



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

Кафедра «Органическая химия»

И.М. ТКАЧЕНКО
М.Р. БАЙМУРАТОВ
Ю.Н. КЛИМОЧКИН

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сборник задач и упражнений

Самара
Самарский государственный технический университет
2022

Печатается по решению редакционно-издательского совета СамГТУ

УДК 543.421/.424, 543.51, 543.429.23

Ткаченко И.М.

Идентификация органических соединений: сборник задач и упражнений / *И.М. Ткаченко, М.Р. Баймуратов, Ю.Н. Климочкин.* – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2022. – 80 с.

В сборнике приводятся задачи и упражнения по интерпретации спектров поглощения органических соединений в инфракрасной области (ИК-) и масс-спектров а также спектров ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Сборник предназначен для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки бакалавриата 04.03.01 «Химия», магистратуры 04.04.01 «Химия», специалитета 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», магистратуры 18.04.01 «Химическая технология». Пособие предназначено для решения задач на занятиях, а также для подготовки к промежуточной аттестации по дисциплинам «Современные методы идентификации и выделения органических соединений» и «Спектрометрия в нефтепереработке, нефтехимии, катализе».

УДК 543.421/.424, 543.51, 543.429.23

ББК 24.46

Рецензент: д. хим. наук, профессор В.А. Осянин

© И.М. Ткаченко, М.Р. Баймуратов, Ю.Н. Климочкин, 2022

© Самарский государственный технический университет, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Адсорбционная ИК-спектроскопия.....	5
Масс-спектрометрия	24
Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР).....	37
ИК- + ^1H ЯМР спектроскопия.....	49
^1H + ^{13}C ЯМР спектроскопия	60
Приложение	70
Список литературы	79

ПРЕДИСЛОВИЕ

Задача настоящего сборника состоит в том, чтобы выработать у студентов, изучающих дисциплину современные методы идентификации и выделения органических соединений, логику мышления в процессе решения задач, научить самостоятельно решать сложные задачи на установление структуры органических соединений, осмысленно используя и закрепляя теоретический материал.

В сборнике приводятся задачи и упражнения по инфракрасной (ИК) спектроскопии, масс-спектрометрии, ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H и ^{13}C , а также комплексные задачи на установление структуры органических соединений совокупностью данных методов.

Предназначено для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлениям подготовки бакалавриата 04.03.01 «Химия», магистратуры 04.04.01 «Химия», специалитета 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия», магистратуры 18.04.01 «Химическая технология». Пособие предназначено для решения задач на занятиях, а также для подготовки к промежуточной аттестации по дисциплинам «Современные методы идентификации и выделения органических соединений» и «Спектрометрия в нефтепереработке, нефтехимии, катализе».

Надеемся, что данный сборник задач будет приносить пользу обучающимся, послужит связующим звеном между теоретическим курсом и лабораторным практикумом, поможет организовать самостоятельную работу в аудитории и дома.

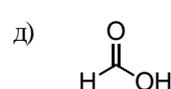
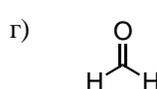
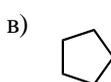
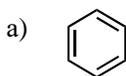
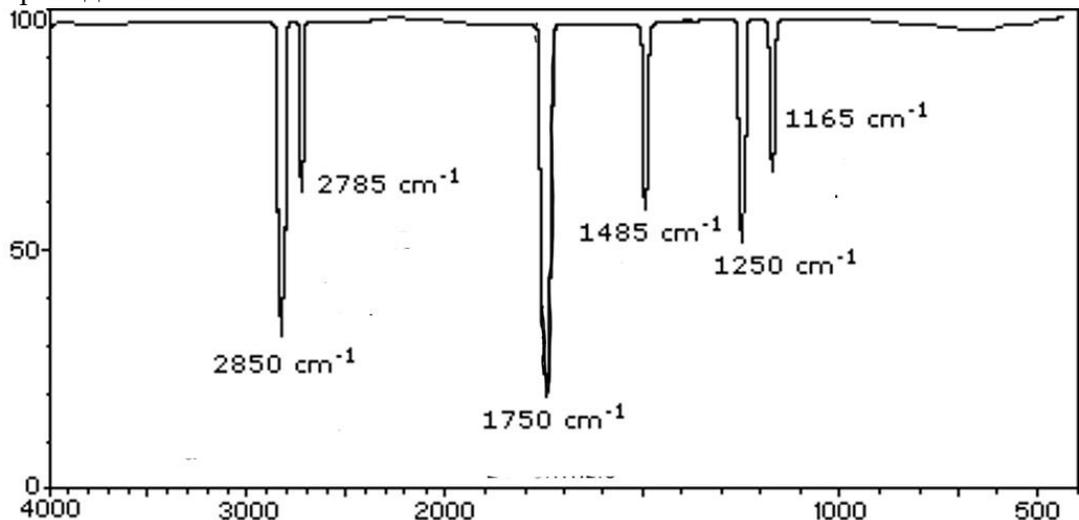
Адсорбционная ИК-спектроскопия

ИК-спектроскопия **не позволяет определить структурную формулу соединения**, поэтому анализ ИК-спектра сводится к поиску полос поглощения, соответствующих характеристичным колебаниям определенных структурных фрагментов органических молекул. Однозначно определить структурную формулу с минимальной погрешностью, имея лишь данные ИК-спектров, возможно только при полном совпадении графиков поглощения образца с представленными в литературных базах данных, при условии одинаковой пробоподготовки.

Пример решения задачи.

Условие: из предложенных структур выберите отвечающую представленному ИК-спектру. Приведите обоснование решения. Используя корреляционные таблицы характеристичных полос поглощения в ИК-спектрах, укажите области в см^{-1} , ответственные за присутствие соответствующих связей в выбранной молекуле с указанием деформационных и валентных колебаний.

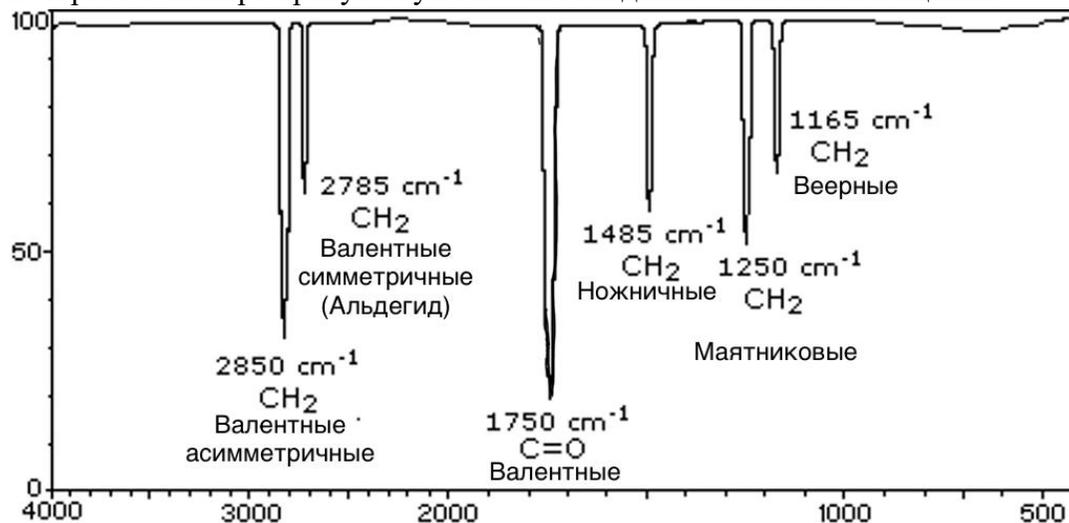
Дан ИК-спектр неизвестного соединения и варианты ответа, содержащие структуры органических соединений, к которым он может принадлежать:



Алгоритм решения:

С помощью корреляционных таблиц характеристических частот поглощения органических соединений в инфракрасной спектроскопии (см. приложение), для каждого из соединений, приведенных в вариантах ответа, необходимо определить полосы поглощения, которые однозначно должны

присутствовать в ИК-спектре каждого соединения. Так, для бензола (а) характеристичными будут полосы в диапазоне $3080-3030\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям связей $\text{C}^{\text{sp}^2}\text{-H}$, одна или две полосы средней интенсивности, соответствующая деформационным колебаниям $\text{C}^{\text{sp}^2}\text{-C}^{\text{sp}^2}$ в областях $1625-1575\text{ см}^{-1}$ и $1525-1475\text{ см}^{-1}$ и т.д. Таким образом, вариант «а» можно исключить. Аналогично исключаются варианты «б», «в» и «д». Следовательно спектр принадлежит соединению под буквой «г», для которого в спектре присутствуют все необходимые полосы поглощения.

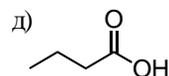
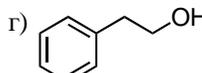
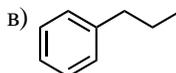
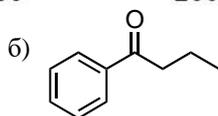
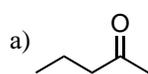
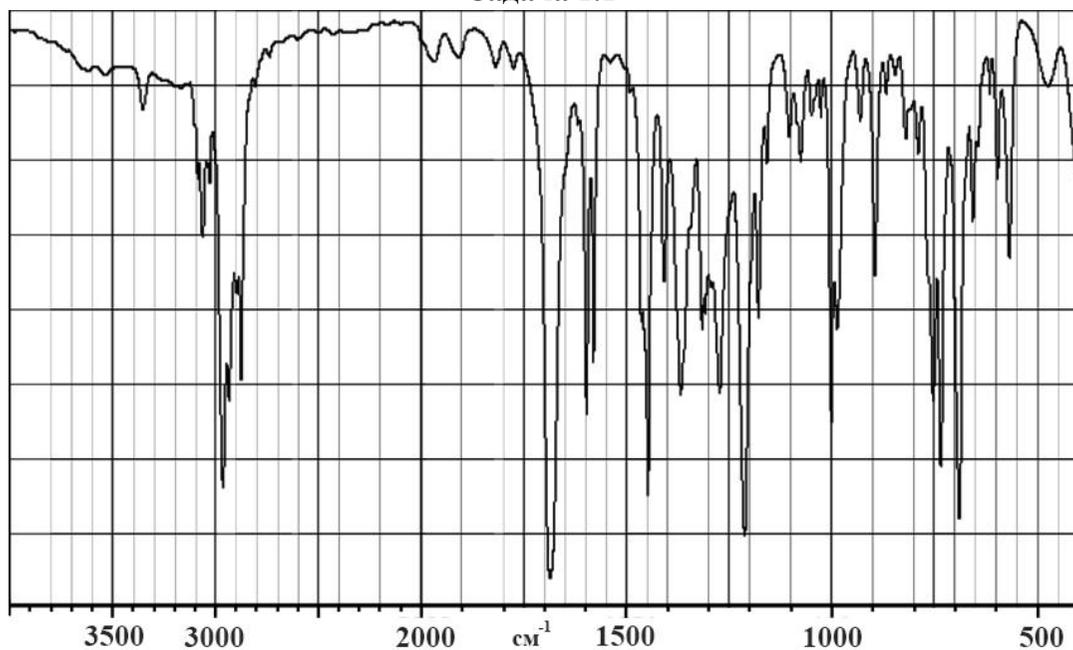


Зная структурную формулу соединения, исходя из волнового числа, интенсивности и количества полос поглощения на ИК-спектре, можно отнести их к структурным фрагментам молекулы и осуществить строчную запись расшифровки спектральных данных:

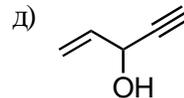
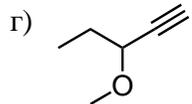
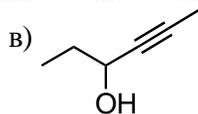
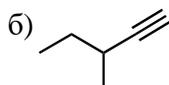
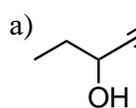
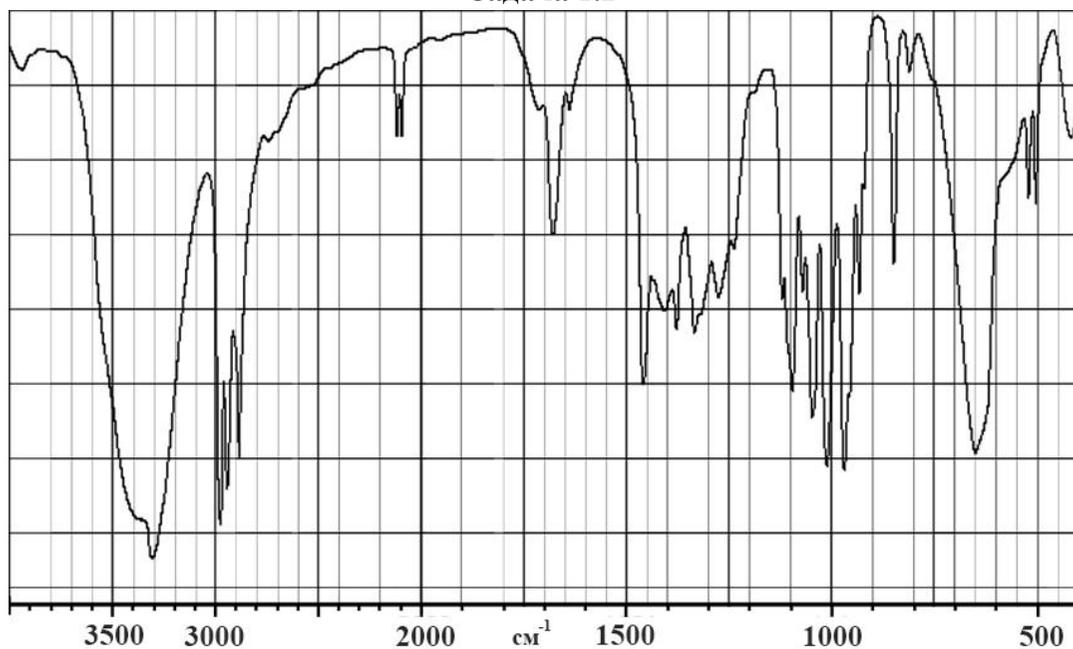
ИК-спектр (см^{-1}): 2850 (CH , ν асим.), 2785 (CH , ν сим.), 1750 (C=O , ν), 1485 (CH_2 , δ), 1250 (CH_2 , δ), 1165 (CH_2 , δ).

1. Из предложенных структур выберите отвечающую представленному ИК-спектру. Приведите обоснование решения. Используя корреляционные таблицы характеристичных полос поглощения в ИК-спектрах, укажите области в см^{-1} , ответственные за присутствие соответствующих связей в выбранной молекуле с указанием деформационных и валентных колебаний.

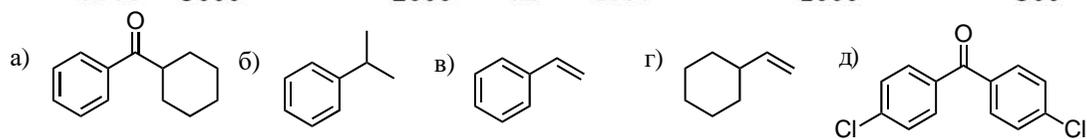
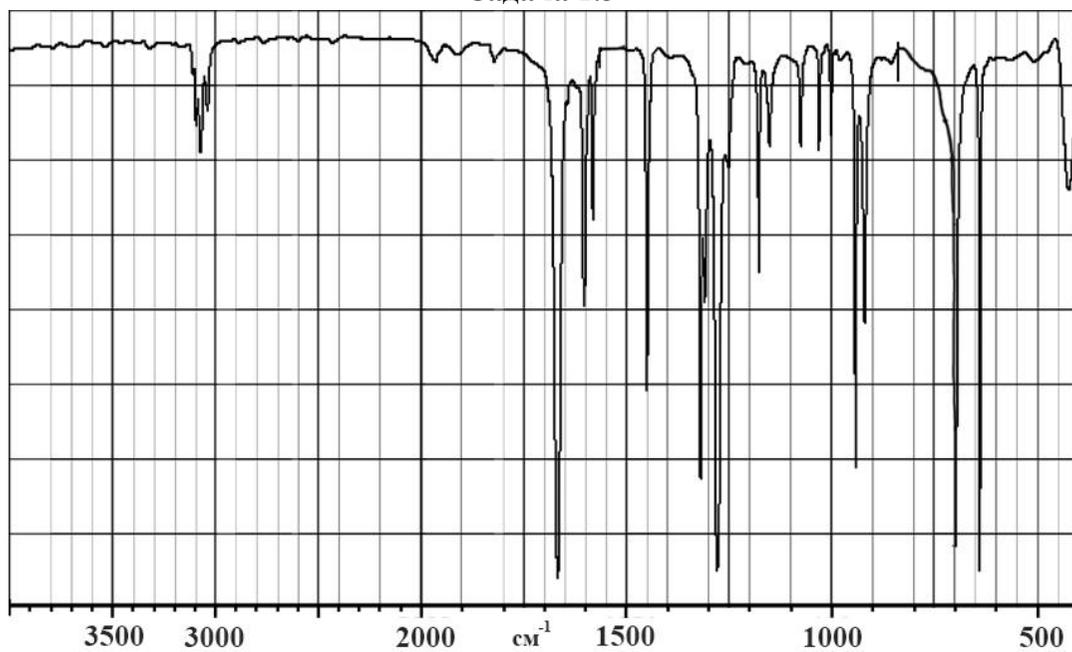
Задача 1.1



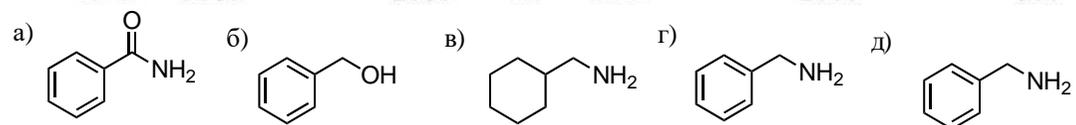
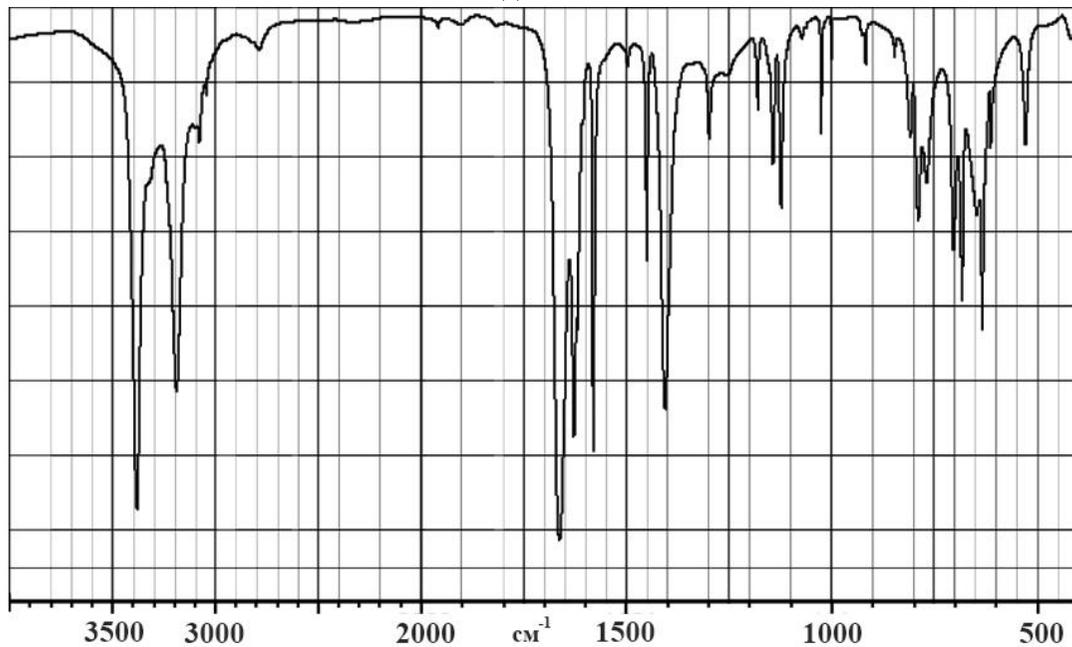
Задача 1.2



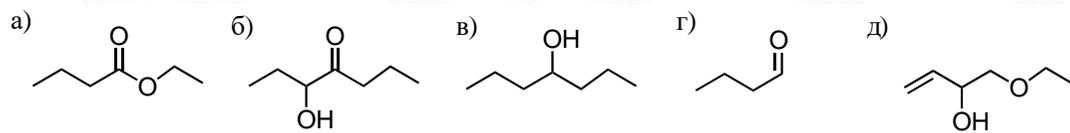
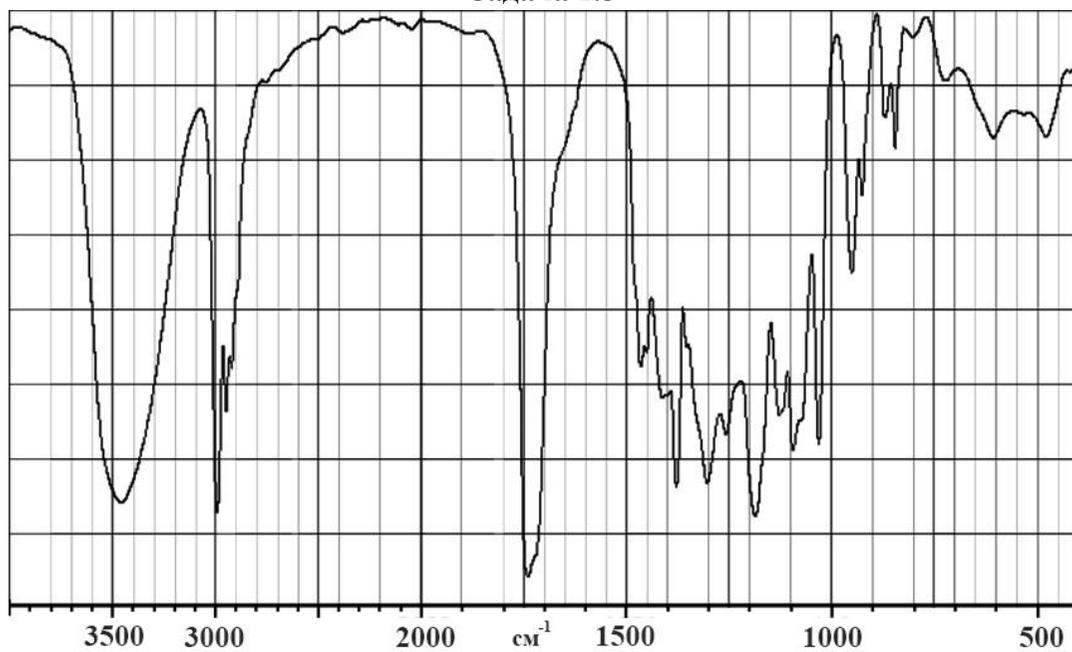
Задача 1.3



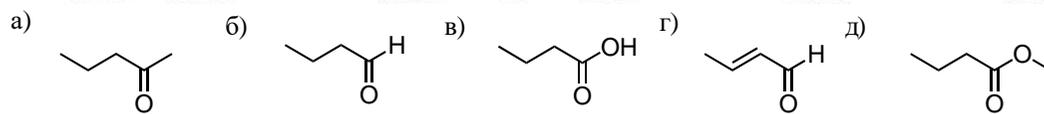
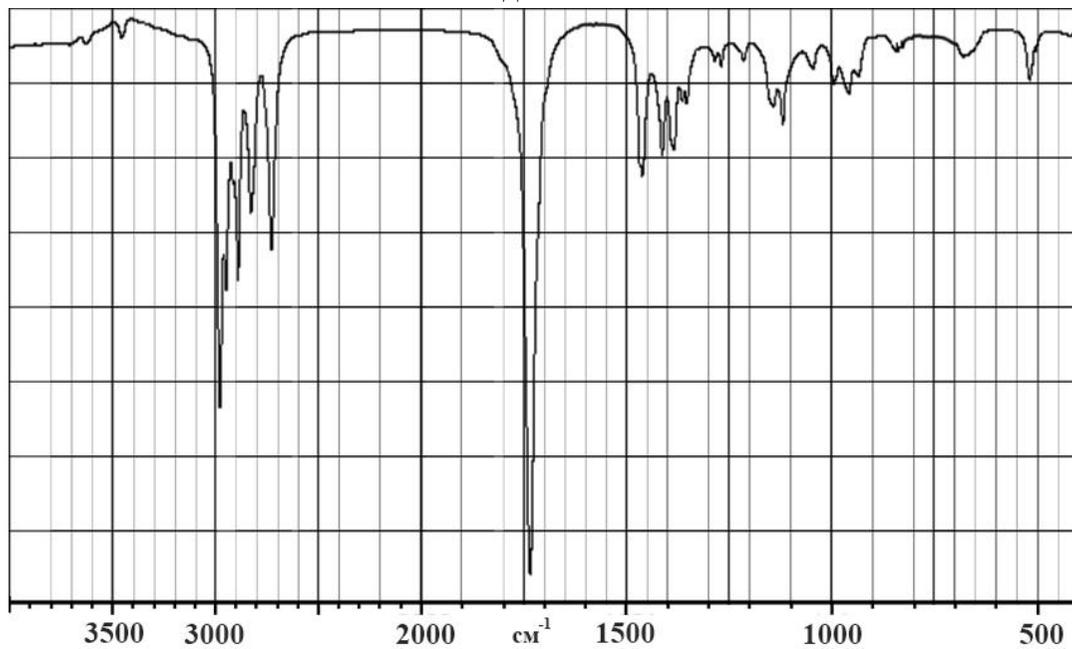
Задача 1.4



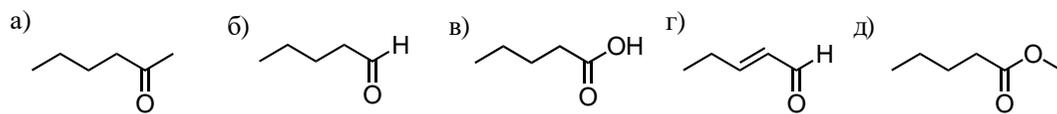
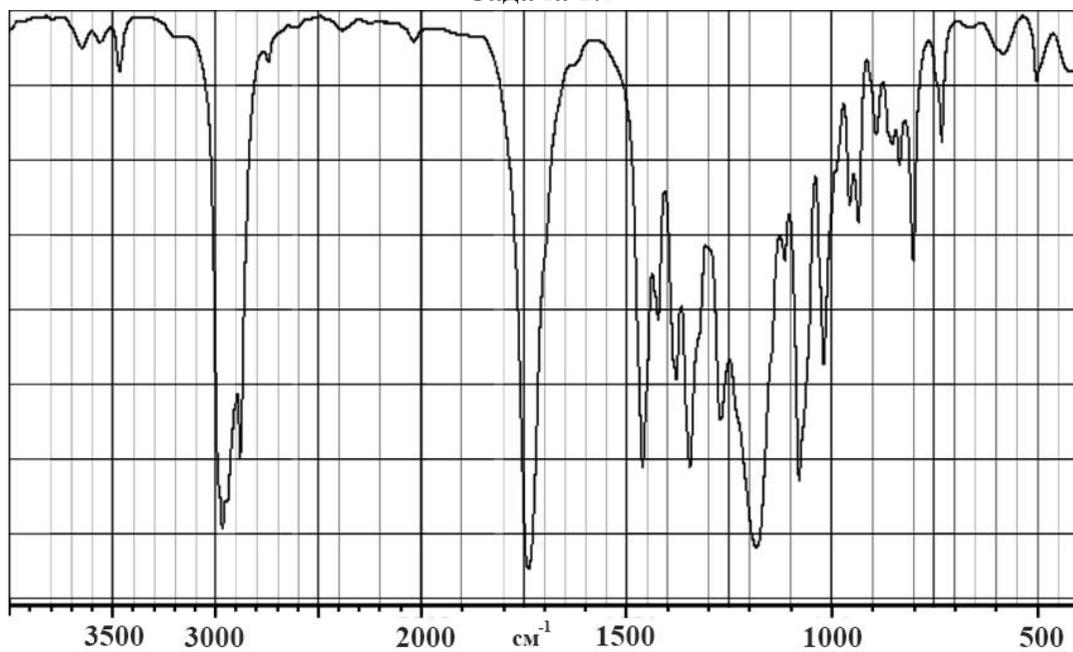
Задача 1.5



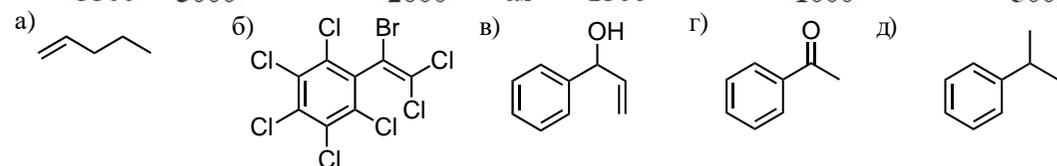
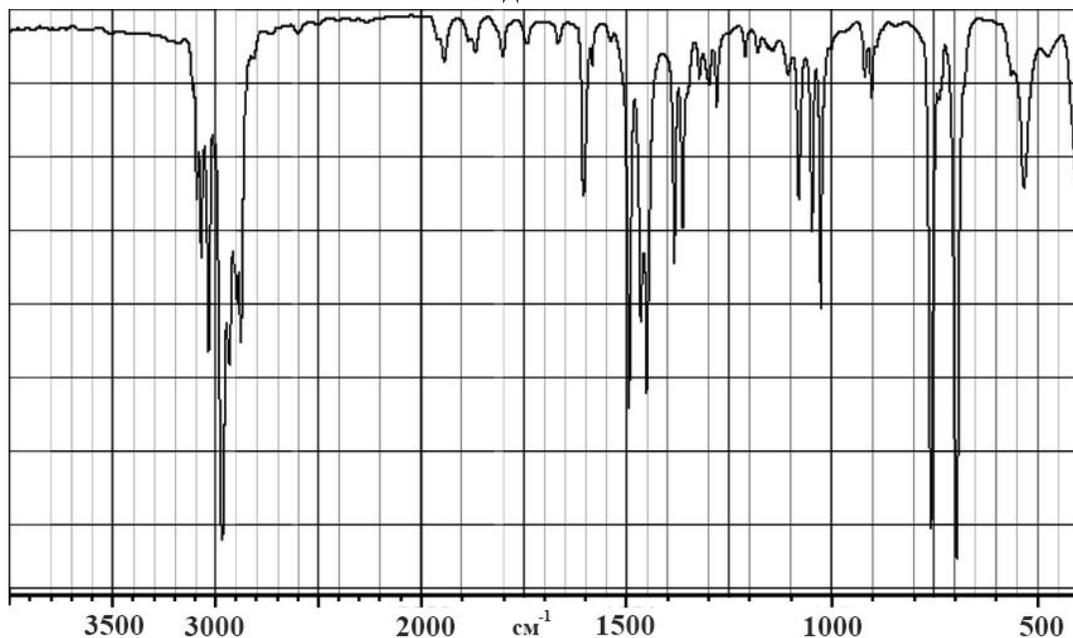
Задача 1.6



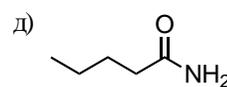
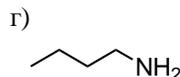
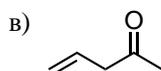
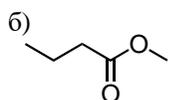
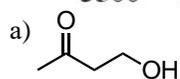
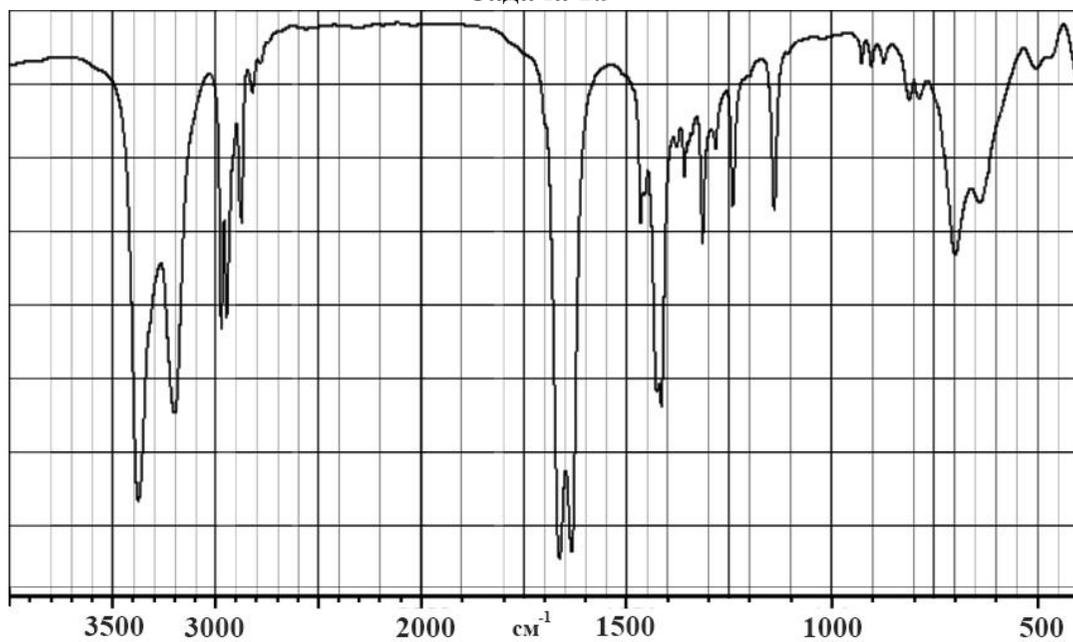
Задача 1.7



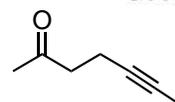
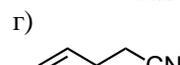
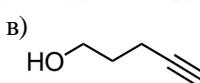
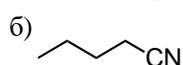
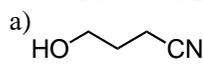
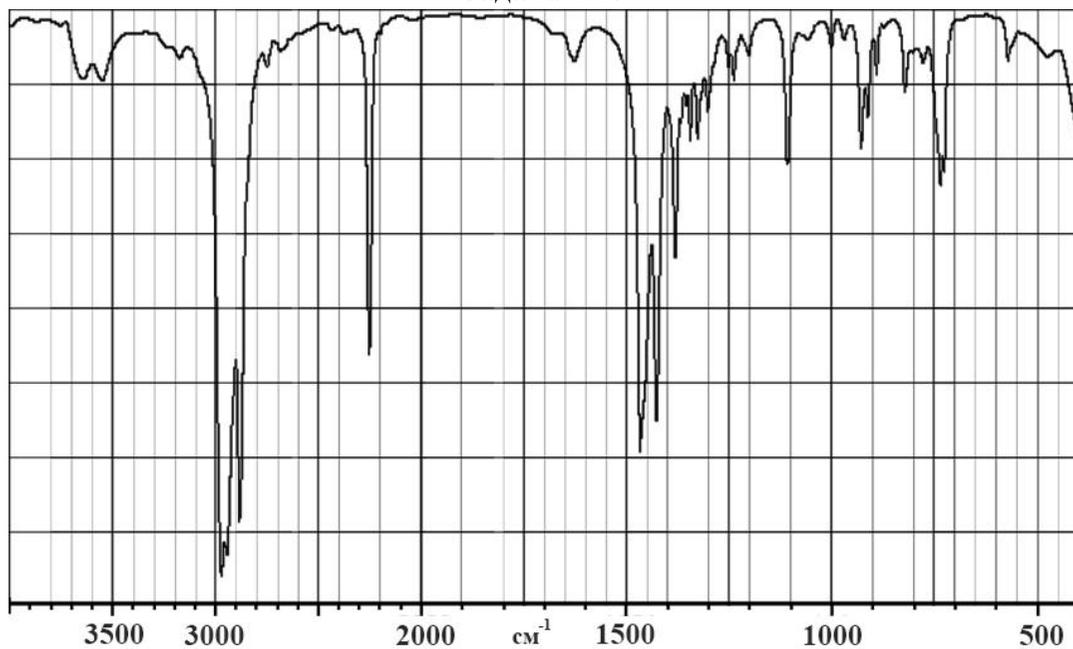
Задача 1.8



