

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания
для лабораторных работ по дисциплине
«Физические методы исследования»
для студентов направления подготовки 04.03.01 Химия
профиль «Неорганическая и аналитическая химия»

Ставрополь, 2026

Предисловие

Методическое указание к выполнению лабораторных работ составлено в соответствии с требованиями ФГОС и программой дисциплины «Физические методы исследований» для студентов направления подготовки 04.03.01 Химия. Выбор тем лабораторных работ, теоретического обоснования и порядок следования определяется программой дисциплины и базируется как на материале, изложенном в рамках лекционного курса, так и на материале, выносимом на самостоятельную работу студента в рамках курса «Физические методы исследований».

В рамках освоения лабораторного практикума реализуются следующие цели и задачи:

Цели – объяснить студенту принципиальные основы, обучить практическим возможностям спектральных методов исследования,

- научить достоверно интерпретировать и грамотно оценивать экспериментальные данные,
- познакомить с публикациями по этой теме в научной литературе.

В задачи программы подготовки входит

- обучение методам эксперимента при проведении спектральных измерений, умению оптимальные условия проведения эксперимента;
- научить студента выбирать оптимальные методы анализа для решения поставленных задач,
- делать заключение по результатам физико-химического анализа и уметь сопоставлять и сравнивать полученные экспериментальные данные.
- уметь представить результаты опыта,
- приобрести навыки работы со справочной литературой.

В результате освоения дисциплины студент должен

знать:

- основные типы спектральных методов исследований;
- основные теоретические основы методов;

уметь:

- выбирать оптимальные методы анализа для решения поставленных задач;
- делать заключение по результатам физико-химического анализа и сопоставлять и сравнивать полученные экспериментальные данные;
- достоверно интерпретировать и грамотно оценивать экспериментальные данные.

владеть:

- техникой эксперимента;
- навыками работы в лаборатории физико-химического анализа;
- понятийным аппаратом физико-химических исследований;
- навыками систематизации и обобщения полученных экспериментальных и теоретических данных

Тема 1. Общая характеристика физико-химических методов исследования

Цель и содержание

Цель работы – ознакомление с физико-химическими методами анализа органических веществ на примере ИК-спектроскопии.

Теоретическое обоснование

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

Диапазон электромагнитный колебаний чрезвычайно широк – это волны с длиной от 10^{-10} – 10^{-8} м (жесткое рентгеновское и γ -излучение) до сотен метров (радиоволны). Поглощение излучения происходит тогда, когда энергия кванта этого излучения соответствует разнице между теми или иными энергетическими уровнями молекулы. Спектр поглощения обычно представляют как зависимость интенсивности электромагнитного излучения, прошедшего через вещество (поглощение или пропускание), от длины волны излучения.

Общий принцип получения спектров состоит в следующем. Исследуемое вещество помещают между источником и приемником излучения. Источник с помощью специальных устройств посылает излучение с определенной или меняющейся длиной волны. Приемник измеряет интенсивность излучения, прошедшего через образец и регистрирует его.

В органической химии наиболее часто используются следующие области электромагнитного излучения:

- ультрафиолетовая (УФ) и видимая области спектра, где поглощается энергия, необходимая для возбуждения электронов в молекуле, поэтому этот вид спектроскопии называется электронной спектроскопией;
- инфракрасная (ИК) область, где поглощается энергия, необходимая для изменения колебательных состояний молекулы;

•область радиочастотного излучения, где энергия затрачивается для переориентации спинов ядер; этот вид спектроскопии называется спектроскопией ядерного магнитного резонанса.

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры снимают в области длин волн 2 - 20 мкм. Обычно вместо длины волны применяют обратную ей величину ν , называемую волновым числом. Названному интервалу длин волн примерно соответствует диапазон волновых чисел от 500 до 5000 см^{-1} . ИК-спектры чаще всего представляют в координатах пропускание – волновое число или поглощение – волновое число (см. примеры ИК-спектров в приложении).

Точная интерпретация спектров сложных молекул требует трудоемкого анализа колебаний и сложных расчетов. Поэтому спектры ИК часто интерпретируются на основе привлечения некоторых эмпирических закономерностей. Однако при сравнении большого числа спектров различных молекул обнаружено, что колебательные полосы определенных групп атомов имеют приблизительно одинаковые частоты и мало зависят от характера окружающих их групп. Такие полосы поглощения называются **характеристическими**. Например, поглощение группы $\text{C}=\text{O}$ в альдегидах и кетонах лежит в области 1700-1740 см^{-1} . В то же время, если эта группа входит в состав карбоновых кислот или их производных, поглощение лежит в другой области спектра – 1600-1820 см^{-1} .

Свои характеристические частоты имеют связи $\text{C}-\text{H}$ в алканах (2850-2960 см^{-1}), алкенах (3010-3100 см^{-1}) и алкинах (около 3300 см^{-1}). Наличие в молекуле двойных связей между атомами углерода можно обнаружить и по характеристическим полосам групп $\text{C}=\text{C}$ (1500-1680 см^{-1}), а присутствие бензольного ядра – по характеристическим частотам связей углерод-углерод в ароматических углеводородах (1500-1600 см^{-1}) и соответствующим величинам для связей $\text{C}-\text{H}$ (650-900 см^{-1}). В специальной литературе приводятся данные по положению и интенсивности характеристических частот в ИК-спектрах.

Таким образом, расшифровка ИК-спектров заключается в отнесении наблюдаемых полос поглощения к колебаниям определенных групп атомов и функциональных групп. Характеристические частоты для некоторых функциональных групп представлены в таблице 4.1.

Не всем полосам в ИК-спектре удастся приписать колебания тех или иных связей. Особенно трудно это сделать в области частот ниже 1400 см^{-1} , где обнаруживаются колебания углеродного скелета всей молекулы, а также колебания связей, наиболее часто встречающихся в органических соединениях (С-О, С-N, С-Н, О-Н и др.). Эта область спектра называется областью «отпечатков пальцев», так как полное совпадение спектров двух веществ, включая и этот диапазон, свидетельствует о тождественности двух соединений.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии позволяет решать следующие задачи:

- идентифицировать вещество, сравнивая его спектр со спектром стандартного образца (могут использоваться библиотеки спектров, входящие в состав программного обеспечения современных ИК-спектрометров);
- проводить количественный анализ, поскольку интенсивность поглощения в определенных областях спектра пропорциональна концентрации вещества;
- подтверждать структуру синтезированного соединения или устанавливать фрагменты неизвестной структуры по характеристическим частотам групп или связей.

Таблица 1 – Характеристические частоты некоторых классов веществ.

Класс вещества	Группа	Диапазон поглощения, см^{-1}	Интенсивность	Комментарии
Алканы и алкильные фрагменты	С–Н вал.	3000—2840	переманная	За пределами обычного диапазона проявляются валентные колебания С–Н для простых метиловых

				эфиров (2850—2815), других простых эфиров (2880—2830), оксирана и азиридина (3050—3000), аминов (2820—2780), циклопропана и циклогексана (3100—3050, 3035—2995).
	CH ₃ деф.	1470—1430 1395—1365 1250—800	средняя переменная	Полосы поглощения в области 1250—800 практического значения не имеют.
	CH ₂ деф.	1475—1450 770—720	средняя	
	C—D вал.	2200—2080		
Алкены	=CH ₂ вал.	3095—3075	средняя	Часто несколько полос.
	=CH вал.	3040—3010	средняя	Часто несколько полос.
	=CH деф.	1420—1290 (плоск.) 1005—675 (внеплоск.)	—	Внеплоскостные колебания практического значения не имеют.
	C=C вал.	1690—1635	переменная	Для <i>транс</i> -дизамещённых алкенов — 1690—1665 слабой интенсивности, для <i>цис</i> -изомеров — 1665—1635. Для три- и тетразамещённых алкенов находится в области 1690—1650 и часто отсутствует. Частота понижается

				при сопряжении с другой С=С-связью (1650, 1600), тройной связью (1600), нитрильной группой (1620), карбонильной группой (1630), бензольным кольцом (1630).
Алкины	$\equiv\text{C}-\text{H}$ вал.	3340—3250	сильная	В той же области находятся полосы валентных колебаний О-Н и N-Н.
	$\text{C}\equiv\text{C}$ вал.	2260—2100	слабая	Для терминальных алкинов колебания тройной связи проявляются в низкочастотном конце данного диапазона. В симметричных структурах полоса часто отсутствует.
	$\equiv\text{C}-\text{H}$ деф.	700—600	сильная	При 1370—1220 проявляется широкий и слабый обертоны этого колебания.
Алициклические соединения	$\text{C}-\text{H}$ вал.	3090—2860	сильная	
	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$ деф.	1470—1430	слабая	
	$\text{C}=\text{C}$ деф.	1780—1610	переменная	
Ароматические углеводороды	$\text{C}-\text{H}$ вал.	3080—3030		Часто наблюдается набор полос. В эту же область попадают валентные

				колебания связей С–Н в алкенах.
	C–C	1625—1575, 1525—1475	сре дняя	Часто по две полосы.
	комбинац ионная	2000—1650	оче нь слабая	По характеру поглощения в данной области устанавливают тип замещения ароматического кольца.
	C–H деф.		пер менная сильная	Внеплоскостны е полосы поглощения используются для определения типа замещения в ароматических соединениях.
Фторор ганические соединения	C–F вал.	1400—1000	сил ьная	Часто наблюдается более одной полосы за счёт наличияповоротных изомеров.
	S–F вал.	815—755	сил ьная	
	P–F вал.	1110—760		
	Si–F вал.	980—820		
	B–F вал.	1500—800		
Хлорор ганические соединения	C–Cl вал.	1100—1020, 830—<600	сил ьная	
	C–Cl деф.	400—280	сре дняя	
	P–Cl вал.	<600		
	Si–Cl вал.	<625		
	B–Cl вал.	1100—650		
Бромор ганические	C–Br вал.	1080—1000, 700—500	сил ьная	

соединения	C—Br деф.	350—250	средняя	
Иодорганические соединения	C—I вал.	650—450	сильная	Две или более полос.
	C—I деф.	300—50	средняя	
Спирты и фенолы	O—H вал.	3650—3200	переменная	Полосы поглощения гидроксильных групп, связанных водородными связями, имеют увеличенную ширину и смещены в более низкочастотную область (3550—3450) по сравнению со свободными (3650—3590).
	O—H деф. плоск.	1450—1200	средняя	Практическая значимость отсутствует.
	C—O вал.	1260—970	сильная	Первичные спирты: 1075—1000, вторичные спирты: 1125—1000, третичные спирты: 1210—1100, фенолы: 1275—1150.
	O—H деф. внеплоск.	<700	средняя	Практическая значимость отсутствует.
Простые эфиры и ацетали	C—O—C вал. асим.	1310—1000	сильная	Иногда полоса расщепляется на 3, 4 или 5 компонент.
	C—O—C вал. сим.	1055—870	сильная	Иногда несколько полос.
Пероксиды	O—O—H вал.	3450—3200	переменная	
	C—O—	1200—1000	сильная	

	О вал.		ьная	
	О—О вал.	1000—800	сре дняя или слабая	Отнесение ненадёжно.
Амины	NH ₂ вал.	3500—3300	пер емная	Первичные амины дают в этой области две узкие полосы. При образовании водородной связи частота колебаний уменьшается, а полосы уширяются. Иногда свободная и связанная водородными связями формы наблюдаются одновременно.
	NH вал.	3450—3300	пер емная	Вторичные амины дают лишь одну полосу. При образовании водородной связи частота колебаний уменьшается, а полосы уширяются. Иногда свободная и связанная водородными связями формы наблюдаются одновременно.
	NH ₃ ⁺ , NH ₂ ⁺ , NH ⁺ вал.	3000—2000	сре дняя	Широкая, высокоструктуриро ванная полоса.
	NH ₂ деф.	1650—1590, 850—700	сре дняя или слабая	
	NH деф.	1650—1550,	сла	

		850—700	бая	
	NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+ деф.	1600—1460	сре дня	Часто наблюдается более одной полосы. Для алифатических аминов полоса слабая.
	C—N вал.	1400—1000	сре дня	Практическое значение отсутствует.
Нитрос оединения и нитрозосоед инения	NO_2 вал. асим.	1660—1490	оче нь сильная	
	NO_2 вал. сим.	1390—1260	сил ьная	
	N=O вал.	1680—1450 (мономеры), 1420—1250 (димеры)	оче нь сильная	
	C—N вал.	≈850 (алиф. нитрозосоединен ия), ≈1100 (аром. нитрозосоединен ия)		
Имины и оксимы	C=N вал.	1690—1520	об ычно сильная	
	O—H вал.	3600—2700	сил ьная	
	O—H деф.	1475—1315		Практическое значение отсутствует.
Азосое динения	N=N вал.	1500—1400	оче нь слабая	Отсутствует в высокосимметричны х соединениях.
Нитрил ы и изонитр илы	$\text{C}\equiv\text{N}$ вал.	2260—2240	сре дня или сильная	
Диазос	$\text{N}^+\equiv\text{N}$ вал	2310—2130	сре	Частота зависит

оединения	.		дняя	от аниона.
	$C=N^+=N$ вал.	2050—2010	оче нь сильная	
Альдег иды	$C-H$ комб.	2900—2800, 2780—2680	сла бая	Резонанс Ферми.
	$C=O$ вал.	1765—1645	сил бая	Алифатические альдегиды дают полосу при 1740— 1720 cm^{-1} . При наличии сопряжения частота колебания понижается: ароматические альдегиды (1710— 1685), α,β - ненасыщенные альдегиды (1695— 1660). Для α - галогенальдегидов эта частота выше (1765—1730).
Кетоны	$C=O$ вал.	1775—1650	сил бая	Алифатические кетоны дают полосу при 1715 cm^{-1} . Сопряжение смещает полосу в сторону более низких частот (ароматические кетоны: 1690, α,β - ненасыщенные кетоны: 1675). α - Дикетоны поглощают при 1720 cm^{-1} , β -дикетоны — при 1720 и 1650 cm^{-1} (кетотформа и енольная форма соответствен но).
Карбон овые	$COO-H$ вал.	3550—2500	пер емная	В сильно разбавленных

КИСЛОТЫ				растворах проявляется узкая полоса при $3550\text{—}3500\text{ см}^{-1}$. При образовании водородных связей частота понижается, а полоса уширяется.
	C=O вал.	1800—1650	сил бная	Свободные группы поглощают при $1800\text{—}1740\text{ см}^{-1}$, при наличии водородных связей частота понижается до $1740\text{—}1650\text{ см}^{-1}$. α,β -Ненасыщенные карбоновые кислоты: $1715\text{—}1690\text{ см}^{-1}$, ароматические карбоновые кислоты: $1700\text{—}1680\text{ см}^{-1}$.
Сложн ые эфиры	C=O вал.	1790—1650	сил бная	Алифатические сложные эфиры поглощают при $1750\text{—}1735\text{ см}^{-1}$, при сопряжении эта частота понижается (α,β -ненасыщенные сложные эфиры: $1730\text{—}1710$, ароматические сложные эфиры: $1730\text{—}1715$). α - Галогенпроизводны е поглощают при $1790\text{—}1740\text{ см}^{-1}$.
	C—O вал.	1330—1050	сил	Две полосы:

			ьная	полоса антисимметрического колебания с более высокой частотой и полоса симметрического колебания с меньшей частотой.
Амиды	N–H вал.	3500—3100	средняя	В первичных амидах две полосы.
	C=O вал. (амид I)	1740—1630	сильная	
	N–H деф. и N–C=O вал. (амид II)	1630—1510	сильная	Полоса отсутствует в лактамах.
Ангидриды карбоновых кислот	C=O вал.	1870—1770, 1800—1720	сильная	Полосы симметричного и асимметричного колебания соответственно.
	C–O–C вал.	1300—900	сильная	Несколько полос.
Галогенангидриды карбоновых кислот	C=O вал.	1820—1750 вал.	сильная	Характерна для хлорангидридов. Для бромангидридов или иодангидридов при более низкой частоте.
		1900—1870 вал.	сильная	Фторангидриды.
	C–Hal вал.	1200—500		Фторангидриды — 1200—800,

				хлорангидриды — 750—500, бромангидриды — 700—500, иодангидриды — 600—500.
--	--	--	--	--

ПРИБОРЫ И материалы

ИК-Фурье-спектрометр IRTracer (Shimadzu) с программным обеспечением и библиотеками спектров. Пленки образцов.

Методика и порядок выполнения работы

Под руководством преподавателя или лаборанта исследуемый образец помещают на детектор приставки ИК-спектрометра. Наблюдают за процессом снятия спектра. Идентифицируют исследуемое вещество с помощью библиотеки спектров. Полученный спектр распечатывают.

Содержание отчета и его форма

В лабораторный журнал записывают название и цель работы, дату ее проведения, конспектируют теоретическое введение, порядок проведения работы.

Полученный спектр вклеивают в лабораторный журнал. Отмечают и выписывают характеристические частоты, с помощью которых можно идентифицировать данный полимер, соотносят их с данными таблицы 1. Делают вывод о возможностях

метода ИК-спектроскопии для идентификации органических веществ. Отвечают на контрольные вопросы.

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Что такое характеристические частоты?
2. Как проводится количественный анализ по ИК-спектрам?
3. Как проводится отождествление полос поглощения с помощью характеристических частот?

4. Сравните ИК-спектры бензола и ксилола. Полосы с какими частотами доказывают ароматический характер этих соединений? Почему в ИК-спектре бензола отсутствуют полосы в области $2900-2800\text{ см}^{-1}$?

5. П
о каким характеристическим частотам в ИК-спектрах ацетона и этанола можно определить, какому соединению принадлежит тот или иной спектр?

Литература

1. Л.А.Казицына, Н.Б.Куплетская. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 263 с.
2. Э.Преч, Ф.Бюльманн, К.Аффольтер. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – М.: Мир, 2006. – 428 с.

Тема 2. Классификация и теоретические основы спектральных методов

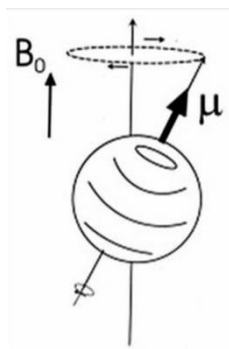
Цель и содержание

Цель работы – ознакомление с физико-химическими методами анализа органических веществ на примере спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H .

Теоретическое обоснование¹

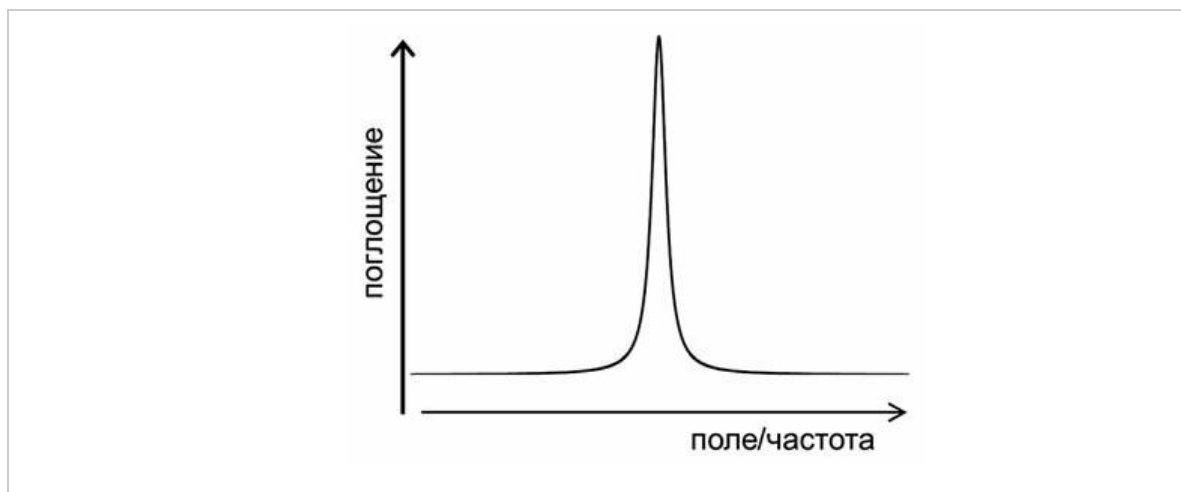
Энергия взаимодействия магнитного ядра с внешним магнитным полем может принимать только несколько дискретных значений. Если облучать магнитные ядра переменным магнитным полем, частота которого соответствует разнице между этими дискретными энергетическими уровнями, выраженной в частотных единицах, то магнитные ядра начинают переходить с одного уровня на другой, при этом поглощая энергию переменного поля. В этом и состоит явление магнитного резонанса. Это объяснение формально правильное, но не очень наглядное. Есть другое объяснение, без квантовой механики. Магнитное ядро можно представить как электрически заряженный шарик, вращающийся вокруг своей оси (хотя, строго говоря, это не так). Согласно законам электродинамики, вращение заряда приводит к появлению магнитного поля, т. е. магнитного момента ядра, который направлен вдоль оси вращения. Если этот магнитный момент поместить в постоянное внешнее поле, то вектор этого момента начинает прецессировать, т. е. вращаться вокруг направления внешнего поля. Таким же образом прецессирует (вращается) вокруг вертикали ось юлы, если ее раскрутить не строго вертикально, а под некоторым углом. В этом случае роль магнитного поля играет сила гравитации.

