

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Одной из основных задач органической химии является направленный синтез конкретных соединений, однако большое значение имеет и другая задача — установление структуры неизвестных (природных или синтезированных) веществ.

Наряду с классическими химическими методами: деструкция, установление наличия тех или иных функциональных групп, встречный синтез и др. — в последние годы все большее и большее значение приобретают физико-химические методы исследования. В этой главе кратко рассматриваются основные методы физико-химического исследования.

1. ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ *

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ. ИЗЛУЧЕНИЕ И ВЕЩЕСТВО

При действии электромагнитного излучения на любую молекулу в зависимости от его энергии происходит то или иное взаимодействие вещества и излучения. Исследование этого взаимодействия и является предметом спектроскопии.

Типы изменений в молекуле зависят от энергии излучения, или, что то же самое, от его длины волны, так как энергия излучения и длина волны связаны известным соотношением

$$E = h\bar{\nu}; \quad \bar{\nu} = \frac{c}{\lambda}; \quad E = \frac{hc}{\lambda},$$

где E — энергия; h — постоянная Планка; c — скорость света; $\bar{\nu}$ — частота колебания, сек^{-1} ; λ — длина волны, см .

Обычно в спектроскопии вместо длины волны применяют обратную ей величину $\nu = 1/\lambda$, имеющую размерность $[\text{см}^{-1}]$ и называемую *волновым числом*. Тогда приведенное соотношение будет иметь вид

$$E = hc\nu.$$

УФ- и ИК-спектроскопия охватывают лишь небольшую часть спектра энергий электромагнитных волн (см. табл. 5).

* См.: Л. А. Казицына, Н. Б. Куплетская. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., «Высшая школа», 1971.

Таблица 5

Спектр электромагнитных волн

ν , см^{-1}	0,001		1000	100000	1000000	10^9	10^{10}
λ , см	10^8		10^{-3}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-9}	10^{-10}
Область	Радиоспектроскопия		ИК-спектроскопия	Спектроскопия в видимой области	УФ-спектроскопия	Рентгено-структурный анализ	Ядерные реакции под действием γ -излучения
Изменения в энергетическом состоянии	Спинов ядер и электронов	Атомов в кристаллической решетке	Атомов в молекулах из-за колебаний	Валентных электронов		Электронов внутренних оболочек	Ядер
Энергия излучения, эв	10^{-6}	10^{-3}	10^{-1}	10		10^5	10^7

ИК-спектроскопия, занимающаяся исследованием органических соединений, изучает лишь область от 500 до 5000 см^{-1} при энергии падающего излучения около 0,1 электрон-вольта (эв).

Как правило, в УФ-спектроскопии применяется в качестве единицы длины волны нанометр (нм): 1 нм = 10^{-7} см или 10^{-9} м при энергии падающего излучения порядка нескольких электрон-вольт. Применяемые для исследования органических соединений УФ-спектрометры обычно исследуют область от 200 до 400 нм, а участок спектра от 400 до 1000 нм является предметом изучения спектроскопии в видимой области.

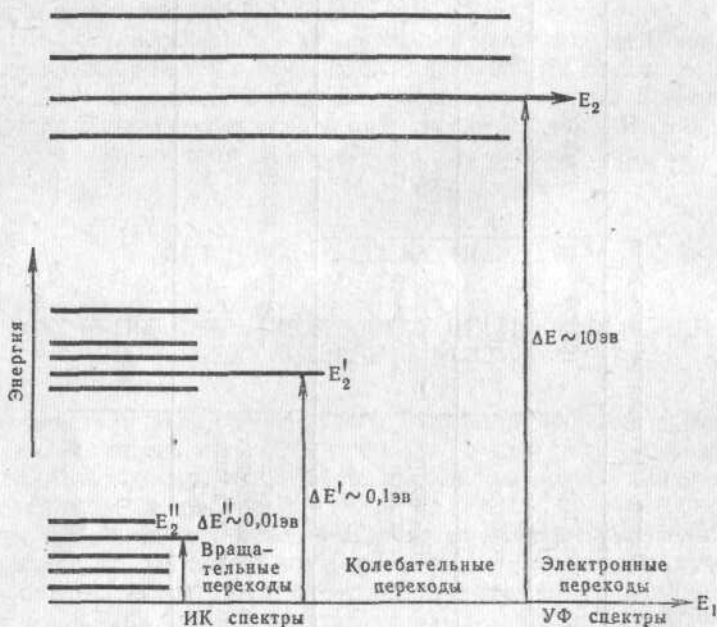


Рис. 17. Электронные, колебательные и вращательные переходы при взаимодействии вещества и энергии

В ИК-спектроскопии полоса поглощения характеризуется лишь положением в спектре (в см^{-1}), а интенсивность полосы поглощения указывается, как правило, лишь приблизительно (интенсивная, средней интенсивности, слабой интенсивности). В УФ-спектроскопии полоса поглощения характеризуется двумя точными параметрами: положением линии поглощения (в нм) и ее интенсивностью (в единицах ϵ , $\lg \epsilon$ или D).

Основным принципом любого типа взаимодействия излучения и вещества является принцип квантованного поглощения энергии. Какого бы типа изменение ни происходило — переход ли конкретного электрона на определенную возбужденную орбиту (УФ-область) или возбуждение колебаний конкретного атома в конкретной молекуле (ИК-область), — энергия, необходимая для этого, строго определена и всегда постоянна.

Из рис. 17 видно, что в области электронных переходов ($E_1 \rightarrow E_2$) электрон, возбуждаясь падающим излучением, переходит с орбиты E_1 на возбужденную орбиту E_2 . При таком переходе энергия кванта $h\nu$ должна быть порядка нескольких электрон-вольт. При меньшей энергии переход электрона на возбужденную орбиту E_2 не реализуется и осуществляются лишь переходы электронов на колебательные уровни E_2' (при собственной энергии порядка 10^{-1} эв) или на вращательные уровни (при энергии порядка 10^{-2} эв).

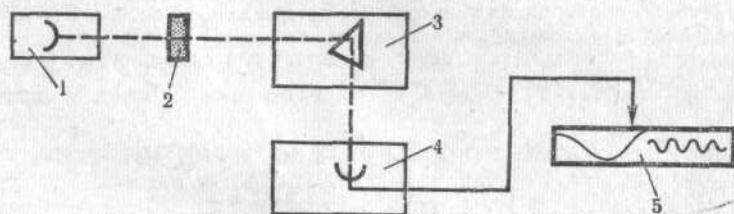


Рис. 18. Принципиальная схема спектрофотометра:

1 — источник излучения; 2 — образец; 3 — монохроматор; 4 — регистрирующее устройство; 5 — самописец

Аппаратура. Спектры поглощения получают с помощью спектрофотометра, принципиальная схема которого изображена на рис. 18.

Излучение, генерируемое источником 1, проходит через кювету с веществом и попадает в монохроматор 3. Монохроматор состоит из системы зеркал и призмы, которая подает на входную щель монохроматора излучение с определенной длиной волны. Этот пучок попадает затем в регистрирующее устройство 4, в котором преобразовывается в электрический сигнал и записывается на самописце 5 на калиброванную бумагу.

Для работы в инфракрасной области спектра призма, материалы кювет, а также вся оптическая система ИК-спектрофотометра изготавливаются из кристаллов NaCl, KBr или LiF. Эти материалы прозрачны для инфракрасного излучения.

Для работы в ультрафиолетовой области спектра призма, кюветы для вещества и вся оптика изготавливаются из специального кварцевого стекла.

Для работы в видимой области призма и оптика выполняются из обычного стекла или из кварца.

Законы поглощения света. В основе всей оптической спектроскопии лежат общие законы, дающие соотношение между величиной поглощения и количеством поглощающего вещества.

Закон Ламберта выражает зависимость между поглощающей способностью и толщиной слоя вещества.

Поток параллельных лучей монохроматического света при прохождении через гомогенную поглощающую среду ослабляется по экспоненциальному закону

$$I = I_0 e^{-k d},$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения; I — интенсивность прошедшего излучения; d — толщина поглощающего слоя; k — коэффициент поглощения, который зависит от длины волны и является индивидуальной характеристикой вещества.

Обычно пользуются логарифмической формой записи;

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = k_1 d,$$

где $k_1 = 0,434 k$ (0,434 — коэффициент пересчета при переходе от натуральных логарифмов к десятичным), а поглощающая способность вещества (или оптическая плотность D) пропорциональна толщине поглощающего слоя d . Закону Ламберта подчиняются все вещества.

Закон Бера выражает связь между поглощающей способностью и концентрацией поглощающего вещества в растворе:

$$I = I_0 e^{-\epsilon c d}; \quad D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon_1 c d; \quad \epsilon_1 = 0,434 \epsilon,$$

где ϵ , ϵ_1 — коэффициенты поглощения, характеризующие вещество, зависят от длины волны и не зависят от концентрации; $k = \epsilon c$, а $k_1 = \epsilon_1 c$; c — концентрация вещества в растворе.

В отличие от закона Ламберта закон Бера не имеет столь универсального значения. Отклонения от закона Бера встречаются часто и связаны с поведением вещества в растворе. Они объясняются межмолекулярными взаимодействиями в растворе, сила которых изменяется с концентрацией.