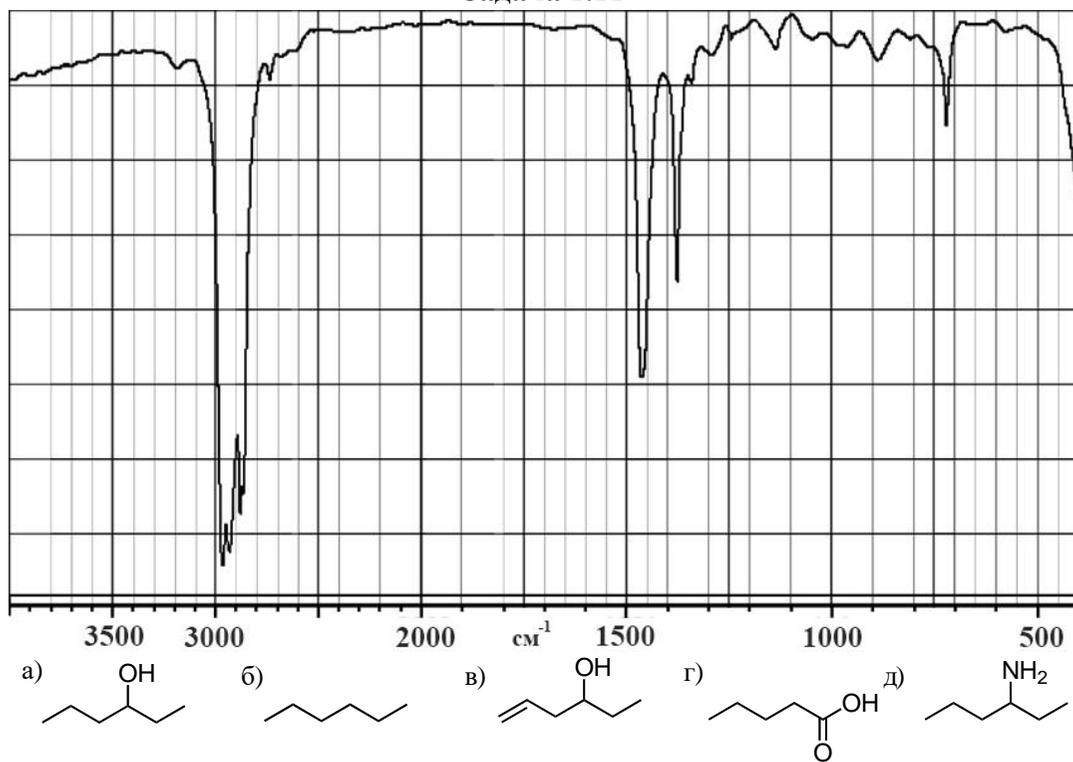
Задача 1.9



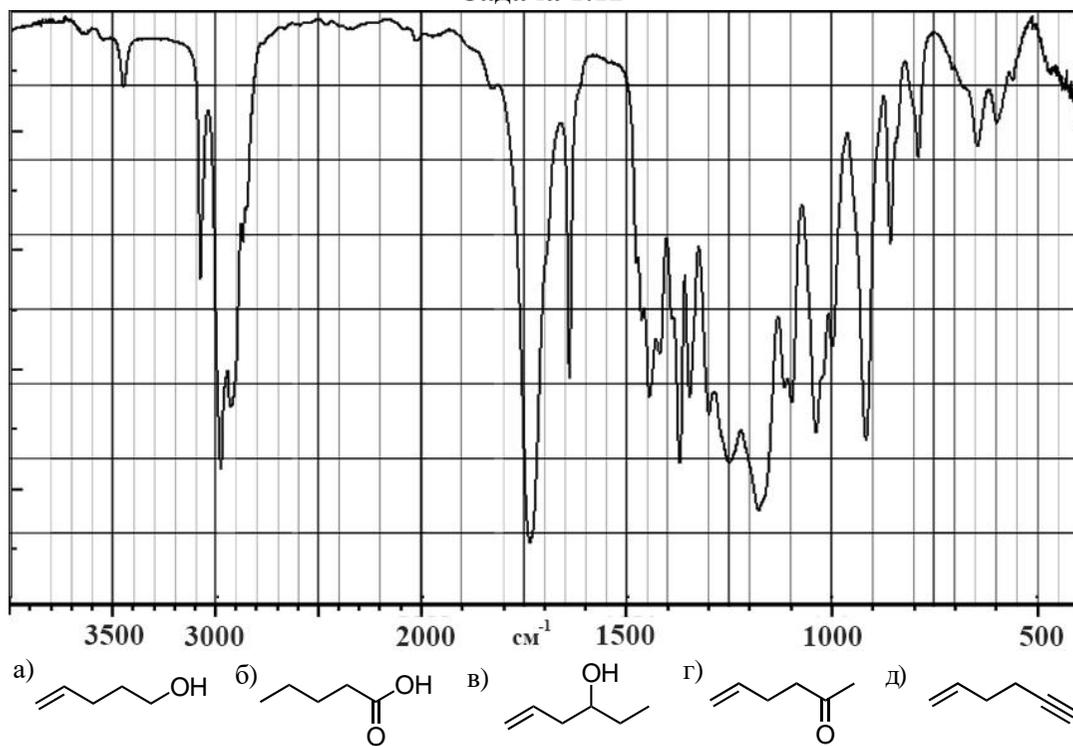
Задача 1.10



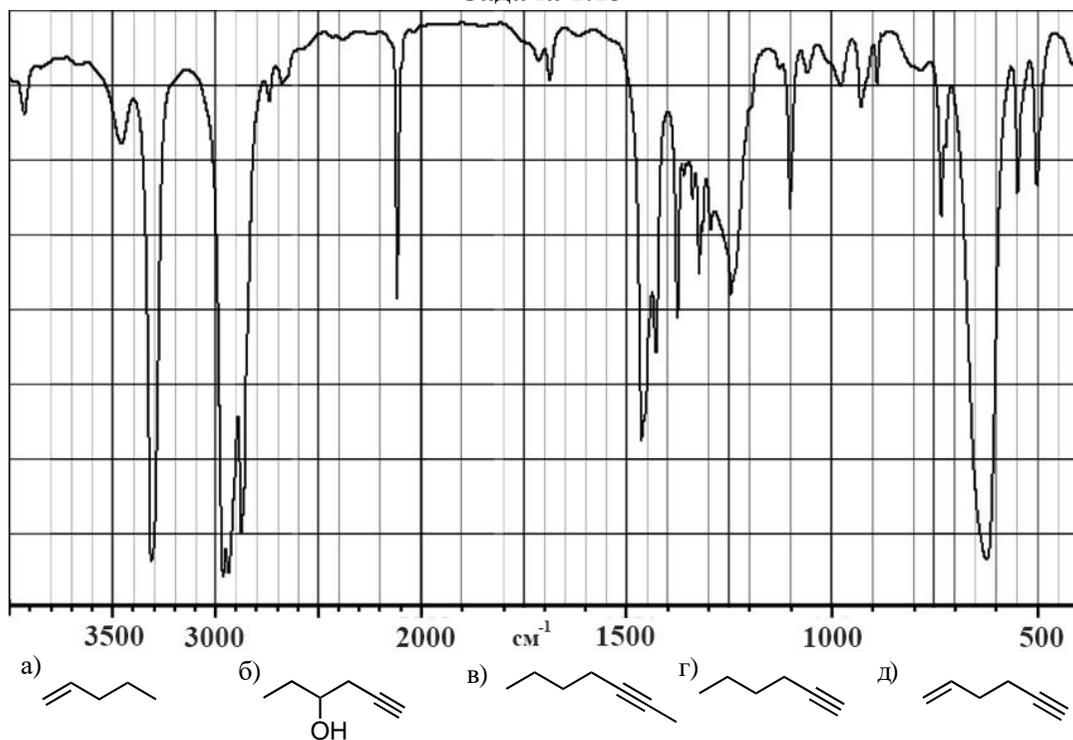
Задача 1.11



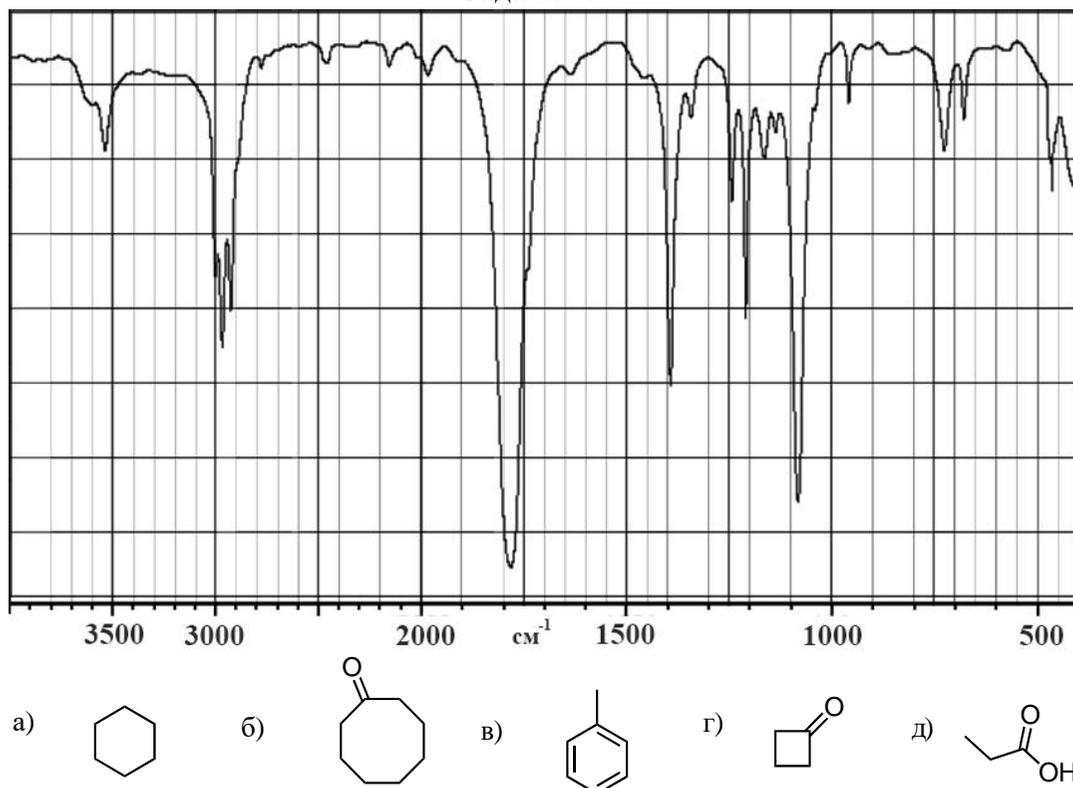
Задача 1.12



Задача 1.13

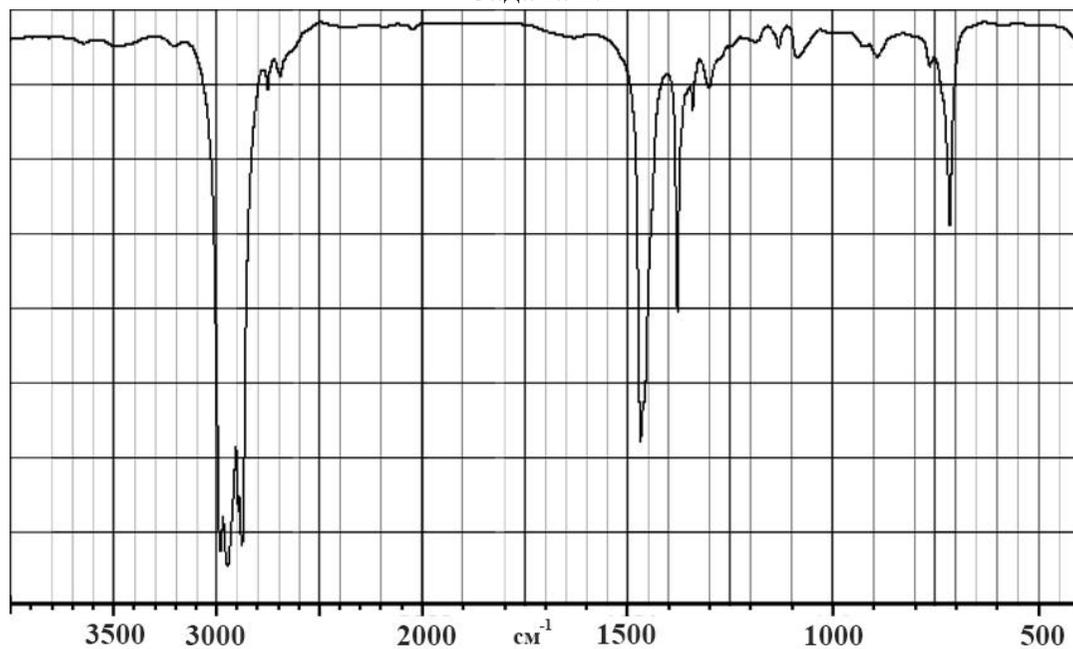


Задача 1.14

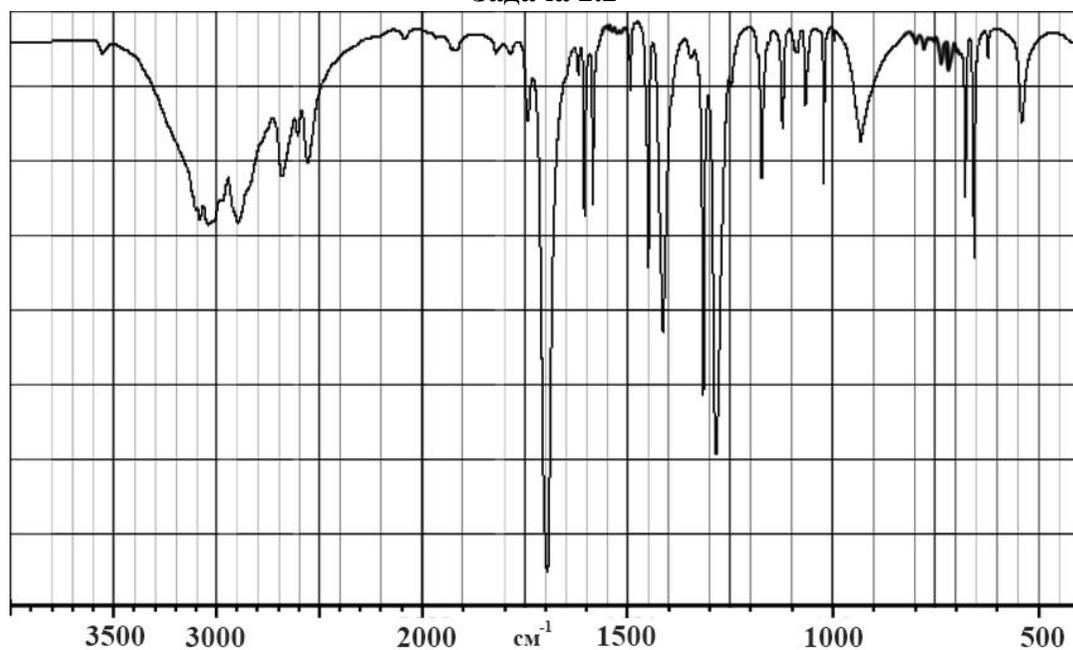


2. Определите принадлежность ИК-спектров классам органических соединений (алкан, алкен, алкин, алифатический/ароматический альдегид, насыщенная/ароматическая карбоновая кислота и т.д.). Обоснуйте свой ответ указанием областей поглощения на спектре, отвечающих присутствию определенных молекулярных фрагментов в структуре соединения, используя корреляционные таблицы характеристичных колебаний связей (см. приложение).