¹ Алексей Крушельницкий, Университет Мартина Лютера (Халле, Германия)
«Троицкий вариант» №9(128), 07 мая 2013 года (<http://elementy.ru/lib/431987>)



Частота прецессии определяется как свойствами ядра, так и силой магнитного поля: чем сильнее поле, тем выше частота. Затем, если кроме постоянного внешнего магнитного поля на ядро будет воздействовать переменное магнитное поле, то ядро начинает взаимодействовать с этим полем — оно как бы сильнее раскачивает ядро, амплитуда прецессии увеличивается, и ядро поглощает энергию переменного поля. Однако это будет происходить только при условии резонанса, т. е. совпадения частоты прецессии и частоты внешнего переменного поля.

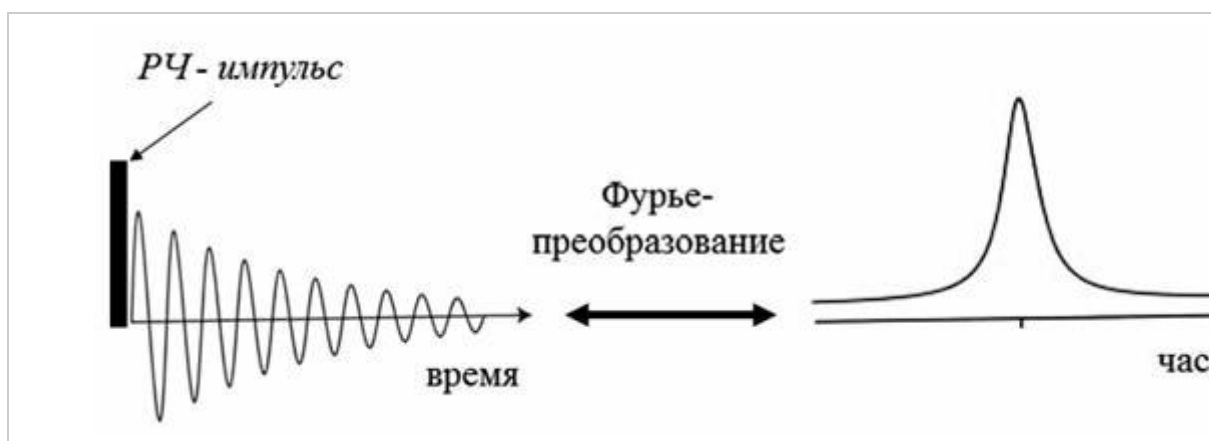
В момент резонанса поглощение резко возрастает, а простейший спектр магнитного резонанса выглядит вот так:



1. Фурье-спектроскопия

Первые ЯМР-спектрометры работали следующим образом — образец помещался в постоянное магнитное поле, и на него непрерывно подавалось радиочастотное излучение. Затем плавно менялась либо частота переменного поля, либо напряженность постоянного магнитного поля. Поглощение энергии переменного поля регистрировалось радиочастотным мостом, сигнал от которого выводился на самописец или осциллограф. В современных ЯМР-

спектрометрах спектр записывается с помощью импульсов. Магнитные моменты ядер возбуждаются коротким мощным импульсом, после которого регистрируется сигнал, наводимый в РЧ-катушке свободно прецессирующими магнитными моментами. Этот сигнал постепенно спадает к нулю по мере возвращения магнитных моментов в состояние равновесия (этот процесс называется магнитной релаксацией). Спектр ЯМР получается из этого сигнала с помощью Фурье-преобразования. Это стандартная математическая процедура, позволяющая раскладывать любой сигнал на частотные гармоники и таким образом получать частотный спектр этого сигнала. Этот способ записи спектра позволяет значительно понизить уровень шумов и проводить эксперименты намного быстрее.

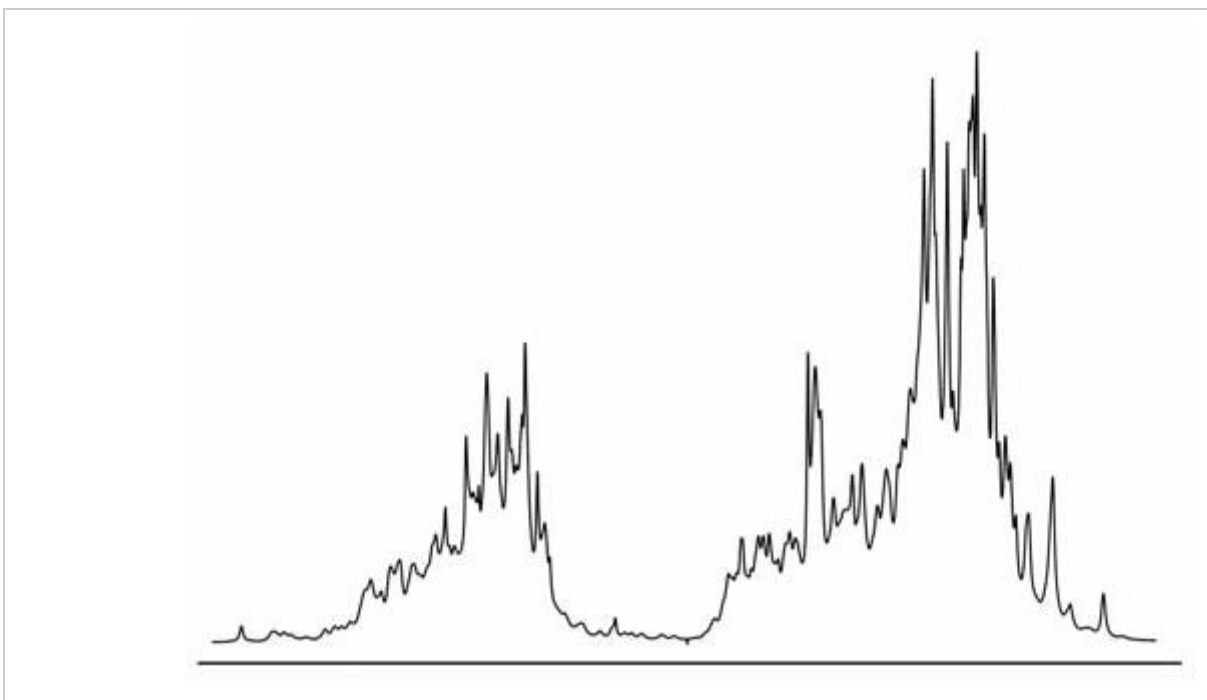


Один возбуждающий импульс для записи спектра — это самый простейший ЯМР-эксперимент. Однако таких импульсов, разной длительности, амплитуды, с разными задержками между ними и т. п., в эксперименте может быть много, в зависимости от того, какие именно манипуляции исследователю надо провести с системой ядерных магнитных моментов. Тем не менее, практически все эти импульсные последовательности оканчиваются одним и тем же — записью сигнала свободной прецессии с последующим Фурье-преобразованием.

2. Магнитные взаимодействия в веществе

Магнитные взаимодействия ядер друг с другом и с электронной оболочкой молекулы влияют на параметры резонанса, и с их помощью методом ЯМР можно получать разнообразную информацию о свойствах молекул — их

ориентации, пространственной структуре (конформации), межмолекулярных взаимодействиях, химическом обмене, вращательной и трансляционной динамике. Благодаря этому ЯМР превратился в очень мощный инструмент исследования веществ на молекулярном уровне, который широко применяется не только в физике, но главным образом в химии и молекулярной биологии. В качестве примера одного из таких взаимодействий можно привести так называемый химический сдвиг. Суть его в следующем: электронная оболочка молекулы откликается на внешнее магнитное поле и старается его экранировать — частичное экранирование магнитного поля происходит во всех диамагнитных веществах. Это означает, что магнитное поле в молекуле будет отличаться от внешнего магнитного поля на очень небольшую величину, которая и называется химическим сдвигом. Однако свойства электронной оболочки в разных частях молекулы разные, и химический сдвиг тоже разный. Соответственно, условия резонанса для ядер в разных частях молекулы тоже будут отличаться. Это позволяет различать в спектре химически неэквивалентные ядра. Например, если мы возьмем спектр ядер водорода (протонов) чистой воды, то в нем будет только одна линия, поскольку оба протона в молекуле H_2O совершенно одинаковы. Но для метилового спирта CH_3OH в спектре будет уже две линии (если пренебречь другими магнитными взаимодействиями), поскольку тут есть два типа протонов — протоны метильной группы CH_3 и протон, связанный с атомом кислорода. По мере усложнения молекул число линий будет увеличиваться, и если мы возьмем такую большую и сложную молекулу, как белок, то в этом случае спектр будет выглядеть примерно так:



3. Магнитные ядра

ЯМР можно наблюдать на разных ядрах, но надо сказать, что далеко не все ядра имеют магнитный момент. Часто бывает так, что некоторые изотопы имеют магнитный момент, а другие изотопы того же самого ядра — нет. Для каждого ядра есть свое характерное соотношение магнитного поля и частоты прецессии, называемое гиромагнитным отношением. Для всех ядер эти отношения известны. По ним можно подобрать частоту, на которой при данном магнитном поле будет наблюдаться сигнал от нужных исследователю ядер.

Самые важные для ЯМР ядра — это протоны. Их больше всего в природе, и они имеют очень высокую чувствительность. Для химии и биологии очень важны ядра углерода, азота и кислорода, но с ними ученым не очень повезло: наиболее распространенные изотопы углерода и кислорода, ^{12}C и ^{16}O , магнитного момента не имеют, у природного изотопа азота ^{14}N момент есть, но он по ряду причин для экспериментов очень неудобен. Есть изотопы ^{13}C , ^{15}N и ^{17}O , которые подходят для ЯМР-экспериментов, но их природное содержание очень низкое, а чувствительность очень маленькая по сравнению с протонами. Поэтому часто для ЯМР-исследований готовят специальные изотопно-обогащенные образцы, в которых природный изотоп того или иного ядра замещен на тот, который нужен для экспериментов. В большинстве случаев эта

процедура весьма непростая и недешевая, но иногда это единственная возможность получить необходимую информацию.

4. Преимущества и недостатки ЯМР

ЯМР — самый мощный и информативный метод исследования молекул. Строго говоря, это не один метод, это большое число разнообразных типов экспериментов, т. е. импульсных последовательностей. Хотя все они основаны на явлении ЯМР, но каждый из этих экспериментов предназначен для получения какой-то конкретной специфической информации. Число этих экспериментов измеряется многими десятками, если не сотнями. Теоретически ЯМР может если не всё, то почти всё, что могут все остальные экспериментальные методы исследования структуры и динамики молекул, хотя практически это выполнимо, конечно, далеко не всегда. Одно из основных достоинств ЯМР в том, что, с одной стороны, его природные зонды, т. е. магнитные ядра, распределены по всей молекуле, а с другой стороны, он позволяет отличить эти ядра друг от друга и получать пространственно-селективные данные о свойствах молекулы. Почти все остальные методы дают информацию либо усредненную по всей молекуле, либо только о какой-то одной ее части.

Основных недостатков у ЯМР два. Во-первых, это низкая чувствительность по сравнению с большинством других экспериментальных методов (оптическая спектроскопия, флюоресценция, ЭПР и т. п.). Это приводит к тому, что для усреднения шумов сигнал нужно накапливать долгое время. В некоторых случаях ЯМР-эксперимент может проводиться в течение даже нескольких недель. Во-вторых, это его дороговизна. ЯМР-спектрометры — одни из самых дорогих научных приборов, их стоимость измеряется как минимум сотнями тысяч долларов, а самые дорогие спектрометры стоят несколько миллионов. Далеко не все лаборатории, особенно в России, могут позволить себе иметь такое научное оборудование.

5. Магниты для ЯМР-спектрометров

Одна из самых важных и дорогих частей спектрометра — магнит, создающий постоянное магнитное поле. Чем сильнее поле, тем выше чувствительность и спектральное разрешение, поэтому ученые и инженеры постоянно пытаются получить как можно более высокие поля. Магнитное поле создается электрическим током в соленоиде — чем сильнее ток, тем больше поле. Однако бесконечно увеличивать силу тока нельзя, при очень большом токе провод соленоида просто начнет плавиться. Поэтому уже очень давно для высокопольных ЯМР-спектрометров используются сверхпроводящие магниты, т. е. магниты, в которых провод соленоида находится в сверхпроводящем состоянии.



Сверхпроводящий магнит в разрезе.

В этом случае электрическое сопротивление провода равно нулю, и выделения энергии не происходит при любой величине тока. Сверхпроводящее состояние можно получить только при очень низких температурах, всего нескольких градусов Кельвина, — это температура жидкого гелия.

(Высокотемпературная сверхпроводимость — до сих пор удел только чисто фундаментальных исследований.) Именно с поддержанием такой низкой температуры и связаны все технические сложности конструирования и производства магнитов, которые обуславливают их дороговизну. Сверхпроводящий магнит построен по принципу термоса-матрешки. Соленоид находится в центре, в вакуумной камере. Его окружает оболочка, в которой находится жидкий гелий. Эта оболочка через вакуумную прослойку окружена оболочкой из жидкого азота. Температура жидкого азота — минус 196 градусов по Цельсию, азот нужен для того, чтобы гелий испарялся как можно медленнее. Наконец, азотная оболочка изолируется от комнатной температуры внешней вакуумной прослойкой. Такая система способна сохранять нужную температуру сверхпроводящего магнита очень долго, хотя для этого нужно регулярно подливать в магнит жидкие азот и гелий. Преимущество таких магнитов кроме возможности получать высокие магнитные поля также и в том, что они не потребляют энергии: после запуска магнита ток бежит по сверхпроводящим проводам практически без каких-либо потерь в течение многих лет.

Приборы и материалы

ЯМР-спектрометр (Bruker Avance 400 MHz NanoBay) с программным обеспечением, дейтерорастворители, образец.

Методика и порядок выполнения работы

Под руководством преподавателя или лаборанта 2-5 мг исследуемого образца растворите в 0,5 мл подходящего дейтерированного растворителя. Отфильтрованный (при необходимости) от нерастворенного вещества раствор перенесите в ампулу для снятия ЯМР-спектров. Закройте ампулу специальной крышкой. Наденьте на ампулу турбинку и откалибруйте ее положение специальным устройством. Поместите снаряженную ампулу в карусель для образцов автосамплера, например, в третье положение.

Под руководством преподавателя или лаборанта отобразите в программе ICONNMR (TopSpin) необходимые параметры съемки спектра аналита (название образца, растворитель, программа съемки, параметры и т.д.) для выбранного Вами ранее положения 3 автосамплера. Запустите процесс съемки. По окончании накопления спектра обработайте полученные сигналы и распечатайте материал.

Содержание отчета и его форма

В лабораторный журнал записывают название и цель работы, дату ее проведения, конспектируют теоретическое введение, порядок проведения работы.

Полученный спектр вклейте в лабораторный журнал. Отметьте химические сдвиги, интегральные интенсивности полученных сигналов (ЯМР¹H). Соотнесите полученные спектральные данные с предполагаемой структурой аналита. Сделайте вывод о возможностях метода ЯМР-спектроскопии для идентификации органических веществ.

Вопросы для защиты лабораторной работы

1. Что такое химический сдвиг?
2. Как можно провести количественный анализ по ЯМР¹H-спектрам?
3. Объясните причины появления мультиплетных сигналов в спектрах ЯМР¹H.
4. Охарактеризуйте характер спин-спинового взаимодействия в полученном спектре.

Литература

1. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — Пер. с англ. — М., 1984
2. А. Дероум, “Современные методы ЯМР для химический исследований”, М.: Мир, 1992.

Тема 3. Методы колебательной спектроскопии. ИК спектры

Цель и содержание

Цель работы – ознакомление с физико-химическими методами анализа органических веществ на примере ИК-спектроскопии.

Теоретическое обоснование

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

Диапазон электромагнитный колебаний чрезвычайно широк – это волны с длиной от 10^{-10} – 10^{-8} м (жесткое рентгеновское и γ -излучение) до сотен метров (радиоволны). Поглощение излучения происходит тогда, когда энергия кванта этого излучения соответствует разнице между теми или иными энергетическими уровнями молекулы. Спектр поглощения обычно представляют как зависимость интенсивности электромагнитного излучения, прошедшего через вещество (поглощение или пропускание), от длины волны излучения.

Общий принцип получения спектров состоит в следующем. Исследуемое вещество помещают между источником и приемником излучения. Источник с помощью специальных устройств посылает излучение с определенной или меняющейся длиной волны. Приемник измеряет интенсивность излучения, прошедшего через образец и регистрирует его.

В органической химии наиболее часто используются следующие области электромагнитного излучения:

- ультрафиолетовая (УФ) и видимая области спектра, где поглощается энергия, необходимая для возбуждения электронов в молекуле, поэтому этот вид спектроскопии называется электронной спектроскопией;

- инфракрасная (ИК) область, где поглощается энергия, необходимая для изменения колебательных состояний молекулы;
- область радиочастотного излучения, где энергия затрачивается для переориентации спинов ядер; этот вид спектроскопии называется спектроскопией ядерного магнитного резонанса.

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры снимают в области длин волн 2 - 20 мкм. Обычно вместо длины волны применяют обратную ей величину ν , называемую волновым числом. Названному интервалу длин волн примерно соответствует диапазон волновых чисел от 500 до 5000 см^{-1} . ИК-спектры чаще всего представляют в координатах пропускание – волновое число или поглощение – волновое число (см. примеры ИК-спектров в приложении).

Точная интерпретация спектров сложных молекул требует трудоемкого анализа колебаний и сложных расчетов. Поэтому спектры ИК часто интерпретируются на основе привлечения некоторых эмпирических закономерностей. Однако при сравнении большого числа спектров различных молекул обнаружено, что колебательные полосы определенных групп атомов имеют приблизительно одинаковые частоты и мало зависят от характера окружающих их групп. Такие полосы поглощения называются **характеристическими**. Например, поглощение группы $\text{C}=\text{O}$ в альдегидах и кетонах лежит в области 1700-1740 см^{-1} . В то же время, если эта группа входит в состав карбоновых кислот или их производных, поглощение лежит в другой области спектра – 1600-1820 см^{-1} .

Свои характеристические частоты имеют связи $\text{C}-\text{H}$ в алканах (2850-2960 см^{-1}), алкенах (3010-3100 см^{-1}) и алкинах (около 3300 см^{-1}). Наличие в молекуле двойных связей между атомами углерода можно обнаружить и по характеристическим полосам групп $\text{C}=\text{C}$ (1500-1680 см^{-1}), а присутствие бензольного ядра – по характеристическим частотам связей углерод-углерод в ароматических углеводородах (1500-1600 см^{-1}) и соответствующим величинам

для связей С-Н ($650-900\text{ см}^{-1}$). В специальной литературе приводятся данные по положению и интенсивности характеристических частот в ИК-спектрах. Таким образом, расшифровка ИК-спектров заключается в отнесении наблюдаемых полос поглощения к колебаниям определенных групп атомов и функциональных групп. Характеристические частоты для некоторых функциональных групп представлены в таблице 4.1.

Не всем полосам в ИК-спектре удастся приписать колебания тех или иных связей. Особенно трудно это сделать в области частот ниже 1400 см^{-1} , где обнаруживаются колебания углеродного скелета всей молекулы, а также колебания связей, наиболее часто встречающихся в органических соединениях (С-О, С-N, С-Н, О-Н и др.). Эта область спектра называется областью «отпечатков пальцев», так как полное совпадение спектров двух веществ, включая и этот диапазон, свидетельствует о тождественности двух соединений.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии позволяет решать следующие задачи:

- идентифицировать вещество, сравнивая его спектр со спектром стандартного образца (могут использоваться библиотеки спектров, входящие в состав программного обеспечения современных ИК-спектрометров);
- проводить количественный анализ, поскольку интенсивность поглощения в определенных областях спектра пропорциональна концентрации вещества;
- подтверждать структуру синтезированного соединения или устанавливать фрагменты неизвестной структуры по характеристическим частотам групп или связей.

Таблица 1 – Характеристические частоты некоторых классов веществ.

