



---

**Кемеровская государственная  
медицинская академия**

---

**О. В. Гришаева**

**СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Методические указания  
для студентов очного и заочного отделения  
фармацевтического факультета**

**Кемерово  
КемГМА  
2010**

ГОУ ВПО Кемеровская государственная медицинская академия  
Федерального агентства по здравоохранению и социальному развитию

**О. В. Гришаева**

# **СПЕКТРАЛЬНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Методические указания  
для студентов очного и заочного отделения  
фармацевтического факультета**

**Кемерово  
КемГМА  
2010**

УДК 547  
ББК 24.23я2

Гришаева О. В. **Спектральная идентификация органических соединений: Методические указания для студентов очного и заочного отделения фармацевтического факультета.** – Кемерово: КемГМА, 2010. – 60 с.

Методические указания содержат типовые задачи и эталоны их решения с подробным объяснением по разделу физико-химические методы анализа органических соединений. Обучающие задачи сопровождаются тестами для самоконтроля. Методические указания составлены в соответствии с Государственным образовательным стандартом Высшего профессионального образования и программой по органической химии по специальности «Фармация».

**Рецензенты:**

*Шишлянникова Н. Ю.* – канд. хим. наук, доц. кафедры общей и биорганической химии ГОУ ВПО КемГМА Росздрава;

*Сухих А. С.* – канд. фарм. наук, ст. науч. сотр. ЦНИЛ КемГМА, профессор РАЕ.

© Кемеровская государственная медицинская академия, 2010.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>4</b>
<b>Метод 1. Электронная (ультрафиолетовая) спектроскопия</b>	<b>7</b>
<b>Метод 2. Колебательная спектроскопия</b>	<b>16</b>
<b>Метод 3. Спектроскопия протонного магнитного резонанса</b>	<b>25</b>
<b>Метод 4. Структурная масс-спектрометрия</b>	<b>31</b>
<b>Совместное применение спектральных методов для идентификации органических соединений</b>	<b>37</b>
<b>Задачи для самостоятельного решения</b>	<b>40</b>
<b>Тестовые задания для самоконтроля</b>	<b>46</b>
<b>Ответы на тестовые задания</b>	<b>49</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b>	<b>50</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	<b>60</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Методические указания составлены в соответствии с Государственным образовательным стандартом Высшего профессионального образования и программой по органической химии по специальности «Фармация». Методические указания предназначены прежде всего для студентов заочного отделения, учитывая специфику данной формы обучения.

В указаниях представлен материал по расшифровке и применению спектральных методов для идентификации органических соединений.

Методические указания предназначены для организации аудиторной и внеаудиторной самостоятельной работы студентов по разделу курса «Физико-химические методы анализа органических соединений».

В указаниях теоретический материал изложен в виде обучающих задач. Задачи носят ситуационный характер и имеют профессиональную направленность. Используя логику рассуждений обучающих задач, студент самостоятельно учится правильному логическому подходу, необходимому для решения задач. Через решение спектральных задач студент получает начальный запас знаний и практических навыков использования таких методов физико-химического анализа органических соединений, как УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия.

После разбора обучающих задач студент может переходить к выполнению индивидуальных контрольных заданий. Методические указания содержат примеры задач совместного использования спектральных методов для идентификации органических соединений наиболее важных классов.

В методических указаниях приведены тестовые задания, помогающие студенту понять, насколько хорошо он усвоил материал и готов к выполнению контрольных заданий по данному разделу.

## Правила работы с тестами

Методические указания включают 5 типов тестовых заданий.

### 1. Задания открытой формы.

Инструкция к этой форме может представлять собой выражение «Дополните фразу».

*Пример*

Дополните фразу:

**Ауксохромы не содержат \_\_\_\_\_, но вступают с хромофорами в \_\_\_\_\_.**

Ответ: \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_.

### 2. Задания с выбором одного правильного ответа.

Инструкция к этой форме представляет собой фразу «Укажите номер правильного ответа». Выбранный ответ должен иметь цифровое обозначение.

*Пример*

Укажите номер правильного ответа:

**Ультрафиолетовый спектр расположен в области длин волн:**

- 1) 400–800 нм
- 2) 200–400 нм
- 3) 400–4000 нм
- 4) >100 см

Ответ: \_\_\_\_

### 3. Задания с выбором нескольких правильных ответов.

Инструкция к этой форме содержит фразу «Укажите номера правильных ответов».

