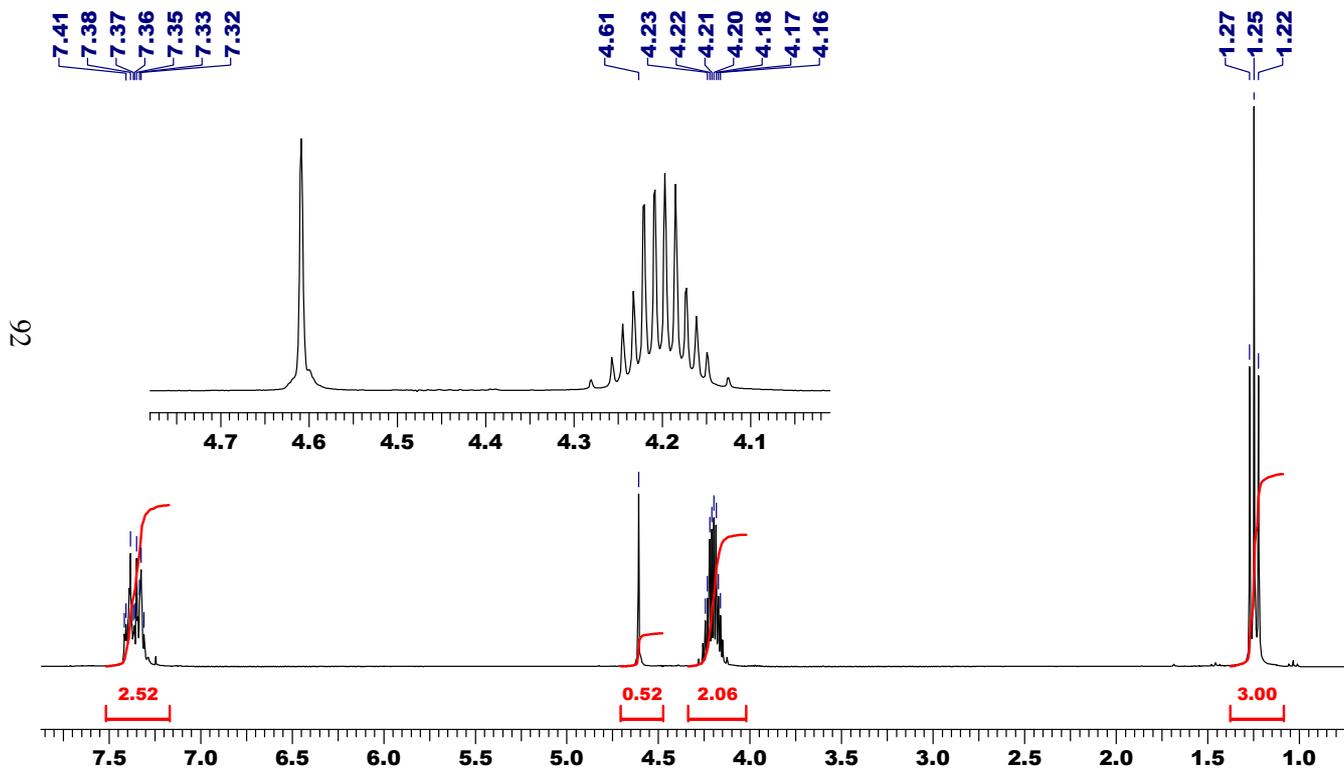
Задача 2.33. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_5H_{10}O_2S$.



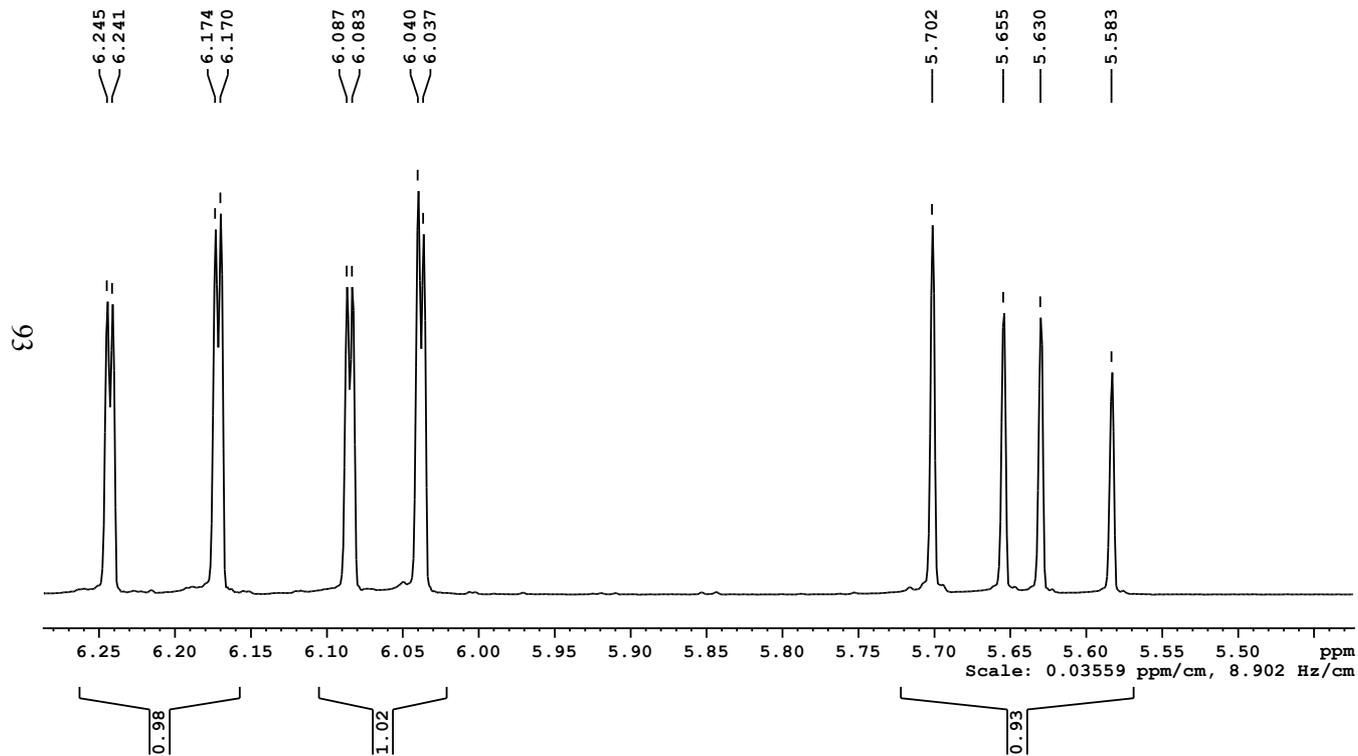
Задача 2.34. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_6H_{10}O_2$



Задача 2.35. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_{13}H_{16}O_4$.

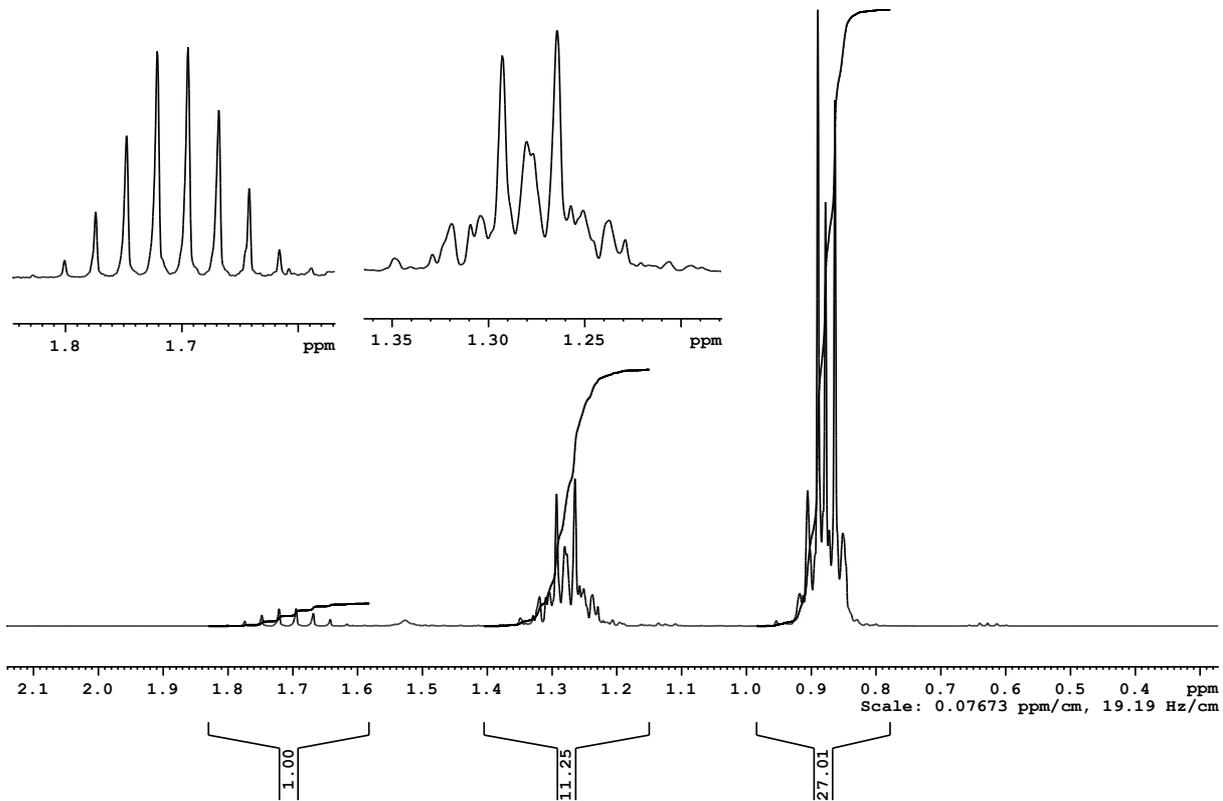


Задача 2.36. Определить строение соединения с брутто-формулой C_3H_3N .

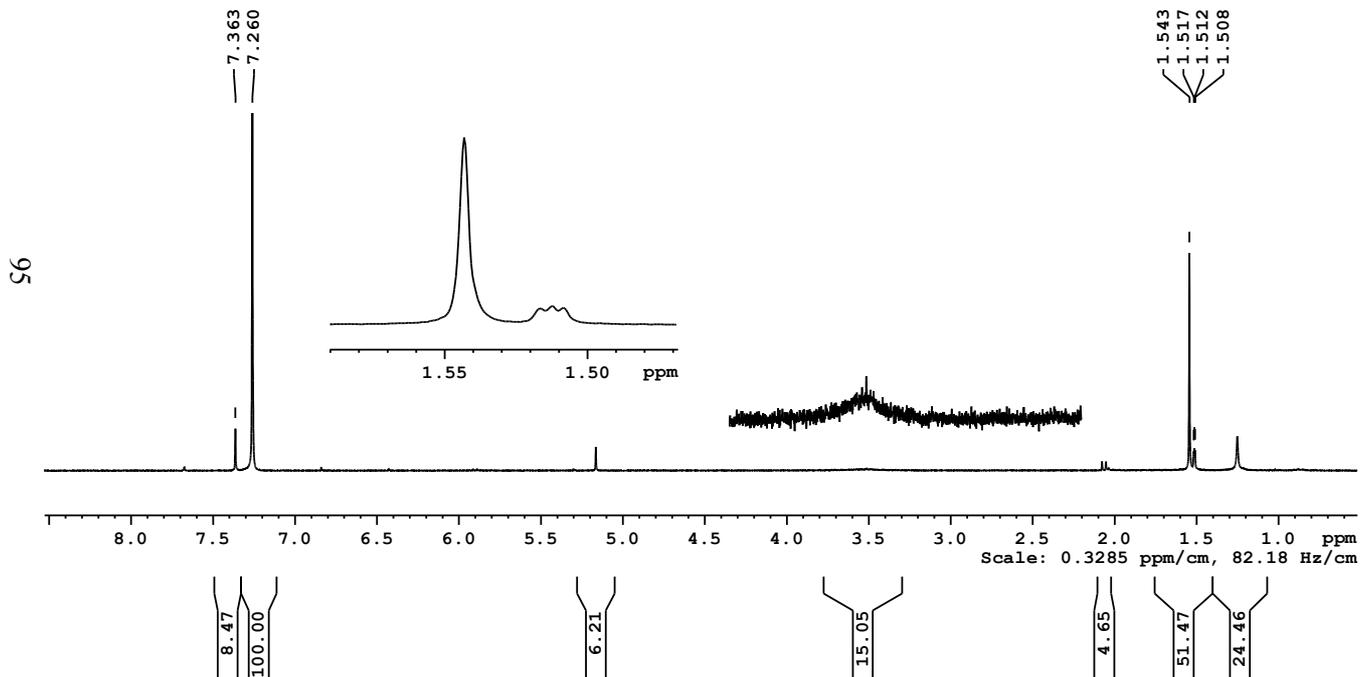


Задача 2.37. Определить соотношение бутана и изобутана в смеси.

94

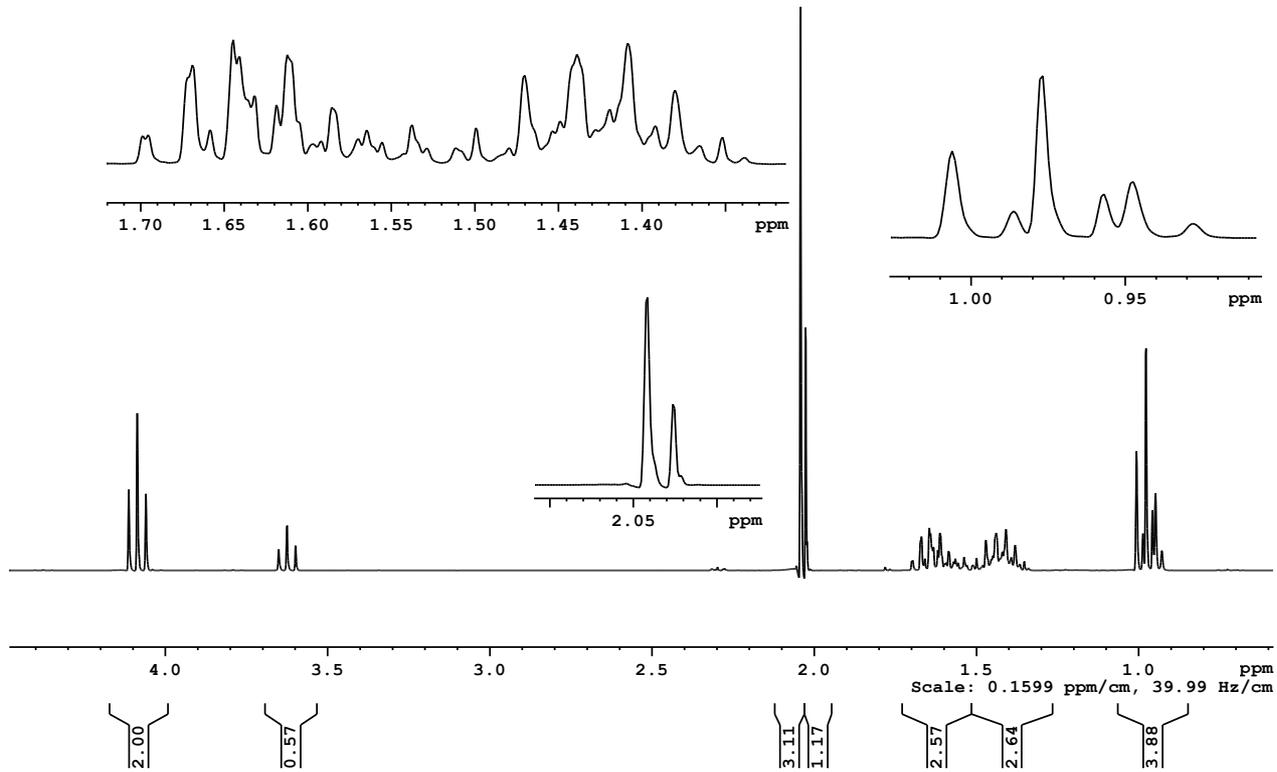


Задача 2.38. Для свежекупленного дейтерохлороформа был записан спектр ^1H -ЯМР. Оцените количество воды в растворителе, предполагая, что степень обогащения по дейтерию составляет 98%. Остальными примесями можно пренебречь.

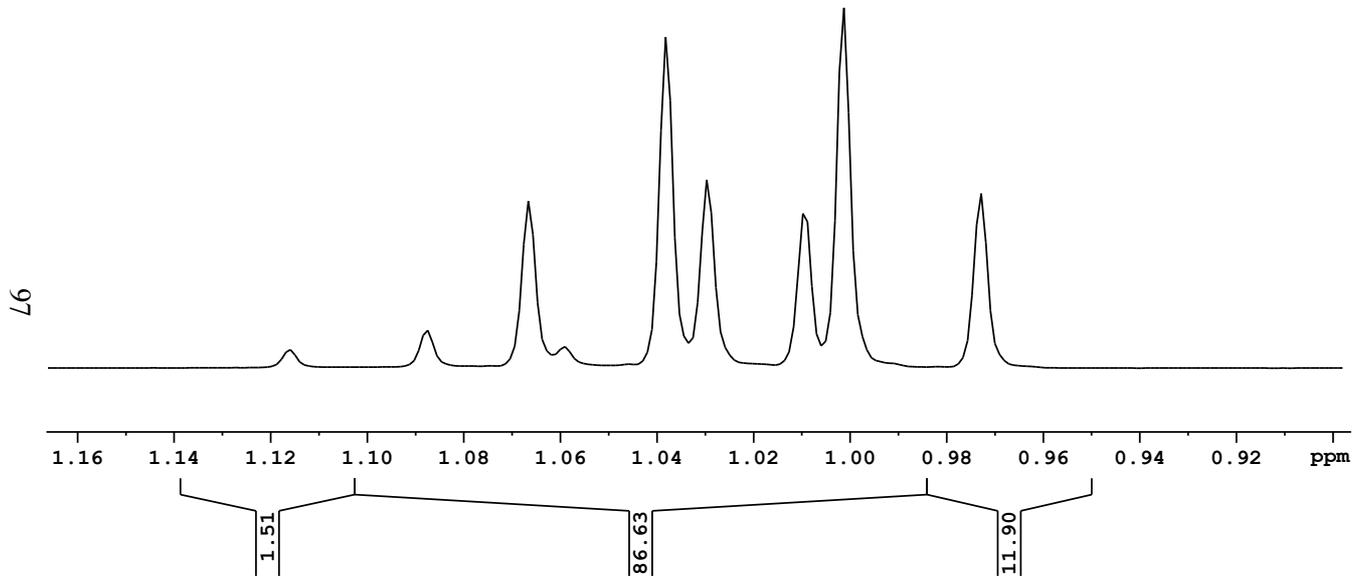


Задача 2.39. Определить состав реакционной смеси, полученной в ходе синтеза бутилацетата.
Растворитель: CDCl_3 .

96



Задача 2.40. Пользуясь соотношением линий в мультиплете, определить, как соотносятся три метильных группы между собой.

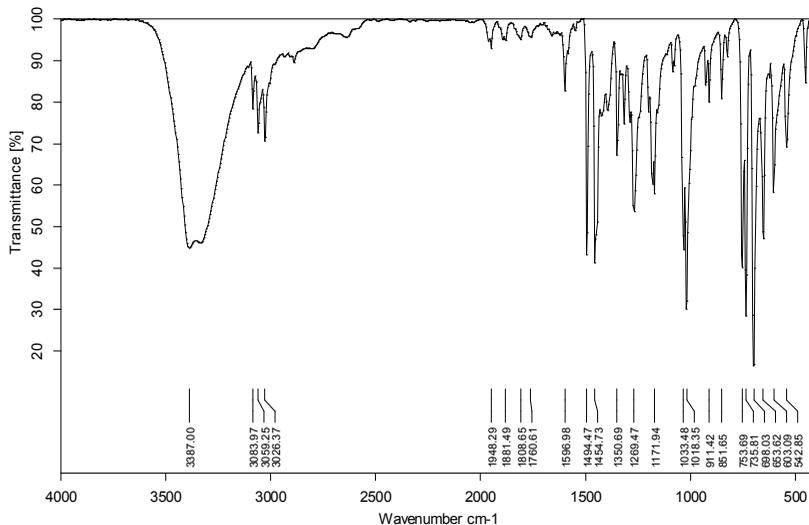


Часть 3. Колебательная спектроскопия.

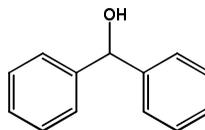
Примеры решения задач.

Пример 3.1.

Определить строение соединения состава $C_{13}H_{12}O$.



В спектре присутствует интенсивный сигнал от «кислых» протонов ОН-группы, сигналы от ароматических протонов и практически незаметно присутствие алифатической компоненты. Отсутствие интенсивного сигнала в районе 1700 см^{-1} подтверждает, что кислород входит в состав гидроксигруппы. Тип замещения фенила – моно, что подтверждается интенсивными сигналами при 754 , 735 и 698 см^{-1} и картиной обертонов в районе $1950 - 1760\text{ см}^{-1}$. Отсутствие сложной картины (перекрывания) в ароматических протонах говорит об эквивалентности фрагментов.



Сигналы:

3387 см^{-1} : ν (ОН);

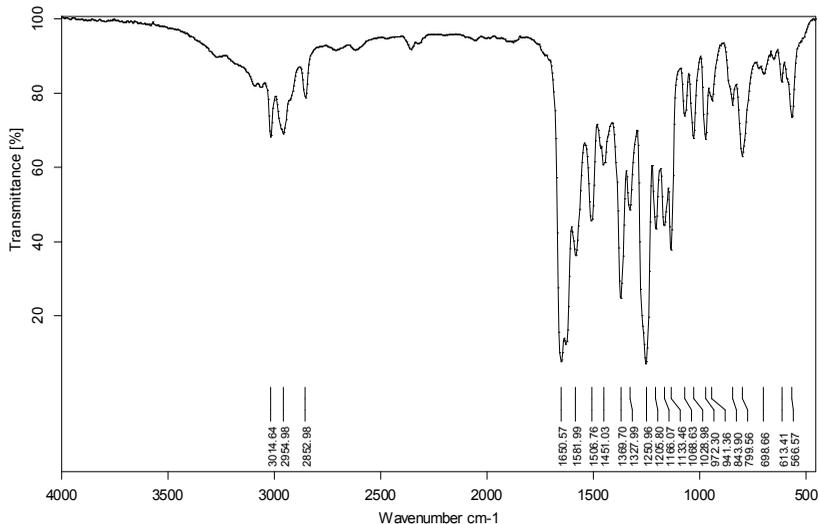
3084 , 3059 , 3026 см^{-1} : ν (ar C-H);

1597 , 1494 , 754 , 735 и 698 см^{-1} : монозамещенные фенилы;

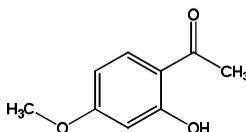
1033 , 1018 см^{-1} : ν (СН-ОН).

Пример 3.2.

Определить строение соединения состава $C_9H_{10}O_3$.



В спектре присутствуют сигналы от ароматических протонов (3015 см^{-1}). Очень низкая частота $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1651\text{ см}^{-1}$ показывает наличие хелатного цикла с OH -группой. Вычитание этой группы из молекулярной формулы оставляет метоксил, наличие которого подтверждается сигналом на 2852 см^{-1} . Тип замещения фенила – 1, 2, 4.



Сигналы:

2852 см^{-1} : $\text{O}-\text{CH}_3$;

$\nu(\text{OH})$, располагающаяся в районе 2700 см^{-1} для сильных хелатных систем, часто бывает расплывчатой или перекрывается другими сигналами.

1651 см^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O})$;

$1582, 1507, 844, 799, 699\text{ см}^{-1}$: 1,2,4-тризамещенный фенил;

$1451, 1369\text{ см}^{-1}$: метильные группы;

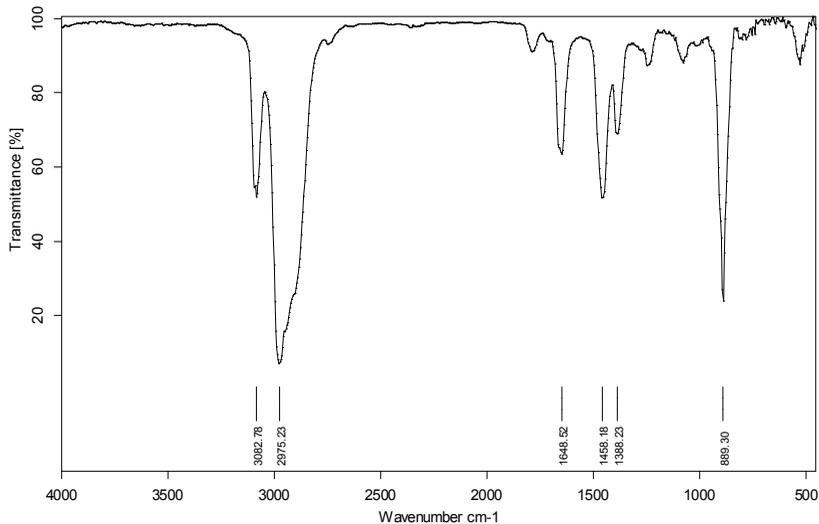
1251 см^{-1} : $\nu(\text{C}-\text{O}-)$ (или ассим. вал. $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$)

1023 см^{-1} : $\nu(\text{C}-\text{O})$ (или симметричные вал. $=\text{C}-\text{O}-\text{C}-$)

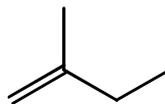
$1205 - 941\text{ см}^{-1}$: колебания ароматических $\text{C}-\text{H}$.

Пример 3.3.

Определить строение соединения состава C_5H_{10} .



В спектре наблюдаются сигнал от непредельного углеводорода и интенсивный сигнал от алифатической части. Присутствие единственного интенсивного сигнала в области $1000 - 650 \text{ см}^{-1}$ с частотой $\nu = 889 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии терминальной группы $\text{CH}_2=\text{C}<$, при этом второй атом углерода должен содержать два заместителя, отличных от атома водорода. Вычитая этот фрагмент из брутто-формулы, получаем 2-метилбутен-1.



Сигналы:

3082 см^{-1} : ν (C-H) (CH_2 -фрагмент);

2975 см^{-1} : ν (C-H) (алифатические протоны);

1648 см^{-1} : ν (C=C);

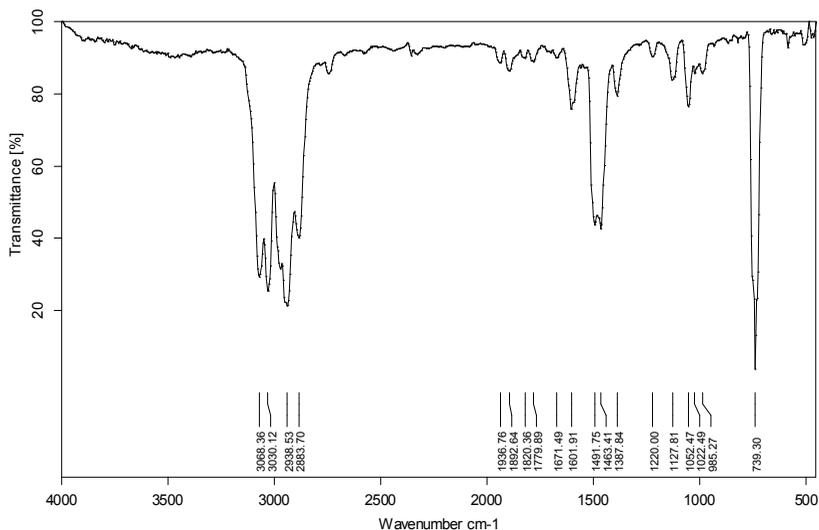
1458 см^{-1} : ν (CH_2 , CH_3);

1388 см^{-1} : ν (CH_3);

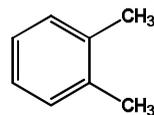
889 см^{-1} : ν ($\text{CH}_2=\text{C}<$).

Пример 3.4.

Определить строение соединения состава C_8H_{10} .



Согласно спектру соединение содержит как ароматические ($3068, 3030\text{ см}^{-1}$), так и алифатические ($2938, 2884\text{ см}^{-1}$) протоны. Вычитая из брутто-формулы C_6 , мы получаем, что в нашем соединении присутствуют либо две метильных, либо одна этильная группа. Картина обертонов в области $1937 - 1780\text{ см}^{-1}$ и сигнал в дальней области ($\nu = 739\text{ см}^{-1}$) указывают на 1,2-замещенный фенил. В результате получается, что приведенный спектр относится к *орто*-ксилолу.



Сигналы:

$3068, 3030\text{ см}^{-1}$: ν (C-H) (ароматические протоны);

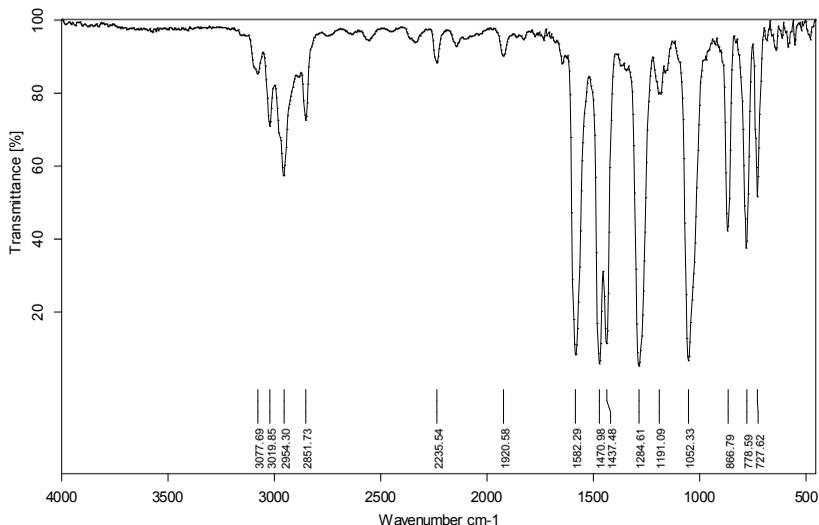
$2938, 2884\text{ см}^{-1}$: ν (C-H) (алифатические протоны);

$1601, 1492, 739\text{ см}^{-1}$: *орто*-замещенный фенил;

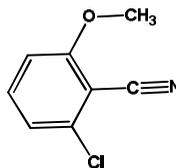
$1492, 1463, 1387\text{ см}^{-1}$: ν (CH_3).

Пример 3.5.

Определить строение соединения состава C_7H_7NOCl .



Согласно спектру, соединение содержит как ароматические, так и алифатические протоны. Отсутствие широких сигналов от ОН-группы и сильной линии от карбонильного фрагмента заставляет предположить, что в молекуле существует эфирная группировка. Это подтверждают два интенсивных сигнала при 1284 и 1052 см^{-1} . Также отсутствие сигналов, характерных для аминов и иминов (соответственно, и пиридиновых производных) заставляет предположить наличие нитрильной группы. Данную гипотезу подтверждает слабый сигнал при 2236 см^{-1} . Анализ характера замещения ароматического кольца приводит к размещению заместителей в положения 1, 2 и 3. Неоднозначность остается в очередности расположения заместителей.