Интенсивность в спектрах поглощения. Спектральные данные записываются как зависимость коэффициента поглощения от длины волны, т. е. выражаются с помощью двух переменных величин — интенсивности и длины волны. О способе выражения длины волны говорилось выше.

Интенсивность чаще всего выражается следующим образом:

- а) поглощением (в %) для ИК-спектров: $100 - I/I_0 \cdot 100$;
- б) оптической плотностью для УФ и видимых спектров:

$$D = \lg \frac{I_0}{I}.$$

Если концентрация вещества равна 1 моль/л и толщина слоя $d = 1$ см, интенсивность называется молярным коэффициентом поглощения или экстинкцией ϵ

$$D = \epsilon c d; \quad \epsilon = \frac{D}{cd}$$

В этом случае интенсивность может быть отложена по оси ординат как ϵ или как $\lg \epsilon$. Логарифмической формой часто пользуются при изображении УФ-спектров, где интенсивность поглощения для одного вещества может изменяться на несколько порядков.

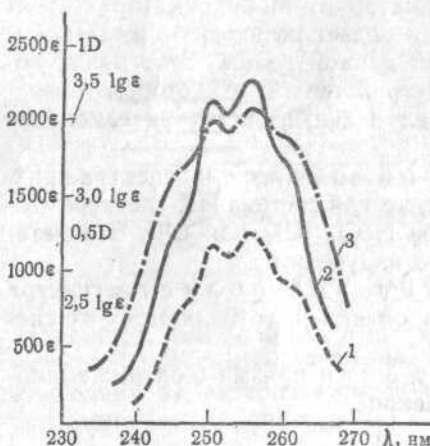


Рис. 19. Уф-спектр пиридина (C_2H_5OH) при разных способах выражения интенсивности:

1 — в шкале D ; 2 — в шкале ϵ ; 3 — в шкале $\lg \epsilon$

Следует отметить, что внешний вид спектра меняется в зависимости от способа выражения интенсивности (рис. 19).

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Основные вопросы, которые могут быть решены с помощью ИК-спектроскопии, следующие:

1. Исследование строения соединений — наличия разнообразных функциональных групп или даже более сложных фрагментов молекулы.

2. Установление идентичности соединений.

3. Контроль за ходом реакций.

4. Изучение внутримолекулярных или межмолекулярных взаимодействий.

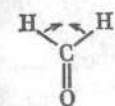
Мы остановимся лишь на первой, наиболее интересующей нас проблеме, ибо вторая и третья довольно просты по определению, а четвертая является, как правило, предметом изучения физической химии.

Рассмотрим в упрощенном виде, что происходит при прохождении излучения с $E \approx 0,1$ эв и диапазоном ν от 500 до 5 000 $см^{-1}$ через пары формальдегида.

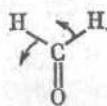
Если волновое число проходящего через вещество излучения медленно изменяется от 500 до 5000 $см^{-1}$, естественно, что энергия такого излучения медленно возрастает, так как уменьшается длина волны. Поток падающего излучения будет беспрепятственно проходить через вещество, пока энергия его не будет точно соответствовать по величине энергии, способной вызвать изменение валентных углов между атомами водорода в молекуле. Такого типа колебания атомов носят название *деформационных* (δ) колебаний и бывают *симметричными* (δ_s) и *антисимметричными* (δ_{as}). Это происходит в области энергий, соответствующих волновому числу около 1400 $см^{-1}$. В этот момент энергия проходящего излучения расходуется на возбуждение колебаний и интенсивность потока энергии резко падает (происходит поглощение).

При дальнейшем возрастании энергии излучения наступает момент, когда она точно соответствует энергии, вызывающей изменение длины двойной связи $C=O$ (1745 $см^{-1}$). Такого типа колебания называются *валентными* (ν) и также бывают *симметричными* (ν_s) и *антисимметричными* (ν_{as}).

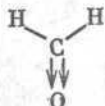
И наконец, при достаточном возрастании энергии в области около 2900 $см^{-1}$ начинает изменяться длина $C-H$ -связей — *валентные симметричные* и *валентные антисимметричные* колебания $C-H$:



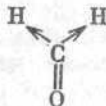
деформационное симметричное δ_s



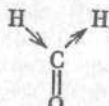
деформационное антисимметричное δ_{as}



валентное карбонил-ное ν_s симметричное



валентное $C-H$ симметричное ν_s



валентное $C-H$ антисимметричное ν_{as}

Измеряя изменение интенсивности проходящего через вещество потока излучения, мы получаем ИК-спектр.

Чрезвычайно важно, что поглощение для каждой функциональной группы лежит в сравнительно узкой области и что оно в пределах этой узкой области зависит от ближайшего окружения данной функциональной группы (рис. 20, 21).

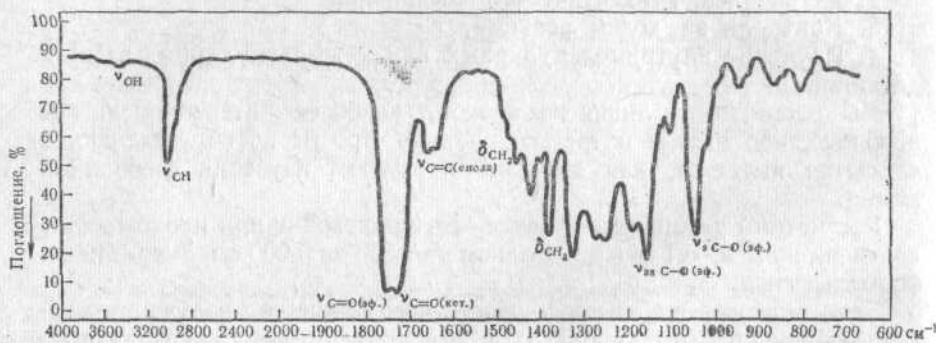


Рис. 20. ИК-спектр ацетоуксусного эфира:

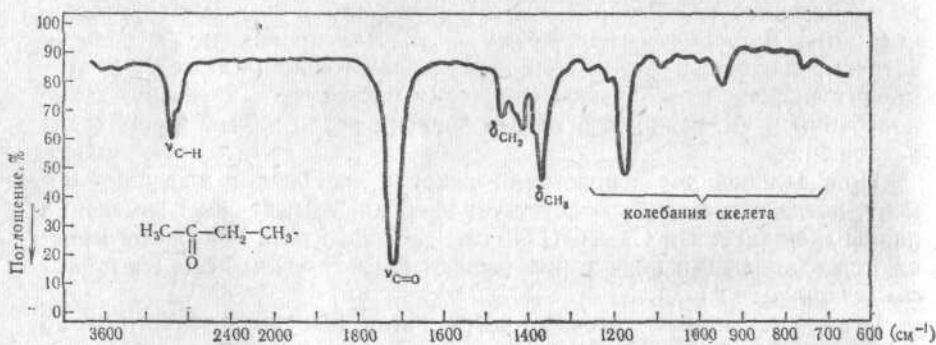
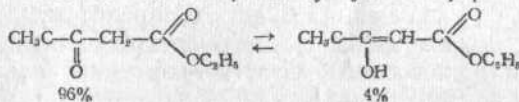


Рис. 21. ИК-спектр метилэтилкетона

На рис. 20, 21 приведены ИК-спектры метилэтилкетона и ацетоуксусного эфира. Важнейшие пики отнесены к имеющимся в молекулах функциональным группам.

Характеристические частоты. Экспериментальные исследования колебательных спектров большого числа молекул, обладающих одними и теми же химическими группами, показали, что в их спектрах имеется некоторое число общих или мало отличающихся частот. Такие частоты, появляющиеся в спектре при наличии в соединении определенных химических групп, независимо от того, каким молекулам эти группы принадлежат, получили название *характеристических*

ких. К ним относятся, например, валентные колебания связей С—Н, С=О, С=C, О—Н, деформационные колебания С—Н, N—Н, колебания групп NO₂, COO⁻, CONH₂.

Основным условием характеристических частот является существенное отличие их положения в спектре от частот колебаний основного скелета молекулы.

Органические молекулы имеют скелет, состоящий из связей С—С, колебания которых лежат в области 800—1200 см⁻¹. Поэтому для органических соединений большая часть характеристических частот лежит вне этой области.

Вопрос о характеристичности колебаний в общей форме не имеет смысла. Следует говорить о характеристичности колебаний в определенных условиях, в определенных рядах соединений. Так, колебания С—С и С—Н, и не характеристичны для молекул, содержащих только связи С—С и С—Н, и не характеристичны для молекул, имеющих связь с частотами, близкими С—С, например С—Вг и С—S.