Класс вещества	Группа	Диапазон поглощения, см^{-1}	Интенсивность	Комментарии
Алканы и алкильные фрагменты	С-Н вал.	3000—2840	переменная	За пределами обычного диапазона проявляются

				валентные колебания С–Н для простых метиловых эфиров (2850—2815), других простых эфиров (2880—2830), оксирана и азиридина (3050—3000), аминов (2820—2780), циклопропана и циклогексана (3100—3050, 3035—2995).
	CH ₃ деф.	1470—1430 1395—1365 1250—800	средняя переменная	Полосы поглощения в области 1250—800 практического значения не имеют.
	CH ₂ деф.	1475—1450 770—720	средняя	
	C–D вал.	2200—2080		
Алкены	=CH ₂ вал.	3095—3075	средняя	Часто несколько полос.
	=CH вал.	3040—3010	средняя	Часто несколько полос.
	=CH деф.	1420—1290 (плоск.) 1005—675 (внеплоск.)	—	Внеплоскостные колебания практического значения не имеют.
	C=C вал.	1690—1635	переменная	Для <i>транс</i> -дизамещённых алкенов — 1690—1665 слабой интенсивности, для <i>цис</i> -изомеров — 1665—1635. Для три- и тетразамещённых алкенов находится в

				области 1690—1650 и часто отсутствует. Частота понижается при сопряжении с другой С=С-связью (1650, 1600), тройной связью (1600), нитрильной группой (1620), карбонильной группой (1630), бензольным кольцом (1630).
Алкины	$\equiv\text{C}-\text{H}$ вал.	3340—3250	сильная	В той же области находятся полосы валентных колебаний О-Н и N-Н.
	$\text{C}\equiv\text{C}$ вал.	2260—2100	слабая	Для терминальных алкинов колебания тройной связи проявляются в низкочастотном конце данного диапазона. В симметричных структурах полоса часто отсутствует.
	$\equiv\text{C}-\text{H}$ деф.	700—600	сильная	При 1370—1220 проявляется широкий и слабый обертона этого колебания.
Алициклические соединения	$\text{C}-\text{H}$ вал.	3090—2860	сильная	
	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$ деф.	1470—1430	слабая	
	$\text{C}=\text{C}$ деф.	1780—1610	переменная	
Ароматические	$\text{C}-\text{H}$ вал.	3080—3030		Часто наблюдается набор

углеводороды				полос. В эту же область попадают валентные колебания связей C—H в алкенах.
	C—C	1625—1575, 1525—1475	средняя	Часто по две полосы.
	комбинационная	2000—1650	очень слабая	По характеру поглощения в данной области устанавливают тип замещения ароматического кольца.
	C—H деф.		переменная сильная	Внеплоскостные полосы поглощения используются для определения типа замещения в ароматических соединениях.
Фторорганические соединения	C—F вал.	1400—1000	сильная	Часто наблюдается более одной полосы за счёт наличия поворотных изомеров.
	S—F вал.	815—755	сильная	
	P—F вал.	1110—760		
	Si—F вал.	980—820		
	B—F вал.	1500—800		
Хлорорганические соединения	C—Cl вал.	1100—1020, 830—<600	сильная	
	C—Cl деф.	400—280	средняя	
	P—Cl вал.	<600		
	Si—Cl вал.	<625		
	B—Cl вал.	1100—650		

Броморганические соединения	C–Br вал.	1080—1000, 700—500	сильная	
	C–Br деф.	350—250	средняя	
Иодорганические соединения	C–I вал.	650—450	сильная	Две или более полос.
	C–I деф.	300—50	средняя	
Спирты и фенолы	O–H вал.	3650—3200	переменная	Полосы поглощения гидроксильных групп, связанных водородными связями, имеют увеличенную ширину и смещены в более низкочастотную область (3550—3450) по сравнению со свободными (3650—3590).
	O–H деф. плоск.	1450—1200	средняя	Практическая значимость отсутствует.
	C–O вал.	1260—970	сильная	Первичные спирты: 1075—1000, вторичные спирты: 1125—1000, третичные спирты: 1210—1100, фенолы: 1275—1150.
	O–H деф. внеплоск.	<700	средняя	Практическая значимость отсутствует.
Простые эфиры и ацетали	C–O–C вал. асим.	1310—1000	сильная	Иногда полоса расщепляется на 3, 4 или 5 компонент.
	C–O–C вал. сим.	1055—870	сильная	Иногда несколько полос.
Пероксиды	O–O–	3450—3200	переменная	

иды	Н вал.		еменная	
	$\text{C}-\text{O}-$ О вал.	1200—1000	сил ьная	
	О—О вал.	1000—800	сре дняя или слабая	Отнесение ненадёжно.
Амины	NH_2 вал.	3500—3300	пер еменная	Первичные амины дают в этой области две узкие полосы. При образовании водородной связи частота колебаний уменьшается, а полосы уширяются. Иногда свободная и связанная водородными связями формы наблюдаются одновременно.
	NH вал.	3450—3300	пер еменная	Вторичные амины дают лишь одну полосу. При образовании водородной связи частота колебаний уменьшается, а полосы уширяются. Иногда свободная и связанная водородными связями формы наблюдаются одновременно.
	NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+ вал.	3000—2000	сре дняя	Широкая, высокоструктуриро ванная полоса.
	NH_2 деф.	1650—1590, 850—700	сре дняя или	

			слабая	
	NH деф.	1650—1550, 850—700	слабая	
	NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+ деф.	1600—1460	средняя	Часто наблюдается более одной полосы. Для алифатических аминов полоса слабая.
	C—N вал.	1400—1000	средняя	Практическое значение отсутствует.
Нитросоединения и нитрозосоединения	NO_2 вал. асим.	1660—1490	очень сильная	
	NO_2 вал. сим.	1390—1260	сильная	
	N=O вал.	1680—1450 (мономеры), 1420—1250 (димеры)	очень сильная	
	C—N вал.	≈850 (алиф. нитрозосоединения), ≈1100 (аром. нитрозосоединения)		
Имины и оксимы	C=N вал.	1690—1520	обычно сильная	
	O—H вал.	3600—2700	сильная	
	O—H деф.	1475—1315		Практическое значение отсутствует.
Азосоединения	N=N вал.	1500—1400	очень слабая	Отсутствует в высокосимметричных соединениях.
Нитрилы и изонитрилы	$\text{C}\equiv\text{N}$ вал.	2260—2240	средняя или	

			сильная	
Диазосоединения	$N^+ \equiv N$ вал.	2310—2130	средняя	Частота зависит от аниона.
	$C=N^+=N$ вал.	2050—2010	очень сильная	
Альдегиды	$C-H$ комб.	2900—2800, 2780—2680	слабая	Резонанс Ферми.
	$C=O$ вал.	1765—1645	сильная	Алифатические альдегиды дают полосу при $1740—1720\text{ см}^{-1}$. При наличии сопряжения частота колебания понижается: ароматические альдегиды (1710—1685), α,β -ненасыщенные альдегиды (1695—1660). Для α -галогенальдегидов эта частота выше (1765—1730).
Кетоны	$C=O$ вал.	1775—1650	сильная	Алифатические кетоны дают полосу при 1715 см^{-1} . Сопряжение смещает полосу в сторону более низких частот (ароматические кетоны: 1690, α,β -ненасыщенные кетоны: 1675). α -Дикетоны поглощают при 1720 см^{-1} , β -дикетоны — при 1720 и 1650 см^{-1} (кетотавтомерная и енольная форма соответственно).

Карбоновые кислоты	$\text{COO}-\text{H}$ вал.	3550—2500	переменная	В сильно разбавленных растворах проявляется узкая полоса при 3550—3500 см^{-1} . При образовании водородных связей частота понижается, а полоса уширяется.
	C=O вал.	1800—1650	сильная	Свободные группы поглощают при 1800—1740 см^{-1} , при наличии водородных связей частота понижается до 1740—1650 см^{-1} . α,β -Ненасыщенные карбоновые кислоты: 1715—1690 см^{-1} , ароматические карбоновые кислоты: 1700—1680 см^{-1} .

Сложные эфиры	C=O вал.	1790—1650	сильная	Алифатические сложные эфиры поглощают при 1750—1735 см ⁻¹ , при сопряжении эта частота понижается (α,β-ненасыщенные сложные эфиры: 1730—1710, ароматические сложные эфиры: 1730—1715). α-Галогенпроизводные поглощают при 1790—1740 см ⁻¹ .
	C—O вал.	1330—1050	сильная	Две полосы: полоса антисимметричного колебания с более высокой частотой и полоса симметричного колебания с меньшей частотой.
Амиды	N—H вал.	3500—3100	средняя	В первичных амидах две полосы.
	C=O вал. (амид I)	1740—1630	сильная	
	N—H деф. и N—C=O вал. (амид II)	1630—1510	сильная	Полоса отсутствует в лактамах.

Ангидриды карбоновых кислот	$C=O$ вал.	1870—1770, 1800—1720	сильная	Полосы симметричного и асимметричного колебания соответственно.
	$C-O-C$ вал.	1300—900	сильная	Несколько полос.
Галогенангидриды карбоновых кислот	$C=O$ вал.	1820—1750 вал.	сильная	Характерна для хлорангидридов. Для бромангидридов или иодангидридов при более низкой частоте.
		1900—1870 вал.	сильная	Фторангидриды.
	$C-Hal$ вал.	1200—500		Фторангидриды — 1200—800, хлорангидриды — 750—500, бромангидриды — 700—500, иодангидриды — 600—500.

ПРИБОРЫ И материалы

ИК-Фурье-спектрометр IRTracer (Shimadzu) с программным обеспечением и библиотеками спектров. Пленки образцов.

Методика и порядок выполнения работы

Под руководством преподавателя или лаборанта исследуемый образец помещают на детектор приставки ИК-спектрометра. Наблюдают за процессом снятия спектра. Идентифицируют исследуемое вещество с помощью библиотеки спектров. Полученный спектр распечатывают.

Содержание отчета и его форма

В лабораторный журнал записывают название и цель работы, дату ее проведения, конспектируют теоретическое введение, порядок проведения работы.

Полученный спектр вклеивают в лабораторный журнал. Отмечают и выписывают характеристические частоты, с помощью которых можно идентифицировать данный полимер, соотносят их с данными таблицы 1. Делают вывод о возможностях

метода ИК-спектроскопии для идентификации органических веществ. Отвечают на контрольные вопросы.

Вопросы для защиты лабораторной работы

6. Что такое характеристические частоты?
7. Как проводится количественный анализ по ИК-спектрам?
8. Как проводится отождествление полос поглощения с помощью характеристических частот?
9. Сравните ИК-спектры бензола и ксилола. Полосы с какими частотами доказывают ароматический характер этих соединений? Почему в ИК-спектре бензола отсутствуют полосы в области $2900-2800\text{ см}^{-1}$?
10. П
о каким характеристическим частотам в ИК-спектрах ацетона и этанола можно определить, какому соединению принадлежит тот или иной спектр?

Литература

3. Л.А.Казицына, Н.Б.Куплетская. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 263 с.
4. Э.Преч, Ф.Бюльманн, К.Аффольтер. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – М.: Мир, 2006. – 428 с.

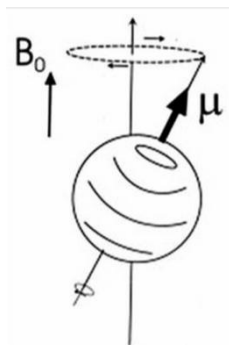
Тема 4. Методы электронной спектроскопии

Цель и содержание

Цель работы – ознакомление с физико-химическими методами анализа органических веществ на примере спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H .

Теоретическое обоснование²

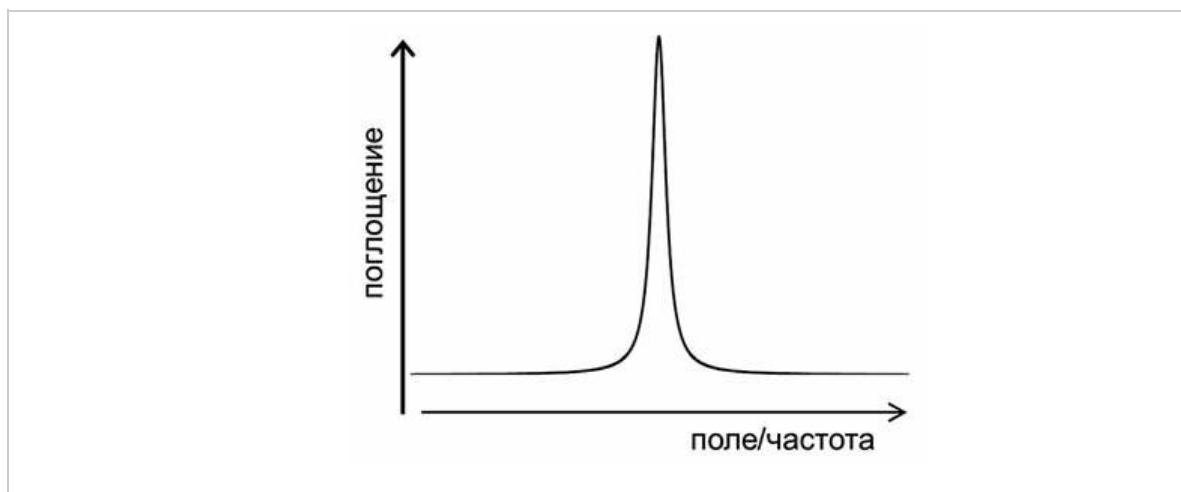
Энергия взаимодействия магнитного ядра с внешним магнитным полем может принимать только несколько дискретных значений. Если облучать магнитные ядра переменным магнитным полем, частота которого соответствует разнице между этими дискретными энергетическими уровнями, выраженной в частотных единицах, то магнитные ядра начинают переходить с одного уровня на другой, при этом поглощая энергию переменного поля. В этом и состоит явление магнитного резонанса. Это объяснение формально правильное, но не очень наглядное. Есть другое объяснение, без квантовой механики. Магнитное ядро можно представить как электрически заряженный шарик, вращающийся вокруг своей оси (хотя, строго говоря, это не так). Согласно законам электродинамики, вращение заряда приводит к появлению магнитного поля, т. е. магнитного момента ядра, который направлен вдоль оси вращения. Если этот магнитный момент поместить в постоянное внешнее поле, то вектор этого момента начинает прецессировать, т. е. вращаться вокруг направления внешнего поля. Таким же образом прецессирует (вращается) вокруг вертикали ось юлы, если ее раскрутить не строго вертикально, а под некоторым углом. В этом случае роль магнитного поля играет сила гравитации.



² Алексей Крушельницкий, Университет Мартина Лютера (Халле, Германия)
«Троицкий вариант» №9(128), 07 мая 2013 года (<http://elementy.ru/lib/431987>)

Частота прецессии определяется как свойствами ядра, так и силой магнитного поля: чем сильнее поле, тем выше частота. Затем, если кроме постоянного внешнего магнитного поля на ядро будет воздействовать переменное магнитное поле, то ядро начинает взаимодействовать с этим полем — оно как бы сильнее раскачивает ядро, амплитуда прецессии увеличивается, и ядро поглощает энергию переменного поля. Однако это будет происходить только при условии резонанса, т. е. совпадения частоты прецессии и частоты внешнего переменного поля.

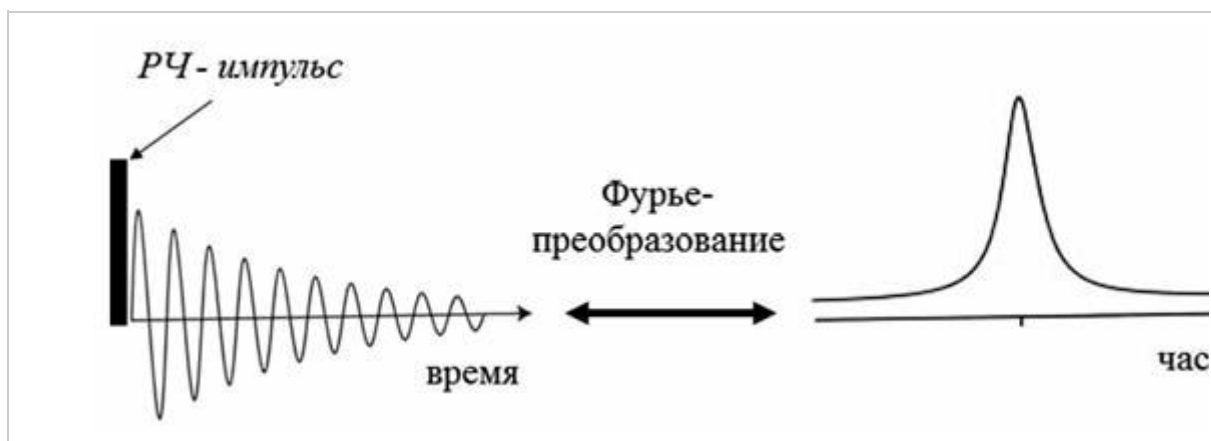
В момент резонанса поглощение резко возрастает, а простейший спектр магнитного резонанса выглядит вот так:



6. Фурье-спектроскопия

Первые ЯМР-спектрометры работали следующим образом — образец помещался в постоянное магнитное поле, и на него непрерывно подавалось радиочастотное излучение. Затем плавно менялась либо частота переменного поля, либо напряженность постоянного магнитного поля. Поглощение энергии переменного поля регистрировалось радиочастотным мостом, сигнал от которого выводился на самописец или осциллограф. В современных ЯМР-спектрометрах спектр записывается с помощью импульсов. Магнитные моменты ядер возбуждаются коротким мощным импульсом, после которого регистрируется сигнал, наводимый в РЧ-катушке свободно прецессирующими магнитными моментами. Этот сигнал постепенно спадает к нулю по мере возвращения магнитных моментов в состояние равновесия (этот процесс

называется магнитной релаксацией). Спектр ЯМР получается из этого сигнала с помощью Фурье-преобразования. Это стандартная математическая процедура, позволяющая раскладывать любой сигнал на частотные гармоники и таким образом получать частотный спектр этого сигнала. Этот способ записи спектра позволяет значительно понизить уровень шумов и проводить эксперименты намного быстрее.

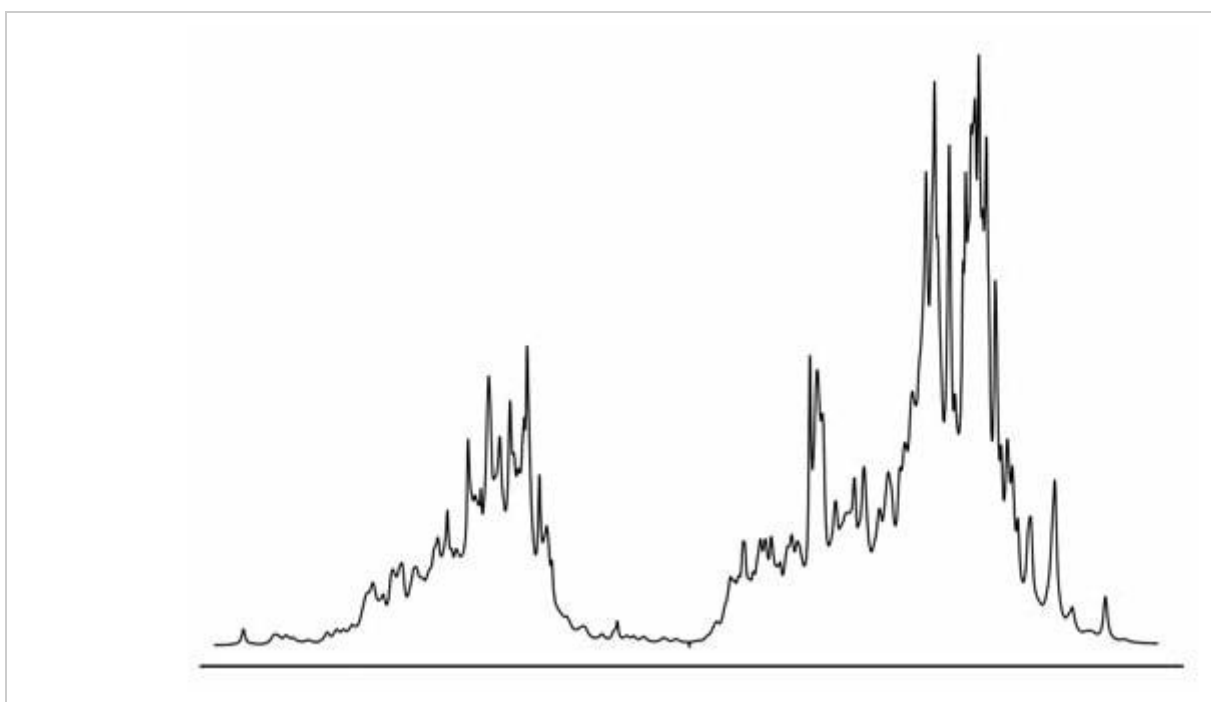


Один возбуждающий импульс для записи спектра — это самый простейший ЯМР-эксперимент. Однако таких импульсов, разной длительности, амплитуды, с разными задержками между ними и т. п., в эксперименте может быть много, в зависимости от того, какие именно манипуляции исследователю надо провести с системой ядерных магнитных моментов. Тем не менее, практически все эти импульсные последовательности оканчиваются одним и тем же — записью сигнала свободной прецессии с последующим Фурье-преобразованием.