Сигналы:

$3077, 3019\text{ см}^{-1}$: ν (C-H) (ароматические протоны);

$2954, 2852\text{ см}^{-1}$: ν (C-H) (алифатические протоны);

2236 см^{-1} : ν (C≡N)

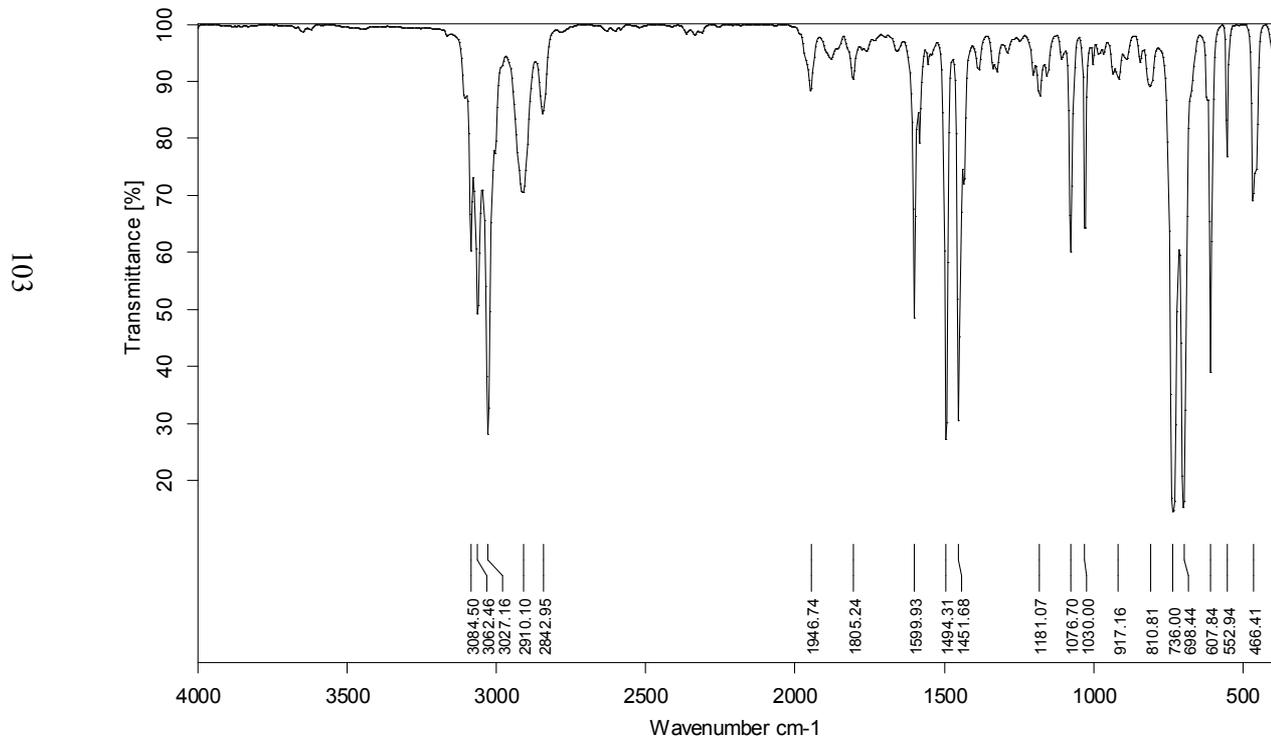
$1582, 1470, 867, 779, 728\text{ см}^{-1}$: 1,2,3-замещенный фенил;

$1284, 1052\text{ см}^{-1}$: ν (C-O)

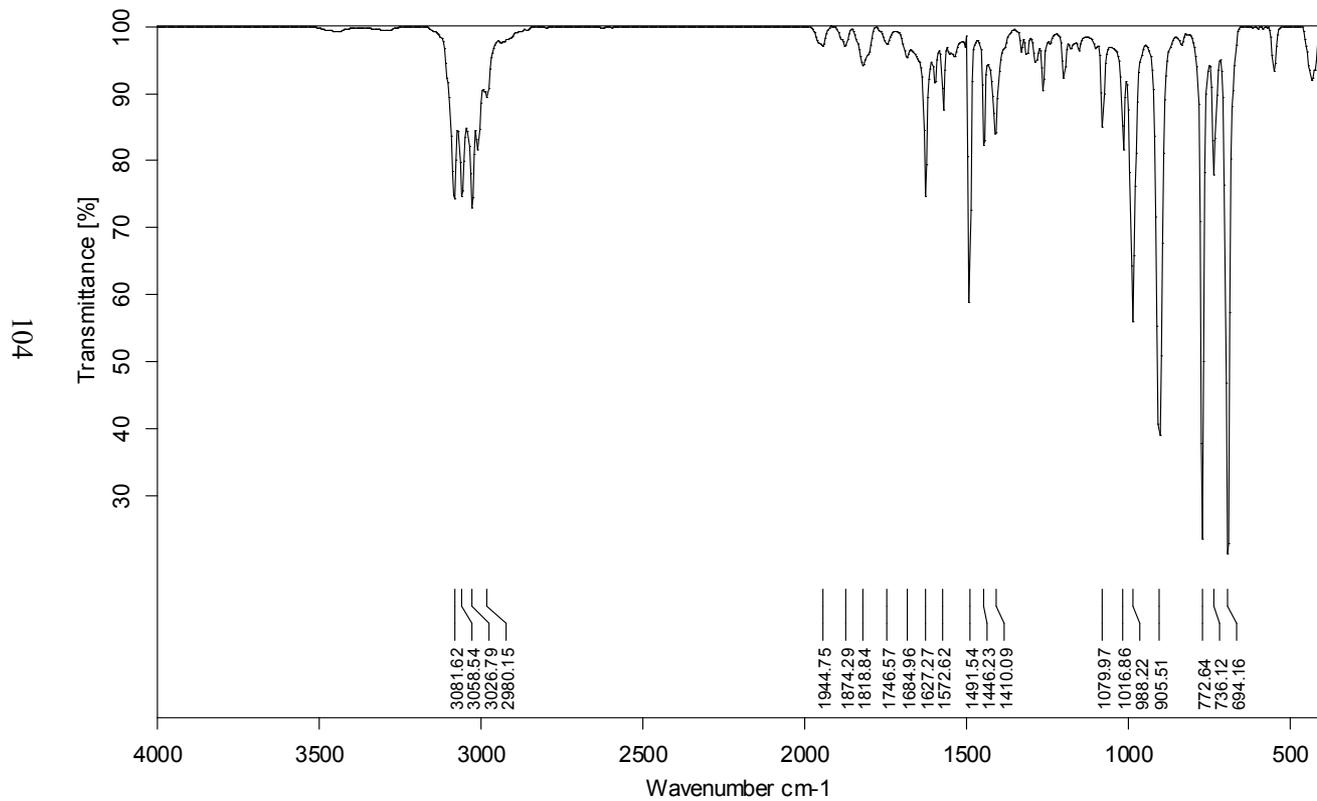
1437 см^{-1} : ν (CH₃).

Задачи для самостоятельной работы.

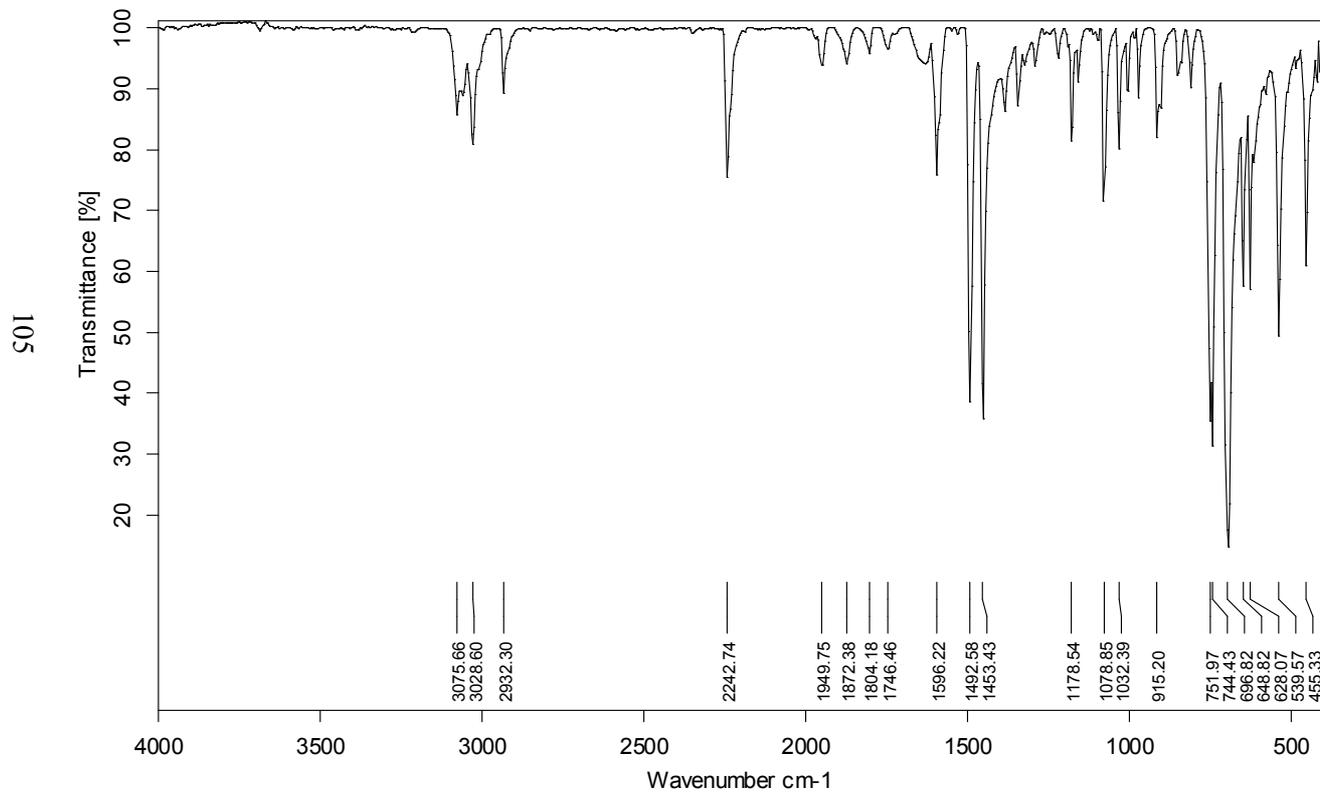
Задача 3.1. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_{13}H_{12}$.



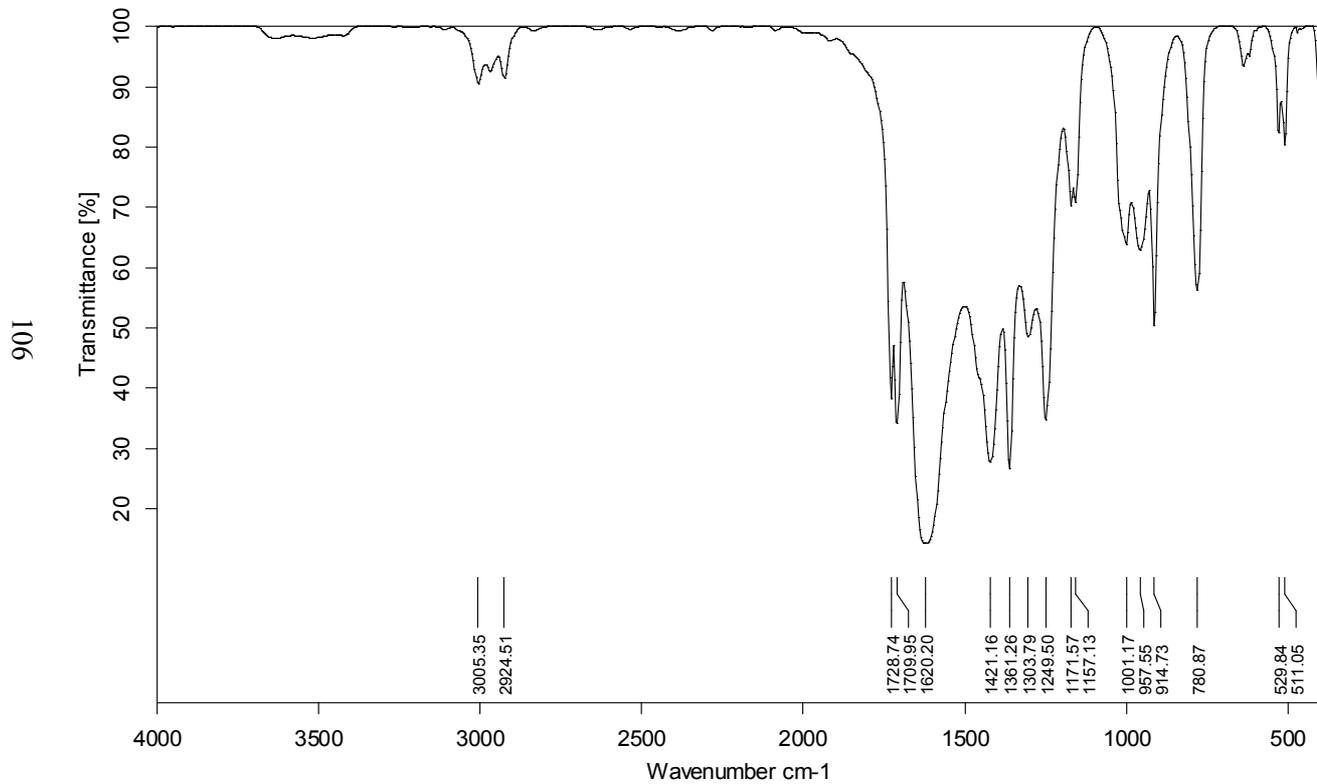
Задача 3.2. Определить строение соединения с брутто-формулой C_8H_8 .



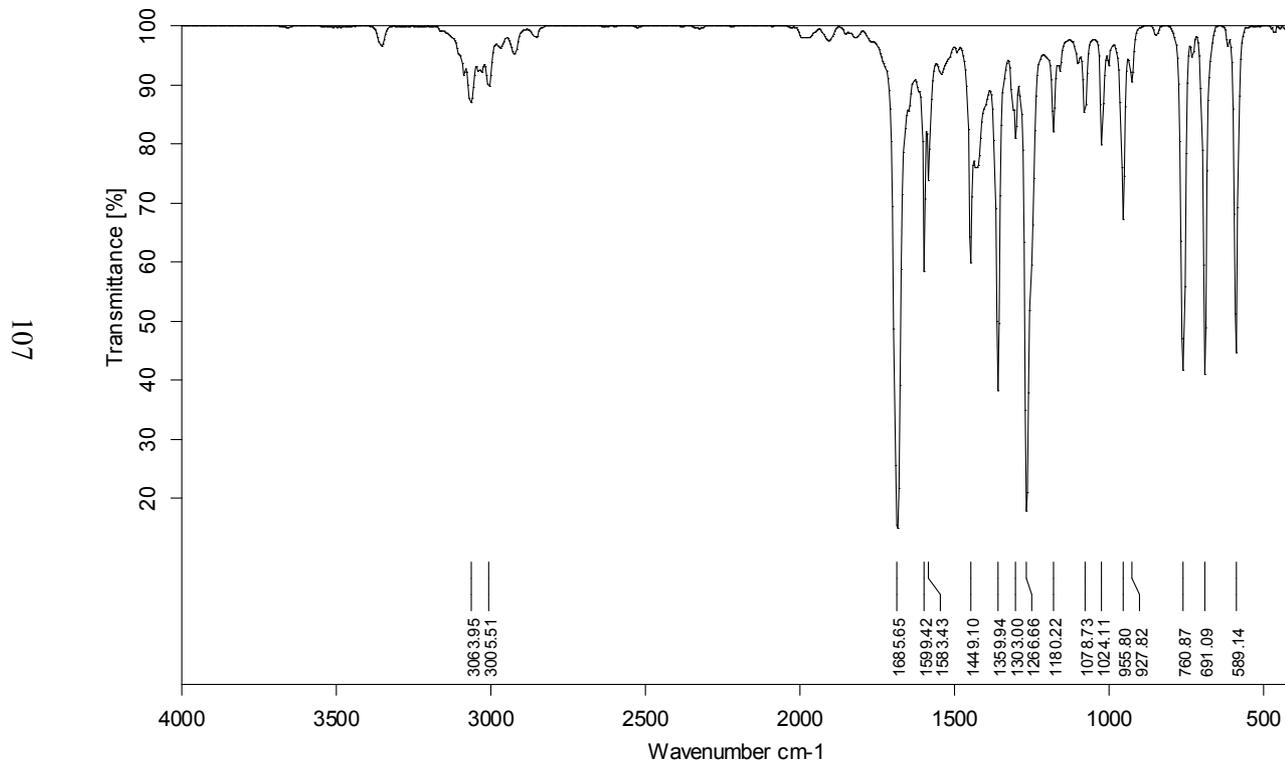
Задача 3.3. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_{14}H_{11}N$.



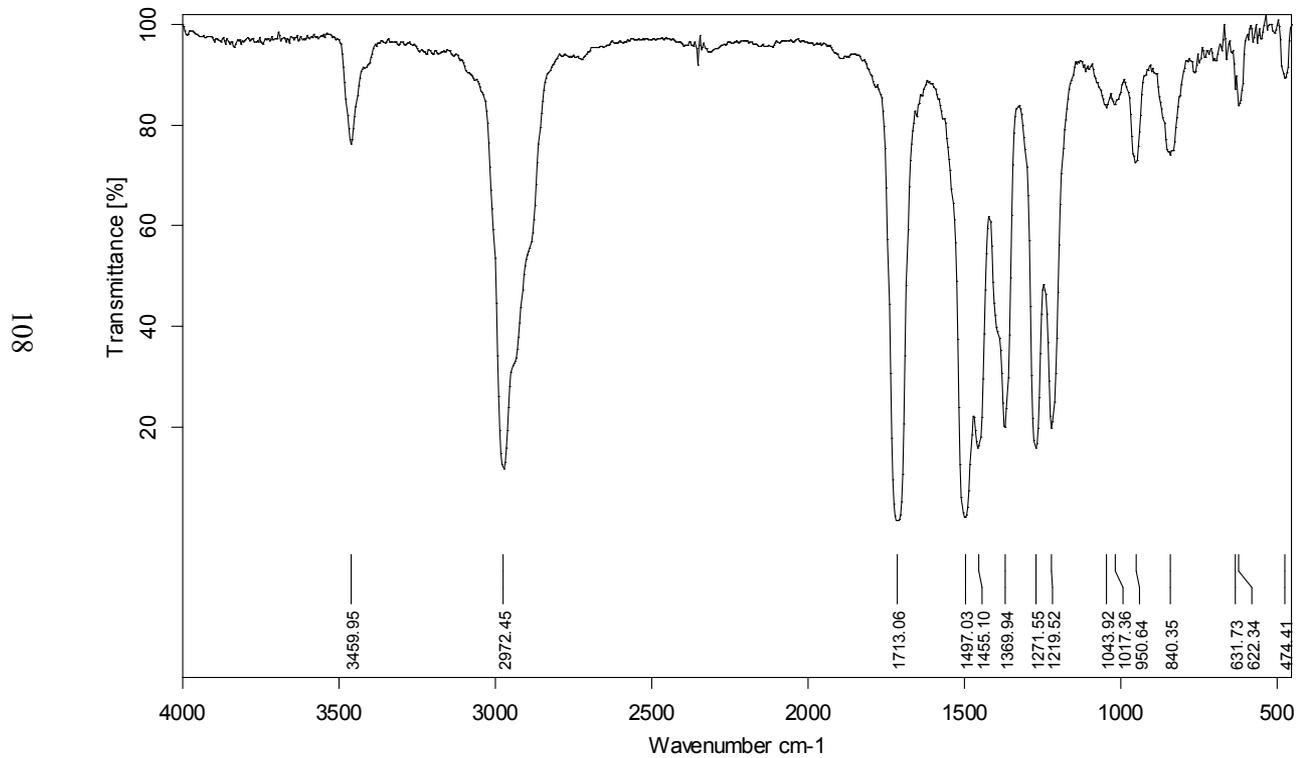
Задача 3.4. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_5H_8O_2$.



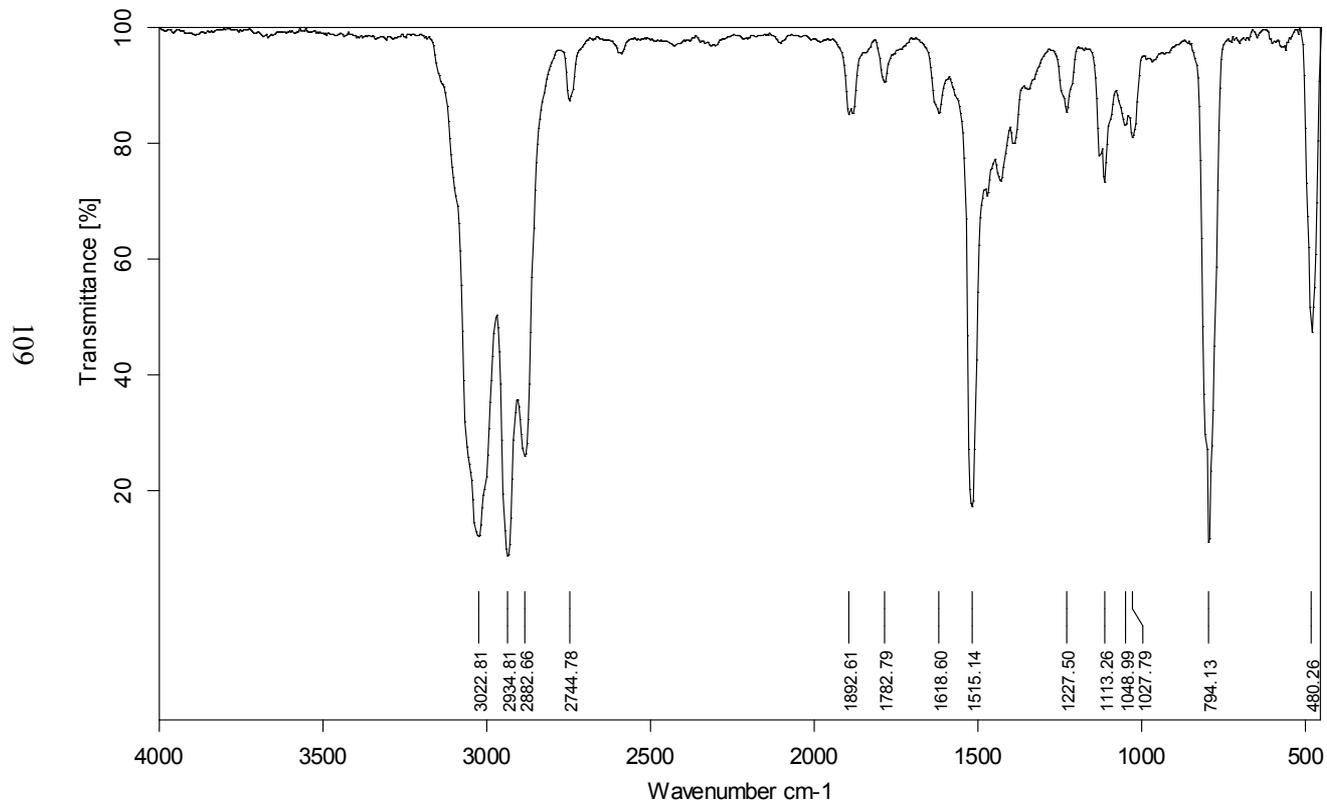
Задача 3.5. Определить строение соединения с брутто-формулой C_8H_8O .



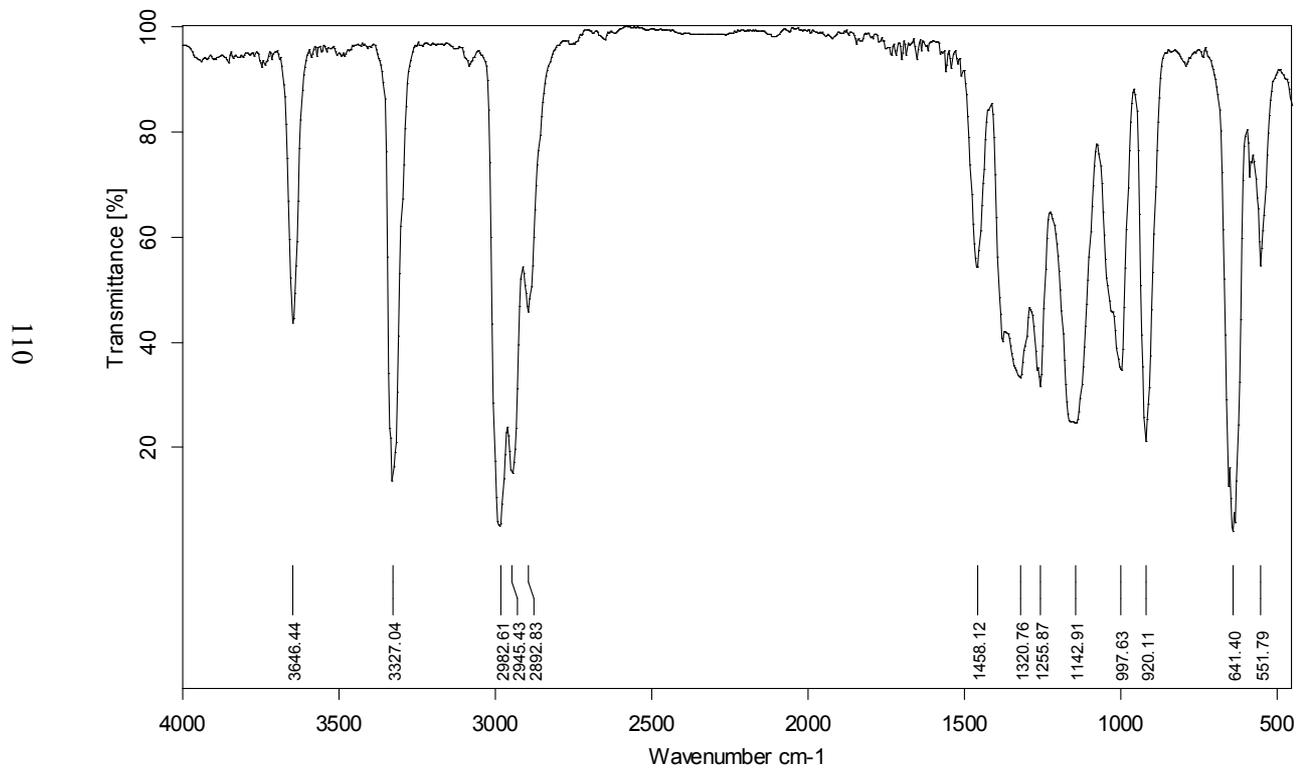
Задача 3.6. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_6H_{13}NO$.



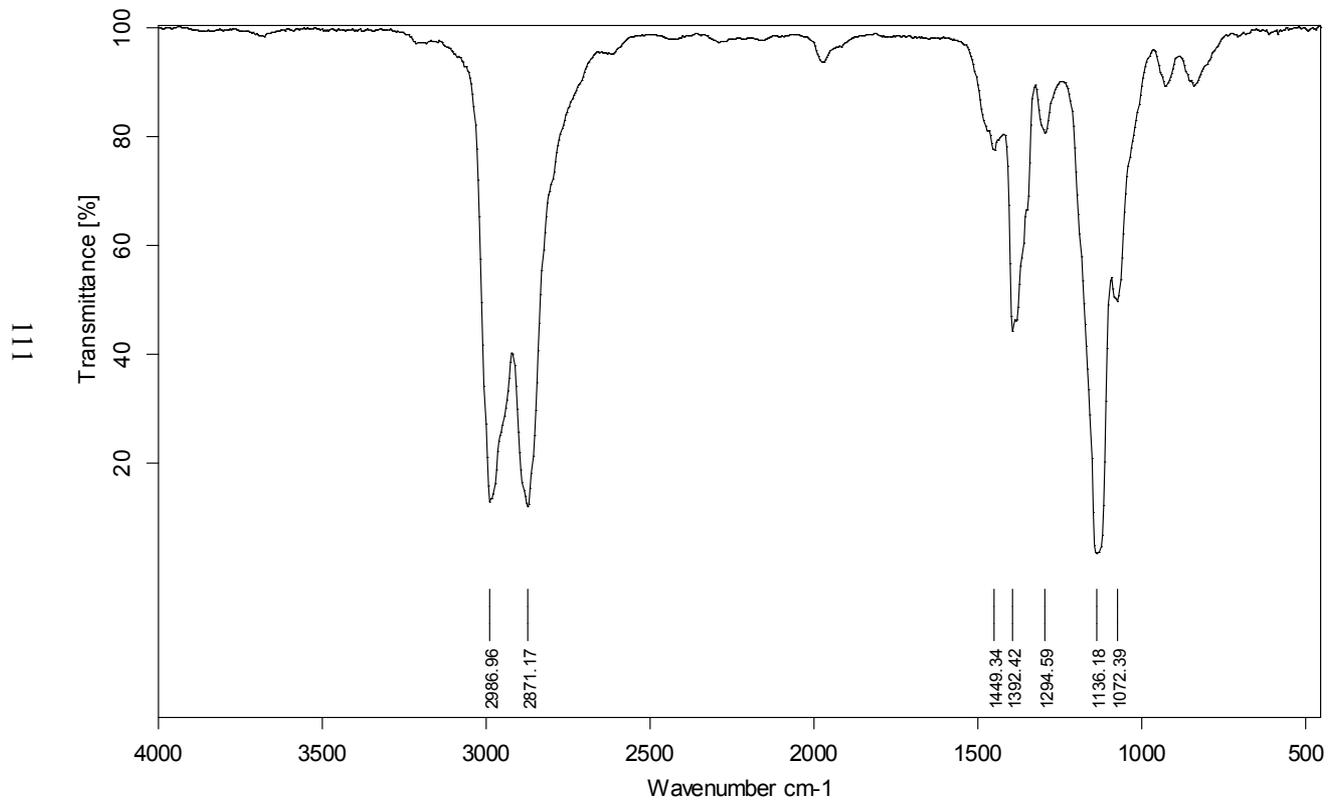
Задача 3.7. Определить строение соединения с брутто-формулой C_8H_{10} .



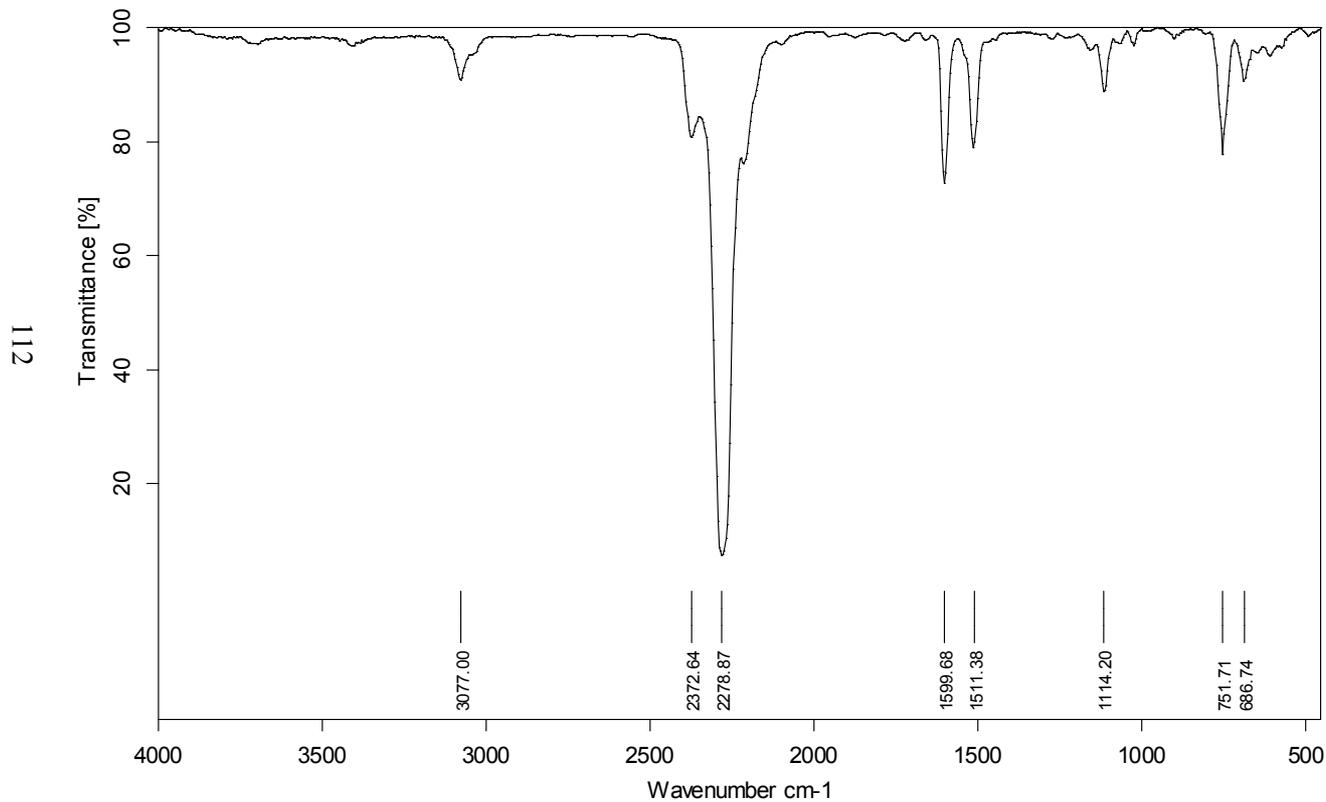
Задача 3.8. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_6H_{10}O$.



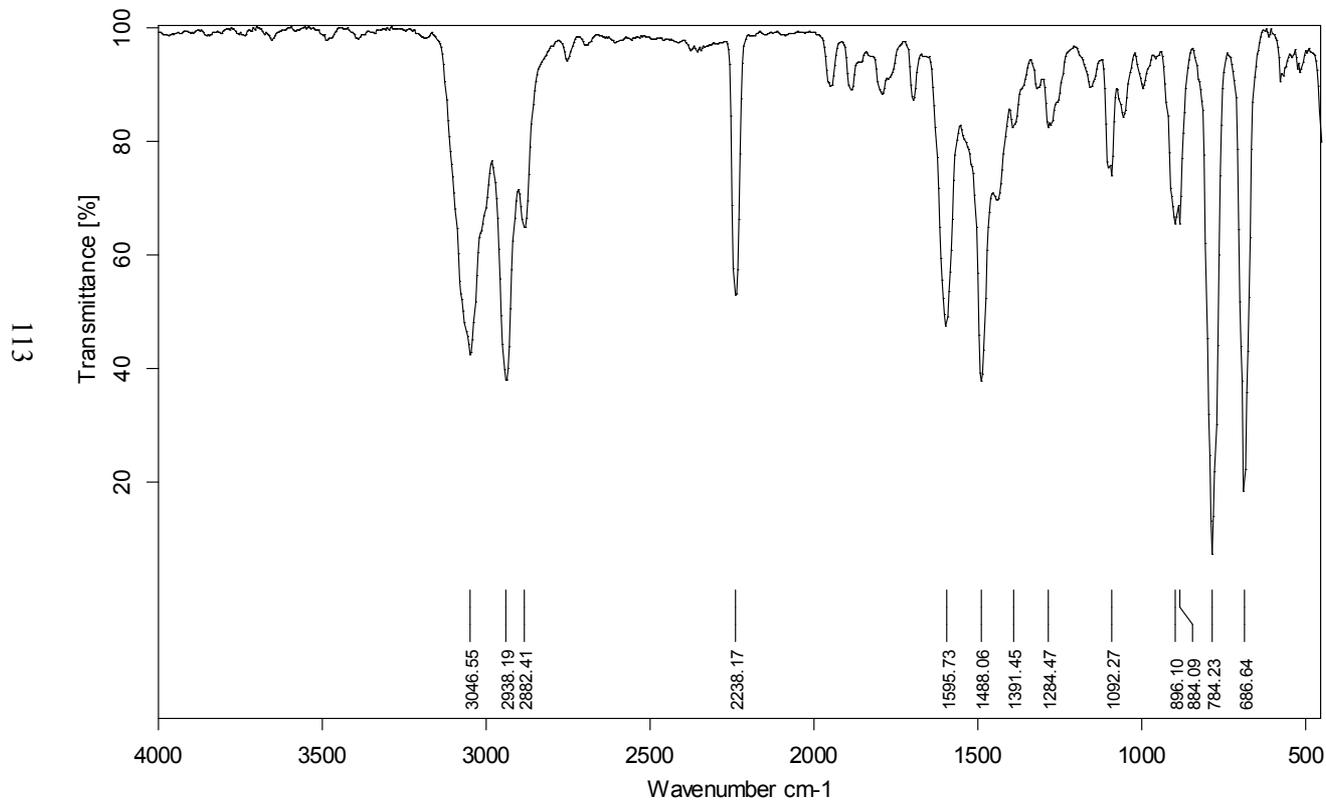
Задача 3.9. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_4H_{10}O$.