Колебания атомов углерода, связанных простой связью (колебания углеродного скелета), сильно взаимодействуют между собой в результате близости параметров, обуславливающих колебания. Сильно взаимодействуют также колебания простых связей С—О, С—N, а также N—N и О—N между собой и с колебаниями простых С—С-связей. Все эти колебания попадают в область 700—1200 см⁻¹, и отнесение полос к колебаниям отдельных связей в этой области, так называемые

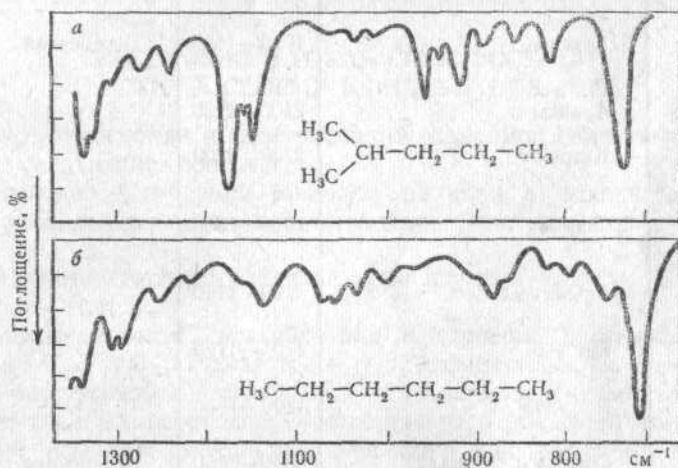


Рис. 22. ИК-спектры 2-метилпентана (а) и гексана (б)

мой области «отпечатков пальцев», не представляется возможным. Однако набор полос в этой области является индивидуальной характеристикой каждого соединения и сильно изменяется даже при небольших изменениях в строении молекулы.

Это положение хорошо иллюстрируется рис. 22, на котором приведены ИК-спектры *n*-гексана (а) и 2-метилпентана (б). Даже незначительные изменения в углеродном скелете, происходящие при переходе от *n*-гексана к 2-метилпентану, вызывают резкое изменение спектра в области 700—1300 см⁻¹.

Итак, для органических соединений можно указать на две характерные области колебательных спектров.

Некоторые характеристические частоты поглощения
в инфракрасной области

Связь	Соединение	Частота, см ⁻¹	Интенсивность и характер полосы
$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	Алканы	2850—2960	Сильная
$\begin{array}{c} \\ =C-H \end{array}$	Алкены и арены	3010—3100	Средняя
$\equiv C-H$	Алкины	3300	Сильная, резкая
$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \end{array}$	Алканы	600—1500	Слабая
$\begin{array}{c} -C=C- \\ \quad \end{array}$	Алкены	1620—1680	Переменная
$-C\equiv C-$	Алкины	2100—2260	»
$-C\equiv N$	Нитрилы	2200—2300	»
$\begin{array}{c} \\ -C-O- \\ \end{array}$	Спирты	1000—1300	Сильная
$\begin{array}{l} \diagup \\ C=O \\ \diagdown \end{array}$	Альдегиды	1720—1740	»
$\begin{array}{l} \diagdown \\ C=O \\ \diagup \end{array}$	Кетоны	1705—1725	»
$\begin{array}{l} \diagdown \\ C=O \\ \diagup \end{array}$	Кислоты	1700—1750	»
$-O-H$	Спирты и фенолы	3590—3650	Переменная, резкая
$-O-H$	Ассоциированные за счет водородных связей (в спиртах и фенолах)	3200—3400	Сильная, широкая
$-O-H$	Ассоциированные за счет водородных связей (в кислотах)	2500—3000	Переменная, широкая
$-NH_2$	Амины первичные	3300—3500 (двойной пик)	Средняя
$-N-H$	Амины вторичные	3300—3500 (одиночный пик)	»

1. Область $800\text{--}1350\text{ см}^{-1}$, в которой проявляются валентные колебания одинарных связей C—C , C—N , N—O , C—O и деформационные колебания связей N—H , O—H , C—H . В этой области спектр органического соединения зависит от строения и даже небольшие изменения в структуре соединения вызывают существенные изменения в спектре.

2. Область частот за пределами $800\text{--}1350\text{ см}^{-1}$. Спектры органических соединений имеют здесь интенсивные полосы, которые ассоциируются с колебаниями отдельных связей или групп атомов; частоты этих колебаний имеют одинаковые или близкие значения независимо от того, каким молекулам эти группы принадлежат. Такие полосы могут быть использованы для характеристики поглощения групп (см. табл. 6).

Следует помнить, что частоты всех видов колебаний в той или иной степени чувствительны даже к небольшим изменениям в строении молекулы (этим объясняется высокая специфичность инфракрасного спектра любого органического соединения). Частоты, соответствующие различным колебаниям атомов в молекуле, зависят от многих факторов. Достаточно сильное влияние оказывают на них такие факторы, как стерические эффекты, природа, размер и электроотрицательность близлежащих атомов, агрегатное состояние вещества и образование водородных связей, что также находит отражение в спектрах.

УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ

УФ-Спектроскопия и спектроскопия в видимой области позволяют решать следующие вопросы.

1. Выяснение строения молекул; наличия в них определенных группировок, имеющих, как правило, кратные связи, — хромофоров.

2. Аналитическое определение концентрации веществ (на основании закона Бера).

Ультрафиолетовая спектроскопия и строение органических соединений. Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях определяются изменениями в энергии валентных электронов при электронных переходах, вследствие чего эти спектры получили название *электронных*. Они располагаются в общем спектре электромагнитных волн в интервале от 200 до 1000 нм .

Атомы в органических молекулах могут быть связаны простыми и кратными (двойными и тройными) связями. Электроны этих связей имеют различную энергию и поэтому возбуждаются излучением с различной длиной волны.

Наибольшая энергия требуется для возбуждения электронов простой углерод-углеродной связи. Соответственно предельные углеводороды поглощают в области ниже 200 нм . Нескольку меньшая энергия необходима для возбуждения электронов других простых связей, в которых кроме углерода имеются гетероатомы, содержащие неподеленные пары электронов. Но поглощение спиртов и простых эфиров, аминов и их алкильных производных находится еще в области около 200 нм . Молекулы, содержащие атомы галогена, поглощают уже в

более длинноволновой области, и сдвиг тем больше, чем в большей степени поляризовано электронное облако галогена. Для бромистых производных оно лежит в области 200—230 нм, а иодзамещенные поглощают в области 270—350 нм.

Хромофорные группы. Группы, вызывающие поглощение в области от 200 до 1000 нм, получили название *хромофорных*. К ним принадлежат группы, содержащие не менее одной кратной связи.

В органических соединениях встречаются кратные связи:



Энергия возбуждения π -электронов кратных связей существенно меньше энергии возбуждения простых связей, и поглощение, соответствующее переходам π -электронов, находится в области 180—190 нм. Оно отличается высокой интенсивностью ($\lg \epsilon \geq 4$). Обычно полосы поглощения, соответствующие этим переходам, называют *K-полосами*. Такое поглощение характерно для молекул, содержащих сопряженные двойные и тройные связи углерод—углерод.

Форма кривой поглощения и положение ее определяются как числом, так и взаимным расположением алкильных заместителей. Каждая алкильная группа, вводимая к углеродным атомам двойных связей, вызывает изменение максимума поглощения приблизительно на 5 нм в длинноволновую сторону.

Накопление в молекуле сопряженных двойных связей вызывает сдвиг поглощения в длинноволновую сторону примерно на 30 нм на каждую вводимую двойную углерод-углеродную связь. Так, бутадиеп поглощает при 217 нм, гексатриен — при 265 нм, а каротин, имеющий цепочку из одиннадцати групп $CN=CN$, имеет максимум поглощения при 511 нм (видимая область) и окрашен в желтый цвет.

Накопление в молекуле кратных связей вызывает не только сильное смещение полос поглощения в сторону длинных волн, но и увеличение их интенсивности.

Замена одного из углеродных атомов двойной связи $C=C$ на атомы, имеющие неподеленные пары электронов вызывает существенное изменение в поглощении. Так, карбонильная группа имеет два типа полос: кроме полосы высокой интенсивности (*K-полосы*) у карбонильных соединений появляется в более длинноволновой области низкоинтенсивная полоса (*R-полоса*, $\lg \epsilon \sim 1-3$).

В табл. 7 приведены данные по поглощению простых органических соединений в области 200—1000 нм. Следует отметить, что сопряженное положение хромофорных групп всегда приводит к изменению спектра поглощения. В соответствии с этим выведены эмпирические правила зависимости электронного спектра поглощения от взаимного расположения хромофорных групп в молекуле:

1. Наиболее сильное изменение в спектре по сравнению со спектрами соединений, содержащих отдельные хромофорные группы, происходит в том случае, когда хромофоры в молекуле соединены непосредственно, как, например, в диацетиле.

2. Наличие одной метиленовой группы между двумя хромофорами уменьшает взаимодействие между ними и в спектрах таких соединений не наблюдается столь резкого отличия, как в первом случае.

3. Если две хромофорные группы разделены двумя или более метиленовыми группами, то спектры таких соединений представляют собой наложение спектров соединений, содержащих отдельные хромофорные группы.

Спектры поглощения ароматических соединений. Спектры поглощения бензола и его производных значительно отличаются от спектров соответствующих алифатических соединений.

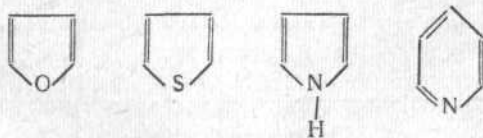
Бензол поглощает в двух областях: при 196 нм с $\lg \epsilon \approx 3,8$ (*K*-полоса) и в области 230—270 нм с $\lg \epsilon \approx 2,4$ и резко выраженной колебательной структурой (*B*-полоса). Последняя характеризует специфическое бензольное поглощение. На рис. 23, 1 представлена *B*-полоса бензола.