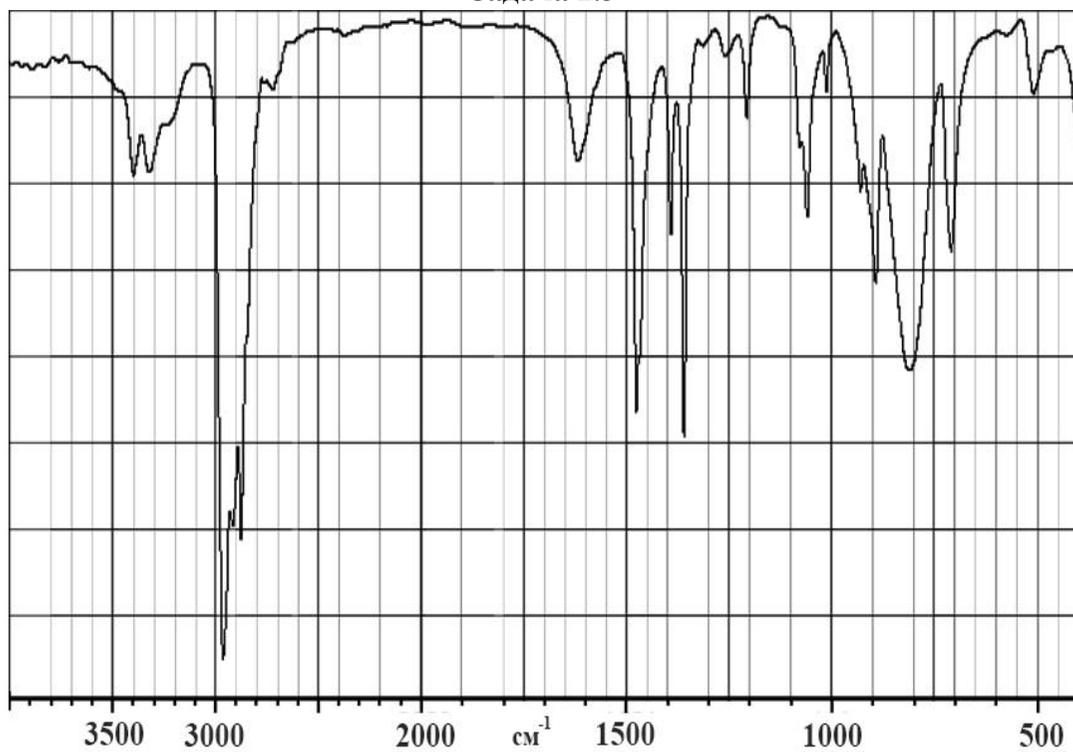
Задача 2.1



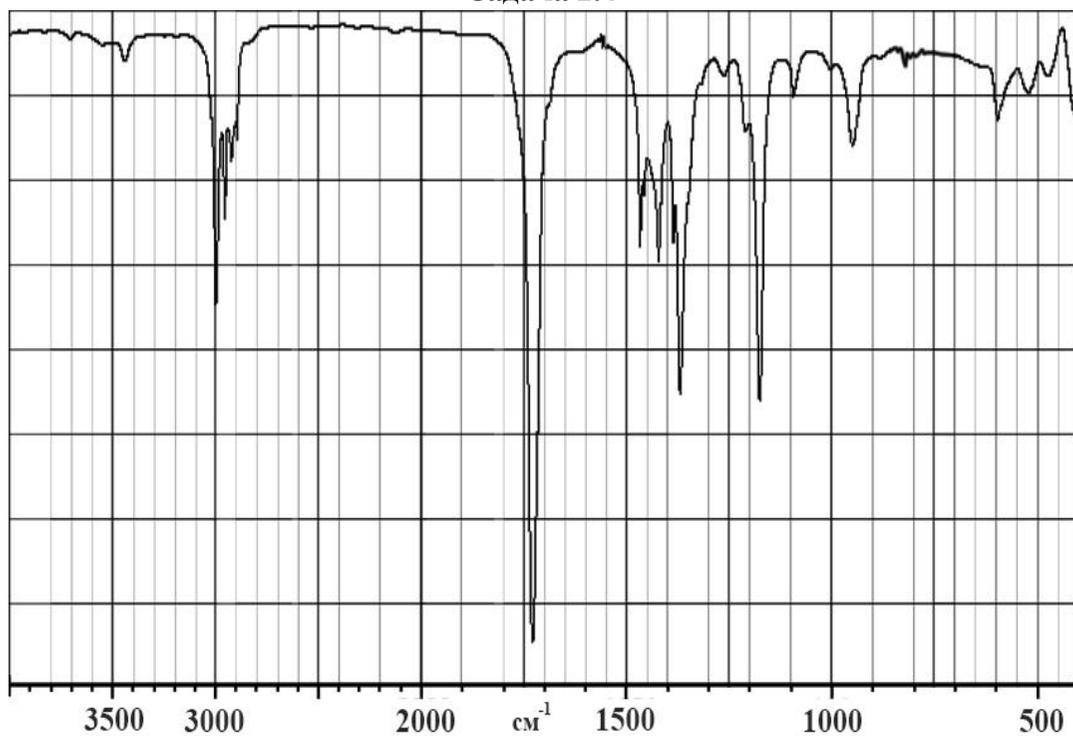
Задача 2.2



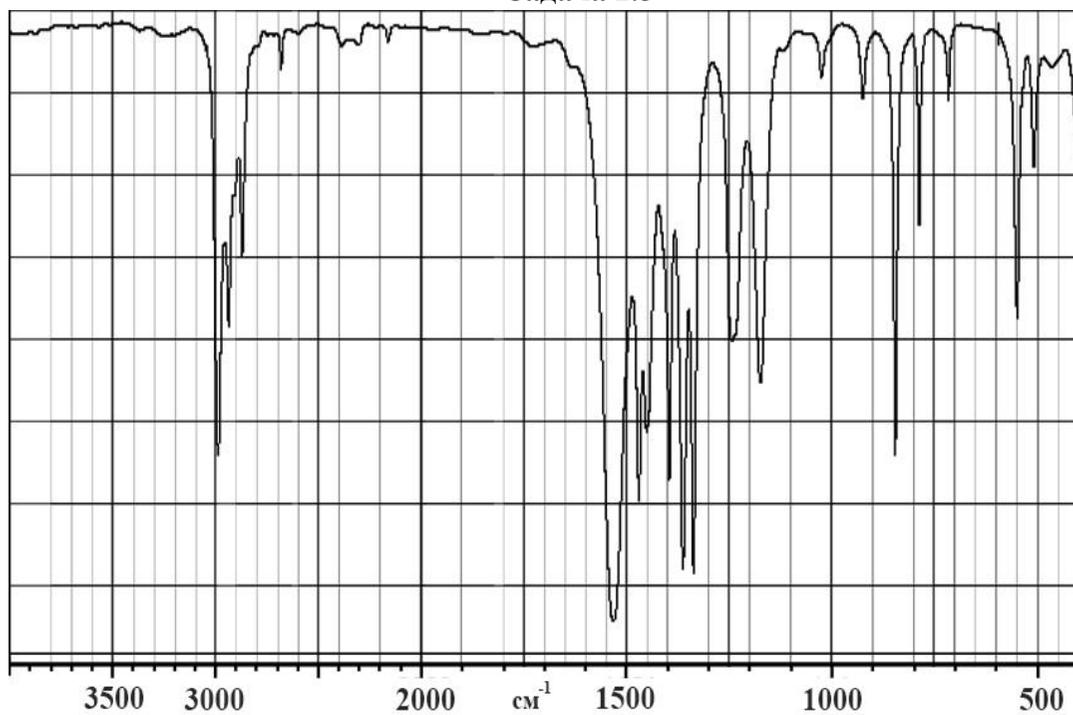
Задача 2.3



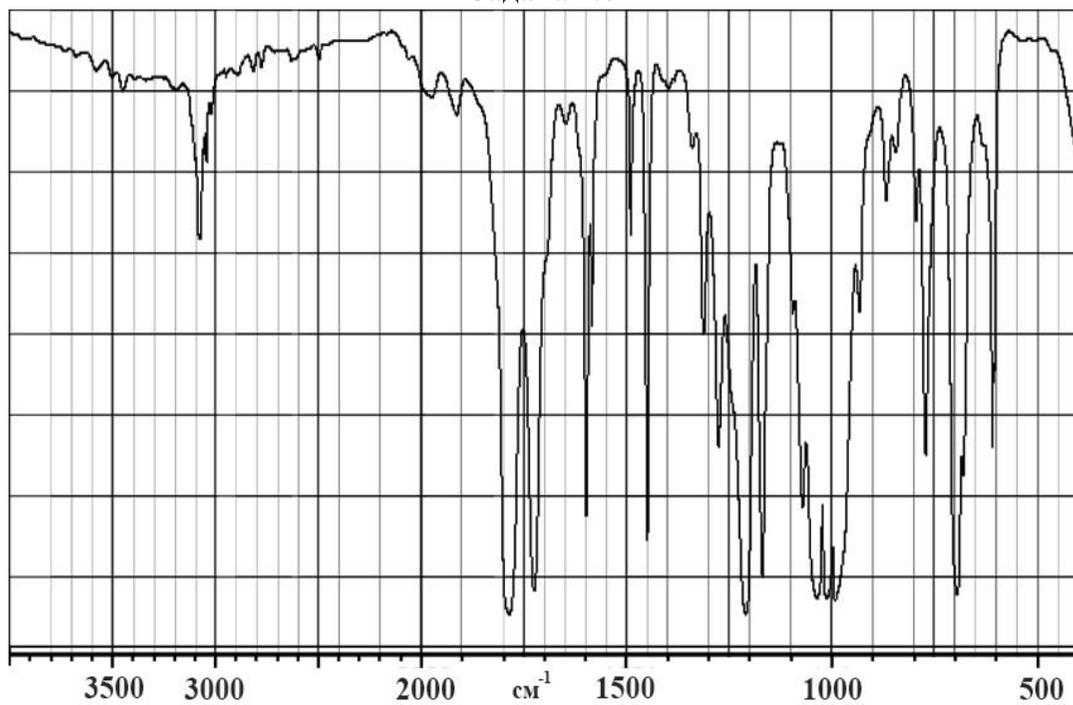
Задача 2.4



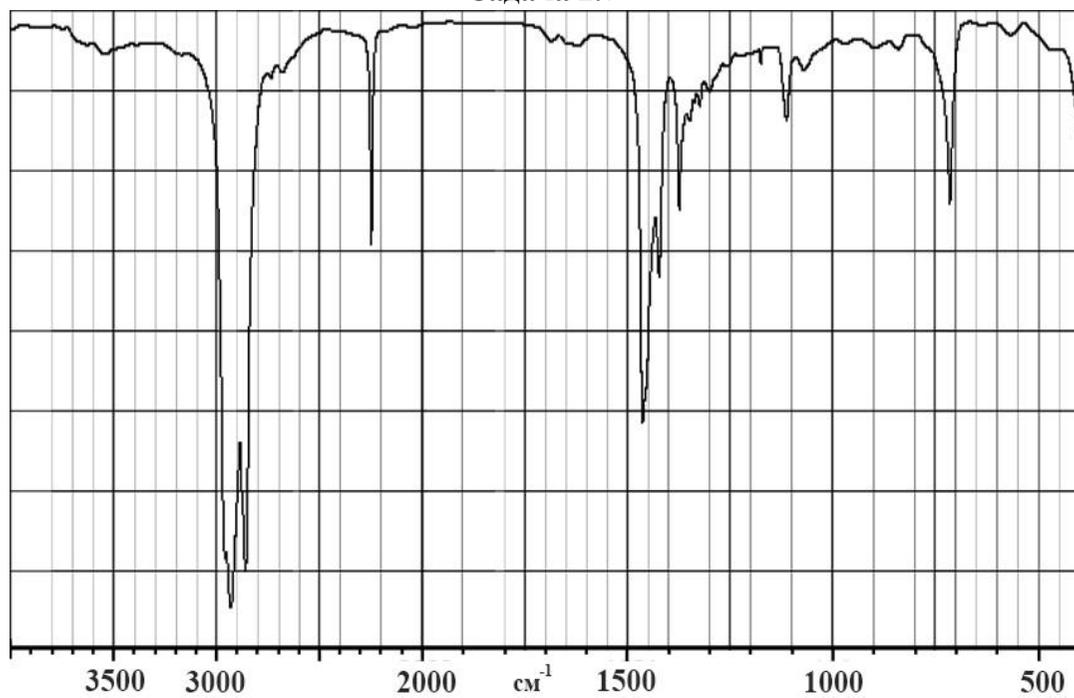
Задача 2.5



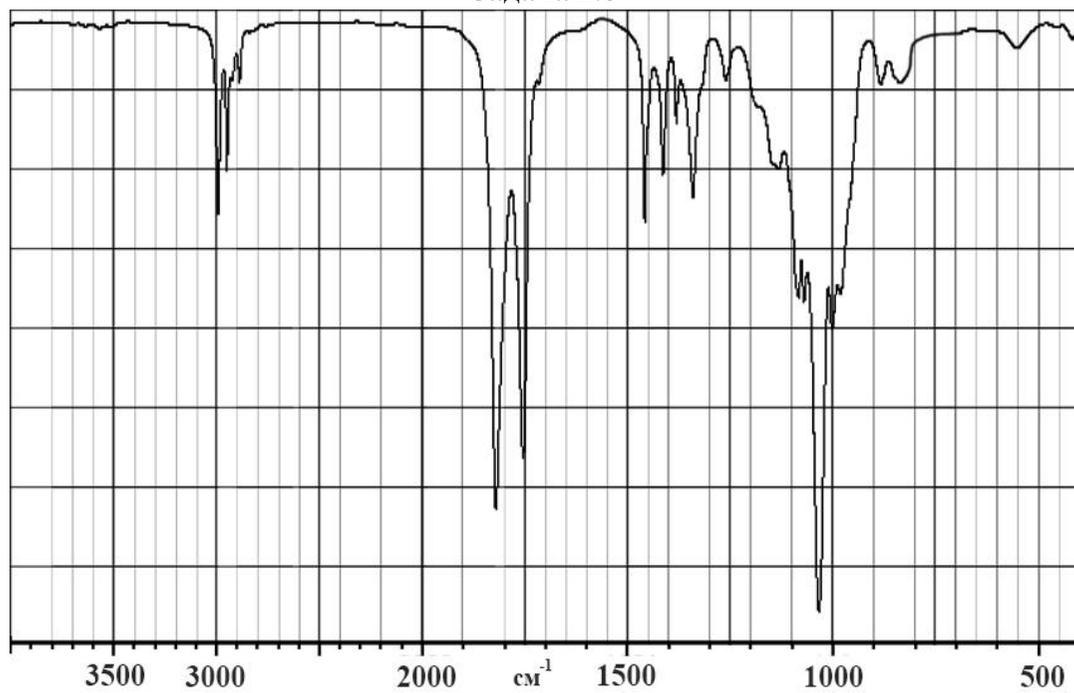
Задача 2.6



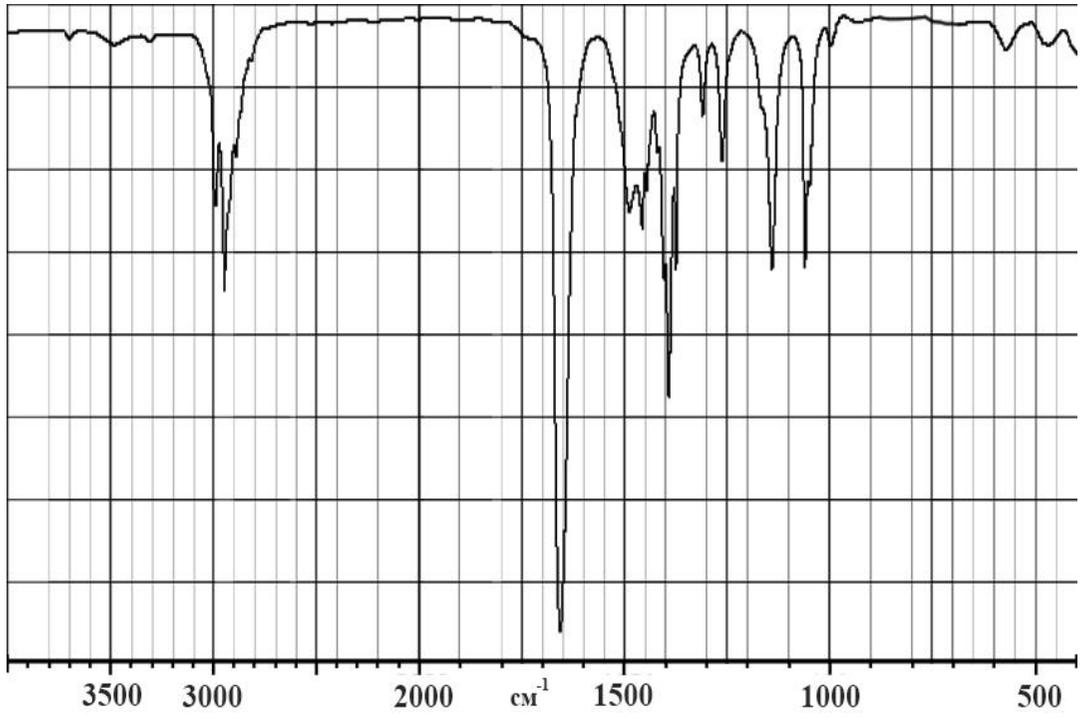
Задача 2.7



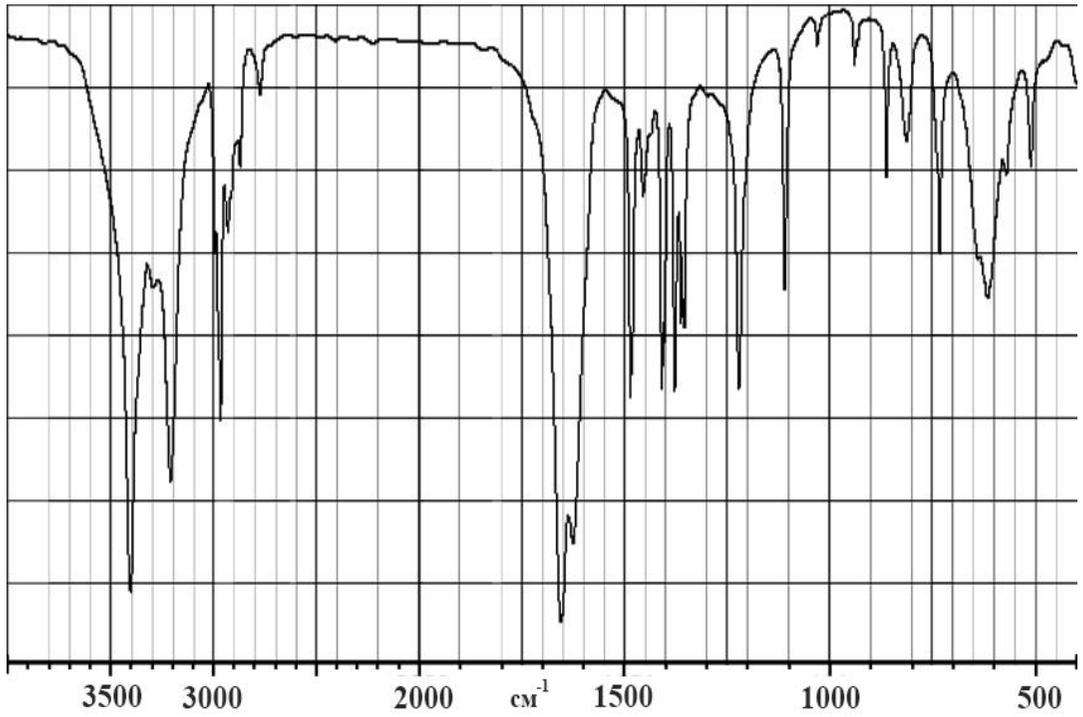
Задача 2.8



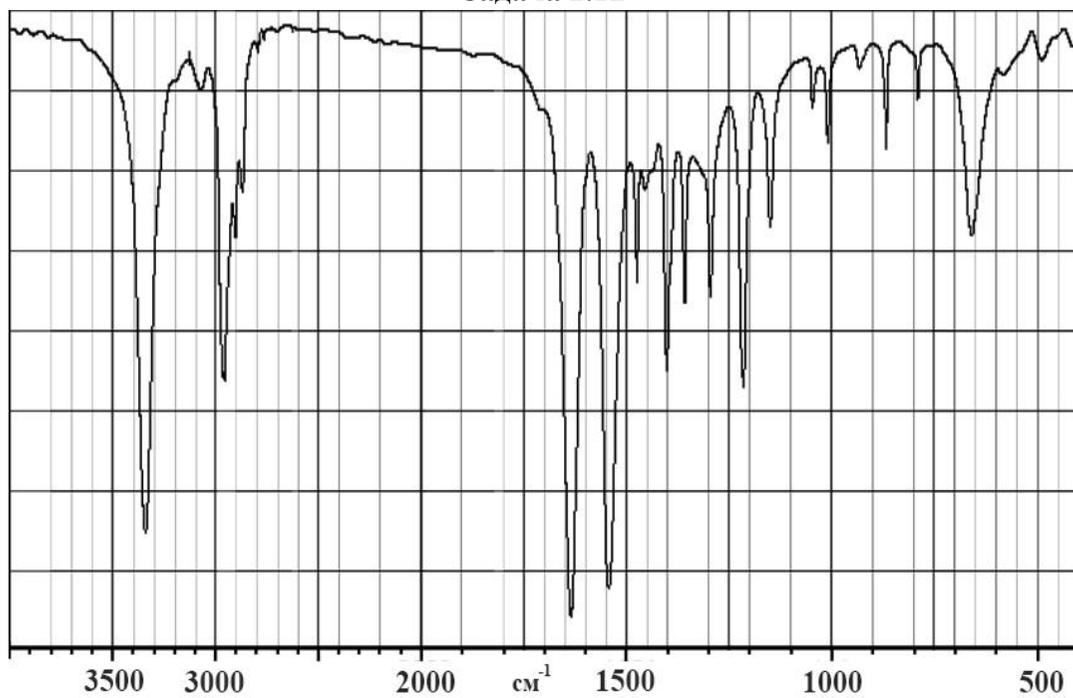
Задача 2.9



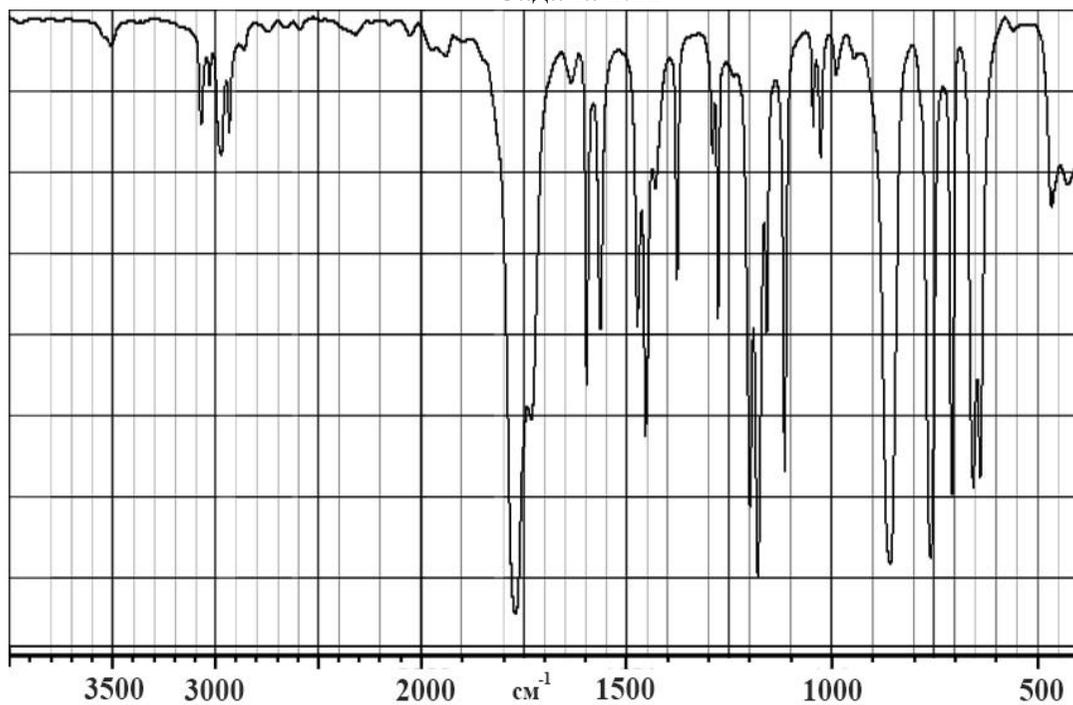
Задача 2.10



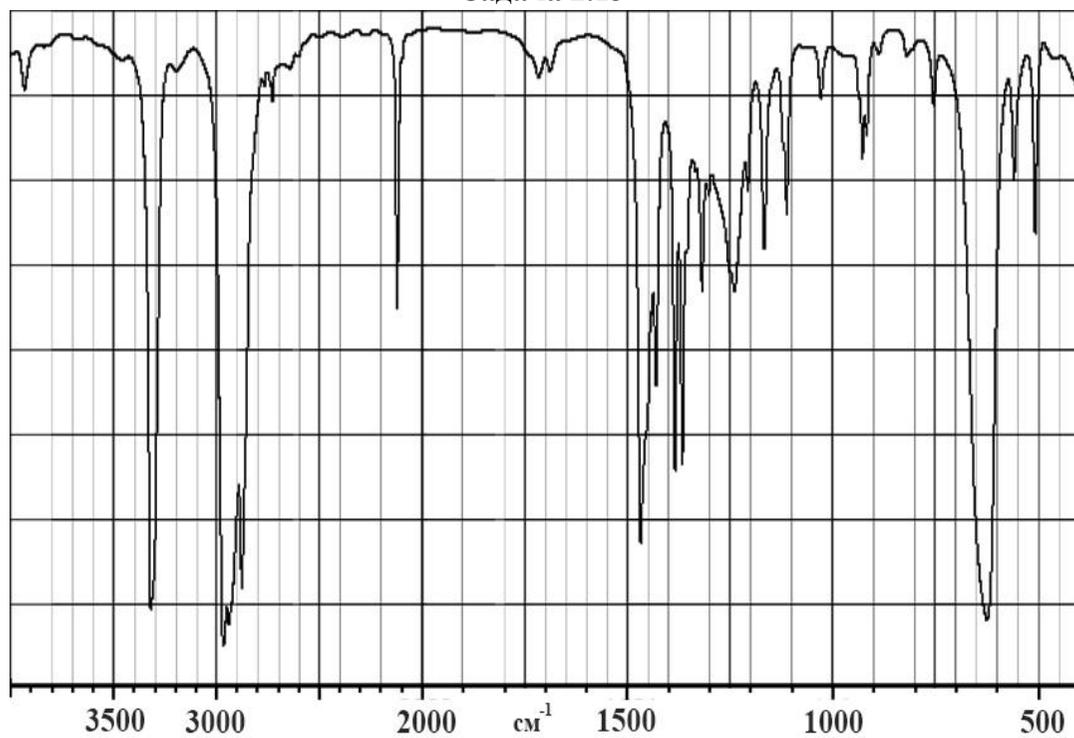
Задача 2.11



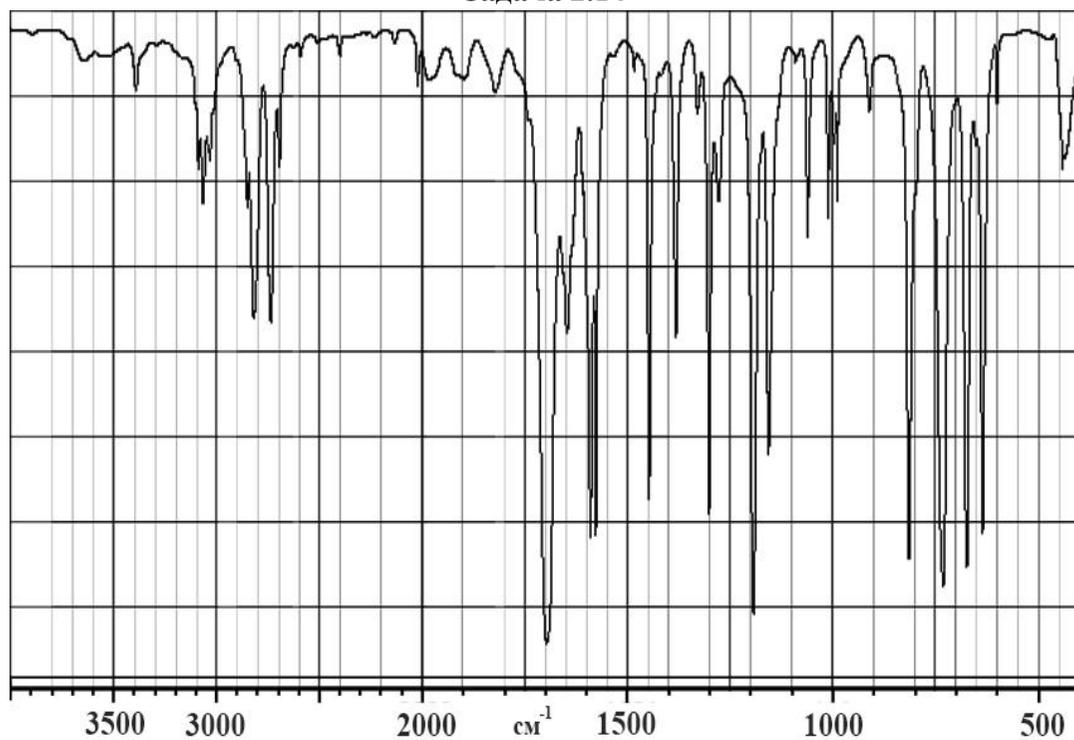
Задача 2.12



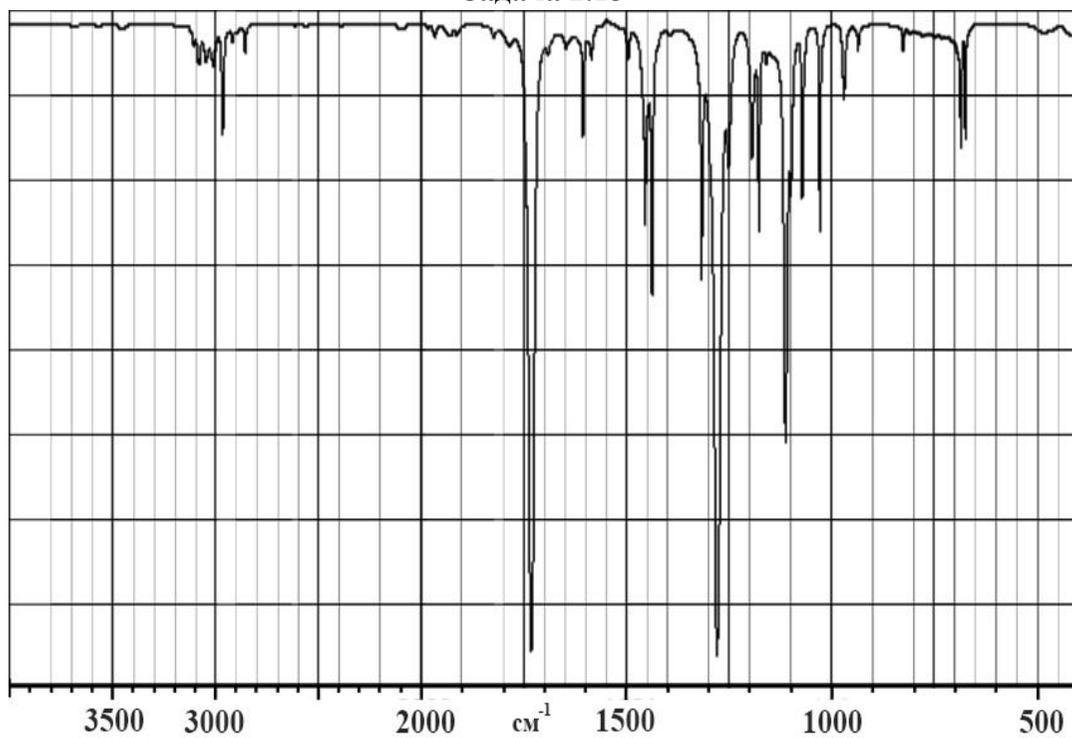
Задача 2.13



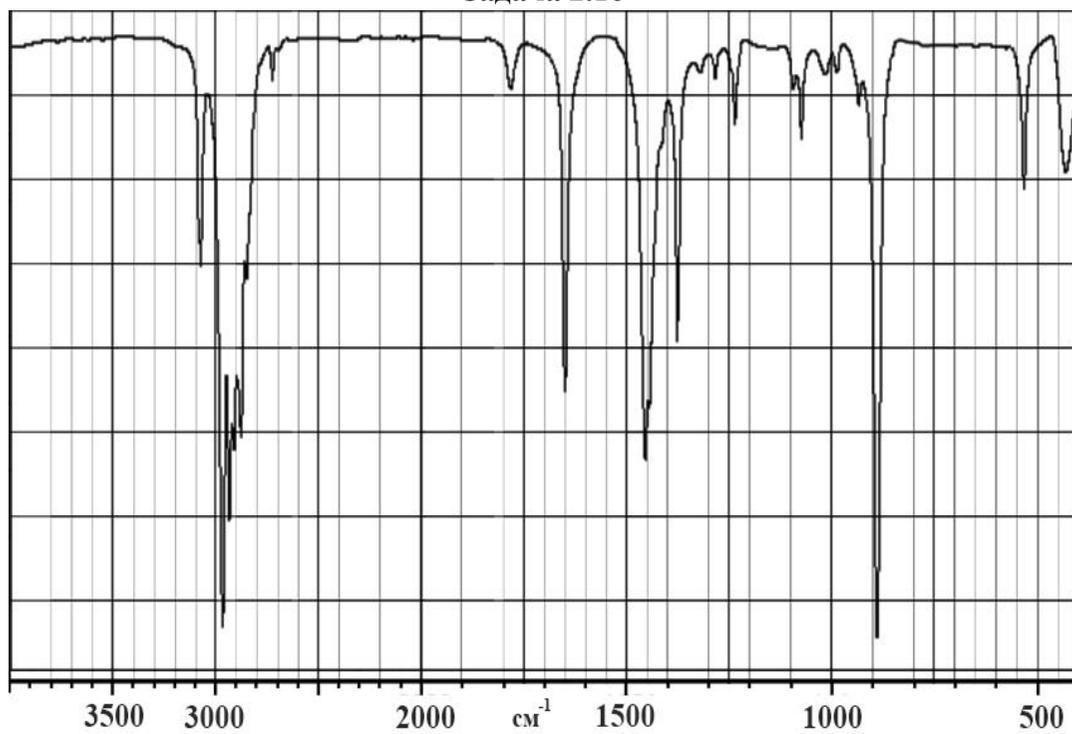
Задача 2.14



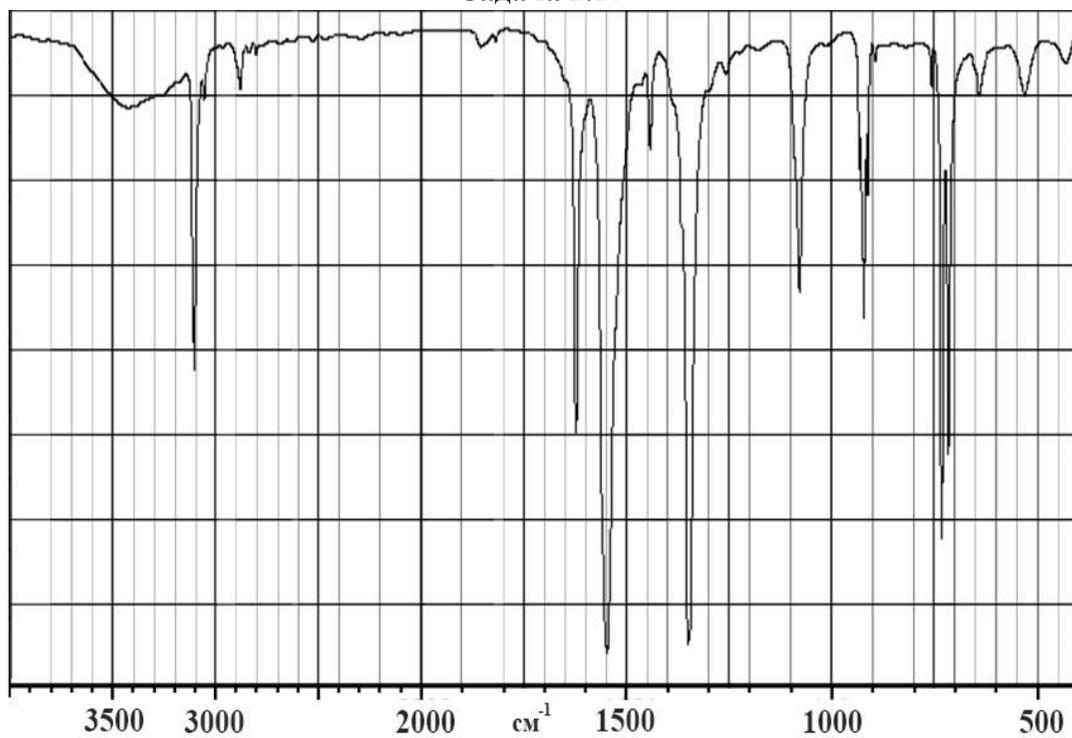
Задача 2.15



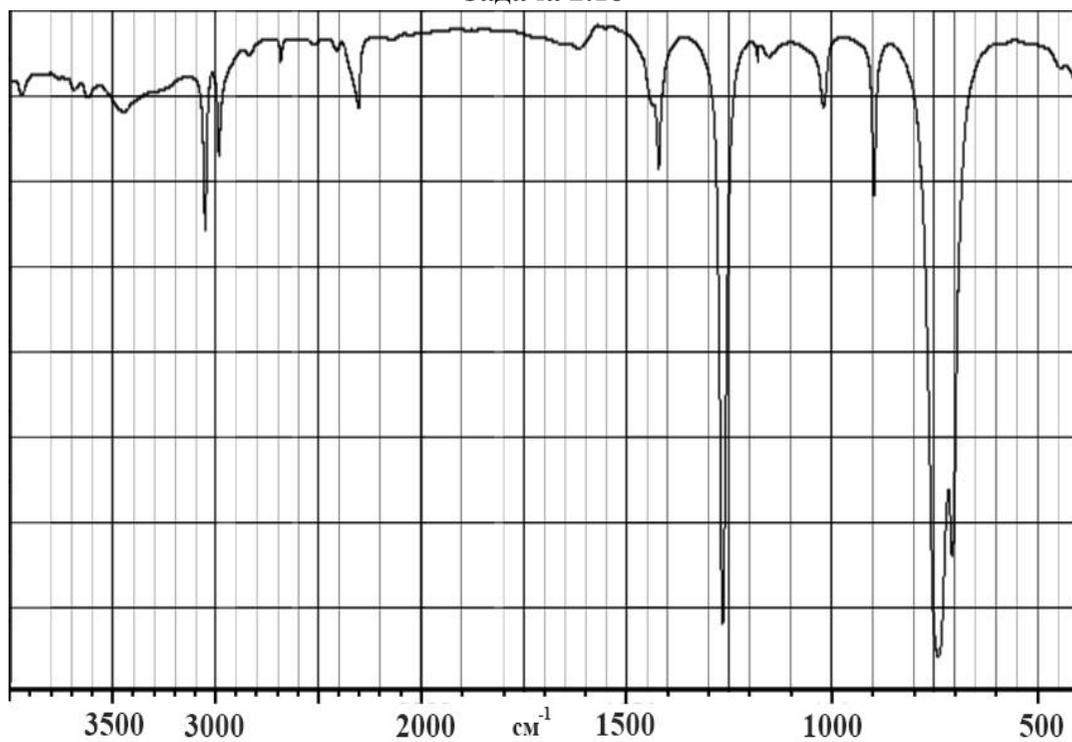
Задача 2.16



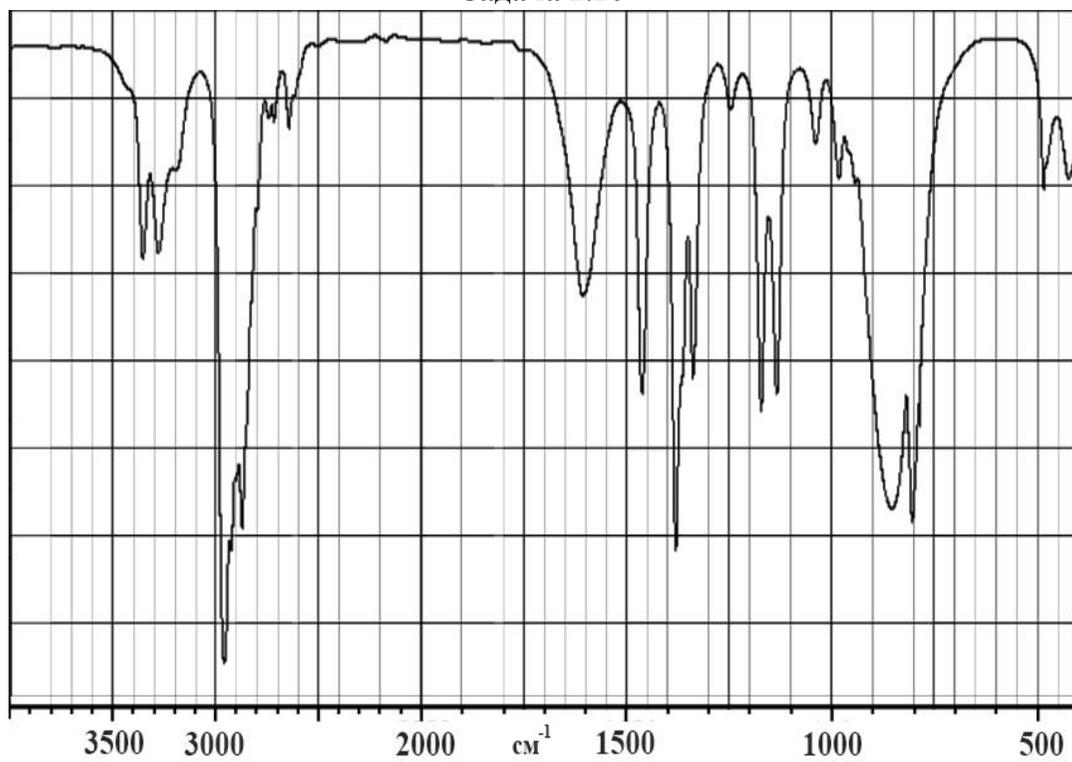
Задача 2.17



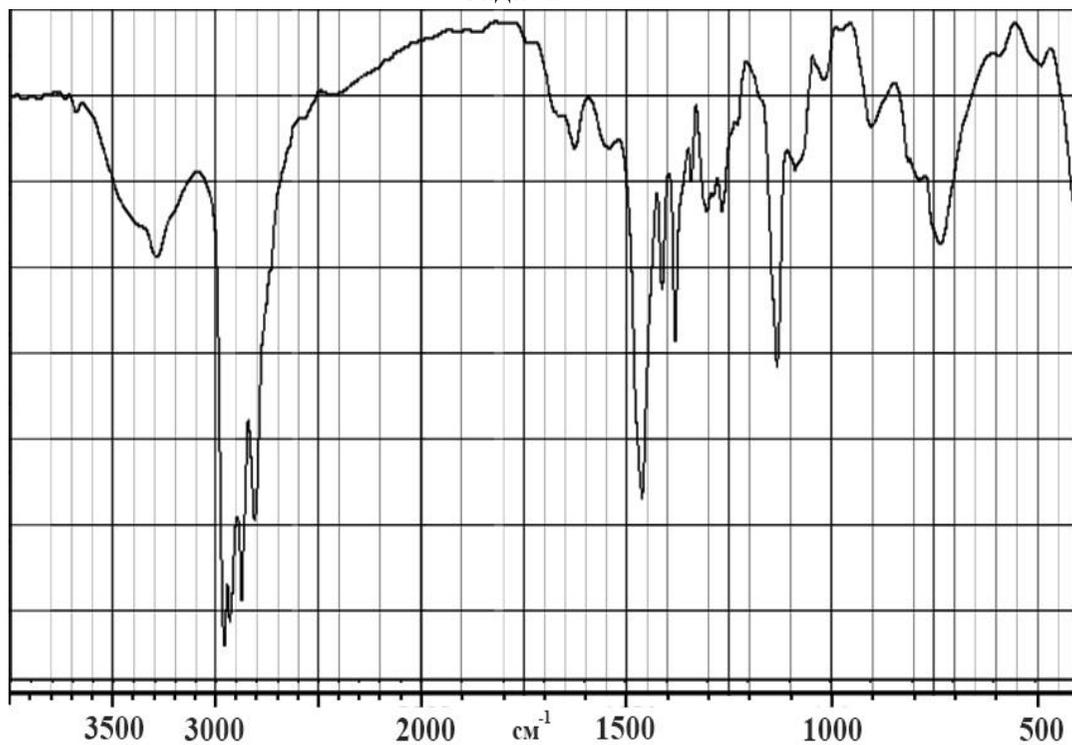
Задача 2.18



Задача 2.20



Задача 2.21



Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия высокого разрешения способна определить точный элементный состав ионов. Однако благодаря тому, что большинство химических элементов имеет несколько стабильных изотопов, элементный состав ионов можно с определенной степенью надежности установить по спектрам низкого разрешения. Для решения задач по установлению элементного состава органических соединений по данным масс-спектров, необходимо руководствоваться лекционным материалом, литературными данными [Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М. «Бином», 2003.], а также справочными данными по природной распространенности изотопов важнейших (для органических соединений) элементов (см. приложение).

Задача 1.1

Установите примерное число атомов углерода в соединениях по изотопным пикам M^{+} . в большинстве случаев спектр представлен в форме: величина m/z (интенсивность к максимальному пику в спектре в %). Пик молекулярного иона указан в ряду первым (в скобках везде, как показано для в), приведено отношение m/z).

- а) M^{+} 100%, $M+1$ 7,8%, $M+2$ 0,2%;
- б) M^{+} 100%, $M+1$ 0%, $M+2$ 0%;
- в) M^{+} (m/z 128) 100%, $M+1$ (m/z 129) 11,2%, $M+2$ (m/z 130) 0,5%;
- г) 134 (100), 135 (6,6), 136 (33), 137 (2,1);
- д) 133 (100), 134 (9,3), 135 (0,3);
- е) 156 (100), 157 (2,3), 158 (0);
- ж) 120 (100), 121 (8,6), 122 (4,7);
- з) 180 (100), 181 (4,6), 182 (98), 183 (4,5);
- и) 159 (100), 160 (10,4), 161 (33), 162 (3,4);
- к) 77 (100), 78 (2,6), 79 (0);
- л) 184 (50), 185 (1,1), 186 (100), 187 (2,2), 188 (50), 189 (1,1);
- м) 107 (33), 108 (2,7), 109 (0,08).

Задача 1.2

Определите элементный состав молекулярных ионов по интенсивности изотопных пиков. В большинстве случаев спектр представлен в форме: величина m/z (интенсивность к максимальному пику в спектре в %). Пик молекулярного иона указан в ряду первым (в скобках везде, как показано для а), приведено отношение m/z).

- а) M^{+} (m/z 108) 100%, $M+1$ (m/z 109) 7,7%, $M+2$ (m/z 110) 0,4%.
- б) 79 (100), 80 (5,9), 81 (0,1);
- в) 128 (100), 129 (11,0), 130 (0,5);

- г) 98 (100), 99 (6,3), 100 (4,5);
- д) 98 (100), 99 (2,2), 100 (66,0), 101 (1,4), 102 (11,0), 103 (0,2);
- е) 208 (80), 209 (12,4), 201 (1,2);
- ж) 204 (100), 205 (7,7), 206 (0,2);
- з) 85 (75), 86 (3,4), 87 (3,3);
- и) 158 (100), 159 (7,4), 160 (5,2), 161 (0,2);
- к) 206 (80), 207 (8,8), 208 (79), 209 (8,8), 210 (0,4);
- л) 170 (100), 171 (3,4), 172 (0,04).

Задача 1.3

Идентифицируйте соединения по изотопным пикам молекулярного иона. Спектр представлен в форме: величина m/z (интенсивность к максимальному пику в спектре в %). Пик молекулярного иона указан в ряду первым.

- а) 94 (100), 95 (1,1), 96 (98), 97 (1,1);
- б) 64 (100), 65 (2,2), 66 (33), 67 (0,7);
- в) 64 (100), 65 (0,9), 66 (4,8);
- г) 67 (100), 68 (4,8), 69 (0,1);
- д) 142 (80), 143 (8,8), 144 (0,4);
- е) 46 (50), 47 (1,1), 48 (0,1);
- ж) 84 (75), 85 (3,9), 86 (3,3);
- з) 88 (100), 89 (1,1), 90 (0);
- и) 59 (50), 60 (1,3), 61 (0,1);
- к) 156 (50), 157 (1,1), 158 (0).

Задача 1.4

Рассчитайте интенсивности изотопных пиков молекулярного иона для перечисленных ниже соединений.

- а) Дибромметан;
- б) хлороформ;
- в) четыреххлористый углерод;
- г) сероуглерод;
- д) дихлорэтан;
- е) тетрабромбензол;
- ж) бромхлорметан;
- з) бромформ;
- и) дибромдихлорметан.

Задача 1.5

Установите молекулярный ион и определите его элементный состав в следующих сериях. Спектр представлен в форме: величина m/z (интенсивность к максимальному пику в спектре в %).

- а) 94 (1,9), 95 (7,1), 96 (100), 97 (6,5), 98 (0,2);
- б) 160 (0,8), 161(1,0), 162 (100), 163 (10,8), 164 (32,9), 165 (3,6), 166 (0,2);
- в) 93 (1,1), 94 (100), 95 (3,8), 96 (8,8), 97 (0,26);
- г) 134 (2,1), 135 (0,4), 136 (26,0), 137 (2,6), 138 (0,16);
- д) 126 (6,0), 127 (9,8), 128 (100), 129 (11,0), 130 (0,5);
- е) 260 (1,3), 261 (12,2), 262 (100), 263 (19,5), 264 (1,9);
- ж) 127 (1,8), 128 (16,0), 129 (100), 130 (10,0), 131 (0,5);
- з) 121 (89,0), 122 (100), 123 (7,9), 124 (0,7);
- и) 328 (33,0), 329 (2,2), 330 (100), 331 (6,6), 332 (100), 333 (6,6), 334 (33,0), 335 (2,2).

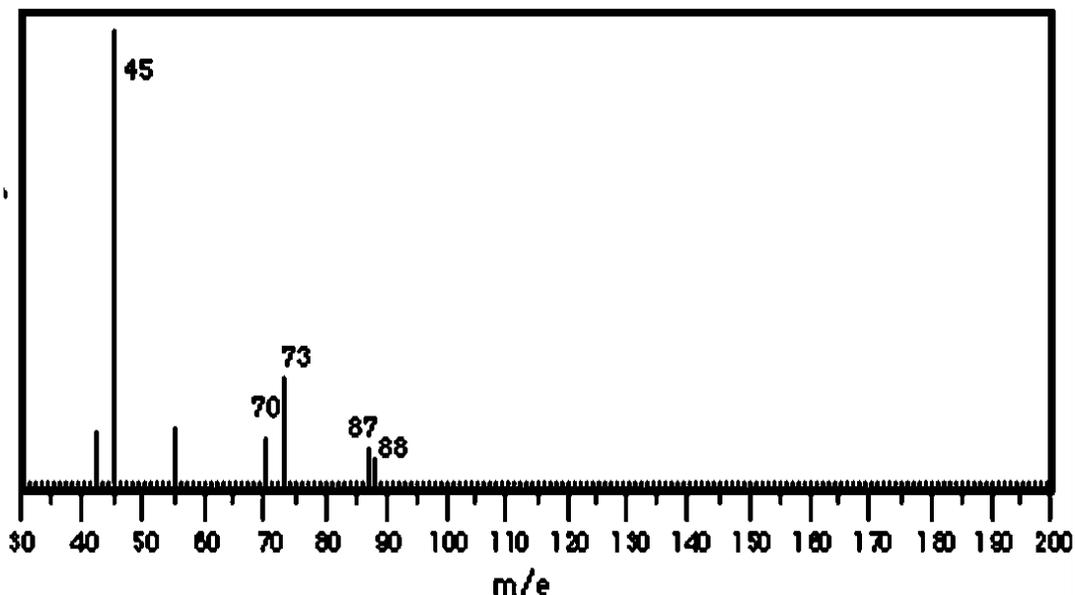
Извлечение информации из наиболее интенсивных пиков в масс-спектре иногда оказывается достаточно сложной задачей. Регистрация пика иона с конкретной целочисленной величиной m/z не дает однозначного определения его состава. Даже использование масс-спектрометрии высокого разрешения для определения элементного состава иона не является методом установления его структуры, поскольку он может образоваться прямо из M^+ с минимальным искажением исходной структуры или в результате ряда перегруппировочных процессов. Однако если незначительные по интенсивности пики можно проигнорировать без особого ущерба для результата интерпретации, состав ионов, характеризующихся пиками максимальной интенсивности, желательно установить однозначно. Они, как правило, приводятся в схеме фрагментации, отражающей основные направления распада анализируемого соединения. После извлечения всей возможной информации из масс-спектра надо попытаться скомпоновать наиболее вероятную структуру. Если есть основания заранее предполагать какую-либо структуру, необходимо попытаться нарисовать теоретически возможные пути ее распада и сопоставить с полученным спектром.

Задача 2.1

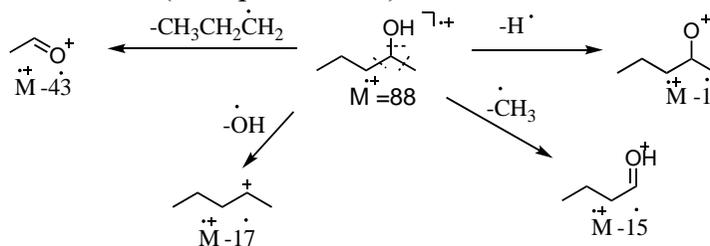
Приведите структурные формулы продуктов реакций и подтвердите их строение с помощью масс-спектров. Напишите структурные формулы молекулярного иона и возможные направления его распада в условиях электронной ионизации (ЭИ).

Алгоритм доказательства строения продукта реакции по данным масс-спектра:

Дана реакция и масс спектр основного продукта:



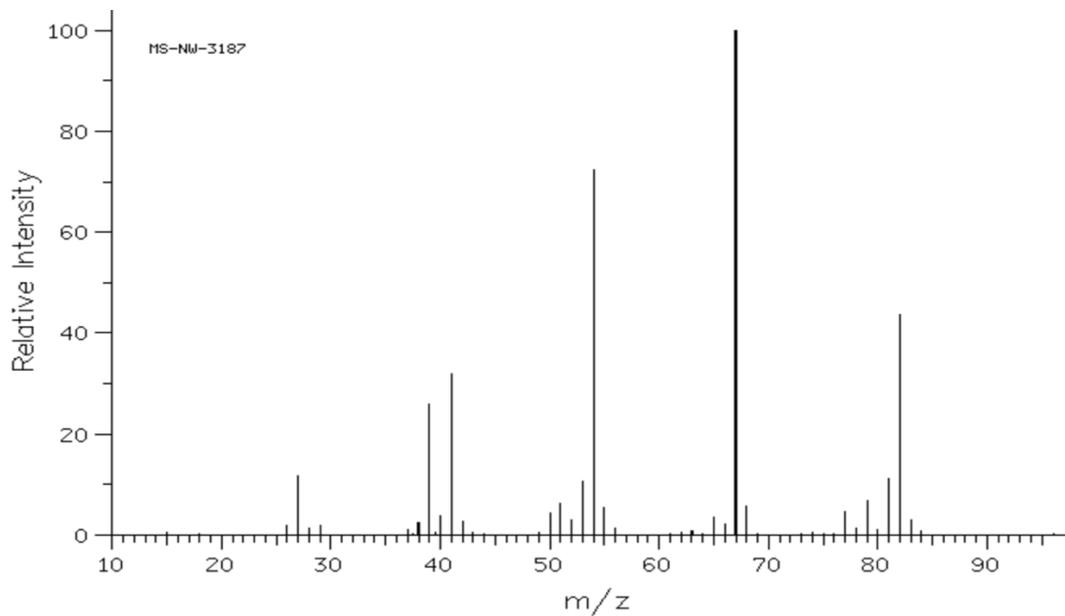
Восстановление кетонов борогидридом натрия приводит к вторичным спиртам, следовательно предполагаемым продуктом данной реакции будет бутан-2-ол. Данное предположение согласуется с массой молекулярного иона в спектре. Для доказательства строения продукта необходимо убедиться, что набор осколочных ионов в масс-спектре соответствует основным возможным направлениям распада предполагаемого соединения – продукта реакции. В масс-спектре присутствуют пики M^+-1 , M^+-15 , M^+-17 и интенсивный пик M^+-43 ионов. В соответствии с данным набором масс ионов можно составить следующую схему фрагментации, которая отвечает эмпирическим закономерностям фрагментации вторичных спиртов в ходе масс-анализа при электронной ионизации (см. приложение).



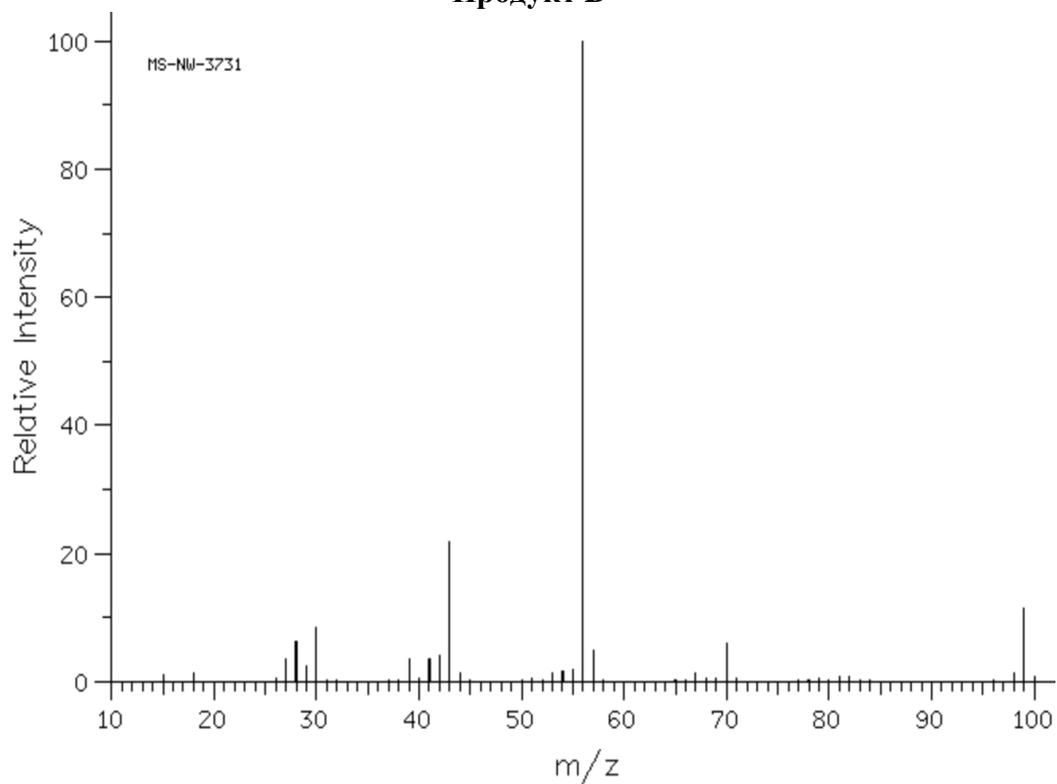
Задача 2.2



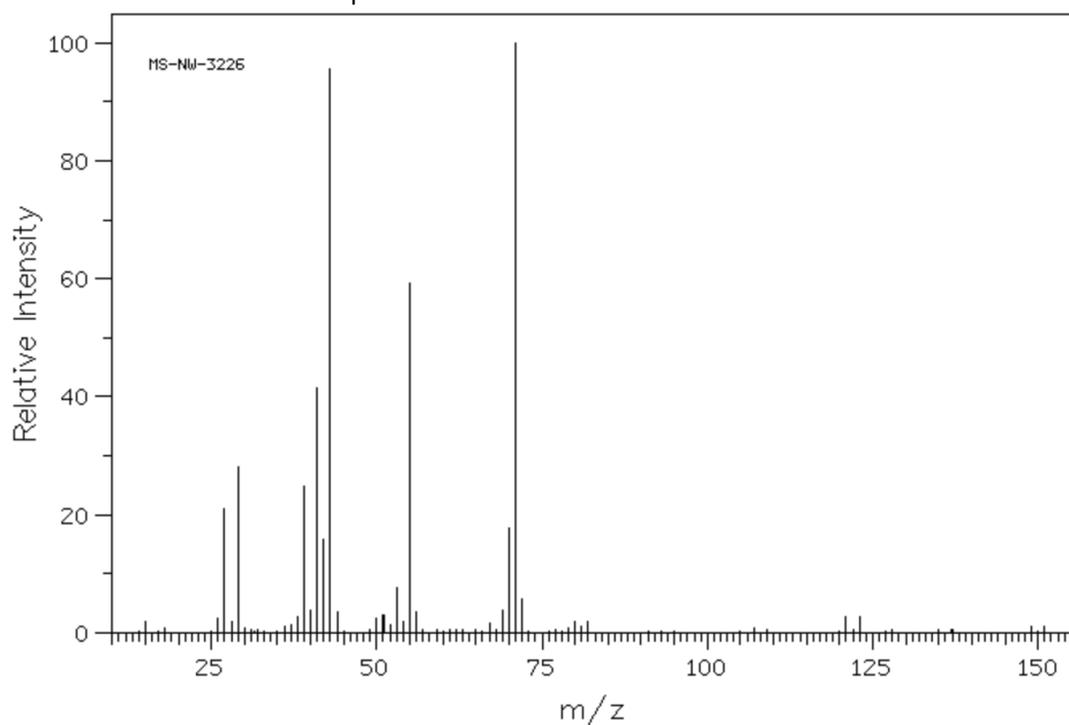
Продукт А



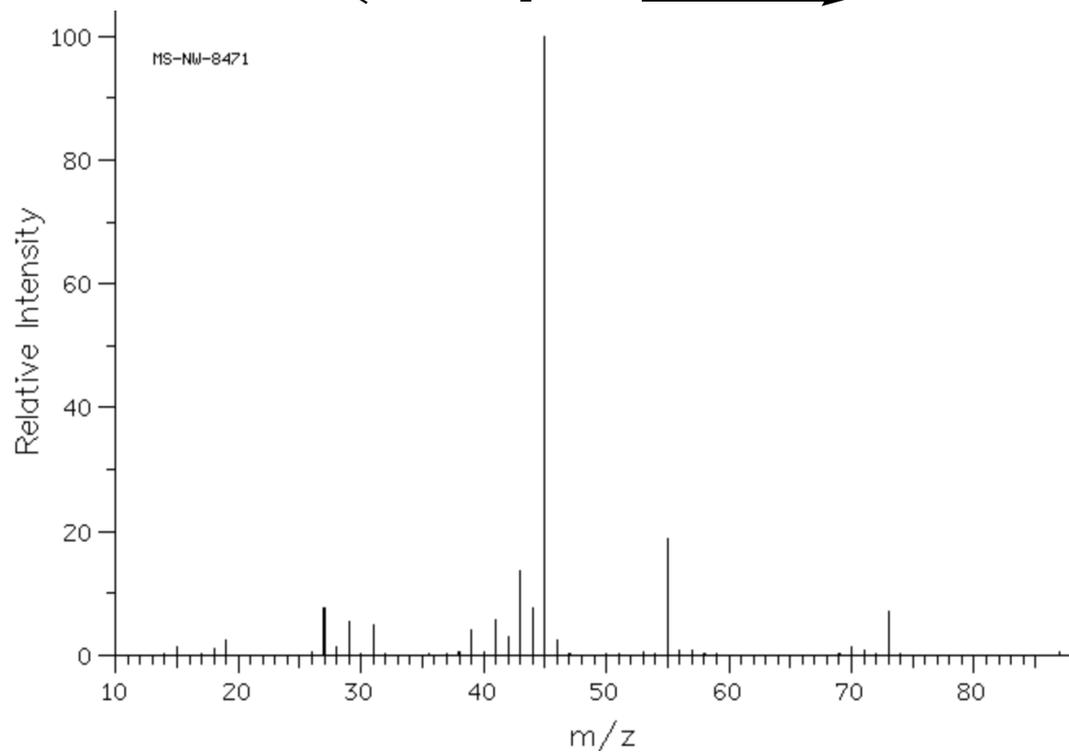
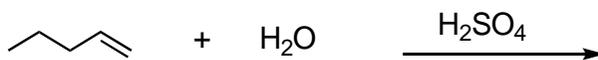
Продукт В