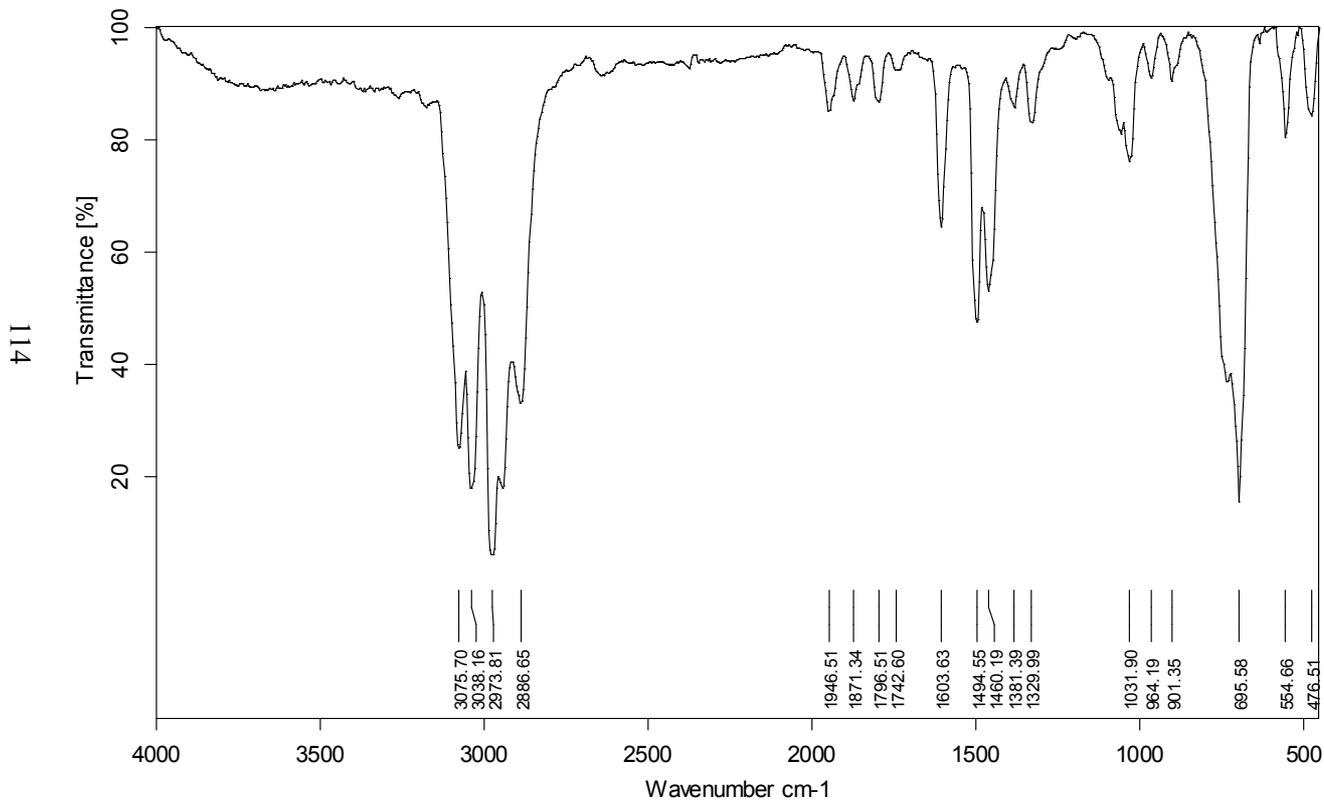
Задача 3.10. Определить строение соединения с брутто-формулой C_7H_5NO .



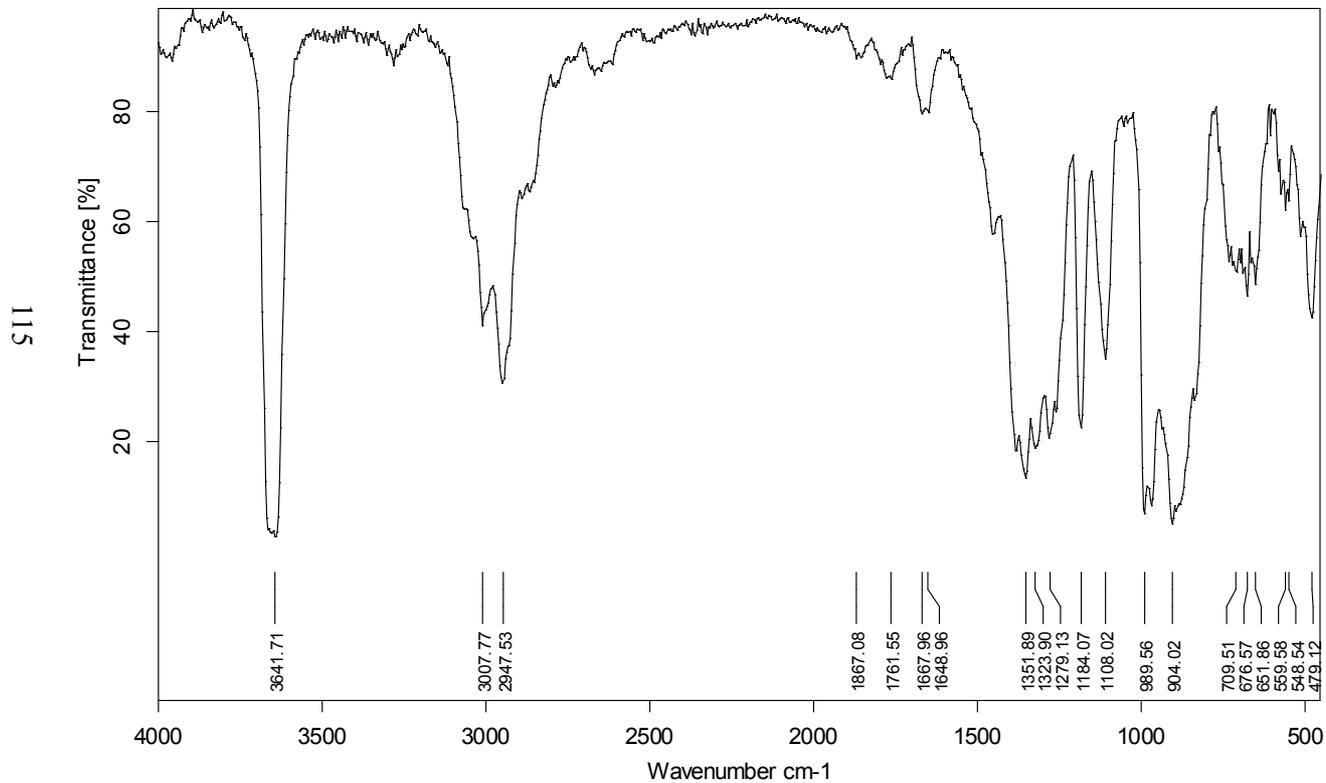
Задача 3.11. Определить строение соединения с брутто-формулой C_8H_7N .



Задача 3.12. Определить строение соединения с брутто-формулой C_8H_{10} .

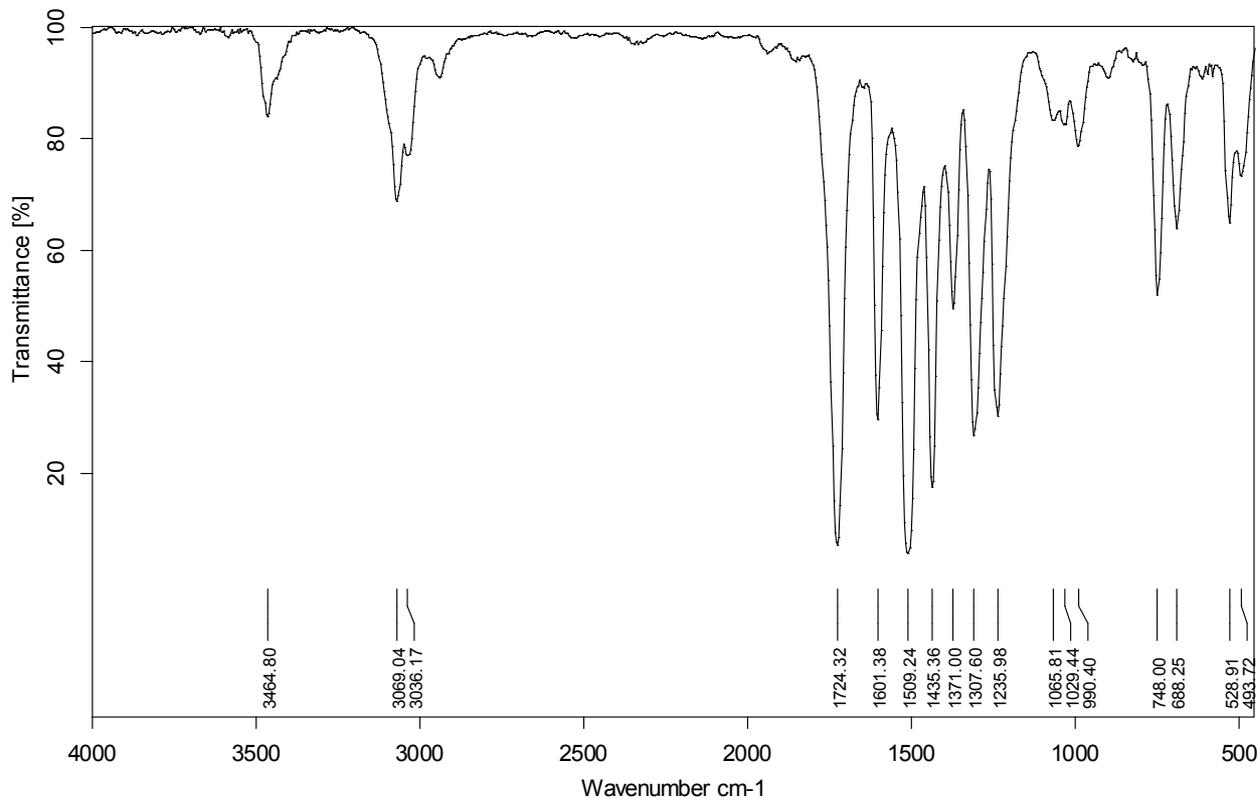


Задача 3.13. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_2H_5N_1O_1$.

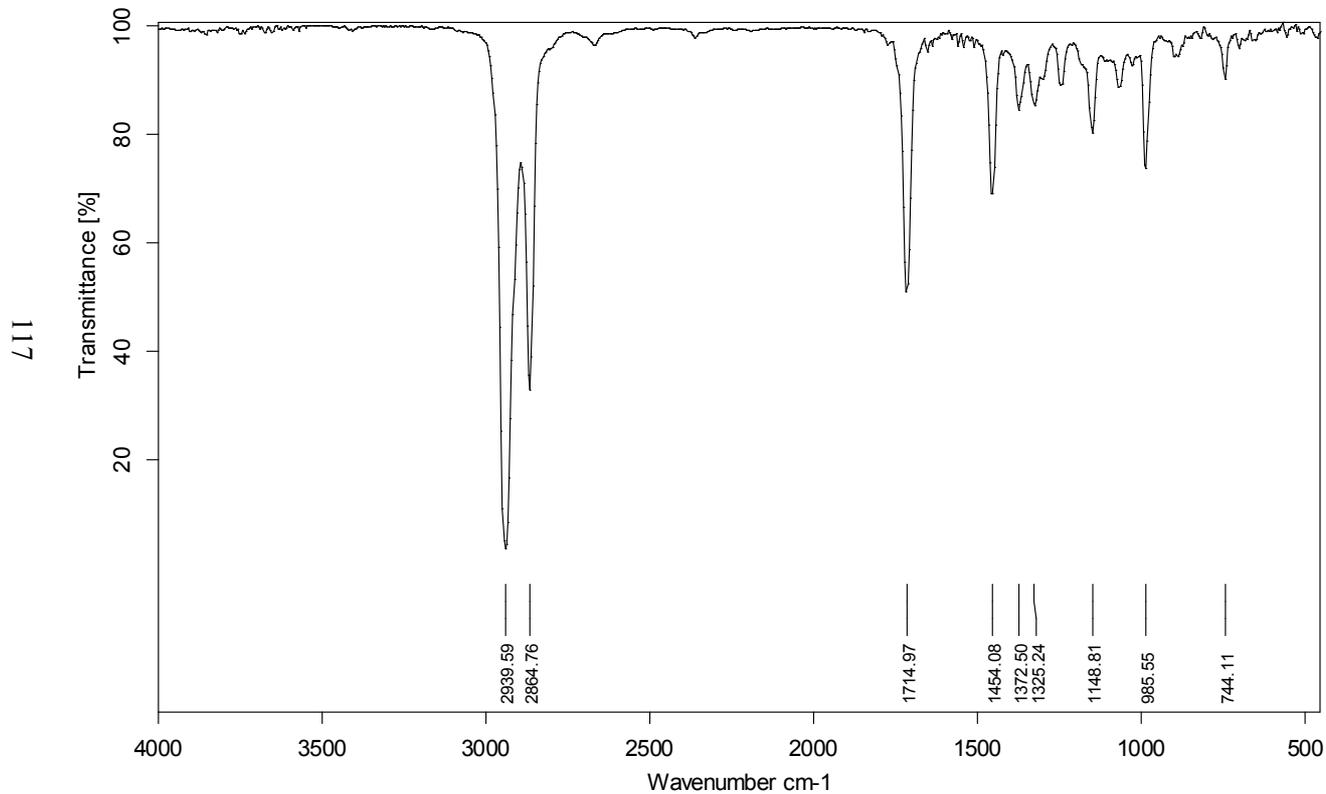


Задача 3.14. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_8H_9N_1O_1$.

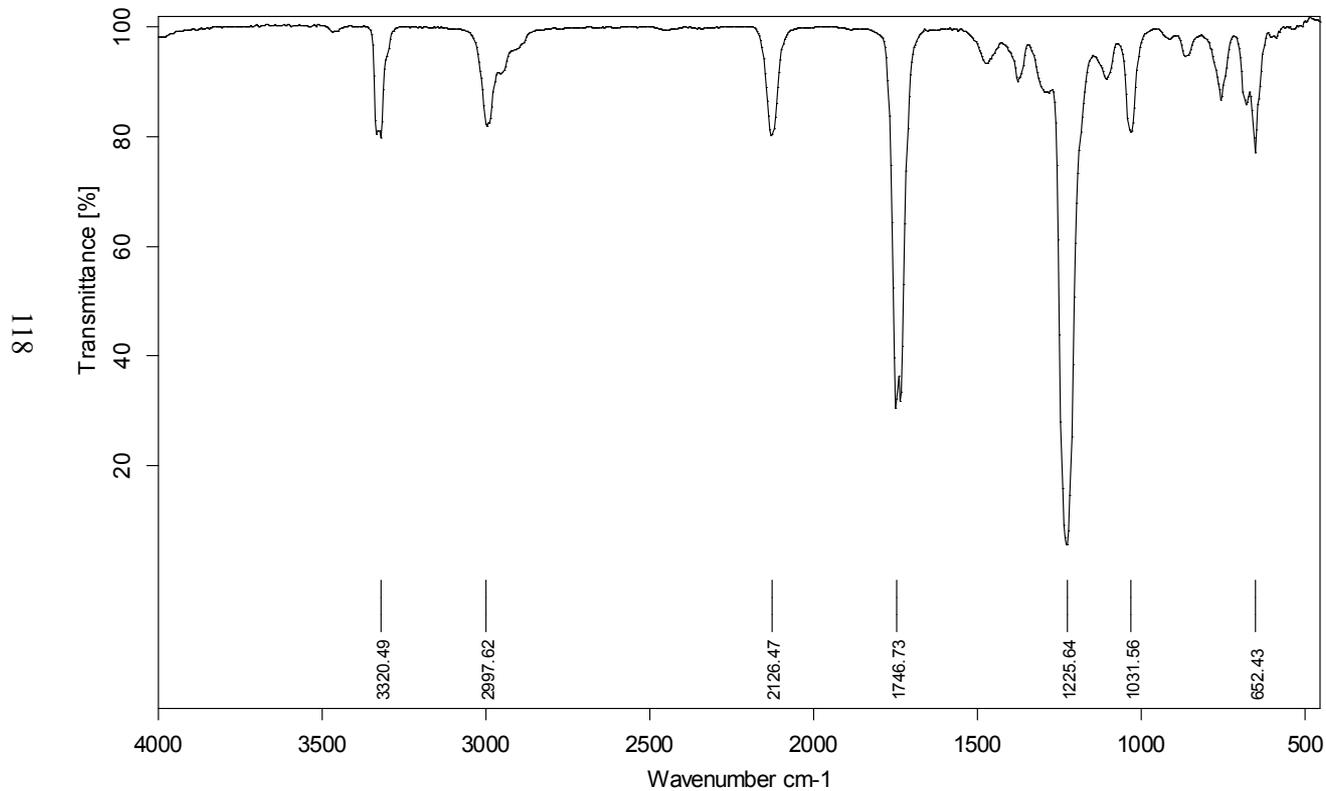
911



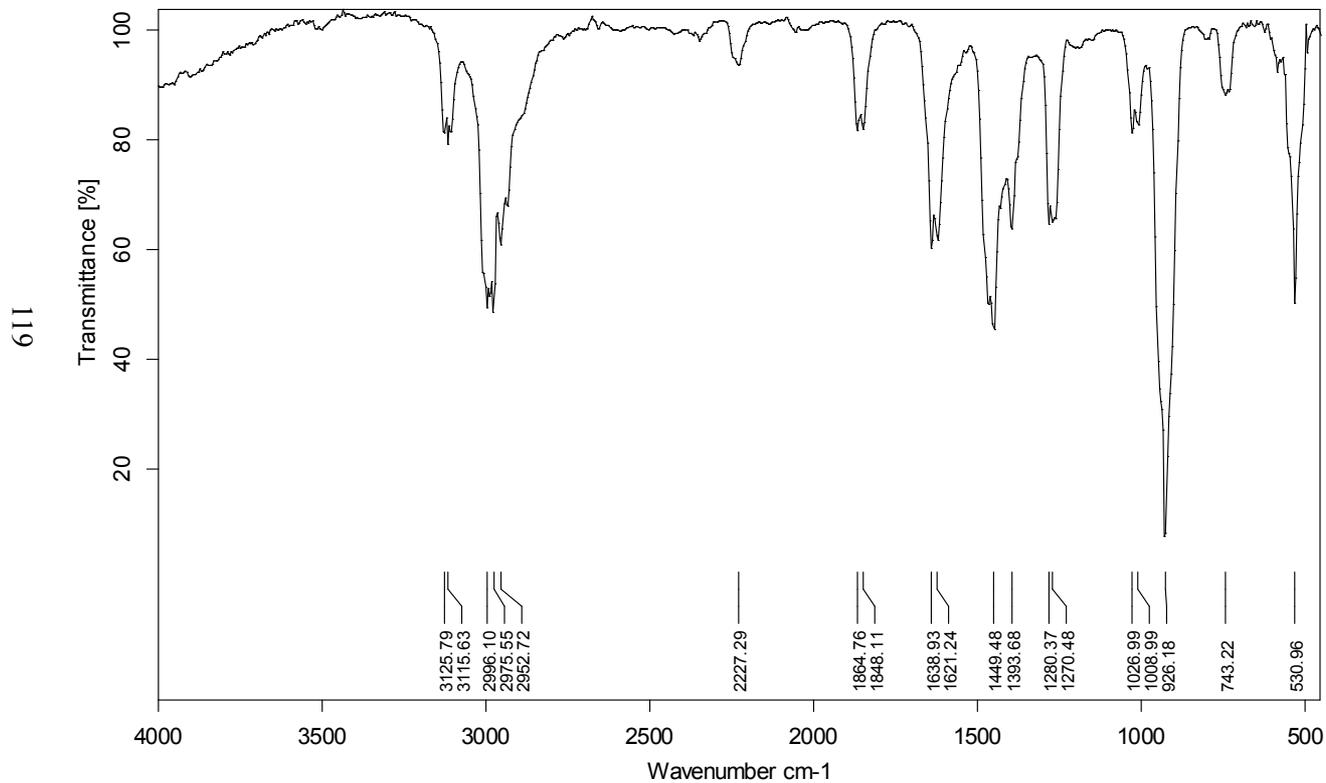
Задача 3.15. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_{13}H_{22}O$.



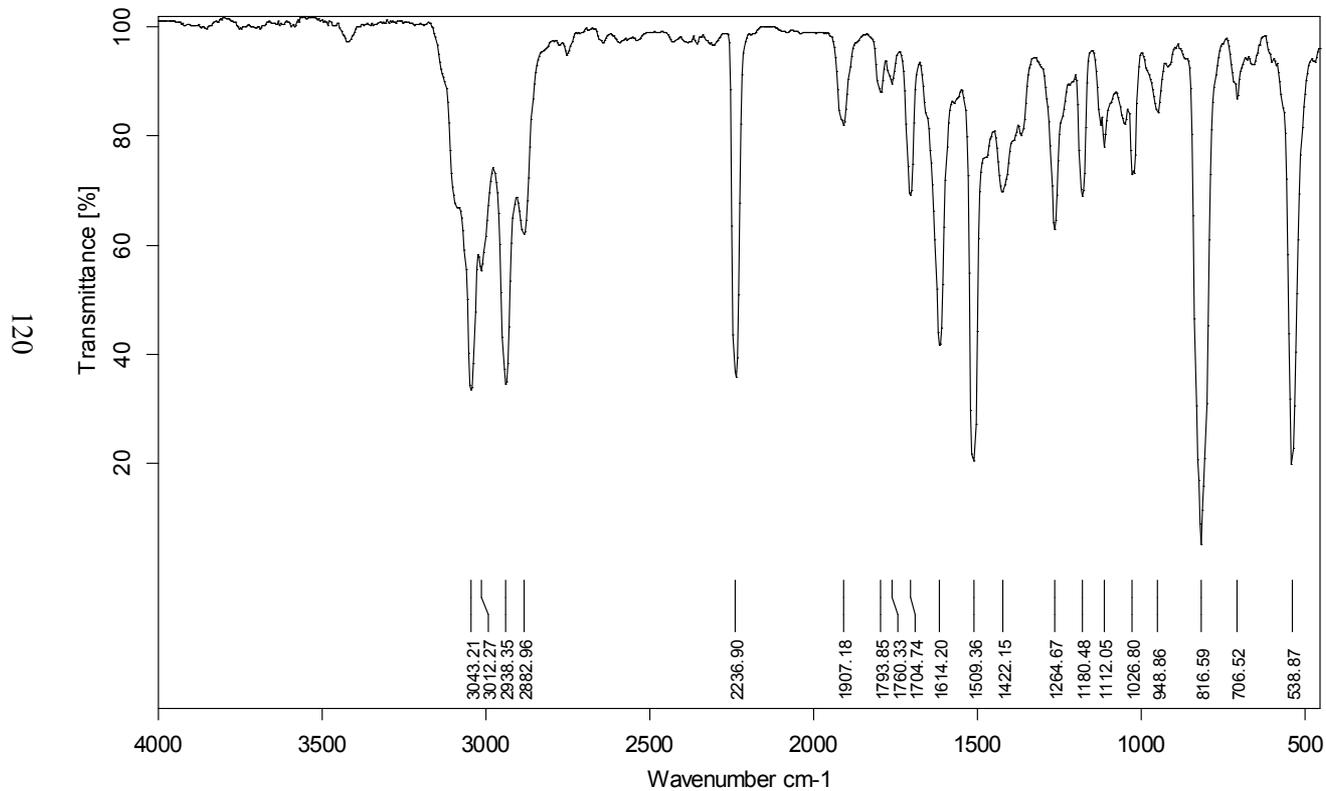
Задача 3.16. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_5H_6O_2$.



Задача 3.17. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_4H_5N_1$.

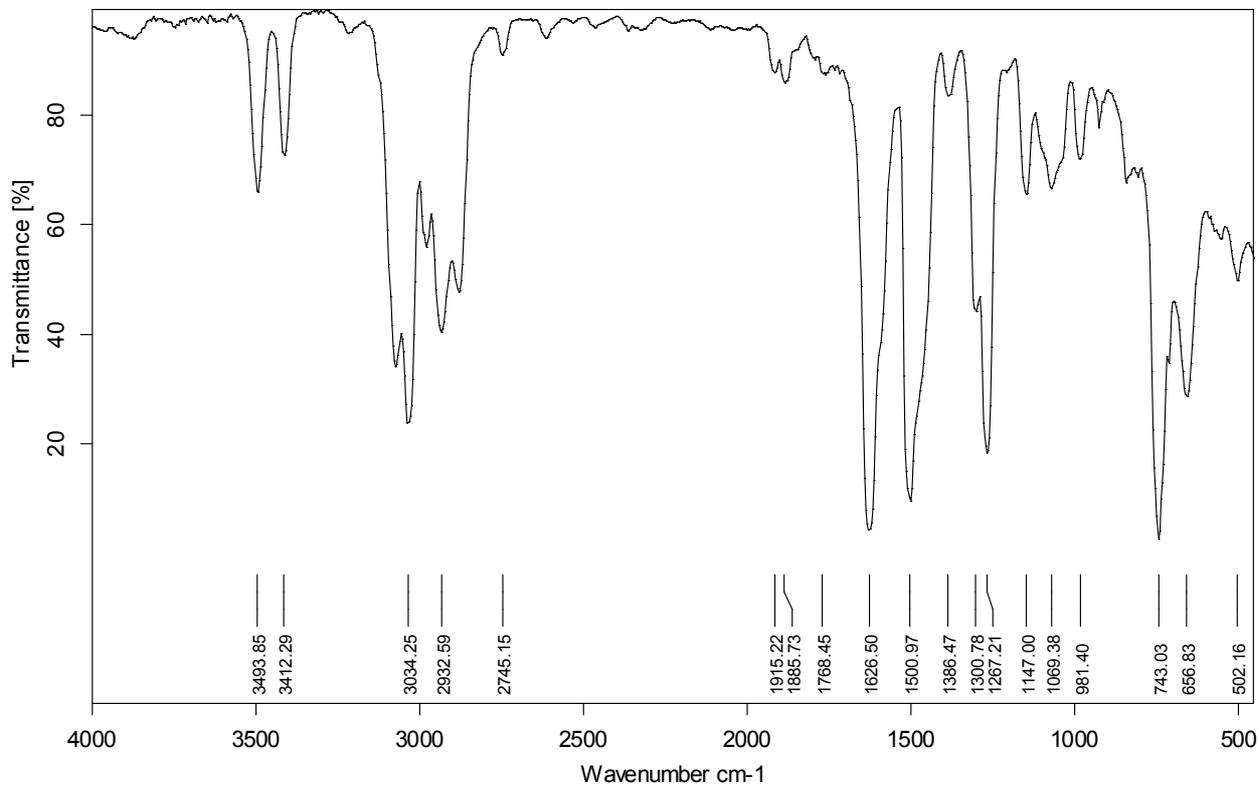


Задача 3.18. Определить строение соединения с брутто-формулой C_8H_7N .

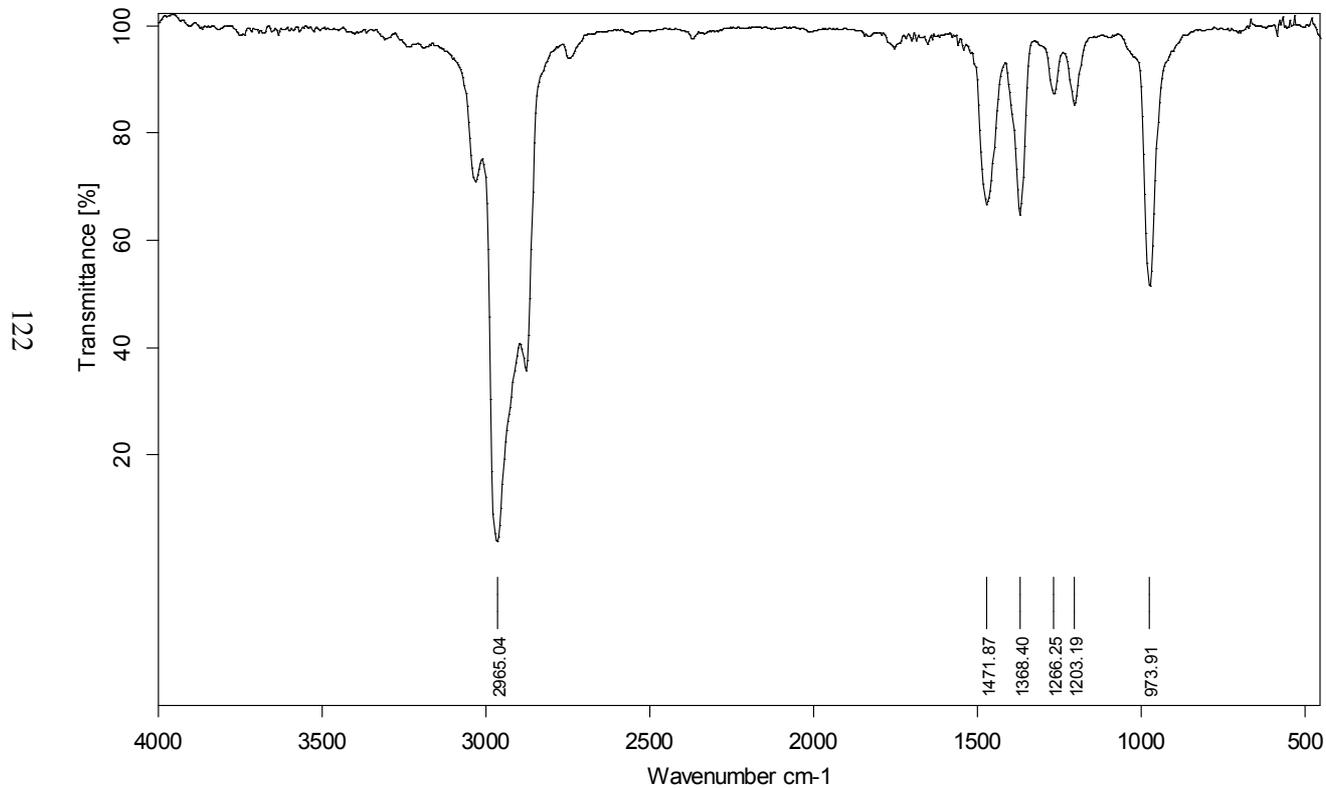


Задача 3.19. Определить строение соединения с брутто-формулой C_7H_9N .

121

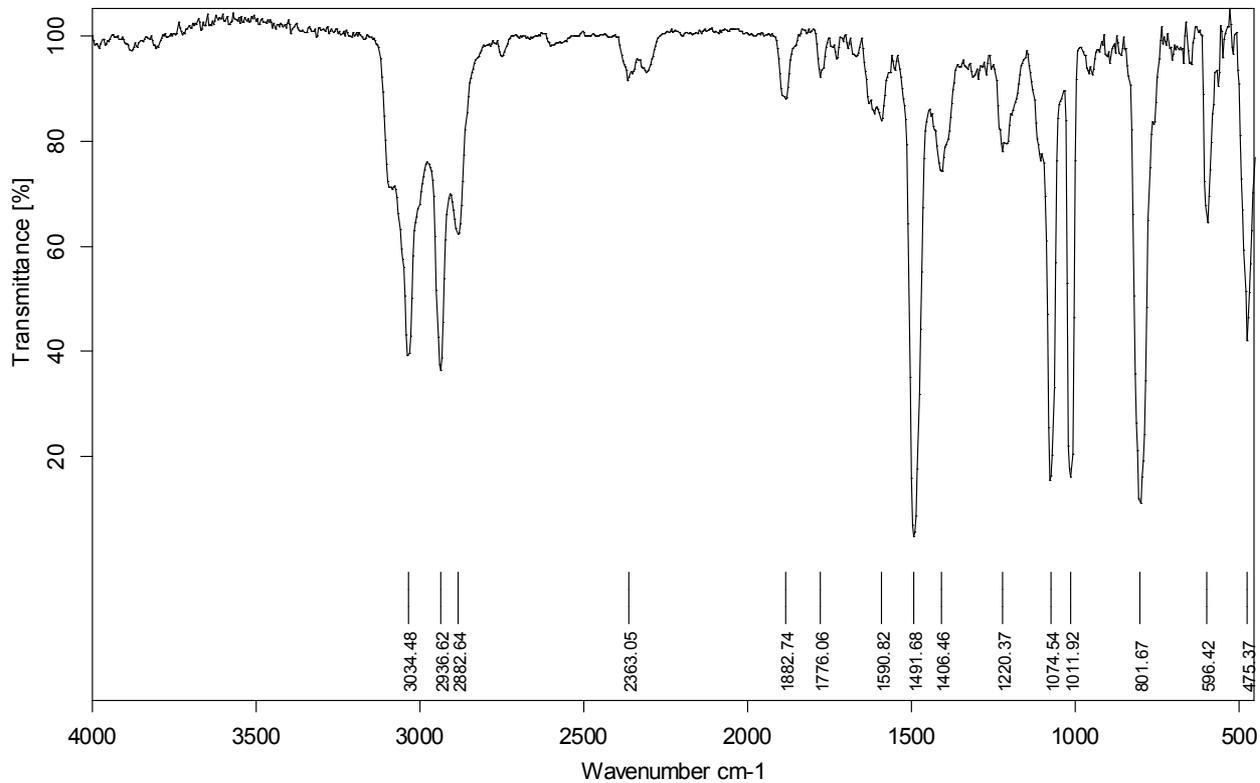


Задача 3.20. Определить строение соединения с брутто-формулой C_7H_{14} .