*Пример*

Укажите номера правильных ответов

**Область «отпечатков пальцев» ИК-спектра содержит колебания связей:**

- 1) валентные O – H
- 2) деформационные O – H
- 3) валентные C – C
- 4) валентные C – O
- 5) деформационные N – H

## Метод 1. Электронная (ультрафиолетовая) спектроскопия

*Цели изучения:*

- знать понятия *хромофоры, ауксохромы, батохромный и гипсохромный сдвиг*;
- знать, в какой области электромагнитного спектра (*ультрафиолетовая и видимая*) осуществляется электронная спектроскопия;
- знать типы *электронных переходов* ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ );
- по УФ-спектру выявлять наличие или отсутствие в соединении кратных связей, сопряженных систем, бензольного ядра, карбонильной группы (*хромофоры и ауксохромы*).

### Типовые задачи и эталоны их решения

#### Задача 1

Петролейный эфир – представляет собой смесь алканов. Объясните, почему это соединение используется в УФ-спектроскопии в качестве растворителя.

**Общий подход.** Спектрометрические методы идентификации веществ основаны на существовании взаимосвязей между положением и интенсивностью полос поглощения электромагнитного излучения, с одной стороны, и молекулярной структурой – с другой.

В основе методов спектроскопии лежит свойство веществ поглощать электромагнитное излучение.

Электромагнитные волны охватывают большой интервал длин волн от километров до  $10^{-8}$  см.

Механизм взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в разных областях спектра различен, но в любом случае происходит поглощение молекулой определенного количества энергии. Каждой области частот соответствует определенный тип изменений энергетических уровней молекул.

Спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области спектра (*УФ-спектроскопия*) является наиболее простым и доступным физико-химическим методом, применяемым для идентификации, установления структуры, кинетических исследований и количественного анализа.

## Метод 2. Колебательная спектроскопия

### Цели изучения:

- знать область электромагнитного спектра, в которой находятся длины волн, лежащие в основе колебательной спектроскопии;
- знать типы колебаний атомов в молекуле под воздействием инфракрасного излучения;
- знать понятие *характеристические частоты*;
- знать расположение колебания связей функциональных групп и структурных фрагментов в разных областях ИК-спектра (*водородной, тройных связей, двойных связей, «отпечатков пальцев»*);
- интерпретировать ИК-спектр органического соединения.

### Типовые задачи и эталоны их решения

#### Задача 5

Отметьте характеристические частоты ИК-спектра бутанона (рис. 4).

**Общий подход.** Поглощение волн в инфракрасной области (400–4000 нм) спектра вызывает колебательные изменения молекул, связанные с изменением длин связей и углов между атомами.

Инфракрасная спектроскопия дает информацию о частотах колебания связей, так как молекула поглощает инфракрасное излучение с такими частотами, с какими колеблются отдельные связи.

Колебания атомов в молекуле бывают двух типов.

**Валентные колебания ( $\nu$ )** – это ритмичные колебания вдоль оси связи, при которых расстояние между колеблющимися атомами увеличивается или уменьшается, но сами атомы остаются на оси валентной связи.

По форме валентные колебания бывают:

- *симметричными* ( $s$ ), когда валентные колебания ( $\nu^s$ ) связи сжимаются и растягиваются одновременно;
- *асимметричными* ( $as$ ), когда валентные колебания ( $\nu^{as}$ ) одной связи сжимаются, в другой связи – растягиваются.

**Деформационные колебания ( $\delta$ )** связаны с изменением валентного угла, образованного связями у общего атома.

Аналогичные формы имеют и деформационные колебания связей.



тризамещенной связи в цикле соответствует полоса малой интенсивности при  $1680\text{ см}^{-1}$ . Валентным колебаниям  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$  концевой связи соответствует полоса средней интенсивности при  $1646\text{ см}^{-1}$ .

Деформационные колебания связей  $\delta_{\text{CH}_3}$  и  $\delta_{\text{CH}_2}$  проявляются двумя полосами  $1438$  и  $1380\text{ см}^{-1}$  средней интенсивности.