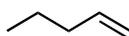
Задача 2.3



Задача 2.4

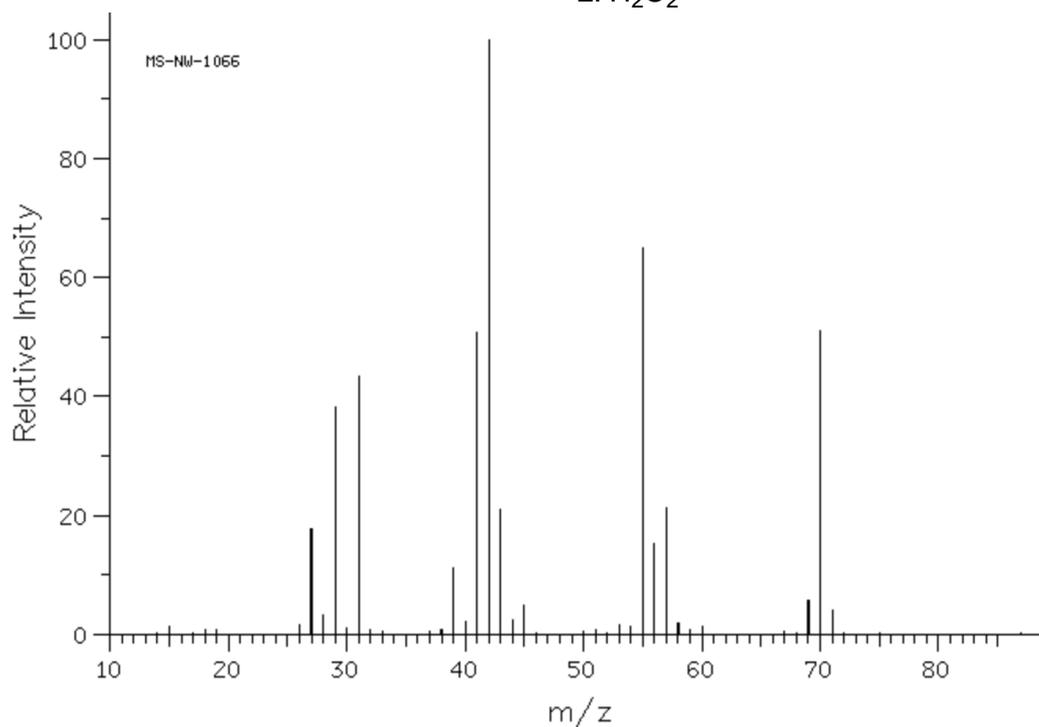


Задача 2.5



1. $\text{BH}_3 \cdot \text{TГФ}$

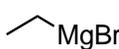
2. H_2O_2



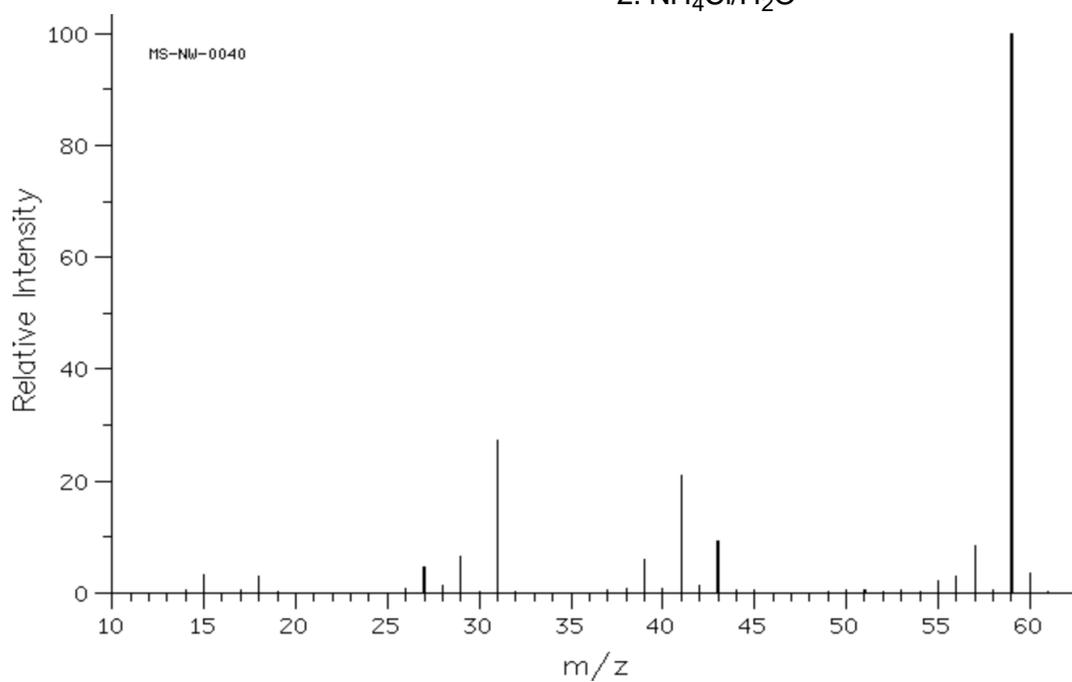
Задача 2.6



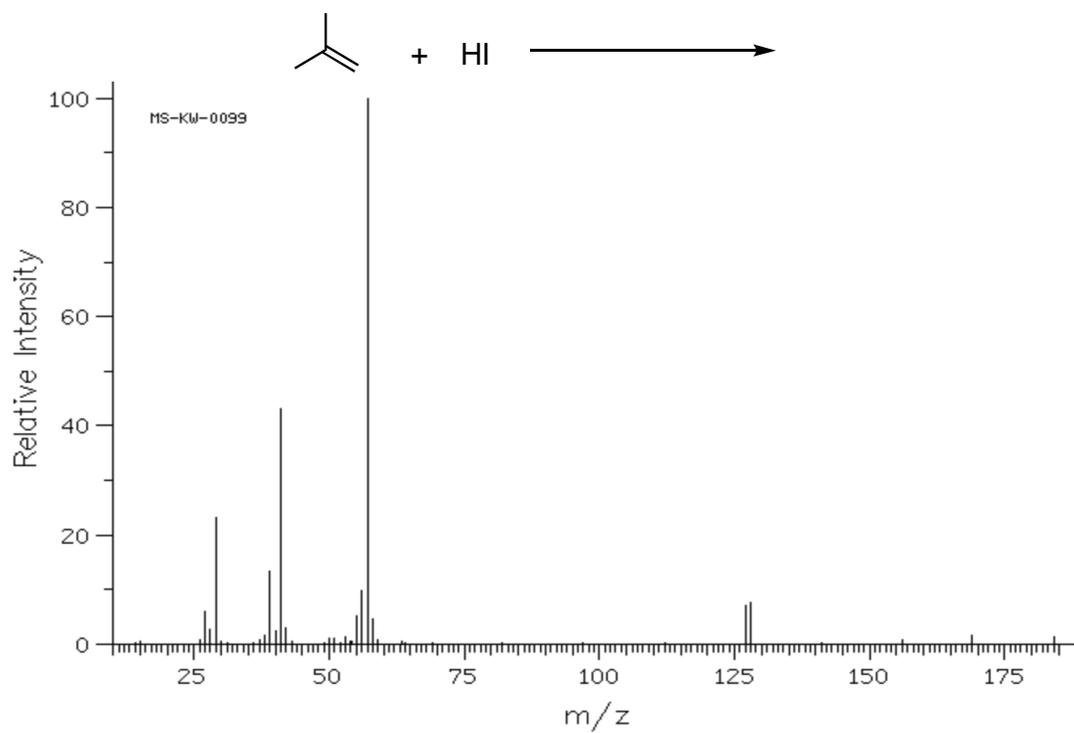
+



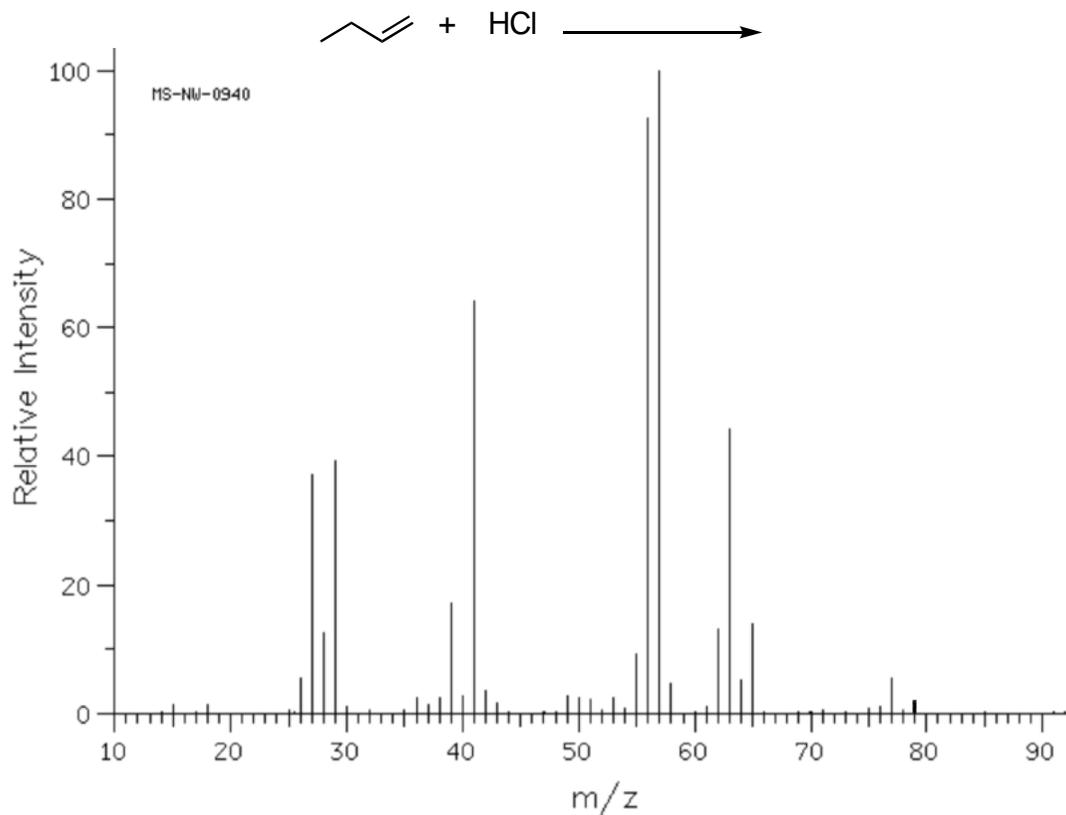
2. $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O}$



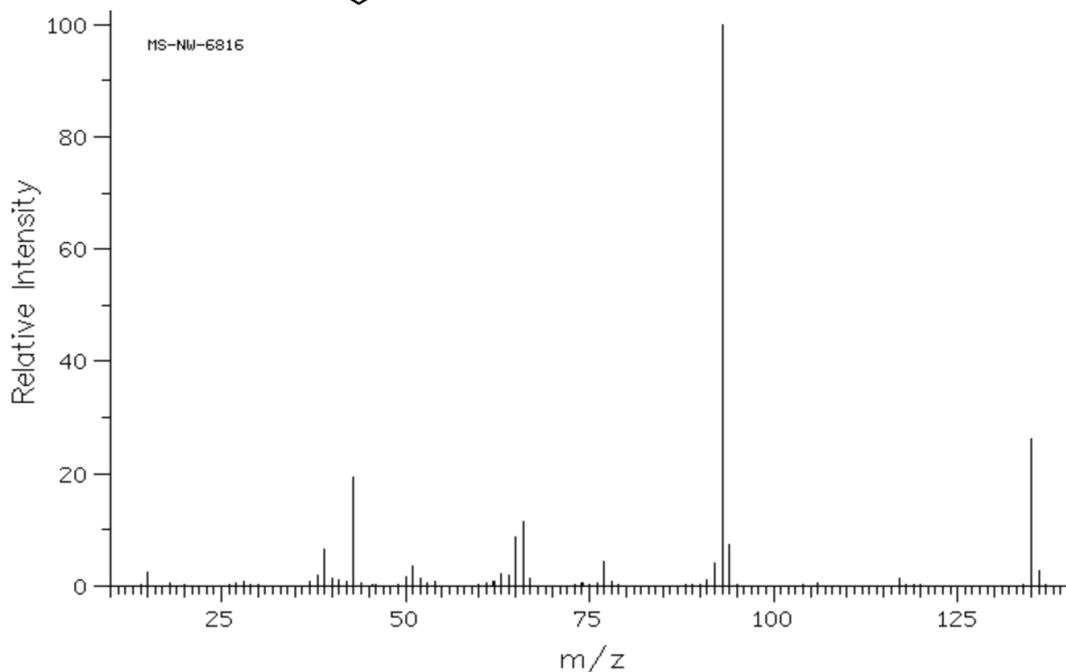
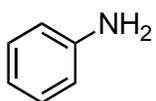
Задача 2.7



Задача 2.8



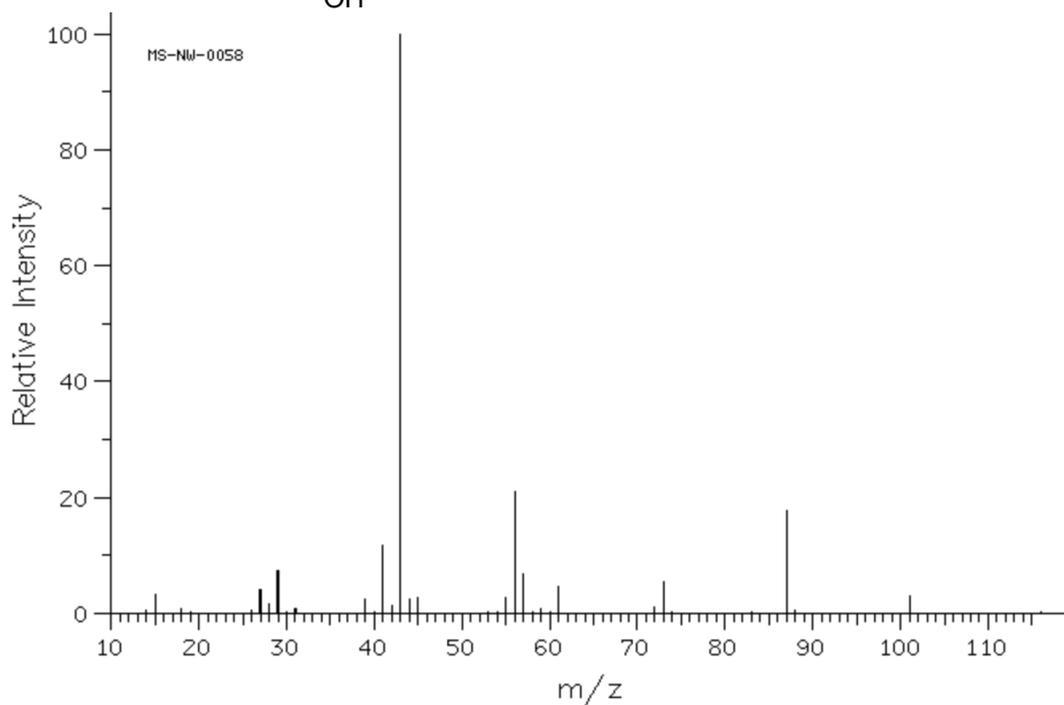
Задача 2.9



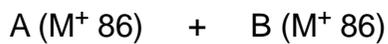
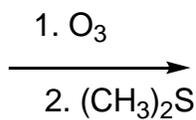
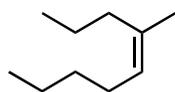
Задача 2.10



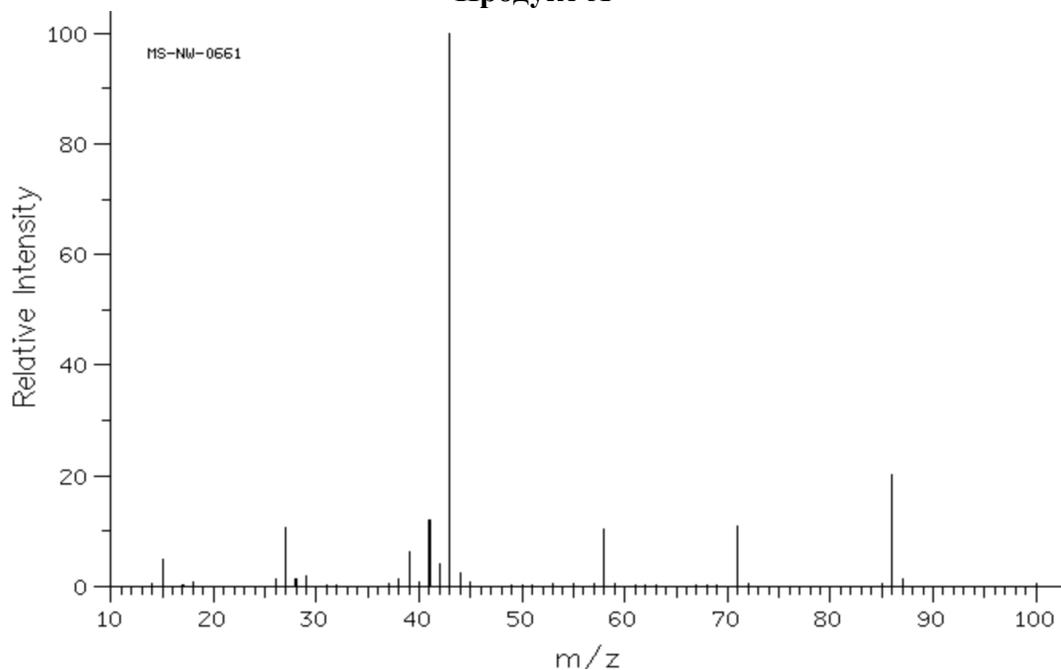
+



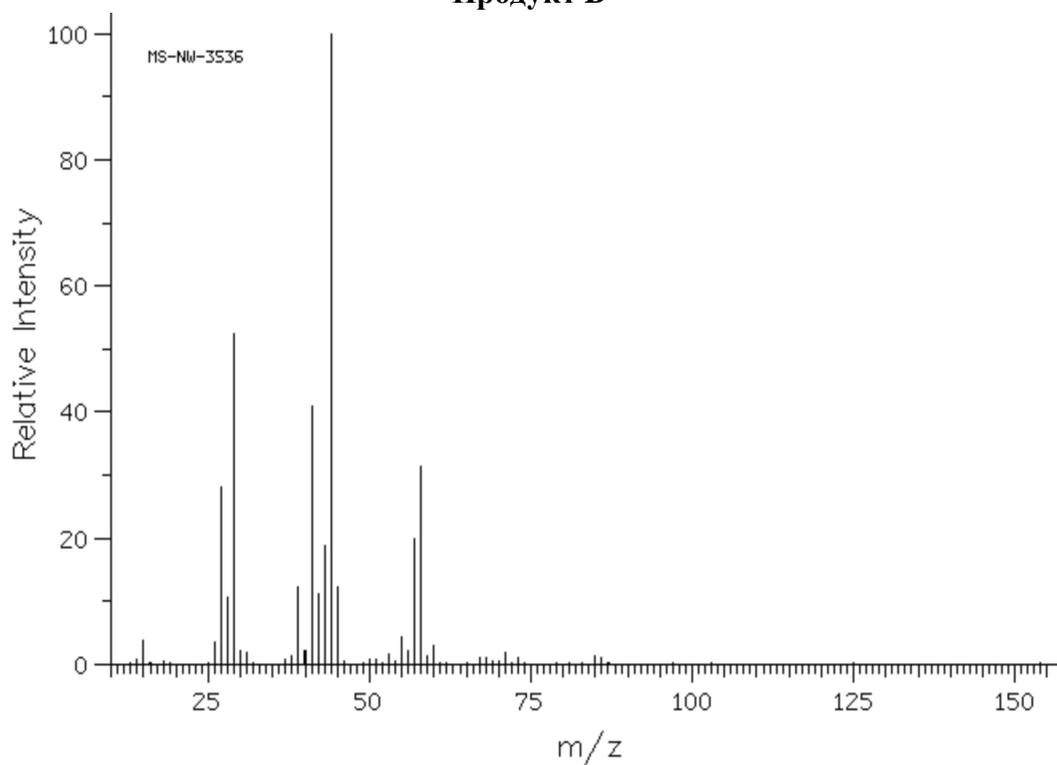
Задача 2.11



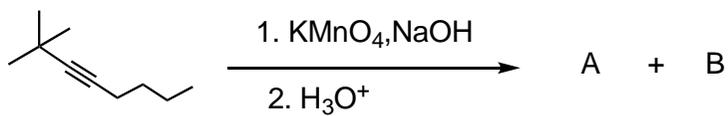
Продукт А



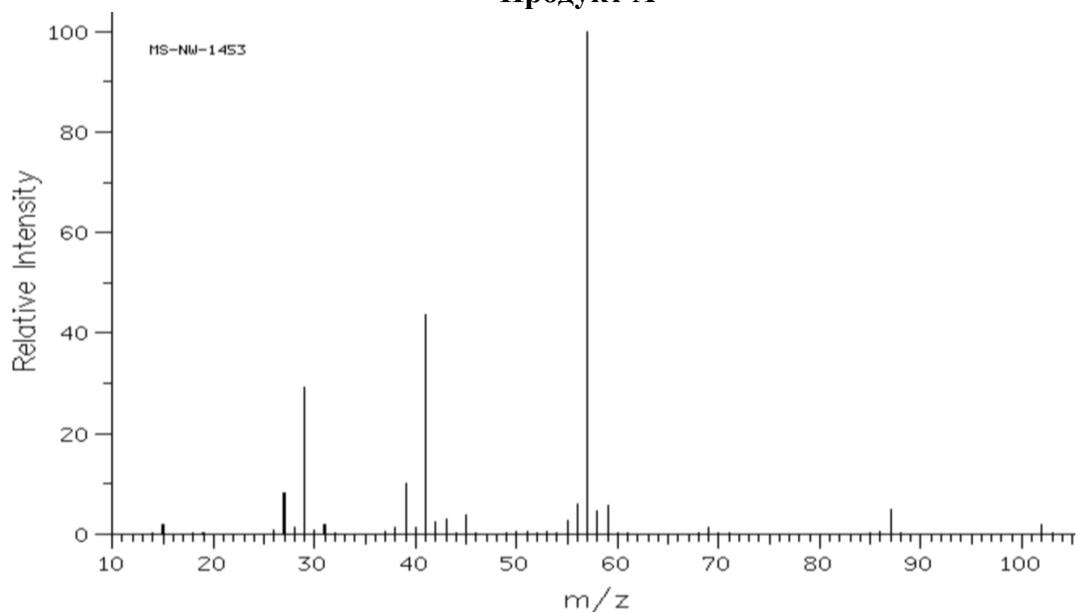
Продукт В



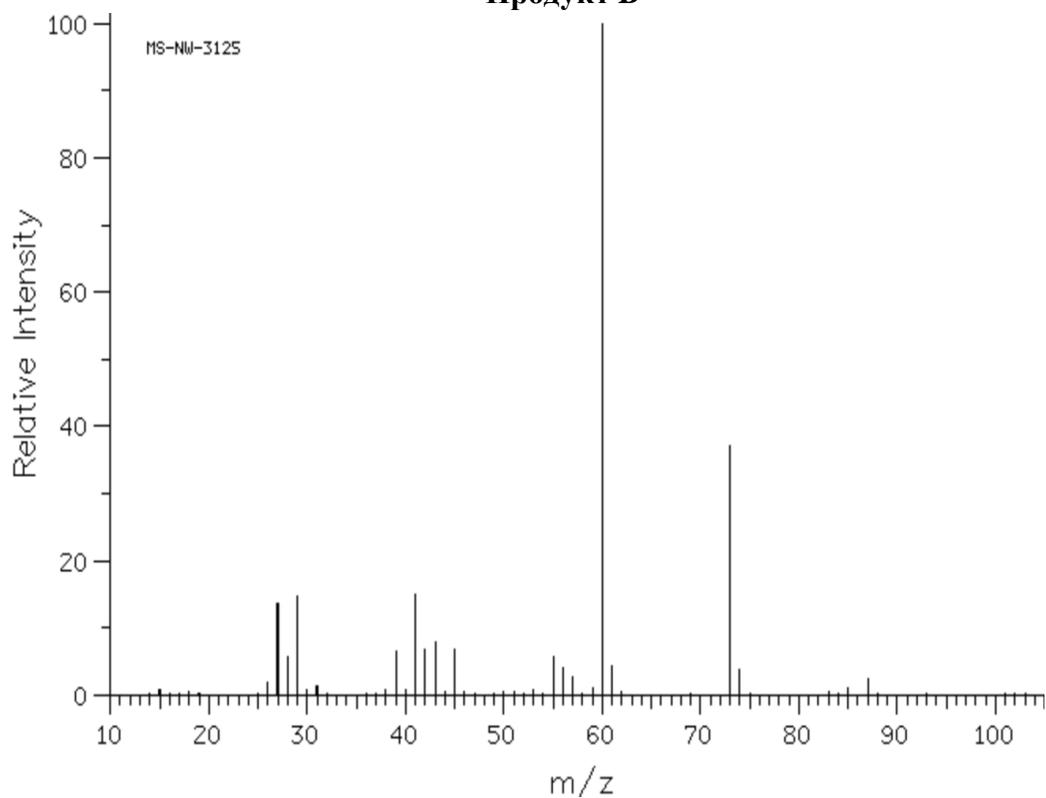
Задача 2.12



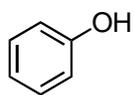
Продукт А



Продукт В

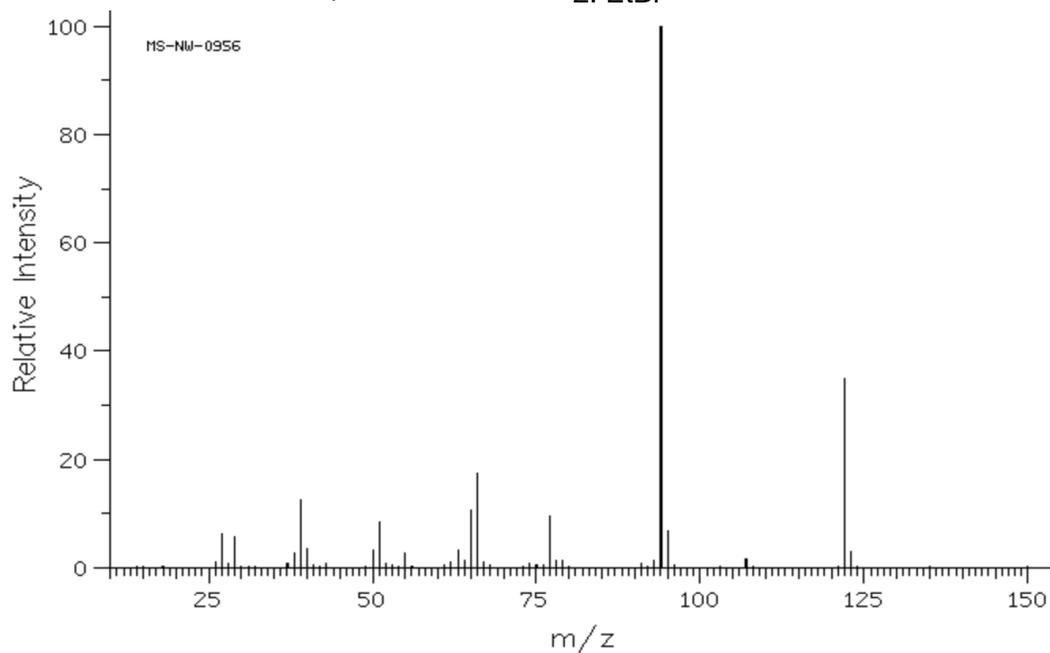


Задача 2.13

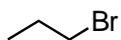


1. NaH

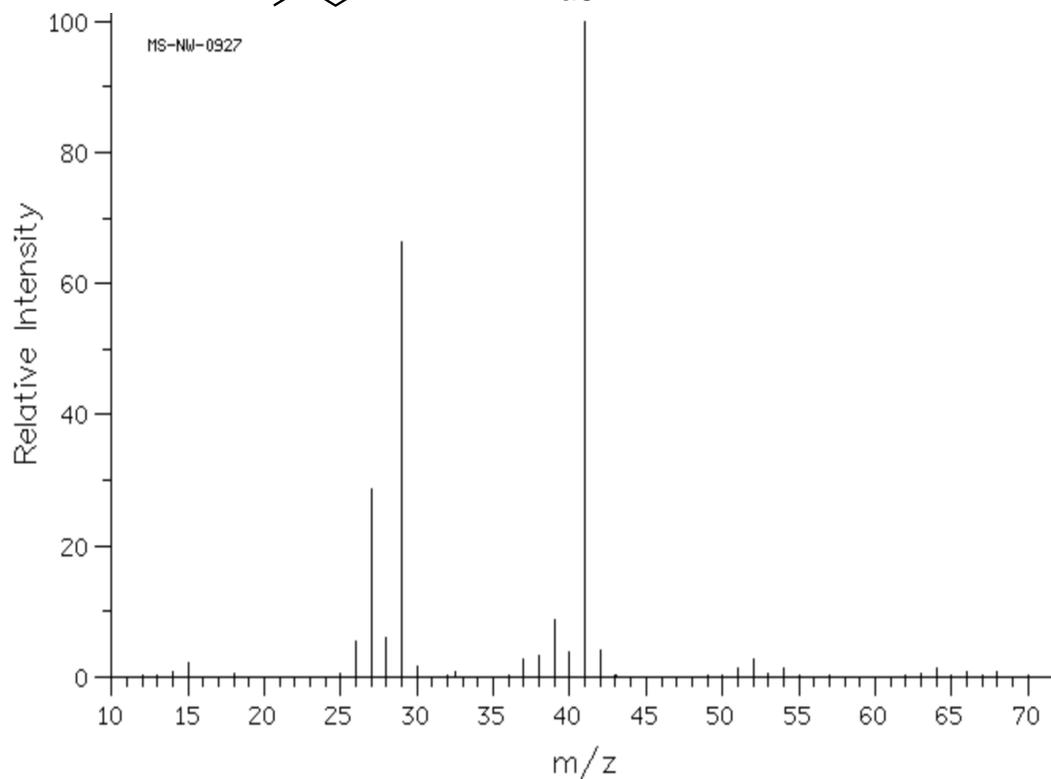
2. EtBr



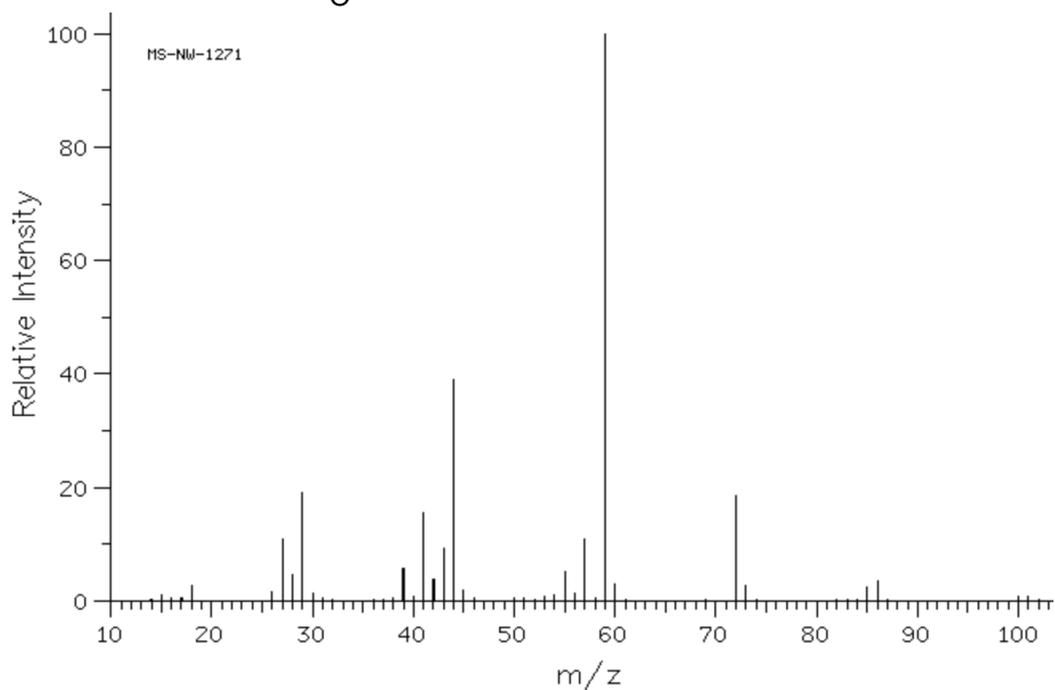
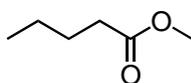
Задача 2.14



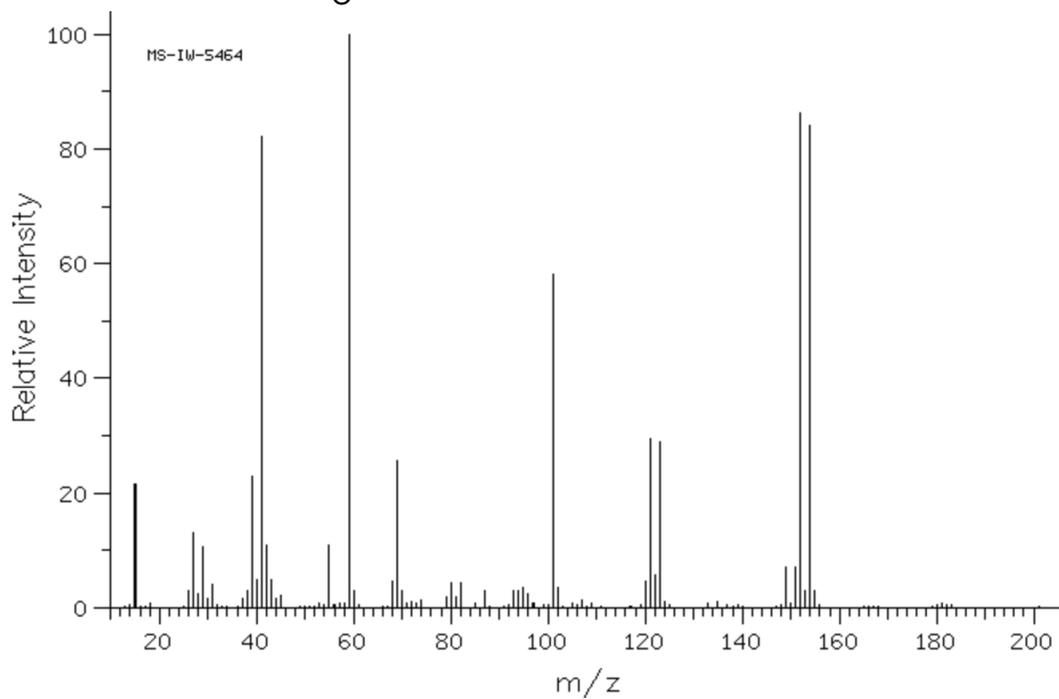
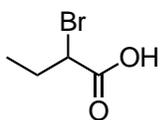
+ NaCN



Задача 2.15



Задача 2.16



Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса (ЯМР)

Спектроскопия ядерно-магнитного резонанса предоставляет более однозначную информацию о структуре органических соединений, чем методы ИК-спектроскопии и масс-спектрометрический анализ. Интерпретация спектров ЯМР заключается в анализе ряда параметров каждого отдельно взятого сигнала в спектре, среди которых: химический сдвиг (м.д. или ppm), мультиплетность и интегральная интенсивность сигнала, константы спин-спинового взаимодействия (КССВ, Гц).

Химический сдвиг несет информацию об электронных эффектах, действующих на наблюдаемое магнитное ядро, определяется относительно сигнала тетраметилсилана (см. приложение). Так, в ЯМР спектре область меньших химических сдвигов называют областью экранирования ядра электронами, то есть данное ядро подвергается влиянию донорных групп. К сильноэкранированным ядрам относятся атомы углерода в sp^3 -гибридизации, не подверженные действию электроноакцепторных групп, а также протоны при них. Например, α -атомы водорода в металлоорганических соединениях, в циклопропане, силанах относят к сильноэкранированным. Область больших химических сдвигов называют областью дезэкранирования – в данном случае наблюдаемое ядро соседствует с электроотрицательным заместителем, например, протоны ОН-групп карбоновых кислот. На химический сдвиг также влияет положение наблюдаемого ядра в пространстве относительно групп, содержащих π -электроны ($C=C$, $C=O$ связи). Такие группы имеют области экранирования и дезэкранирования, попадая в которые наблюдаемое магнитное ядро изменяет характерное для него значение химического сдвига в соответствующем направлении.

Мультиплетность несет информацию о ближайшем химическом окружении наблюдаемого магнитного ядра, которой атомы в молекуле обмениваются между собой по цепи σ -связей (подобно индуктивному эффекту). В основе анализа мультиплетности лежит понимание пространственного строения молекул, принципов молекулярной симметрии и динамических процессов, связанных с изменением конформации, протеканием инверсии при трехкоординатном пирамидальном атоме (например, в аминах, фосфинах), а также медленных химических реакций. Интегральная интенсивность представляет функцию площади сигнала относительно нулевой линии, переведенную в линейную величину. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов равно соотношению количеств наблюдаемых ядер для каждого сигнала.

Значение КССВ показывает силу взаимодействия связанных спинов и позволяет определить количество σ -связей, соединяющих взаимодействующие ядра, детерминировать отдельные расщепления в мультиплетах и связывать с расщеплениями в других сигналах. КССВ также

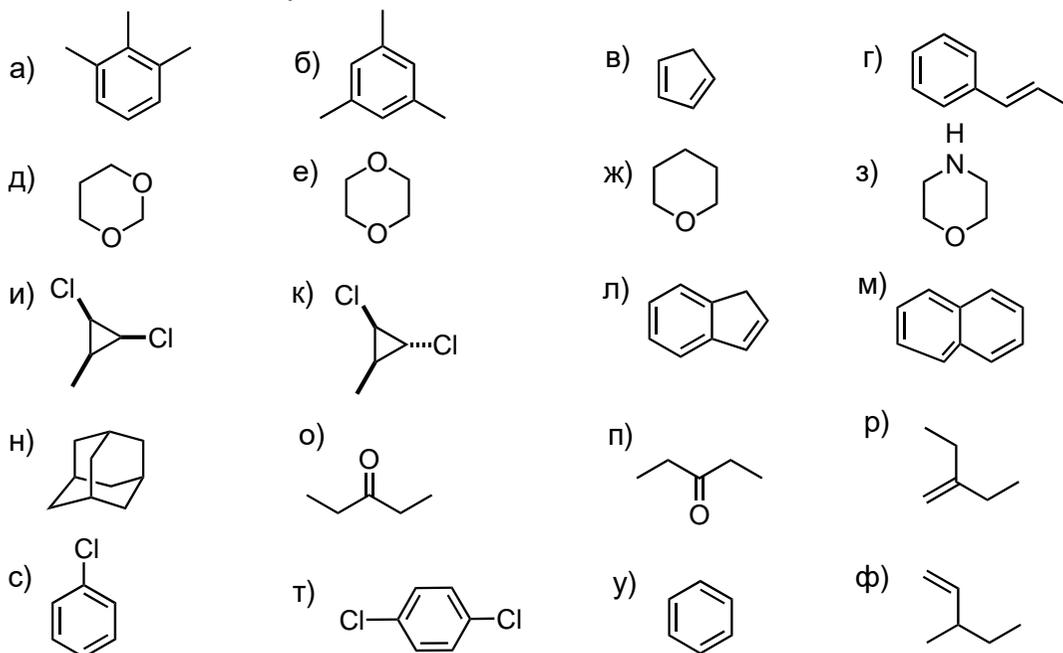
позволяет определять стереохимическое строение С=C связей в алкенах и двугранный угол между взаимодействующими ядрами в конформационно жестких системах.

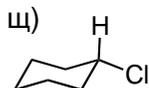
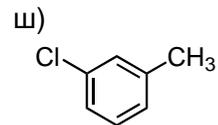
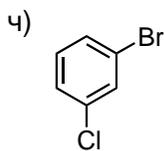
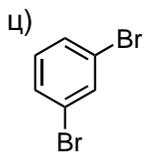
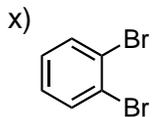
Большинство ЯМР спектров регистрируется в растворителе, который также может содержать воду. Как растворитель, так и вода дают собственные сигналы в ЯМР спектрах, что необходимо иметь в виду при решении задач.

Интерпретация ЯМР спектров является важным навыком квалифицированного химика. На первых этапах изучения ЯМР спектроскопии в ходе анализа спектров часто возникает путаница, преодолеть которую позволяет только опыт решения структурных задач. Хорошим показателем приобретения этого навыка является способность решать обратную задачу, то есть предсказывать внешний вид спектра и параметры сигналов в нем, зная структурную формулу органического соединения. Данный раздел пособия направлен на приобретения обучающимся знаний и опыта, необходимых для успешного решения структурных задач и применения приобретенных умений при сдаче экзамена, а в последующем – в профессиональной деятельности.

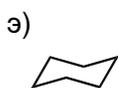
Задача 1.1

Для приведенных соединений укажите количество типов магнитных ядер ^1H и ^{13}C , имеющих различное химическое окружение (какое количество сигналов будет наблюдаться в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C ?). Примите во внимание, что конформационные процессы происходят быстро во временной шкале ЯМР, если не указано иное.