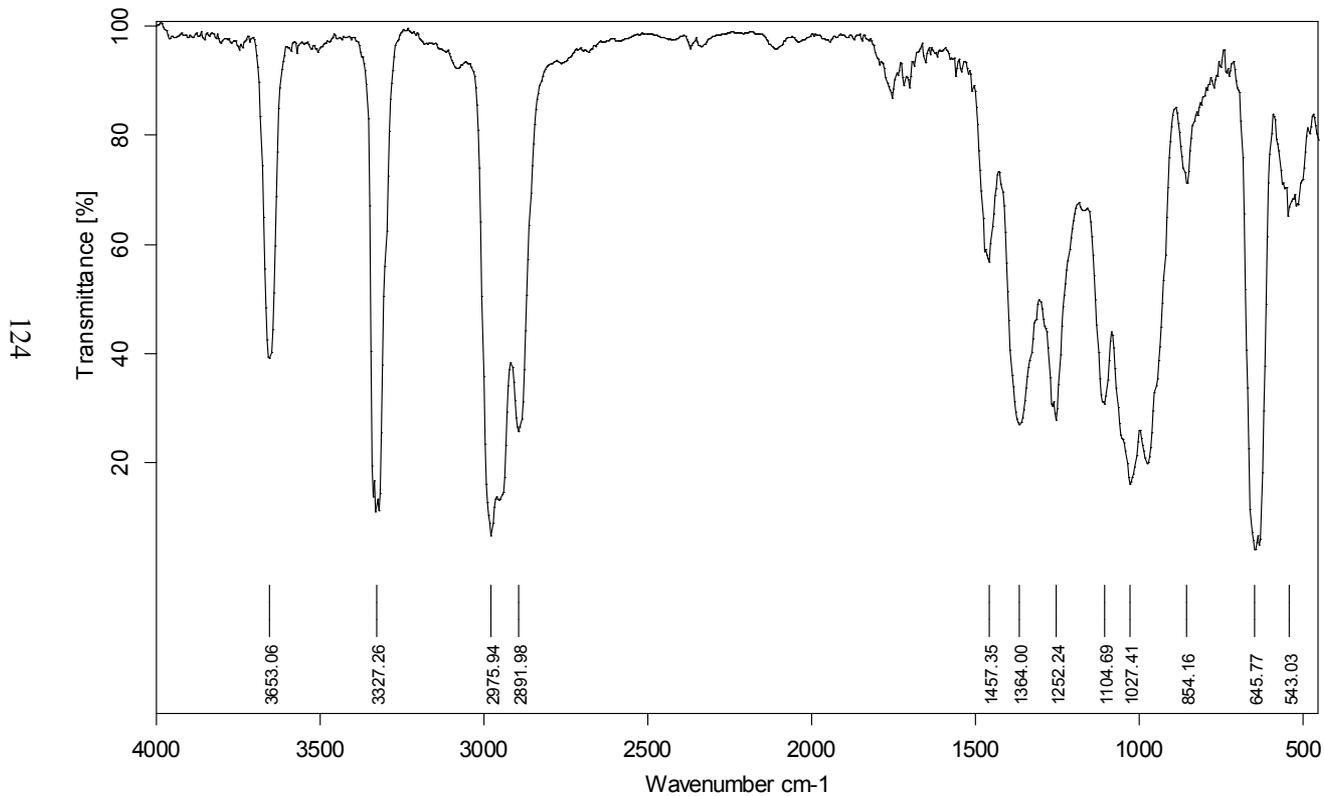


Задача 3.21. Определить строение соединения с брутто-формулой C_7H_7Br .

123

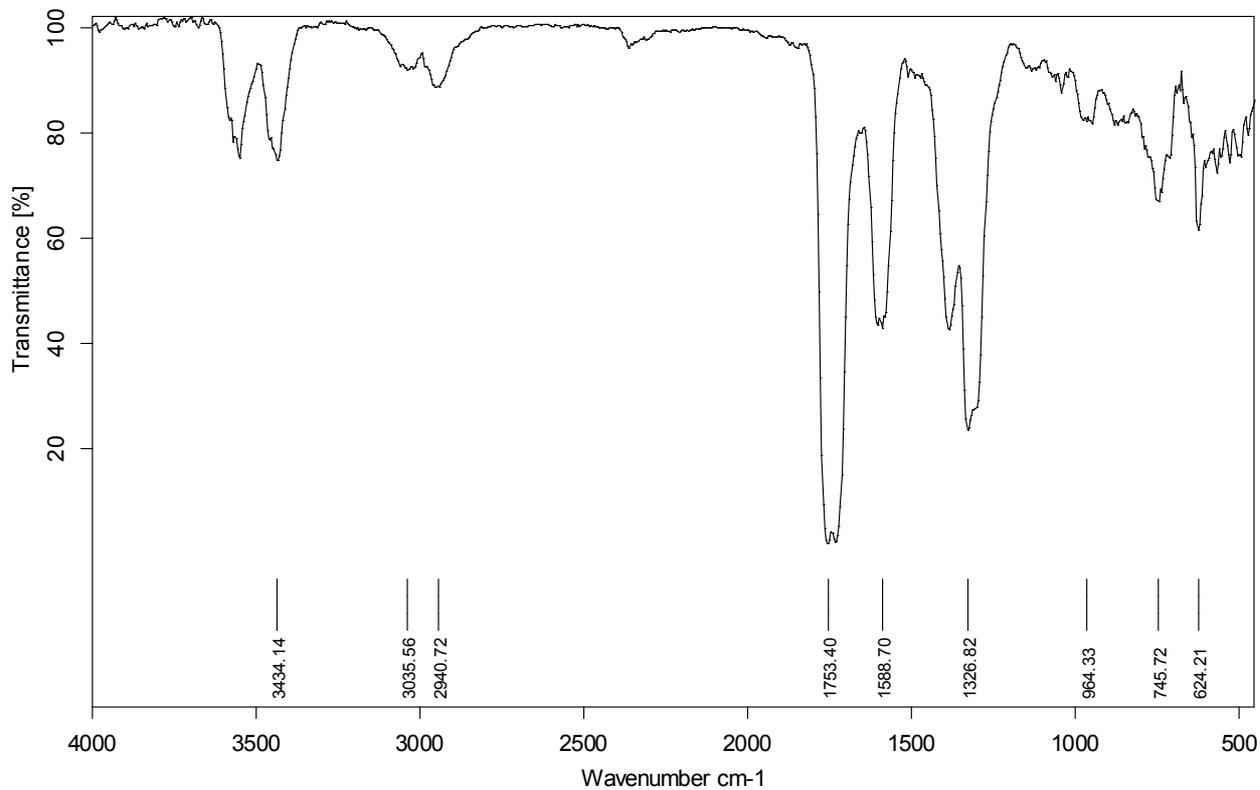


Задача 3.22. Определить строение соединения с брутто-формулой C_5H_8O .



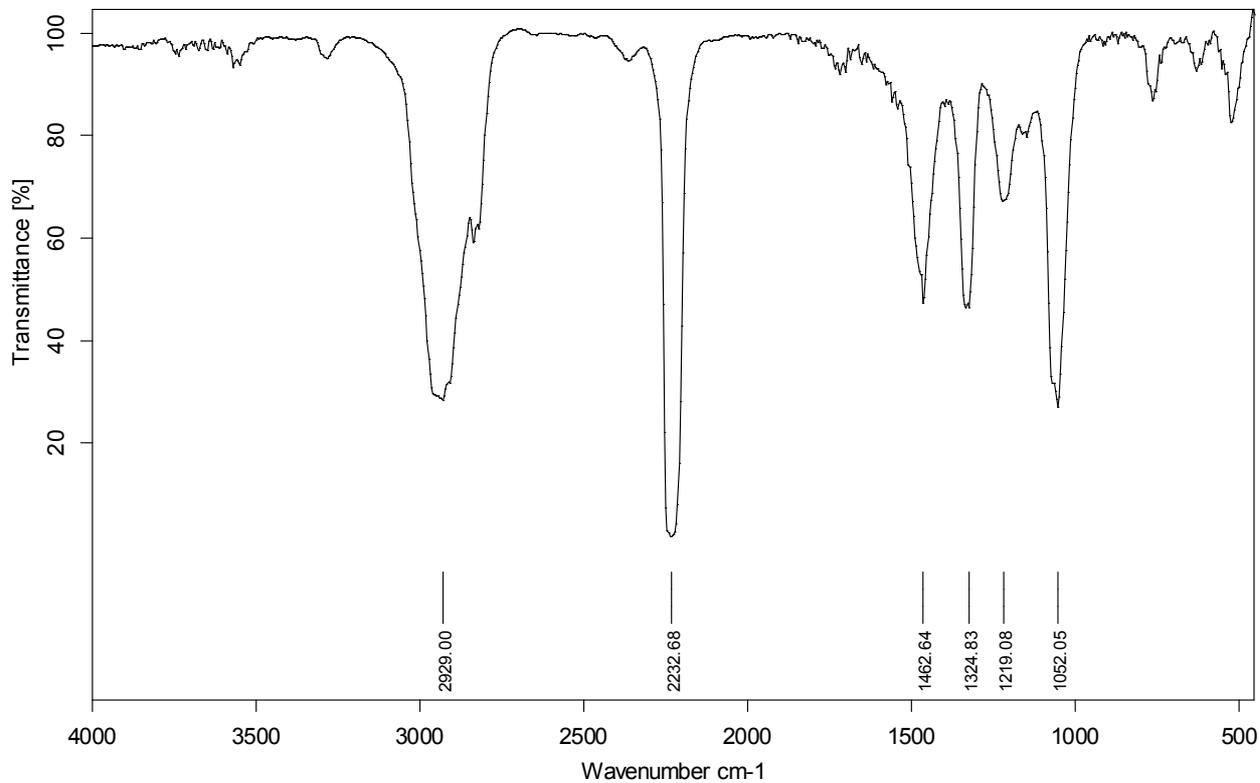
Задача 3.23. Определить строение соединения с брутто-формулой C_2H_5NO .

125



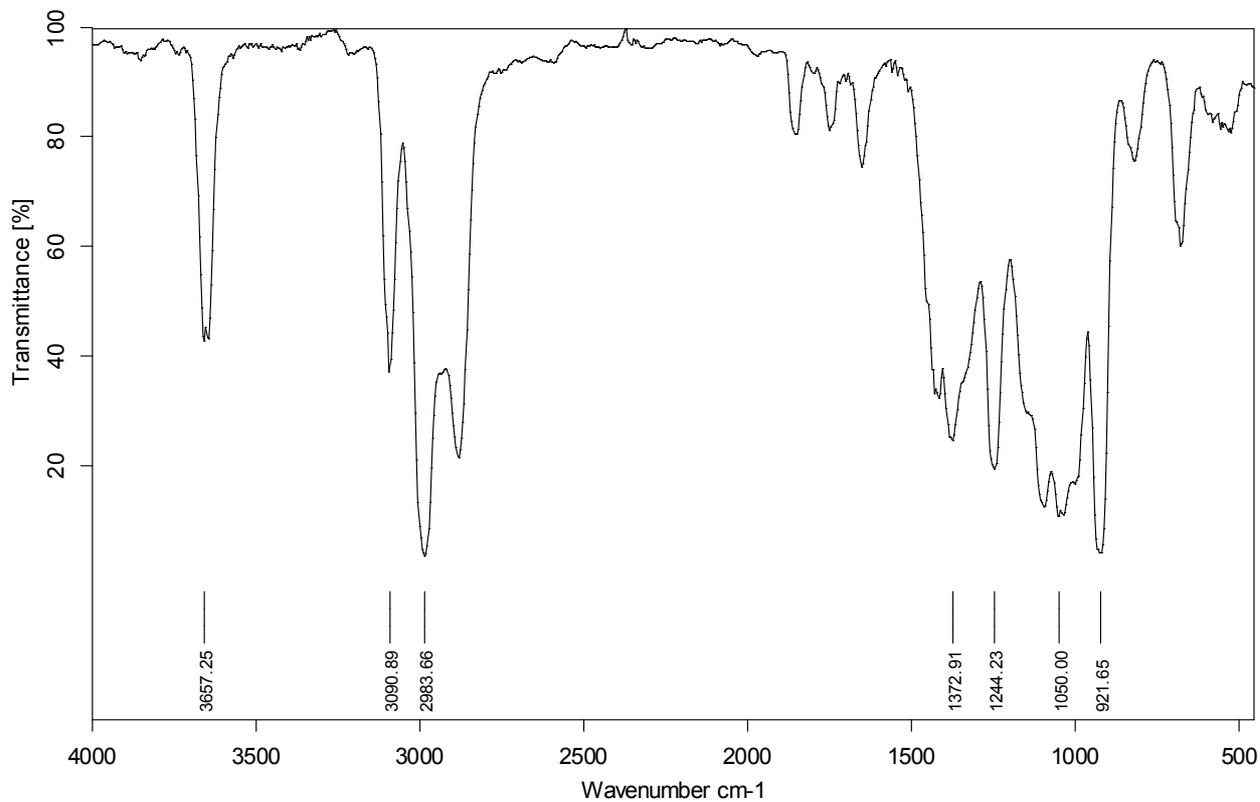
Задача 3.24. Определить строение соединения с брутто-формулой C_4H_7N .

126

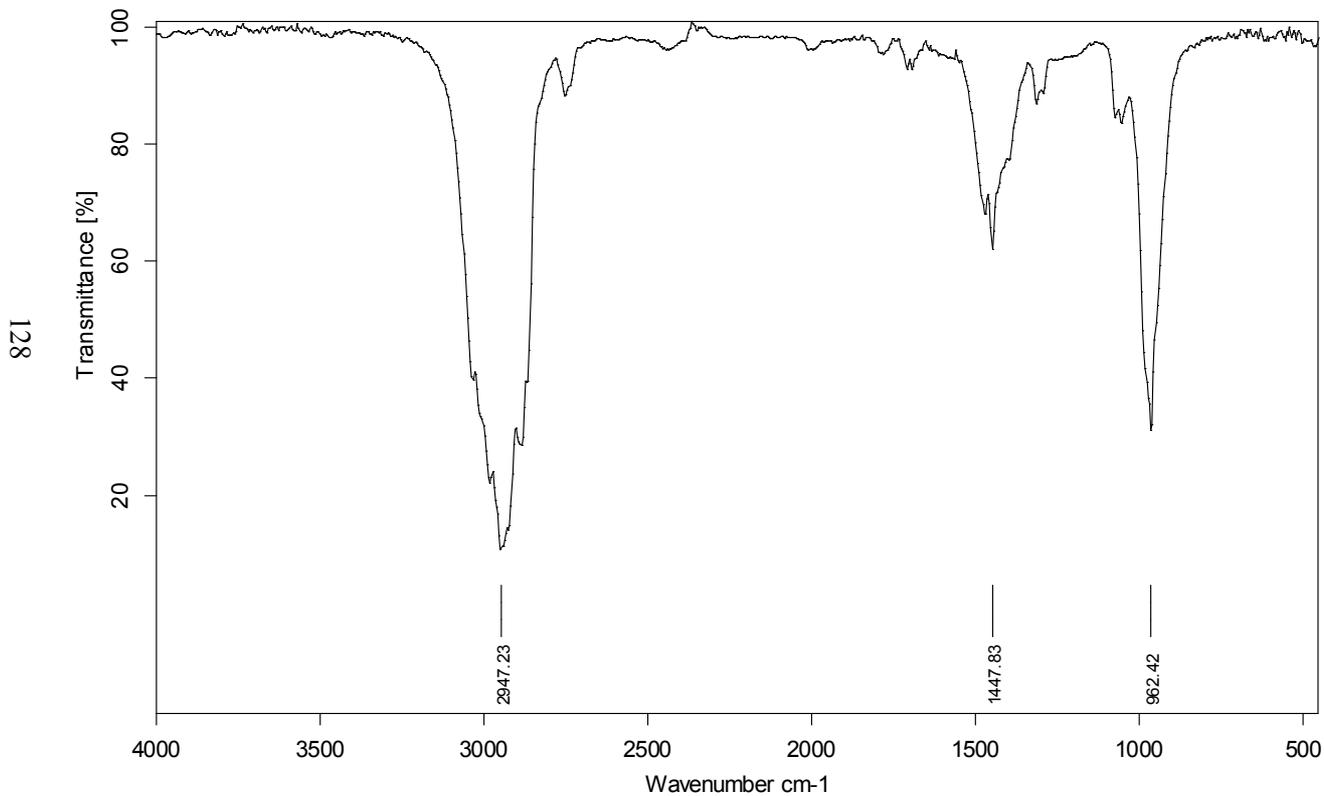


Задача 3.25. Определить строение соединения с брутто-формулой C_4H_8O .

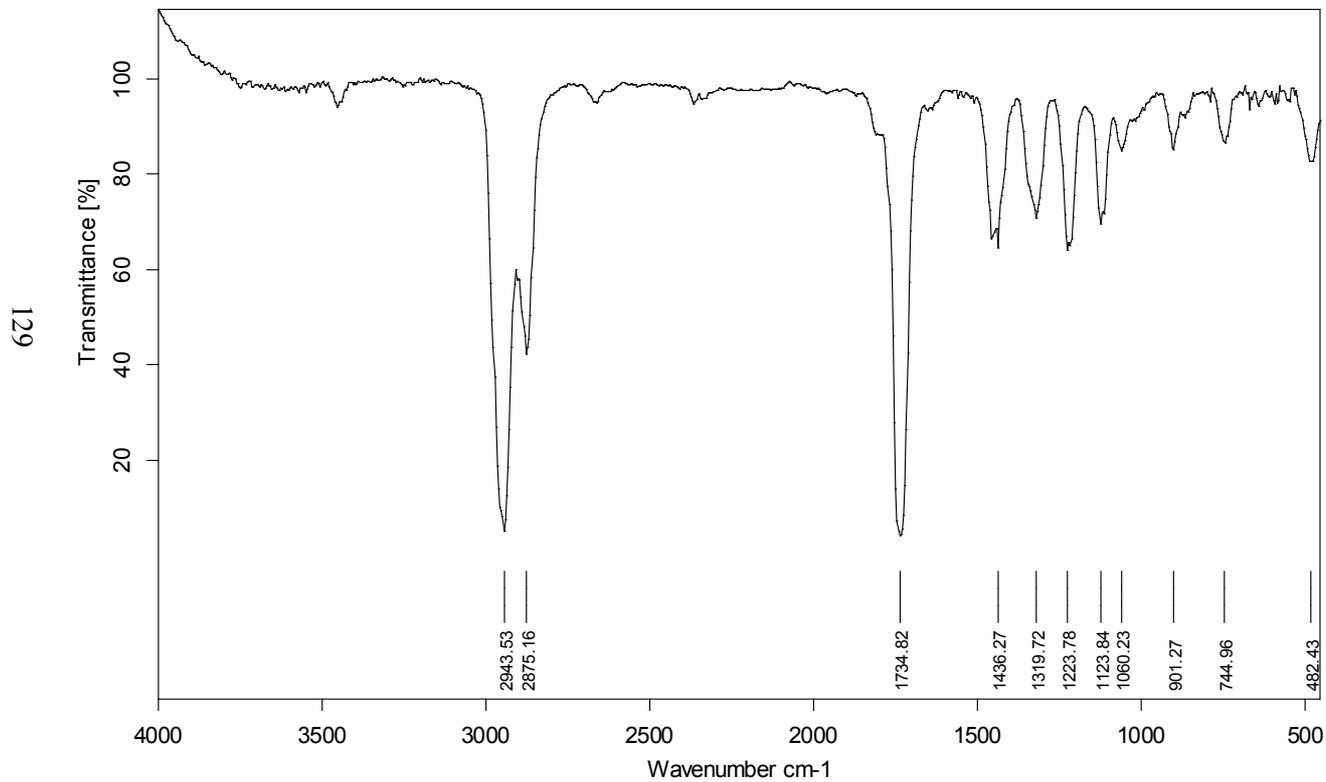
127



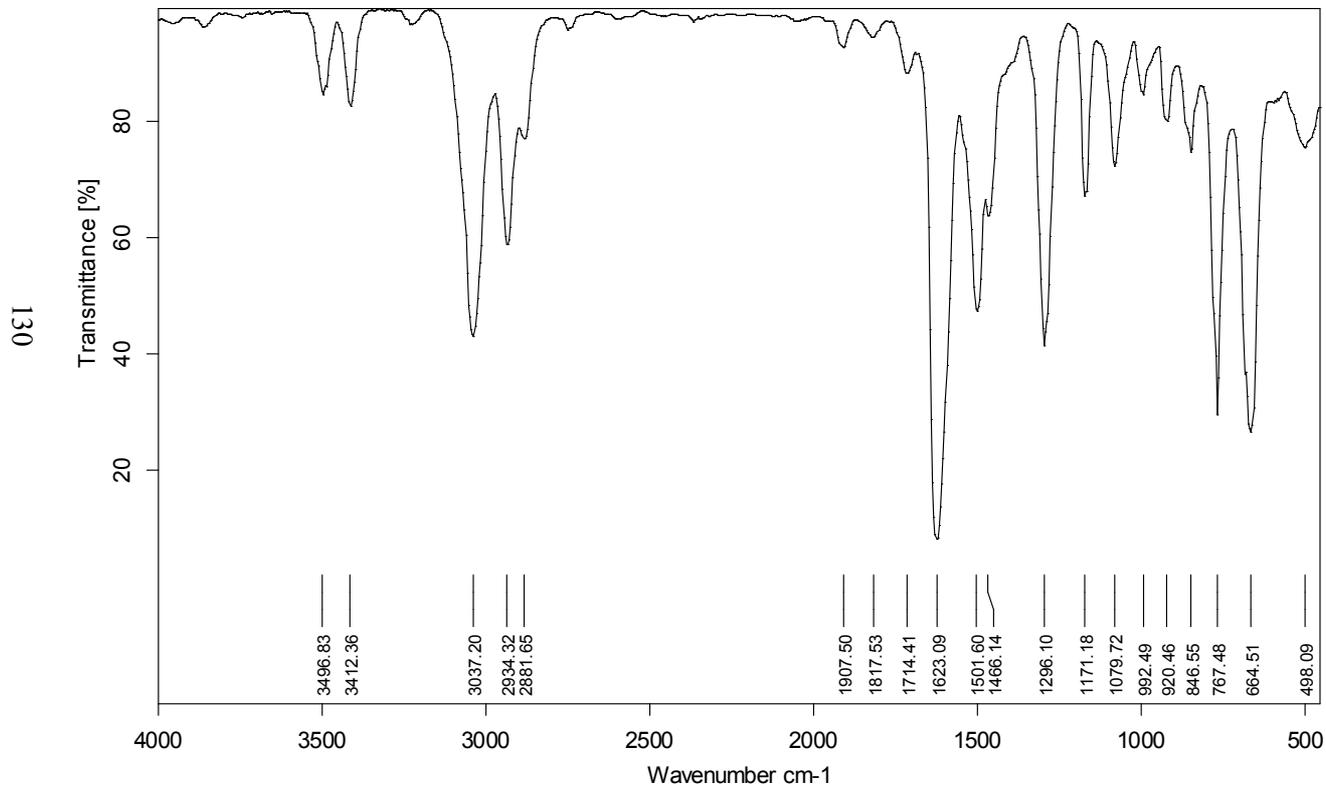
Задача 3.26. Определить строение соединения с брутто-формулой C_4H_8 .



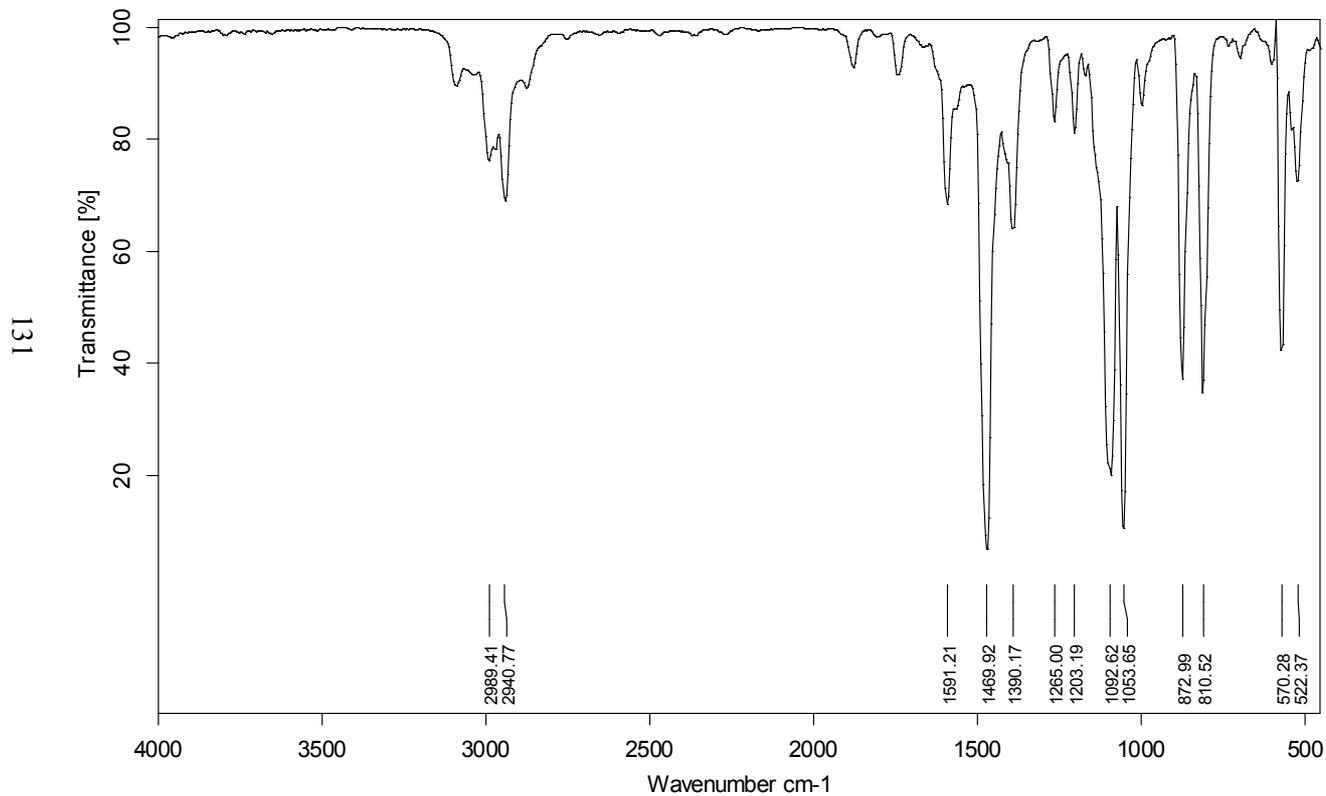
Задача 3.27. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_6H_{10}O$.



Задача 3.28. Определить строение соединения с брутто-формулой C_7H_9N .

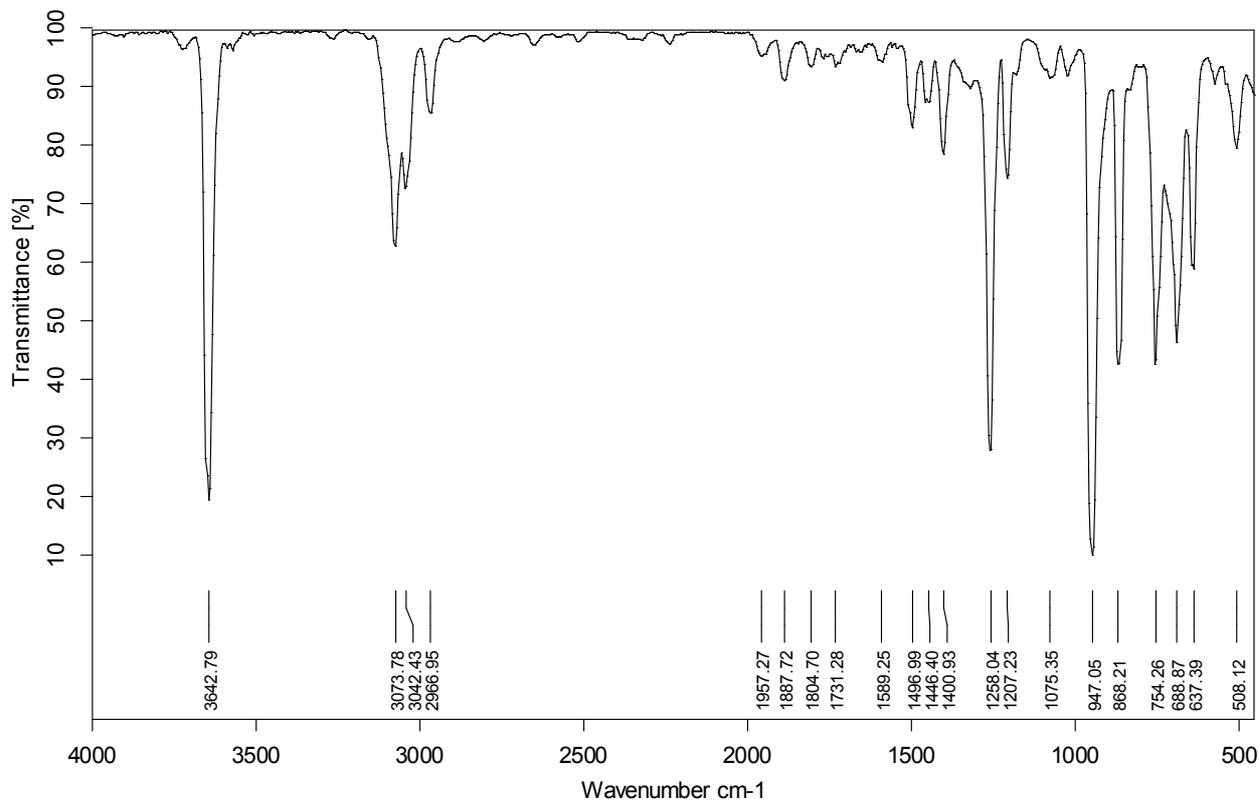


Задача 3.29. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_4H_6Cl_2$.

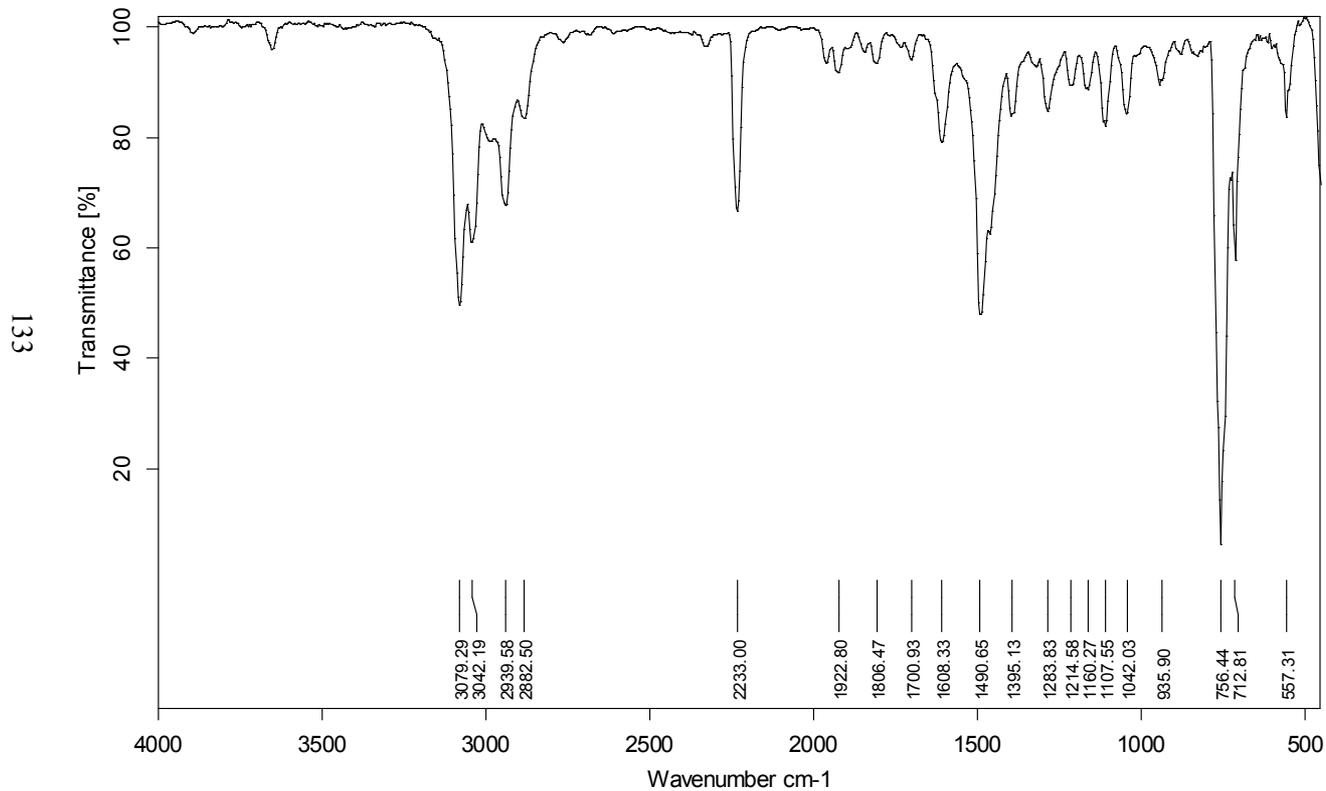


Задача 3.30. Определить строение соединения с брутто-формулой C_7H_7NO .