7. Магнитные взаимодействия в веществе

Магнитные взаимодействия ядер друг с другом и с электронной оболочкой молекулы влияют на параметры резонанса, и с их помощью методом ЯМР можно получать разнообразную информацию о свойствах молекул — их ориентации, пространственной структуре (конформации), межмолекулярных взаимодействиях, химическом обмене, вращательной и трансляционной динамике. Благодаря этому ЯМР превратился в очень мощный инструмент исследования веществ на молекулярном уровне, который широко применяется не только в физике, но главным образом в химии и молекулярной биологии.

В качестве примера одного из таких взаимодействий можно привести так называемый химический сдвиг. Суть его в следующем: электронная оболочка молекулы откликается на внешнее магнитное поле и старается его экранировать — частичное экранирование магнитного поля происходит во всех диамагнитных веществах. Это означает, что магнитное поле в молекуле будет отличаться от внешнего магнитного поля на очень небольшую величину, которая и называется химическим сдвигом. Однако свойства электронной оболочки в разных частях молекулы разные, и химический сдвиг тоже разный. Соответственно, условия резонанса для ядер в разных частях молекулы тоже будут отличаться. Это позволяет различать в спектре химически неэквивалентные ядра. Например, если мы возьмем спектр ядер водорода (протонов) чистой воды, то в нем будет только одна линия, поскольку оба протона в молекуле H_2O совершенно одинаковы. Но для метилового спирта CH_3OH в спектре будет уже две линии (если пренебречь другими магнитными взаимодействиями), поскольку тут есть два типа протонов — протоны метильной группы CH_3 и протон, связанный с атомом кислорода. По мере усложнения молекул число линий будет увеличиваться, и если мы возьмем такую большую и сложную молекулу, как белок, то в этом случае спектр будет выглядеть примерно так:



8. Магнитные ядра

ЯМР можно наблюдать на разных ядрах, но надо сказать, что далеко не все ядра имеют магнитный момент. Часто бывает так, что некоторые изотопы имеют магнитный момент, а другие изотопы того же самого ядра — нет. Для каждого ядра есть свое характерное соотношение магнитного поля и частоты прецессии, называемое гиромагнитным отношением. Для всех ядер эти отношения известны. По ним можно подобрать частоту, на которой при данном магнитном поле будет наблюдаться сигнал от нужных исследователю ядер.

Самые важные для ЯМР ядра — это протоны. Их больше всего в природе, и они имеют очень высокую чувствительность. Для химии и биологии очень важны ядра углерода, азота и кислорода, но с ними ученым не очень повезло: наиболее распространенные изотопы углерода и кислорода, ^{12}C и ^{16}O , магнитного момента не имеют, у природного изотопа азота ^{14}N момент есть, но он по ряду причин для экспериментов очень неудобен. Есть изотопы ^{13}C , ^{15}N и ^{17}O , которые подходят для ЯМР-экспериментов, но их природное содержание очень низкое, а чувствительность очень маленькая по сравнению с протонами. Поэтому часто для ЯМР-исследований готовят специальные изотопно-обогащенные образцы, в которых природный изотоп того или иного ядра замещен на тот, который нужен для экспериментов. В большинстве случаев эта процедура весьма непростая и недешевая, но иногда это единственная возможность получить необходимую информацию.

9. Преимущества и недостатки ЯМР

ЯМР — самый мощный и информативный метод исследования молекул. Строго говоря, это не один метод, это большое число разнообразных типов экспериментов, т. е. импульсных последовательностей. Хотя все они основаны на явлении ЯМР, но каждый из этих экспериментов предназначен для получения какой-то конкретной специфической информации. Число этих экспериментов измеряется многими десятками, если не сотнями. Теоретически ЯМР может если не всё, то почти всё, что могут все остальные экспериментальные методы исследования структуры и динамики молекул, хотя

практически это выполнимо, конечно, далеко не всегда. Одно из основных достоинств ЯМР в том, что, с одной стороны, его природные зонды, т. е. магнитные ядра, распределены по всей молекуле, а с другой стороны, он позволяет отличить эти ядра друг от друга и получать пространственно-селективные данные о свойствах молекулы. Почти все остальные методы дают информацию либо усредненную по всей молекуле, либо только о какой-то одной ее части.

Основных недостатков у ЯМР два. Во-первых, это низкая чувствительность по сравнению с большинством других экспериментальных методов (оптическая спектроскопия, флюоресценция, ЭПР и т. п.). Это приводит к тому, что для усреднения шумов сигнал нужно накапливать долгое время. В некоторых случаях ЯМР-эксперимент может проводиться в течение даже нескольких недель. Во-вторых, это его дороговизна. ЯМР-спектрометры — одни из самых дорогих научных приборов, их стоимость измеряется как минимум сотнями тысяч долларов, а самые дорогие спектрометры стоят несколько миллионов. Далеко не все лаборатории, особенно в России, могут позволить себе иметь такое научное оборудование.

10. Магниты для ЯМР-спектрометров

Одна из самых важных и дорогих частей спектрометра — магнит, создающий постоянное магнитное поле. Чем сильнее поле, тем выше чувствительность и спектральное разрешение, поэтому ученые и инженеры постоянно пытаются получить как можно более высокие поля. Магнитное поле создается электрическим током в соленоиде — чем сильнее ток, тем больше поле. Однако бесконечно увеличивать силу тока нельзя, при очень большом токе провод соленоида просто начнет плавиться. Поэтому уже очень давно для высокопольных ЯМР-спектрометров используются сверхпроводящие магниты, т. е. магниты, в которых провод соленоида находится в сверхпроводящем состоянии.



Сверхпроводящий магнит в разрезе.

В этом случае электрическое сопротивление провода равно нулю, и выделения энергии не происходит при любой величине тока. Сверхпроводящее состояние можно получить только при очень низких температурах, всего нескольких градусов Кельвина, — это температура жидкого гелия. (Высокотемпературная сверхпроводимость — до сих пор удел только чисто фундаментальных исследований.) Именно с поддержанием такой низкой температуры и связаны все технические сложности конструирования и производства магнитов, которые обуславливают их дороговизну. Сверхпроводящий магнит построен по принципу термоса-матрешки. Соленоид находится в центре, в вакуумной камере. Его окружает оболочка, в которой находится жидкий гелий. Эта оболочка через вакуумную прослойку окружена оболочкой из жидкого азота. Температура жидкого азота — минус 196 градусов по Цельсию, азот нужен для того, чтобы гелий испарялся как можно медленнее. Наконец, азотная оболочка изолируется от комнатной температуры внешней

вакуумной прослойкой. Такая система способна сохранять нужную температуру сверхпроводящего магнита очень долго, хотя для этого нужно регулярно подливать в магнит жидкие азот и гелий. Преимущество таких магнитов кроме возможности получать высокие магнитные поля также и в том, что они не потребляют энергии: после запуска магнита ток бежит по сверхпроводящим проводам практически без каких-либо потерь в течение многих лет.

Приборы и материалы

ЯМР-спектрометр (Bruker Avance 400 MHz NanoBay) с программным обеспечением, дейтерорастворители, образец.

Методика и порядок выполнения работы

Под руководством преподавателя или лаборанта 2-5 мг исследуемого образца растворите в 0,5 мл подходящего дейтерированного растворителя. Отфильтрованный (при необходимости) от нерастворенного вещества раствор перенесите в ампулу для снятия ЯМР-спектров. Закройте ампулу специальной крышечкой. Наденьте на ампулу турбинку и откалибруйте ее положение специальным устройством. Поместите снаряженную ампулу в карусель для образцов автосамплера, например, в третье положение.

Под руководством преподавателя или лаборанта отобразите в программе ICONNMR (TopSpin) необходимые параметры съемки спектра аналита (название образца, растворитель, программа съемки, параметры и т.д.) для выбранного Вами ранее положения 3 автосамплера. Запустите процесс съемки. По окончании накопления спектра обработайте полученные сигналы и распечатайте материал.

Содержание отчета и его форма

В лабораторный журнал записывают название и цель работы, дату ее проведения, конспектируют теоретическое введение, порядок проведения работы.

Полученный спектр вклейте в лабораторный журнал. Отметьте химические сдвиги, интегральные интенсивности полученных сигналов (ЯМР¹H). Соотнесите полученные спектральные данные с предполагаемой структурой аналита. Сделайте вывод о возможностях метода ЯМР-спектроскопии для идентификации органических веществ.

Вопросы для защиты лабораторной работы

5. Что такое химический сдвиг?
6. Как можно провести количественный анализ по ЯМР¹H-спектрам?
7. Объясните причины появления мультиплетных сигналов в спектрах ЯМР¹H.
8. Охарактеризуйте характер спин-спинового взаимодействия в полученном спектре.

Литература

3. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — Пер. с англ. — М., 1984
4. А. Дероум, “Современные методы ЯМР для химический исследований”, М.: Мир, 1992.

Тема 5. Анализ по отражённому и рассеянному световым потокам

Цель и содержание

Цель работы – ознакомление с физико-химическими методами анализа органических веществ на примере ИК-спектроскопии.

Теоретическое обоснование

При действии электромагнитного излучения на любую молекулу в зависимости от его энергии происходит то или иное взаимодействие вещества и

излучения. Исследование этого взаимодействия и является предметом спектроскопии.

Диапазон электромагнитных колебаний чрезвычайно широк – это волны с длиной от 10^{-10} – 10^{-8} м (жесткое рентгеновское и γ -излучение) до сотен метров (радиоволны). Поглощение излучения происходит тогда, когда энергия кванта этого излучения соответствует разнице между теми или иными энергетическими уровнями молекулы. Спектр поглощения обычно представляют как зависимость интенсивности электромагнитного излучения, прошедшего через вещество (поглощение или пропускание), от длины волны излучения.

Общий принцип получения спектров состоит в следующем. Исследуемое вещество помещают между источником и приемником излучения. Источник с помощью специальных устройств посылает излучение с определенной или меняющейся длиной волны. Приемник измеряет интенсивность излучения, прошедшего через образец и регистрирует его.

В органической химии наиболее часто используются следующие области электромагнитного излучения:

- ультрафиолетовая (УФ) и видимая области спектра, где поглощается энергия, необходимая для возбуждения электронов в молекуле, поэтому этот вид спектроскопии называется электронной спектроскопией;
- инфракрасная (ИК) область, где поглощается энергия, необходимая для изменения колебательных состояний молекулы;
- область радиочастотного излучения, где энергия затрачивается для переориентации спинов ядер; этот вид спектроскопии называется спектроскопией ядерного магнитного резонанса.

Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектры снимают в области длин волн 2 - 20 мкм. Обычно вместо длины волны применяют обратную ей величину ν , называемую волновым числом. Названному интервалу длин волн примерно соответствует диапазон

волновых чисел от 500 до 5000 см^{-1} . ИК-спектры чаще всего представляют в координатах пропускание – волновое число или поглощение – волновое число (см. примеры ИК-спектров в приложении).

Точная интерпретация спектров сложных молекул требует трудоемкого анализа колебаний и сложных расчетов. Поэтому спектры ИК часто интерпретируются на основе привлечения некоторых эмпирических закономерностей. Однако при сравнении большого числа спектров различных молекул обнаружено, что колебательные полосы определенных групп атомов имеют приблизительно одинаковые частоты и мало зависят от характера окружающих их групп. Такие полосы поглощения называются **характеристическими**. Например, поглощение группы $\text{C}=\text{O}$ в альдегидах и кетонах лежит в области 1700-1740 см^{-1} . В то же время, если эта группа входит в состав карбоновых кислот или их производных, поглощение лежит в другой области спектра – 1600-1820 см^{-1} .

Свои характеристические частоты имеют связи $\text{C}-\text{H}$ в алканах (2850-2960 см^{-1}), алкенах (3010-3100 см^{-1}) и алкинах (около 3300 см^{-1}). Наличие в молекуле двойных связей между атомами углерода можно обнаружить и по характеристическим полосам групп $\text{C}=\text{C}$ (1500-1680 см^{-1}), а присутствие бензольного ядра – по характеристическим частотам связей углерод-углерод в ароматических углеводородах (1500-1600 см^{-1}) и соответствующим величинам для связей $\text{C}-\text{H}$ (650-900 см^{-1}). В специальной литературе приводятся и данные по положению и интенсивности характеристических частот в ИК-спектрах. Таким образом, расшифровка ИК-спектров заключается в отнесении наблюдаемых полос поглощения к колебаниям определенных групп атомов и функциональных групп. Характеристические частоты для некоторых функциональных групп представлены в таблице 4.1.

Не всем полосам в ИК-спектре удастся приписать колебания тех или иных связей. Особенно трудно это сделать в области частот ниже 1400 см^{-1} , где обнаруживаются колебания углеродного скелета всей молекулы, а также колебания связей, наиболее часто встречающихся в органических соединениях

(C-O, C-N, C-H, O-H и др.). Эта область спектра называется областью «отпечатков пальцев», так как полное совпадение спектров двух веществ, включая и этот диапазон, свидетельствует о тождественности двух соединений.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии позволяет решать следующие задачи:

- идентифицировать вещество, сравнивая его спектр со спектром стандартного образца (могут использоваться библиотеки спектров, входящие в состав программного обеспечения современных ИК-спектрометров);
- проводить количественный анализ, поскольку интенсивность поглощения в определенных областях спектра пропорциональна концентрации вещества;
- подтверждать структуру синтезированного соединения или устанавливать фрагменты неизвестной структуры по характеристическим частотам групп или связей.

Таблица 1 – Характеристические частоты некоторых классов веществ.

Класс вещества	Группа	Диапазон поглощения, см ⁻¹	Интенсивность	Комментарии
Алканы и алкильные фрагменты	C–H вал.	3000—2840	переменная	За пределами обычного диапазона проявляются валентные колебания C–H для простых метиловых эфиров (2850—2815), других простых эфиров (2880—2830), оксирана и азиридина (3050—3000), аминов (2820—2780), циклопропана и циклогексана (3100—3050, 3035—2995).

	CH_3 деф.	1470—1430 1395—1365 1250—800	сре дня средняя перемен ная	Полосы поглощения в области 1250—800 практического значения не имеют.
	CH_2 деф.	1475—1450 770—720	сре дня средняя	
	C—D вал.	2200—2080		
Алкены	$=\text{CH}_2$ вал.	3095—3075	сре дня	Часто несколько полос.
	$=\text{CH}$ вал.	3040—3010	сре дня	Часто несколько полос.
	$=\text{CH}$ деф.	1420—1290 (плоск.) 1005—675 (внеплоск.)	—	Внеплоскостны е колебания практического значения не имеют.
	$\text{C}=\text{C}$ вал.	1690—1635	пер емная	Для <i>транс</i> - дизамещённых алкенов — 1690— 1665 слабой интенсивности, для <i>цис</i> -изомеров — 1665—1635. Для три- и тетразамещённых алкенов находится в области 1690—1650 и часто отсутствует. Частота понижается при сопряжении с другой $\text{C}=\text{C}$ -связью (1650, 1600), тройной связью (1600), нитрильной группой (1620), карбонильной группой (1630), бензольным кольцом (1630).
Алкины	$\equiv\text{C}-\text{H}$ вал.	3340—3250	сил бная	В той же области находятся

				полосы валентных колебаний О–Н и N–Н.
	$\text{C}\equiv\text{C}$ вал.	2260—2100	слабая	Для терминальных алкинов колебания тройной связи проявляются в низкочастотном конце данного диапазона. В симметричных структурах полоса часто отсутствует.
	$\equiv\text{C}-\text{H}$ деф.	700—600	сильная	При 1370—1220 проявляется широкий и слабый обертоны этого колебания.
Алициклические соединения	$\text{C}-\text{H}$ вал.	3090—2860	сильная	
	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$ деф.	1470—1430	слабая	
	$\text{C}=\text{C}$ деф.	1780—1610	переменная	
Ароматические углеводороды	$\text{C}-\text{H}$ вал.	3080—3030		Часто наблюдается набор полос. В эту же область попадают валентные колебания связей $\text{C}-\text{H}$ в алкенах.
	$\text{C}-\text{C}$	1625—1575, 1525—1475	средняя	Часто по две полосы.
	комбинационная	2000—1650	очень слабая	По характеру поглощения в данной области устанавливают тип замещения ароматического кольца.

	C–H деф.		переменная сильная	Внеплоскостные полосы поглощения используются для определения типа замещения в ароматических соединениях.
Фторорганические соединения	C–F вал.	1400—1000	сильная	Часто наблюдается более одной полосы за счёт наличия поворотных изомеров.
	S–F вал.	815—755	сильная	
	P–F вал.	1110—760		
	Si–F вал.	980—820		
	B–F вал.	1500—800		
Хлорорганические соединения	C–Cl вал.	1100—1020, 830—<600	сильная	
	C–Cl деф.	400—280	средняя	
	P–Cl вал.	<600		
	Si–Cl вал.	<625		
	B–Cl вал.	1100—650		
Броморганические соединения	C–Br вал.	1080—1000, 700—500	сильная	
	C–Br деф.	350—250	средняя	
Иодорганические соединения	C–I вал.	650—450	сильная	Две или более полос.
	C–I деф.	300—50	средняя	
Спирты и фенолы	O–H вал.	3650—3200	переменная	Полосы поглощения гидроксильных групп, связанных водородными связями, имеют

				увеличенную ширину и смещены в более низкочастотную область (3550—3450) по сравнению со свободными (3650—3590).
	O— H деф. плоск.	1450—1200	средняя	Практическая значимость отсутствует.
	C—O вал.	1260—970	сильная	Первичные спирты: 1075—1000, вторичные спирты: 1125—1000, третичные спирты: 1210—1100, фенолы: 1275—1150.
	O— H деф. внеплоск.	<700	средняя	Практическая значимость отсутствует.
Простые эфиры и ацетали	C—O— C вал. асим.	1310—1000	сильная	Иногда полоса расщепляется на 3, 4 или 5 компонент.
	C—O— C вал. сим.	1055—870	сильная	Иногда несколько полос.
Пероксиды	O—O— H вал.	3450—3200	переменная	
	C—O— O вал.	1200—1000	сильная	
	O—O вал.	1000—800	средняя или слабая	Отнесение ненадёжно.
Амины	NH ₂ вал.	3500—3300	переменная	Первичные амины дают в этой области две узкие полосы. При образовании водородной связи

				частота колебаний уменьшается, а полосы уширяются. Иногда свободная и связанная водородными связями формы наблюдаются одновременно.
	NH вал.	3450—3300	пер емная	Вторичные амины дают лишь одну полосу. При образовании водородной связи частота колебаний уменьшается, а полосы уширяются. Иногда свободная и связанная водородными связями формы наблюдаются одновременно.
	NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+ вал.	3000—2000	сре дняя	Широкая, высокоструктурированная полоса.
	NH ₂ деф.	1650—1590, 850—700	сре дняя или слабая	
	NH деф.	1650—1550, 850—700	сла бая	
	NH_3^+ , NH_2^+ , NH^+ деф.	1600—1460	сре дняя	Часто наблюдается более одной полосы. Для алифатических аминов полоса слабая.
	C—N вал.	1400—1000	сре дняя	Практическое значение отсутствует.
Нитрос	NO ₂ вал.	1660—1490	оче	

соединения и нитрозосоединения	асим.		нь сильная	
	NO_2 вал. сим.	1390—1260	сил ьная	
	$\text{N}=\text{O}$ вал.	1680—1450 (мономеры), 1420—1250 (димеры)	оче нь сильная	
	$\text{C}-\text{N}$ вал.	≈ 850 (алиф. нитрозосоединен ия), ≈ 1100 (аром. нитрозосоединен ия)		
Имины и оксимы	$\text{C}=\text{N}$ вал.	1690—1520	об ычно сильная	
	$\text{O}-\text{H}$ вал.	3600—2700	сил ьная	
	$\text{O}-\text{H}$ деф.	1475—1315		Практическое значение отсутствует.
Азосое динения	$\text{N}=\text{N}$ вал.	1500—1400	оче нь слабая	Отсутствует в высокосимметричны х соединениях.
Нитрил ы и изонитр илы	$\text{C}\equiv\text{N}$ вал.	2260—2240	сре дняя или сильная	
Диазос оединения	$\text{N}^+\equiv\text{N}$ вал .	2310—2130	сре дняя	Частота зависит от аниона.
	$\text{C}=\text{N}^+=\text{N}$ вал.	2050—2010	оче нь сильная	
Альдег иды	$\text{C}-\text{H}$ комб.	2900—2800, 2780—2680	сла бая	Резонанс Ферми.
	$\text{C}=\text{O}$ вал.	1765—1645	сил ьная	Алифатические альдегиды дают полосу при $1740\text{—}1720\text{ см}^{-1}$. При наличии сопряжения

				частота колебания понижается: ароматические альдегиды (1710—1685), α,β -ненасыщенные альдегиды (1695—1660). Для α -галогенальдегидов эта частота выше (1765—1730).
Кетоны	C=O вал.	1775—1650	сил бая	Алифатические кетоны дают полосу при 1715 см^{-1} . Сопряжение смещает полосу в сторону более низких частот (ароматические кетоны: 1690, α,β -ненасыщенные кетоны: 1675). α -Дикетоны поглощают при 1720 см^{-1} , β -дикетоны — при 1720 и 1650 см^{-1} (кетотформа и енольная форма соответственно).
Карбоновые кислоты	COO— H вал.	3550—2500	пер менная	В сильно разбавленных растворах проявляется узкая полоса при 3550 см^{-1} . При образовании водородных связей частота понижается, а полоса уширяется.
	C=O вал.	1800—1650	сил бая	Свободные группы поглощают при $1800\text{—}1740\text{ см}^{-1}$

				¹ , при наличии водородных связей частота понижается до 1740—1650 см ⁻¹ . α,β -Ненасыщенные карбоновые кислоты: 1715—1690 см ⁻¹ , ароматические карбоновые кислоты: 1700—1680 см ⁻¹ .
Сложные эфиры	C=O вал.	1790—1650	сильная	Алифатические сложные эфиры поглощают при 1750—1735 см ⁻¹ , при сопряжении эта частота понижается (α,β -ненасыщенные сложные эфиры: 1730—1710, ароматические сложные эфиры: 1730—1715). α -Галогенпроизводные поглощают при 1790—1740 см ⁻¹ .
	C—O вал.	1330—1050	сильная	Две полосы: полоса антисимметрического колебания с более высокой частотой и полоса симметрического колебания с меньшей частотой.