При введении в бензольное кольцо заместителей спектр меняется в зависимости от их природы. При этом может происходить увеличение интенсивности поглощения и смещение главного максимума бензольной полосы в сторону больших длин волн.

Алкильные заместители и галогены вызывают несущественное изменение в спектре бензола.

При введении в бензольное кольцо таких заместителей, как OH, OCH₃, NH₂, NR₂, интенсивность *B*-полосы увеличивается примерно в 10 раз, полоса сдвигается в сторону больших длин волн и сглаживается колебательная структура (рис. 23, 2, 3).

Спектры поглощения гетероциклических соединений. Как для ациклических и карбоциклических рядов, интенсивное избирательное поглощение в видимой и ультрафиолетовой областях спектра характеризует только те гетероциклические соединения, которые содержат по крайней мере одну ненасыщенную хромофорную группировку:



Наличие гетероатома в кольцевых ненасыщенных системах стирет колебательную структуру спектра; в спектрах гетероциклов ис-

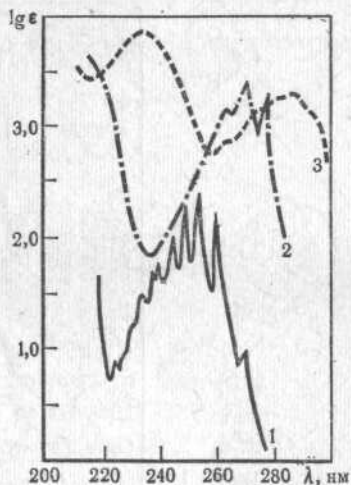


Рис. 23. УФ-спектры бензола (1), фенола (2), анилина (3)

чезают специфические черты ароматических соединений и гетероциклические соединения имеют обычно монотонные кривые поглощения.

Таблица 7

Электронные спектры простых органических соединений

Хромофор	Соединение	K-полоса		R-полоса	
		λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}
	Ацетальдегид	—	—	293	12
	Ацетон	—	—	271	16
	Уксусная кислота	—	—	204	60
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NNHCONH}_2$	226	11000		
$-\text{N}=\text{N}-$	Диазометан	—	—	340	13
$-\text{N}=\text{O}$	Нитрозобутан	—	—	300	100
$-\text{O}-\text{NO}_2$	Этилнитрат	—	—	270	12
$-\text{NO}_2$	Нитрометан	—	—	271	19
$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	Октилнитрит	230	2200	370	56
	Бутадиен	217	20900	—	—
	Окись мезитила	230	12600	327	40

В табл. 8 приведены спектры поглощения некоторых гетероциклических соединений.

Таблица 8

Поглощение гетероциклических соединений

Соединение	Полоса I		Полоса II	
	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}
Фуран	200	10000	252	1
Тиофен			235	4500
Пиррол	210	16000	340	300
Пиридин	195	7500	250	2000
Пиримидин			243	3000

2. ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС *

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является наиболее мощным методом физико-химического исследования органических соединений. Мы рассмотрим только *протонный магнитный резонанс* (ПМР) — резонанс на ядрах водорода, поскольку этот вид ЯМР применяется наиболее широко.

С помощью спектроскопии ПМР можно решать те же задачи, что и с помощью ИК- и УФ-спектроскопии: определять структуру органических соединений, проводить кинетические измерения, решать задачи количественного и качественного анализа. Как правило, спектр ПМР дает гораздо больше информации об органическом соединении, чем другие виды спектроскопии; однако все методы спектрального исследования лучше применять комплексно, поскольку они взаимно дополняют друг друга.

Как же возникает спектр ПМР? Ядра некоторых атомов, в том числе и водорода, обладают магнитным моментом. Если ядро атома водорода — протон — попадает в постоянное магнитное поле, то магнитный момент его может быть направлен или по направлению внешнего магнитного поля или против; в первом случае его спин равен $-1/2$, во втором $+1/2$. В соответствии с законами квантовой физики другие расположения запрещены. Расположение по направлению магнитного поля энергетически несколько более выгодно, и, чтобы расположиться против направления магнитного поля, ядро должно получить определенный квант энергии, который мы обозначим ΔE . Поэтому, если дополнительно воздействовать на протон излучением с такой частотой, чтобы соблюдалось равенство $\Delta E = h\nu$ (h — постоянная Планка), то будет происходить поглощение этого излучения и изменение ориентации его магнитного спина.

Спектрометр ПМР (рис. 24) имеет мощный магнит 1, способный создать постоянное однородное магнитное поле напряженностью от 10 000 и более эрстед. Между полюсами этого магнита помещается ампула с образцом 2. Для устранения флуктуаций в однородности поля ампула быстро вращается. Имеется генератор радиоизлучения 3, которое направлено перпендикулярно магнитному полю. Спектр записывается регистратором резонанса 4.

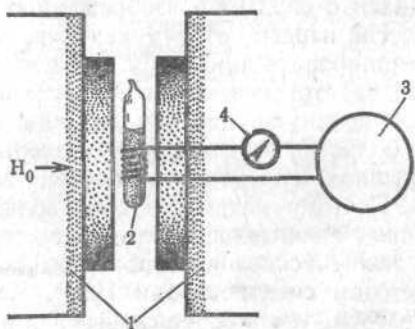


Рис. 24. Схематическое изображение спектрометра ПМР простой конструкции:

1 — магнит; 2 — ампула с образцом; 3 — генератор радиоизлучения; 4 — регистратор

* Детально с методом ЯМР можно ознакомиться в кн. Б. И. Ионина и Б. А. Ершова «ЯМР-спектроскопия в органической химии». «Химия», 1967.

Принято характеризовать спектрометры ПМР по рабочей частоте генератора резонанса, которая связана с напряженностью магнитного поля прямой пропорциональной зависимостью.

В настоящее время выпускают спектрометры с рабочей частотой 60, 100 и 200 мегагерц (Мгц), следовательно, с длиной волны 5, 3 и 1,5 м. Таким образом, для облучения вещества в спектрометрах используются радиоволны.

Когда при облучении образца меняющаяся радиочастота начнет соответствовать соотношению $\Delta E = h\nu$ для конкретного протона, то в этом и только в этом случае будет происходить поглощение излучения веществом, т. е. появляется пик поглощения на регистраторе резонанса. Таким образом, меняя радиочастоту в области всего спектра, мы получим своеобразную «фотографию» всех протонов, содержащихся в образце и изображенных пиками поглощения в спектре.

На первый взгляд кажется, что все протоны в веществе будут резонировать при одной и той же частоте. Однако в действительности эта частота зависит от положения конкретного протона в органической молекуле, так как под влиянием соседних атомов протон может в большей или меньшей степени экранироваться электронами их внешних валентных оболочек.

Поэтому магнитное поле вблизи конкретных протонов молекулы может значительно отличаться от H_0 , приложенного к образцу. Это и лежит в основе всех исследований структуры химических соединений методом спектроскопии ПМР. Чем сильнее оттянуты электроны от протона, тем в более слабых полях (т. е. тем левее в спектре) наблюдается его резонансная частота в виде пика поглощения.

Для определения положения резонансной линии введено понятие *химического сдвига* этой линии относительно линии эталонного вещества. Величина химического сдвига чаще всего обозначается δ . За эталонное вещество в настоящее время берется тетраметилсилан $I(CH_3)_4SiI$ (ТМС), химический сдвиг 12 эквивалентных протонов которого принят равным нулю (в шкале δ), поскольку резонансные сигналы большинства органических соединений расположены в более слабых полях.

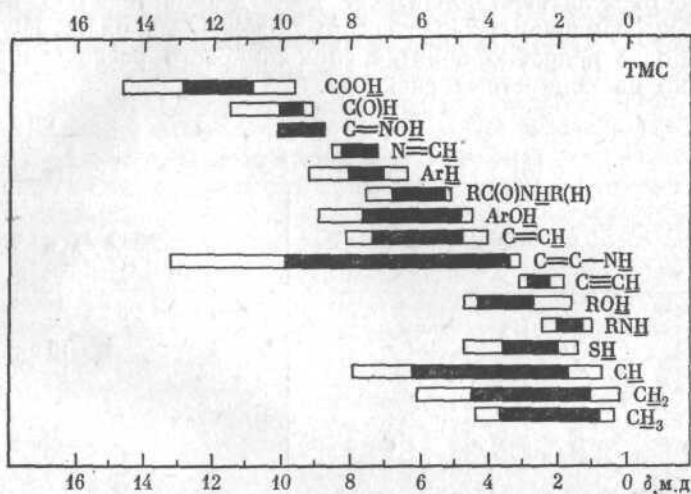
Для большинства органических соединений δ изменяется в пределах от 0 до $10 \cdot 10^{-6}$ (вместо 10^{-6} обычно пишут «м. д.» — миллионные доли); исключение составляют протоны, связанные водородными связями, — для них δ изменяется от 10 до 20 м. д.

Величина химического сдвига δ не зависит от рабочей частоты спектрометра и является константой.