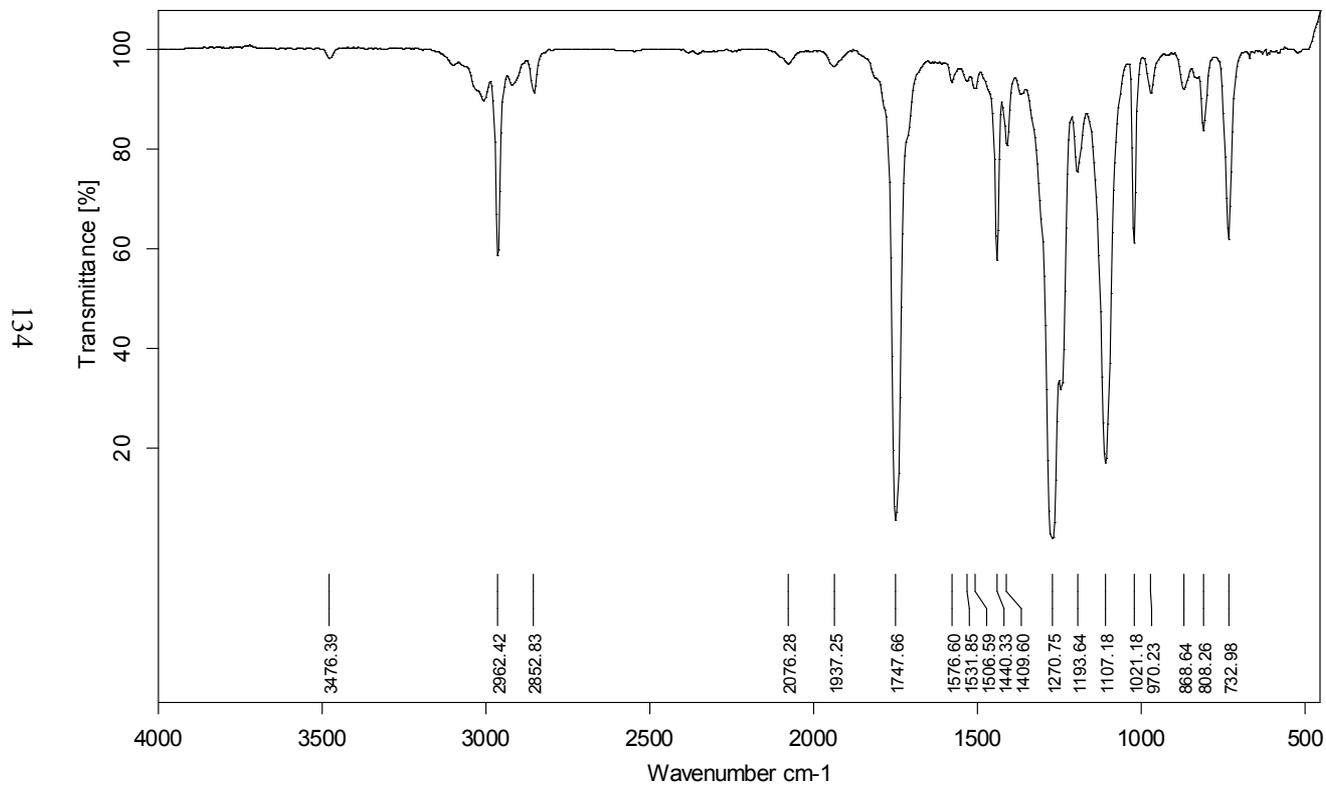
132



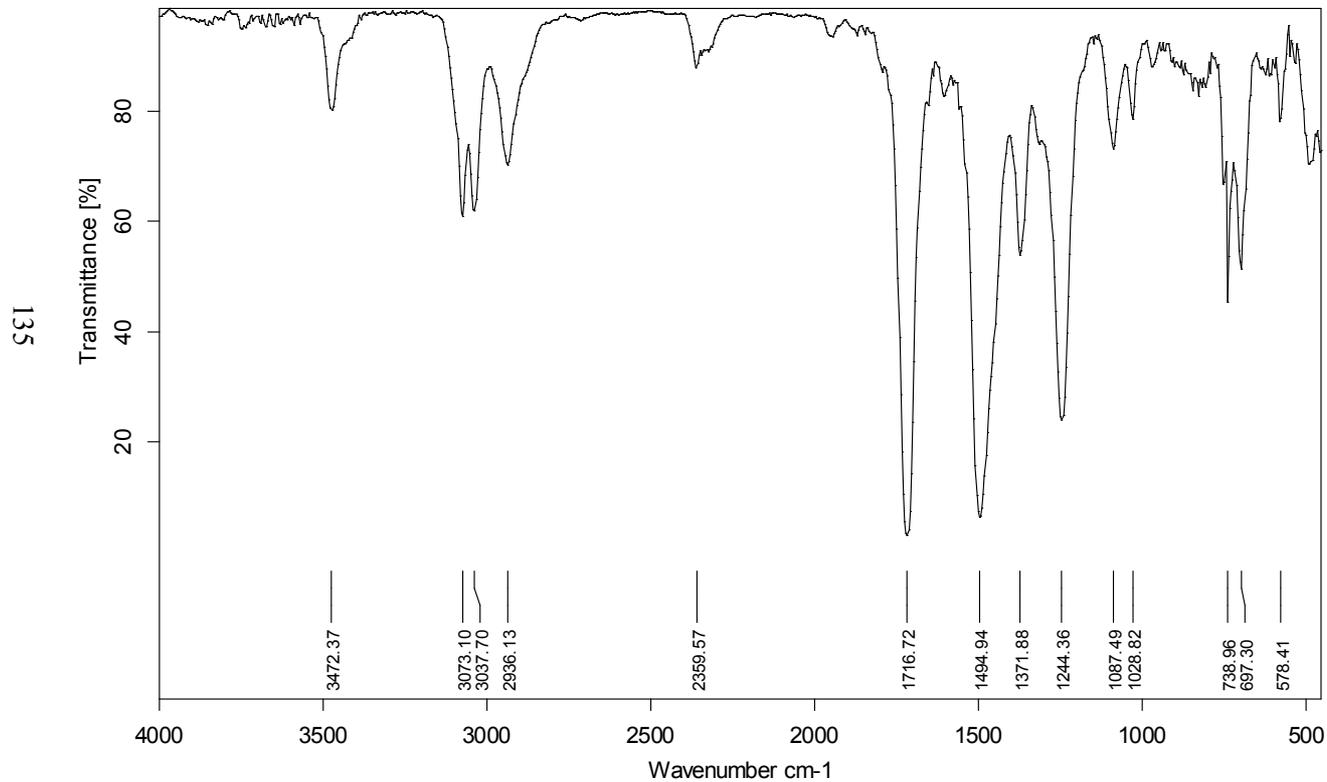
Задача 3.31. Определить строение соединения с брутто-формулой C_8H_7N .



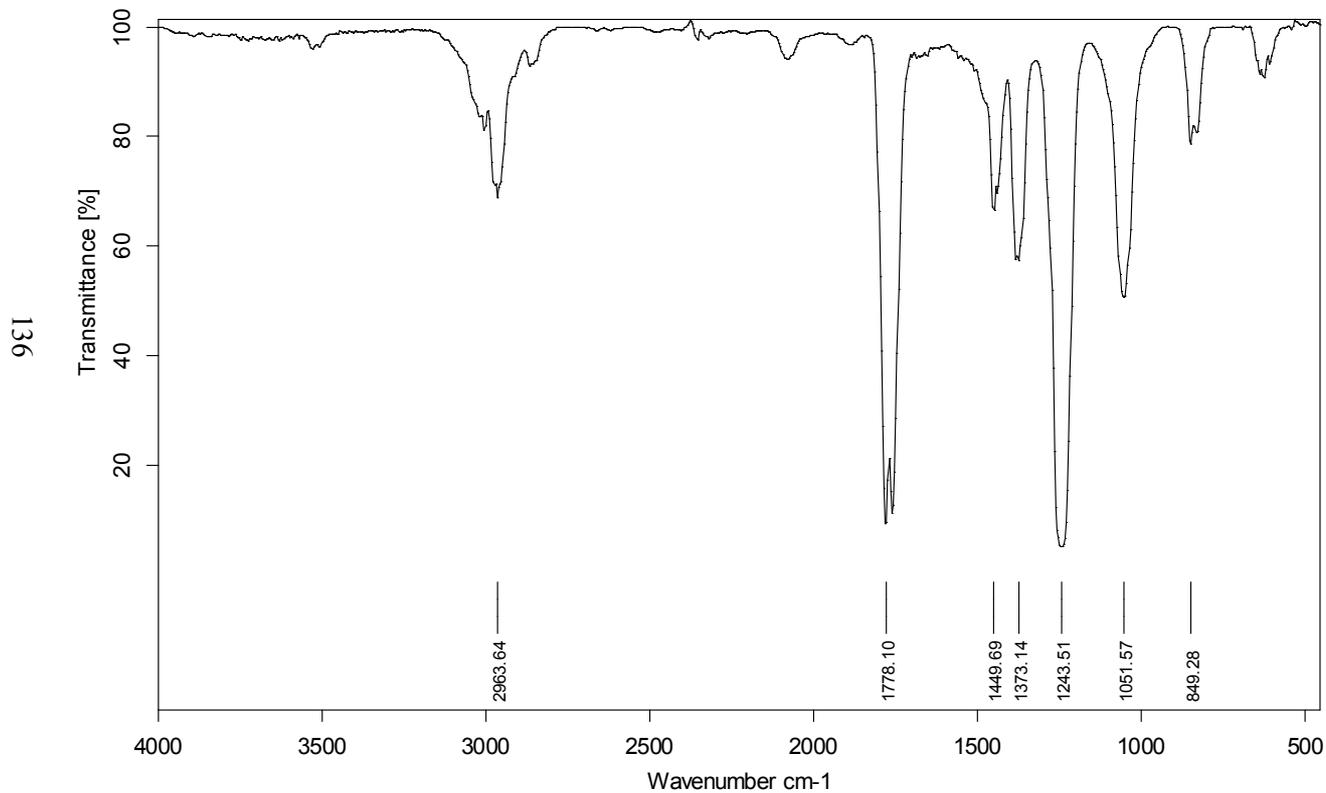
Задача 3.32. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_{10}H_{10}O_4$.



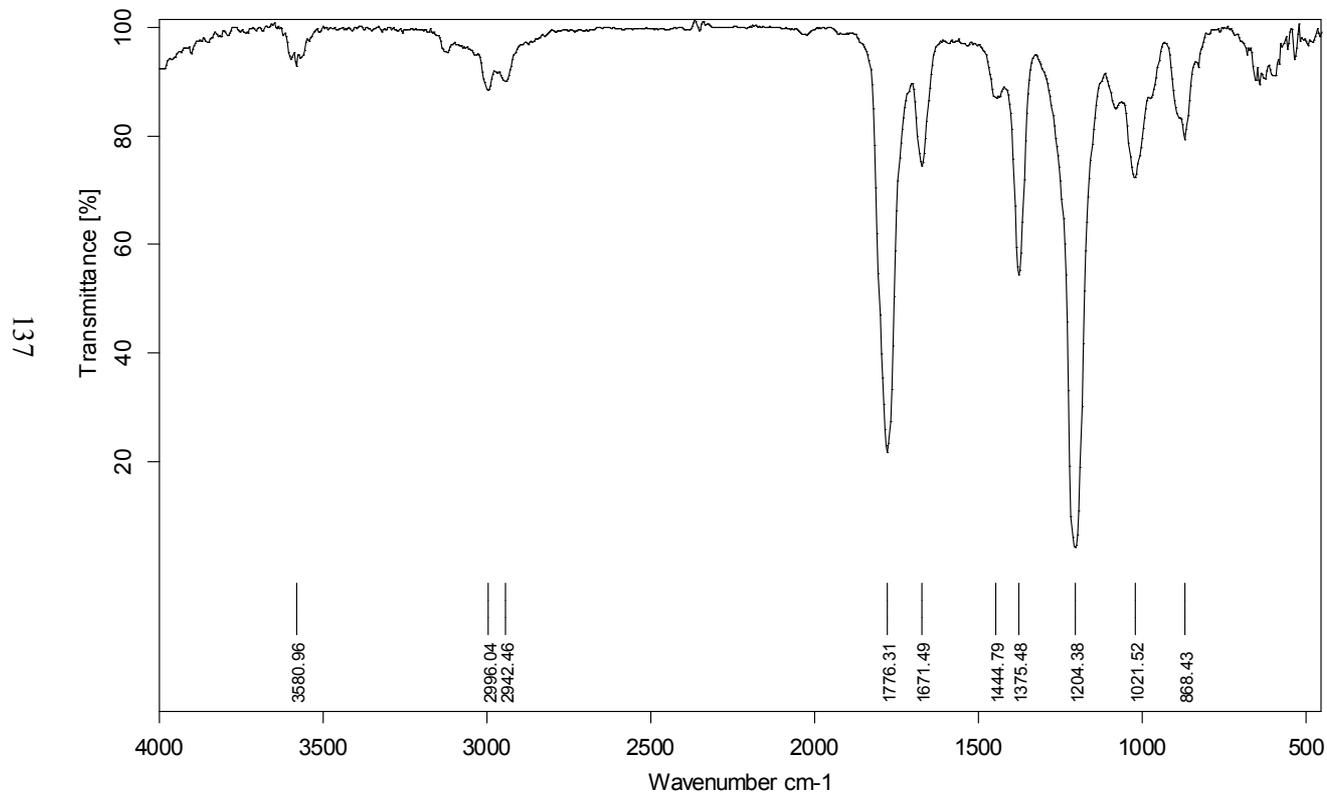
Задача 3.33. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_9H_{11}NO$.



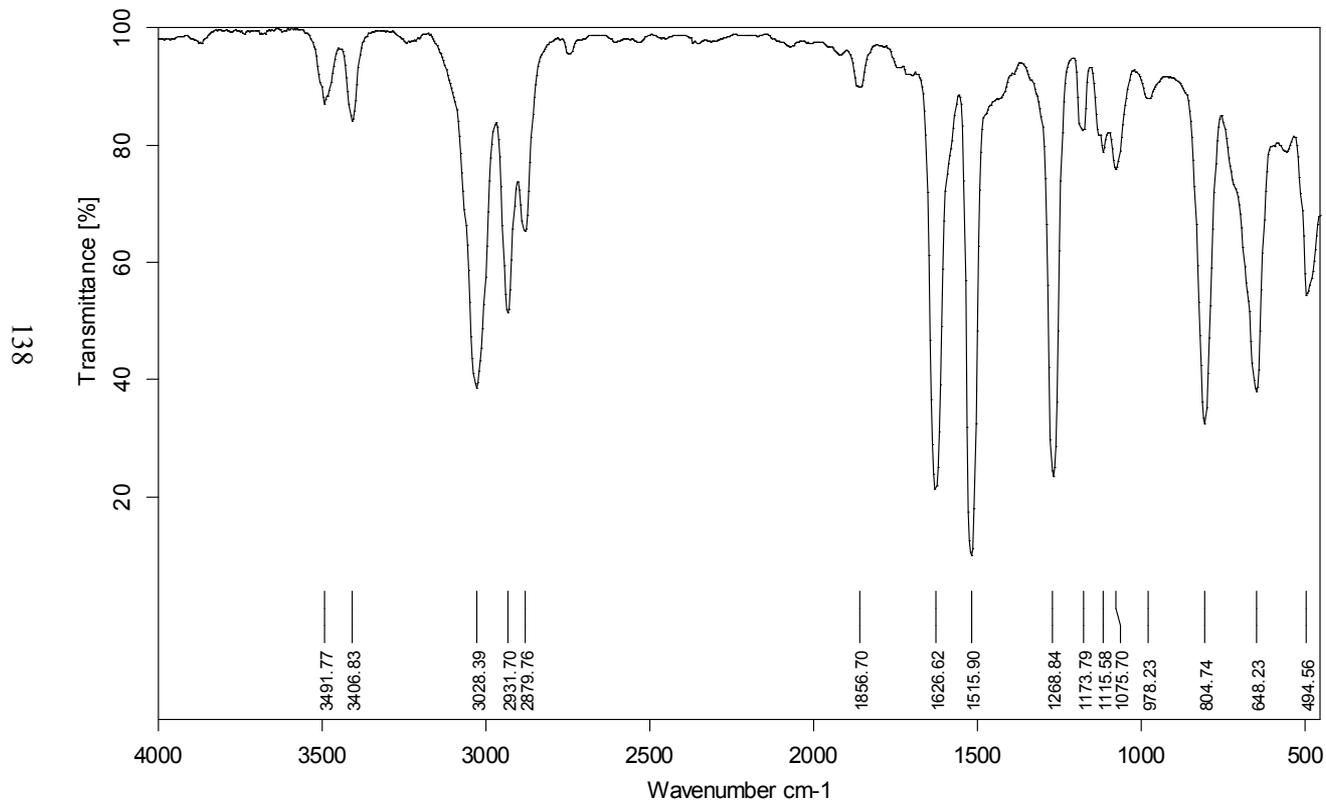
Задача 3.34. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_3H_6O_2$.



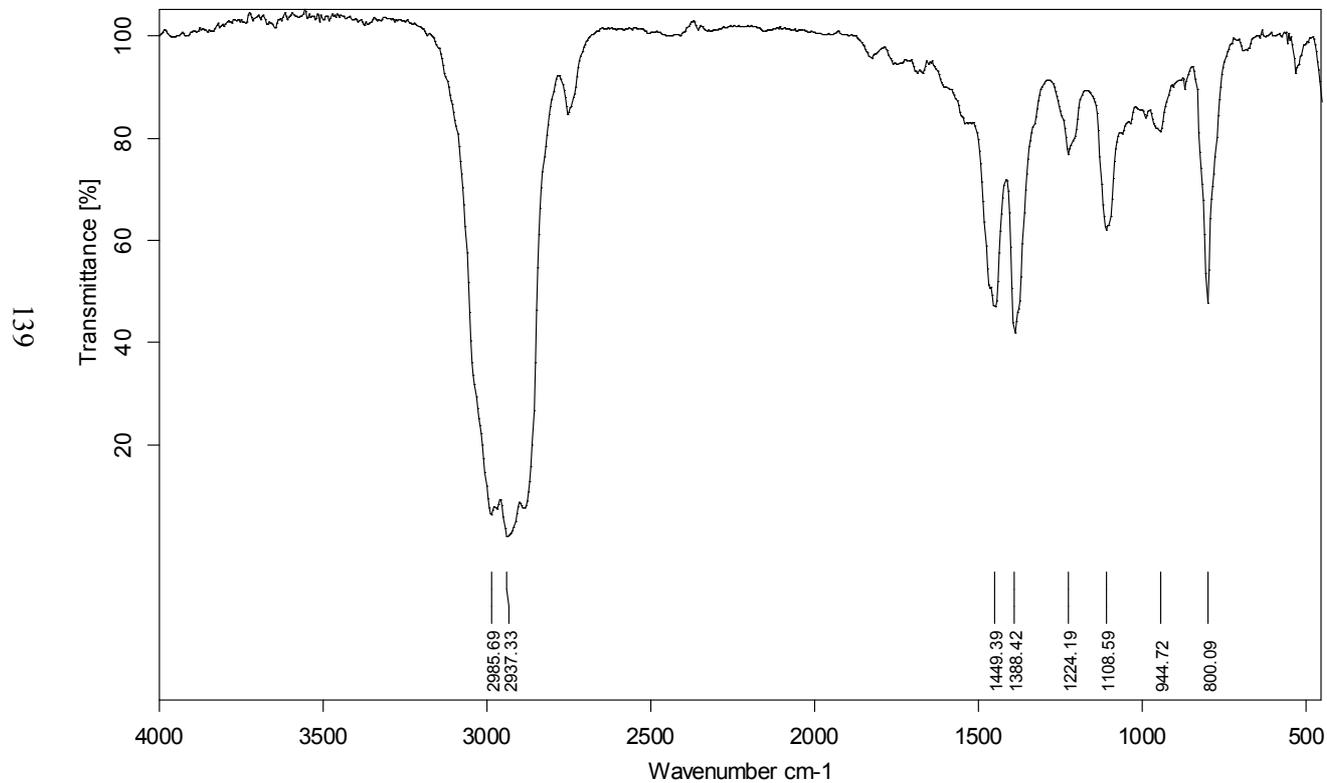
Задача 3.35. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_5H_8O_2$.



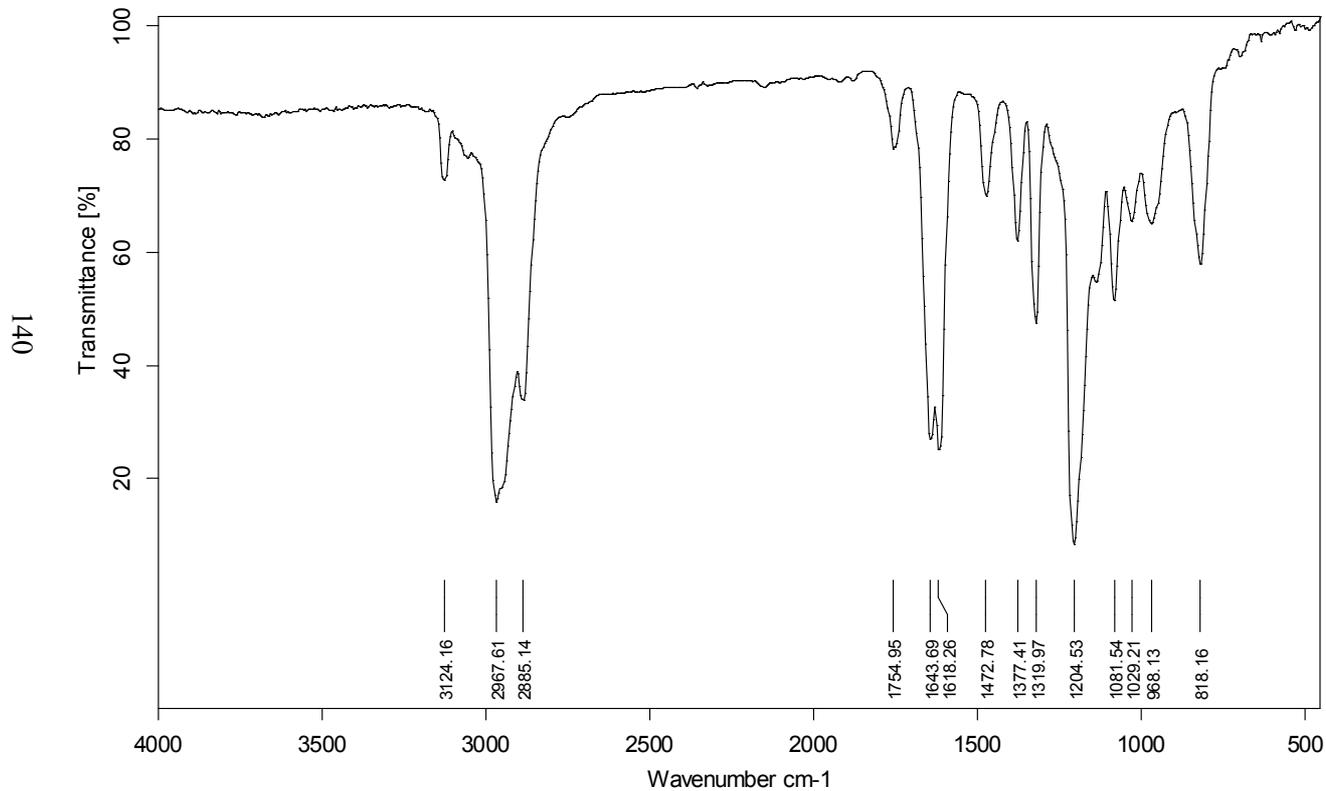
Задача 3.36. Определить строение соединения с брутто-формулой C_7H_9N .



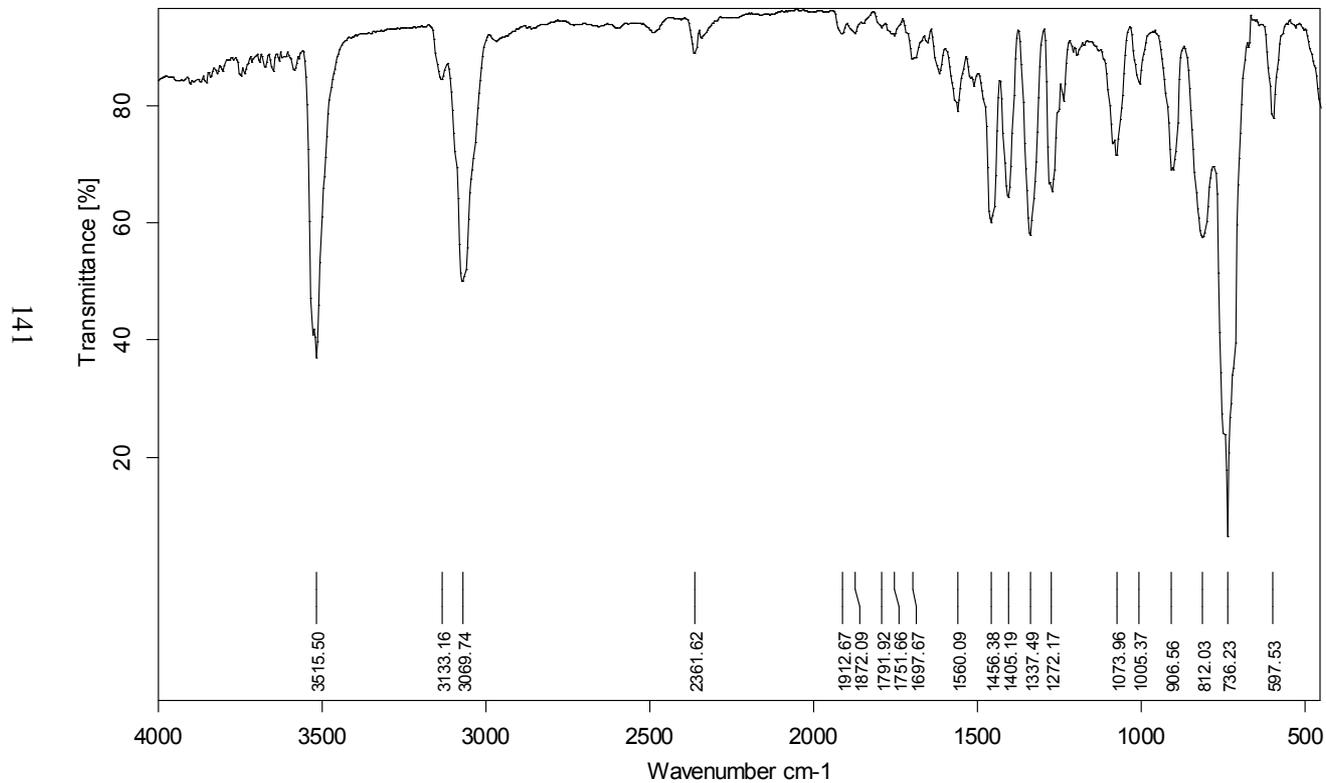
Задача 3.37. Определить строение соединения с брутто-формулой C_5H_{10} .



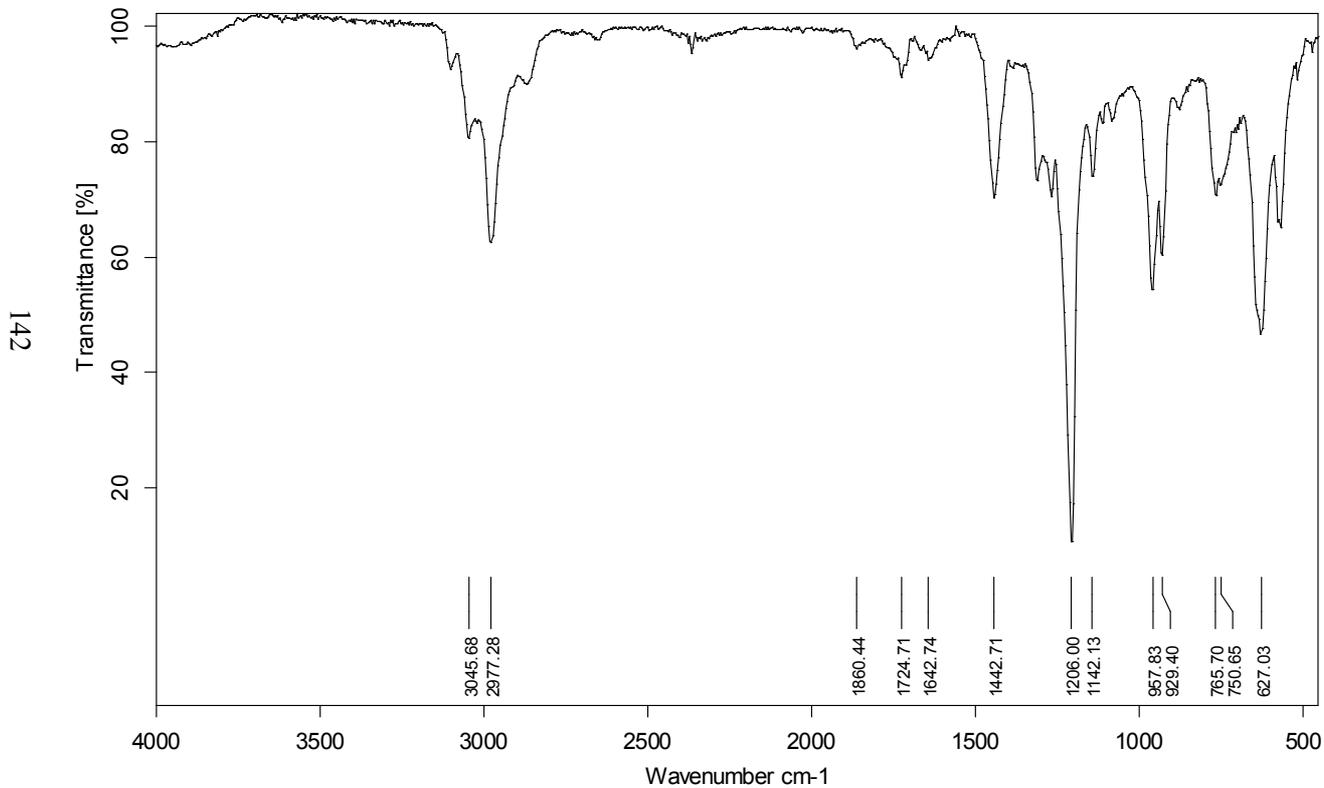
Задача 3.38. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_6H_{12}O$.



Задача 3.39. Определить строение соединения с брутто-формулой C_8H_7N .



Задача 3.40. Определить строение соединения с брутто-формулой $C_4H_6Br_2$.



10. Приложения.

Масс-спектрометрия и хромато-масс-спектрометрия
высокого разрешения.

*ПРИЛОЖЕНИЕ 1.1. Вклад изотопов углерода в
интенсивность пиков изотопных ионов. Интенсивность
основного пика (M) принята за 100%.*

Число атомов углерода в частице	M+1	M+2	M+3	M+4
1	1,1	0	0	0
2	2,2	0,01	0	0
3	3,3	0,03	<0,01	0
4	4,4	0,07	<0,01	<0,01
5	5,5	0,12	<0,01	<0,01
6	6,6	0,18	<0,01	<0,01
7	7,7	0,25	<0,01	<0,01
8	8,8	0,34	<0,01	<0,01
9	9,9	0,44	0,01	<0,01
10	11,0	0,54	0,02	<0,01
11	12,1	0,67	0,02	<0,01
12	13,2	0,80	0,03	<0,01
13	14,3	0,94	0,04	<0,01
14	15,4	1,10	0,05	<0,01
15	16,5	1,27	0,06	<0,01
16	17,6	1,45	0,07	<0,01
17	18,7	1,65	0,09	<0,01
18	19,8	1,86	0,11	<0,01
19	20,9	2,07	0,13	<0,01
20	22,0	2,30	0,15	<0,01

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.2. Вклад изотопов некоторых элементов в величину пика (M+1) и (M+2)

Элемент	Вклад в (M+1), %	Вклад в (M+2), %
N	0,37	-
O	0,04	0,2
F	-	-
Si	5,1	3,4
P	-	-
S	0,8	4,4
Cl	-	32,5
Br	-	98,0

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.3. Характеристические потери для различных типов органических соединений

m/e	Формула осколка	Сведения о соединении
1	H	Большинство органических соединений
2	2H	Силаны, фосфины, полициклические ароматические углеводороды
3	3H	Фосфины, бензиловые спирты, соединения Ag-X-Ag
15	CH ₃	Алканы, циклоалканы, N-C ₂ H ₅ в алкиламинах,
16	O	N-оксиды, сульфоксиды, эпоксиды, нитросоединения, хиноны
	NH ₂	Ароматические амиды
	CH ₄	Алкилпроизводные (редко), элементоорганические соединения
17	OH	Фенолы, третичные алифатические спирты, ароматические карбоновые кислоты, нитросоединения
	NH ₃	Диамины, алифатические или ароматические
18	H ₂ O	Спирты, фенолы, кислоты, альдегиды
19	F	Полифторированные соединения
20	HF	Фтористые алкилы и другие соединения, содержащие одновременно водород и фтор
	H ₂ +H ₂ O	Алифатические спирты (часто термически)
26	C ₂ H ₂	Ароматические соединения
	CN	Ароматические нитрилы
27	HCN	N-содержащие гетероциклы, ароматические амины, нитрилы

	C_2H_3	Ароматические соединения, этиловые эфиры кислот
28	CO	Хиноны, фенолы; O-содержащие гетероциклы, формиаты, β -дикарбонильные соединения, диарилловые эфиры, альдегиды
	N_2	Ароматические азосоединения
	CH_2N	Ароматические амины, N-содержащие гетероциклы
	C_2H_4	Ациклические соединения, эфиры типа Ag-O- C_2H_5 и N-этиламины
29	C_2H_5	Алканы, циклоалканы
	CHO	Алифатические и ароматические альдегиды, фенолы, хиноны, диарилловые эфиры
30	CH_2O	Анизолы (метоксиарилы), ацетали
	C_2H_6	Разветвленные алканы или алкилбензолы
	NO	Ароматические нитросоединения
31	CH_3O	Алифатические спирты, простые или сложные метиловые эфиры
32	CH_4O	Циклоалканолы, метиловые эфиры ненасыщенных или двухосновных карбоновых кислот
	S	Сульфиды, тиофенолы
33	HS	Серусодержащие соединения
	CH_2F	Фторпроизводные
	CH_3+H_2O	Некоторые спирты
34	H_2S	Меркаптаны, тиоэфиры, сульфиды
35	^{35}Cl	Хлористые алкилы или ацилы
36	$H^{35}Cl$	Хлористые алкилы, хлорпроизводные
37	^{37}Cl	Хлорпроизводные
38	$H^{37}Cl$	Хлорпроизводные
39	C_3H_3	Некоторые алленовые и пропаргильные производные
40	C_3H_4	Алкениларилловые эфиры, ароматические соединения
	CH_2CN	Нитрилы
41	C_3H_5	Пропиловые эфиры кислот, пропиламиды
42	C_3H_6	Функциональные пропилопроизводные, цикланы, циклоалкены
	C_2H_2O	Ацетаты фенолов или енолов, N-ацилированные соединения, ациклические кетоны
43	C_3H_7	Пропильная (изопропильная) группа
	C_2H_3O	Ацетилсодержащие соединения
	HNCO	Циклические амиды

44	CO ₂	Ангидриды карбоновых кислот, карбонаты, сложные эфиры ненасыщенных алифатических карбоновых кислот
	C ₂ H ₄ O	Алифатические альдегиды
	C ₃ H ₈	Алкилпроизводные
	CONH ₂	Амиды
	CS	Тиофенолы, диарилсульфиды
45	C ₂ H ₅ O	Простые или сложные этиловые эфиры, этоксипроизводные
	COOH	Карбоновые кислоты
	HCS	Тиофенолы
	(CH ₃) ₂ NH	Диметиламинопроизводные
46	NO ₂	Нитросоединения
	C ₂ H ₅ OH	Простые и сложные эфиры (этиловые)
	H ₂ O+C ₂ H ₄	Первичные спирты с длинной цепью
	CH ₂ S	Метиларилсульфиды
47	CH ₃ S	Серусодержащие соединения, тиолы, метилсульфиды
	HNO ₂	Алифатические нитросоединения
	C ₂ H ₄ F	Фторпроизводные
48	CH ₄ S	Меркаптаны, метилсульфиды, тиолы
	SO	Ароматические сульфоксиды
49	HF+C ₂ H ₅	Фторпроизводные
	CH ₂ ³⁵ Cl	Хлорпроизводные
50	CF ₂	Полифторароматические соединения, трифторметильные производные
	H ₂ O+CH ₃ OH	Полиолы, метиловые эфиры полиолов
51	CHF ₂	Фторпроизводные
	CH ₂ ³⁷ Cl	Хлорпроизводные
53	C ₄ H ₅	Некоторые алленовые и пропаргильные соединения
54	C ₄ H ₆	Ароматические соединения, алкенилариловые эфиры, циклоалкены
	C ₃ H ₂ O	Ненасыщенные алициклические кетоны
55	C ₄ H ₇	Бутиловые эфиры кислот, бутиламиды
56	C ₄ H ₈	Функциональные бутилпроизводные, цикланы, циклоалкены
	CH ₃ CHCO	Пропионильные производные, алициклические кетоны
57	C ₄ H ₉	Алкилпроизводные
	C ₂ H ₅ CO	Некоторые этилкетоны, алициклические кетоны
	CH ₃ NCO	Циклические амиды