Амиды	N–H вал.	3500—3100	средняя	В первичных амидах две полосы.
	C=O вал. (амид I)	1740—1630	сильная	
	N–H деф. и N–C=O вал. (амид II)	1630—1510	сильная	Полоса отсутствует в лактамах.
Ангидриды карбоновых кислот	C=O вал.	1870—1770, 1800—1720	сильная	Полосы симметричного и асимметричного колебания соответственно.
	C–O–C вал.	1300—900	сильная	Несколько полос.
Галогенангидриды карбоновых кислот	C=O вал.	1820—1750 вал.	сильная	Характерна для хлорангидридов. Для бромангидридов или иодангидридов при более низкой частоте.
		1900—1870 вал.	сильная	Фторангидриды .
	C–Hal вал.	1200—500		Фторангидриды — 1200—800, хлорангидриды — 750—500, бромангидриды — 700—500, иодангидриды — 600—500.

ИК-Фурье-спектрометр IRTracer (Shimadzu) с программным обеспечением и библиотеками спектров. Пленки образцов.

Методика и порядок выполнения работы

Под руководством преподавателя или лаборанта исследуемый образец помещают на детектор приставки ИК-спектрометра. Наблюдают за процессом снятия спектра. Идентифицируют исследуемое вещество с помощью библиотеки спектров. Полученный спектр распечатывают.

Содержание отчета и его форма

В лабораторный журнал записывают название и цель работы, дату ее проведения, конспектируют теоретическое введение, порядок проведения работы.

Полученный спектр вклеивают в лабораторный журнал. Отмечают и выписывают характеристические частоты, с помощью которых можно идентифицировать данный полимер, соотносят их с данными таблицы 1. Делают вывод о возможностях

метода ИК-спектроскопии для идентификации органических веществ. Отвечают на контрольные вопросы.

Вопросы для защиты лабораторной работы

11. Что такое характеристические частоты?
12. Как проводится количественный анализ по ИК-спектрам?
13. Как проводится отождествление полос поглощения с помощью характеристических частот?
14. Сравните ИК-спектры бензола и ксилола. Полосы с какими частотами доказывают ароматический характер этих соединений? Почему в ИК-спектре бензола отсутствуют полосы в области $2900-2800\text{ см}^{-1}$?
15. П
о каким характеристическим частотам в ИК-спектрах ацетона и этанола можно определить, какому соединению принадлежит тот или иной спектр?

Литература

5. Л.А.Казицына, Н.Б.Куплетская. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 263 с.
6. Э.Преч, Ф.Бюльманн, К.Аффольтер. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – М.: Мир, 2006. – 428 с.

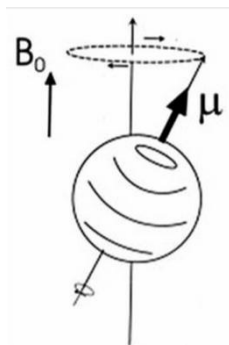
Тема 6. Рентгеноструктурный анализ

Цель и содержание

Цель работы – ознакомление с физико-химическими методами анализа органических веществ на примере спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H .

Теоретическое обоснование³

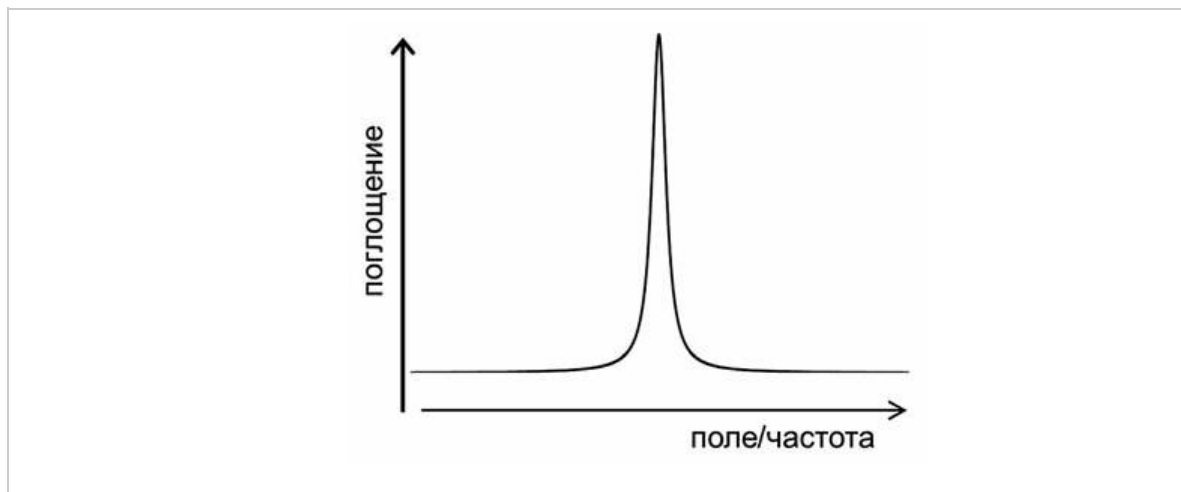
Энергия взаимодействия магнитного ядра с внешним магнитным полем может принимать только несколько дискретных значений. Если облучать магнитные ядра переменным магнитным полем, частота которого соответствует разнице между этими дискретными энергетическими уровнями, выраженной в частотных единицах, то магнитные ядра начинают переходить с одного уровня на другой, при этом поглощая энергию переменного поля. В этом и состоит явление магнитного резонанса. Это объяснение формально правильное, но не очень наглядное. Есть другое объяснение, без квантовой механики. Магнитное ядро можно представить как электрически заряженный шарик, вращающийся вокруг своей оси (хотя, строго говоря, это не так). Согласно законам электродинамики, вращение заряда приводит к появлению магнитного поля, т. е. магнитного момента ядра, который направлен вдоль оси вращения. Если этот магнитный момент поместить в постоянное внешнее поле, то вектор этого момента начинает прецессировать, т. е. вращаться вокруг направления внешнего поля. Таким же образом прецессирует (вращается) вокруг вертикали ось юлы, если ее раскрутить не строго вертикально, а под некоторым углом. В этом случае роль магнитного поля играет сила гравитации.



³ Алексей Крушельницкий, Университет Мартина Лютера (Халле, Германия)
«Троицкий вариант» №9(128), 07 мая 2013 года (<http://elementy.ru/lib/431987>)

Частота прецессии определяется как свойствами ядра, так и силой магнитного поля: чем сильнее поле, тем выше частота. Затем, если кроме постоянного внешнего магнитного поля на ядро будет воздействовать переменное магнитное поле, то ядро начинает взаимодействовать с этим полем — оно как бы сильнее раскачивает ядро, амплитуда прецессии увеличивается, и ядро поглощает энергию переменного поля. Однако это будет происходить только при условии резонанса, т. е. совпадения частоты прецессии и частоты внешнего переменного поля.

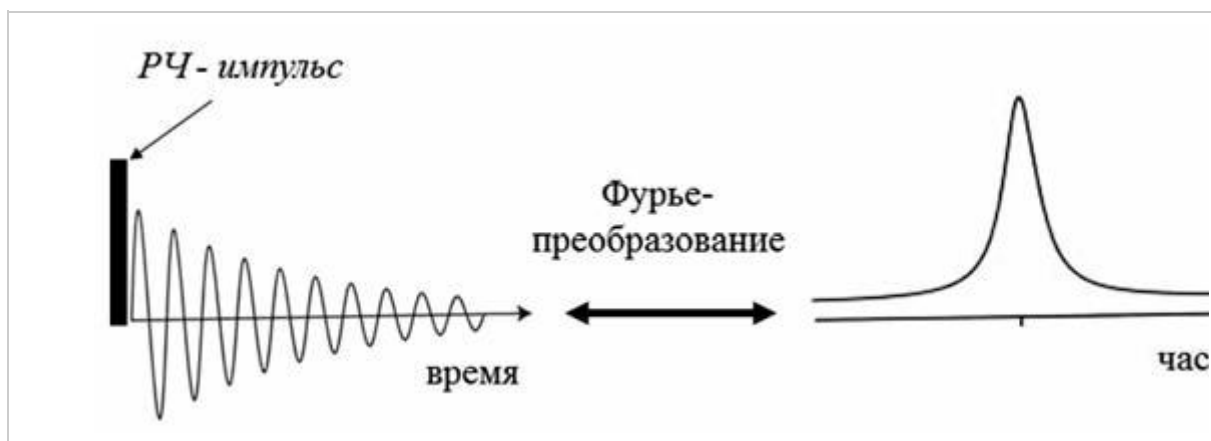
В момент резонанса поглощение резко возрастает, а простейший спектр магнитного резонанса выглядит вот так:



11. Фурье-спектроскопия

Первые ЯМР-спектрометры работали следующим образом — образец помещался в постоянное магнитное поле, и на него непрерывно подавалось радиочастотное излучение. Затем плавно менялась либо частота переменного поля, либо напряженность постоянного магнитного поля. Поглощение энергии переменного поля регистрировалось радиочастотным мостом, сигнал от которого выводился на самописец или осциллограф. В современных ЯМР-спектрометрах спектр записывается с помощью импульсов. Магнитные моменты ядер возбуждаются коротким мощным импульсом, после которого регистрируется сигнал, наводимый в РЧ-катушке свободно прецессирующими магнитными моментами. Этот сигнал постепенно спадает к нулю по мере возвращения магнитных моментов в состояние равновесия (этот процесс

называется магнитной релаксацией). Спектр ЯМР получается из этого сигнала с помощью Фурье-преобразования. Это стандартная математическая процедура, позволяющая раскладывать любой сигнал на частотные гармоники и таким образом получать частотный спектр этого сигнала. Этот способ записи спектра позволяет значительно понизить уровень шумов и проводить эксперименты намного быстрее.

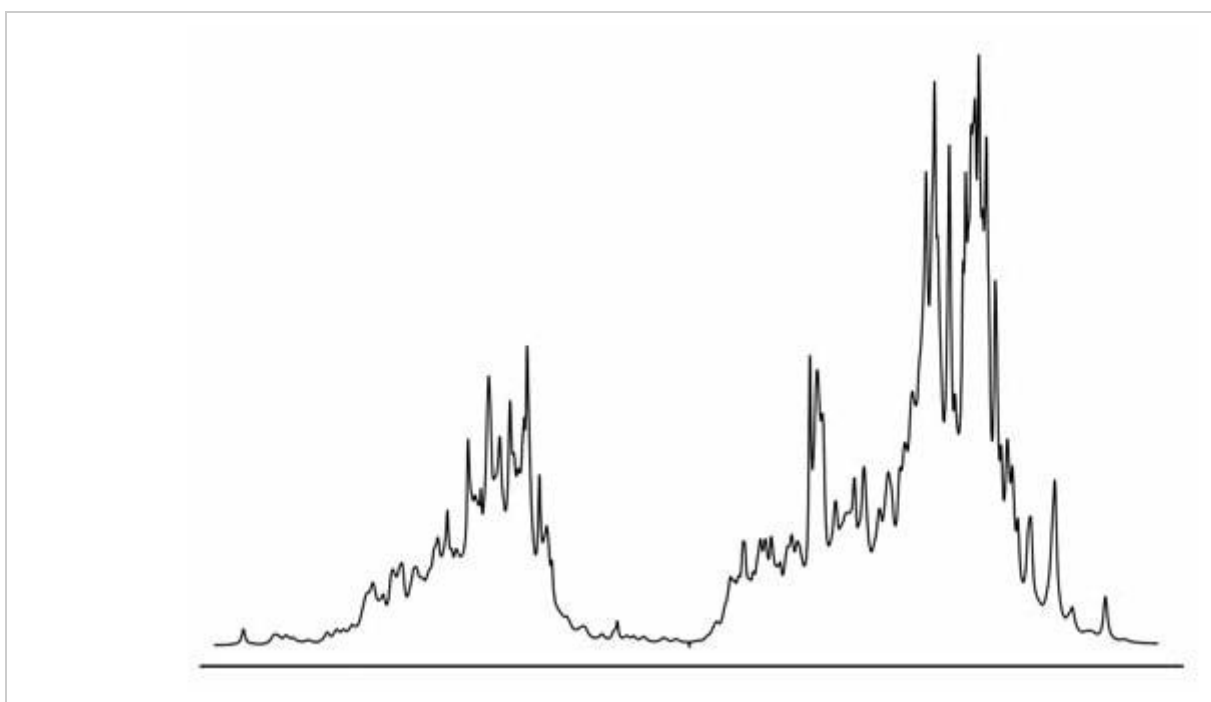


Один возбуждающий импульс для записи спектра — это самый простейший ЯМР-эксперимент. Однако таких импульсов, разной длительности, амплитуды, с разными задержками между ними и т. п., в эксперименте может быть много, в зависимости от того, какие именно манипуляции исследователю надо провести с системой ядерных магнитных моментов. Тем не менее, практически все эти импульсные последовательности оканчиваются одним и тем же — записью сигнала свободной прецессии с последующим Фурье-преобразованием.

12. Магнитные взаимодействия в веществе

Магнитные взаимодействия ядер друг с другом и с электронной оболочкой молекулы влияют на параметры резонанса, и с их помощью методом ЯМР можно получать разнообразную информацию о свойствах молекул — их ориентации, пространственной структуре (конформации), межмолекулярных взаимодействиях, химическом обмене, вращательной и трансляционной динамике. Благодаря этому ЯМР превратился в очень мощный инструмент исследования веществ на молекулярном уровне, который широко применяется не только в физике, но главным образом в химии и молекулярной биологии.

В качестве примера одного из таких взаимодействий можно привести так называемый химический сдвиг. Суть его в следующем: электронная оболочка молекулы откликается на внешнее магнитное поле и старается его экранировать — частичное экранирование магнитного поля происходит во всех диамагнитных веществах. Это означает, что магнитное поле в молекуле будет отличаться от внешнего магнитного поля на очень небольшую величину, которая и называется химическим сдвигом. Однако свойства электронной оболочки в разных частях молекулы разные, и химический сдвиг тоже разный. Соответственно, условия резонанса для ядер в разных частях молекулы тоже будут отличаться. Это позволяет различать в спектре химически неэквивалентные ядра. Например, если мы возьмем спектр ядер водорода (протонов) чистой воды, то в нем будет только одна линия, поскольку оба протона в молекуле H_2O совершенно одинаковы. Но для метилового спирта CH_3OH в спектре будет уже две линии (если пренебречь другими магнитными взаимодействиями), поскольку тут есть два типа протонов — протоны метильной группы CH_3 и протон, связанный с атомом кислорода. По мере усложнения молекул число линий будет увеличиваться, и если мы возьмем такую большую и сложную молекулу, как белок, то в этом случае спектр будет выглядеть примерно так:



13. Магнитные ядра

ЯМР можно наблюдать на разных ядрах, но надо сказать, что далеко не все ядра имеют магнитный момент. Часто бывает так, что некоторые изотопы имеют магнитный момент, а другие изотопы того же самого ядра — нет. Для каждого ядра есть свое характерное соотношение магнитного поля и частоты прецессии, называемое гиромагнитным отношением. Для всех ядер эти отношения известны. По ним можно подобрать частоту, на которой при данном магнитном поле будет наблюдаться сигнал от нужных исследователю ядер.

Самые важные для ЯМР ядра — это протоны. Их больше всего в природе, и они имеют очень высокую чувствительность. Для химии и биологии очень важны ядра углерода, азота и кислорода, но с ними ученым не очень повезло: наиболее распространенные изотопы углерода и кислорода, ^{12}C и ^{16}O , магнитного момента не имеют, у природного изотопа азота ^{14}N момент есть, но он по ряду причин для экспериментов очень неудобен. Есть изотопы ^{13}C , ^{15}N и ^{17}O , которые подходят для ЯМР-экспериментов, но их природное содержание очень низкое, а чувствительность очень маленькая по сравнению с протонами. Поэтому часто для ЯМР-исследований готовят специальные изотопно-обогащенные образцы, в которых природный изотоп того или иного ядра замещен на тот, который нужен для экспериментов. В большинстве случаев эта процедура весьма непростая и недешевая, но иногда это единственная возможность получить необходимую информацию.

14. Преимущества и недостатки ЯМР

ЯМР — самый мощный и информативный метод исследования молекул. Строго говоря, это не один метод, это большое число разнообразных типов экспериментов, т. е. импульсных последовательностей. Хотя все они основаны на явлении ЯМР, но каждый из этих экспериментов предназначен для получения какой-то конкретной специфической информации. Число этих экспериментов измеряется многими десятками, если не сотнями. Теоретически ЯМР может если не всё, то почти всё, что могут все остальные экспериментальные методы исследования структуры и динамики молекул, хотя

практически это выполнимо, конечно, далеко не всегда. Одно из основных достоинств ЯМР в том, что, с одной стороны, его природные зонды, т. е. магнитные ядра, распределены по всей молекуле, а с другой стороны, он позволяет отличить эти ядра друг от друга и получать пространственно-селективные данные о свойствах молекулы. Почти все остальные методы дают информацию либо усредненную по всей молекуле, либо только о какой-то одной ее части.

Основных недостатков у ЯМР два. Во-первых, это низкая чувствительность по сравнению с большинством других экспериментальных методов (оптическая спектроскопия, флюоресценция, ЭПР и т. п.). Это приводит к тому, что для усреднения шумов сигнал нужно накапливать долгое время. В некоторых случаях ЯМР-эксперимент может проводиться в течение даже нескольких недель. Во-вторых, это его дороговизна. ЯМР-спектрометры — одни из самых дорогих научных приборов, их стоимость измеряется как минимум сотнями тысяч долларов, а самые дорогие спектрометры стоят несколько миллионов. Далеко не все лаборатории, особенно в России, могут позволить себе иметь такое научное оборудование.

15. Магниты для ЯМР-спектрометров

Одна из самых важных и дорогих частей спектрометра — магнит, создающий постоянное магнитное поле. Чем сильнее поле, тем выше чувствительность и спектральное разрешение, поэтому ученые и инженеры постоянно пытаются получить как можно более высокие поля. Магнитное поле создается электрическим током в соленоиде — чем сильнее ток, тем больше поле. Однако бесконечно увеличивать силу тока нельзя, при очень большом токе провод соленоида просто начнет плавиться. Поэтому уже очень давно для высокопольных ЯМР-спектрометров используются сверхпроводящие магниты, т. е. магниты, в которых провод соленоида находится в сверхпроводящем состоянии.



Сверхпроводящий магнит в разрезе.