Деформационными колебаниями сильной интенсивности проявляются связи  $\delta_{\text{CH}_2}$ , расположенные вне плоскости относительно концевой двойной связи  $888\text{ см}^{-1}$ .

Деформационными колебаниями средней интенсивности проявляются связи  $\delta_{\text{CH}}$ , располагающиеся вне плоскости относительно двойной связи в цикле  $802\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, в ИК-спектре лимонена присутствуют 10 характеристических полос, отражающих структурные фрагменты молекулы.

### Метод 3. Спектроскопия протонного магнитного резонанса

*Цели изучения:*

- знать область спектра, в которой осуществляют спектроскопию ядерного магнитного резонанса;
- знать понятие *химический сдвиг*;
- уметь интерпретировать спектр ПМР.

### Типовые задачи и эталоны их решения

#### Задача 9

В спектре ПМР уксусной кислоты (рис. 8) наблюдается два сигнала протонов. Соотнесите эти сигналы со структурой соединения.

**Общий подход.** В области коротких радиоволн (более  $100\text{ см}$ ) осуществляется переориентация спинов ядер и электронов, лежащих в основе метода спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Метод основан на магнитных свойствах ядер, имеющих спиновое квантовое число ( $I$ ), отличное от нуля. Не обладают магнитным моментом ядра  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$  и других элементов с четным числом протонов и нейтронов. Обладают магнитным моментом ядра  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  (изотоп природного  $^{12}\text{C}$ ),  $^{15}\text{N}$  и т. д.

При помещении вещества в сильное магнитное поле  $H_0$  ядра ориентируются вдоль силовых линий поля с преобладанием

## Метод 4. Структурная масс-спектрометрия

### Цели изучения:

- знать общие закономерности, по которым осуществляется фрагментация молекулы;
- уметь прогнозировать вероятные пути фрагментации молекулы;
- уметь определять класс соединений по серийным ионам;
- определять молекулярную массу соединения по молекулярному иону.

### Типовые задачи и эталоны их решения

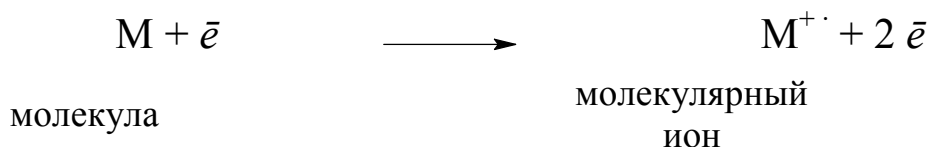
#### Задача 12

Объясните происхождение пиков в масс-спектре бутанала (рис. 10).

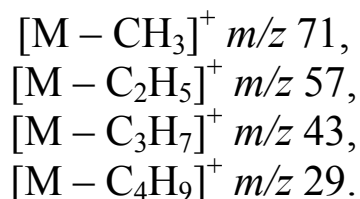
**Общий подход.** Метод масс – спектрометрии используется в органической химии для определения *молекулярной массы* и *молекулярной формулы* органических веществ.

Масс-спектрометрия основана на регистрации образующихся в результате ионизации ионов. Основой масс-спектрометрии является разделение ионов по величине  $m/z$  (отношения массы к заряду) и измерение интенсивностей ионов каждого типа.

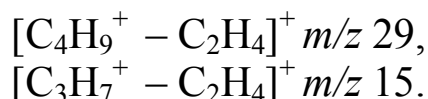
Распространенным способом ионизации является электронный удар. Ионизация происходит при бомбардировке электронами с высокой энергией паров вещества при давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст. Когда энергия пучка электронов несколько превышает потенциал ионизации органических соединений (7–15 эВ), то при соударении молекула исследуемого вещества теряет электрон и образует возбужденный катион – радикал, обычно называемый *молекулярным ионом*.



За счет гомолитического разрыва связей осуществляется отщепление алкильных радикалов от молекулярного иона:

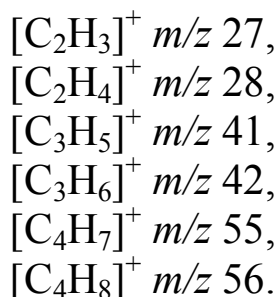


За счет гетеролитического разрыва связей происходит выброс алкена из алкильных ионов:



За счет гомолитического и гетеролитического разрыва связей образуется характеристическая серия ионов, отличающихся друг от друга на 14 единиц атомной массы с  $m/z$  15, 29, 43, 57, 71.