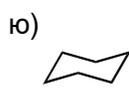




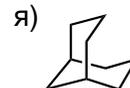
Принимая, что молекула конформационно жесткая



Принимая, что молекула конформационно подвижна



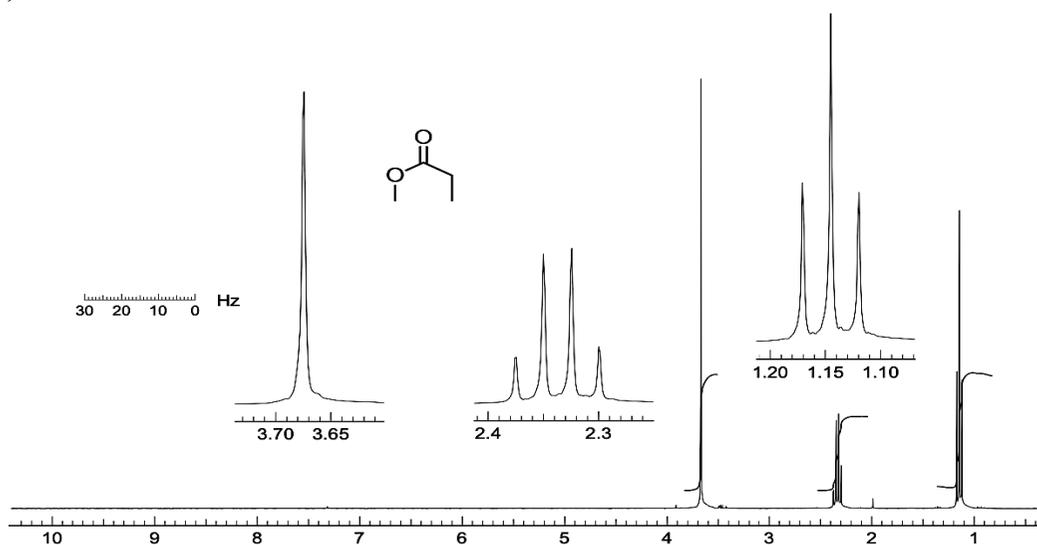
Принимая, что молекула конформационно жесткая



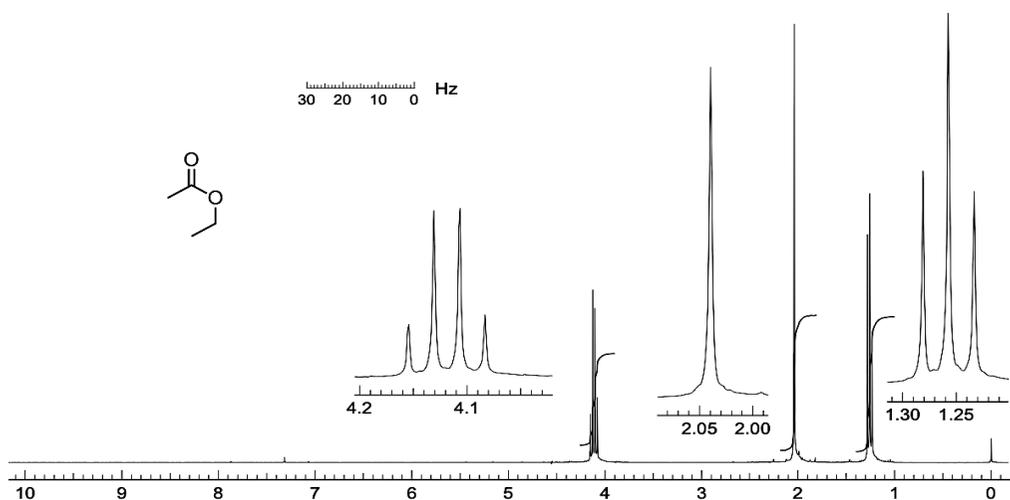
Задача 1.2

Сопоставьте сигналы в спектре с каждым протоном в структуре соединения (шкала в м.д.).

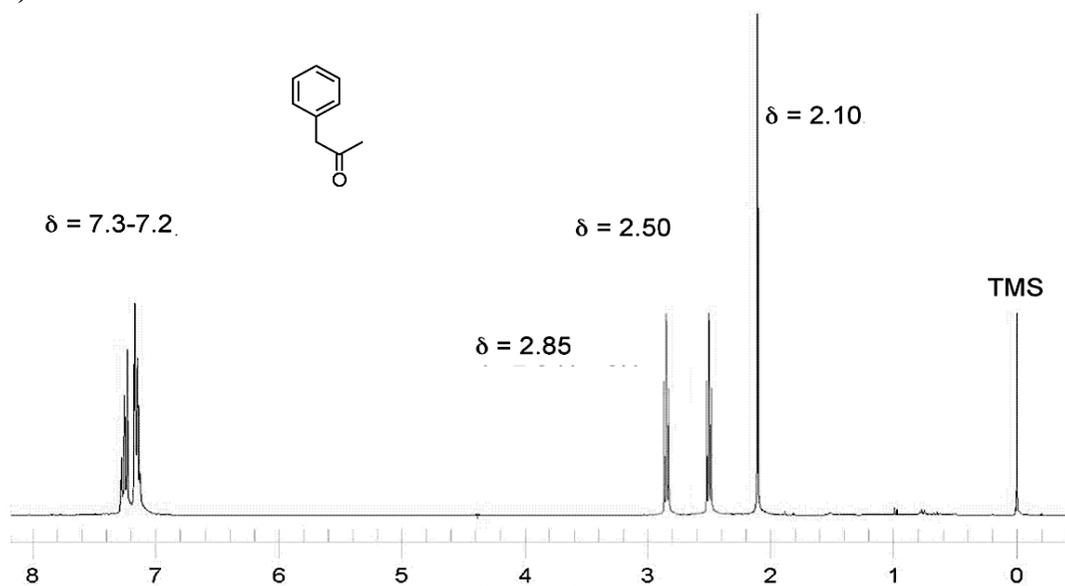
а)



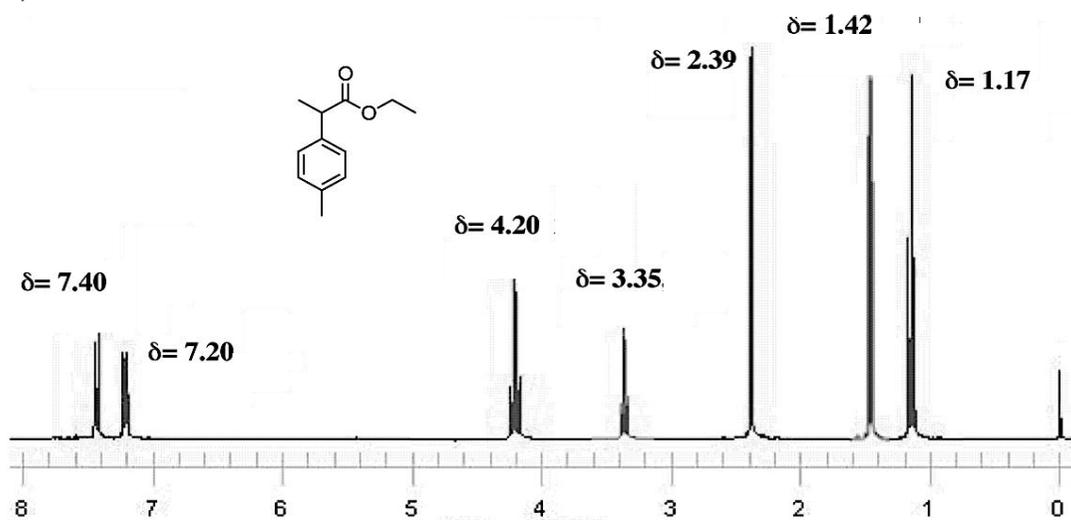
б)



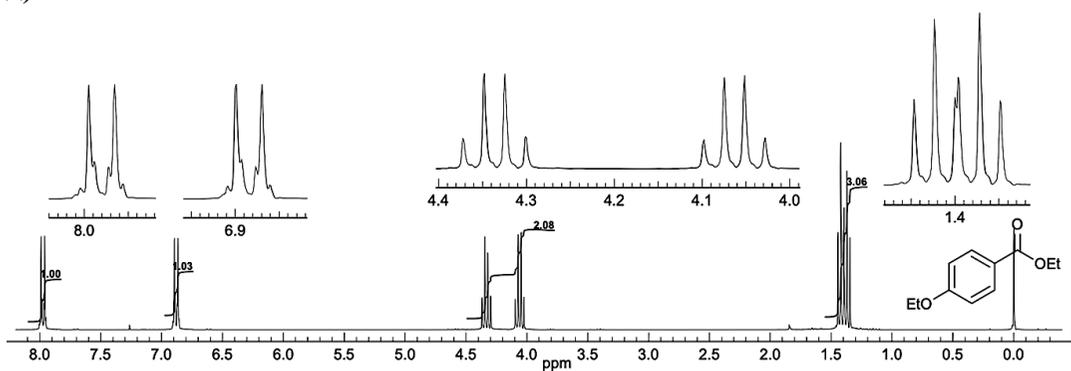
B)



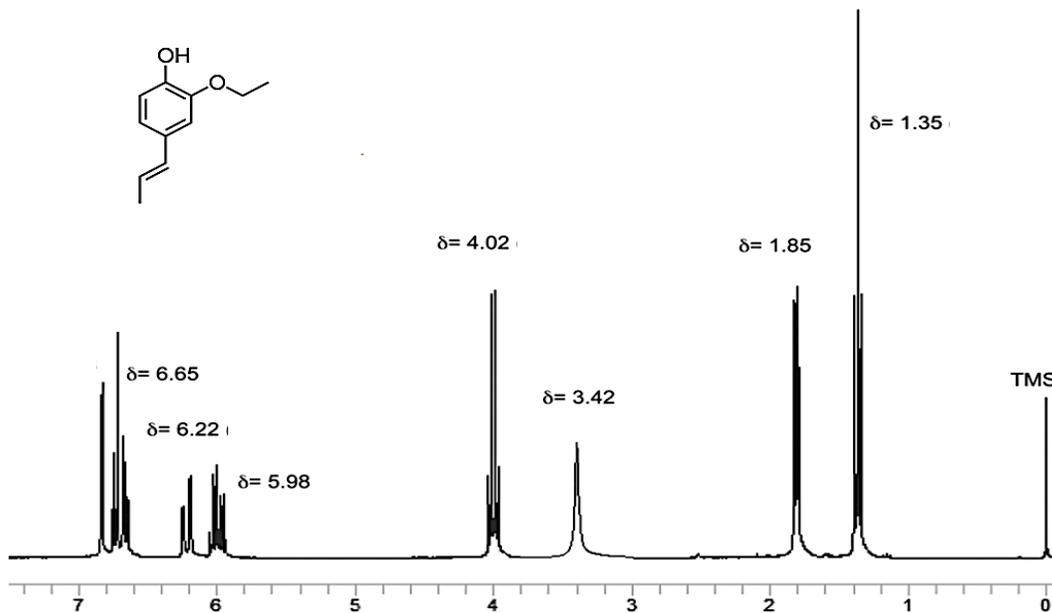
Г)



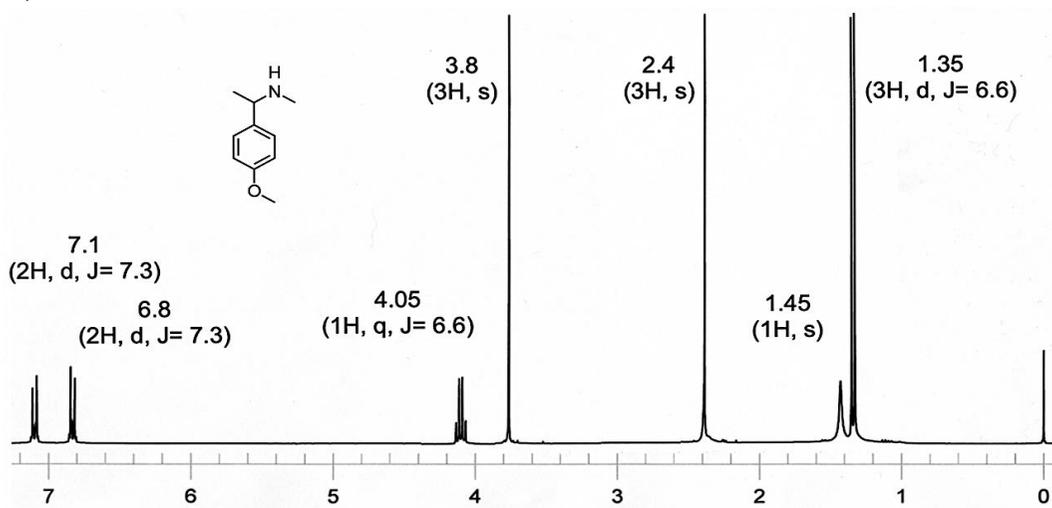
Д)



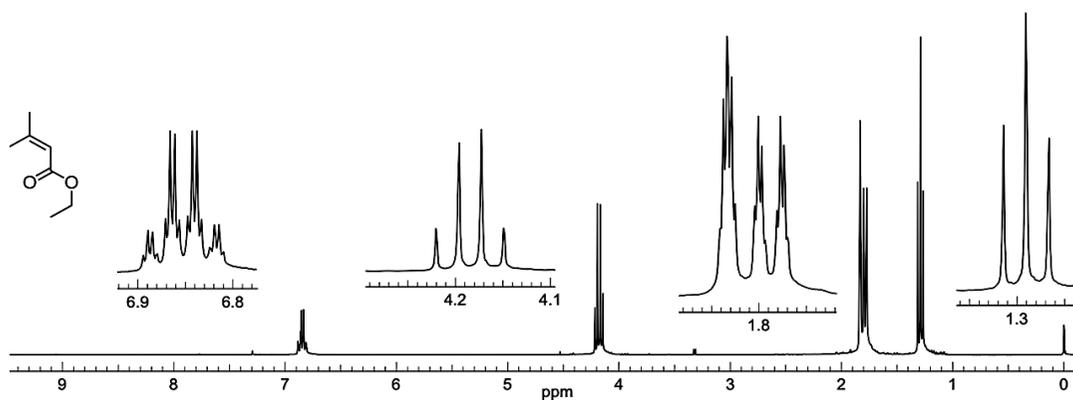
e)



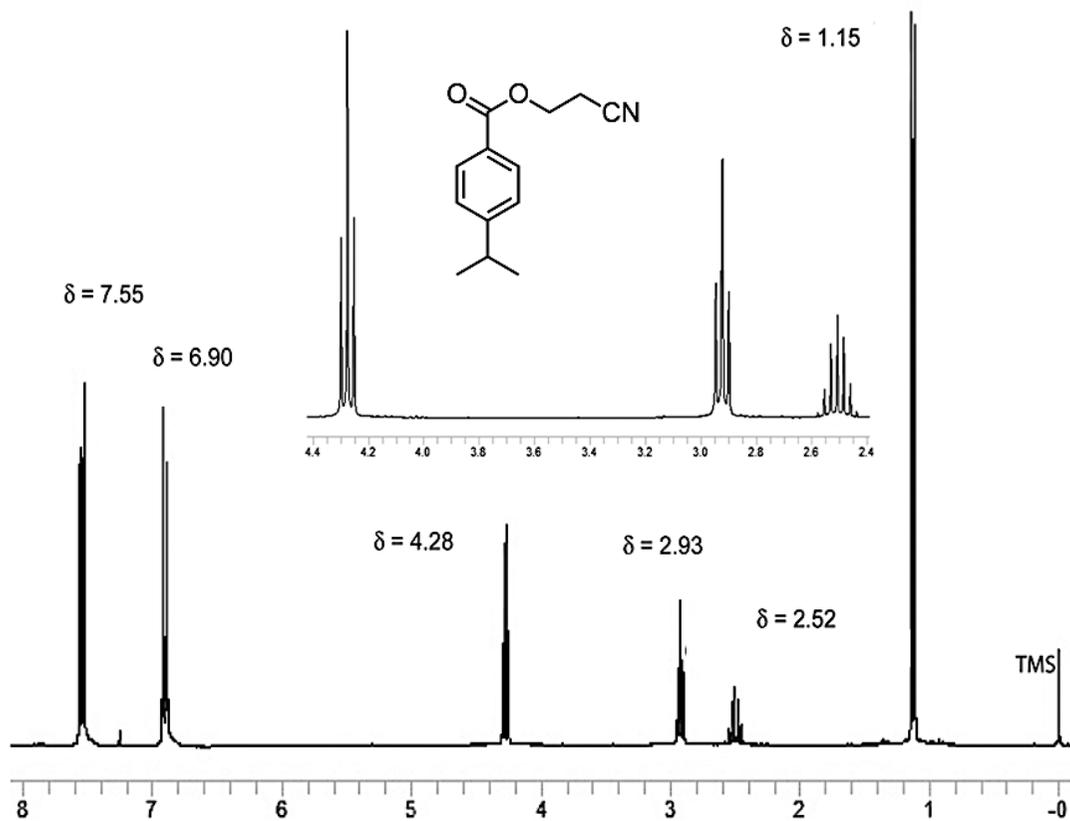
ж)



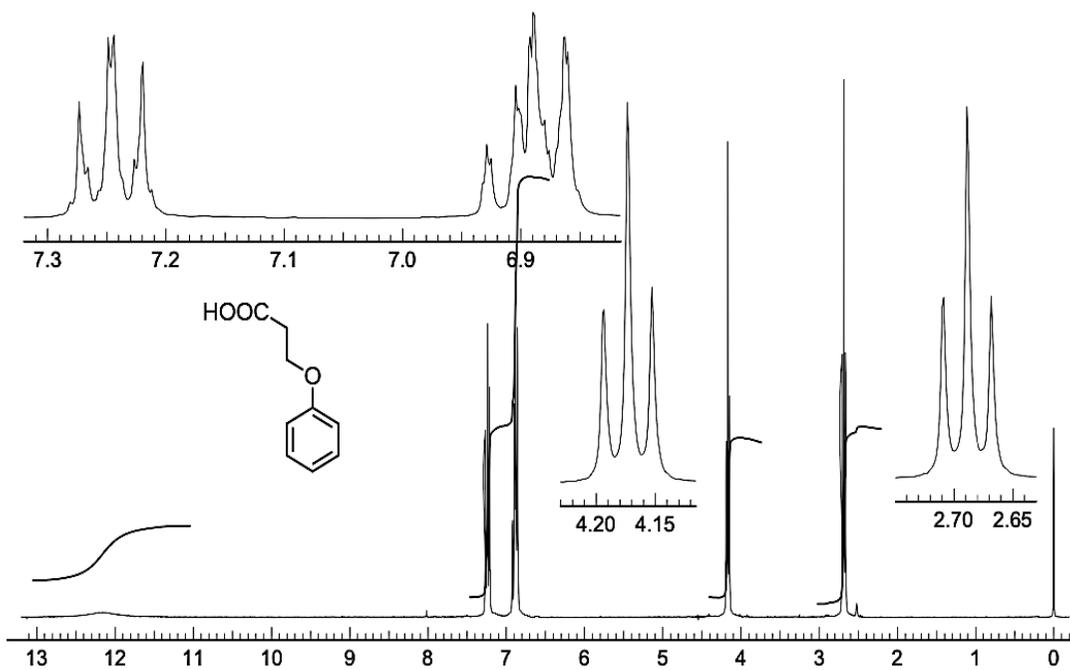
з)



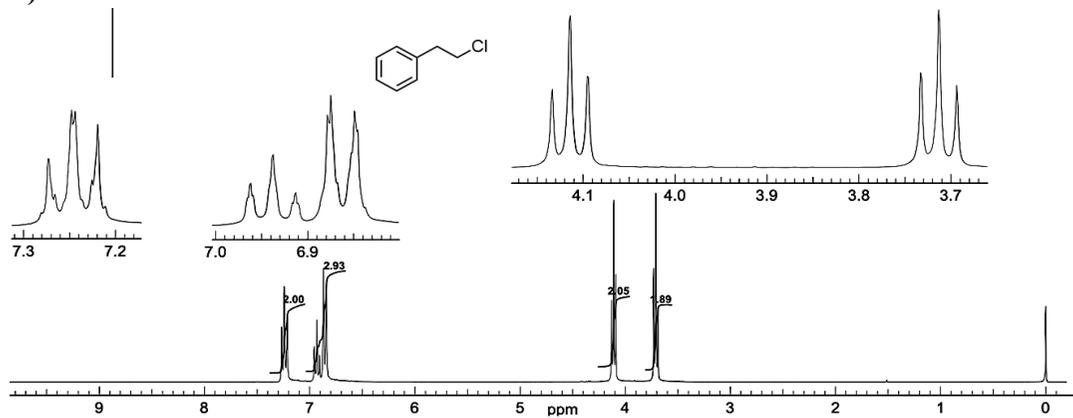
И)



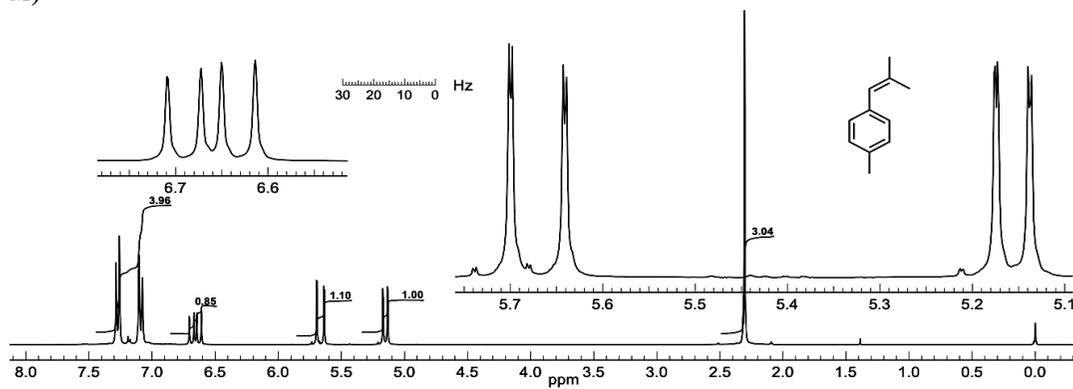
К)



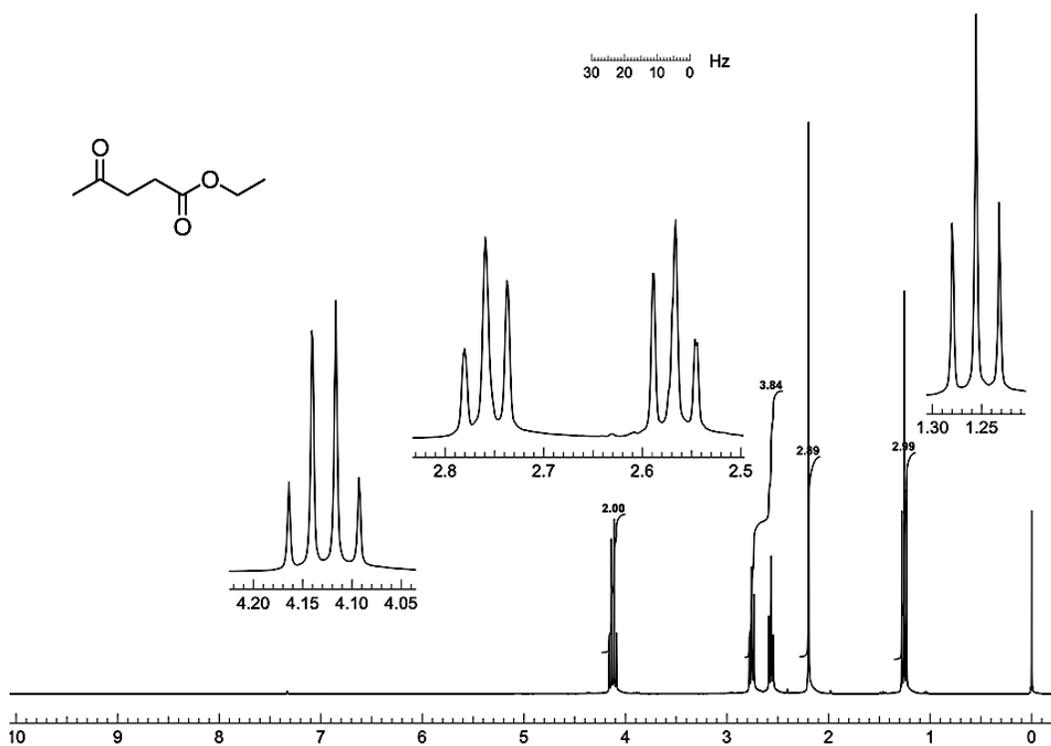
Л)



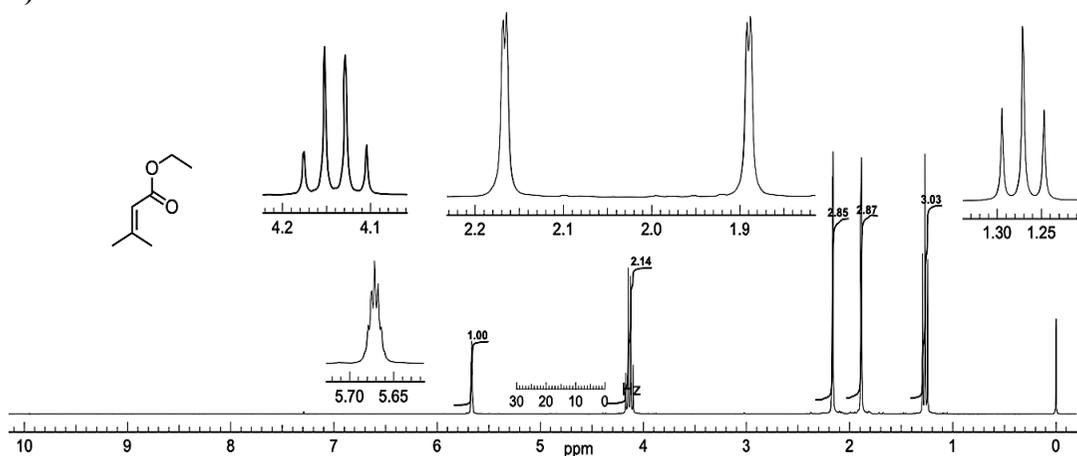
М)



Н)



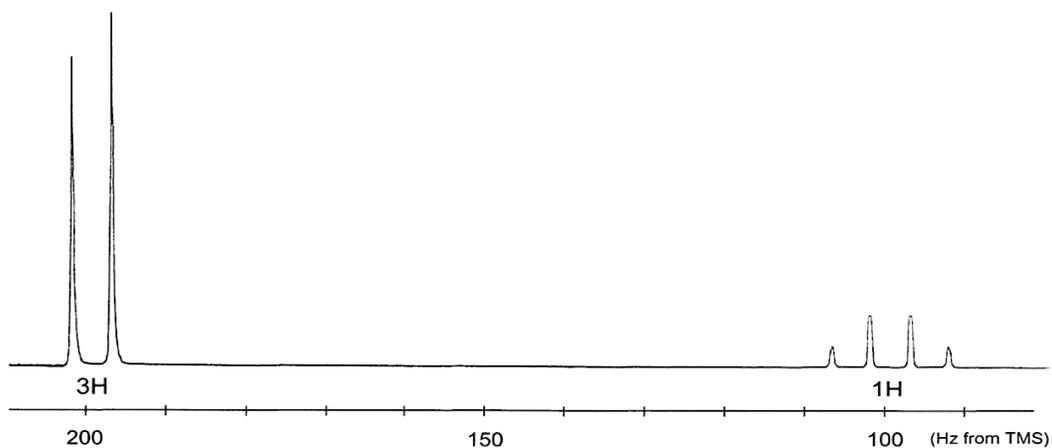
o)



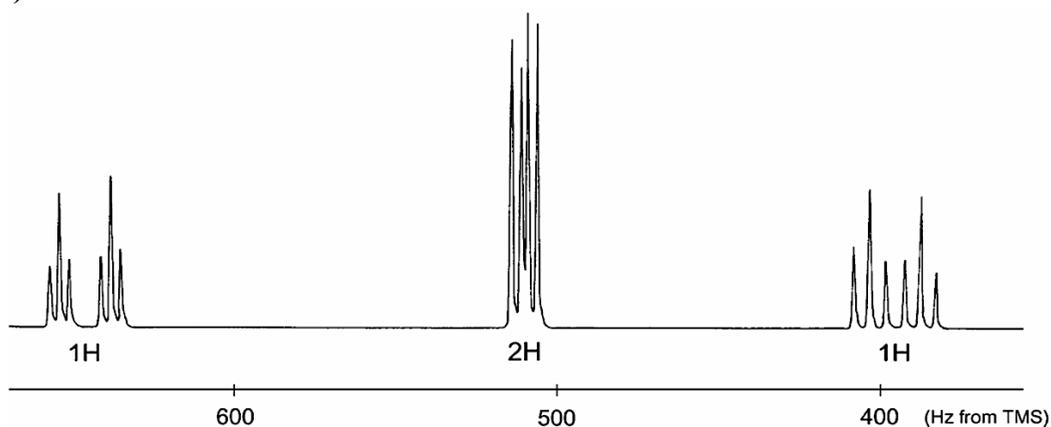
Задача 1.3

Для представленных ^1H ЯМР спектров а-г (100 МГц) спиновой системы, состоящей из 4-х протонов, нарисуйте диаграммы расщепления. Прямым измерением извлеките все КССВ (Гц) и химические сдвиги (м.д.). Определите порядок спектра и тип спиновой системы.

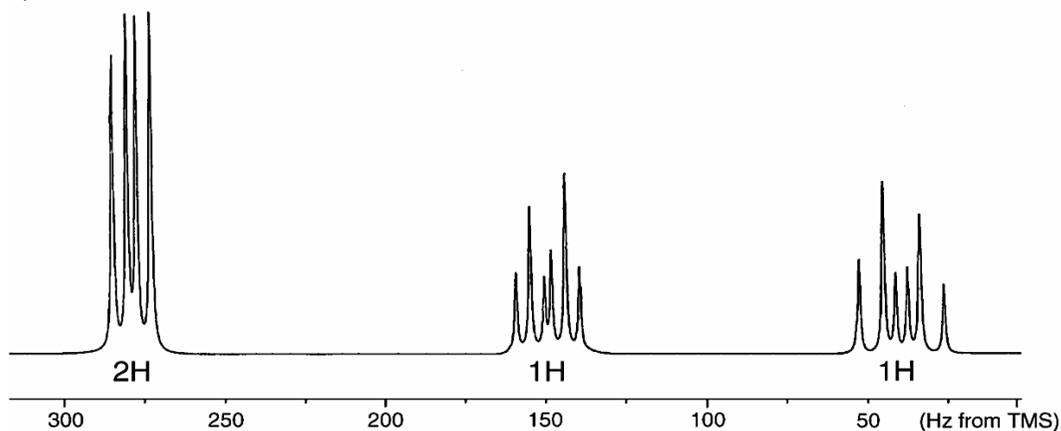
а)



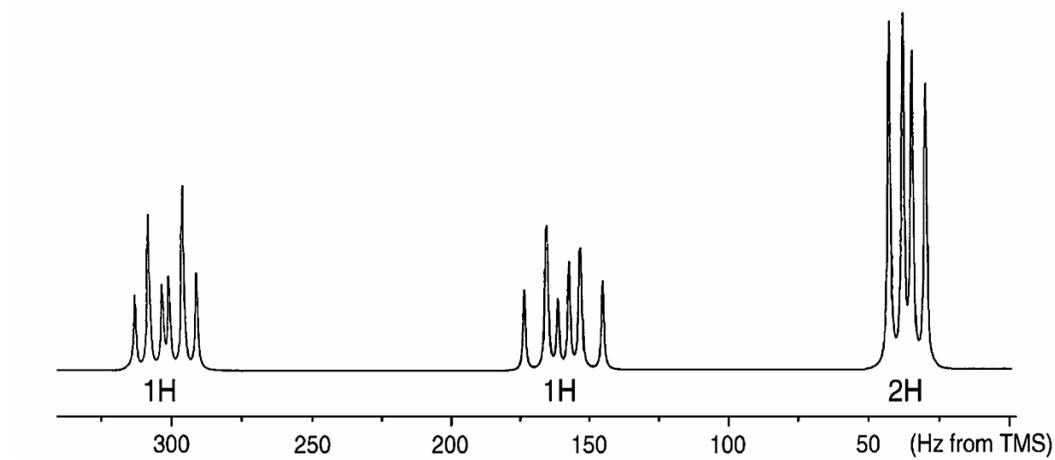
б)



В)

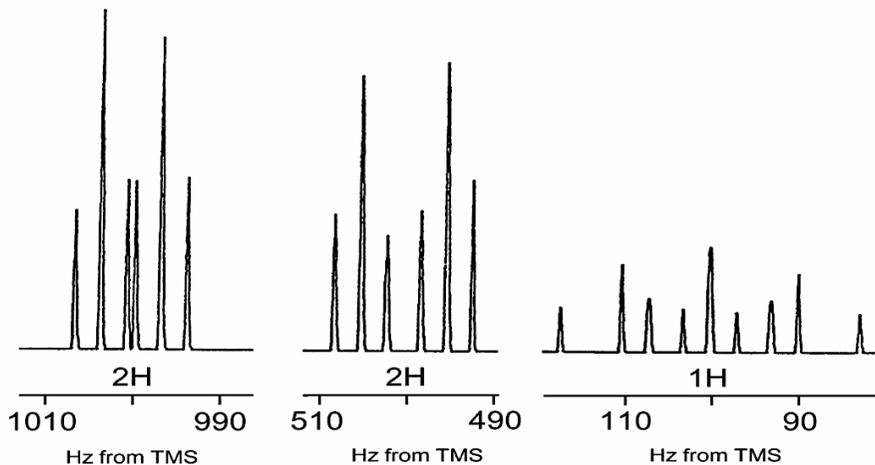


Г)



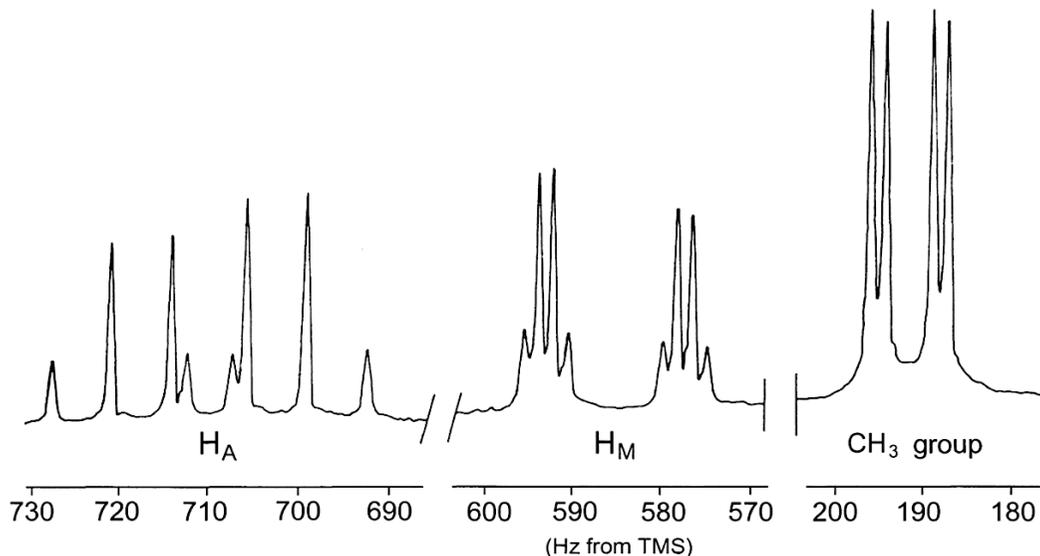
Задача 1.4

Для представленного ^1H ЯМР спектра (200 МГц) спиновой системы, состоящей из 5-ти протонов, нарисуйте диаграмму расщепления. Прямым измерением извлеките все КССВ (Гц) и химические сдвиги (м.д.). Определите порядок спектра и тип спиновой системы.



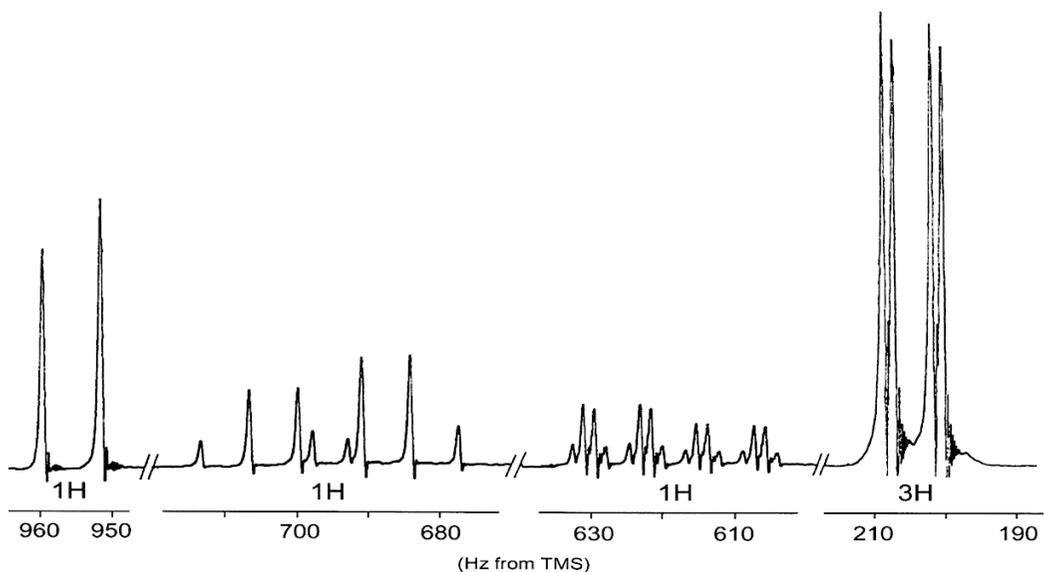
Задача 1.5

Часть ^1H ЯМР спектра (100 МГц) кротоновой кислоты в CDCl_3 представляющая спиновую систему из 5-ти протонов приведена ниже. Нарисуйте диаграмму расщепления, прямым измерением извлеките все КССВ (Гц) и химические сдвиги (м.д.). Определите порядок спектра и тип спиновой системы.



Задача 1.7

^1H ЯМР спектр (100 МГц) α,β -ненасыщенного альдегида $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ (раствор в CDCl_3) представлен ниже. Нарисуйте диаграмму расщепления, прямым измерением извлеките все КССВ (Гц) и химические сдвиги (м.д.). Определите порядок спектра и тип спиновой системы. Определите структурную формулу соединения, включая пространственное строение двойной связи, используя КССВ.



Задача 1.8

Схематично изобразите линией ^1H ЯМР спектр первого порядка спиновой системы AMX_3 , используя следующие параметры:

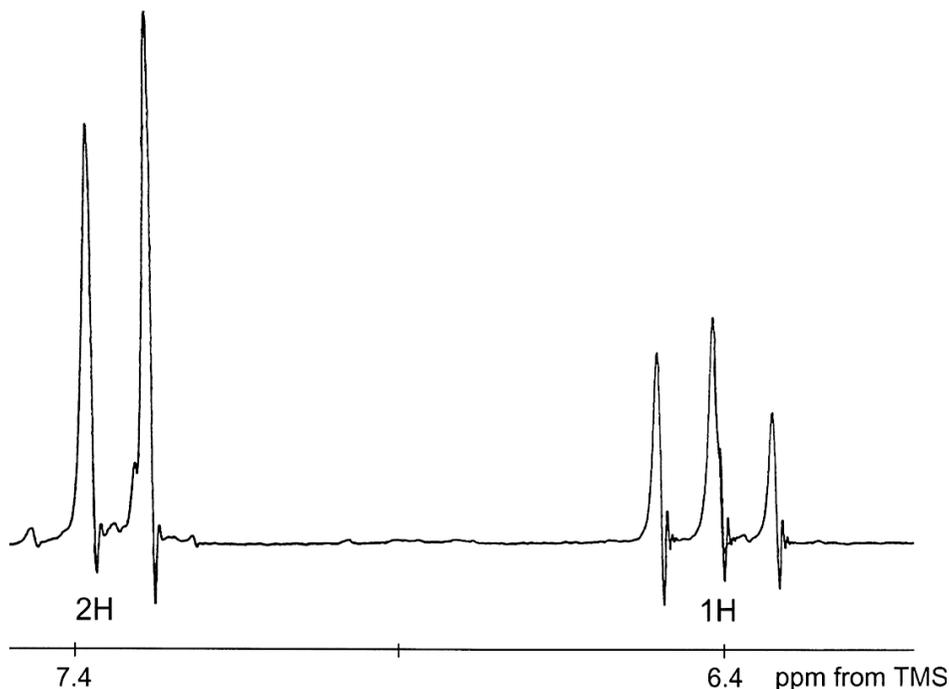
Частоты (Гц относительно ТМС): $\nu_A = 80$; $\nu_M = 220$; $\nu_X = 320$.

КССВ (Гц): $J_{AM} = 10$; $J_{AX} = 12$; $J_{MX} = 0$.

Не принимайте во внимание искажения интенсивностей, связанные с близкими значениями химических сдвигов (эффект крыши). Нарисуйте диаграмму расщепления над схематичным спектром и соотнесите каждое расщепление с соответствующей КССВ. Укажите химические сдвиги каждого ядра в шкале м.д.