В этом случае электрическое сопротивление провода равно нулю, и выделения энергии не происходит при любой величине тока. Сверхпроводящее состояние можно получить только при очень низких температурах, всего нескольких градусов Кельвина, — это температура жидкого гелия. (Высокотемпературная сверхпроводимость — до сих пор удел только чисто фундаментальных исследований.) Именно с поддержанием такой низкой температуры и связаны все технические сложности конструирования и производства магнитов, которые обуславливают их дороговизну. Сверхпроводящий магнит построен по принципу термоса-матрешки. Соленоид находится в центре, в вакуумной камере. Его окружает оболочка, в которой находится жидкий гелий. Эта оболочка через вакуумную прослойку окружена оболочкой из жидкого азота. Температура жидкого азота — минус 196 градусов по Цельсию, азот нужен для того, чтобы гелий испарялся как можно медленнее. Наконец, азотная оболочка изолируется от комнатной температуры внешней

вакуумной прослойкой. Такая система способна сохранять нужную температуру сверхпроводящего магнита очень долго, хотя для этого нужно регулярно подливать в магнит жидкие азот и гелий. Преимущество таких магнитов кроме возможности получать высокие магнитные поля также и в том, что они не потребляют энергии: после запуска магнита ток бежит по сверхпроводящим проводам практически без каких-либо потерь в течение многих лет.

Приборы и материалы

ЯМР-спектрометр (Bruker Avance 400 MHz NanoBay) с программным обеспечением, дейтерорастворители, образец.

Методика и порядок выполнения работы

Под руководством преподавателя или лаборанта 2-5 мг исследуемого образца растворите в 0,5 мл подходящего дейтерированного растворителя. Отфильтрованный (при необходимости) от нерастворенного вещества раствор перенесите в ампулу для снятия ЯМР-спектров. Закройте ампулу специальной крышечкой. Наденьте на ампулу турбинку и откалибруйте ее положение специальным устройством. Поместите снаряженную ампулу в карусель для образцов автосамплера, например, в третье положение.

Под руководством преподавателя или лаборанта отобразите в программе ICONNMR (TopSpin) необходимые параметры съемки спектра анализата (название образца, растворитель, программа съемки, параметры и т.д.) для выбранного Вами ранее положения 3 автосамплера. Запустите процесс съемки. По окончании накопления спектра обработайте полученные сигналы и распечатайте материал.

Содержание отчета и его форма

В лабораторный журнал записывают название и цель работы, дату ее проведения, конспектируют теоретическое введение, порядок проведения работы.

Полученный спектр вклейте в лабораторный журнал. Отметьте химические сдвиги, интегральные интенсивности полученных сигналов (ЯМР¹H). Соотнесите полученные спектральные данные с предполагаемой структурой аналита. Сделайте вывод о возможностях метода ЯМР-спектроскопии для идентификации органических веществ.

Вопросы для защиты лабораторной работы

9. Что такое химический сдвиг?
10. Как можно провести количественный анализ по ЯМР¹H-спектрам?
11. Объясните причины появления мультиплетных сигналов в спектрах ЯМР¹H.
12. Охарактеризуйте характер спин-спинового взаимодействия в полученном спектре.

Литература

5. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — Пер. с англ. — М., 1984
6. А. Дероум, “Современные методы ЯМР для химический исследований”, М.: Мир, 1992.

Тема 7. Метод ядерного магнитного резонанса

Цель и содержание

Цель работы – ознакомление с физико-химическими методами анализа органических веществ на примере ИК-спектроскопии.

Теоретическое обоснование

При действии электромагнитного излучения на любую молекулу в зависимости от его энергии происходит то или иное взаимодействие вещества и

излучения. Исследование этого взаимодействия и является предметом спектроскопии.

Диапазон электромагнитных колебаний чрезвычайно широк – это волны с длиной от 10^{-10} – 10^{-8} м (жесткое рентгеновское и γ -излучение) до сотен метров (радиоволны). Поглощение излучения происходит тогда, когда энергия кванта этого излучения соответствует разнице между теми или иными энергетическими уровнями молекулы. Спектр поглощения обычно представляют как зависимость интенсивности электромагнитного излучения, прошедшего через вещество (поглощение или пропускание), от длины волны излучения.

Общий принцип получения спектров состоит в следующем. Исследуемое вещество помещают между источником и приемником излучения. Источник с помощью специальных устройств посылает излучение с определенной или меняющейся длиной волны. Приемник измеряет интенсивность излучения, прошедшего через образец и регистрирует его.

В органической химии наиболее часто используются следующие области электромагнитного излучения:

- ультрафиолетовая (УФ) и видимая области спектра, где поглощается энергия, необходимая для возбуждения электронов в молекуле, поэтому этот вид спектроскопии называется электронной спектроскопией;

- инфракрасная (ИК) область, где поглощается энергия, необходимая для изменения колебательных состояний молекулы;

- область радиочастотного излучения, где энергия затрачивается для переориентации спинов ядер; этот вид спектроскопии называется спектроскопией ядерного магнитного резонанса.

- ИК-спектры снимают в области длин волн 2 - 20 мкм. Обычно вместо длины волны применяют обратную ей величину ν , называемую волновым числом. Названному интервалу длин волн примерно соответствует диапазон волновых чисел от 500 до 5000 см^{-1} . ИК-спектры чаще всего представляют в

координатах пропускание – волновое число или поглощение – волновое число (см. примеры ИК-спектров в приложении).

Точная интерпретация спектров сложных молекул требует трудоемкого анализа колебаний и сложных расчетов. Поэтому спектры ИК часто интерпретируются на основе привлечения некоторых эмпирических закономерностей. Однако при сравнении большого числа спектров различных молекул обнаружено, что колебательные полосы определенных групп атомов имеют приблизительно одинаковые частоты и мало зависят от характера окружающих их групп. Такие полосы поглощения называются **характеристическими**. Например, поглощение группы C=O в альдегидах и кетонах лежит в области $1700\text{--}1740\text{ см}^{-1}$. В то же время, если эта группа входит в состав карбоновых кислот или их производных, поглощение лежит в другой области спектра – $1600\text{--}1820\text{ см}^{-1}$.

Свои характеристические частоты имеют связи C-H в алканах ($2850\text{--}2960\text{ см}^{-1}$), алкенах ($3010\text{--}3100\text{ см}^{-1}$) и алкинах (около 3300 см^{-1}). Наличие в молекуле двойных связей между атомами углерода можно обнаружить и по характеристическим полосам групп C=C ($1500\text{--}1680\text{ см}^{-1}$), а присутствие бензольного ядра – по характеристическим частотам связей углерод-углерод в ароматических углеводородах ($1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$) и соответствующим величинам для связей C-H ($650\text{--}900\text{ см}^{-1}$). В специальной литературе приводятся данные по положению и интенсивности характеристических частот в ИК-спектрах. Таким образом, расшифровка ИК-спектров заключается в отнесении наблюдаемых полос поглощения к колебаниям определенных групп атомов и функциональных групп. Характеристические частоты для некоторых функциональных групп представлены в таблице 4.1.

Не всем полосам в ИК-спектре удастся приписать колебания тех или иных связей. Особенно трудно это сделать в области частот ниже 1400 см^{-1} , где обнаруживаются колебания углеродного скелета всей молекулы, а также колебания связей, наиболее часто встречающихся в органических соединениях (C-O, C-N, C-H, O-H и др.). Эта область спектра называется областью

«отпечатков пальцев», так как полное совпадение спектров двух веществ, включая и этот диапазон, свидетельствует о тождественности двух соединений.

Таким образом, метод ИК-спектроскопии позволяет решать следующие задачи:

- идентифицировать вещество, сравнивая его спектр со спектром стандартного образца (могут использоваться библиотеки спектров, входящие в состав программного обеспечения современных ИК-спектрометров);
- проводить количественный анализ, поскольку интенсивность поглощения в определенных областях спектра пропорциональна концентрации вещества;
- подтверждать структуру синтезированного соединения или устанавливать фрагменты неизвестной структуры по характеристическим частотам групп или связей.

ПРИБОРЫ И материалы

ИК-Фурье-спектрометр IRTracer (Shimadzu) с программным обеспечением и библиотеками спектров. Пленки образцов.

Методика и порядок выполнения работы

Под руководством преподавателя или лаборанта исследуемый образец помещают на детектор приставки ИК-спектрометра. Наблюдают за процессом снятия спектра. Идентифицируют исследуемое вещество с помощью библиотеки спектров. Полученный спектр распечатывают.

Содержание отчета и его форма

В лабораторный журнал записывают название и цель работы, дату ее проведения, конспектируют теоретическое введение, порядок проведения работы.

Полученный спектр вклеивают в лабораторный журнал. Отмечают и выписывают характеристические частоты, с помощью которых можно идентифицировать данный полимер, соотносят их с данными таблицы 1. Делают вывод о возможностях

метода ИК-спектроскопии для идентификации органических веществ. Отвечают на контрольные вопросы.

Вопросы для защиты лабораторной работы

16. Что такое характеристические частоты?
17. Как проводится количественный анализ по ИК-спектрам?
18. Как проводится отождествление полос поглощения с помощью характеристических частот?
19. Сравните ИК-спектры бензола и ксилола. Полосы с какими частотами доказывают ароматический характер этих соединений? Почему в ИК-спектре бензола отсутствуют полосы в области $2900-2800\text{ см}^{-1}$?
20. П
о каким характеристическим частотам в ИК-спектрах ацетона и этанола можно определить, какому соединению принадлежит тот или иной спектр?

Литература

7. Л.А.Казицына, Н.Б.Куплетская. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 263 с.
8. Э.Преч, Ф.Бюльманн, К.Аффольтер. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – М.: Мир, 2006. – 428 с.

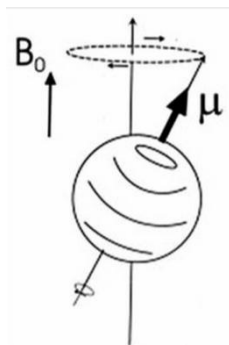
Тема 8. Метод электронного парамагнитного резонанса

Цель и содержание

Цель работы – ознакомление с физико-химическими методами анализа органических веществ на примере спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ^1H .

Теоретическое обоснование⁴

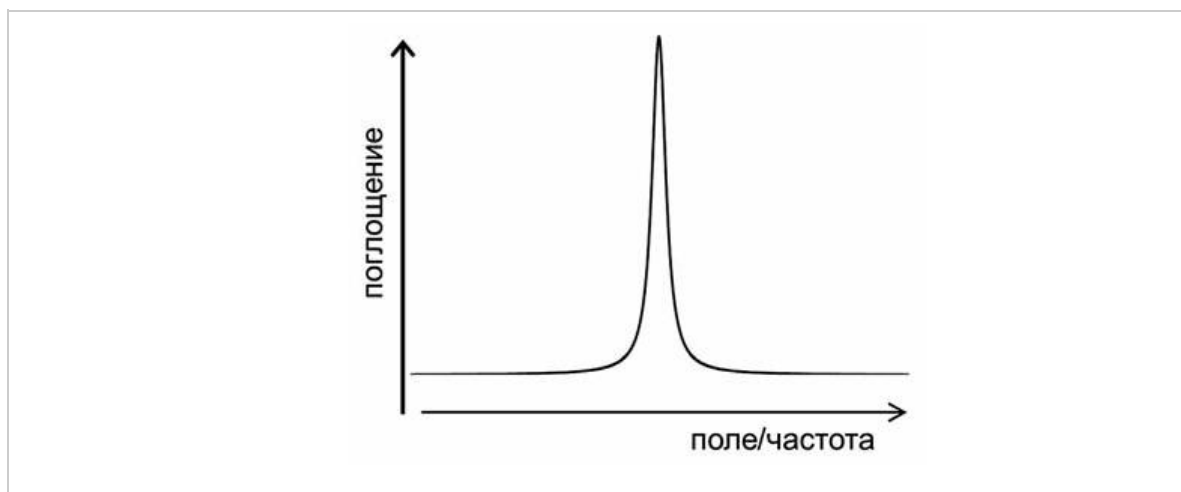
Энергия взаимодействия магнитного ядра с внешним магнитным полем может принимать только несколько дискретных значений. Если облучать магнитные ядра переменным магнитным полем, частота которого соответствует разнице между этими дискретными энергетическими уровнями, выраженной в частотных единицах, то магнитные ядра начинают переходить с одного уровня на другой, при этом поглощая энергию переменного поля. В этом и состоит явление магнитного резонанса. Это объяснение формально правильное, но не очень наглядное. Есть другое объяснение, без квантовой механики. Магнитное ядро можно представить как электрически заряженный шарик, вращающийся вокруг своей оси (хотя, строго говоря, это не так). Согласно законам электродинамики, вращение заряда приводит к появлению магнитного поля, т. е. магнитного момента ядра, который направлен вдоль оси вращения. Если этот магнитный момент поместить в постоянное внешнее поле, то вектор этого момента начинает прецессировать, т. е. вращаться вокруг направления внешнего поля. Таким же образом прецессирует (вращается) вокруг вертикали ось юлы, если ее раскрутить не строго вертикально, а под некоторым углом. В этом случае роль магнитного поля играет сила гравитации.



⁴ Алексей Крушельницкий, Университет Мартина Лютера (Халле, Германия)
«Троицкий вариант» №9(128), 07 мая 2013 года (<http://elementy.ru/lib/431987>)

Частота прецессии определяется как свойствами ядра, так и силой магнитного поля: чем сильнее поле, тем выше частота. Затем, если кроме постоянного внешнего магнитного поля на ядро будет воздействовать переменное магнитное поле, то ядро начинает взаимодействовать с этим полем — оно как бы сильнее раскачивает ядро, амплитуда прецессии увеличивается, и ядро поглощает энергию переменного поля. Однако это будет происходить только при условии резонанса, т. е. совпадения частоты прецессии и частоты внешнего переменного поля.

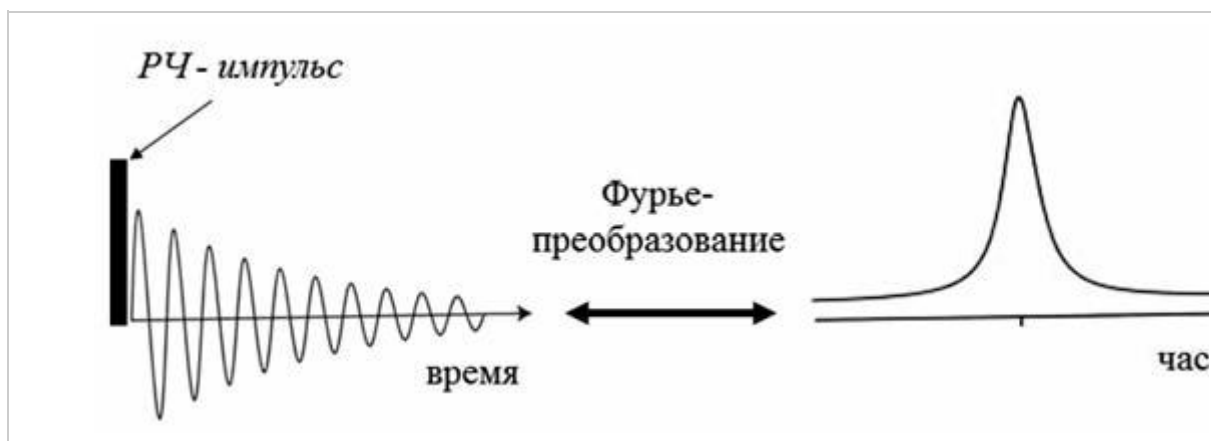
В момент резонанса поглощение резко возрастает, а простейший спектр магнитного резонанса выглядит вот так:



16. Фурье-спектроскопия

Первые ЯМР-спектрометры работали следующим образом — образец помещался в постоянное магнитное поле, и на него непрерывно подавалось радиочастотное излучение. Затем плавно менялась либо частота переменного поля, либо напряженность постоянного магнитного поля. Поглощение энергии переменного поля регистрировалось радиочастотным мостом, сигнал от которого выводился на самописец или осциллограф. В современных ЯМР-спектрометрах спектр записывается с помощью импульсов. Магнитные моменты ядер возбуждаются коротким мощным импульсом, после которого регистрируется сигнал, наводимый в РЧ-катушке свободно прецессирующими магнитными моментами. Этот сигнал постепенно спадает к нулю по мере возвращения магнитных моментов в состояние равновесия (этот процесс

называется магнитной релаксацией). Спектр ЯМР получается из этого сигнала с помощью Фурье-преобразования. Это стандартная математическая процедура, позволяющая раскладывать любой сигнал на частотные гармоники и таким образом получать частотный спектр этого сигнала. Этот способ записи спектра позволяет значительно понизить уровень шумов и проводить эксперименты намного быстрее.

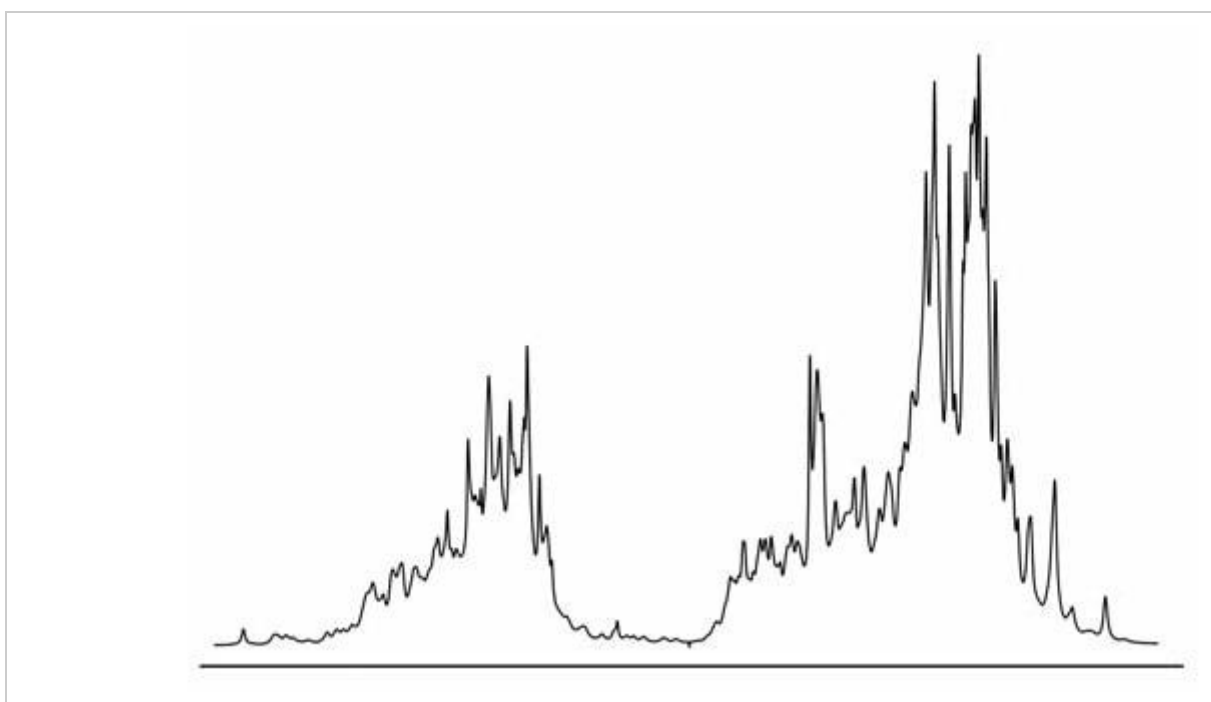


Один возбуждающий импульс для записи спектра — это самый простейший ЯМР-эксперимент. Однако таких импульсов, разной длительности, амплитуды, с разными задержками между ними и т. п., в эксперименте может быть много, в зависимости от того, какие именно манипуляции исследователю надо провести с системой ядерных магнитных моментов. Тем не менее, практически все эти импульсные последовательности оканчиваются одним и тем же — записью сигнала свободной прецессии с последующим Фурье-преобразованием.

17. Магнитные взаимодействия в веществе

Магнитные взаимодействия ядер друг с другом и с электронной оболочкой молекулы влияют на параметры резонанса, и с их помощью методом ЯМР можно получать разнообразную информацию о свойствах молекул — их ориентации, пространственной структуре (конформации), межмолекулярных взаимодействиях, химическом обмене, вращательной и трансляционной динамике. Благодаря этому ЯМР превратился в очень мощный инструмент исследования веществ на молекулярном уровне, который широко применяется не только в физике, но главным образом в химии и молекулярной биологии.