В масс-спектре гексана присутствуют ионы, отличающиеся значениями  $m/z$  на один или два атома водорода от характеристической серии ионов: 27, 28, 41, 42, 56, 55 (сопутствующие):



Таким образом, в масс-спектре гексана присутствуют ионы, связанные с отрывом электрона – молекулярные; гомолитическим и гетеролитическим разрывом связи – осколочные; отрывом атомов водорода – сопутствующие.

## Совместное применение спектральных методов для идентификации органических соединений

### Задача 14

Жидкость  $C_9H_{12}$ . Спектр ПМР содержит дуплет при  $\delta$  1,18 м. д., септет при  $\delta$  3,0 м. д. и синглет при  $\delta$  7,2 м. д.; соотношение интенсивностей сигналов 6 : 1 : 5. ИК- и УФ-спектры приведены на рисунке. Определите структуру вещества.

углеродном атоме; единственный протон, дающий другой сигнал, имеет у соседних С-атомов 6 протонов (сигнал семикомпонентный).

Следовательно, соединение является изопропилбензолом  $C_6H_5-CH(CH_3)_2$ .

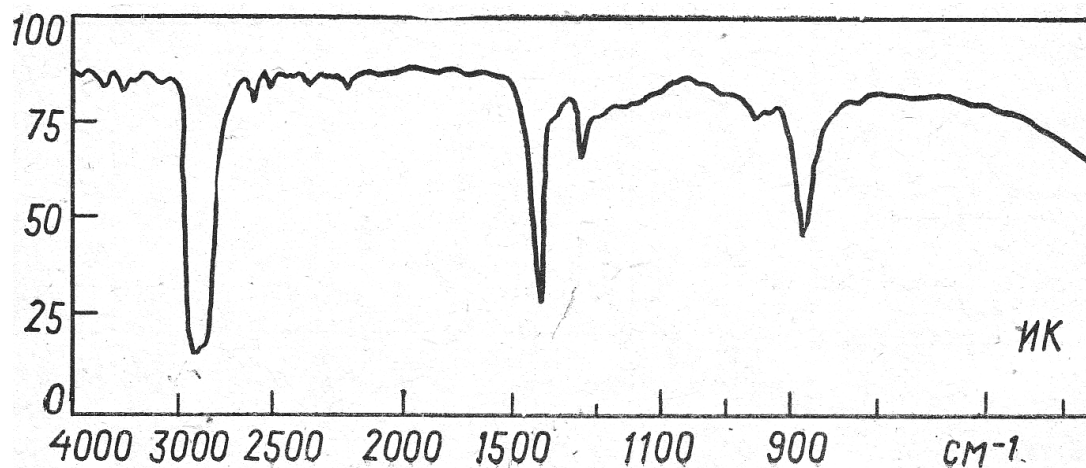
### Задачи для самостоятельного решения

#### Алканы и циклоалканы

1. (6.57) Жидкость  $C_6H_{12}$ . УФ-спектр: прозрачна выше 200 нм. ИК-спектр ( $cm^{-1}$ ): 2950 шир. с., 2830 с., 2640 сл., 1440 ср., 1250 сл., 900 сл., 850 сл. Спектр ПМР: синглет при  $\delta$  1,42 м. д. Масс-спектр ( $m/z$ ): 85 (5), 84 (75), 83 (5), 69 (22), 67 (3), 57 (5), 56,7 (5), 56 (100), 55 (35), 54 (8), 53 (5), 51 (3), 43 (14), 42 (30), 41 (65), 40 (6), 39 (27), 29 (14), 28 (14), 27 (34), 26 (3), 15 (4). (Ответ: циклогексан.)

2. (6.35) Жидкость, молекулярная масса 70; не обесцвечивает бромную воду. УФ-спектр: прозрачна. Спектр ПМР: синглет при  $\delta$  1,42 м. д. и ИК-спектр (см. рисунок). (Ответ: циклопентан.)

T, %



К задаче 2

Использован спектр В. А. Миронова, С. А. Янковского (1).