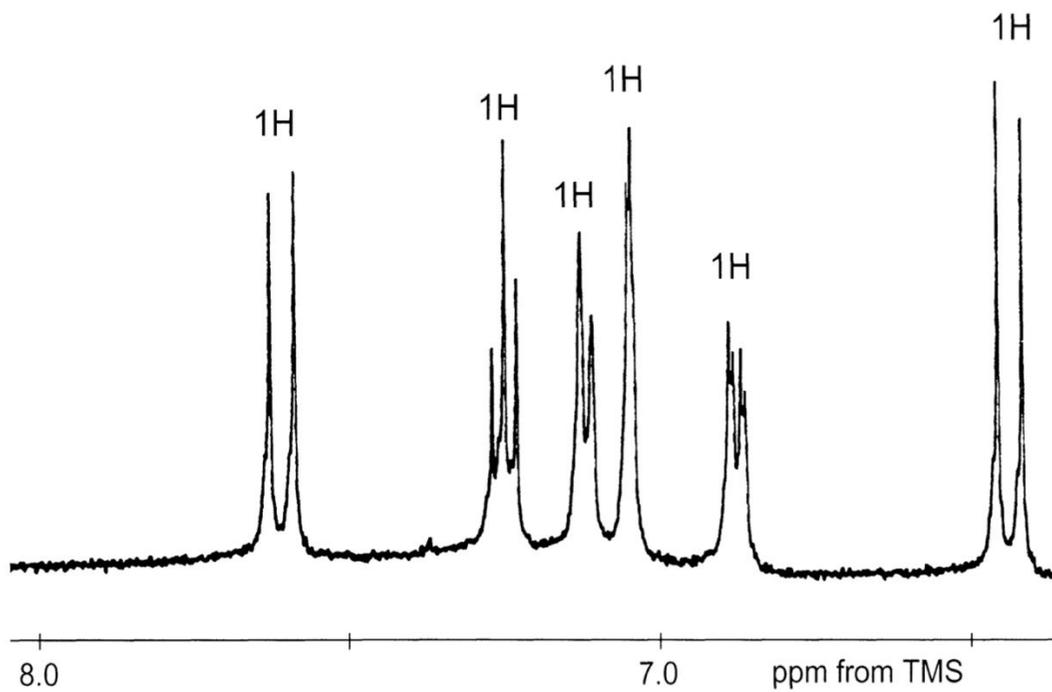
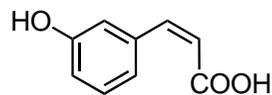
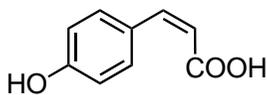
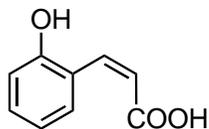
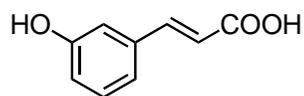
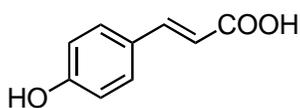
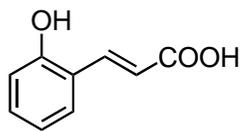
Задача 1.9

Какой из изомерных диброманилинов соответствует приведенная ниже часть ^1H ЯМР спектра (90 МГц)? Аргументируйте свой ответ, основываясь на симметрии молекул и относительных значениях КССВ.



Задача 1.10

Какой из изомерных гидроксикоричных кислот соответствует приведенная ниже часть ^1H ЯМР спектра (400 МГц)? Аргументируйте свой ответ, основываясь на симметрии молекул и относительных значениях КССВ.



КОМБИНИРОВАННЫЕ ЗАДАЧИ НА УСТАНОВЛЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ФОРМУЛЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

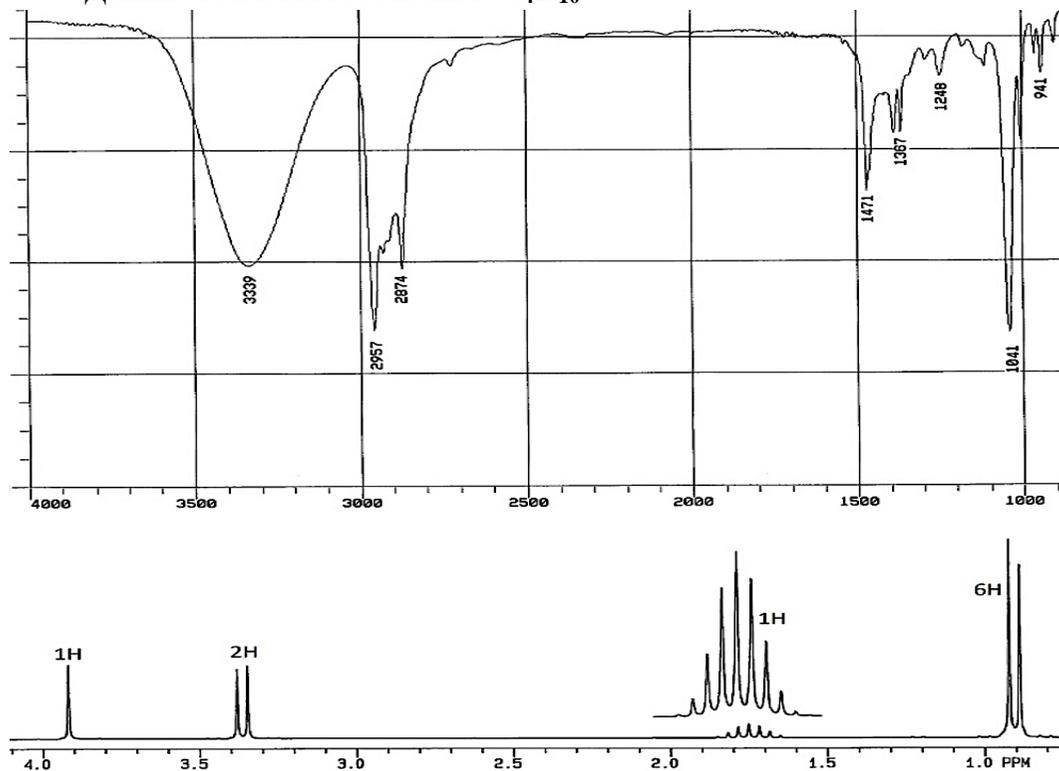
Для полноценного доказательства структуры органических соединений, как правило, пользуются совокупностью данных ИК, ЯМР и масс-спектров высокого разрешения. Допускается использование масс-спектров низкого разрешения совместно с данными элементного анализа вместо масс-спектров высокого разрешения. Признаком успешного решения является отсутствие противоречий между данными, полученными с использованием различных методов анализа. Наличие противоречий между спектральными данными всегда должно проверяться путем сопоставления сигналов в спектрах со структурными элементами предполагаемого соединения, то есть решением обратной задачи.

ИК- + ^1H ЯМР спектроскопия

1. Расшифруйте структурную формулу соединения, используя данные ИК- и ^1H ЯМР спектров. Приведите описание наблюдаемых сигналов в ЯМР-спектре и основных характеристичных полос поглощения в ИК-спектре. Докажите строение соединений путем соотнесения каждого сигнала в спектрах к соответствующему атому/связи.

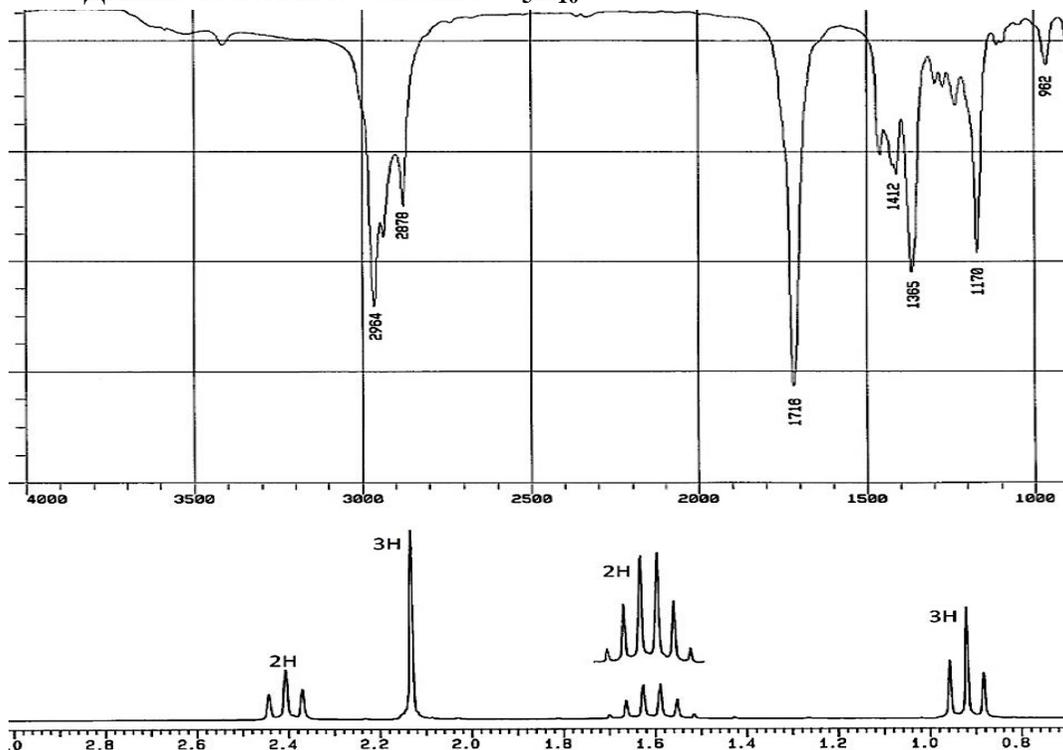
Задача 1.1

Данные элементного анализа: $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$



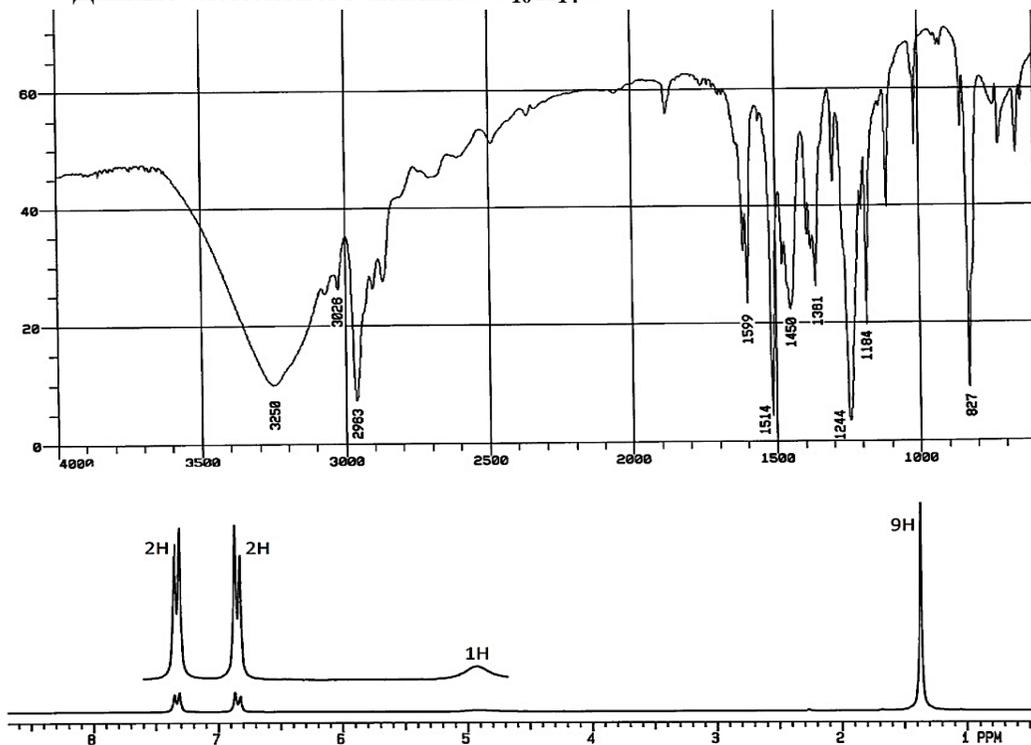
Задача 1.2

Данные элементного анализа: $C_5H_{10}O$



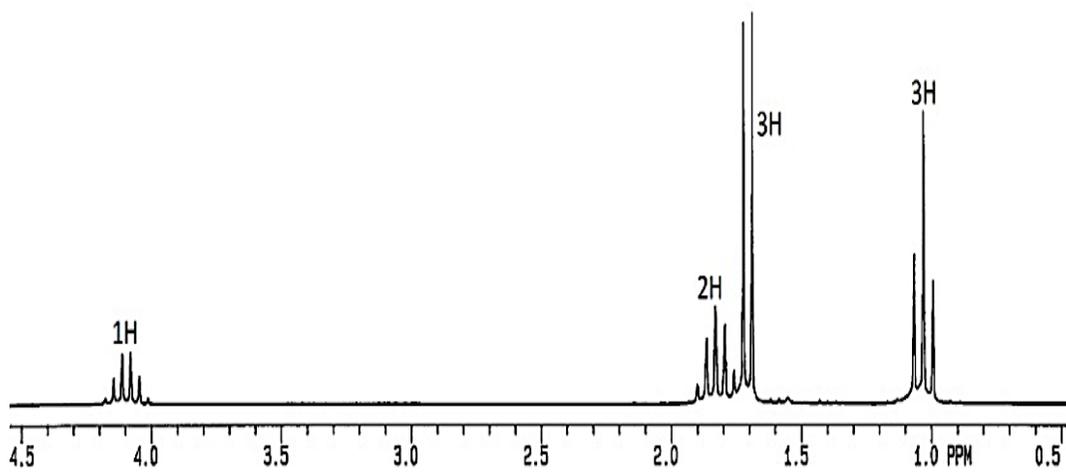
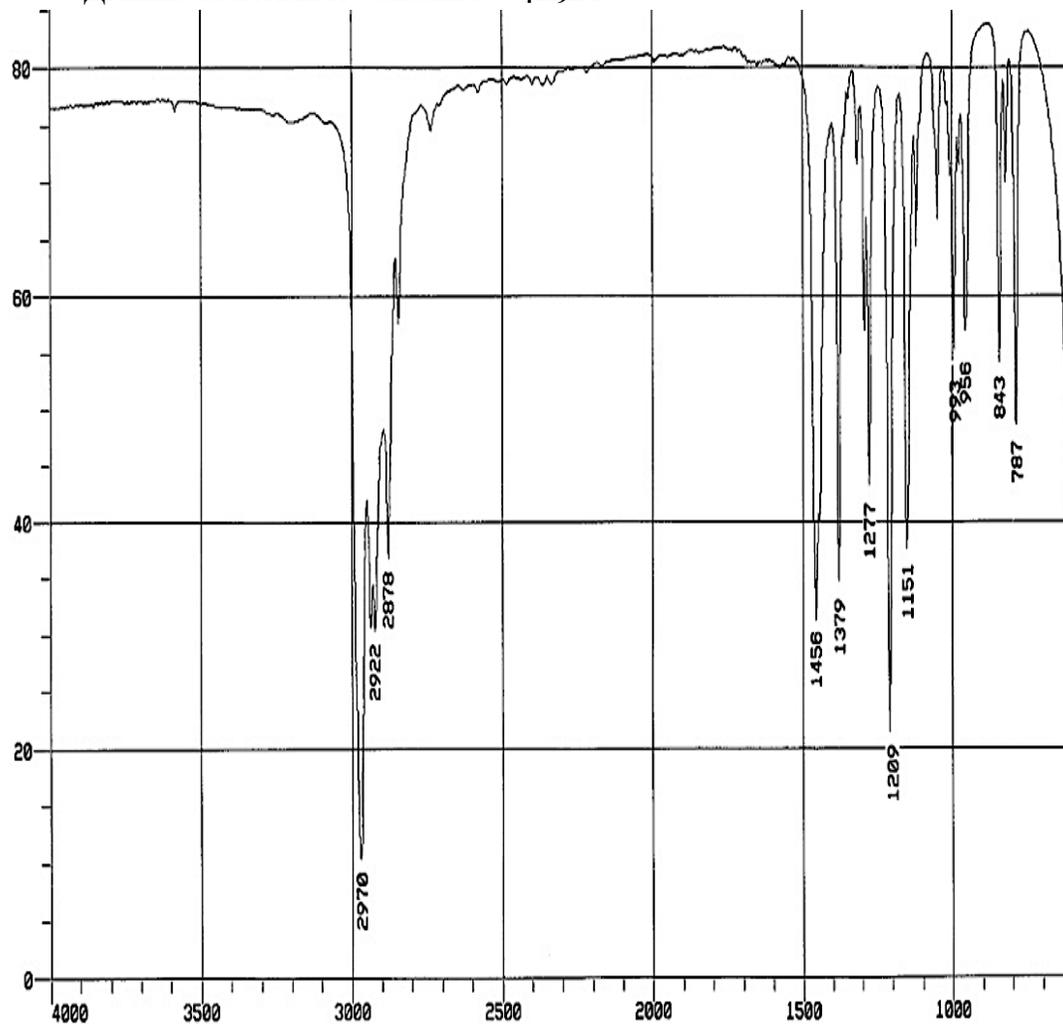
Задача 1.3

Данные элементного анализа: $C_{10}H_{14}O$



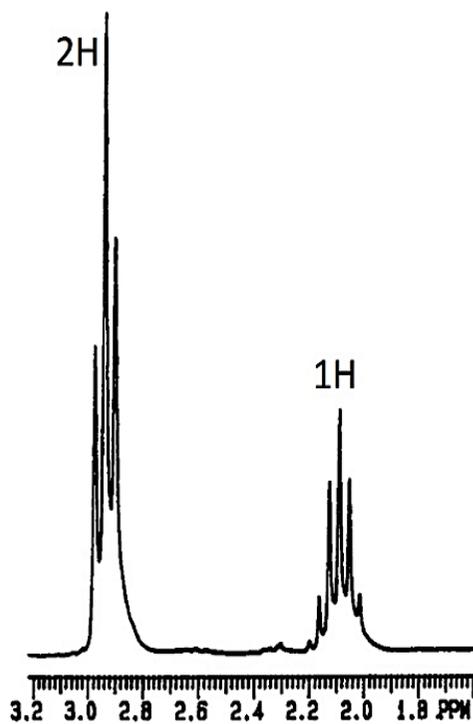
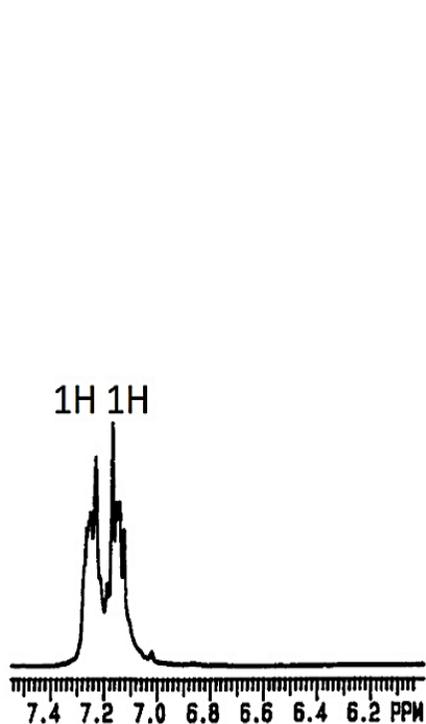
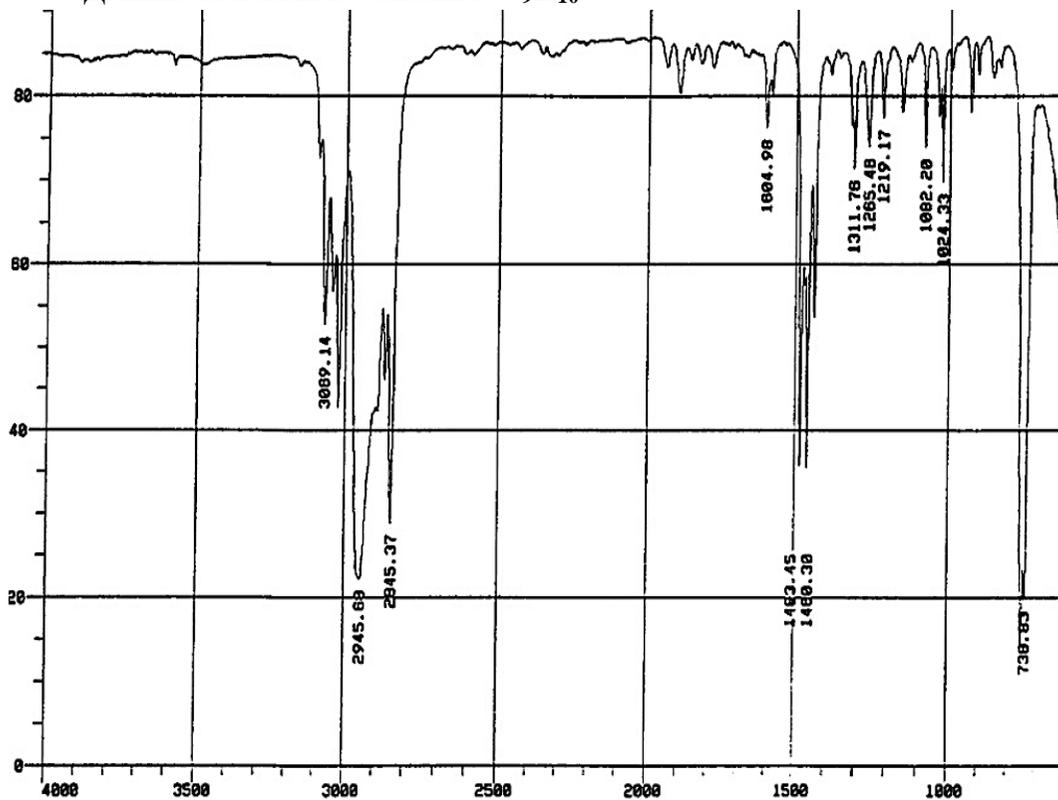
Задача 1.4

Данные элементного анализа: C_4H_9Br



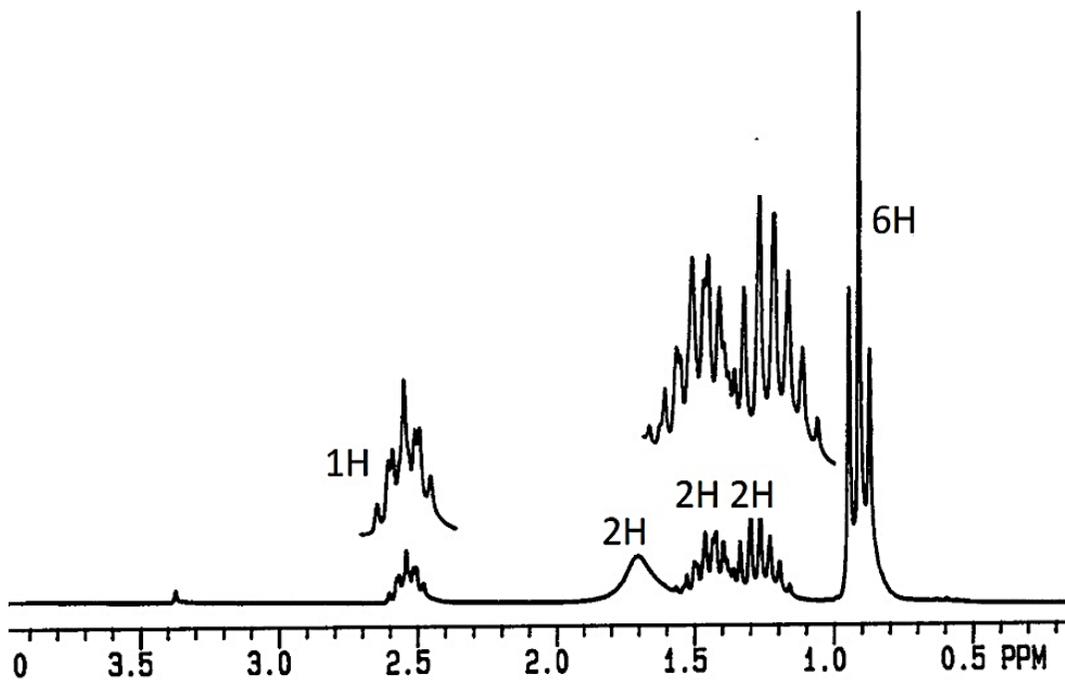
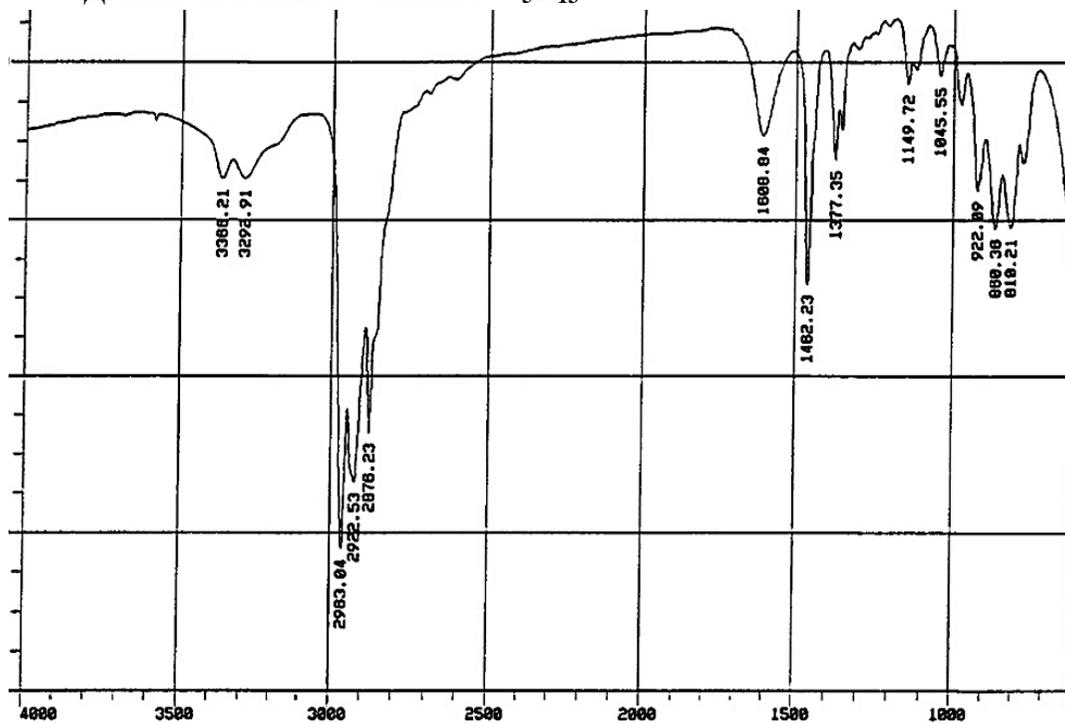
Задача 1.5

Данные элементного анализа: C_9H_{10}



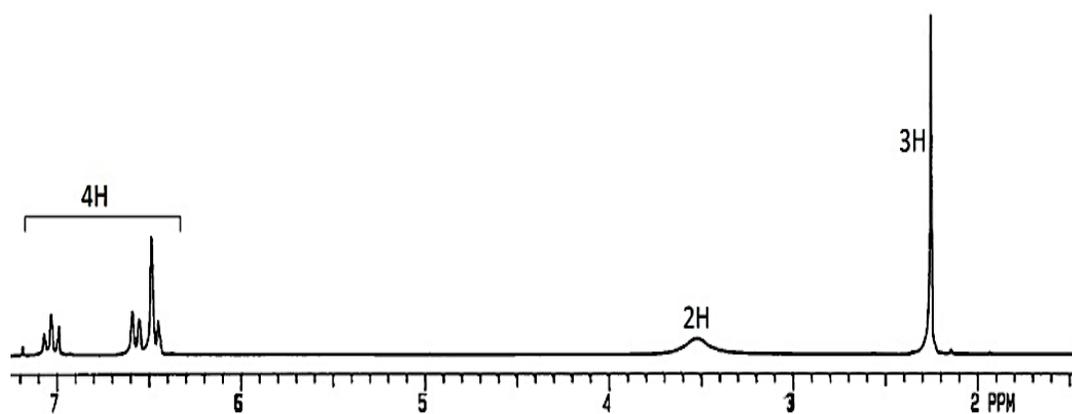
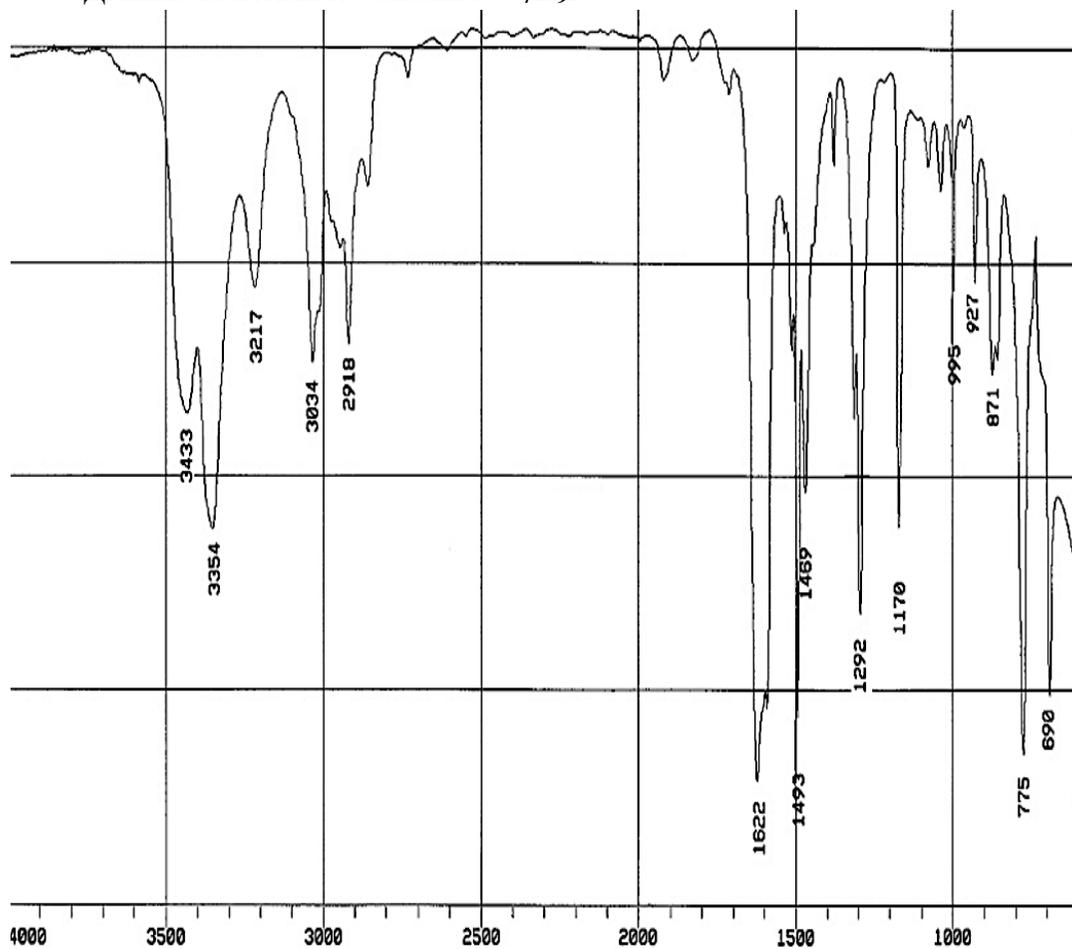
Задача 1.6