В качестве примера одного из таких взаимодействий можно привести так называемый химический сдвиг. Суть его в следующем: электронная оболочка молекулы откликается на внешнее магнитное поле и старается его экранировать — частичное экранирование магнитного поля происходит во всех диамагнитных веществах. Это означает, что магнитное поле в молекуле будет отличаться от внешнего магнитного поля на очень небольшую величину, которая и называется химическим сдвигом. Однако свойства электронной оболочки в разных частях молекулы разные, и химический сдвиг тоже разный. Соответственно, условия резонанса для ядер в разных частях молекулы тоже будут отличаться. Это позволяет различать в спектре химически неэквивалентные ядра. Например, если мы возьмем спектр ядер водорода (протонов) чистой воды, то в нем будет только одна линия, поскольку оба протона в молекуле H_2O совершенно одинаковы. Но для метилового спирта CH_3OH в спектре будет уже две линии (если пренебречь другими магнитными взаимодействиями), поскольку тут есть два типа протонов — протоны метильной группы CH_3 и протон, связанный с атомом кислорода. По мере усложнения молекул число линий будет увеличиваться, и если мы возьмем такую большую и сложную молекулу, как белок, то в этом случае спектр будет выглядеть примерно так:



18. Магнитные ядра

ЯМР можно наблюдать на разных ядрах, но надо сказать, что далеко не все ядра имеют магнитный момент. Часто бывает так, что некоторые изотопы имеют магнитный момент, а другие изотопы того же самого ядра — нет. Для каждого ядра есть свое характерное соотношение магнитного поля и частоты прецессии, называемое гиромагнитным отношением. Для всех ядер эти отношения известны. По ним можно подобрать частоту, на которой при данном магнитном поле будет наблюдаться сигнал от нужных исследователю ядер.

Самые важные для ЯМР ядра — это протоны. Их больше всего в природе, и они имеют очень высокую чувствительность. Для химии и биологии очень важны ядра углерода, азота и кислорода, но с ними ученым не очень повезло: наиболее распространенные изотопы углерода и кислорода, ^{12}C и ^{16}O , магнитного момента не имеют, у природного изотопа азота ^{14}N момент есть, но он по ряду причин для экспериментов очень неудобен. Есть изотопы ^{13}C , ^{15}N и ^{17}O , которые подходят для ЯМР-экспериментов, но их природное содержание очень низкое, а чувствительность очень маленькая по сравнению с протонами. Поэтому часто для ЯМР-исследований готовят специальные изотопно-обогащенные образцы, в которых природный изотоп того или иного ядра замещен на тот, который нужен для экспериментов. В большинстве случаев эта процедура весьма непростая и недешевая, но иногда это единственная возможность получить необходимую информацию.

19. Преимущества и недостатки ЯМР

ЯМР — самый мощный и информативный метод исследования молекул. Строго говоря, это не один метод, это большое число разнообразных типов экспериментов, т. е. импульсных последовательностей. Хотя все они основаны на явлении ЯМР, но каждый из этих экспериментов предназначен для получения какой-то конкретной специфической информации. Число этих экспериментов измеряется многими десятками, если не сотнями. Теоретически ЯМР может если не всё, то почти всё, что могут все остальные экспериментальные методы исследования структуры и динамики молекул, хотя

практически это выполнимо, конечно, далеко не всегда. Одно из основных достоинств ЯМР в том, что, с одной стороны, его природные зонды, т. е. магнитные ядра, распределены по всей молекуле, а с другой стороны, он позволяет отличить эти ядра друг от друга и получать пространственно-селективные данные о свойствах молекулы. Почти все остальные методы дают информацию либо усредненную по всей молекуле, либо только о какой-то одной ее части.

Основных недостатков у ЯМР два. Во-первых, это низкая чувствительность по сравнению с большинством других экспериментальных методов (оптическая спектроскопия, флюоресценция, ЭПР и т. п.). Это приводит к тому, что для усреднения шумов сигнал нужно накапливать долгое время. В некоторых случаях ЯМР-эксперимент может проводиться в течение даже нескольких недель. Во-вторых, это его дороговизна. ЯМР-спектрометры — одни из самых дорогих научных приборов, их стоимость измеряется как минимум сотнями тысяч долларов, а самые дорогие спектрометры стоят несколько миллионов. Далеко не все лаборатории, особенно в России, могут позволить себе иметь такое научное оборудование.

20. Магниты для ЯМР-спектрометров

Одна из самых важных и дорогих частей спектрометра — магнит, создающий постоянное магнитное поле. Чем сильнее поле, тем выше чувствительность и спектральное разрешение, поэтому ученые и инженеры постоянно пытаются получить как можно более высокие поля. Магнитное поле создается электрическим током в соленоиде — чем сильнее ток, тем больше поле. Однако бесконечно увеличивать силу тока нельзя, при очень большом токе провод соленоида просто начнет плавиться. Поэтому уже очень давно для высокопольных ЯМР-спектрометров используются сверхпроводящие магниты, т. е. магниты, в которых провод соленоида находится в сверхпроводящем состоянии.



Сверхпроводящий магнит в разрезе.

В этом случае электрическое сопротивление провода равно нулю, и выделения энергии не происходит при любой величине тока. Сверхпроводящее состояние можно получить только при очень низких температурах, всего нескольких градусов Кельвина, — это температура жидкого гелия. (Высокотемпературная сверхпроводимость — до сих пор удел только чисто фундаментальных исследований.) Именно с поддержанием такой низкой температуры и связаны все технические сложности конструирования и производства магнитов, которые обуславливают их дороговизну. Сверхпроводящий магнит построен по принципу термоса-матрешки. Соленоид находится в центре, в вакуумной камере. Его окружает оболочка, в которой находится жидкий гелий. Эта оболочка через вакуумную прослойку окружена оболочкой из жидкого азота. Температура жидкого азота — минус 196 градусов по Цельсию, азот нужен для того, чтобы гелий испарялся как можно медленнее. Наконец, азотная оболочка изолируется от комнатной температуры внешней

вакуумной прослойкой. Такая система способна сохранять нужную температуру сверхпроводящего магнита очень долго, хотя для этого нужно регулярно подливать в магнит жидкие азот и гелий. Преимущество таких магнитов кроме возможности получать высокие магнитные поля также и в том, что они не потребляют энергии: после запуска магнита ток бежит по сверхпроводящим проводам практически без каких-либо потерь в течение многих лет.

Приборы и материалы

ЯМР-спектрометр (Bruker Avance 400 MHz NanoBay) с программным обеспечением, дейтерорастворители, образец.

Методика и порядок выполнения работы

Под руководством преподавателя или лаборанта 2-5 мг исследуемого образца растворите в 0,5 мл подходящего дейтерированного растворителя. Отфильтрованный (при необходимости) от нерастворенного вещества раствор перенесите в ампулу для снятия ЯМР-спектров. Закройте ампулу специальной крышечкой. Наденьте на ампулу турбинку и откалибруйте ее положение специальным устройством. Поместите снаряженную ампулу в карусель для образцов автосамплера, например, в третье положение.

Под руководством преподавателя или лаборанта отобразите в программе ICONNMR (TopSpin) необходимые параметры съемки спектра аналита (название образца, растворитель, программа съемки, параметры и т.д.) для выбранного Вами ранее положения 3 автосамплера. Запустите процесс съемки. По окончании накопления спектра обработайте полученные сигналы и распечатайте материал.

Содержание отчета и его форма

В лабораторный журнал записывают название и цель работы, дату ее проведения, конспектируют теоретическое введение, порядок проведения работы.

Полученный спектр вклейте в лабораторный журнал. Отметьте химические сдвиги, интегральные интенсивности полученных сигналов (ЯМР¹H). Соотнесите полученные спектральные данные с предполагаемой структурой аналита. Сделайте вывод о возможностях метода ЯМР-спектроскопии для идентификации органических веществ.

Вопросы для защиты лабораторной работы

13. Что такое химический сдвиг?
14. Как можно провести количественный анализ по ЯМР¹H-спектрам?
15. Объясните причины появления мультиплетных сигналов в спектрах ЯМР¹H.
16. Охарактеризуйте характер спин-спинового взаимодействия в полученном спектре.

Литература

7. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — Пер. с англ. — М., 1984
8. А. Дероум, “Современные методы ЯМР для химический исследований”, М.: Мир, 1992.

Тема 9. Метод масс-спектрометрии

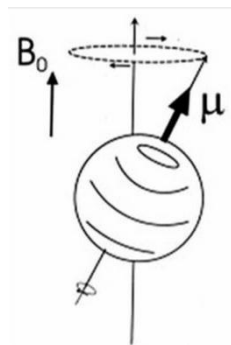
Цель и содержание

Цель работы – ознакомление с физико-химическими методами анализа органических веществ на примере спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹H.

Теоретическое обоснование⁵

⁵ Алексей Крушельницкий, Университет Мартина Лютера (Халле, Германия)

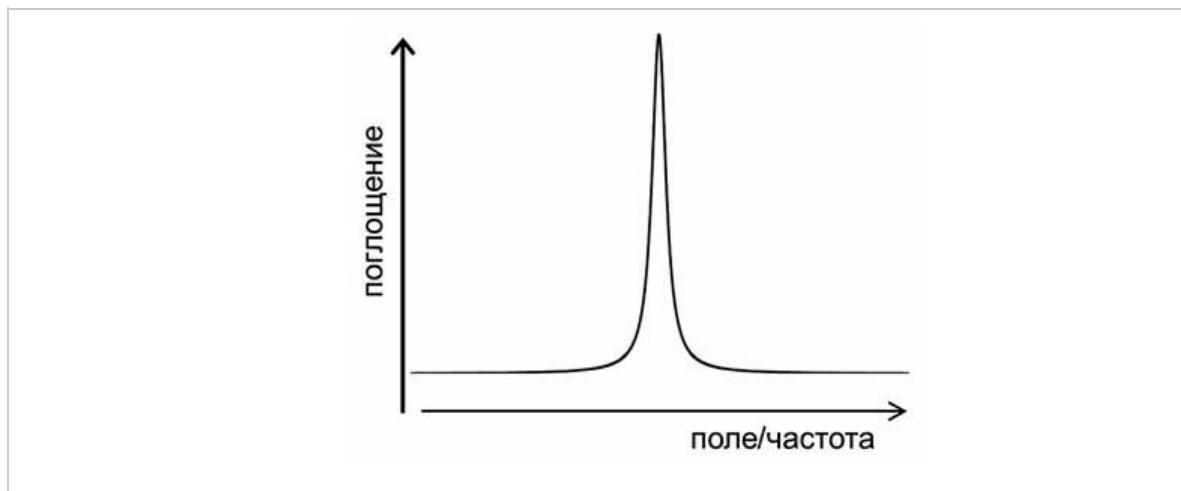
Энергия взаимодействия магнитного ядра с внешним магнитным полем может принимать только несколько дискретных значений. Если облучать магнитные ядра переменным магнитным полем, частота которого соответствует разнице между этими дискретными энергетическими уровнями, выраженной в частотных единицах, то магнитные ядра начинают переходить с одного уровня на другой, при этом поглощая энергию переменного поля. В этом и состоит явление магнитного резонанса. Это объяснение формально правильное, но не очень наглядное. Есть другое объяснение, без квантовой механики. Магнитное ядро можно представить как электрически заряженный шарик, вращающийся вокруг своей оси (хотя, строго говоря, это не так). Согласно законам электродинамики, вращение заряда приводит к появлению магнитного поля, т. е. магнитного момента ядра, который направлен вдоль оси вращения. Если этот магнитный момент поместить в постоянное внешнее поле, то вектор этого момента начинает прецессировать, т. е. вращаться вокруг направления внешнего поля. Таким же образом прецессирует (вращается) вокруг вертикали ось юлы, если ее раскрутить не строго вертикально, а под некоторым углом. В этом случае роль магнитного поля играет сила гравитации.



Частота прецессии определяется как свойствами ядра, так и силой магнитного поля: чем сильнее поле, тем выше частота. Затем, если кроме постоянного внешнего магнитного поля на ядро будет воздействовать переменное магнитное поле, то ядро начинает взаимодействовать с этим полем — оно как бы сильнее раскачивает ядро, амплитуда прецессии увеличивается, и ядро поглощает энергию переменного поля. Однако это будет

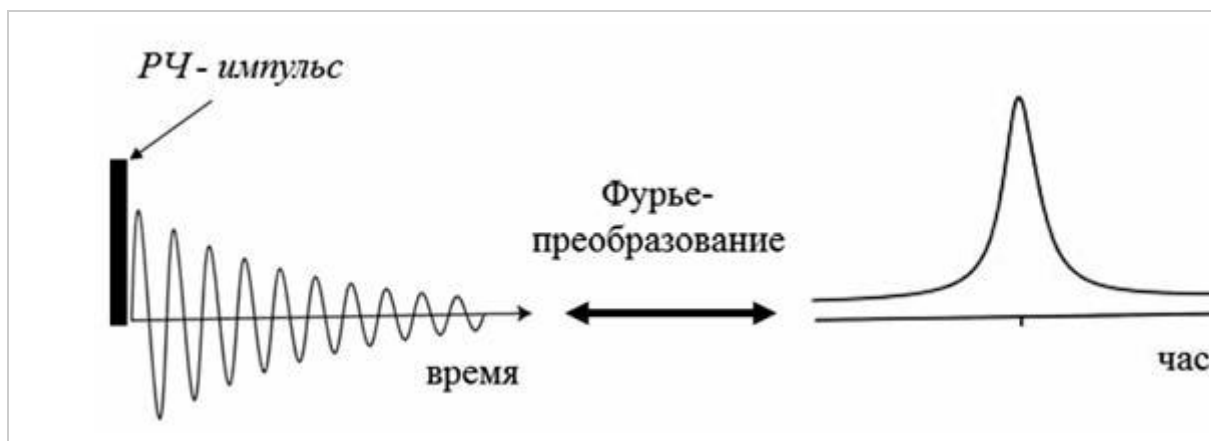
происходить только при условии резонанса, т. е. совпадения частоты прецессии и частоты внешнего переменного поля.

В момент резонанса поглощение резко возрастает, а простейший спектр магнитного резонанса выглядит вот так:



21. Фурье-спектроскопия

Первые ЯМР-спектрометры работали следующим образом — образец помещался в постоянное магнитное поле, и на него непрерывно подавалось радиочастотное излучение. Затем плавно менялась либо частота переменного поля, либо напряженность постоянного магнитного поля. Поглощение энергии переменного поля регистрировалось радиочастотным мостом, сигнал от которого выводился на самописец или осциллограф. В современных ЯМР-спектрометрах спектр записывается с помощью импульсов. Магнитные моменты ядер возбуждаются коротким мощным импульсом, после которого регистрируется сигнал, наводимый в РЧ-катушке свободно прецессирующими магнитными моментами. Этот сигнал постепенно спадает к нулю по мере возвращения магнитных моментов в состояние равновесия (этот процесс называется магнитной релаксацией). Спектр ЯМР получается из этого сигнала с помощью Фурье-преобразования. Это стандартная математическая процедура, позволяющая раскладывать любой сигнал на частотные гармоники и таким образом получать частотный спектр этого сигнала. Этот способ записи спектра позволяет значительно понизить уровень шумов и проводить эксперименты намного быстрее.

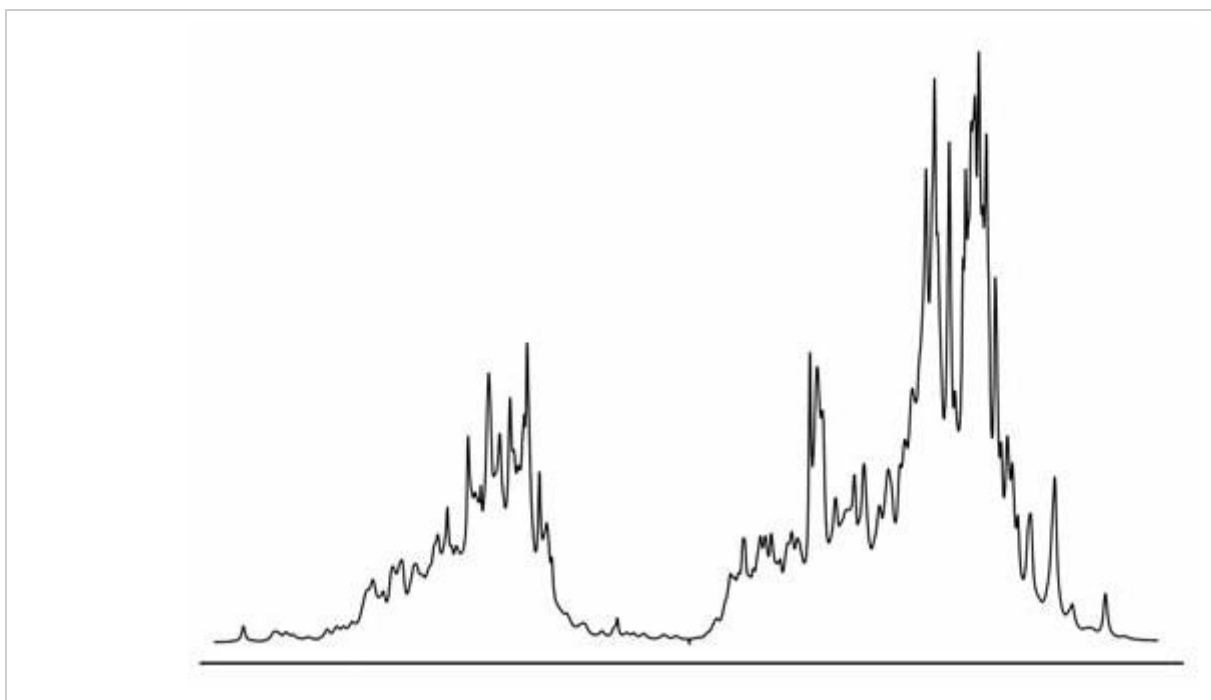


Один возбуждающий импульс для записи спектра — это самый простейший ЯМР-эксперимент. Однако таких импульсов, разной длительности, амплитуды, с разными задержками между ними и т. п., в эксперименте может быть много, в зависимости от того, какие именно манипуляции исследователю надо провести с системой ядерных магнитных моментов. Тем не менее, практически все эти импульсные последовательности оканчиваются одним и тем же — записью сигнала свободной прецессии с последующим Фурье-преобразованием.

22. Магнитные взаимодействия в веществе

Магнитные взаимодействия ядер друг с другом и с электронной оболочкой молекулы влияют на параметры резонанса, и с их помощью методом ЯМР можно получать разнообразную информацию о свойствах молекул — их ориентации, пространственной структуре (конформации), межмолекулярных взаимодействиях, химическом обмене, вращательной и трансляционной динамике. Благодаря этому ЯМР превратился в очень мощный инструмент исследования веществ на молекулярном уровне, который широко применяется не только в физике, но главным образом в химии и молекулярной биологии. В качестве примера одного из таких взаимодействий можно привести так называемый химический сдвиг. Суть его в следующем: электронная оболочка молекулы откликается на внешнее магнитное поле и старается его экранировать — частичное экранирование магнитного поля происходит во всех диамагнитных веществах. Это означает, что магнитное поле в молекуле будет отличаться от внешнего магнитного поля на очень небольшую величину,

которая и называется химическим сдвигом. Однако свойства электронной оболочки в разных частях молекулы разные, и химический сдвиг тоже разный. Соответственно, условия резонанса для ядер в разных частях молекулы тоже будут отличаться. Это позволяет различать в спектре химически неэквивалентные ядра. Например, если мы возьмем спектр ядер водорода (протонов) чистой воды, то в нем будет только одна линия, поскольку оба протона в молекуле H_2O совершенно одинаковы. Но для метилового спирта CH_3OH в спектре будет уже две линии (если пренебречь другими магнитными взаимодействиями), поскольку тут есть два типа протонов — протоны метильной группы CH_3 и протон, связанный с атомом кислорода. По мере усложнения молекул число линий будет увеличиваться, и если мы возьмем такую большую и сложную молекулу, как белок, то в этом случае спектр будет выглядеть примерно так:



23. Магнитные ядра

ЯМР можно наблюдать на разных ядрах, но надо сказать, что далеко не все ядра имеют магнитный момент. Часто бывает так, что некоторые изотопы имеют магнитный момент, а другие изотопы того же самого ядра — нет. Для каждого ядра есть свое характерное соотношение магнитного поля и частоты прецессии, называемое гиромагнитным отношением. Для всех ядер эти

отношения известны. По ним можно подобрать частоту, на которой при данном магнитном поле будет наблюдаться сигнал от нужных исследователю ядер.

Самые важные для ЯМР ядра — это протоны. Их больше всего в природе, и они имеют очень высокую чувствительность. Для химии и биологии очень важны ядра углерода, азота и кислорода, но с ними ученым не очень повезло: наиболее распространенные изотопы углерода и кислорода, ^{12}C и ^{16}O , магнитного момента не имеют, у природного изотопа азота ^{14}N момент есть, но он по ряду причин для экспериментов очень неудобен. Есть изотопы ^{13}C , ^{15}N и ^{17}O , которые подходят для ЯМР-экспериментов, но их природное содержание очень низкое, а чувствительность очень маленькая по сравнению с протонами. Поэтому часто для ЯМР-исследований готовят специальные изотопно-обогащенные образцы, в которых природный изотоп того или иного ядра замещен на тот, который нужен для экспериментов. В большинстве случаев эта процедура весьма непростая и недешевая, но иногда это единственная возможность получить необходимую информацию.