58	C_3H_6O	Алифатические метилкетоны
	C_4H_{10}	Алкилпроизводные
	C_2H_6CO	Метилкетоны (с образованием стабилизированного иона)
	$NO+CO$	Ароматические нитросоединения
59	C_3H_7O	Пропоксипроизводные
	CH_3CO_2	Метилвые эфиры карбоновых кислот, некоторые алкилацетаты
60	$C_2H_4O_2$	Алифатические ацетаты, некоторые метилвые эфиры карбоновых кислот
	C_3H_7OH	Простые и сложные пропилвые эфиры
	CH_3COOH	Некоторые ацетаты
61	C_2H_5S	Этилсульфиды
62	$H_2S+C_2H_4$	Тиолы
63	$C_2H_4^{35}Cl$	Хлорпроизводные
64	CH_4ON_2	Производные мочевины
	SO_2	Сульфонамиды
	$(CH_3OH)_2$	Полиолы, сахара, их метилвые эфиры
65	$C_2H_4^{37}Cl$	Хлорпроизводные
67	C_5H_7	Некоторые алленвые и пропаргильные соединения
68	C_5H_8	Ароматические соединения, алкениларилвые эфиры, циклоалкены, терпены
69	CF_3	Полифторированные соединения
	C_5H_9	Амилвые эфиры кислот, амиламиды
70	C_5H_{10}	Функциональные амилпроизводные, цикланы, циклоалкены
	C_3H_6CO	Бутирильные производные, алициклические кетоны
71	C_5H_{11}	Алкилпроизводные
	C_3H_7CO	Некоторые пропилкетоны, алициклические кетоны
	C_2H_5NCO	Циклические амиды
72	C_5H_{12}	Алкилпроизводные
	C_3H_8CO	Некоторые кетоны и альдегиды
73	C_4H_9O	Бутилоксипроизводные
	$C_2H_5CO_2$	Этилвые эфиры некоторых карбоновых кислот
74	C_4H_9OH	Простые и сложные бутилвые эфиры
	$(CH_3)_3SiH$	Триметилсилильные производные
76	$H_2S+C_3H_6$	Тиолы
77	C_6H_5	Некоторые фенилпроизводные
78	C_6H_6	Некоторые фенилпроизводные

79	⁷⁹ Br	Бромсодержащие соединения
	H ⁷⁹ Br	Бромпроизводные
81	⁸¹ Br	Бромсодержащие соединения
82	H ⁸¹ Br	Бромпроизводные
88	(CH ₃) ₄ Si	Полидиметилсилильные производные
91	C ₇ H ₇	Бензильные и толильные производные
93	C ₆ H ₅ O	Феноксипроизводные
	CH ₂ ⁷⁹ Br	Бромпроизводные
95	CH ₂ ⁸¹ Br	Бромпроизводные
105	C ₇ H ₅ O	Фрагмент C ₆ H ₅ CO
127	¹²⁷ I	Йодсоединения

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.4. Величины m/z, состав и структуры фрагментных ионов, характерных для распада при электронной ионизации органических соединений

m/e	Состав ионов	Соединения, для которых характерны данные ионы
15	CH ₃	Алкилпроизводные
16	O	Кислородсодержащие соединения
	NH ₂	Азотсодержащие соединения
	CH ₄	Алкилпроизводные
17	OH	Фенолы, третичные алифатические спирты, ароматические карбоновые кислоты, нитросоединения
	NH ₃	Диамины, алифатические или ароматические
18	H ₂ O	Спирты, фенолы, кислоты, альдегиды
	NH ₄	Амины
19	F	Полифторированные соединения
	H ₃ O	Полиолы
20	HF	Фтористые алкилы и другие соединения, содержащие одновременно водород и фтор
	Ar	Аргон (двухзарядный ион)
26	C ₂ H ₂	Ароматические соединения
	CN	Азотсодержащие соединения
27	HCN	N-содержащие гетероциклы, ароматические амины, нитрилы
	C ₂ H ₃	Ароматические соединения
28	CO	Хиноны, фенолы; O-содержащие гетероциклы, формиаты, β-дикарбонильные соединения,

		диарилловые эфиры, альдегиды
	N ₂	Воздух, ароматические азосоединения
	C ₂ H ₄	Ациклические соединения, эфиры типа Ar-O-C ₂ H ₅ и N- этиламины
	CH ₂ N	Ароматические амины, N-содержащие гетероциклы
29	C ₂ H ₅	Алканы, циклоалканы
	CHO	Алифатические и ароматические альдегиды, фенолы, хиноны, диарилловые эфиры
	SiH	Кремнийорганические соединения
30	CH ₂ O	Анизолы, метоксипроизводные
	C ₂ H ₆	Разветвленные алканы или алкилбензолы
	NO	Ароматические нитросоединения
	CH ₂ NH ₂	Амины
31	CH ₃ O	Алифатические спирты, простые или сложные метиловые эфиры, ацетали
	CF	Фторсодержащие соединения
32	CH ₄ O	Циклоалканолы, метиловые эфиры ненасыщенных или двухосновных карбоновых кислот
	O ₂	Кислород (воздух)
	NHOH	Оксимы
	S	Тиолы, сульфиды, полисульфиды
33	HS	Серусодержащие соединения, тиолы, сульфиды
	CH ₅ O	Спирты, полиолы, ацетали
	PH ₂	Фосфины
	CH ₂ F	Фторсодержащие соединения
34	H ₂ S	Меркаптаны, тиоэфиры
	PH ₃	Фосфины
35	³⁵ Cl	Хлористые алкилы или ацилы
	H ₃ S	Тиолы, сульфиды
36	H ³⁵ Cl	Хлористые алкилы хлорсодержащие соединения
37	³⁷ Cl	Хлористые алкилы или ацилы
38	H ³⁵ Cl	Хлористые алкилы хлорсодержащие соединения
	C ₃ H ₂	Ароматические соединения с электроноакцепторными заместителями
39	C ₃ H ₃	Алкены, диены, ацетилены, ароматические соединения
40	Ar	Аргон (воздух)

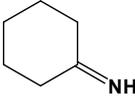
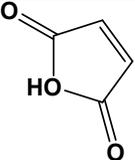
	C_3H_4	Ароматические соединения
41	C_3H_5	Алкилпроизводные, алициклы, алкеновая серия
	CH_2CNH	Нитрилы
42	C_2H_2O	Ацетаты фенолов или енолов, N-ацилированные соединения
	C_3H_6	Алкилпроизводные, алкены, алициклы
	CH_2NCH_2	Этиленимины
43	C_3H_7	Пропильная (изопропильная) группа, алкильные производные
	$HNCO$	Циклические амиды
	C_2H_3O	Ацетилсодержащие соединения, кетоны, циклические спирты
	C_2F	Перфторуглероды
	$SiCH_3$	Кремнийпроизводные
44	CO_2	Ангидриды карбоновых кислот, карбонаты, сложные эфиры ненасыщенных алифатических карбоновых кислот
	CS	Тиофенолы, диарилсульфиды
	CH_3SiH	Силаны, силациклоалканы
	$CONH_2$	Амиды
	CH_2CHOH	Алифатические альдегиды, циклические спирты, сложные эфиры
	CH_3CHNH_2	Амины
	CH_2NHCH_3	Амины
45	CH_2CHOH	Простые или сложные этиловые эфиры, спирты
	CH_3CH_2O	Этоксипроизводные
	CH_3OCH_2	Простые эфиры
	$COOH$	Карбоновые кислоты, сложные эфиры
	$(CH_3)_2NH$	Диметиламинопроизводные
	CH_3NNH_2	Метилалкилгидразины
	CHS	Ароматические тиолы, сульфиды
	CH_3SiH_2	Алкилсиланы
46	NO_2	Нитросоединения
	CH_2S	Тиолы, сульфиды
	CH_3CH_2OH	Этиловые эфиры кислот
47	CH_3S	Серусодержащие соединения, тиолы, сульфиды
	C_2H_7O	Диолы, алкоксиспирты
	CH_3O_2	Ацетали
	C_2H_4F	Алкилфториды

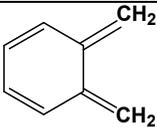
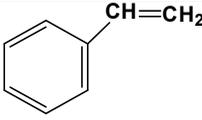
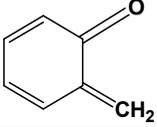
	CH_2PH_2	Фосфины
48	CH_4S	Меркаптаны, метилсульфиды
	SO	Сульфоксиды, сульфоны
	CH_3PH_2	Фосфины
	CH^{35}Cl	Хлорсодержащие соединения
49	CH_3SH_2	Метилсульфиды
	$\text{CH}_2^{35}\text{Cl}$	Хлоралкильные производные
50	CF_2	Полифторароматические соединения
	C_4H_2	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	CH^{37}Cl	Хлорсодержащие соединения
51	C_4H_3	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	CHF_2	Перфторуглеводороды
	$\text{CH}_2^{37}\text{Cl}$	Хлорсодержащие соединения
52	C_4H_4	Ароматические, полиненасыщенные соединения
53	C_4H_5	Ненасыщенные углеводороды
54	C_4H_6	Ненасыщенные углеводороды, циклоалкены
55	C_4H_7	Алкилпроизводные, алициклы, алкеновая серия
	CH_2CHCO	Циклические кетоны
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$	Нитрилы
	C_3F	Перфторуглероды
56	C_4H_8	Алкилпроизводные, алициклы
	CH_2CHCHON	Циклоалкиламины
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}$	Циклические кетоны
57	C_4H_9	Алкилпроизводные
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$	Этилкетоны, производные пропионовой кислоты
	CH_2CHCHON	Циклоалканолы
	NH_2CHCO	α -аминокислоты
	$\text{C}_3\text{H}_2\text{F}$	Фторуглеводороды
58	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Алифатические метилкетоны
	$\text{C}_2\text{H}_2\text{S}$	Сульфиды
	CH_4NCO	Амиды
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$	Алкиламины
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{CO}$	Циклоалканолы
	$\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$	Кетоны
	CH_3CHCHON	α -Метилальдегиды
59	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	Сложные эфиры карбоновых кислот
	$\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$	Спирты
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2$	Простые эфиры
	CH_3OCO	Метилвые эфиры кислот

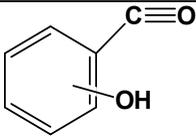
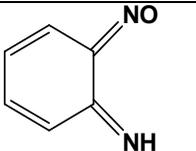
	$\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2$	Амиды карбоновых кислот
	CH_2CHNHOH	Альдоксимы
	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_2$	Алкилгидразины
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{S}$	Тиацикланы
	$\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$	Алкилсиланы
60	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Спирты, полиолы, простые эфиры $>\text{C}5$
	$\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	HOCHCHOH	Углеводы
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{NO}$	Амиды карбоновых кислот
	CH_2ONO	Алифатические нитросоединения
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}$	Циклические сульфиды
61	$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$\text{C}_3\text{H}_9\text{O}$	Спирты, полиолы, простые эфиры $>\text{C}5$
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{S}$	Тиолы, сульфиды
	$\text{C}_2\text{H}_6\text{P}$	Фосфины
	$\text{CH}_2\text{NO}_2\text{H}$	Нитроалканы
62	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	Полиолы
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{PH}_2$	Фосфины
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	Сульфиды
	$\text{CH}_2\text{N}(\text{OH})_2$	Нитроалканы
63	C_5H_3	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	CH_2SOH	Диалкилсульфоксиды
	$\text{C}_2\text{H}_4^{35}\text{Cl}$	Алкилхлориды
64	CH_4ON_2	Производные мочевины
	C_5H_4	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	S_2	Сера, дисульфиды
	SO_2	Сульфонамиды, сульфоны, сульфокислоты
68	C_5H_8	Циклоалканы, циклоалканола
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}$	Нитрилы
69	C_5H_9	Алкилпроизводные, алициклы, алкеновая серия
	$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$	Алициклические спирты, кетоны
	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$	Нитрилы
	CF_3	Полифторированные соединения
70	C_5H_{10}	Алкилпроизводные, алициклы, алкены
	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	Алициклические кетоны
	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}$	Алициклические амины
71	C_5H_{11}	Алкилпроизводные
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$	Кетоны, алициклические спирты
72	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Кетоны, альдегиды, алициклические спирты

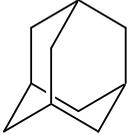
	$C_4H_{10}N$	Амины
	C_2H_6NCO	Амиды
73	C_4H_6O	Алифатические спирты, эфиры
	$C_3H_5O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	CH_2COCH_2OH	Углеводы
	C_2H_7NCO	Амиды
	$C_3H_9N_2$	Диалкилгидразины
	$(CH_3)_3Si$	Триметилсилильные производные
74	C_6H_2	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	$C_3H_6O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_2H_4NO_2$	Алифатические нитросоединения
	$NH_2CHCOOH$	α -Аминокислоты
	C_3H_6S	Циклические сульфиды
75	C_6H_3	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	$C_4H_{11}O$	Спирты, полиолы, простые эфиры $>C_5$
	$C_3H_7O_2$	Карбоновые кислоты, их эфиры, ацетали
	$NH_2CHC(OH)_2$	α -Аминокислоты
	C_3H_7S	Тиолы, сульфиды
	$(CH_3)_2SiOH$	Триметилсилильные эфиры
	C_3H_8P	Алкилфосфины
76	C_6H_4	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	$C_3H_7PH_2$	Алкилфосфины
	C_3H_7SH	Диалкилсульфиды
77	C_6H_5	Бензольное кольцо, монозамещенные бензолы, ароматические, полиненасыщенные соединения
	$C_3H_6^{35}Cl$	Алкилхлориды
78	C_6H_6	Монозамещенные бензолы
	C_5H_4N	Ароматические амины
	C_2H_5SOH	Этилалкилсульфоксиды
79	C_6H_7	Ароматические, полиненасыщенные соединения
	C_5H_5N	Ароматические амины
	$C_3H_6^{37}Cl$	Алкилхлориды
	^{79}Br	Бромсодержащие соединения
80	C_6H_8	Замещенные циклогексены
	CH_3SSH	Метилдисульфиды
	$H^{79}Br$	Бромсодержащие соединения
81	C_6H_9	Циклоалкены, диены, ацетилены
	C_5H_5O	Алициклические спирты, альдегиды
	^{81}Br	Бромсодержащие соединения

82	C_6H_{10}	Монозамещенные циклогексаны, полизамещенные циклопентаны, циклоалканолаы
	C_4H_8CN	Алифатические нитрилы
	$CHCF_3$	Трифторметилалканы
	$C^{35}Cl_2$	Полихлорсодержащие соединения
	H^81Br	Бромсодержащие соединения
83	C_6H_{11}	Алкилпроизводные, алициклы, алкеновая серия
	$CH^{35}Cl_2$	Полихлорсодержащие соединения
	C_4H_7CO	Алициклические спирты, эфиры, альдегиды, кетоны
84	C_6H_{12}	Алкилпроизводные, алициклы, алкены
	C_5H_8O	Алициклические кетоны
	$C_5H_{10}N$	Алициклические амины
85	C_6H_{13}	Алкилпроизводные
	C_4H_9Si	Кетоны, алициклические спирты
86	$C_3H_7C(OH)CH_2$	Пропилалкилкетоны
	$C_5H_{12}N$	Алифатические амины
	$C_4H_{10}Si$	Силациклоалканы
87	$C_5H_{11}O$	Спирты, эфиры
	$C_3H_7CO_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_4H_{11}N_2$	Диалкилгидразины
	C_3H_9NCO	Амиды
88	$C_4H_8O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_3H_6NO_2$	Алифатические нитросоединения
	C_4H_8S	Циклические сульфиды
89	$C_5H_{13}O$	Спирты, полиолы, простые эфиры $>C_5$
	$C_4H_9O_2$	Карбоновые кислоты, их эфиры, ацетали
	C_4H_9S	Сульфиды, тиолы
	$(CH_3)_3SiO$	Триметилсилильные эфиры
	$C_4H_{10}P$	Алкилфосфины
90	C_7H_6	Ароматические соединения, замещенные бензонитрилы
	$C_4H_9PH_2$	Алкилфосфины
91	$C_7H_7 (Tr^+)$	Бензильное производное, катион тропилия
	C_6H_5N	Производные анилина
		1-Хлоралканы
92	C_7H_8	Ароматические соединения, монозамещенные

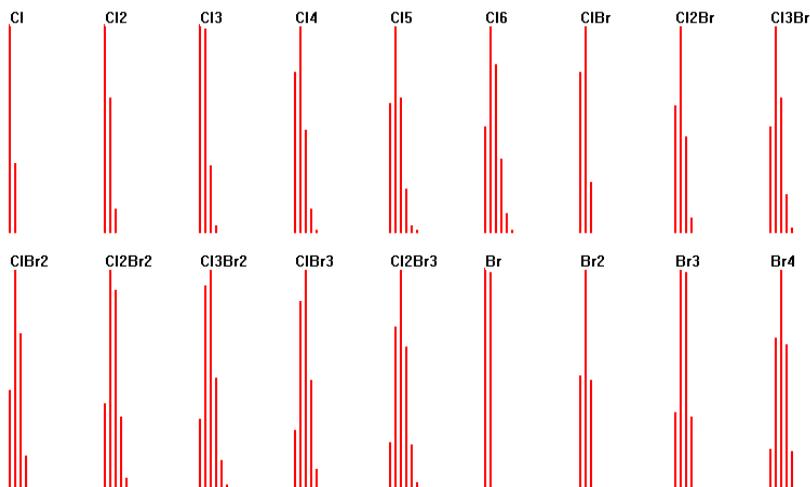
		бензолы
	C_6H_6N	Производные анилина
	C_3H_7SOH	Пропилалкилсульфоксиды
93	C_7H_9	Циклодиены, терпены
	C_6H_5O	Производные фенола
	$CH_2^{81}Br$	Алкилбромиды
94	C_6H_5OH	Фениловые эфиры, бензопирены
95	C_7H_{11}	Диены, циклоалкены, ацетилены
	$CH_2^{81}Br$	Алкилбромиды
96	$C_5H_{10}CN$	Алифатические нитрилы
97	C_7H_{13}	Алкилпроизводные, алициклы, алкеновая серия
	C_5H_9N	Алициклические кетоны
		Алифатические нитрилы
98	C_7H_{14}	Алкилпроизводные, алициклы, алкены
	$C_5H_{10}CO$	Алициклические кетоны
	$C_6H_{12}N$	Алициклические амины
99	C_7H_{15}	Алкилпроизводные
	$C_5H_{11}CO$	Алифатические кетоны
	$C_6H_{11}O$	Алициклические спирты
	$CH_3CONHCHCO$	N-ацетил-α-аминокислоты
		Диалкилмалеаты
100	$C_5H_{12}CO$	Алифатические кетоны
	$C_6H_{12}O$	Алициклические спирты
	$C_6H_{14}N$	Алифатические амины
	$C_4H_{10}NCO$	Алифатические амиды
	C_2F_4	Перфторалканы
101	$C_5H_9O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_6H_{13}O$	Алифатические спирты, эфиры, кетоны
	C_5H_9S	Алициклические тиолы, сульфиды
102	C_6H_5CCH	Ароматические производные
	$C_5H_{10}O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_5H_{12}NO$	Алифатические амиды

	$C_4H_8NO_2$	Алифатические нитросоединения
	$H_2NCHCO_2C_2H_5$	Этиловые эфиры α -аминокислот
103	$C_6H_5C_2H_2$	Алкенилбензолы
	$C_6H_{15}O$	Спирты, полиолы, простые эфиры
	$C_5H_{11}O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_5H_{11}S$	Тиолы, сульфиды
104		o-замещенные бензолы
		β -фенилэтиловые эфиры, алкенилбензолы
	$C_5H_{11}PH_2$	Алифатические фосфины
105	C_7H_5O	Фрагмент C_6H_5CO , бензоилпроизводные
	$C_6H_5C_2H_4$	Алкилбензолы, алкилароматические спирты
	$C_5H_{10}^{35}Cl$	Хлоралканы
106	$C_6H_5C_2H_5$	Алкилбензолы
	$C_6H_5NHCH_2$	Алкиланилины
		o-замещенные фениловые эфиры
	C_4H_9SOH	Бугилалкилсульфоксиды
107	C_8H_{11}	Циклодиены, терпены
	C_7H_6OH	Алкилфенолы
	$C_2H_4^{79}Br$	Бромсодержащие соединения
108	C_8H_{12}	Циклодиены, терпены
	C_7H_7OH	Бензиловые и толиловые эфиры
109	C_8H_{13}	Диены, циклоалкены, ацетилены
	PhS	Фенилсульфиды, фенилсульфоксиды
110	$C_6H_4(OH)_2$	Алкоксифенолы (алкил $>CH_3$)
	$C_6H_{12}CN$	Алифатические нитрилы
111	C_8H_{15}	Алкилпроизводные, циклоалканы, алкены
	$C_6H_{11}O$	Алициклические кетоны
112	C_8H_{16}	Алкилпроизводные, циклоалканы, алкены
	$C_7H_{12}O$	Алициклические кетоны
	$C_7H_{14}N$	Алициклические амины

113	C_8H_{17}	Алкилпроизводные
114	$C_7H_{16}N$	Алифатические амины
115	C_9H_7	Нафталины, индены
	$C_6H_{11}O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_6H_{13}NO$	Алифатические амиды
	$C_6H_{11}S$	Алициклические тиолы, сульфиды
116	$C_6H_{12}O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$C_6H_{14}NO$	Алифатические амиды
117	$C_6H_5C_3H_4$	Алкенилбензолы, замещенные стиролы, циклоалкилбензолы
	$C_7H_{17}O$	Спирты, полиолы, простые эфиры
	$C_6H_{13}O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
	$(CH_3)_3SiOOC$	Триметилсилильные эфиры α -аминокислот
	$C^{35}Cl_3$	Трихлорметильные производные
118	$C_6H_5C_3H_5$	Алкенилбензолы
119	$C_6H_5C_3H_6$	Алкилбензолы
	$CH_3C_6H_4CO$	Толуиловые кислоты и их эфиры
	CF_3CF_2	Перфторалканы
	$C^{35}Cl_2^{37}Cl$	Трихлорметильные производные
120	C_9H_{12}	Алкилбензолы
	$C_6H_5C(OH)CH_2$	Фенилалкилкетоны
	$C_8H_{10}N$	Алкиланилины
121	C_9H_{13}	Терпены
	C_8H_9O	Замещенные фенолы, метоксибензолы
		Производные салициловой кислоты
		o-Нитроанилины
	$C_8H_{11}^{79}Br$	
122	C_6H_5COOH	Производные бензойной кислоты
123	$C_8H_{11}O$	Терпены
	$C_6H_5COOH_2$	Производные бензойной кислоты
	$C_3H_6^{81}Br$	Бромсодержащие соединения
124	$C_7H_{14}CN$	Алифатические нитрилы

125	C_9H_{17}	Алкилпроизводные, циклоалканы, алкены
	C_6H_5SO	Алкилфенилсульфоксиды
126	C_9H_{18}	Алкилпроизводные, циклоалканы, алкены
	C_6H_5SOH	Алкилфенилсульфоксиды
127	^{127}I	Йодсоединения
	C_9H_{19}	Алкилпроизводные
	$C_{10}H_7$	Нафталины
128	$C_{10}H_8$	Нафталины
	$C_8H_{18}N$	Алифатические амины
	HI	Иодсодержащие соединения
129	$C_7H_{13}O_2$	Алифатические карбоновые кислоты, их эфиры
131	C_3F_5	Перфторалканы
132	$C_{10}H_{12}$	Алкенилбензолы
133	$C_{10}H_{23}$	Алкилбензолы
135		Монозамещенные адамантаны
		Алкилбромиды
137		Алкилбромиды
138	$C_8H_{16}CN$	Алифатические нитрилы
140	$C_{10}H_{20}$	Алкилпроизводные, циклоалканы, алкены
141	$C_{10}H_{21}$	Алкилпроизводные
	$C_{11}H_9$	Алкилнафталины
	CH_2I	Алкилиодиды
147	$C_{11}H_{15}$	Полиалкилбензолы
	$C_4H_{11}Si_2O_2$	Полидиметилсилоксаны (фаза колонки)
149	$C_8H_5O_3$	Эфиры о-фталевой кислоты (фталаты)
155	$C_{12}H_{11}$	Алкилнафталины
207	$C_5H_{15}Si_3O_3$	Полидиметилсилоксаны (фаза колонки)
221	$C_6H_{17}Si_3O_3$	Полидиметилсилоксаны (фаза колонки)
281	$C_7H_{21}Si_3O_4$	Полидиметилсилоксаны (фаза колонки)

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.5. Графический вид групп ионов с разным содержанием атомов хлора и брома.



ПРИЛОЖЕНИЕ 1.6. Характерные серии фрагментных ионов разных классов органических соединений

Класс соединения	Формула	m/z
Алканы	$C_nH_{2n+1}^+$	15, 29, 43, 57, 71, 85...
Алкены, нафтены	$C_nH_{2n-1}^+$	27, 41, 55, 69, 83...
Алкины, диены	$C_nH_{2n-3}^+$	25, 39, 53, 67, 81...
Спирты, простые эфиры	$C_nH_{2n+1}O^+$	31, 45, 59, 73, 87...
Альдегиды, кетоны	$C_nH_{2n-1}O^+$	29, 43, 57, 71, 85...
Кислоты, сложные эфиры	$C_nH_{2n-1}O_2^+$	45, 59, 73, 87, 101...
Тиолы, сульфиды	$C_nH_{2n+1}S^+$	47, 61, 75, 89, 103... (по 32S)
Амины	$C_nH_{2n+2}N^+$	30, 44, 58, 72, 86, 100...
Алкилхлориды	$C_nH_{2n}Cl^+$	35, 49, 63, 77, 91, 105... (по 35Cl)
Алкилфториды	$C_nH_{2n}F^+$	19, 33, 47, 61, 75...
Алкилбромиды	$C_nH_{2n}Br^+$	79, 93, 107, 121... (по 79Br)
Алкилиодиды	$C_nH^{2n}I^+$	127, 141, 155, 169...
Нитрилы	$C_nH_{2n-2}N^+$	40, 54, 68, 82, 96...
Алкилбензолы		38, 39, 50-52, 63-65, 75-78, 91, 105, 119...

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.7. Природная распространенность изотопов химических элементов, часто встречающихся в органических соединениях

Элемент	Изотоп	Тип изотопа	Интенсивность, % (относительно суммы изотопов)	Интенсивность, %	Тип элемента
Водород	¹ H	A	99,985	100,00	A*
	² D	A+1	0,015	0,02	
Углерод	¹² C	A	98,89	100,00	A+1
	¹³ C	A+1	1,11	1,12	
Азот	¹⁴ N	A	99,64	100,00	A+1
	¹⁵ N	A+1	0,36	0,37	
Кислород	¹⁶ O	A	99,76	100,00	A+2
	¹⁷ O	A+1	0,04	0,04	
	¹⁸ O	A+2	0,20	0,20	
Фтор	¹⁹ F	A	100,00	100,00	A
Кремний	²⁸ Si	A	92,18	100,00	A+2
	²⁹ Si	A+1	4,71	5,11	
	³⁰ Si	A+2	3,12	3,38	
Фосфор	³¹ P	A	100,00	100,00	A
Сера	³² S	A	95,02	100,00	A+2*
	³³ S	A+1	0,75	0,79	
	³⁴ S	A+2	4,21	4,44	
	³⁶ S	A+4	0,11	0,11	
Хлор	³⁵ Cl	A	75,40	100,00	A+2
	³⁷ Cl	A+2	24,60	32,63	
Бром	⁷⁹ Br	A	50,57	100,00	A+2
	⁸¹ Br	A+2	49,43	97,75	
Иод	¹²⁷ I	A	100,00	100,00	A

* Хотя у водорода и серы имеются природные изотопы A+1 и A+4 соответственно, тем не менее эти элементы считаются A и A+2, поскольку распространенность других природных изотопов очень низка и может проявляться только при наличии очень большого числа атомов водорода или серы в частице образца.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.8. Точные веса некоторых изотопов, входящих в состав органических соединений

Изотопы	Атомный вес	Изотопы	Атомный вес
¹ H	1,0078246	²⁸ Si	27,976929
² H(D)	2,0141022	²⁹ Si	28,976492
¹⁰ B	10,012940	³⁰ Si	29,973758
¹¹ B	11,009307	³¹ P	30,973764
¹² C	12,000000	³² S	31,9720727
¹³ C	13,0033554	³³ S	32,9714635
¹⁴ N	14,0030738	³⁴ S	33,9678628
¹⁵ N	15,0001088	³⁵ Cl	34,9688531
¹⁶ O	15,9949141	³⁷ Cl	36,9659034
¹⁷ O	16,9991322	⁷⁹ Br	78,91839
¹⁸ O	17,9991616	⁸¹ Br	80,91642
¹⁹ F	18,9984022	¹²⁷ I	

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.1. Свойства наиболее часто используемых ядер

Ядро	Спин	Прир. сод. %	$10^{-7} \gamma, \text{ рад с}^{-1} \text{ T}^{-1}$	Чувствительность		Частота ЯМР при $B_0 = 2,3488 \text{ T}$, МГц
				Отн.*	Абс.**	
^1H	$\frac{1}{2}$	99,9885	26,7522208	1,00	1,00	100,000
^{10}B	3	19,90	2,874679596	$1,99 \times 10^{-2}$	$1,39 \times 10^{-3}$	10,746
^{11}B	$\frac{3}{2}$	80,10	8,584707	0,17	0,13	32,084
^{13}C	$\frac{1}{2}$	1,07	6,728286	$1,59 \times 10^{-2}$	$1,76 \times 10^{-4}$	25,144
^{14}N	1	99,63	1,9337798	$1,01 \times 10^{-3}$	$1,01 \times 10^{-3}$	7,224
^{15}N	$\frac{1}{2}$	0,37	-2,7126189	$1,04 \times 10^{-3}$	$3,85 \times 10^{-6}$	10,133
^{19}F	$\frac{1}{2}$	100	25,16233	0,83	0,83	94,077
^{29}Si	$\frac{1}{2}$	4,7	-5,319031	$7,84 \times 10^{-3}$	$3,69 \times 10^{-4}$	19,865
^{31}P	$\frac{1}{2}$	100	10,83941	$6,63 \times 10^{-2}$	$6,63 \times 10^{-2}$	40,481
^{33}S	$\frac{3}{2}$	0,76	2,055685	$2,26 \times 10^{-3}$	$1,72 \times 10^{-5}$	7,670
^{195}Pt	$\frac{1}{2}$	33,8	5,8385	$9,94 \times 10^{-3}$	$3,36 \times 10^{-3}$	21,499

* – по сравнению с ^1H при одинаковом количестве атомов,

** – то же, но с учетом природного содержания.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.2. Список типичных диапазонов химических сдвигов и используемых стандартов для различных ядер

Ядро	Диапазон хим. сдвигов, м.д.	Стандарт	δ стандарта, м.д.
^1H	12 – 0	SiMe_4 (TMS)	0,0
^{13}C	240 – 0	SiMe_4 (TMS)	0,0
^{15}N	1200 – -500	MeNO_2	397
		NO_3^-	391
		$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	91
		Me_2NH	15
		$\text{NH}_3(\text{ж})$	0
^{19}F	100 – -300	CFCl_3	0
		C_6F_6	-163
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$	-63,7
		CF_3COOH	-78
^{31}P	230 – -200	H_3PO_4 (85%)	0
^{195}Pt	9000 – -6000	Na_2PtCl_6	4522

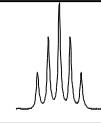
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.3. Свойства некоторых дейтерированных растворителей

Растворитель	Формула	$T_{пл}^{\circ C}$	$T_{кип}^{\circ C}$	$\delta (^1H)$, м.д. (МУЛЬТ. *)	$\delta (^{13}C)$ м.д. (МУЛЬТ.)	$\delta^{**} (H_2O)$, м.д.
Ацетон-d6	C ₃ D ₆ O	-93,8	55,5	2,05 (5)	29,92 (7) 206,68 (13)	2,84/ 2,81
Ацетонитрил-d3	C ₂ D ₃ N	-46	80,7	1,94 (5)	1,39 (7) 118,69	2,12
Бензол-d6	C ₆ D ₆	6,8	79,1	7,16	128,39 (3)	0,4
Вода	D ₂ O	3,8	101,4	4,81		
1,4-Диоксан-d6	C ₄ D ₈ O ₂	12	99	3,53 (m)	66,66 (5)	2,4
Дихлорметан-d2	CD ₂ Cl ₂	-97	39,5	5,32 (3)	54(5)	1,52
ДМСО-d6	C ₂ D ₆ OS	20,2	190	2,50 (5)	39,51 (7)	3,3
ДМФА-d7	C ₃ D ₇ N	-60	153	8,03 2,92 (5) 2,75 (5)	163,15(3) 34,89 (7) 29,76 (7)	3,45
Метанол-d4	CD ₄ O	-99	65	4,87 3,31 (5)	49,15(7)	4,86
Нитрометан-d3	CD ₃ NO ₂	-26	100	4,33 (5)	62,8 (7)	2,2
Пиридин-d5	C ₅ D ₅ N		114	8,74 7,58 7,22	150,35(3) 135,91 (3) 123,87(3)	4,97
Тetraгидрофуран-d8	C ₄ D ₈ O	-108	64	3,58 1,73	67,57 (5) 25,37 (5)	2,42
Уксусная кислота-d4	C ₂ D ₄ O ₂	15,9	115,5	11,65 2,04 (5)	178,99 20(7)	11,5
Хлороформ-d1	CDCl ₃	-64,1	60,9	7,24	77,23 (3)	1,55
Циклогексан-d12	C ₈ D ₁₂	7	78	1,38	26,43 (5)	0,80
Этанол-d6	C ₂ D ₆ O	-114,5	78	5,29 3,56 (m) 1,11 (m)	56,96 (5) 17,31 (7)	5,2

* в скобках указывается количество линий в мультиплете, отсутствие цифры означает синглет, т – означает сложный мультиплет. Внешний вид представлен в Приложении 2.4.