Данные элементного анализа: $C_5H_{13}N$



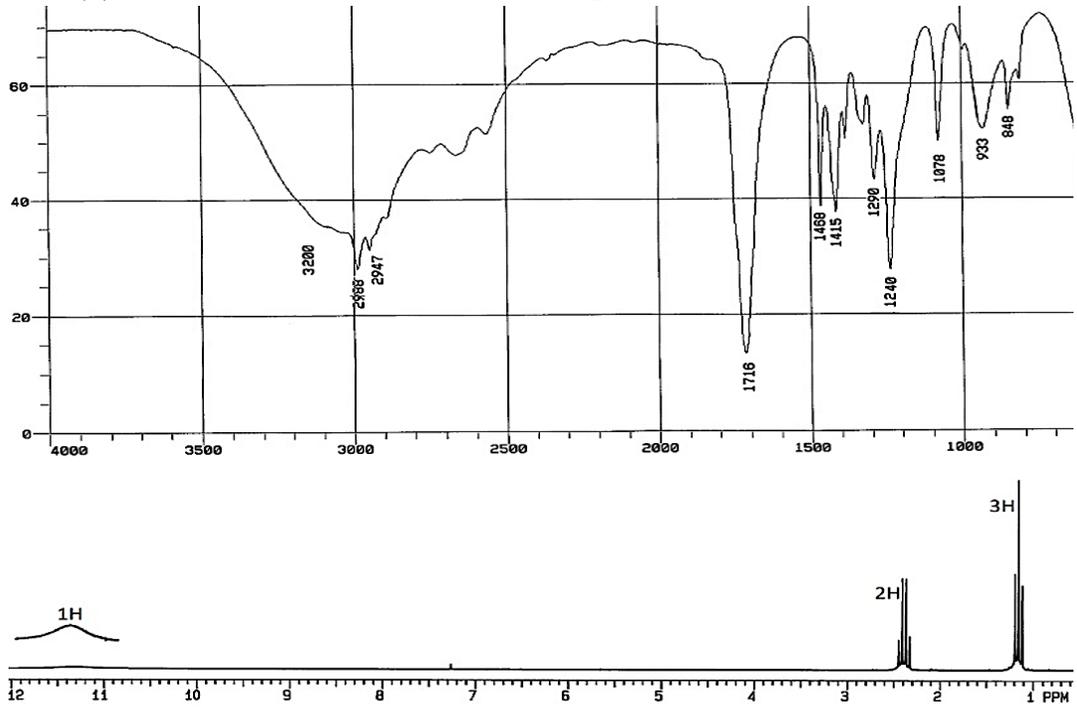
Задача 1.7

Данные элементного анализа: C_7H_9N



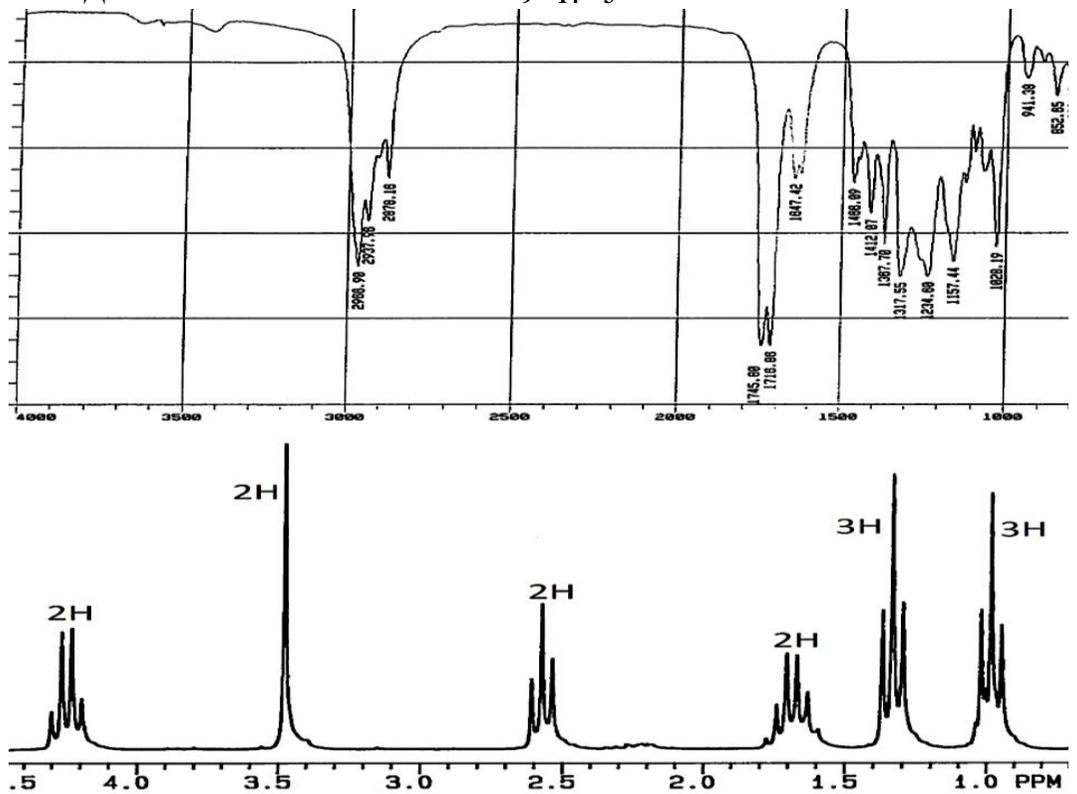
Задача 1.8

Данные элементного анализа: $C_3H_6O_2$



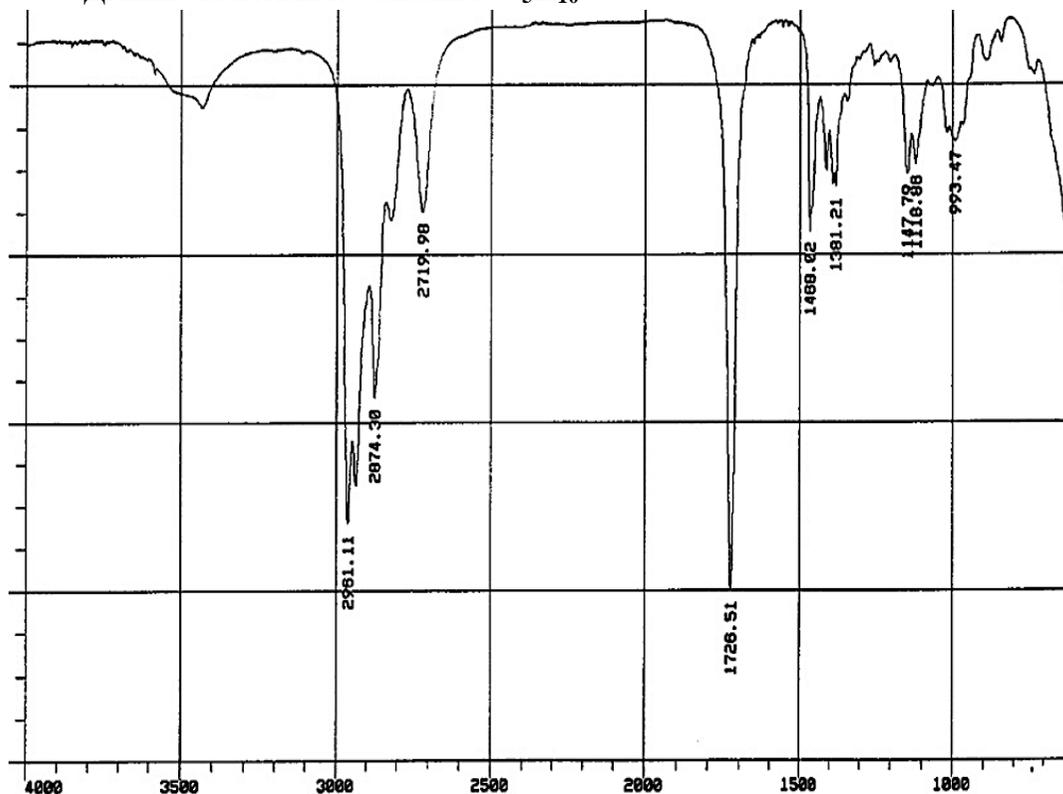
Задача 1.9

Данные элементного анализа: $C_9H_{14}O_3$

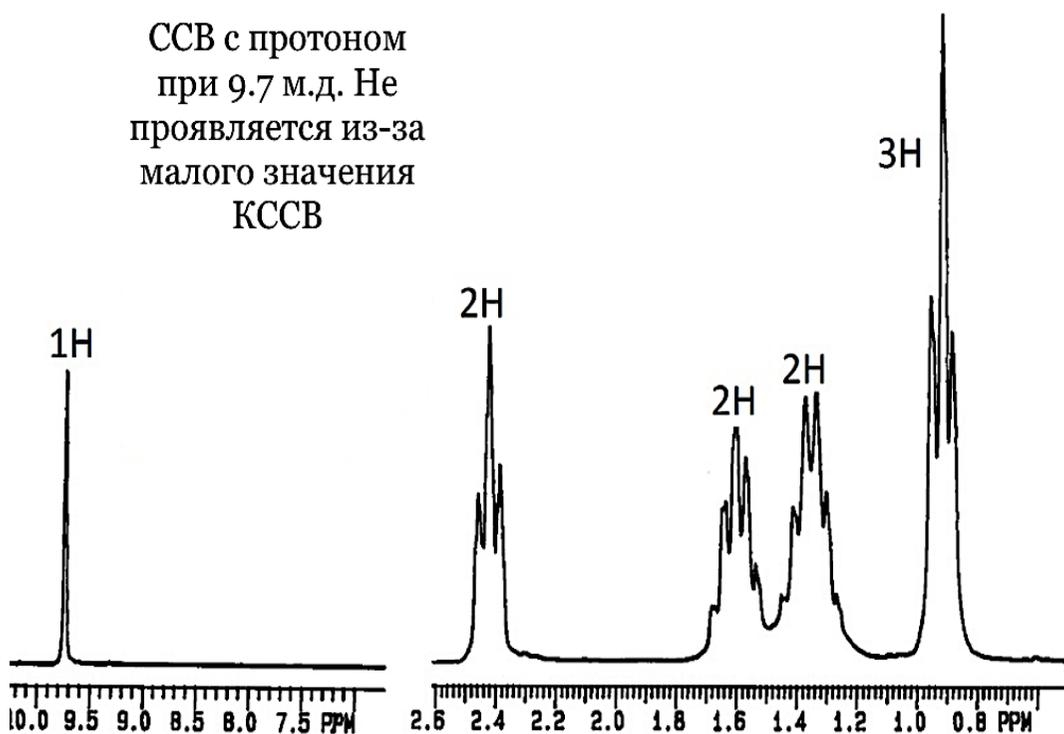


Задача 1.10

Данные элементного анализа: $C_5H_{10}O$

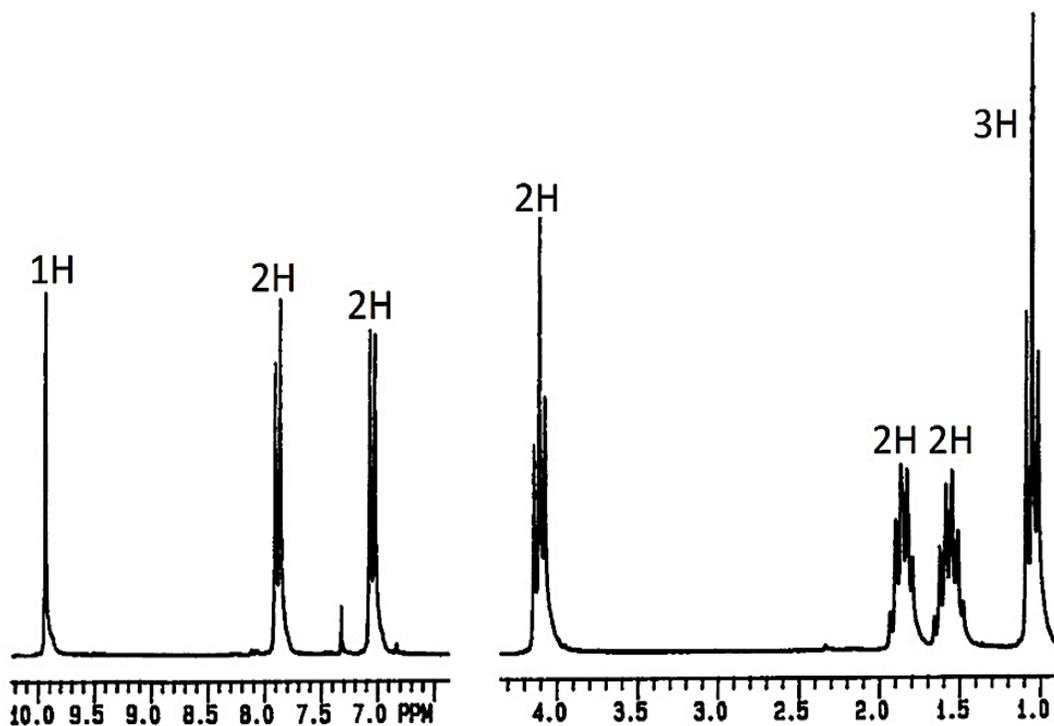
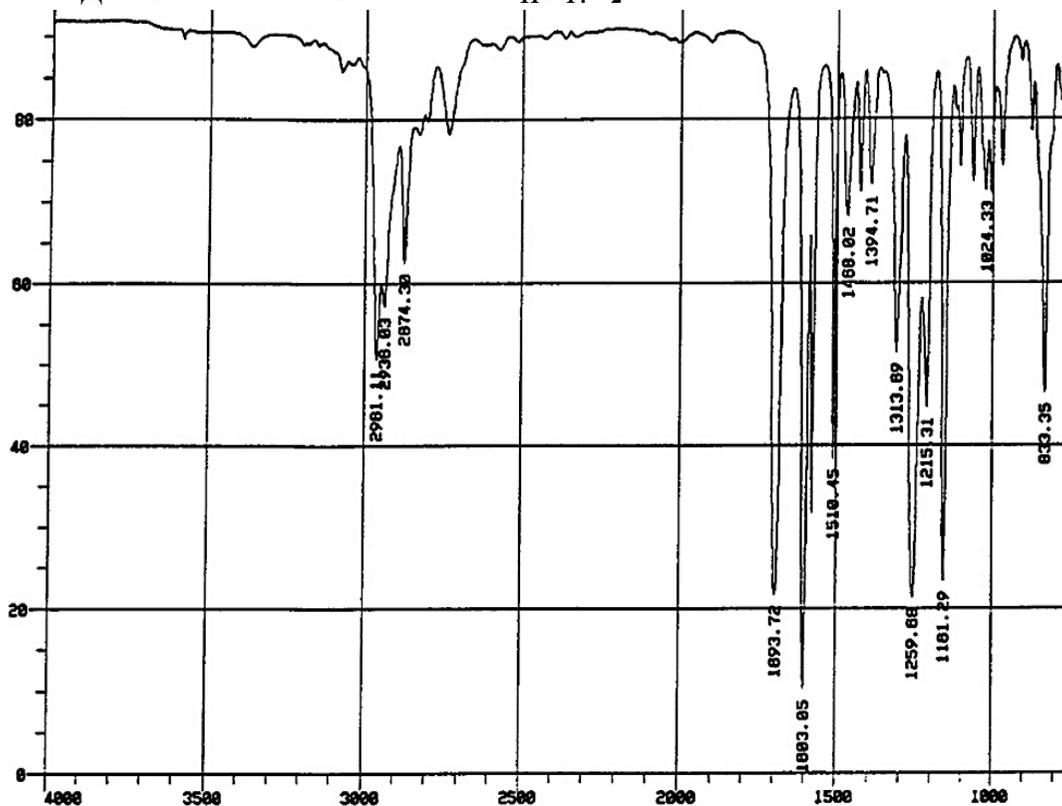


ССВ с протоном при 9.7 м.д. Не проявляется из-за малого значения КССВ



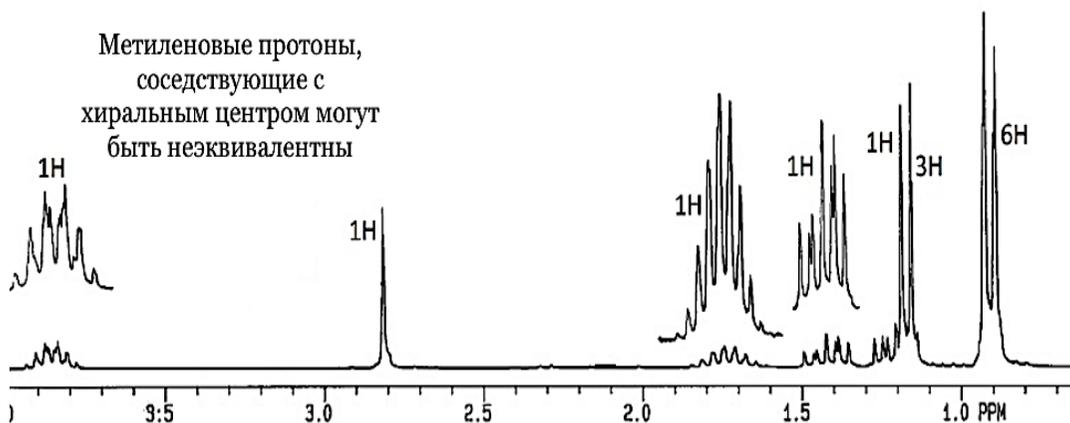
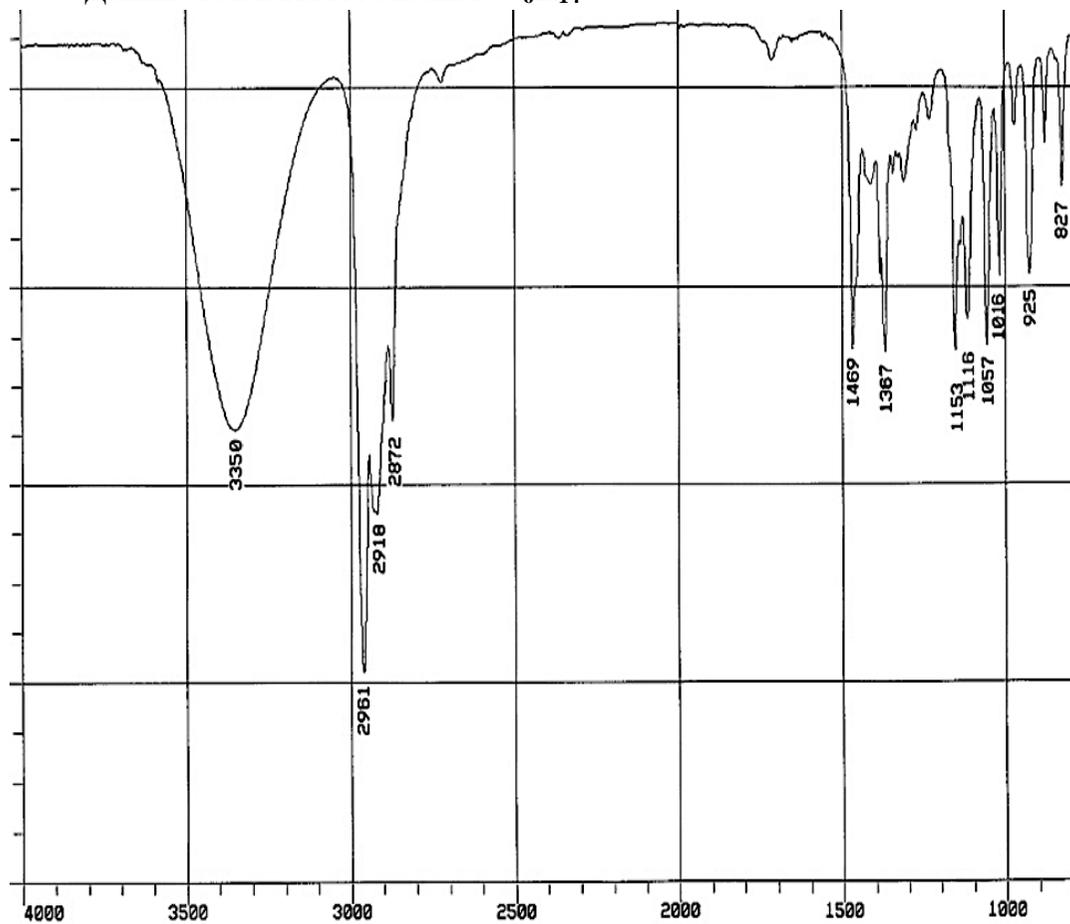
Задача 1.11

Данные элементного анализа: $C_{11}H_{14}O_2$



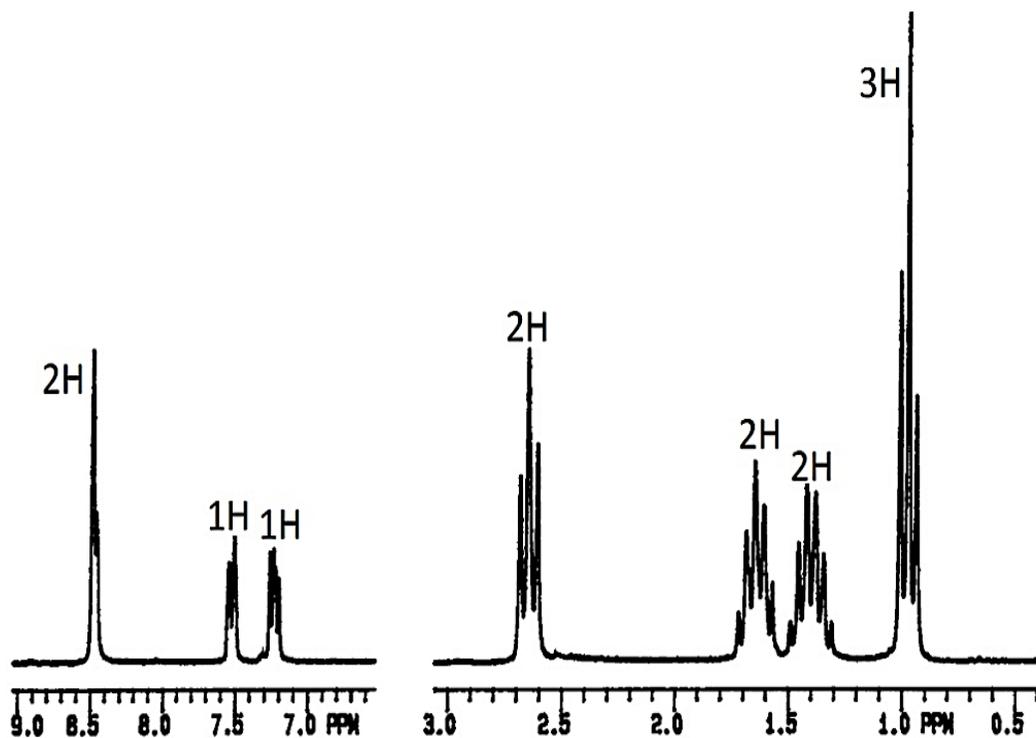
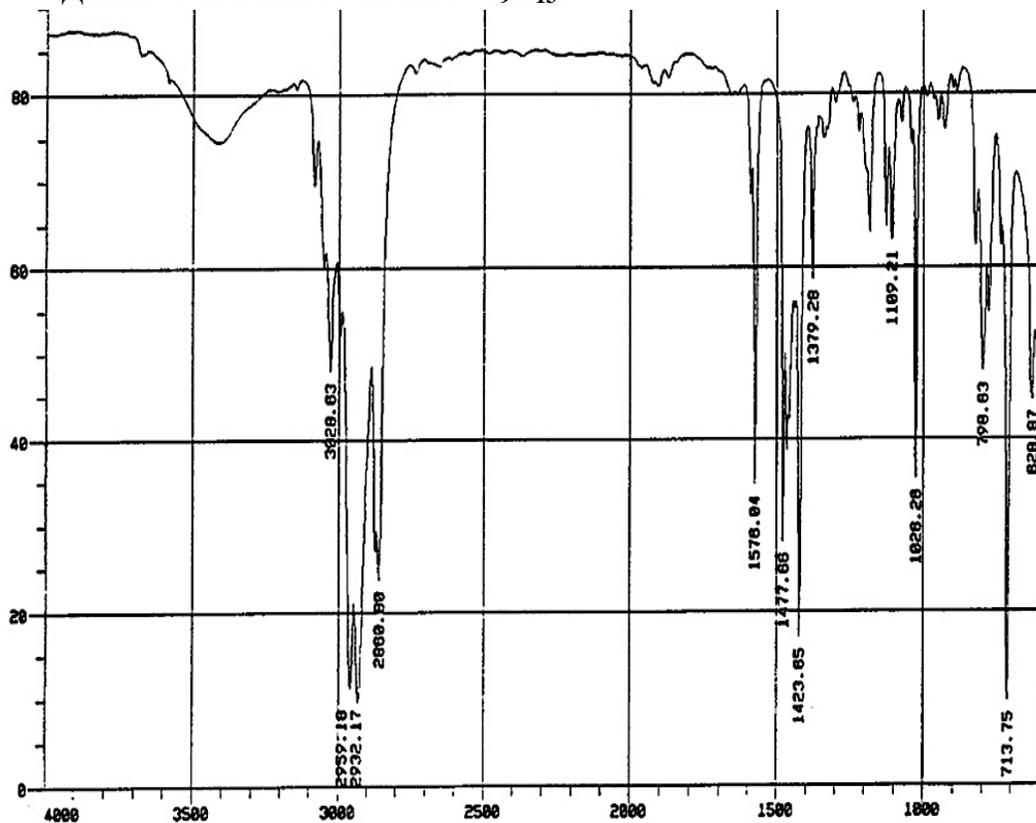
Задача 1.12

Данные элементного анализа: $C_6H_{14}O$



Задача 1.13

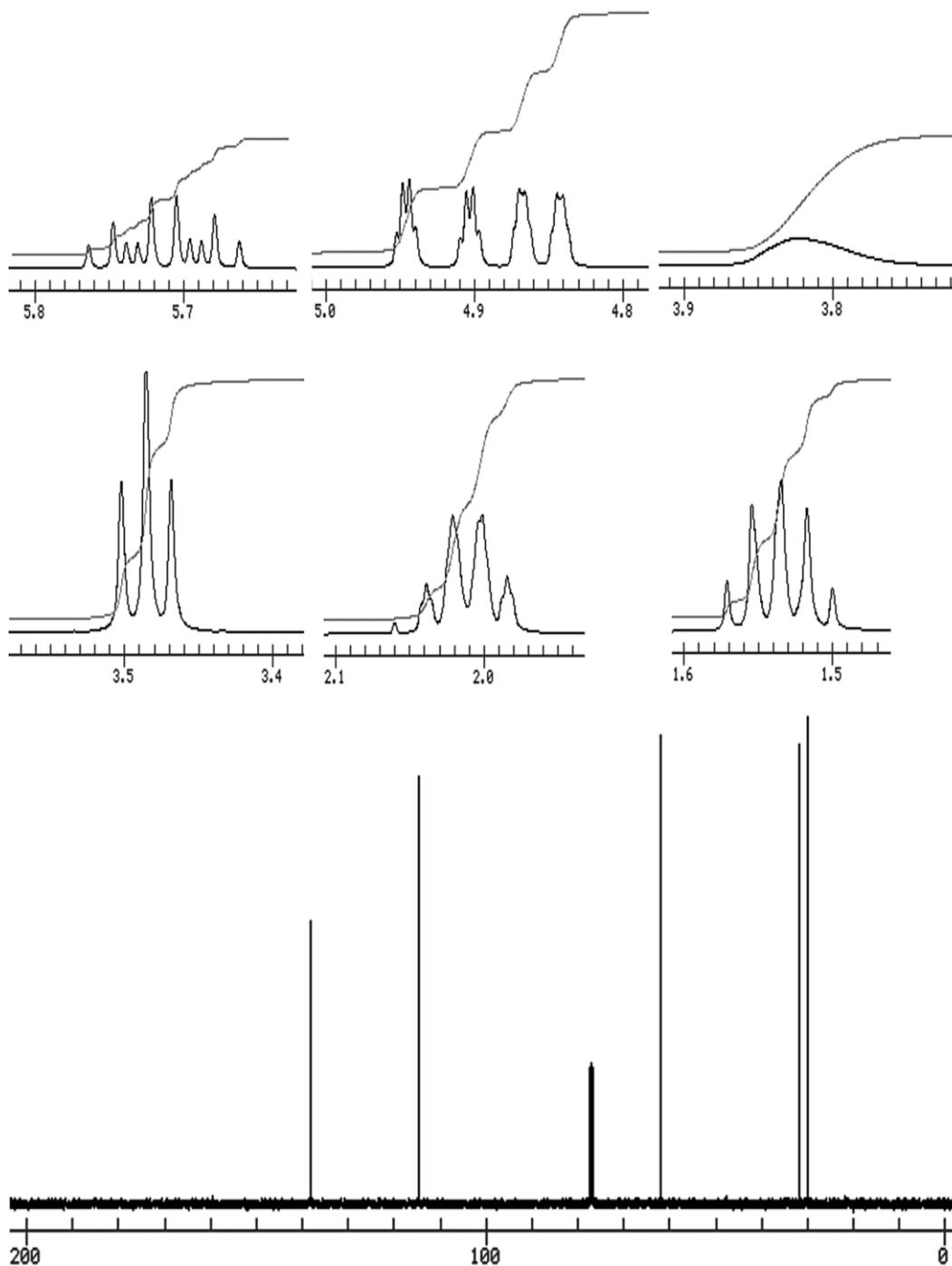
Данные элементного анализа: $C_9H_{13}N$



$^1\text{H} + ^{13}\text{C}$ ЯМР спектроскопия

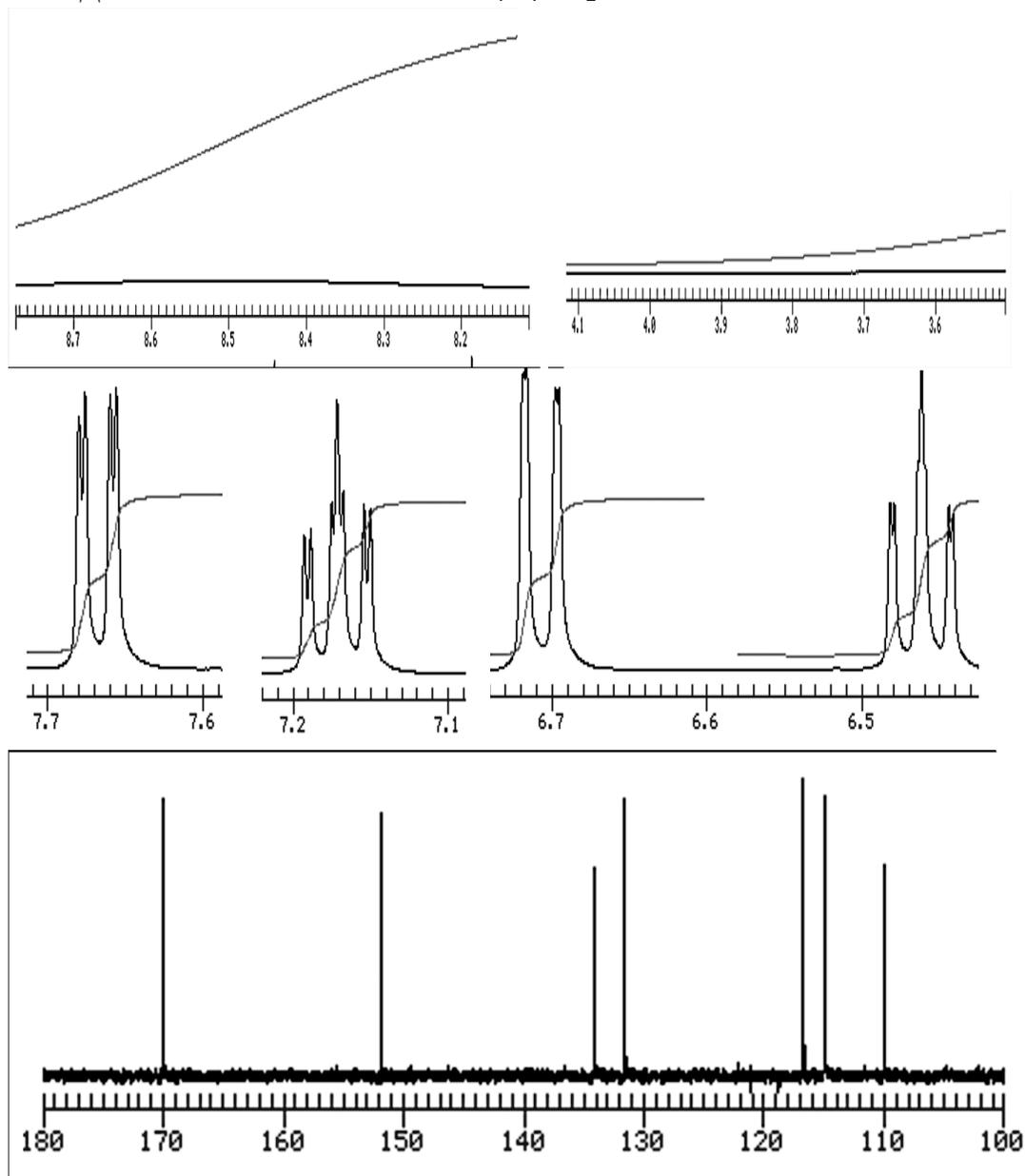
Задача 1.14

Данные элементного анализа: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$

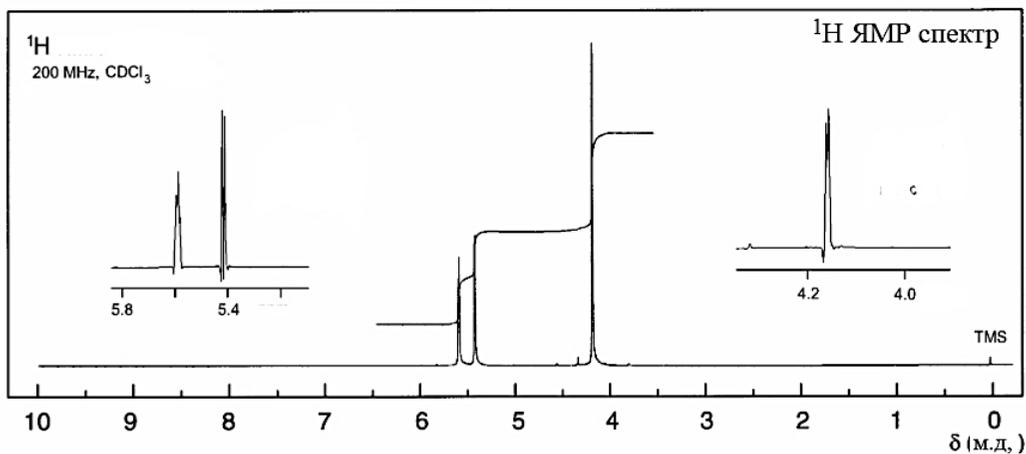
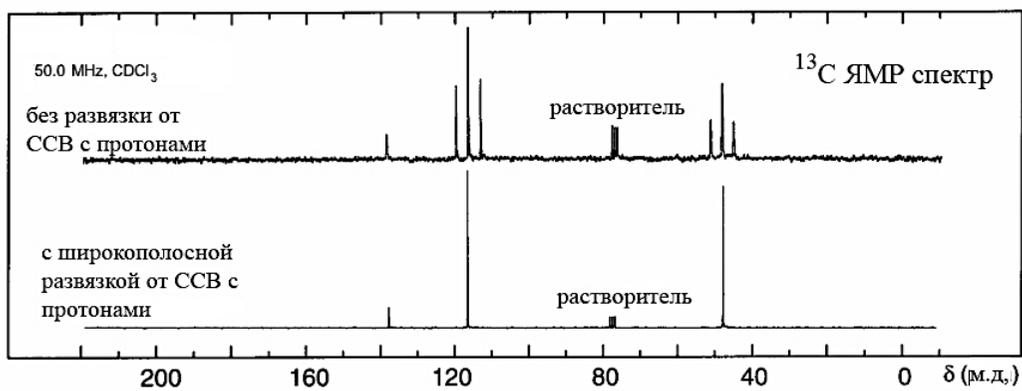
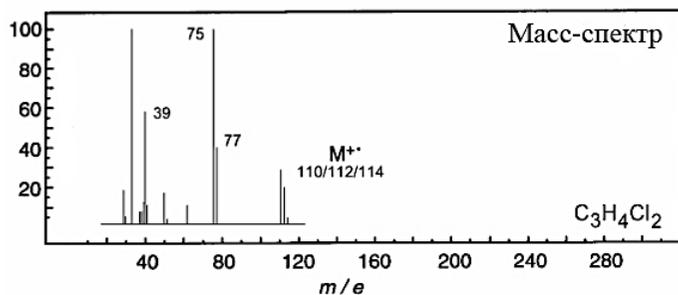
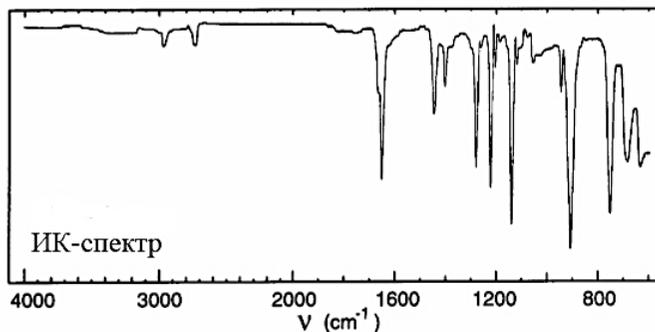


Задача 1.15

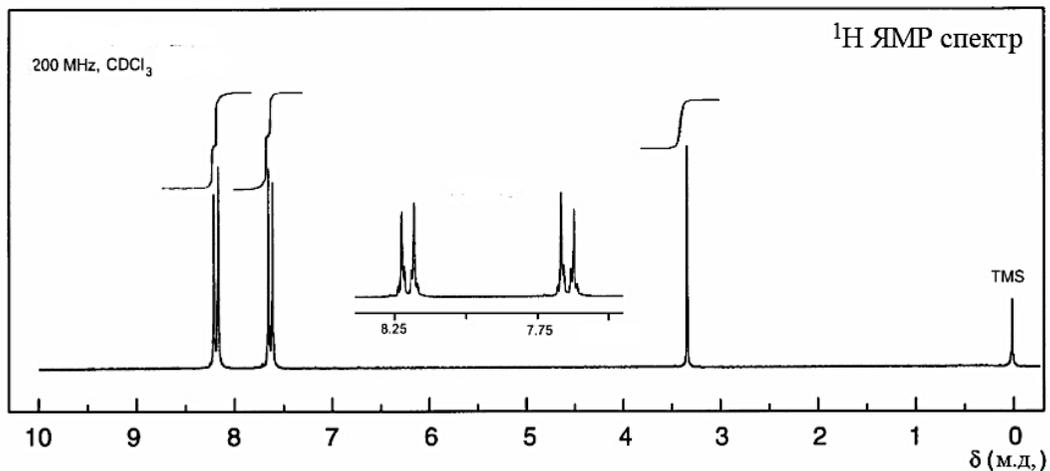
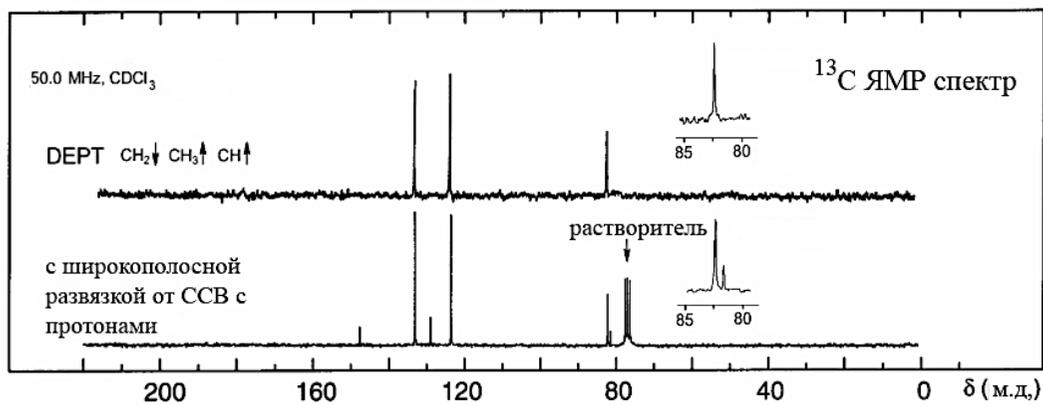
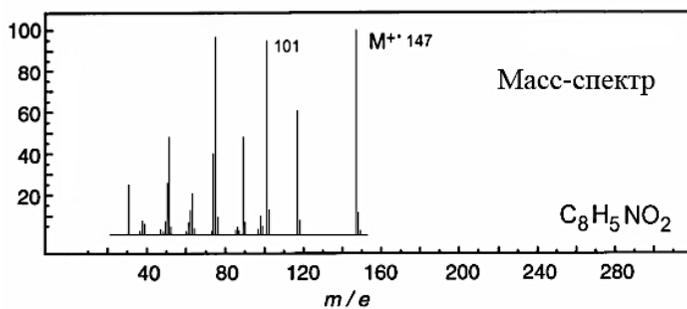
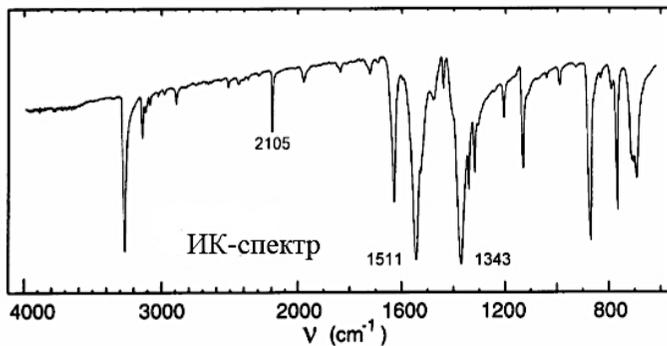
Данные элементного анализа: $C_7H_7NO_2$



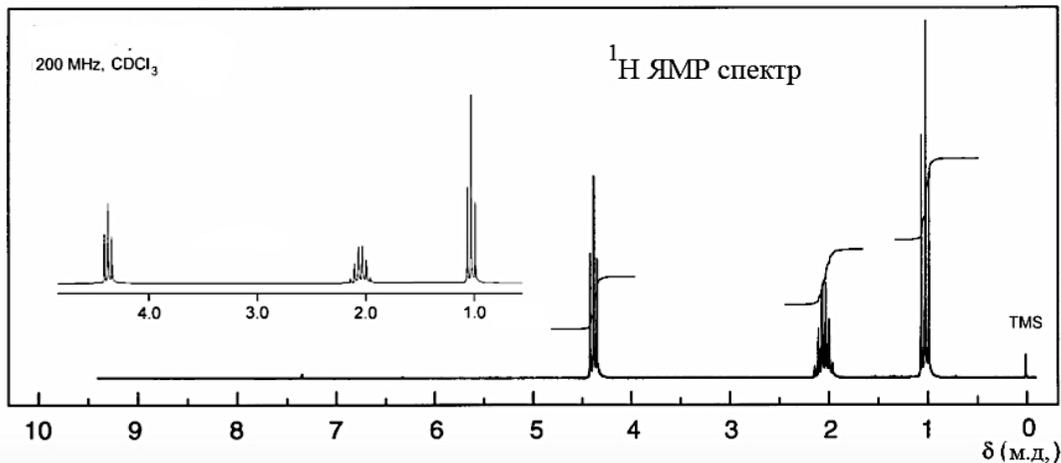
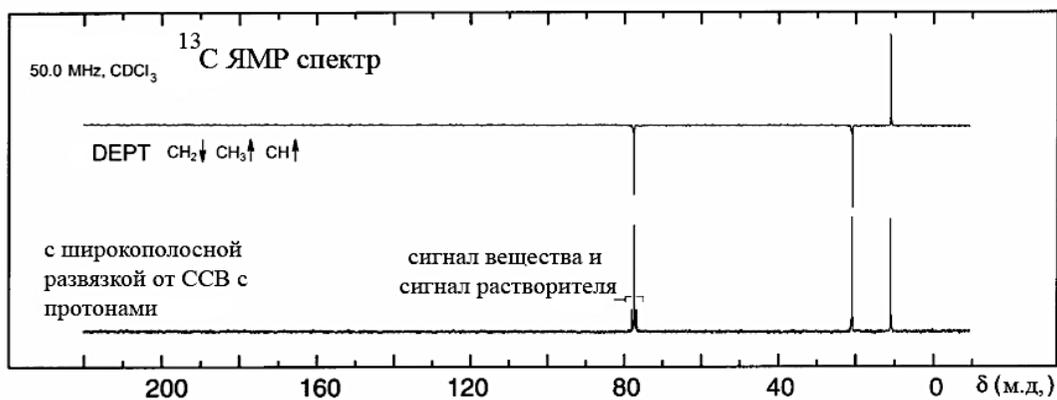
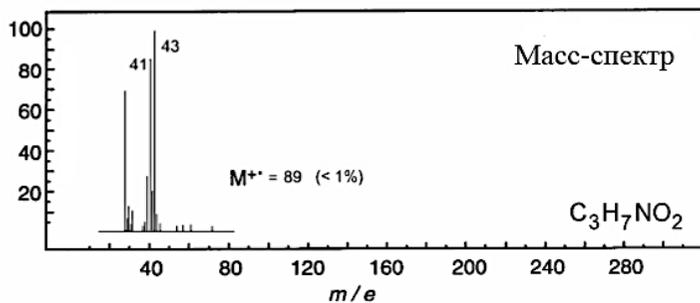
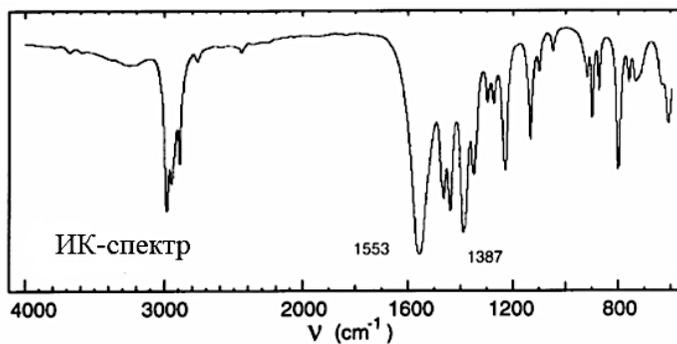
Задача 1.16



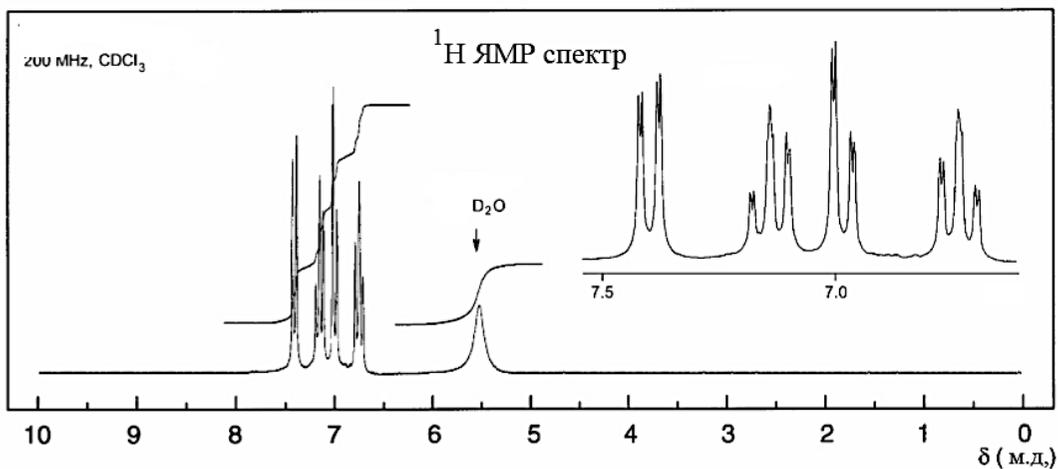
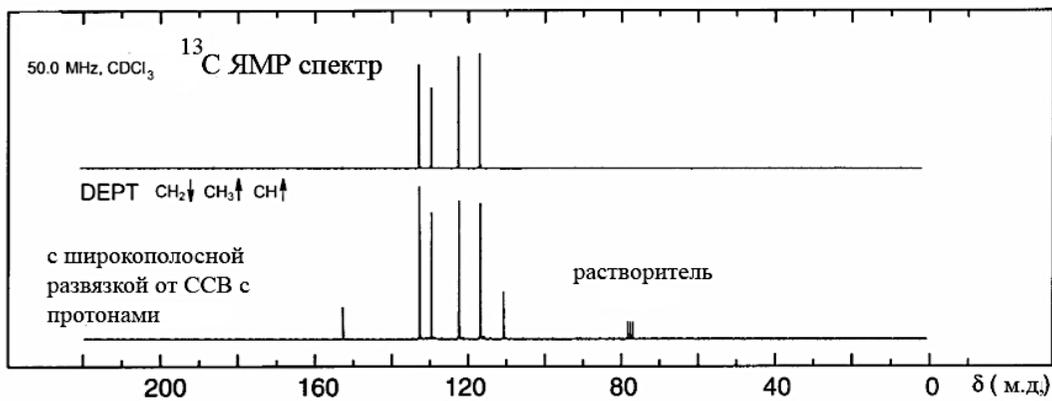
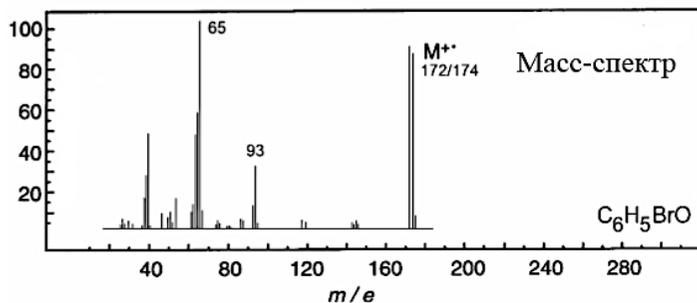
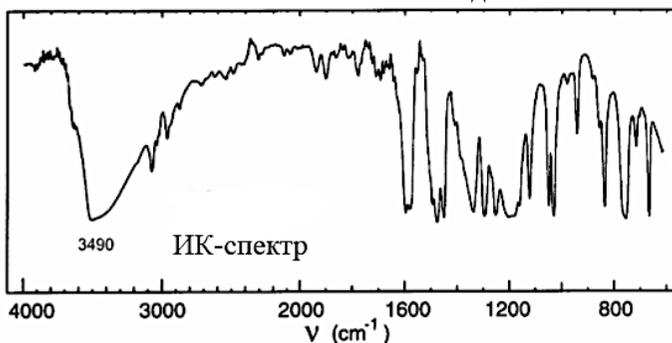
Задача 1.17