#### Непредельные углеводороды

3. (6.60) Летучая жидкость  $C_6H_{10}$  обесцвечивает бромную воду; гидратируется в присутствии  $H_2SO_4$  или  $HgSO_4$  с образованием кетона. ИК-, ПМР- и масс-спектры (рисунок). (Ответ: гексин-3).

## Тестовые задания для самоконтроля

1. Установите правильную последовательность.

Энергия  $\Delta E$  электронных переходов уменьшается:

- 1)  $\sigma \rightarrow \sigma^*$
- 2)  $\pi \rightarrow \pi^*$
- 3)  $n \rightarrow \sigma^*$
- 4)  $n \rightarrow \pi^*$

2. Выберите правильный ответ.

Ультрафиолетовый спектр расположен в области длин волн:

- 1) 400–800 нм
- 2) 200–400 нм
- 3) 400–4000 нм
- 4)  $> 100$  см

Ответ: \_\_\_\_.

3. Выберите правильный ответ.

Инфракрасный спектр расположен в области длин волн

- 1) 400–800 нм
- 2) 200–400 нм
- 3) 400–4000 нм
- 4)  $> 100$  см

Ответ: \_\_\_\_.

4. Установите соответствие.

Область электромагнитного спектра

Длина волн

- 1) ультрафиолетовая
- 2) инфракрасная
- 3) видимая область
- 4) радиоволны

- а) 400–800 нм
- б) 200–400 нм
- в) 400–4000 нм
- г)  $> 100$  см

Ответ: 1 \_\_\_\_, 2 \_\_\_\_, 3 \_\_\_\_, 4 \_\_\_\_.

5. Дополните фразу.

Батохромный сдвиг – это сдвиг \_\_\_\_\_ в сторону \_\_\_\_\_ волн.

# ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1\*

## Характеристические групповые частоты органических соединений

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см <sup>-1</sup>	Интенсивность*
Алканы, циклоалканы	Валентные С—Н		
	асимметричные	2962—2926	с — ср
	симметричные	2872—2853	с — ср
	Деформационные С—Н		
Алкены	асимметричные	1485—1430	ср
	симметричные	1380—1340	с
	Валентные С=С	1680—1600	пер
	Валентные =С—Н	3100—3000	ср
Z-диастереомеры	Концевая винильная группа =СН <sub>2</sub>		
	асимметричные	3100	ср
	симметричные	3000	ср
	Деформационные =С—Н	1000—800	с
E-диастереомеры	Деформационные =С—Н	730—650	с
Алкины	Деформационные =С—Н	980—900	с
Арены	Валентные С≡С	2300—2100	пер
	Валентные ≡С—Н	3333—3267	с
	Деформационные ≡С—Н	700—610	с
	Валентные С <sub>ар</sub> —С <sub>ар</sub>	~1600, ~1580, ~1500, ~1450	ср, пер
монозамещенные	Валентные С <sub>ар</sub> —Н	3100—3000	пер
	Деформационные С <sub>ар</sub> —Н	900—675	с, пер
	Деформационные С <sub>ар</sub> —Н	{ 710—690 770—730	{ с, пер с, пер
о-дизамещенные	Деформационные С <sub>ар</sub> —Н	770—735	с, пер
м-дизамещенные	Деформационные С <sub>ар</sub> —Н	{ 710—690 810—750	{ с, пер с, пер
п-дизамещенные	Деформационные С <sub>ар</sub> —Н	840—810	с, пер
Спирты	Обертоны деформационных колебаний С <sub>ар</sub> —Н	2000—1600	сл
	Свободные валентные О—Н	3650—3580	пер
	Связанные валентные О—Н	3550—3200	пер
	первичные Валентные С—О	~ 1050	с
вторичные	Деформационные О—Н	1350—1260	с
	Валентные С—О	~ 1100	с
третичные	Деформационные О—Н	1350—1260	с
	Валентные С—О	~ 1150	с
	Деформационные О—Н	1410—1310	с

\* Органическая химия: учебник для вузов. В 2 кн. / В. Л. Беробородов и др.; под ред. Н. А. Тюкавкиной. — 2-е изд., стереотип. — М.: Дрофа, 2003. — Кн. 1: Основной курс. — 639 с.