** положение сигнала примесной воды в данном растворителе.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.4. Внешний вид сигналов дейтеро-растворителей в спектрах ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C

				
Мультиплетность:	1	3	5	7
Группа в спектре ^1H	CH	CHD	CHD ₂	-
Константа расщепления J(H-D) \approx 1–2 Гц.				
Группа в спектре ^{13}C	C	CD	CD ₂	CD ₃
Константа расщепления J(C-D) \approx 20 Гц				

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.5. Химические сдвиги типичных примесей в спектрах ^1H -ЯМР в различных дейтерорастворителях

	Группа	Мульти.	CDCl_3	$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	C_6D_6	CD_3CN	CD_3OD	D_2O
Остаточные протоны			7,26	2,05	2,50	7,16	1,94	3,31	4,79
H_2O		s	1,56	2,84 ^a	3,33 ^a	0,40	2,13	4,87	
Ацетон	CH_3	s	2,17	2,09	2,09	1,55	2,08	2,15	2,22
Ацетонитрил	CH_3	s	2,10	2,05	2,07	1,55	1,96	2,03	2,06
Бензол	CH	s	7,36	7,36	7,37	7,15	7,37	7,33	
<i>t</i> -Буганол	CH_3	s	1,28	1,18	1,11	1,05	1,16	1,40	1,24
	ОН ^c	s			4,19	1,55	2,18		
<i>n</i> -Гексан	CH_3	t	0,88	0,88	0,86	0,89	0,89	0,90	
	CH_2	m	1,26	1,28	1,25	1,24	1,28	1,29	
1,2-Дихлорэтан	CH_2	s	3,73	3,87	3,90	2,90	3,81	3,78	
Дихлорметан	CH_2	s	5,30	5,63	5,76	4,27	5,44	5,49	
Диэтиловый эфир	CH_3	t	1,21	1,11	1,09	1,11	1,12	1,18	1,17
	CH_2	q	3,48	3,41	3,38	3,26	3,42	3,49	3,56
1,2-Диметоксиэтан	CH_3	s	3,40	3,28	3,24	3,12	3,28	3,35	3,37
	CH_2	s	3,55	3,46	3,43	3,33	3,45	3,52	3,60
Диметилацетамид	CH_3CO	s	2,09	1,97	1,96	1,60	1,97	2,07	2,08
	NCH_3	s	3,02	3,00	2,94	2,57	2,96	3,31	3,06
	NCH_3	s	2,94	2,83	2,78	2,05	2,83	2,92	2,90
Диметилформаид	CH	s	8,02	7,96	7,95	7,63	7,92	7,97	7,92
ДМФА	CH_3	s	2,96	2,94	2,89	2,36	2,89	2,99	3,01
	CH_3	s	2,88	2,78	2,73	1,86	2,77	2,86	2,85

Диметилсульфоксид	CH ₃	s	2,62	2,52	2,54	1,68	2,50	2,65	2,71
Диоксан	CH ₂	s	3,71	3,59	3,57	3,35	3,60	3,66	3,75
Изопропанол	CH ₃	d	1,22	1,10	1,04	0,95	1,09	1,50	1,17
	CH	sep	4,04	3,90	3,78	3,67	3,87	3,92	4,02
Метанол	CH ₃	s ^f	3,49	3,31	3,16	3,07	3,28	3,34	3,34
	ОН	s ^{b,1}	1,09	3,12	4,01		2,16		
Нитрометан	CH ₃	s	4,33	4,43	4,42	2,94	4,31	4,34	4,40
Пиридин	CH(2)	m	8,62	8,58	8,58	8,53	8,57	8,53	8,52
	CH(3)	m	7,29	7,35	7,39	6,66	7,33	7,44	7,45
	CH(4)	m	7,68	7,76	7,79	6,98	7,73	7,85	7,87
Тetraгидрофуран ТГФ	CH ₂	m	1,85	1,79	1,76	1,40	1,80	1,87	1,88
	CH ₂ O	m	3,76	3,63	3,60	3,57	3,64	3,71	3,74
Голуол	CH ₃	s	2,36	2,32	2,30	2,11	2,33	2,32	
	CH(<i>o/p</i>)	m	7,17	7,1-7,2	7,18	7,02	7,1-7,3	7,16	
	CH(<i>m</i>)	m	7,25	7,1-7,2	7,25	7,13	7,1-7,3	7,16	
Триэтиламин	CH ₃	t	1,03	0,96	0,93	0,96	0,96	1,05	0,99
	CH ₂	q	2,53	2,45	2,43	2,40	2,45	2,58	2,57
Уксусная кислота	CH ₃	s	2,10	1,96	1,91	1,55	1,96	1,99	2,08
Хлороформ	CH	s	7,26	8,02	8,32	6,15	7,58	7,90	
Циклогексан	CH ₂	s	1,43	1,43	1,40	1,40	1,44	1,45	
Этанол	CH ₃	t	1,25	1,12	1,06	0,96	1,12	1,19	1,17
	CH ₂	q ^c	3,72	3,57	3,44	3,34	3,54	3,60	3,65
	ОН	s ^{b,c}	1,32	3,39	4,63		2,47		
Этилацетат	CH ₃ CO	s	2,05	1,97	1,99	1,65	1,97	2,01	2,07
	CH ₂ CH ₃	q	4,12	4,05	4,03	3,89	4,06	4,09	4,14
	CH ₂ CH ₃	t	1,26	1,20	1,17	0,92	1,20	1,24	1,24
Этилметилкетон	CH ₃ CO	s	2,14	2,07	2,07	1,58	2,06	2,12	2,19
	CH ₂ CH ₃	q	2,46	2,45	2,43	1,81	2,43	2,50	3,18
	CH ₂ CH ₃	t	1,06	0,96	0,91	0,85	0,96	1,01	1,26
Этиленгликоль	CH ₂	s ^d	3,76	3,28	3,34	3,41	3,51	3,59	3,65
«смазка» ^e	CH ₃	m	0,86	0,87		0,92	0,86	0,88	
	CH ₂	br s	1,26	1,29		1,36	1,27	1,29	
«силиконовая смазка» ^g	CH ₃	s	0,07	0,13		0,29	0,08	0,10	

J. Org. Chem. 1997, 62, 7512-7515

^a В этих растворителях скорость межмолекулярного обмена достаточно мала. В результате иногда можно было наблюдать сигнал от HDO. Он проявляется обычно в виде 1:1:1 триплета с константой ²J_{HD} = 1 Hz при 2,81 м.д. в ацетоне и 3,30 м.д. в ДМСО.

^b Сигнал от «подвижных» протонов наблюдается не всегда.

^c В некоторых случаях (см. ^a) может наблюдаться взаимодействие между протонами CH₂- и OH-групп ($J = 5$ Hz).

^d В CD₃CN протон OH-группы может наблюдаться как мультиплет при 2,69 м.д. В этом случае может наблюдаться расщепление метиленового сигнала.

^e Многоатомные линейные алифатические углеводороды.

^f В некоторых случаях (см. ^a, ^c), может наблюдаться взаимодействие между протонами CH₃- и OH-групп ($J = 5,5$ Hz).

^g Поли(диметилсилоксан).

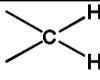
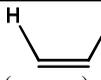
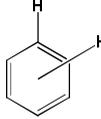
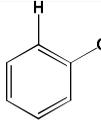
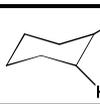
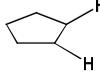
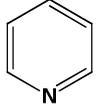
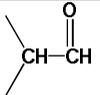
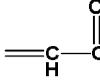
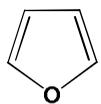
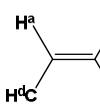
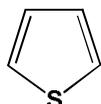
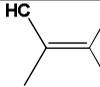
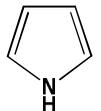
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.6. Химические сдвиги типичных примесей в спектрах ¹³C-ЯМР в различных дейтерорастворителях*

	Группа	CDCl ₃	(CD ₃) ₂ CO	(CD ₃) ₂ SO	C ₆ D ₆	CD ₃ CN	CD ₃ OD	D ₂ O
Сигнал растворителя		77,16	29,84 206,26	39,52	128,06	1,32 118,26	49,00	
Ацетон	CO	207,07	205,87	206,31	204,43	207,43	209,67	215,94
	CH ₃	30,92	30,60	30,56	30,14	30,91	30,67	30,89
Ацетонитрил	CN	116,43	117,60	117,91	116,02	118,26	118,06	119,68
	CH ₃	1,89	1,12	1,03	0,20	1,79	0,85	1,47
Бензол	CH	128,37	129,15	128,30	128,62	129,32	129,34	
t-Бутанол	C	69,15	68,13	66,88	68,19	68,74	69,40	70,36
	CH ₃	31,25	30,72	30,38	30,47	30,68	30,91	30,29
1,2-Дихлорэтан	CH ₂	43,50	45,25	45,02	43,59	45,54	45,11	
Дихлорметан	CH ₂	53,52	54,95	54,84	53,46	55,32	54,78	
Диэтиловый эфир	CH ₃	15,20	15,78	15,12	15,46	15,63	15,46	14,77
	CH ₂	65,91	66,12	62,05	65,94	66,32	66,88	66,42
1,2- Диметоксиэтан	CH ₃	59,08	58,45	58,01	58,68	58,89	59,06	58,67
	CH ₂	71,84	72,47	17,07	72,21	72,47	72,72	71,49
Диметилацетамид	CH ₃	21,53	21,51	21,29	21,16	21,76	21,32	21,09
	CO	171,07	170,61	169,54	169,95	171,31	173,32	174,57
	NCH ₃	35,28	34,89	37,38	34,67	35,17	35,50	35,03
	NCH ₃	38,13	37,92	34,42	37,03	38,26	38,43	38,76
Диметилформамид ДМФА	CH	162,62	162,79	162,29	162,13	163,31	164,73	165,53
	CH ₃	36,50	36,15	35,73	35,25	36,57	36,89	37,54
	CH ₃	31,45	31,03	30,73	30,72	31,32	31,61	32,03

Диметилсульфоксид	CH ₃	40,76	41,23	40,45	40,03	41,31	40,45	39,39
Диоксан	CH ₂	67,14	67,60	66,36	67,16	67,72	68,11	67,19
Уксусная кислота	CO	175,99	172,31	171,93	175,82	173,21	175,11	177,21
Хлороформ	CH	77,36	79,19	79,16	77,79	79,17	79,44	
Циклогексан	CH ₂	26,94	27,51	26,33	27,23	27,63	27,96	
<i>n</i> -Гексан	CH ₃	14,14	14,34	13,88	14,32	14,43	14,45	
	CH ₂ (2)	22,70	23,28	22,05	23,04	23,40	23,68	
	CH ₂ (3)	31,64	32,30	30,95	31,96	32,36	32,73	
Метанол	CH ₃	50,41	49,77	48,59	49,97	49,90	49,86	49,50 ^e
Нитрометан	CH ₃	62,50	63,21	63,28	61,16	63,66	63,08	63,22
Изопропанол	CH ₃	25,14	25,67	25,43	25,18	25,55	25,27	24,38
	CH	64,50	63,85	64,92	64,23	64,30	64,71	64,88
Пиридин	CH(2)	149,90	150,67	149,58	150,27	150,76	150,07	149,18
	CH(3)	123,75	124,57	123,84	123,58	127,76	125,53	125,12
	CH(4)	135,96	136,56	136,05	135,28	136,89	138,35	138,27
Тetraгидрофуран ГГФ	CH ₂	25,62	26,15	25,14	25,72	26,27	26,48	25,67
	CH ₂ O	67,97	68,07	67,03	67,80	68,33	68,83	68,68
Толуол	CH ₃	21,46	21,46	20,99	21,10	21,50	21,50	
	C(<i>l</i>)	137,89	138,48	137,35	137,91	138,90	138,85	
	CH(<i>o</i>)	129,07	129,76	128,88	129,33	129,94	129,91	
	CH(<i>m</i>)	128,26	129,03	128,18	128,56	129,23	129,20	
	CH(<i>p</i>)	125,33	126,12	125,29	125,68	126,28	126,29	
Триэтиламин	CH ₃	11,61	12,49	11,74	12,35	12,38	11,09	9,07
	CH ₂	46,25	47,07	45,74	46,77	47,10	46,96	47,19
Этанол	CH ₃	18,41	18,89	18,51	18,72	18,80	18,40	17,47
	CH ₂	58,28	57,72	56,07	57,86	57,96	58,26	58,05
Этилацетат	CH ₃ CO	21,04	20,83	20,68	20,56	21,16	20,88	21,15
	CO	171,36	170,96	170,31	170,44	171,68	172,89	175,26
	CH ₂	60,49	60,56	59,74	60,21	60,98	61,50	62,32
	CH ₃	14,19	14,50	14,40	14,19	14,54	14,49	13,92
Этилметилкетон	CH ₃ CO	29,49	29,30	29,26	28,56	29,60	29,39	29,49
	CO	209,56	208,30	208,72	206,55	209,88	212,16	218,43
	CH ₂ CH ₃	36,89	36,75	35,83	36,36	37,09	37,34	37,27
	CH ₂ CH ₃	7,86	8,03	7,61	7,91	8,14	8,09	7,87
Этиленгликоль	CH ₂	63,79	64,26	62,76	64,34	64,22	64,30	63,17
«смазка»	CH ₂	29,76	30,73	29,20	30,21	30,86	31,29	
«силиконовая смазка»	CH ₃	1,04	1,40		1,38		2,10	

J. Org. Chem. 1997, 62, 7512-7515

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.7. Типичные ^1H - ^1H – константы спин-спинового взаимодействия

Тип	J , Гц*		Тип	J , Гц		
	0 – -22 (-10 – -15)		 (кольца)	5 член.	3 – 4	
				6 член.	6 – 9	
				7 член.	10 – 13	
$\underline{\text{CH}}-\underline{\text{CH}}$	своб. вращ.	6 – 8 (7)		$J_{орто} = 7 - 9$ (8) $J_{мета} = 1 - 3$ (2) $J_{пара} = 0 - 0,6$ (0,3)		
	загр. вращ.	4 – 10 (5)				
$\underline{\text{CH}}-\text{C}-\underline{\text{CH}}$	0 – 1 (0)			0 – 1 (0,5)		
	$J(\text{акс.} - \text{акс.}) = 7 - 13$ $J(\text{акс.} - \text{экв.}) = 2 - 5$ $J(\text{экв.} - \text{экв.}) = 2 - 5$					
	0 – 7 (4 – 5)			$J_{2,3} = 5 - 6$ (5) $J_{3,4} = 7 - 9$ (8) $J_{2,4} = 1 - 2$ (1,5) $J_{3,5} = 1 - 2$ (1) $J_{2,5} = 0,7 - 0,9$ (0,8) $J_{2,6} = 0 - 1$ (0)		
	1 – 3 (2 – 3)					
	5 – 8 (6)				$J_{2,3} = 1,7 - 2,0$ (1,8) $J_{3,4} = 3,1 - 3,8$ (3,6) $J_{2,4} = 0,4 - 1,0$ (0,7) $J_{2,5} = 1 - 2$ (1,5)	
	$J_{ab}(\text{цис}) = 6 - 15$ $J_{ac}(\text{транс}) = 12 - 20$ $J_{bc}(\text{гем.}) = -2 - 3$ $J_{ad} = 5 - 11$ (7) $J_{bd} = -0,5 - -3$ $J_{cd} = -0,5 - -3$			$J_{2,3} = 4,7 - 5,5$ (5,0) $J_{3,4} = 3,3 - 4,1$ (3,7) $J_{2,4} = 1,0 - 1,5$ (1,3) $J_{2,5} = 2,8 - 3,5$ (3)		
	0 – 3 (1 – 2)			$J_{1,2} = 2 - 3$ $J_{1,3} = 2 - 3$ $J_{2,3} = 2 - 3$ $J_{3,4} = 3 - 4$ $J_{2,4} = 1 - 2$ $J_{2,5} = 1,5 - 2,5$		
$\text{C}=\underline{\text{CH}}-\underline{\text{CH}}=\text{C}$	10 – 13 (11)					
$\underline{\text{CH}}-\text{C}\equiv\underline{\text{CH}}$	-2 – -3					
$\underline{\text{CH}}-\text{C}\equiv\text{C}-\underline{\text{CH}}$	2 – 3					

В скобках приведены типичные (наиболее часто встречающиеся) значения КССВ.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.8. Химические сдвиги в спектрах ^1H -ЯМР

		11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Алкены	-CH=C-	сопряж.											
	-CH=C-	несопряж.											
	CH ₂ =C-												
Алкины	-C≡CH												
Метиновые протоны R ¹ R ² CH-	-O												
	-Ar												
	-N												
	-S												
	-X												
	-CO												
	-CY												
R'													
Метиленовые протоны RCH ₂ -	-C=C												
	-O												
	-Ar												
	-N												
	-S												
	-X												
	-CO												
-CY													
R'													
Метильные группы CH ₃ -	-C=C												
	-O												
	-Ar												
	-N												
	-S												
	-X												
	-CO												
-CY													
-R													

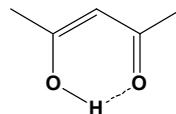
R – алкил, Ar – арил, X – галоген, Y – активная функциональная группа

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.8. Химические сдвиги в спектрах ^1H -ЯМР

		11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Подвижные протоны	=NOH	■											
	Ar-SH							■					
	RSH								■				
	RCONHCOR	■											
	RCONH ₂				■								
	ArNH ₂ , ArRNH				■								
	RNH ₂ , R'R''NH				■								
	Ar-OH		■										
	R-OH		■										
-COOH	■												
Альдегиды	Ar-CHO		■										
	R-CHO		■										
	C=C-CHO		■										
	-CH=N-				■								
Ароматика	Гетероциклы		■										
	Pu		■			■							
	Ph		■			■							
		11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

170

Положение сигнала –OH, –NH и –SH не определено, т.к. зависит от различных факторов (количество примесной воды, температуры, полярности среды и т.п.). Сигналы, как правило, выглядят широкими синглетами (см. примечания к Приложению 2.5.). Более точное положение сигнала можно предсказать, ориентируясь на химический сдвиг воды в соответствующем растворителе (см. Приложение 2.3.).



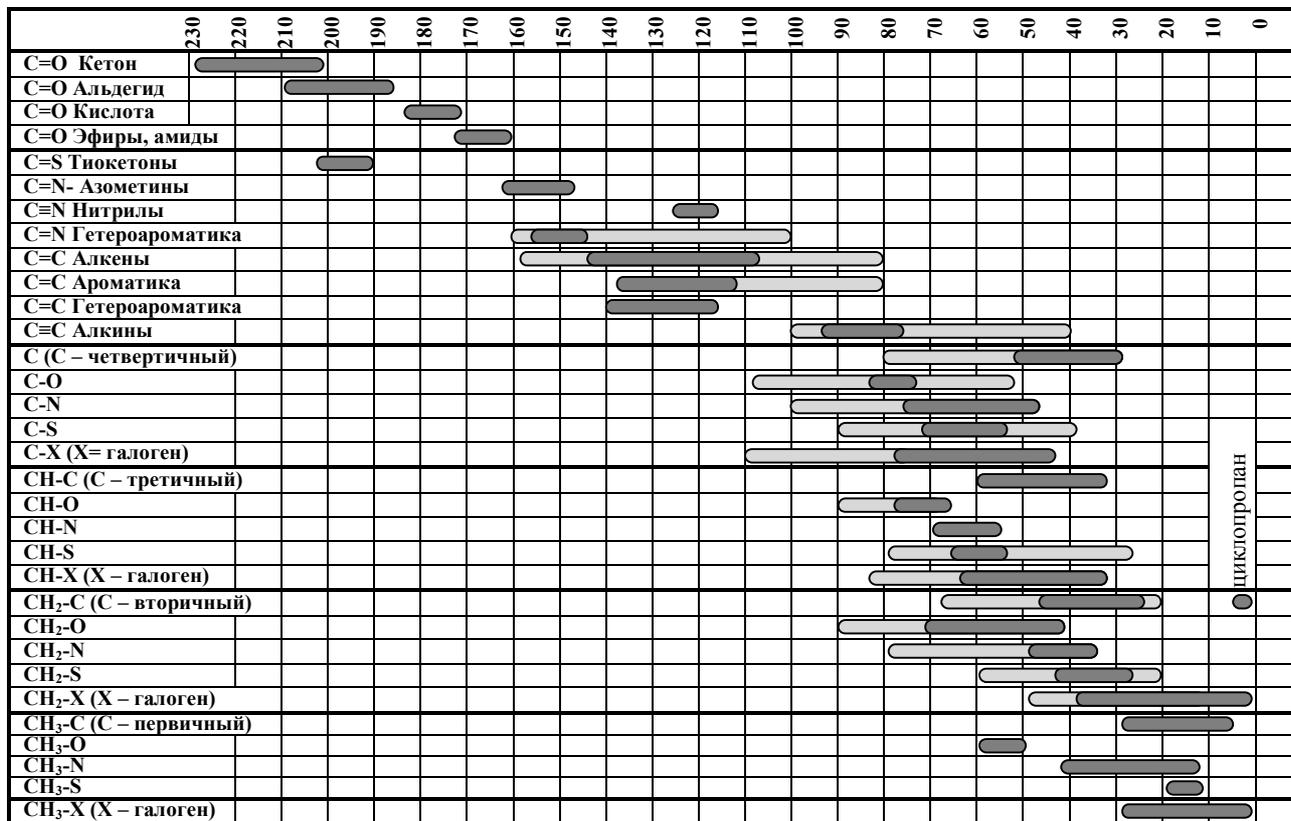
Сигнал от атома водорода, вовлеченного в водородную связь может появляться в виде уширенного синглета в области 11 – 16 м.д.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.9. Химические сдвиги в спектрах ^{19}F -ЯМР относительно CFCl_3

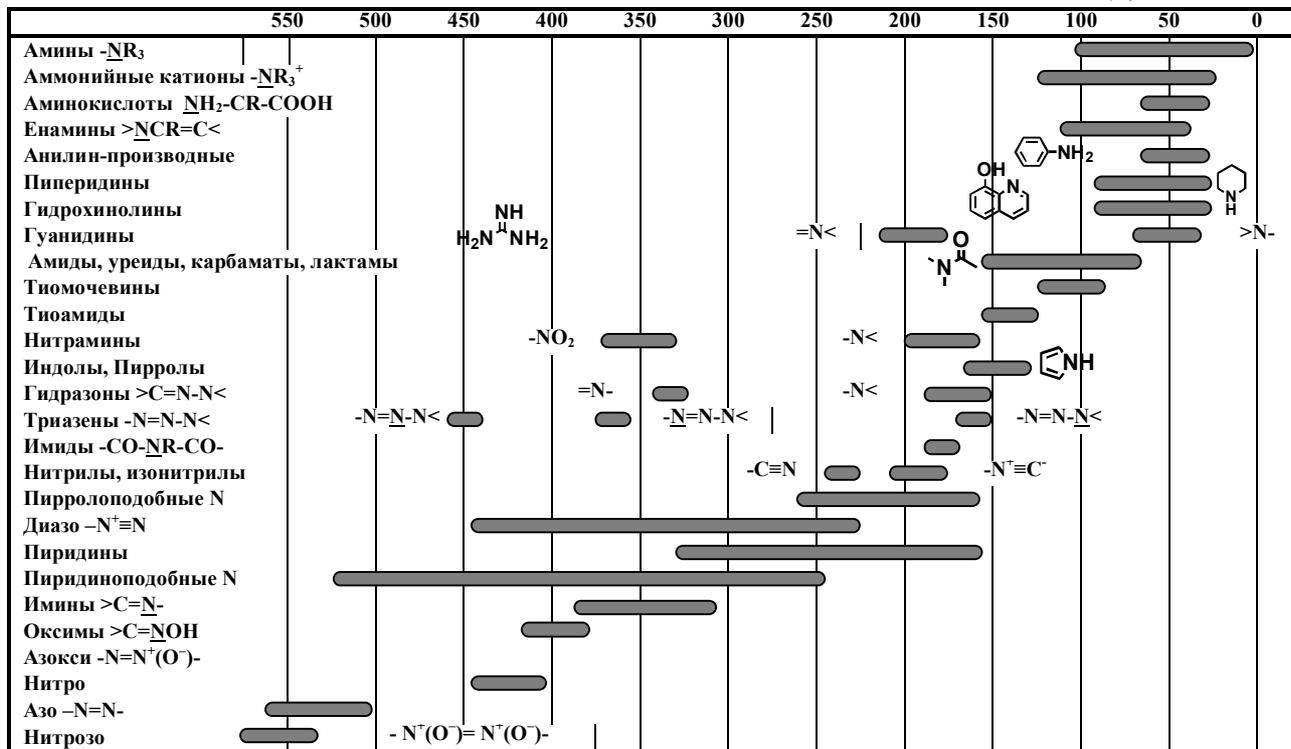
		50	0	-50	-100	-150	-200	-250
CF	-CHF-							~ -210
	-CF-CF ₂ -						~ -190	
	-CF-(CF ₃) ₂						~ -170	
	-CF-CF ₃					~ -150	~ -200	
	-CF=CF ₂					~ -150	~ -200	
	-CF=CF-					~ -150		
CF ₂	-CF ₂ -CH ₂ -				~ -100			
	-CF ₂ -CF ₂ -					~ -130		
	-CF ₂ -CO-					~ -130		
	CF ₂ =CF-				~ -100	~ -150		
	-CF ₂ -O-				~ -100			
CF ₃	CF ₃ -CF ₂ -				~ -100			
	CF ₃ -CH ₂ -				~ -100			
	CF ₃ -CF<				~ -100			
	CF ₃ -C _q			~ -50	~ -100			
	CF ₃ -S			~ -50				
	F-CO-		~ -10					
	SO ₂ F	~ 40						
	Перфторбензол					~ -150	~ -200	
	o-фторбензол					~ -130		
	m-фторбензол					~ -150	~ -180	
	n-фторбензол					~ -150		
		50	0	-50	-100	-150	-200	-250

C_q – четвертичный атом углерода.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2.10. Химические сдвиги в спектрах ^{13}C -ЯМР

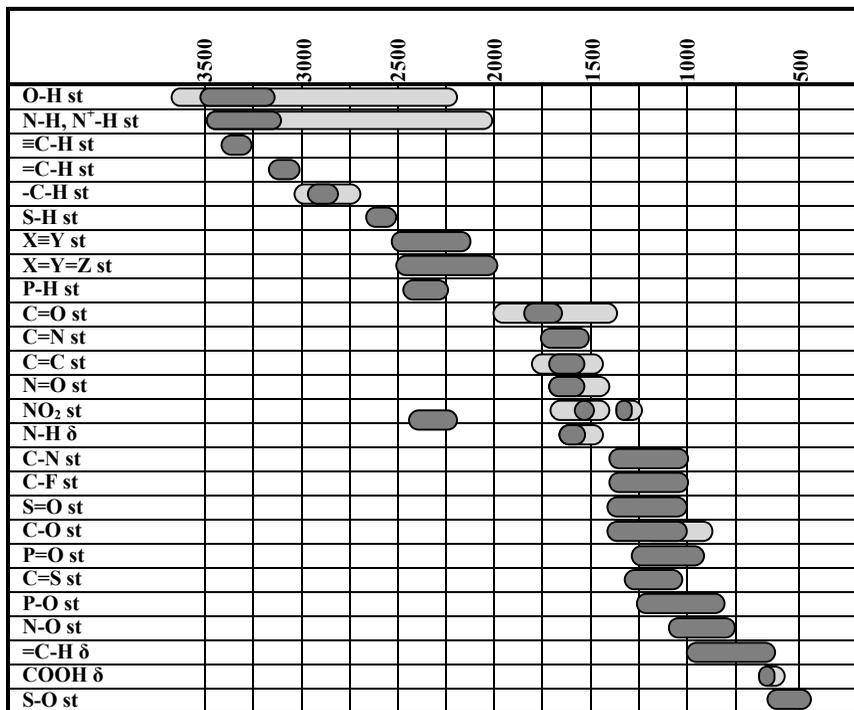


ПРИЛОЖЕНИЕ 2.11. Химические сдвиги в спектрах ^{15}N -ЯМР относительно $\text{NH}_3(\text{ок})$



Колебательная спектроскопия

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.1. Диапазоны волновых чисел для важнейших полос поглощения в ИК области

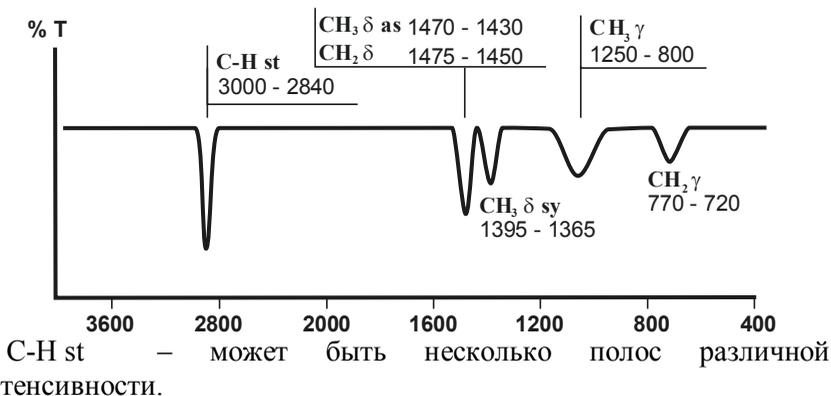


ПРИЛОЖЕНИЕ 3.2. Общепринятые сокращения типов колебаний.

as	асимметричный	ip	плоскостные колебания
sy	симметричный	oop	внеплоскостные колебания
comb	комбинационная (составная) частота	st	валентные колебания
		γ	скелетные колебания
		δ	деформационные колебания

ПРИЛОЖЕНИЕ 3.3. Характерный вид ИК спектров различных классов органических соединений.

Алканы.



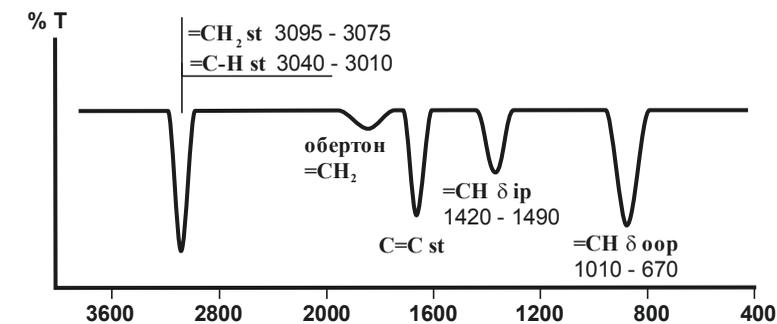
$\text{CH}_3 \delta \text{ as}$ и $\text{CH}_2 \delta$ – средней интенсивности, совпадают.

$\text{CH}_3 \delta \text{ sy}$ – средней интенсивности, может двойтаться.

$\text{CH}_3 \gamma$ – переменной интенсивности, практического значения не имеет, может проявляться в виде нескольких полос.

$\text{CH}_2 \gamma$ – средней интенсивности, иногда две полосы.

Алкены



$\text{CH}=\text{CH}_2$ – 1650 – 1635; 1005 – 985; 920 – 900 cm^{-1} .

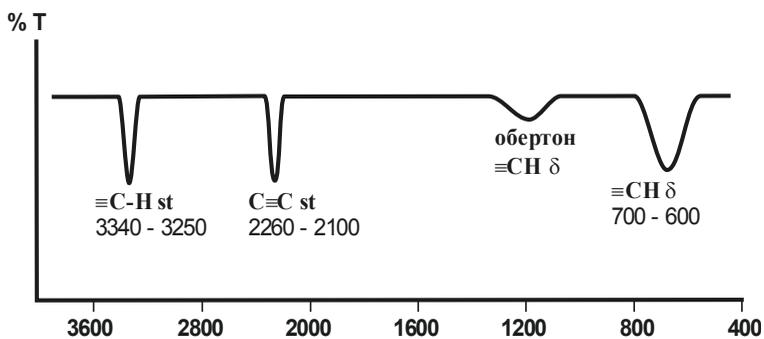
$\text{C}=\text{CH}_2$ – 1660 – 1640; 900 – 880 cm^{-1} .

транс - $\text{CH}=\text{CH}$ - – 1690 – 1665; 990 – 960 cm^{-1} .

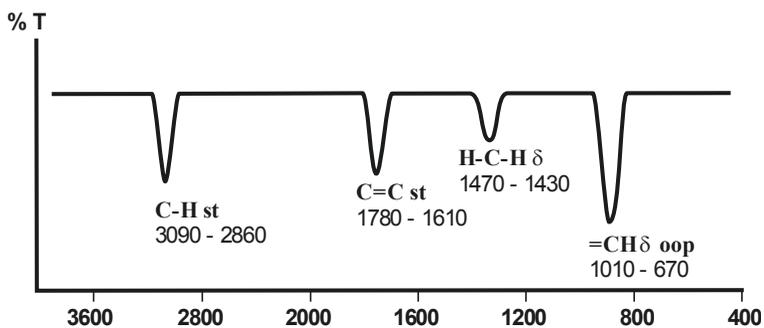
цис - $\text{CH}=\text{CH}$ - – 1665 – 1635; 725 – 675 cm^{-1} .

транс $>\text{C}=\text{CH}$ - – 1690 – 1660 (слаб); 840 – 800 cm^{-1} .