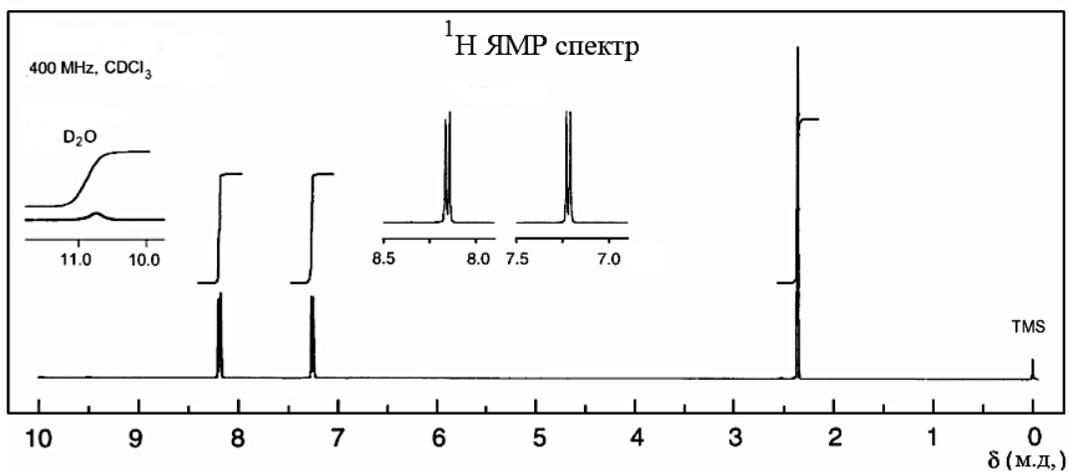
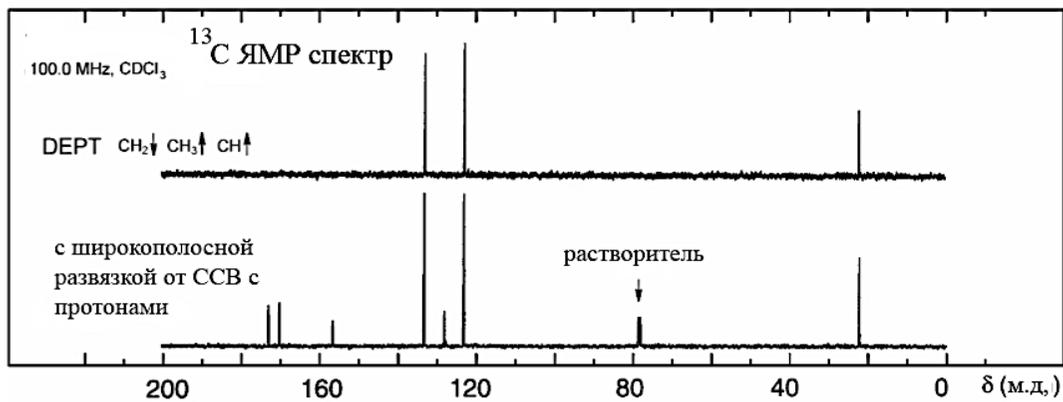
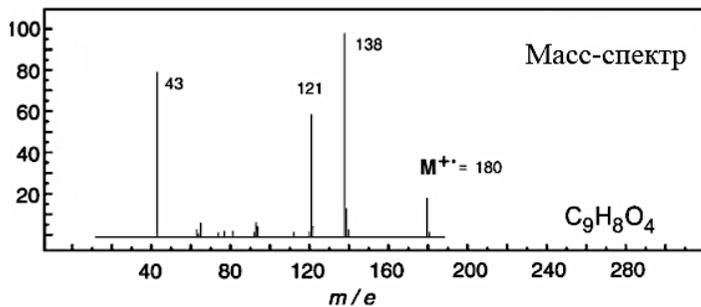
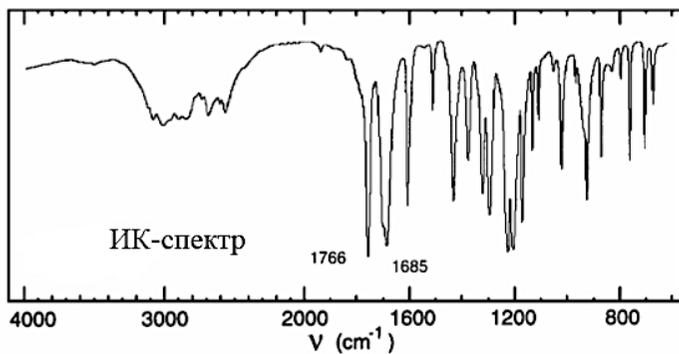
Задача 1.18



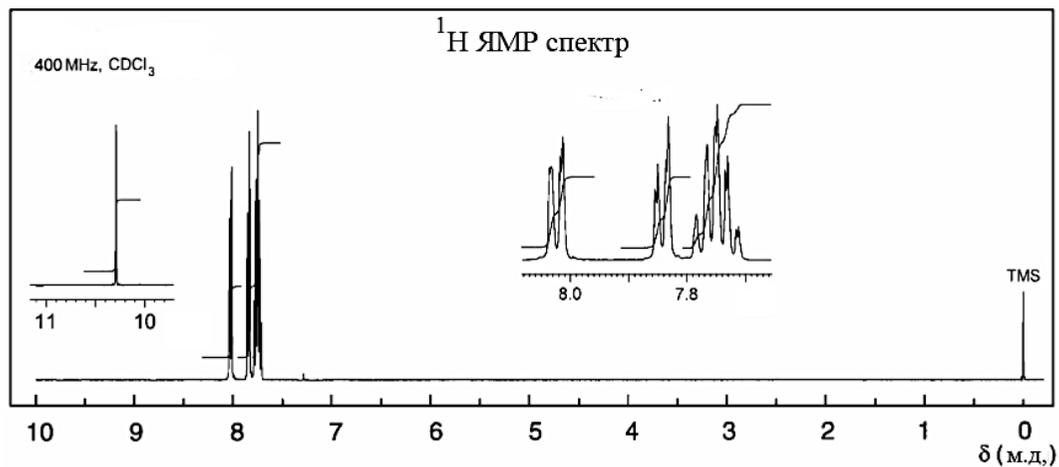
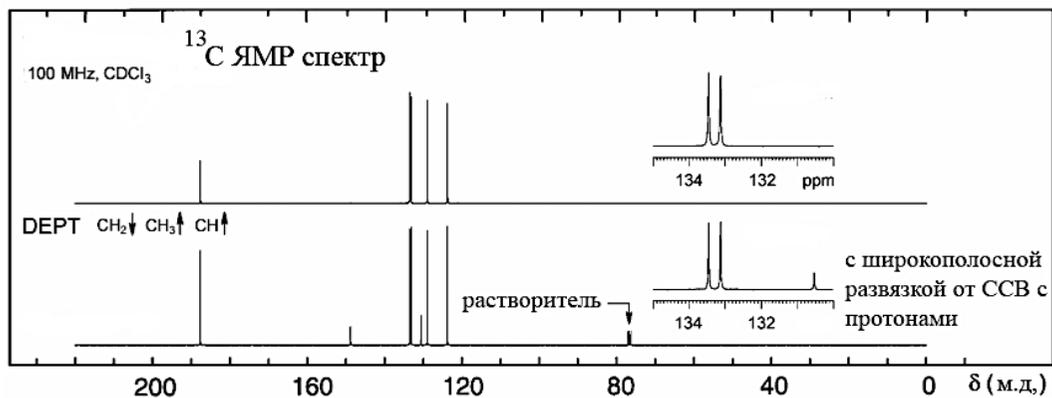
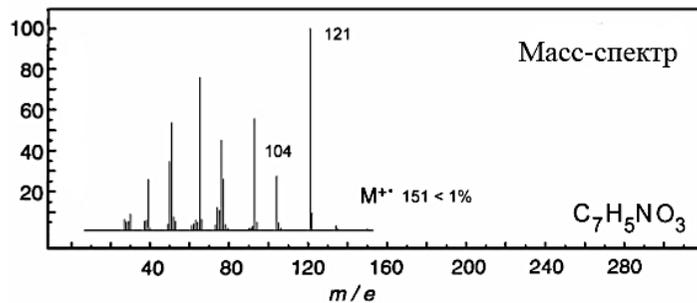
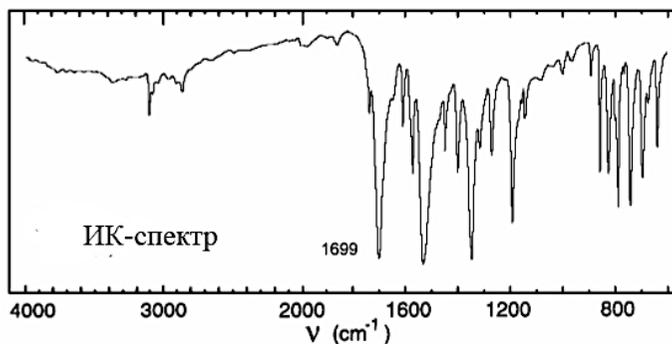
Задача 1.19



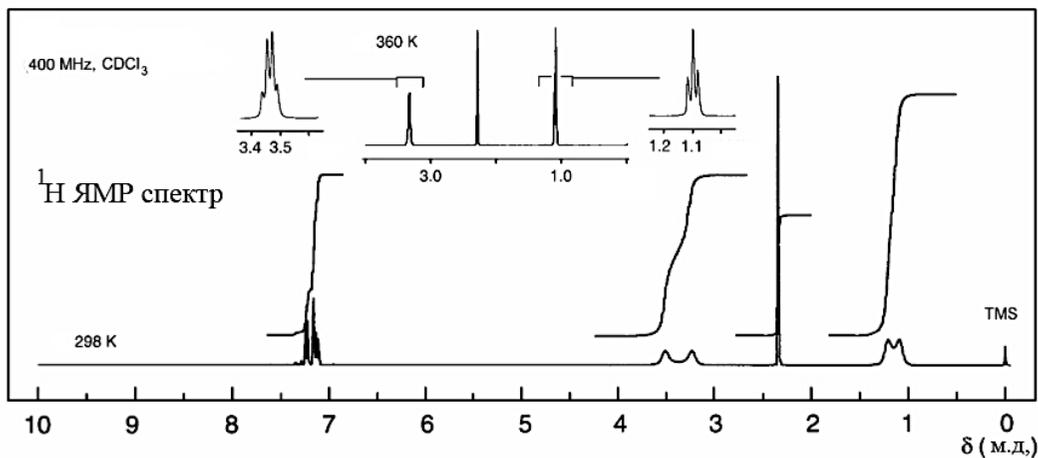
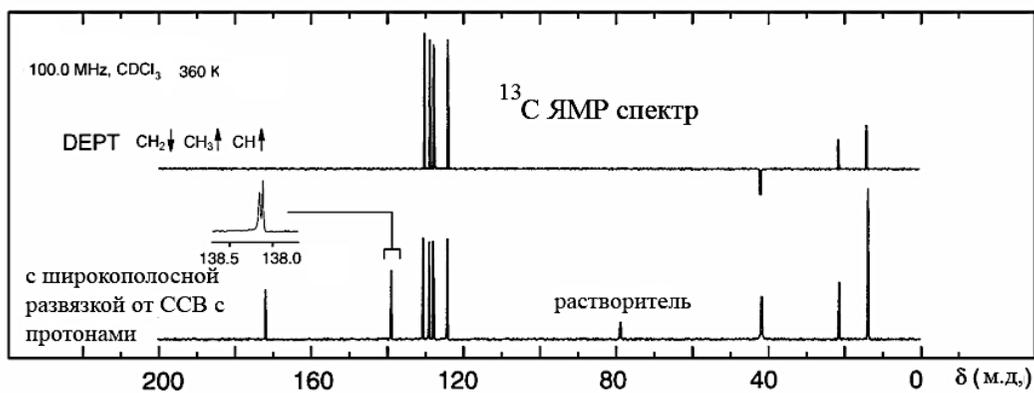
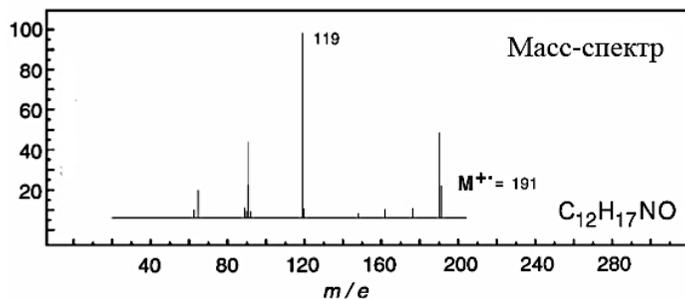
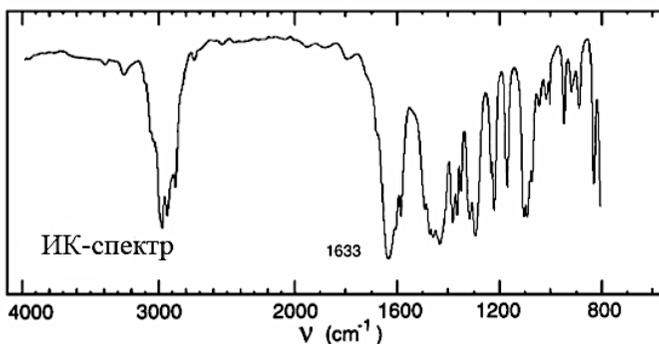
Задача 1.20



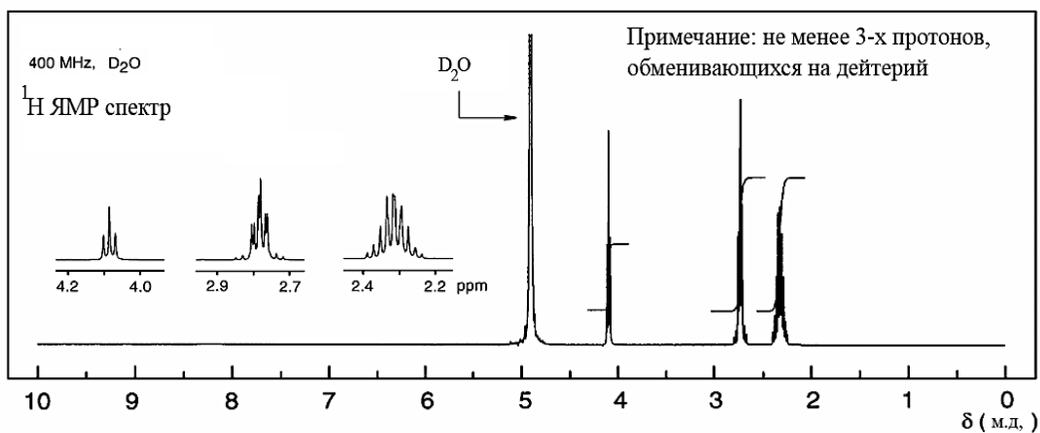
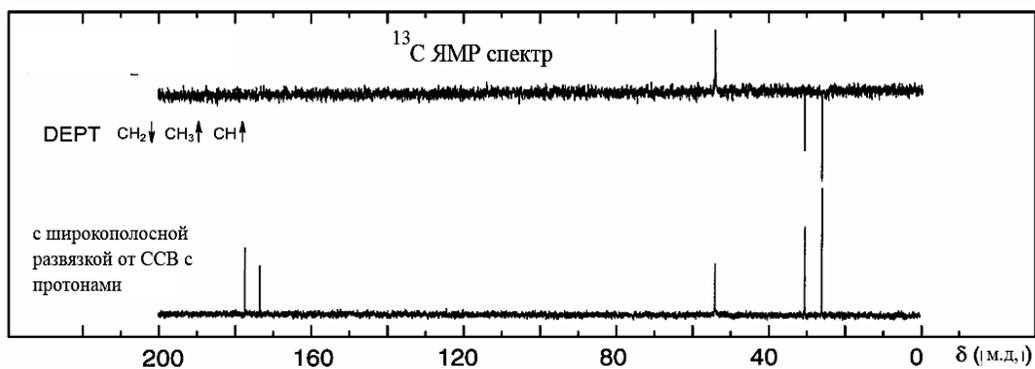
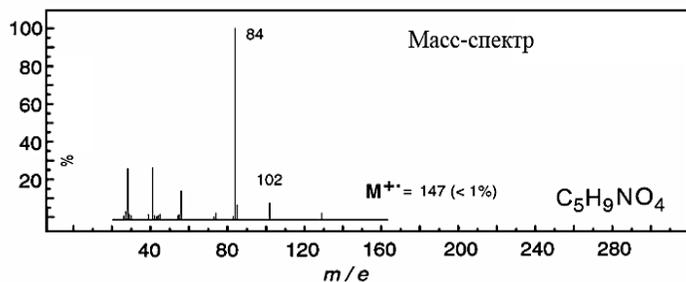
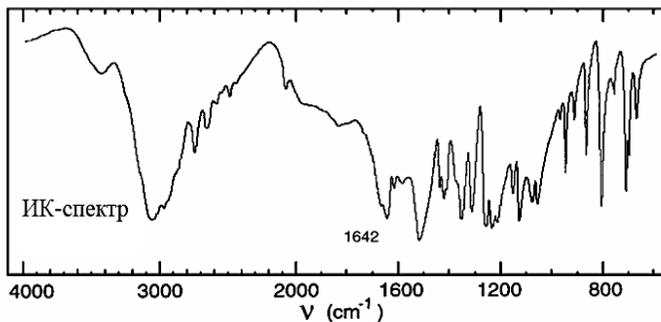
Задача 1.21



Задача 1.22

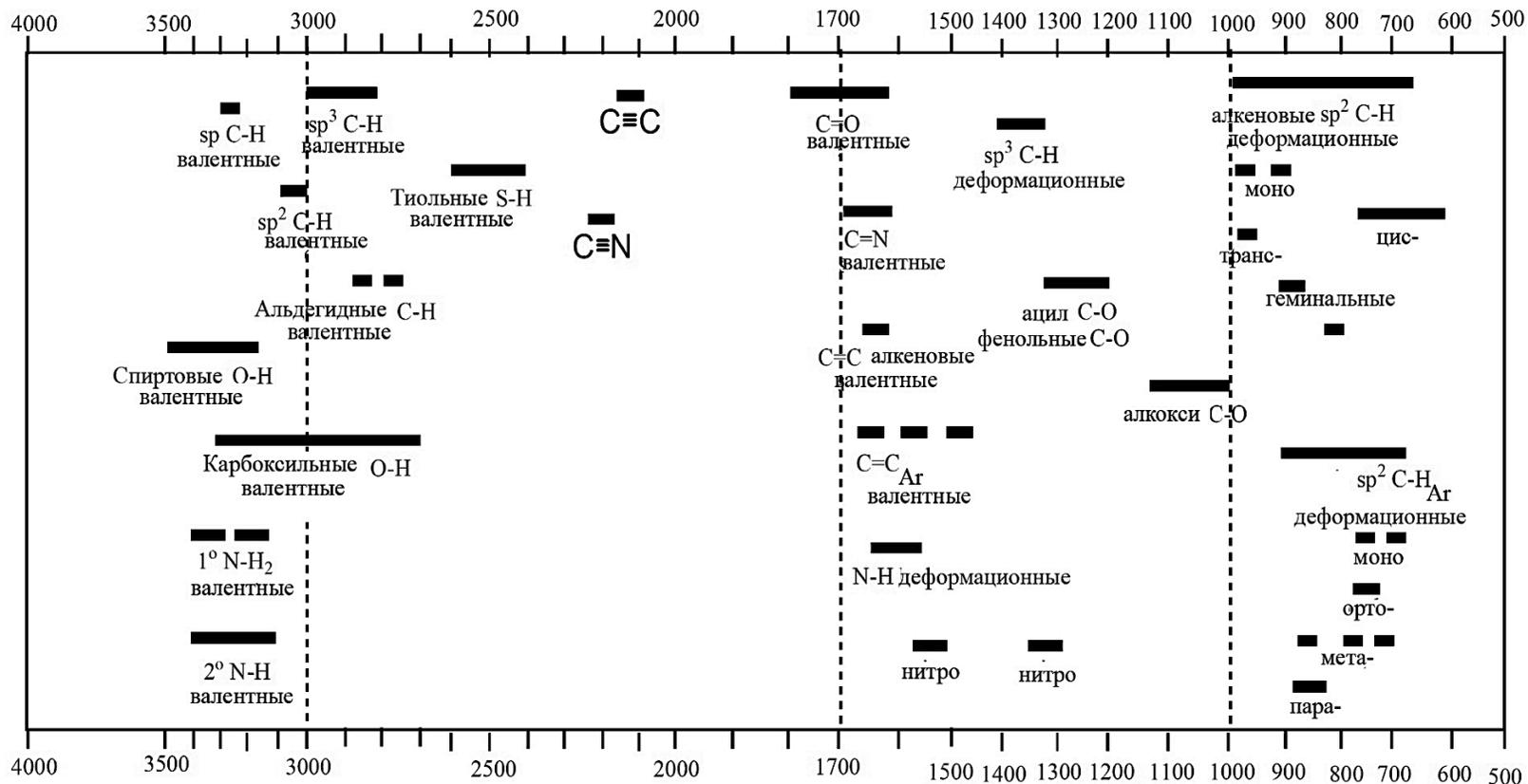


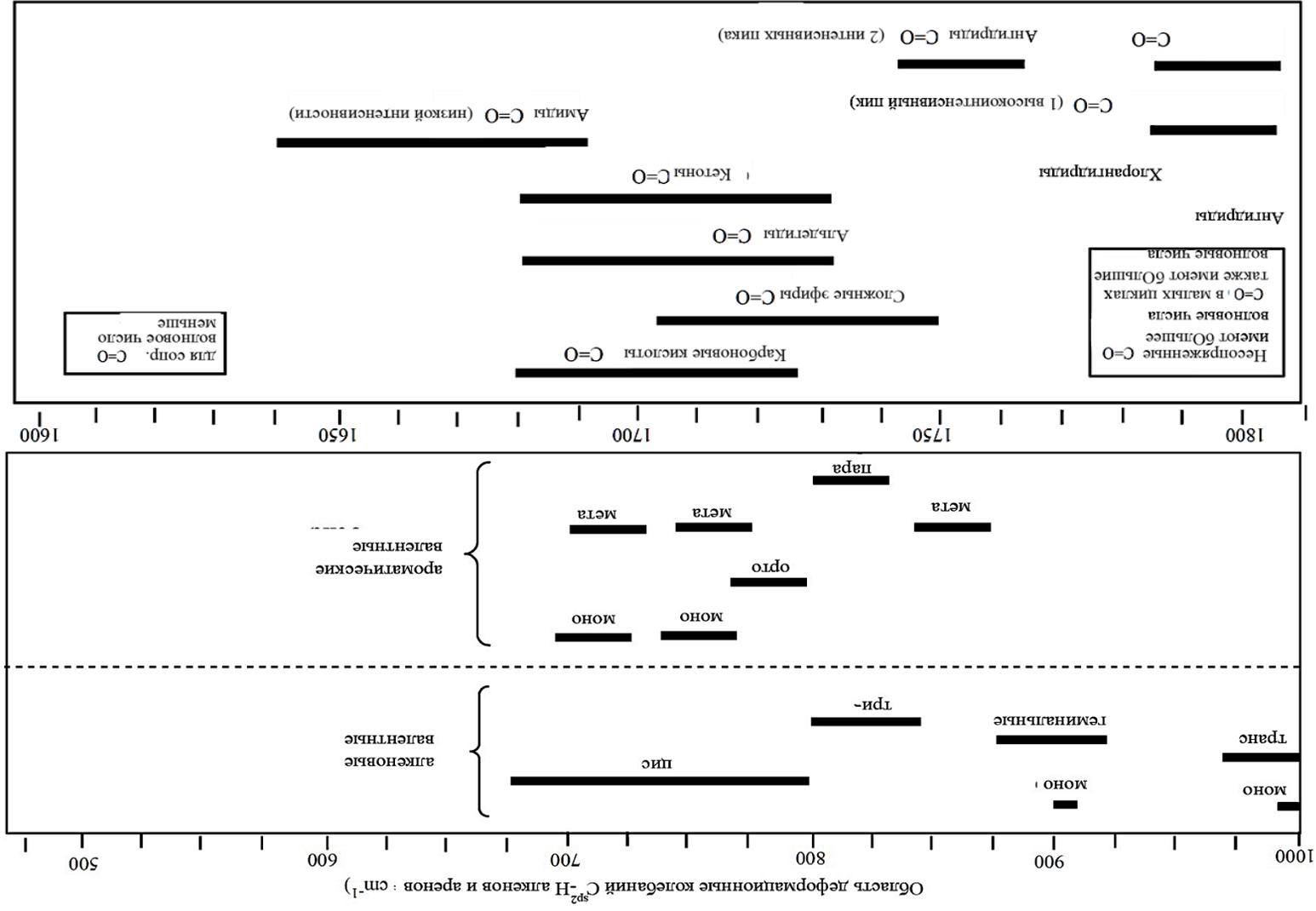
Задача 1.23



Приложение

Корреляционная таблица характеристических колебаний связей в ИК-спектроскопии





Природная распространенность изотопов химических элементов

Элемент	Изотоп	Тип изотопа	Интенсивность, % (относительно \sum изотопов)	Интенсивность, % (относительно наиболее распространенного изотопа)	Тип элемента
Водород	^1H	A	99,985	100,00	A*
	^2D	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

* Несмотря на присутствие изотопов A+1 у водорода и A+4 у серы эти элементы считаются A и A+2 соответственно, так как распространенность указанных изотопов очень низка и может проявляться только при наличии очень большого числа атомов H или S в молекуле образца

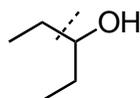
Вклад изотопов углерода в интенсивности пиков изотопных ионов.
 Интенсивность основного пика (A) принята за 100%

Число атомов углерода в молекуле	A+1	A+2	A+3	A+4	A+5
1	1,1	0	0	0	0
2	2,2	0,01	0	0	0
3	3,3	0,03	<0,01	0	0
4	4,4	0,07	<0,01	<0,01	0
5	5,5	0,12	<0,01	<0,01	<0,01
6	6,6	0,18	<0,01	<0,01	<0,01
7	7,7	0,25	<0,01	<0,01	<0,01
8	8,8	0,34	<0,01	<0,01	<0,01
9	9,9	0,44	0,01	<0,01	<0,01
10	11,0	0,54	0,02	<0,01	<0,01
11	12,1	0,67	0,02	<0,01	<0,01
12	13,2	0,80	0,03	<0,01	<0,01
13	14,3	0,94	0,04	<0,01	<0,01
14	15,4	1,10	0,05	<0,01	<0,01
15	16,5	1,27	0,06	<0,01	<0,01
16	17,6	1,45	0,07	<0,01	<0,01
17	18,7	1,65	0,09	<0,01	<0,01
18	19,8	1,86	0,11	<0,01	<0,01
19	20,9	2,07	0,13	<0,01	<0,01
20	22,0	2,30	0,15	<0,01	<0,01
30	33,0	5,26	0,54	0,04	<0,01
40	44,0	9,44	1,32	0,13	0,01
50	55,0	14,8	2,54	0,32	0,03
60	66,0	21,4	4,55	0,71	0,09
70	77,0	29,2	7,29	1,34	0,19
80	88,0	38,2	10,9	2,32	0,39
90	99,0	48,5	15,6	3,74	0,68
100	110	59,9	21,5	5,74	1,21

Характер фрагментации различных классов органических соединений.

Спирты

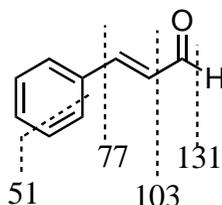
Молекулярный ион часто имеет низкую интенсивность или вовсе отсутствует. Доминирует расщепление α -С-С связей относительно связи С-ОН. Как из молекулярного иона, так и из фрагментарных ионов может происходить отщепление воды (М-18).



$M^{+•}$ 88(<1%), 59(100%), 41(45%).

Альдегиды

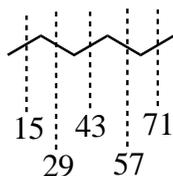
Доминирует расщепление связей у карбонильного атома углерода с углеводородным радикалом и водородом (α -распад) обычно наблюдается пики М-1 и М-29 (отщепление водорода и СНО-группы).



$M^{+•}$ 132(80%), 131(100%), 103(70%), 77(60%), 51(60%).

Алканы

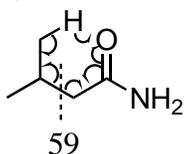
Молекулярный ион обычно низкой интенсивности, характерно отщепление кластеров ионов, отличающихся по массе на 14 Д (отщепление $(CH_2)_nCH_3$).



$M^{+•}$ 86(20%), 71(5%), 57(100%), 43(80%), 29(70%), 15(10%).

Амиды

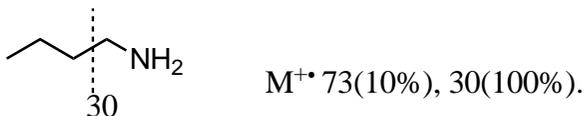
Часто для первичных амидов основным направлением распада является перегруппировка Мак-Лафферти. Как молекулярный ион, так и самый интенсивный пик имеют нечетную массу (если количество атомов азота четное).



$M^{+•}$ 101(1%), 59(100%), 43(30%).

Амины

Для алифатических аминов доминирует α -распад, масса молекулярного иона нечетная (если количество атомов азота четное).



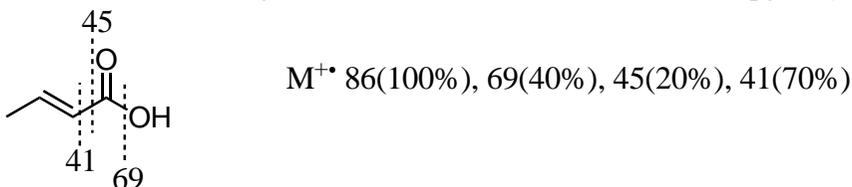
Ароматические углеводороды

Пик молекулярного иона имеет обычно высокую интенсивность в связи со стабильностью ароматической структуры. В алкилароматических углеводородах реализуется бензильный распад.



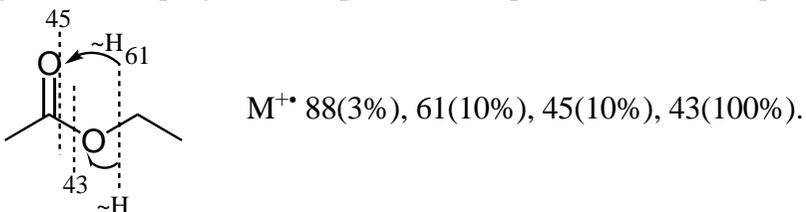
Карбоновые кислоты

В короткоцепочечных карбоновых кислотах обычно наблюдаются пики M-17 и M-45, соответствующие отщеплению OH- и COOH-групп (α -распад).



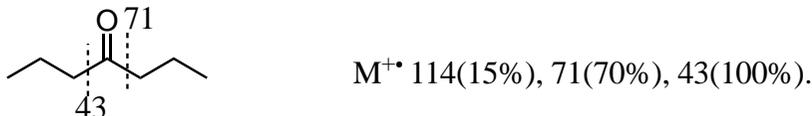
Сложные эфиры

Наиболее интенсивные фрагменты соответствуют ионам, образующимся в результате α -распада и переноса атома водорода.



Кетоны

Доминирует α -распад, наиболее интенсивные пики обычно соответствуют фрагментам ацильного типа. Циклические кетоны часто отщепляют угарный газ.



Простые эфиры

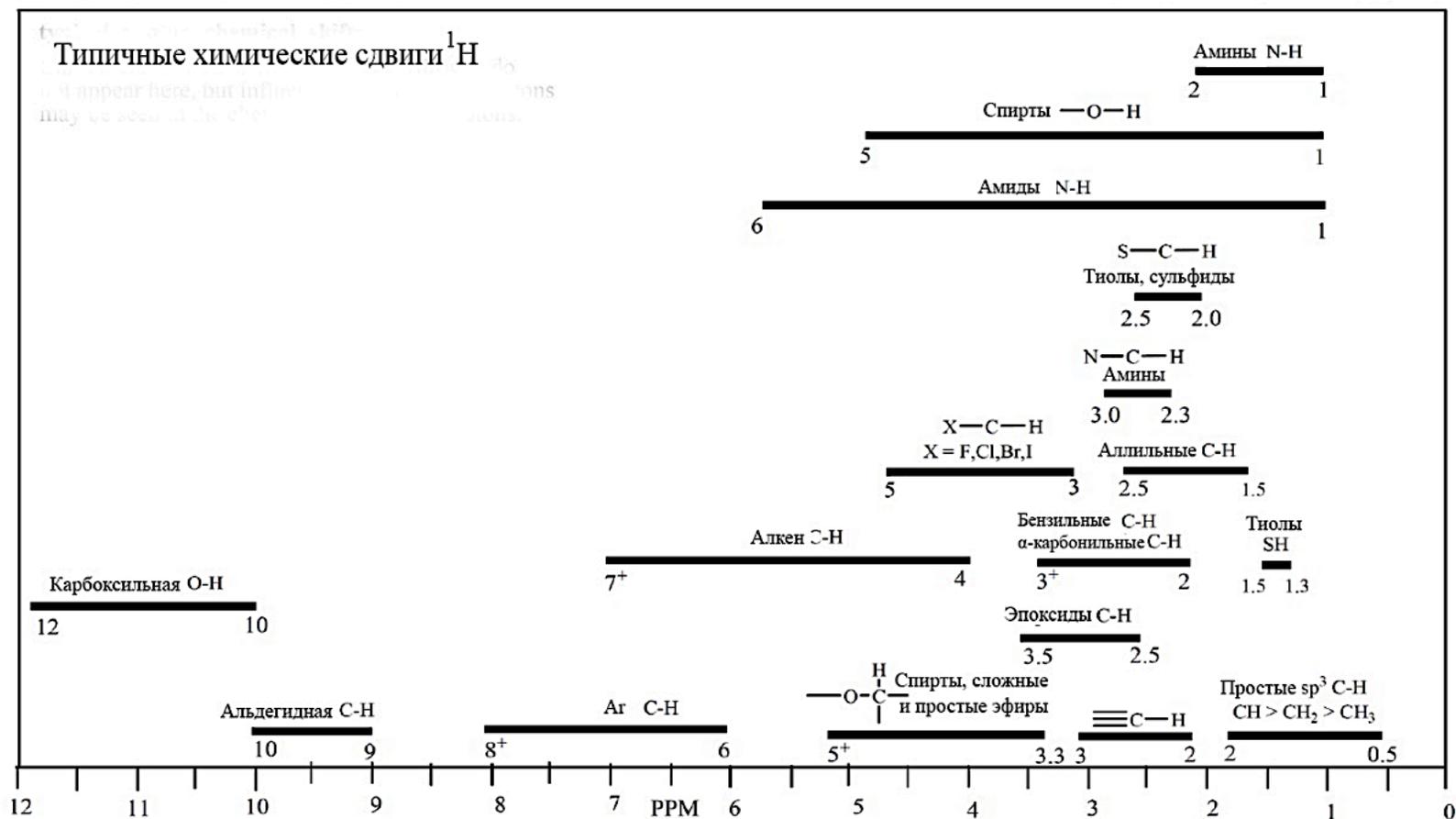
Чаще всего расщепляются C-C связи, соседние относительно связей C-O
Алкилгалогениды

Присутствие атомов хлора, брома легко определяется по соотношению изотопных пиков молекулярного иона. Могут наблюдаться ионы, соответствующие отщеплению HHal. Для алкилйодидов характерны большие различия в массах молекулярного иона и осколочных ионов. Может наблюдаться пик 127, соответствующий частице I^+ .

Таблица характеристических химических сдвигов в спектрах ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C

Дезэкранирование (-I, и -M эффекты)

Экранирование (+I и +M эффекты)



Химические сдвиги дейтерированных растворителей

Растворитель	¹ H- (м.д.)	¹³ C-(м.д.)-мультиплет
хлороформ-d	7.25	77.2-триплет
ацетон-d ₆	2.05	29.9-септет
		206.7-мультиплет
бензол-d ₆	7.16	128.4-триплет
ацетонитрил-d ₃	1.95	1.39-септет
		118.7-мультиплет
дихлорметан-d ₂	5.32	54.0-квинтет
ДМСО-d ₆	2.49	39.7-септет
метанол-d ₄	3.35, 4.87	49.3-септет
пиридин-d ₅	7.19, 7.55, 8.71	123.5-триплет
		135.5-триплет
		149.5-триплет
вода-d ₂	4.8	—
уксусная кислота-d ₄	2.04, 11.53	20.0-септет
		178.4-мультиплет
трифторуксусная кислота	11.5	116.5-квартет
		164.4-квартет
диоксан-d ₈	3.58	66.5-квартет
тетраметилсилан (TMS, внутренний стандарт)	0.00	0.00-синглет

Сигнал остаточной воды в различных растворителях.

Растворитель	Химический сдвиг H ₂ O (или HOD)
Ацетон	2.8
Ацетонитрил	2.1
Бензол	0.4
Хлороформ	1.6
ДМСО	3.3
Метанол	4.8
Хлористый метилен	1.5
Пиридин	4.9
Вода (D2O)	4.8

Список литературы

1. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М. «Бином», 2012.
2. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М. «Мир», 2006.
3. Воловенко Ю.М., Карцев В.Г., Комаров И.В., Туров А.В., Хиля В.П. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса для химиков. М. «МБФНП», 2011.
4. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М. «Бином», 2003.
5. Field L.D., Li H.L., Magill A.M. Organic Structures from Spectra, 4th Ed., John Wiley and Sons, 2007.

Учебное издание
Идентификация органических соединений

ТКАЧЕНКО Илья Михайлович
БАЙМУРАТОВ Марат Рамильевич
КЛИМОЧКИН Юрий Николаевич

В авторской редакции

Подписано в печать 10.06.22
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная
Усл. п. л. 6.92. Уч.-изд. л. 1.55.
Тираж 50 экз. Рег. №

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
443100 г. Самара, Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии
Самарского государственного технического университета 443100 г.
Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус № 8