В табл. 9 приведены значения химических сдвигов различных видов протонов. В таблице показано, в каких областях шкалы δ могут находиться сигналы протонов различного типа в зависимости от их окружения. Так, сигналы CH_3 -групп (нижняя строка таблицы) могут находиться в области от 0,5 до 3,6 м. д. в зависимости от того, какому соединению принадлежит CH_3 -группа.

Интенсивность резонансного пика всегда пропорциональна числу эквивалентных протонов, обусловивших появление этого пика. Поэтому по химическому сдвигу и относительной интенсивности линий

Химические сдвиги различных видов протонов



в спектре ПМР можно сказать, сколько и каких протонов содержится в молекуле органического соединения; в большинстве случаев это почти эквивалентно определению структуры соединения.

Если мы наблюдаем резонансный сигнал определенных протонов, например групп CH_3 , CH_2 , CH , а у соседних атомов углерода находится n эквивалентных протонов, то резонансный сигнал протонов этих групп расщепляется на $n + 1$ линий — *спин-спиновое расщепление*. Расстояние между всеми соседними линиями в расщепленном сигнале одинаково, обычно оно выражается в герцах (Гц), не зависит от рабочей частоты спектрометра, называется константой спин-спинового расщепления (взаимодействия) и обозначается буквой J .


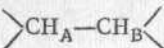
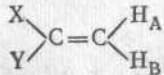
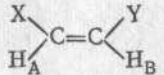
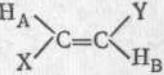
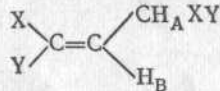
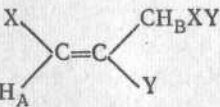
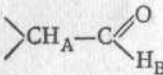
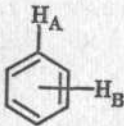
Суть этого явления нетрудно понять на следующем примере. Пусть рядом с протоном, который резонирует, находится еще протон, ядро которого может иметь спин $+\frac{1}{2}$ или $-\frac{1}{2}$. В первом случае суммарное магнитное поле $H_1 = H_0 + \Delta H$, во втором $H_2 = H_0 - \Delta H$. Поскольку статистически для всех молекул образца оба случая почти равновероятны, сигнал первого протона будет расщепляться на два сигнала равной интенсивности. Нетрудно показать, что если рядом находятся два протона, то сигнал будет расщепляться на три сигнала, интенсивность которых подчиняется соотношению 1 : 2 : 1. Спин-спиновое взаимодействие протонов наблюдается только в том случае, если они химически не эквивалентны и расстояние между ними не превышает двух или трех (в редких отдельных случаях и больше) связей, т. е. только для фрагментов типа



В табл. 10 приведены значения наиболее характерных величин J . Хотя спин-спиновое расщепление и усложняет картину спектра, мультиплетность (сложность) сигнала дает дополнительную и весьма ценную информацию о характере расположенных рядом групп протонов. Более подробно понятие спин-спинового расщепления будет разобрано на конкретных спектрах.

Таблица 10

Величины спин-спинового расщепления

Фрагмент	Величина $J_{A, B}$, гц
 (если H_A и H_B не эквивалентны)	12—15
	2—9
	0—3,5
	6—14
	11—18
	4—10
	0,5—2,5
	1—3
	Орто — 7—10 Мета — 2—3 Пара — 0—1

Для съемки спектра ПМР обычно берут 5—15%-ный раствор вещества в растворителях, как правило, не имеющих своих протонов, чтобы не усложнять картину спектра (CCl_4 , CS_2), часто применяются дейтерированные растворители (CDCl_3 , CD_3OD , C_6D_6). Затем в раствор прибавляют каплю тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта. Ниже разобраны примеры спектров ПМР.

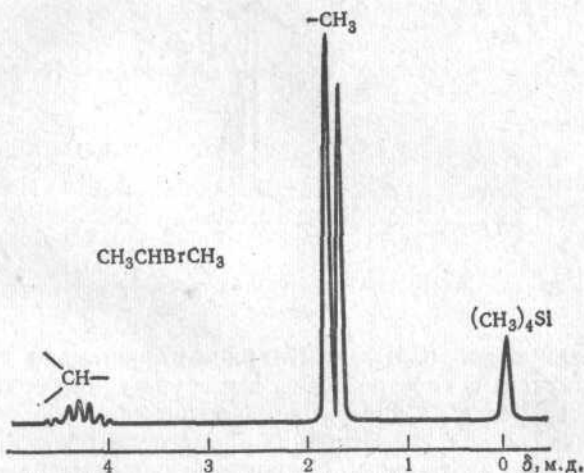


Рис. 25. Спектр ПМР 2-бромпропана

2-Бромпропан $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$. На рис. 25 приведен спектр ПМР 2-бромпропана. В спектре видны две группы линий: дублет (две линии), $\delta = 1,71$ м. д., и септет (семь линий), $\delta = 4,32$ м. д.; J в обоих случаях равно 7 гц, относительная интенсивность сигналов $6 : 1$. Эта картина характерна для изопротильного радикала $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, так как группа $\text{>CH}-$ расщепляет сигнал двух соседних эквивалентных метильных групп в дублет (по формуле $n + 1$), а шесть эквивалентных протонов метильных групп расщепляют сигнал протона группы $\text{>CH}-$ в септет. Относительная интенсивность характеризует число эквивалентных протонов в каждой группе. Сигнал группы $\text{>CH}-$ сдвинут в более слабое поле, так как рядом находится сильно оттягивающий электроны атом брома.

Изопропил-трет-бутиловый эфир $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. На рис. 26 приведен спектр ПМР изопропил-трет-бутилового эфира. В спектре видны три группы линий: дублет, $\delta = 1,12$ м. д., синглет (одна линия), $\delta = 1,18$ м. д., и септет, $\delta = 3,78$ м. д. Сравнивая этот спектр с предыдущим, легко можно заключить, что появление в спектре дублета и септета ($J = 7$ гц) относительной интенсивности $6 : 1$ определяется изопротильной группой (левая линия дублета почти налагается на рядом расположенный синглет). Появление синглета с относительной интенсивностью 9 обусловлено девятью эквивалентными протонами трех метильных групп трет-бутила.

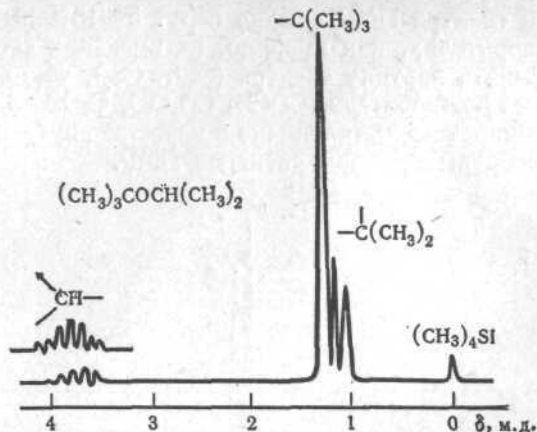


Рис. 26. Спектр ПМР изопропил-*tert*-бутилового эфира

Диэтиловый эфир ($C_2H_5)_2O$. На рис. 27 приведен спектр ПМР диэтилового эфира. В спектре видны две группы линий: триплет (три линии), $\delta = 1,07$ м. д., и квадруплет (четыре линии), $\delta = 3,36$ м. д., в обоих случаях $J = 7$ *гц*. Величина δ определяется по положению центра каждого мультиплета. Сравнивая найденные значения δ с данными табл. 9, можно предположительно сказать, что первый сигнал относится к группе CH_3 , а второй — к группе CH_2 , поскольку группа

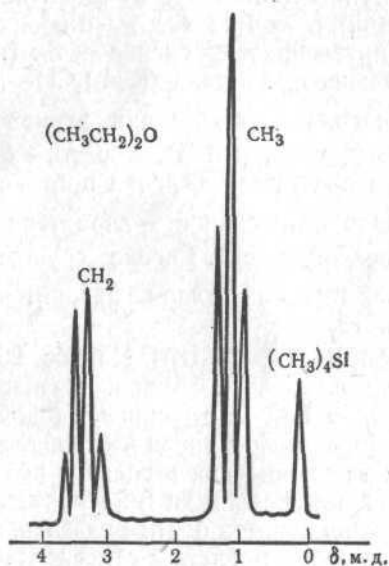


Рис 27 Спектр ПМР диэтилового эфира

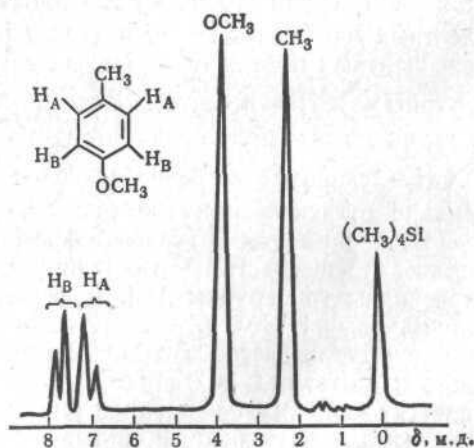


Рис. 28. Спектр ПМР 4-метокситолуола

CH_2 присоединена к сильно оттягивающему электроны атому кислорода. Относительная интенсивность сигналов (3 : 2) подтверждает наши предположения. Наконец, сигнал расщепляется в триплет, если рядом с ним находится группа CH_2 (по формуле $n + 1$), или в квадруплет, если рядом расположена группа CH_3 , что и имеет место в радикале $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$.