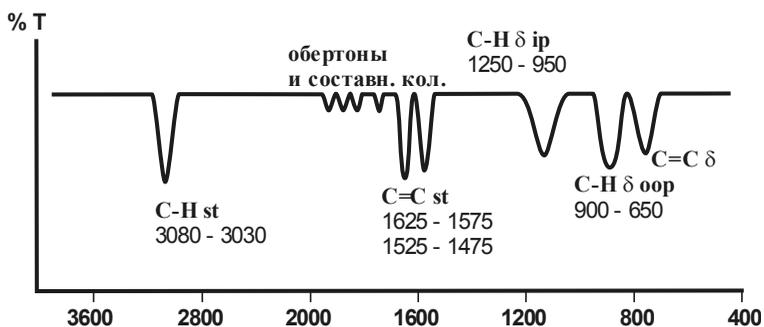
Алкины



Алициклические соединений



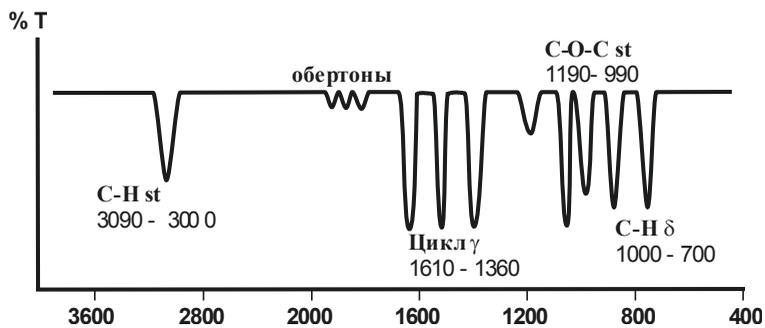
Ароматические углеводороды



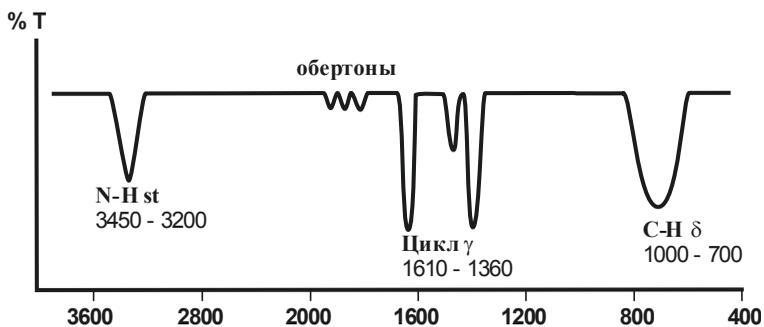
Подробнее см. Приложение 3.4.

Гетероароматические соединения

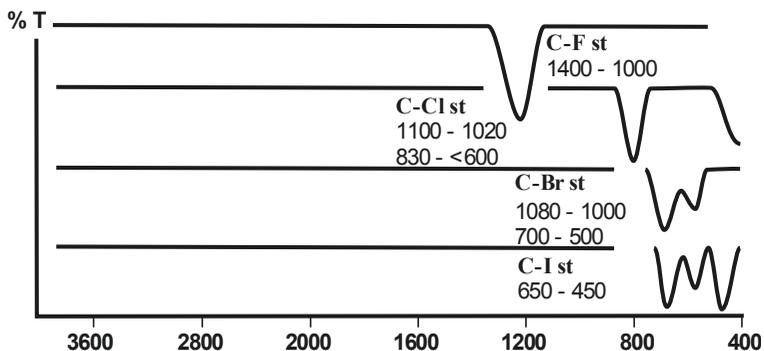
Фураны



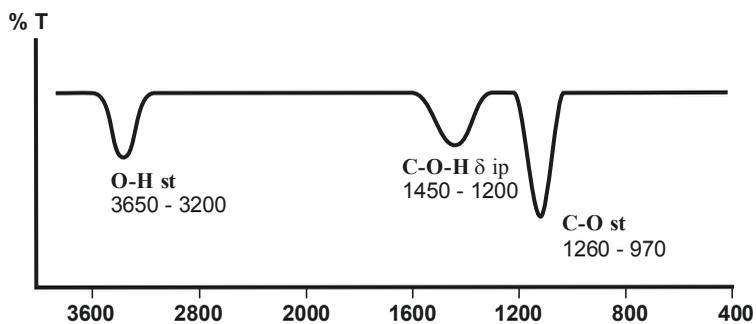
Пирролы



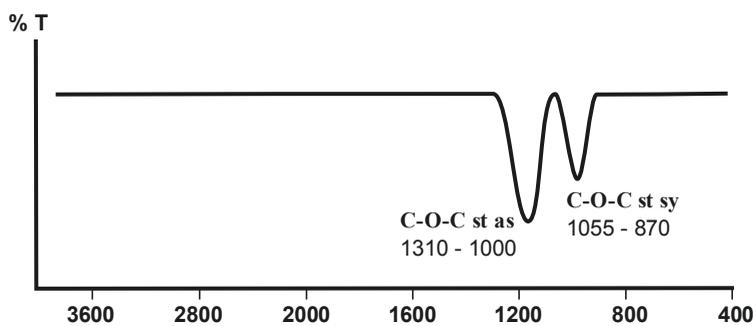
Галогенсодержащие соединения. Колебания связи C-X



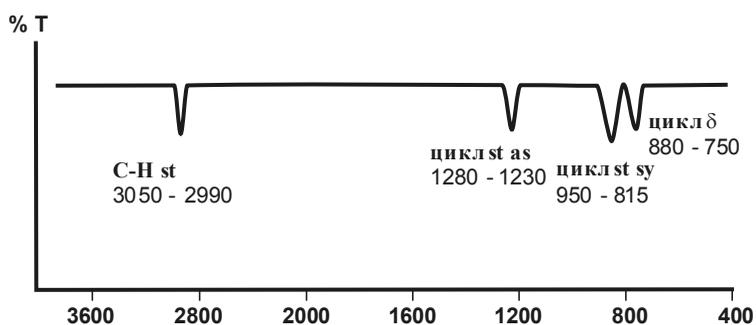
Спирты и фенолы



Простые эфиры, ацетали, кетали.

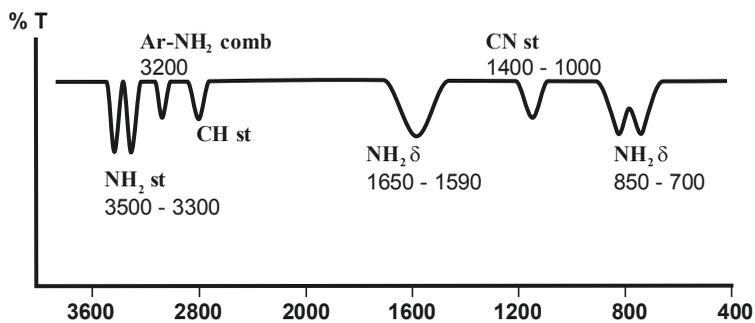


Эпоксиды

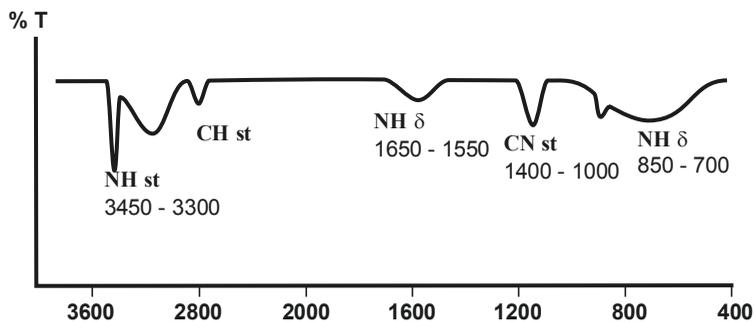


Амины

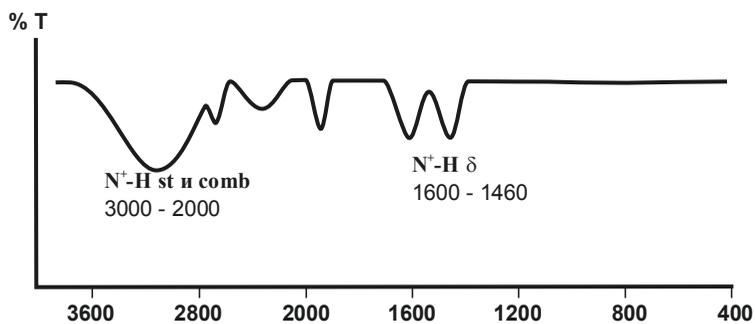
Первичные амины



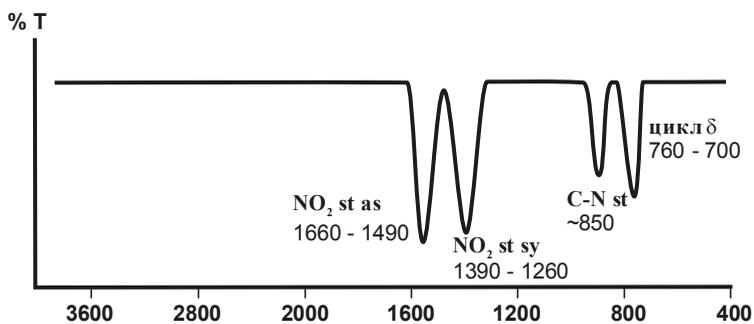
Вторичные амины



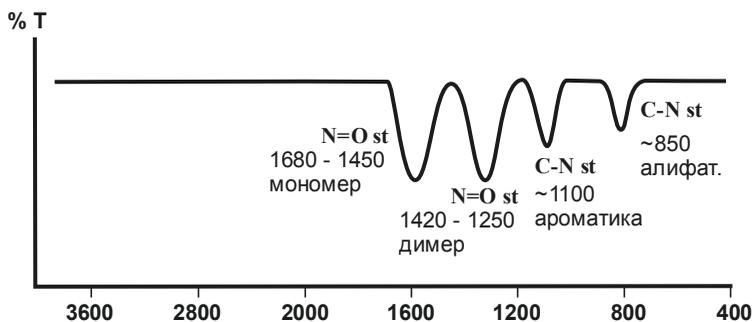
Аммоний



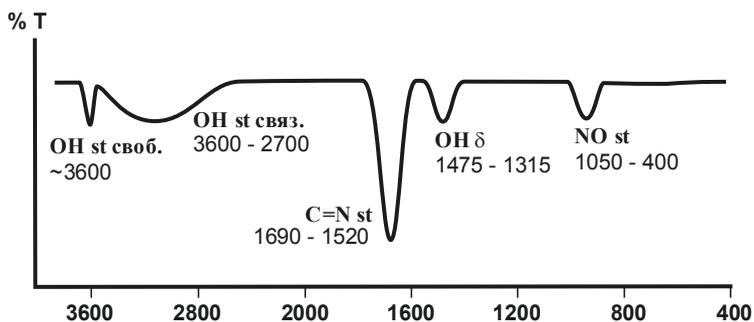
Нитросоединения



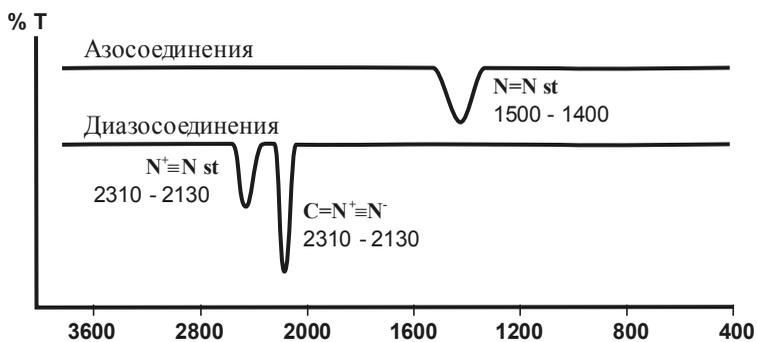
Нитрозосоединения



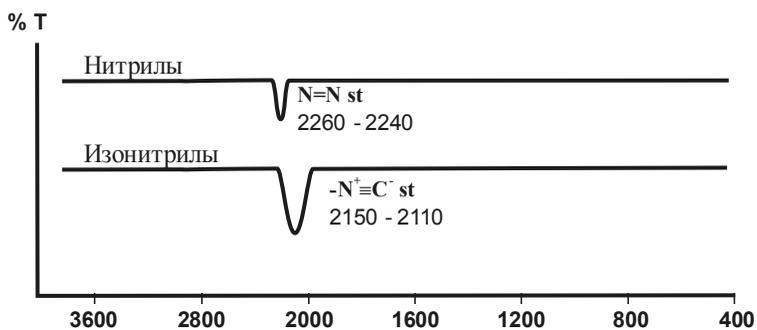
Имины и оксимы



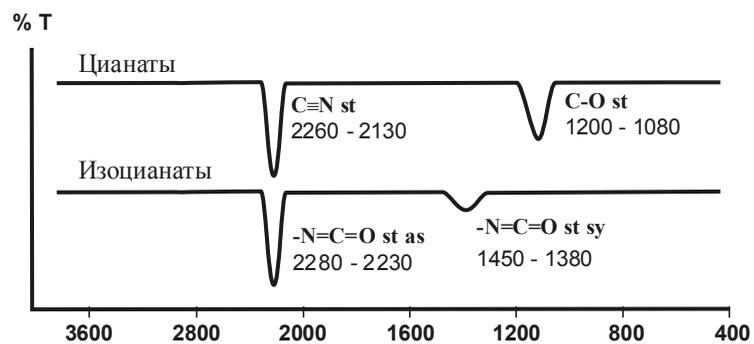
Азосоединения



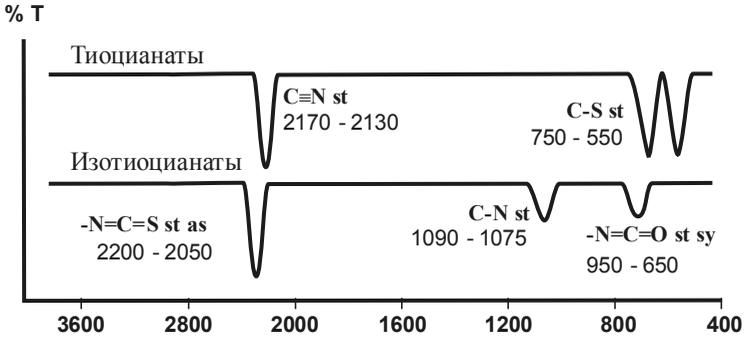
Нитрилы



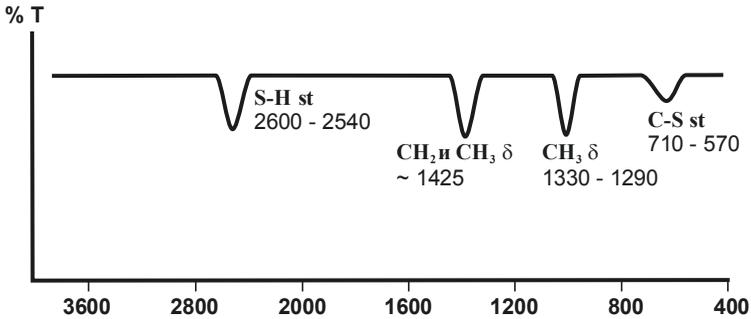
Цианаты



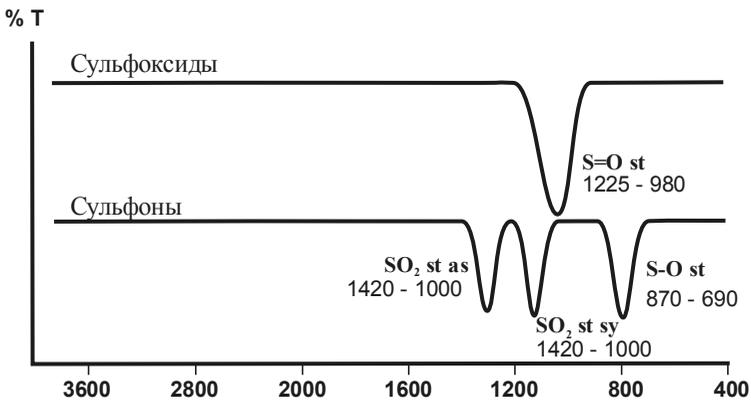
Тиоцианаты



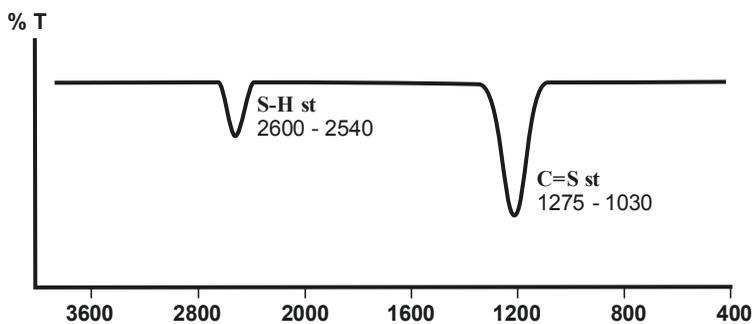
Тиолы и сульфиды



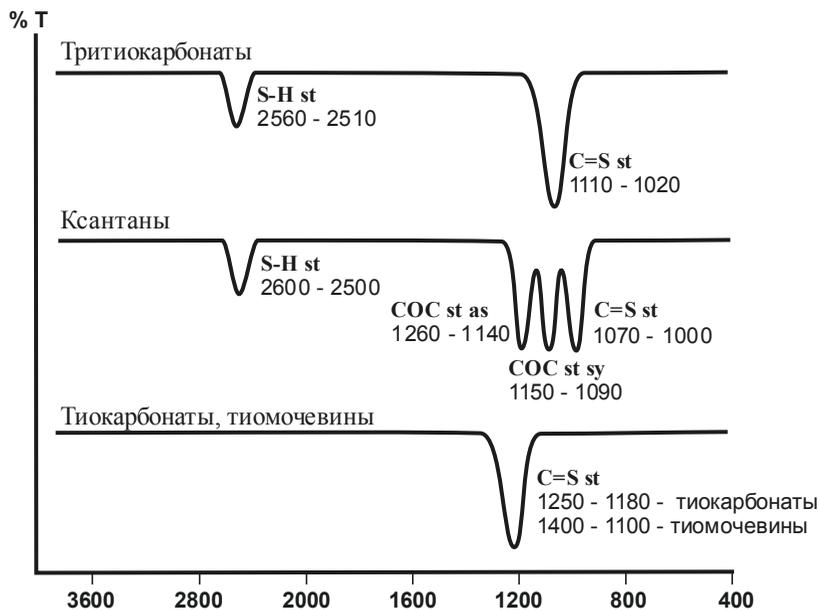
Сульфоксиды, сульфоны



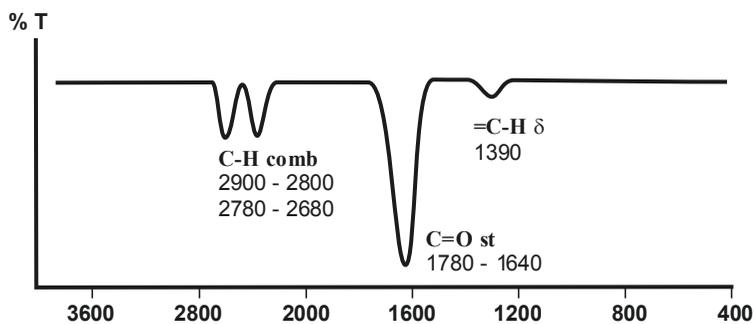
Тиокарбонильные соединения



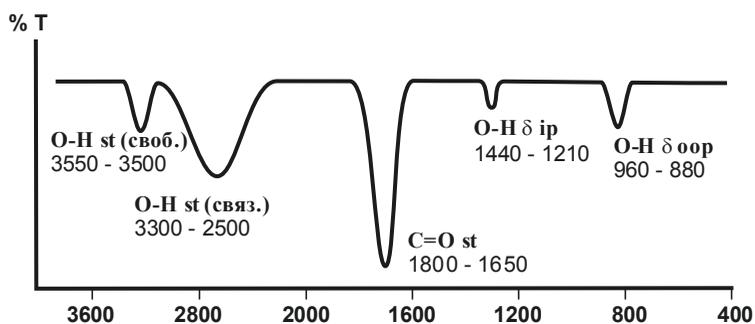
Производные тиокарбоновых кислот



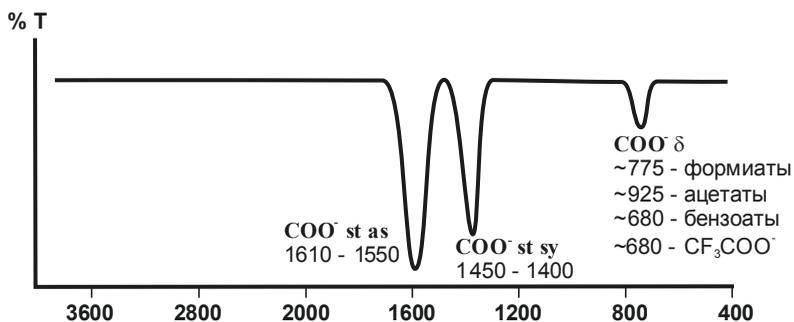
Альдегиды, кетоны



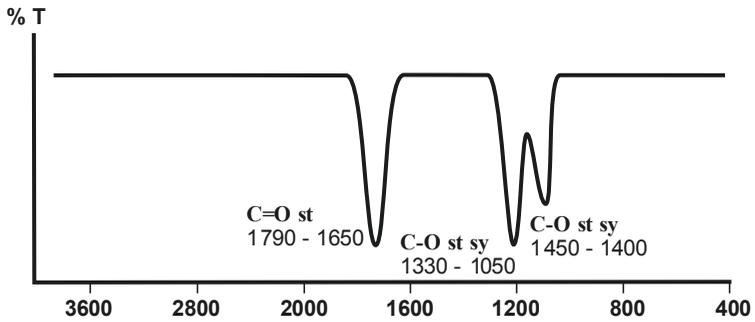
Карбоновые кислоты



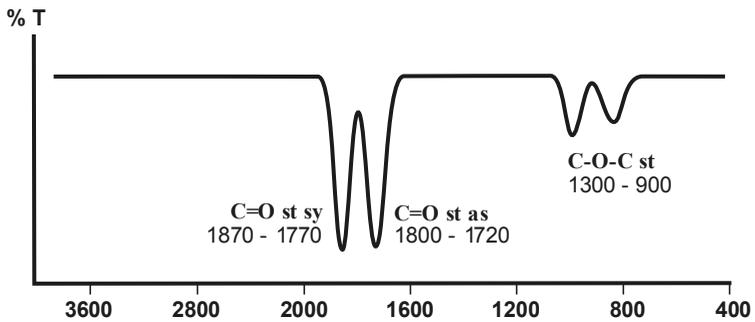
Карбоксилат-анионы



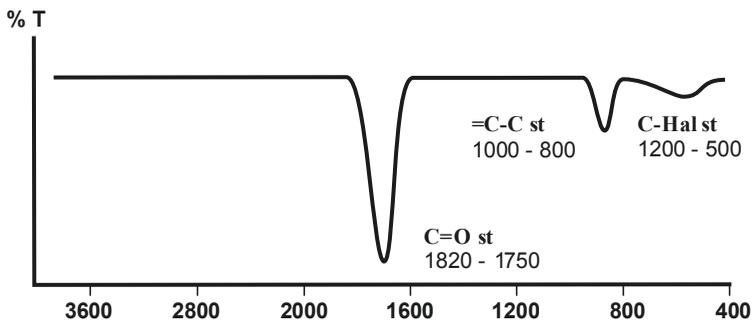
Сложные эфиры и лактоны



Ангидриды кислот

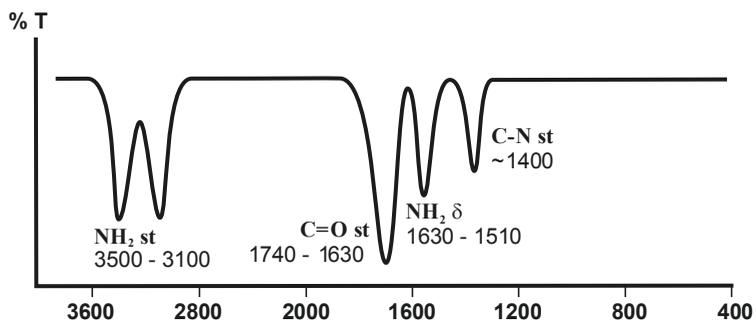


Галогенангидриды кислот

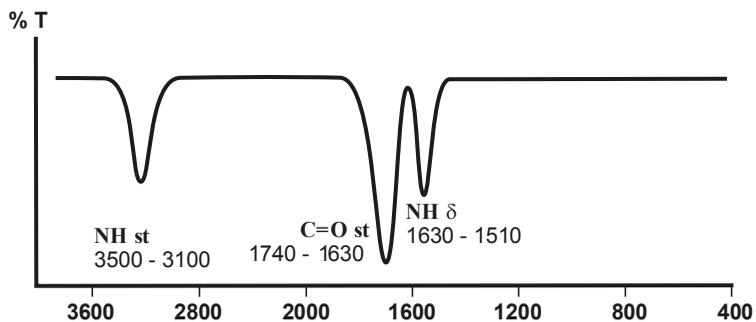


Амиды

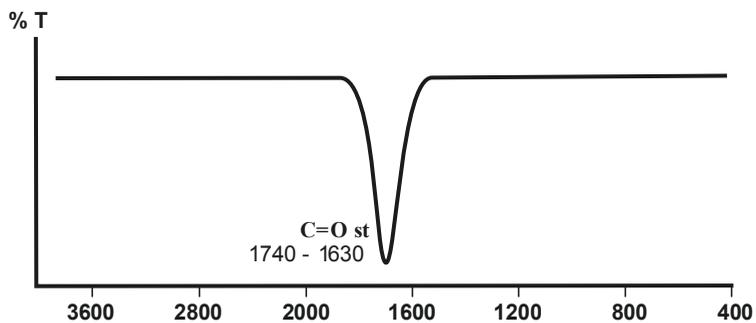
Первичные амиды



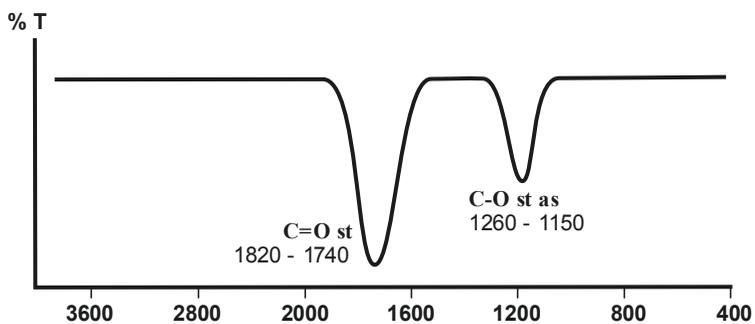
Вторичные амиды



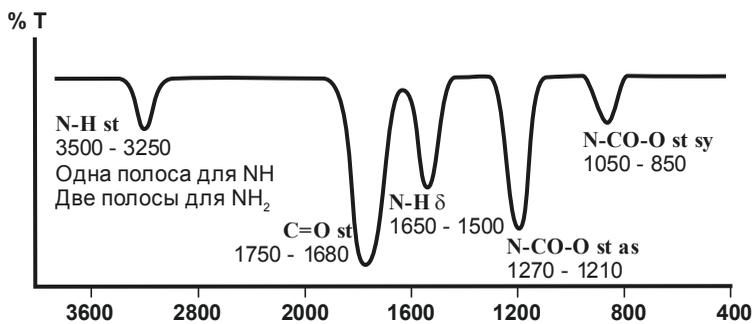
Третичные амиды



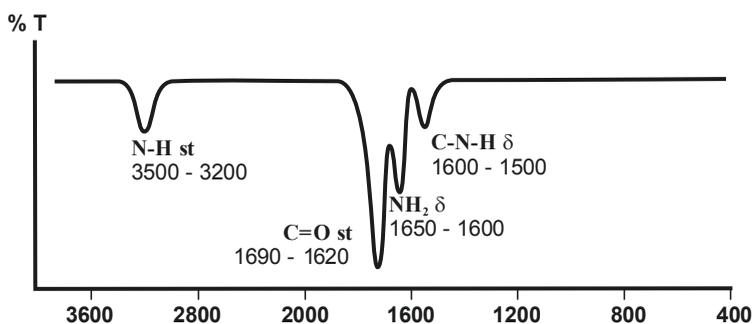
Производные карбоновых кислот



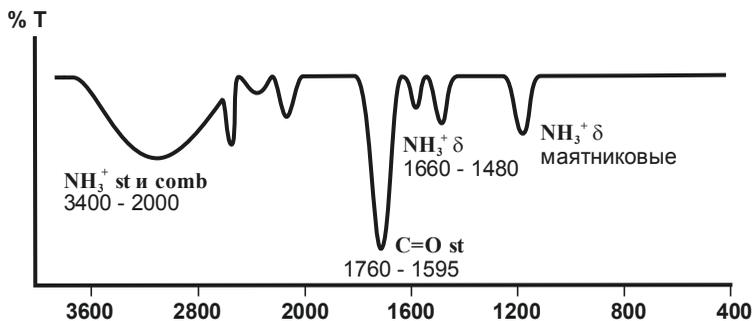
Карбаматы



Мочевины

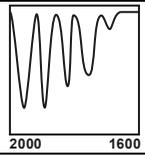
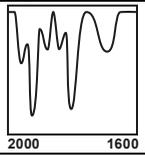
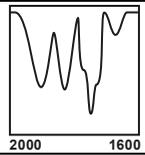
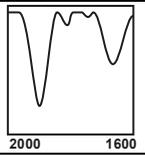
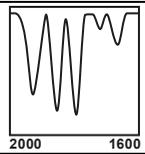
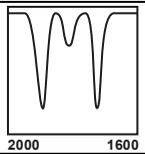


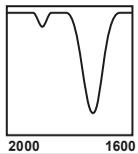
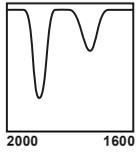
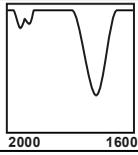
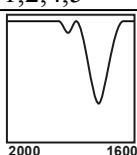
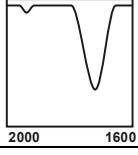
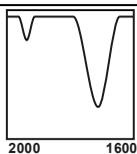
Аминокислоты



ПРИЛОЖЕНИЕ 3.4. Определение типа замещения по ИК спектрам в 6-членных ароматических циклах

Нарушается в случае систем с сильносопряженными заместителями (CO, CN, NO₂).

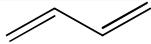
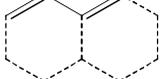
Оберттона	CH δ оор C=C (аром.)		CH δ оор C=C (аром.)
Моно-		Орто- (1,2-)	
	≈ 900 770 - 730 710 - 690		770 - 730
Мета- (1,3-)		Пара- (1,4-)	
	900 - 860 865 - 810 810 - 750 710 - 690		860 - 780
1,2,3-		1,2,4-	
	800 - 770 780 - 760 720 - 685		900 - 860 860 - 800 730 - 690

1,3,5-		1,2,3,4-	
	900 – 840 865 – 800 730 – 675		(860) 810 – 780
1,2,3,5-		1,2,4,5-	
	(900) 850 – 840		(900) 870 – 850
Пента-		Гекса-	
	900 – 840		-

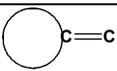
Электронная спектроскопия

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.1. Правило Вудворда – Физера, $\pi\text{-}\pi^*$ - переход, λ_{max} (нм), $\lg \epsilon \approx 4$.

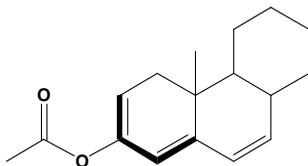
Исходная система

Хромофоры		λ_{max} (нм)
Ациклическая		217
Гетероанулярная		214
Гомоанулярная		253

Инкременты

	λ (нм)
Алкильный заместитель или нехромофорная часть кольца	+ 5
Сопряженная двойная связь, расширяющая хромофор	+ 30
 Экзоциклическая двойная связь	+5
Br	+5
Cl	+5
O-алкил	+5
O-ацил	0
S-алкил	+30
N(алкил) ₂	+60
Поправка на растворитель	0

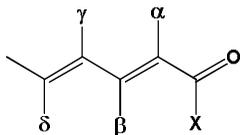
Пример:



$$\lambda_{\text{max}} (\text{нм}) = 253 + 30 (\text{доп. сопр. двойная связь}) + 5 (\text{экзоцикл. двойная связь}) + 3 \times 5 (\text{алкильные заместители}) + 0 (\text{группа } \text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3) = 303$$

$$\lambda_{\text{эсп.}} (\text{нм}) - 306 \text{ нм.}$$

**ПРИЛОЖЕНИЕ 4.2. Поглощение α,β -ненасыщенных карбонильных соединений., $\pi-\pi^*$ - переход, λ_{max} (нм), $lg \epsilon \approx 4$.
Расширенное правило Вудворда.**



Исходная система:

	X = алкил	215
	X = H	207
	X = OH	193
	X = O-алкил	193
		215
		202

Инкременты

Сопряженная двойная связь, расширяющая хромофор	λ (нм)			
	+ 30			
Экзоциклическая двойная связь				+5
Гомоаннулярная диеновая система				+39
Для каждого заместителя при системе двойных связей.	Инкремент			
	α	β	γ	δ и далее
Алкильный	+10	+12	+18	+18
Cl	+15	+12		
Br	+25	+30		
OH	+35	+30		+50
O-алкил	+35	+30	+17	+31
O-COCH ₃	+6	+6	+6	+6
S-алкил		+85		
N(алкил) ₂		+95		

Поправка на растворитель.

Растворитель	Поправка	Растворитель	Поправка
Вода	-8	Метанол	0
Гексан	+11	Этанол	0
Циклогексан	+11	Диэтиловый эфир	+7
Хлороформ	+1	Диоксан	+5

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.3. Положение максимума поглощения в замещенных бензолах, λ_{max} (нм), $\lg \epsilon \approx 4$.

Исходная величина: 203,5 нм.

Заместитель	Инкремент	Заместитель	Инкремент
-CH ₃	3,0	-NHCOCH ₃	38,5
-Cl	6,0	-NO ₂	65,0
Br	6,5	-CN	20,5
-OH	7,0	-CHO	46,0
-O ⁻	31,5	-COCH ₃	42,0
-OCH ₃	13,3	-COOH	25,5
-NH ₂	26,5		

ПРИЛОЖЕНИЕ 4.4. Положение максимума поглощения ароматических карбонильных соединений, λ_{max} (нм), $\lg \epsilon \approx 4$. Правило Скотта.

Исходная система:

Ph-CO-H	250	Ph-CO-OH	230
Ph-CO-Alk	246	Ph-CO-OR	230

Заместитель	орто	мета	пара
-алкил	3	3	10
-циклоалкил	3	3	10
-Cl	0	0	10
-Br	2	2	15
-OH	7	7	25
-O-Alk	7	7	25
-O ⁻	11	20	78
-NH ₂	13	13	58
-N(CH ₃) ₂	20	20	85
-NHCOCH ₃	20	20	45

Учебное издание

Ельцов Илья Владимирович, Нефедов Андрей Алексеевич

Физические методы установления строения органических соединений

Учебно-методический комплекс

ФЕН, 4-й курс, I семестр

Редактор

Подписано в печать .2012 г.
Печать офсетная
Заказ №

Тираж 250

Формат 60 × 84/16

Уч.-изд. л. 5 Усл. печ. л. 4,65

Редакционно-издательский Центр НГУ
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2.