4-Метокситолуол. На рис. 28 приведен спектр ПМР 4-метокситолуола. Сигналы протонов групп CH_3 и CH_3O видны в виде синглетов (одна линия) при $\delta = 2,28$ и $3,75$ м. д. в соответствии с данными табл. 9. Сигналы ароматических протонов видны как два дублета (две линии), $\delta = 7,75$ и $7,05$ м. д., $J = 9$ *гц*. Сигналы H_B наблюдаются в более слабых полях ($\delta = 7,75$ м. д.), так как электронная плотность около этих протонов уменьшается вследствие электроно-акцепторного индуктивного влияния группы CH_3O . Величина спин-спинового взаимодействия каждого протона H_A с соседним H и, наоборот, каждого H_B с соседним H_A , равна 9 *гц*, поэтому сигналы H и H_B видны как два дублета.

3. ГАЗО-ЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ*

Для разделения смесей органических соединений применяются различные методы хроматографии. В последнее время очень широкое распространение получил метод *газовой хроматографии*.

Газовая хроматография представляет собой процесс, в котором разделение смесей производится с помощью подвижной газовой фазы, проходящей вместе со смесью над сорбентом. Метод подобен распределительной колоночной хроматографии, за исключением того, что подвижная жидкая фаза заменена подвижной газовой фазой. В газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) сорбентом является нелетучая жидкость, нанесенная на инертный твердый носитель. Подвижная фаза, или газ-носитель, представляет собой инертный газ, который пропускается с постоянной скоростью через колонку.

Качественно процесс газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) прост и не требует сложной аппаратуры. Разделение смеси осуществляется в колонках, представляющих собой трубки с внутренним диаметром 4—6 мм, заполненные инертным носителем с большой удельной поверхностью, например, цеолитом, пропитанным нелетучей жидкостью (даже при относительно высоком насыщении жидкой фазой цеолит имеет вид сухого порошка).

Когда проба, содержащая смесь компонентов, вводится в движущийся поток газа, эти компоненты продвигаются вдоль колонки со скоростью, зависящей от их летучести и взаимодействия с нелетучей жидкой фазой.

Во время прохождения смеси компонентов по колонке компонент с более высокой растворимостью в жидкой фазе задерживается (отстает) в своем движении. В процессе распределения компонентов анализируемого вещества между газом и жидкой фазой устанавливается такой режим, при котором компоненты выходят из колонки в виде бинарных смесей с газом-носителем в определенной последовательности.

Основная аппаратура. Как уже отмечалось, одним из преимуществ ГЖХ является сравнительная простота аппаратуры, что обеспечивает возможность широкого применения этого метода для разделения смесей. Аппаратура для любого газохроматографического разделения состоит из следующих основных элементов или узлов: устройства для питания газом-носителем и регулирования пото-

* Детальное описание метода ГЖХ можно найти в книгах: К. А. Гольберт, М. С. Вигдергаус. Курс газовой хроматографии. «Химия», 1967; Г. Берчфильд, Э. Сторрс. Газовая хроматография в биохимии. «Мир», 1964.

ка, входной ячейки с приспособлением для ввода пробы, колойки и детектора (рис. 29). Газ-носитель подается из баллона 1 через редуктор 2 и вентиль точной регулировки 3, который регулирует давление на входе прибора и скорость потока во всей системе. Давление регистрируется точным манометром 4. После предварительного подогрева в спирали 5 газ попадает в устройство

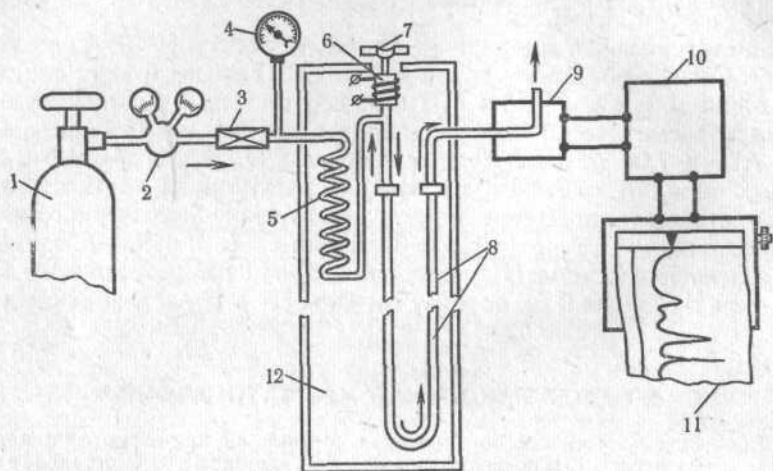


Рис. 29. Принципиальная схема газового хроматографа:

1 — баллон; 2 — редуктор; 3 — вентиль точной регулировки; 4 — манометр; 5 — спираль; 6 — инжектор; 7 — самоуплотняющаяся прокладка; 8 — колонка; 9 — детектор; 10 — электронный усилитель; 11 — самописец; 12 — термостат

для ввода пробы — инжектор 6. В большинстве случаев небольшие жидкие пробы или растворы вводятся микрошприцем в ток газа в инжекторе через самоуплотняющуюся прокладку 7. Для быстрого испарения всех компонентов пробы инжектор нагревается до температуры, близкой к температуре кипения самого высококипящего компонента смеси.

Пары пробы, растворенные в газе-носителе, поступают в колонку 8, где и происходит разделение компонентов. Газ-носитель, содержащий разделенные компоненты, поступает в детектор 9, реагирующий на изменение состава протекающего газа. Сигнал детектора усиливается электронным усилителем 10 и регистрируется самописцем 11.

Поскольку удерживание зависит от температуры, хроматографическая колонка помещается в термостат 12, температура которого подбирается в зависимости от свойств анализируемых компонентов.

На рис. 30 приведена типичная хроматограмма разделения многокомпонентной смеси эфиров жирных кислот.

Хроматографический детектор представляет собой прибор, позволяющий фиксировать какое-либо физико-химическое свойство бинарной смеси, выходящей из колонки, — *элюата*, определяемое ее составом. Хроматографический детектор должен обладать универсальностью, так как в процессе анализа через него могут проходить бинарные смеси газа-носителя с веществами самого различного строения. Концентрация вещества в элюате обычно очень мала, поэтому детектор должен быть очень чувствителен. Поскольку показания детектора используются для количественных расчетов, желательна линейная зависимость сигнала от концентрации вещества. Наконец, детектор должен обеспечивать возможность непрерывной автоматической регистрации показаний в процессе анализа.

Наиболее распространенным детектором является *катарометр*, принцип работы которого основан на изменении электрического сопротивления проводни-

ка в зависимости от теплопроводности окружающей среды (элюата). Чувствительность детекторов такого типа составляет примерно 10^{-8} моля растворенного вещества на 1 моль газа-носителя.

При работе с катарометрами наилучшими газами-носителями оказываются Не и H_2 , обладающие высокой теплопроводностью, резко отличающейся от теплопроводности анализируемых компонентов.

Другим широко распространенным типом детекторов являются пламенно-ионизационные детекторы. Как известно, газы при обычных условиях не проводят ток. Если же под воздействием, например, пламени в газе образуются ионы, радикалы или свободные электроны, то даже при очень небольшой концентрации этих частиц газы становятся проводниками. На этом и основано действие пламенно-ионизационного детектора.

Жидкая фаза. Выбор наилучшей жидкой фазы для разделения конкретной смеси имеет решающее значение. В общем случае жидкая фаза должна быть хорошим растворителем — нелетучим, термически стойким и химически инертным по отношению к разделяемым веществам при температуре колонки.

Соединения, наиболее широко применяющиеся в качестве жидких фаз, приведены в табл. 11, где также указаны рекомендуемые температурные пределы и классы веществ, для разделения которых они рекомендуются.

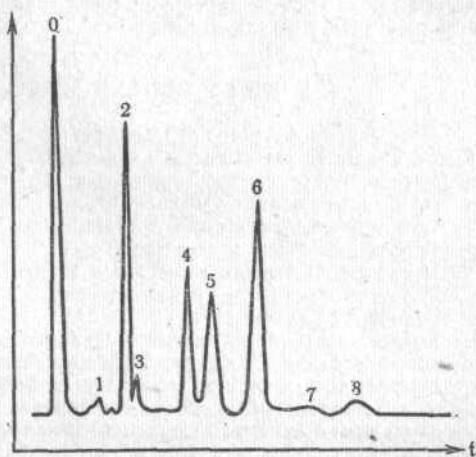


Рис. 30. Хроматограмма метиловых эфиров жирных кислот:

1 — миристиновой; 2 — пальмитиновой; 3 — стеариновой; 4 — олеиновой; 5 — линолевой; 6 — линоленовой; 7 — арахидиновой; 8 — бегеновой

Таблица 11

Жидкая фаза	Типы разделяемых веществ	Верхний температурный предел, °C
Парафиновое масло	Парафины, олефины, галогениды	150
Силиконы	Парафины, олефины, простые эфиры, сложные эфиры	200 (зависит от молекулярного веса)
Полиэтиленгликоли (карбоваксы)	Амины, нитрилы, кетоны, простые эфиры, спирты, сложные эфиры, ароматика	250 (зависит от молекулярного веса)
Диинилфталат	Для всех полярных веществ	130

Исключительный интерес, проявляемый к газо-жидкостной хроматографии, объясняется целым рядом преимуществ, присущих ей. Простота аппаратного оформления позволяет варьировать условия хроматографии в самых широких пределах (подбор соответствующих фаз, широкий предел изменений температур-

ного режима, изменение скорости газового потока и т. п.), что позволяет добиться хорошего разделения практически любых смесей. Быстрота анализа, высокая степень чувствительности, позволяющая разделять даже несколько микролитров смеси, делают метод ГЖХ незаменимым в современной химической лаборатории. Газожидкостная хроматография позволяет сравнительно быстро и эффективно решать такие задачи, которые ранее казались неразрешимыми или требовали огромных затрат труда и времени.

4. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ *

Масс-спектрометрия представляет собой метод исследования веществ, основанный на определении массы и относительного количества ионов, образованных из веществ, подвергнутых ионизации. Приборы, позволяющие получить масс-спектры, носят название масс-спектрометров.

Каждый масс-спектрометр независимо от деталей конструкции состоит из следующих основных элементов:

- 1) системы введения вещества в прибор;
- 2) источника ионов, предназначенного для получения положительных ионов из анализируемых веществ;
- 3) масс-анализатора, предназначенного для разделения положительных ионов по массам (вернее, по отношению массы к заряду);
- 4) детектора и регистрирующего устройства, предназначенного для регистрации количества образующихся ионов различной массы;
- 5) вакуумно-откачной системы, обеспечивающей необходимый вакуум в приборе.

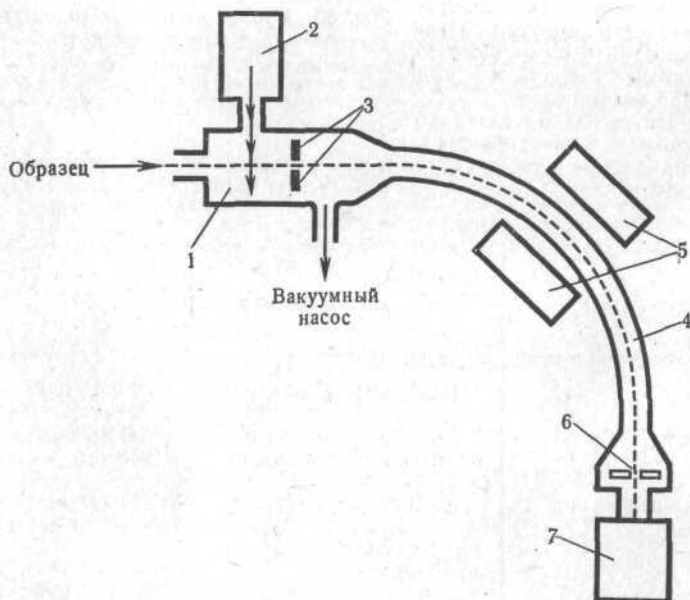


Рис. 31. Схема устройства масс-спектрометра:

1 — источник ионов; 2 — источник электронов; 3 — ускорительные пластины; 4 — масс-анализатор; 5 — магнит; 6 — щель; 7 — коллектор ионов

* Подробно с методом масс-спектрометрии можно ознакомиться по монографиям: А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий. Введение в масс-спектрометрию органических соединений. «Химия», 1966; Д. ж. Бейнон. Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. «Мир», 1964.

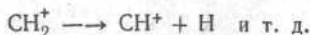
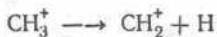
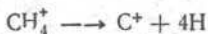
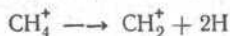
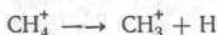
Схематическое изображение устройства масс-спектрометра приведено на рис. 31. Прежде всего исследуемое вещество необходимо ионизовать. Наиболее распространенным методом ионизации в органической масс-спектрометрии является бомбардировка вещества электронами в газовой фазе. Система введения вещества в прибор служит для перевода исследуемого вещества в газовую фазу и непрерывной подачи его с постоянной скоростью в источник ионов 1, где происходит ионизация. В источнике ионов в условиях глубокого вакуума (10^{-8} — 10^{-7} мм рт. ст.) электроны, эмиттируемые раскаленным катодом 2, получают за счет ускорения между заряженными пластинами определенную энергию. Проходя через разреженный газ, эти электроны, сталкиваются с молекулами исследуемого вещества. Как только энергия электронов окажется несколько выше так называемого порога ионизации (9—12 эв), становится возможным процесс ионизации.

Например, при этой энергии процесс взаимодействия электрона с молекулой метана можно изобразить так:



Ион CH_4^+ , вес которого с точностью до одного электрона равен молекулярному весу метана, носит название *молекулярного иона*.

Еще бoльшие величины энергии бомбардирующих электронов (30—100 эв) обуславливают возможность не только ионизации, но и разрыва химических связей в бомбардируемой молекуле с образованием *положительно заряженных ионов* и нейтральных осколков, т. е. наряду с ионизацией исходной молекулы начинают идти процессы диссоциации и образуются так называемые *осколочные ионы*:



Совокупность всех процессов, приводящих к образованию ионов различного вида, называется *диссоциативной ионизацией*.

Таким образом, в результате диссоциативной ионизации в источнике ионов образуются положительные ионы с разной массой. Все эти ионы выталкиваются электрическим полем из камеры, формируются в пучок, ускоряются разностью потенциалов в 2—4 кэв и вылетают в масс-анализатор 4, в котором ионы тем или иным способом делятся на группы или пучки ионов так, что в каждой из групп содержатся только ионы одной и той же массы (точнее, с одним и тем же отношением массы к заряду). Наиболее широко используемым методом разделения по массам является применение магнитного поля, силовые линии которого перпендикулярны траектории ионов.

В этом случае радиус кривой движения иона (r) при данном ускоряющем напряжении U и напряженности магнитного поля H определяется отношением массы к заряду (m/e):

$$r^2 = \frac{2U}{H^2} \cdot \frac{m}{e}$$

Изменяя напряженность магнитного поля H при постоянном ускоряющем напряжении U , можно последовательно подавать на коллектор регистрирующего устройства ионы с той или иной массой. Таким образом, осуществляется развертка спектра.

Разделенные по массам в масс-анализаторе ионы принимаются детекторами, а регистрирующие устройства тем или иным способом, позволяют оценить относительные количества ионов определяемой массы.

Совокупность относительных значений количества заряженных частиц для каждого из имеющихся значений массы (точнее, m/e) представляет собой полный масс-спектр данного вещества. В зависимости от числа атомов, входящих в состав исследуемого соединения, и от строения его молекулы получают более или менее сложный масс-спектр.

На рис. 32 представлен масс-спектр метилового эфира муравьиной кислоты, а на рис. 33 и 34 — масс-спектры 2-бромбутана и ацетофенона. По оси абсцисс

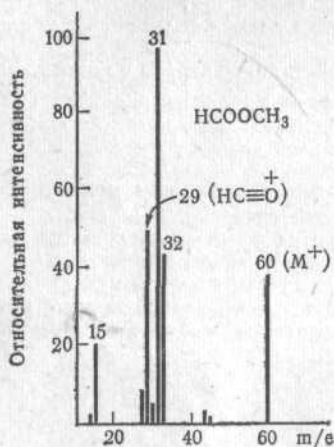


Рис. 32. Масс-спектр метилового эфира муравьиной кислоты

отложены значения m/e , а высота пика пропорциональна количеству образующихся ионов с данным m/e . Максимальный пик в масс-спектре принят за 100%. Для наглядности на масс-спектрах приведен состав некоторых ионов, соответствующих интенсивным пикам. Пик молекулярных ионов отмечен M^+ .

Необходимость работы в глубоком вакууме обуславливает наличие вакуумно-откачной системы, в состав которой входят форвакуумные и диффузионные насосы, измерители вакуума и система трубопроводов и вентиляций.

Современный масс-спектрометр — это сложный прибор, включающий в себя ионно-оптическую и высоковакуумную системы, электронную аппаратуру для усиления и измерения ионных токов, питания масс-анализатора и источника ионов.

Области применения молекулярной масс-спектрометрии в органической химии весьма разнообразны. Постараемся кратко перечислить основные из них.

1. Установление структуры органических веществ.

В этом случае на основании масс-спектра вещества устанавливаются молекулярный вес и, используя общие эмпирические закономерности, связывающие структуру органических соединений

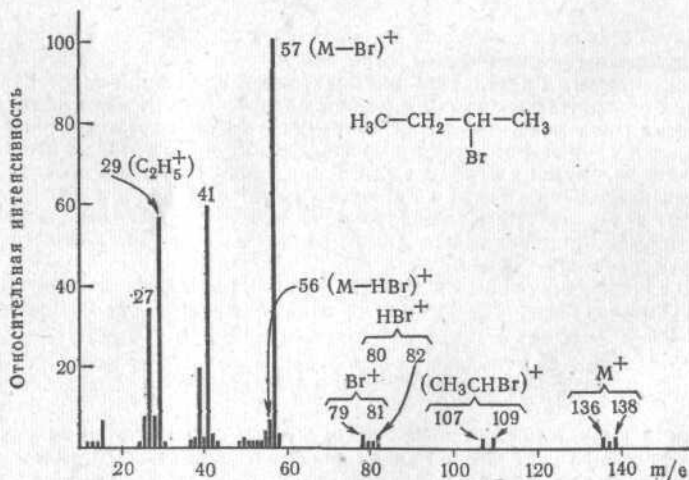


Рис. 33. Масс-спектр 2-бромбутана

с масс-спектрами, по массе и интенсивности пиков осколочных ионов получают сведения о расположении различных атомов и групп в исследуемой молекуле. Например, в случае 2-бромбутана (см. рис. 33) наибольшие по массе ионы с значением $m/e = 136$ и 138 соответствуют молекулярному иону, который благодаря наличию двух стабильных изотопов брома (Br^{79} и Br^{81}) дает характерный дублет пиков с соотношением интенсивностей приблизительно 1 : 1. Если бы в молекуле содержался атом хлора, то соотношение пиков молекулярных ионов было бы примерно 3 : 1, разумеется, и значение m/e было бы другим. Фтор и иод имеют по одному стабильному изотопу и в этом случае дублета не было бы.

О содержании в молекуле атома брома свидетельствуют также пики ионов Br^+ ($m/e = 79$ и 81) и HBr^+ (80 и 82). Для галогеналканов весьма характерны ионы $(\text{M} - \text{Hal})^+$ и $(\text{M} - \text{NHal})^+$, где M — молекулярный ион, а $(\text{M} - \text{Hal})^+$ и $(\text{M} - \text{NHal})^+$ обозначают ионы, образовавшиеся в результате потери молекулярным ионом атома галогена и молекулы галогеноводорода соответственно.

В рассматриваемом случае это ионы $(\text{M} - \text{Br})^+$ и $(\text{M} - \text{HBr})^+$ с m/e соответственно 57 и 56; они характеризуют также и углеводородный радикал.

По галогенсодержащим осколочным ионам можно установить наличие или отсутствие заместителя в алкильной цепи. Так, ионы с m/e , равным 107 и 109, соответствующие осколку $(\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{Br})^+$, свидетельствуют о наличии метильного заместителя в β -положении к атому Br , или, иначе говоря, о том, что бром находится у вторичного углеродного атома.

Комбинация масс-спектрометрических данных с данными, ПМР, -УФ и ИК-спектроскопии позволяет достаточно надежно установить структуру исследуемого органического соединения.

2. Идентификация и количественный анализ органических соединений. Масс-спектр индивидуального соединения обладает весьма высокой специфичностью. Это позволяет с большой достоверностью идентифицировать исследуемое соединение по его масс-спектру. Аналогично проводят качественный анализ не слишком сложных смесей (3—8 компонентов) и установление чистоты исследуемого соединения.

3. Количественный анализ с установлением индивидуального состава. В том случае, когда состав смеси органических соединений не слишком сложен (до 10—15 компонентов), возможно количественное определение содержания каждого из компонентов. Количественный анализ базируется: а) на зависимости интенсивности любого пика масс-спектра данного вещества от парциального давления его в системе введения вещества или, иначе говоря, от молярной концентрации его в смеси и б) на аддитивности масс-спектров.

Коэффициент пропорциональности между величиной пика в спектре и парциальным давлением вещества в системе введения называется *коэффициентом ионизации* K . Для получения величины K прибор калибруется; возможно с некоторыми ограничениями использование при анализе табличных значений K .

Особую область представляет количественное определение микропримесей.

4. Количественный анализ с установлением структурно-группового состава сложных смесей. В этой области масс-спектрометрический метод превосходит

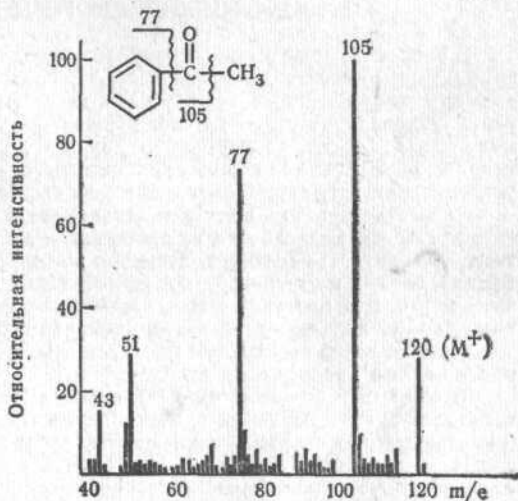


Рис. 34. Масс-спектр ацетофенона

все существующие методы по скорости, точности и объему получаемой информации. Особенно эффективно сочетание масс-спектрометрического метода с хроматографией. Наиболее широкое развитие этот метод получил в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

5. **Определение некоторых молекулярных характеристик.** Одним из важных направлений работ в области органической масс-спектрометрии является измерение потенциалов ионизации молекул, оценка энергии связей, измерение скрытой теплоты испарения и сублимации и ряда других параметров, характеризующих органическую молекулу.

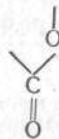
5. КОМПЛЕКСНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ *

В последние годы в химии природных соединений находят все более широкое применение физико-химические методы исследования. Применение этих методов наряду с классическими химическими методами позволяет быстро решать проблемы установления строения сложнейших природных объектов, таких как витамины, антибиотики, алкалоиды, стероиды и др. Однако в простых случаях применение одних физико-химических методов оказывается часто достаточным для установления структуры выделяемых из сырья природных объектов.

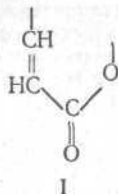
В качестве примера приведем установление структуры одного из алкалоидов (т. пл. 118°C), выделенного из растения *Artemisia canariensis*. Согласно элементному анализу, выделенное вещество имело брутто-формулу $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3)_n$. Простейший анализ масс-спектра показал наличие молекулярного пика с массовым числом 176. Это говорило о том, что в приведенной брутто-формуле $n = 1$ и дополнительно подтверждало данные анализа о брутто-формуле $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$.

Прежде всего необходимо было решить, в составе каких групп находятся в молекуле три кислородных атома.

В области $3000\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ИК-спектра не наблюдалось поглощения гидроксильных групп, но имелась очень интенсивная полоса поглощения 1745 см^{-1} , безусловно, относящаяся к поглощению карбонильной группы. Кроме того, присутствовала полоса поглощения 1135 см^{-1} . Совокупность этих двух полос позволяла предположить наличие лактонной группировки:



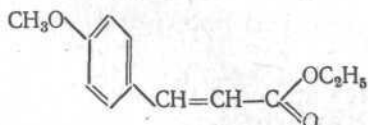
Поглощение высокой интенсивности при 1615 см^{-1} указывало на присутствие сопряженной двойной связи. Очевидно, она могла быть сопряжена с двойной связью $\text{C}=\text{O}$, ибо поглощение карбонильной группы (1745 см^{-1}) было несколько занижено. Таким образом, в молекуле, вероятно, присутствовал фрагмент



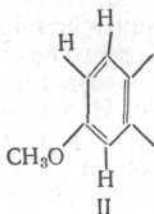
* Задачи на комплексное применение физико-химических методов для выяснения структур соединений можно найти в кн. Л. А. Казыцыной, Н. Б. Куплетской. «Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии». «Высшая школа», 1971.

Две полосы (1565 и 1505 см^{-1}) определенно указывали на имеющееся в соединении ароматическое бензольное кольцо. Отсутствие поглощения около 750 см^{-1} исключало моно- и дизамещенное бензольное кольцо и позволяло предположить три- и более замещенное производное бензола.

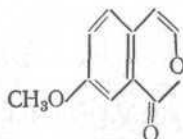
Очень широкое поглощение в УФ-области, имеющее тонкую структуру ($\lambda_{\text{max}} = 320\text{ м.к.м.}$, $\lg \epsilon = 4,1$), свидетельствовало о присутствии сложной сопряженной системы. Из литературных данных следовало, что УФ-спектр исследуемого соединения практически подобен спектру этилового эфира *п*-метоксикоричной кислоты:



Данные ПМР-спектроскопии показали наличие CH_3O -группы, связанной с бензольным кольцом ($\delta = 3,85$ м. д.), и трех ароматических протонов, один из которых изолированный ($\delta = 6,75$ м. д.), а два других находятся рядом ($6,8$ и $7,4$ м. д.), и, наконец, двух этиленовых протонов, находящихся в *цис*-положении ($\delta = 6,25$ и $7,65$ м. д.). Суммируя вышеизложенные факты, можно было предположить наличие в соединении фрагмента



Фрагмент I содержит три атома углерода, два атома кислорода и два атома водорода, т. е. имеет брутто-формулу $\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_2$, а брутто-формула фрагмента II $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$. Сложив брутто-формулы фрагментов I и II, мы получаем $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3$, т. е. брутто-формулу исследуемого соединения. Это говорит о том, что в соединении не присутствуют никакие другие фрагменты. Соединив полученные фрагменты, можно было сделать заключение о том, что исследуемое соединение имеет структуру



7-метоксикумарин