24. Преимущества и недостатки ЯМР

ЯМР — самый мощный и информативный метод исследования молекул. Строго говоря, это не один метод, это большое число разнообразных типов экспериментов, т. е. импульсных последовательностей. Хотя все они основаны на явлении ЯМР, но каждый из этих экспериментов предназначен для получения какой-то конкретной специфической информации. Число этих экспериментов измеряется многими десятками, если не сотнями. Теоретически ЯМР может если не всё, то почти всё, что могут все остальные экспериментальные методы исследования структуры и динамики молекул, хотя практически это выполнимо, конечно, далеко не всегда. Одно из основных достоинств ЯМР в том, что, с одной стороны, его природные зонды, т. е. магнитные ядра, распределены по всей молекуле, а с другой стороны, он позволяет отличить эти ядра друг от друга и получать пространственно-селективные данные о свойствах молекулы. Почти все остальные методы дают

информацию либо усредненную по всей молекуле, либо только о какой-то одной ее части.

Основных недостатков у ЯМР два. Во-первых, это низкая чувствительность по сравнению с большинством других экспериментальных методов (оптическая спектроскопия, флуоресценция, ЭПР и т. п.). Это приводит к тому, что для усреднения шумов сигнал нужно накапливать долгое время. В некоторых случаях ЯМР-эксперимент может проводиться в течение даже нескольких недель. Во-вторых, это его дороговизна. ЯМР-спектрометры — одни из самых дорогих научных приборов, их стоимость измеряется как минимум сотнями тысяч долларов, а самые дорогие спектрометры стоят несколько миллионов. Далеко не все лаборатории, особенно в России, могут позволить себе иметь такое научное оборудование.

25. Магниты для ЯМР-спектрометров

Одна из самых важных и дорогих частей спектрометра — магнит, создающий постоянное магнитное поле. Чем сильнее поле, тем выше чувствительность и спектральное разрешение, поэтому ученые и инженеры постоянно пытаются получить как можно более высокие поля. Магнитное поле создается электрическим током в соленоиде — чем сильнее ток, тем больше поле. Однако бесконечно увеличивать силу тока нельзя, при очень большом токе провод соленоида просто начнет плавиться. Поэтому уже очень давно для высокопольных ЯМР-спектрометров используются сверхпроводящие магниты, т. е. магниты, в которых провод соленоида находится в сверхпроводящем состоянии.



Сверхпроводящий магнит в разрезе.

В этом случае электрическое сопротивление провода равно нулю, и выделения энергии не происходит при любой величине тока. Сверхпроводящее состояние можно получить только при очень низких температурах, всего нескольких градусов Кельвина, — это температура жидкого гелия. (Высокотемпературная сверхпроводимость — до сих пор удел только чисто фундаментальных исследований.) Именно с поддержанием такой низкой температуры и связаны все технические сложности конструирования и производства магнитов, которые обуславливают их дороговизну. Сверхпроводящий магнит построен по принципу термоса-матрешки. Соленоид находится в центре, в вакуумной камере. Его окружает оболочка, в которой находится жидкий гелий. Эта оболочка через вакуумную прослойку окружена оболочкой из жидкого азота. Температура жидкого азота — минус 196 градусов по Цельсию, азот нужен для того, чтобы гелий испарялся как можно медленнее. Наконец, азотная оболочка изолируется от комнатной температуры внешней

вакуумной прослойкой. Такая система способна сохранять нужную температуру сверхпроводящего магнита очень долго, хотя для этого нужно регулярно подливать в магнит жидкие азот и гелий. Преимущество таких магнитов кроме возможности получать высокие магнитные поля также и в том, что они не потребляют энергии: после запуска магнита ток бежит по сверхпроводящим проводам практически без каких-либо потерь в течение многих лет.

Приборы и материалы

ЯМР-спектрометр (Bruker Avance 400 MHz NanoBay) с программным обеспечением, дейтерорастворители, образец.

Методика и порядок выполнения работы

Под руководством преподавателя или лаборанта 2-5 мг исследуемого образца растворите в 0,5 мл подходящего дейтерированного растворителя. Отфильтрованный (при необходимости) от нерастворенного вещества раствор перенесите в ампулу для снятия ЯМР-спектров. Закройте ампулу специальной крышечкой. Наденьте на ампулу турбинку и откалибруйте ее положение специальным устройством. Поместите снаряженную ампулу в карусель для образцов автосамплера, например, в третье положение.

Под руководством преподавателя или лаборанта отобразите в программе ICONNMR (TopSpin) необходимые параметры съемки спектра аналита (название образца, растворитель, программа съемки, параметры и т.д.) для выбранного Вами ранее положения 3 автосамплера. Запустите процесс съемки. По окончании накопления спектра обработайте полученные сигналы и распечатайте материал.

Содержание отчета и его форма

В лабораторный журнал записывают название и цель работы, дату ее проведения, конспектируют теоретическое введение, порядок проведения работы.

Полученный спектр вклейте в лабораторный журнал. Отметьте химические сдвиги, интегральные интенсивности полученных сигналов (ЯМР¹H). Соотнесите полученные спектральные данные с предполагаемой структурой аналита. Сделайте вывод о возможностях метода ЯМР-спектроскопии для идентификации органических веществ.

Вопросы для защиты лабораторной работы

17. Что такое химический сдвиг?
18. Как можно провести количественный анализ по ЯМР¹H-спектрам?
19. Объясните причины появления мультиплетных сигналов в спектрах ЯМР¹H.
20. Охарактеризуйте характер спин-спинового взаимодействия в полученном спектре.

Литература

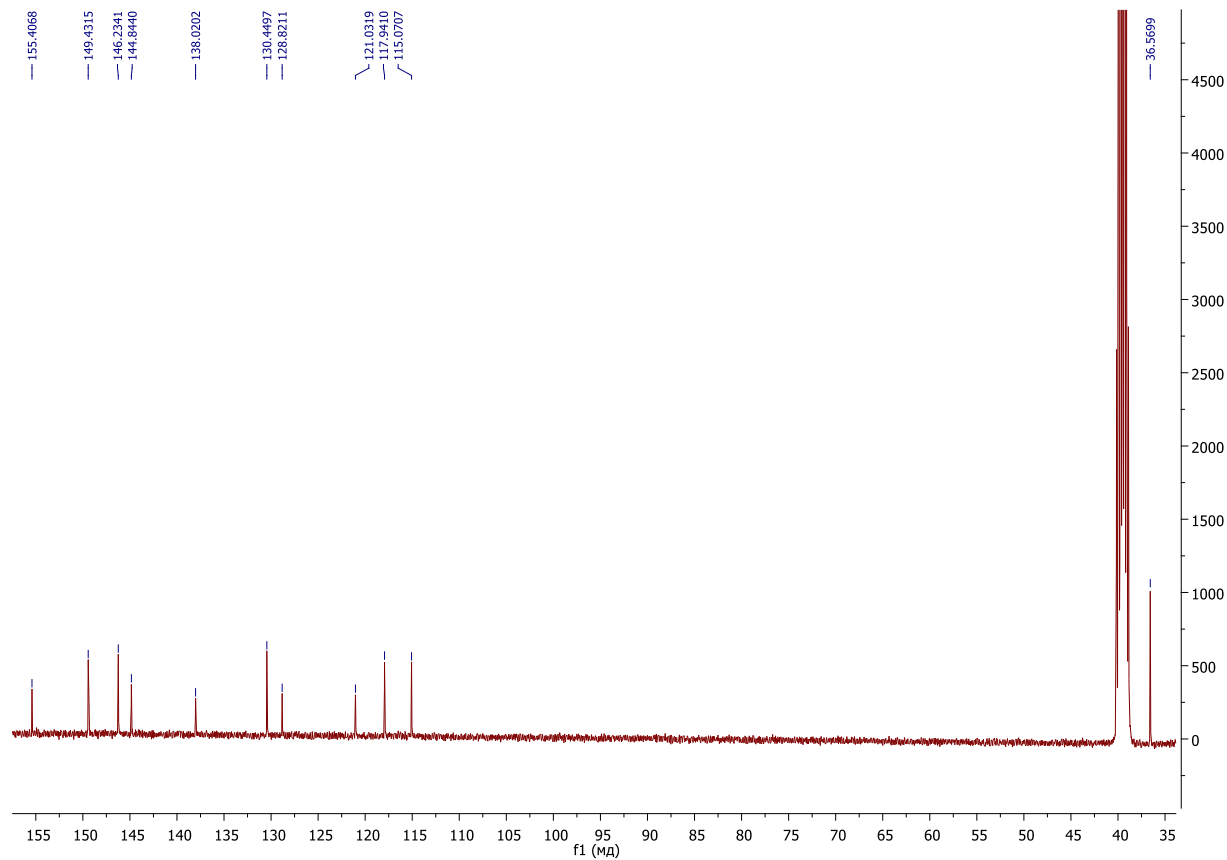
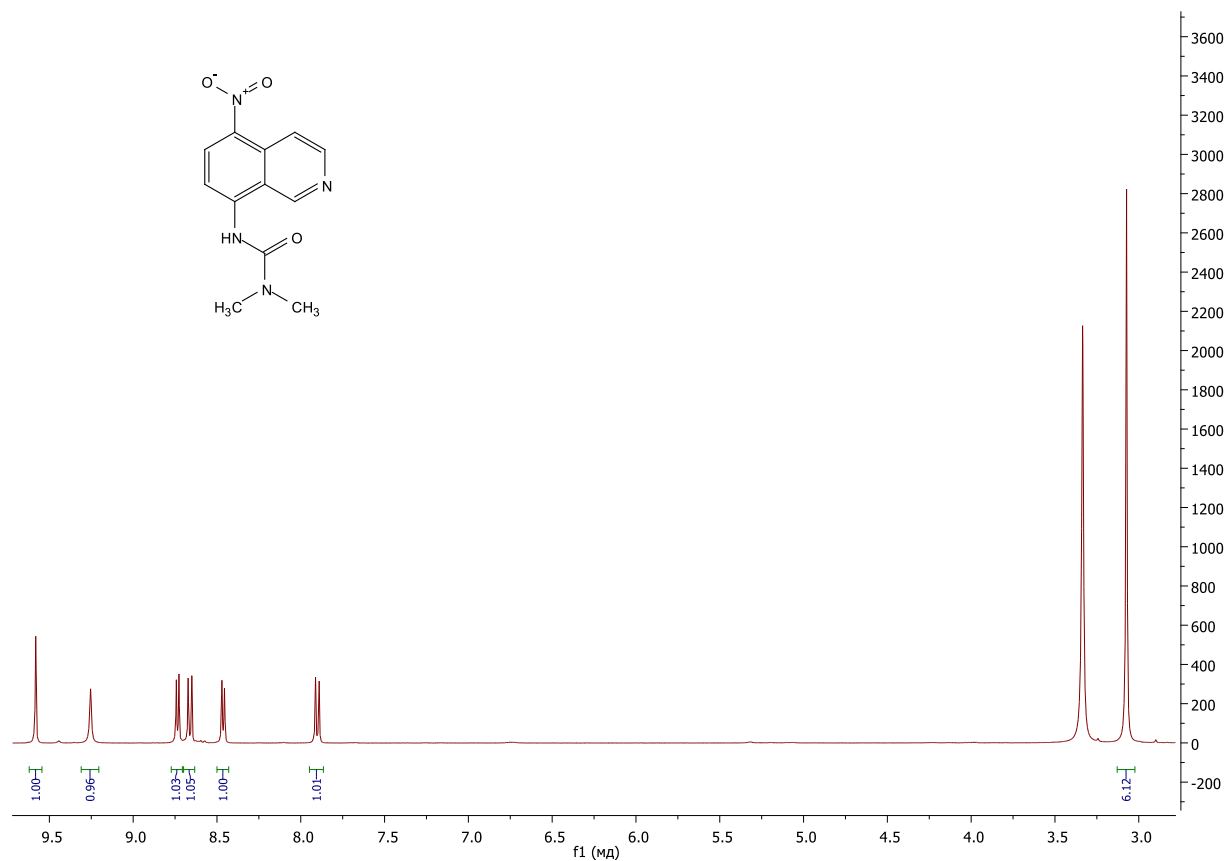
9. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — Пер. с англ. — М., 1984
10. А. Дероум, “Современные методы ЯМР для химический исследований”, М.: Мир, 1992.

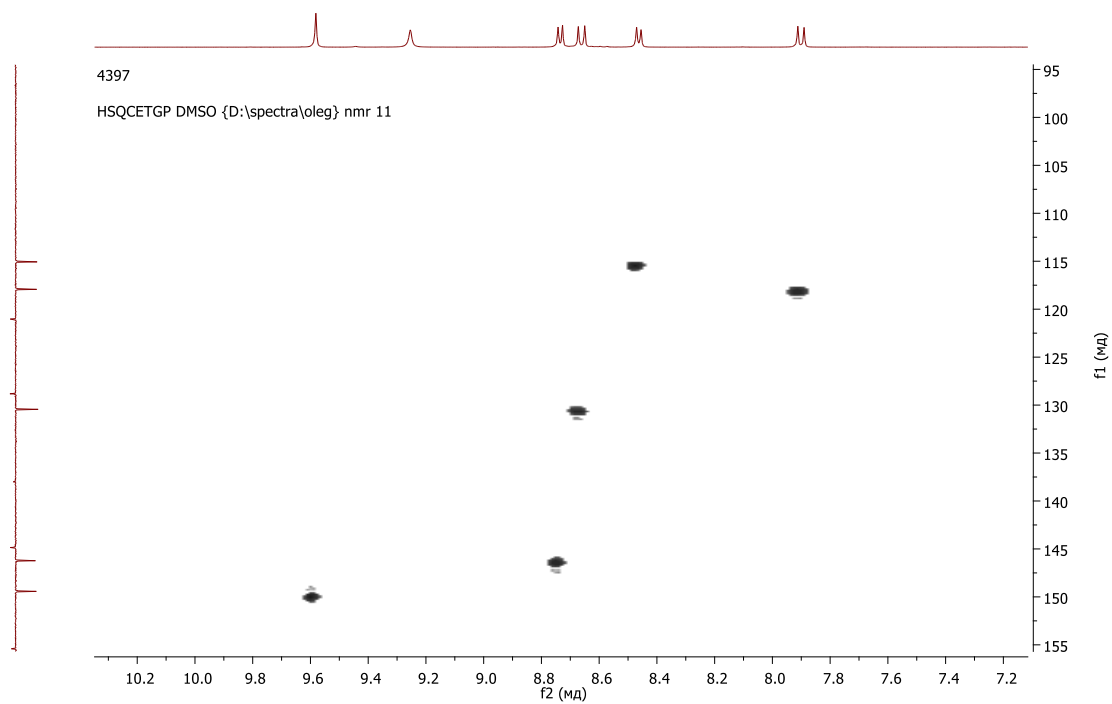
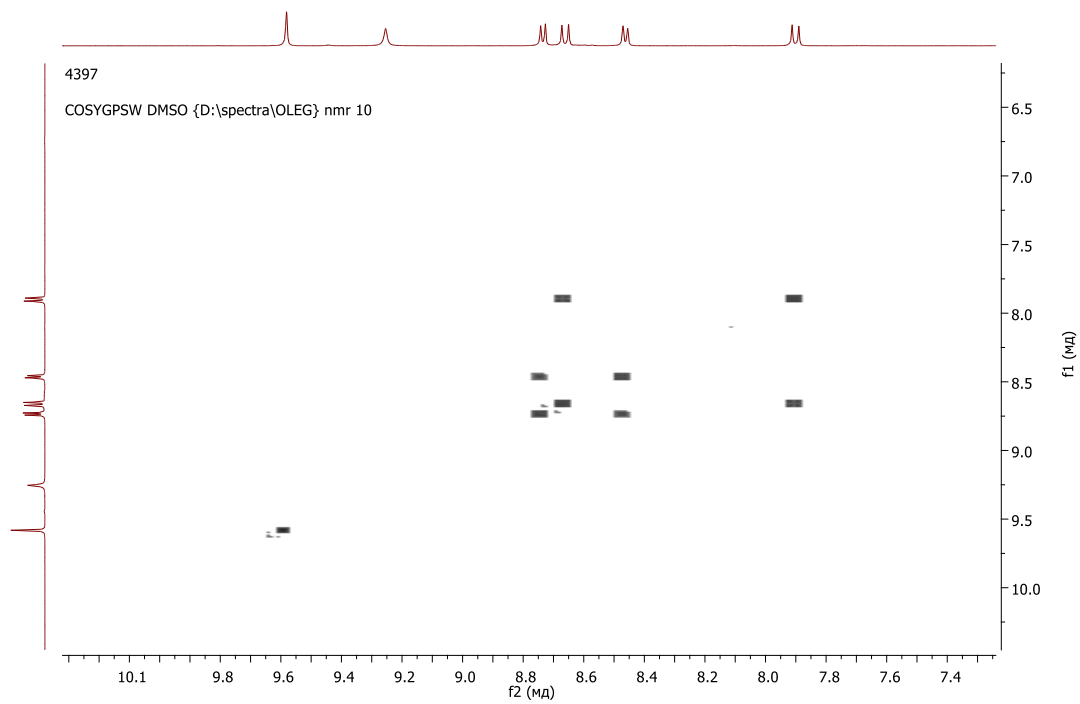
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

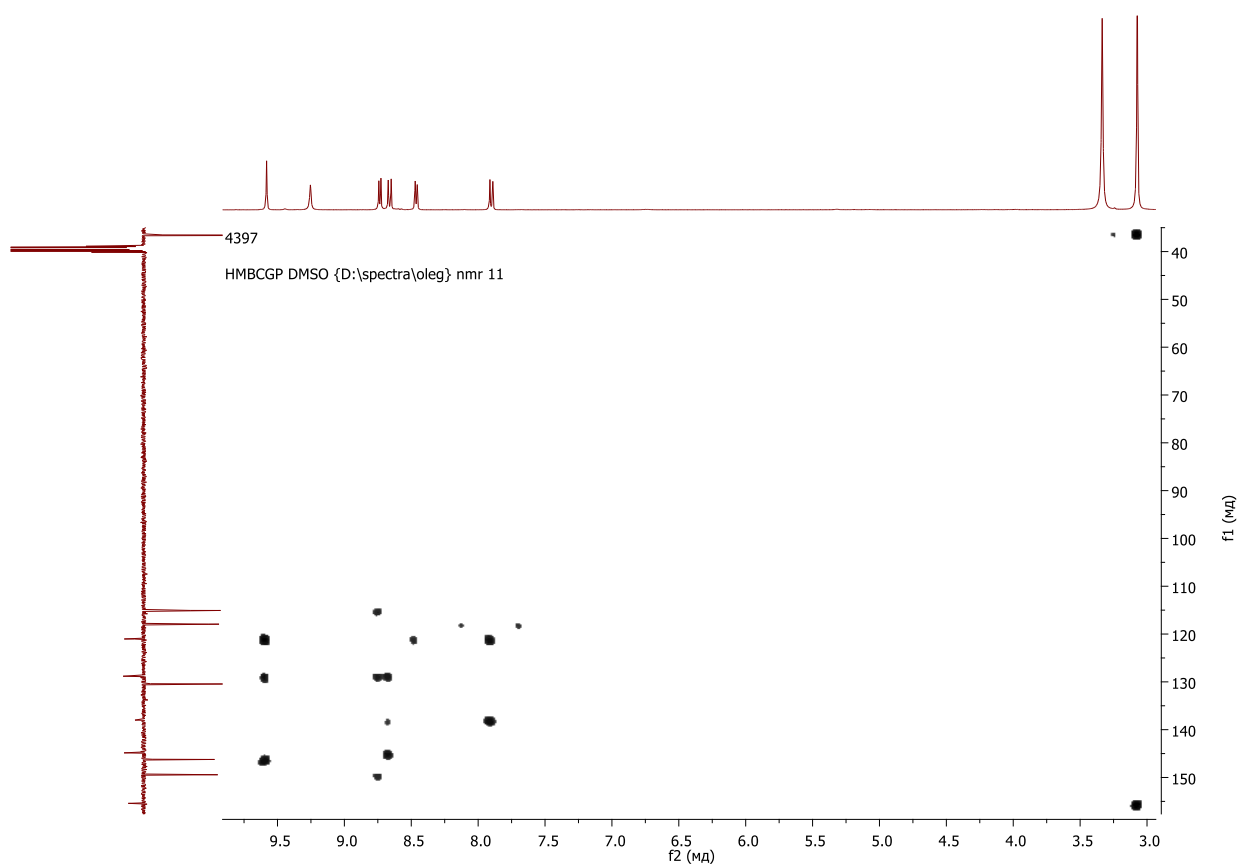
Методические указания
по организации самостоятельной работы по дисциплине
«Физические методы исследования»
для студентов направления подготовки 04.03.01 Химия
профиль «Неорганическая и аналитическая химия»

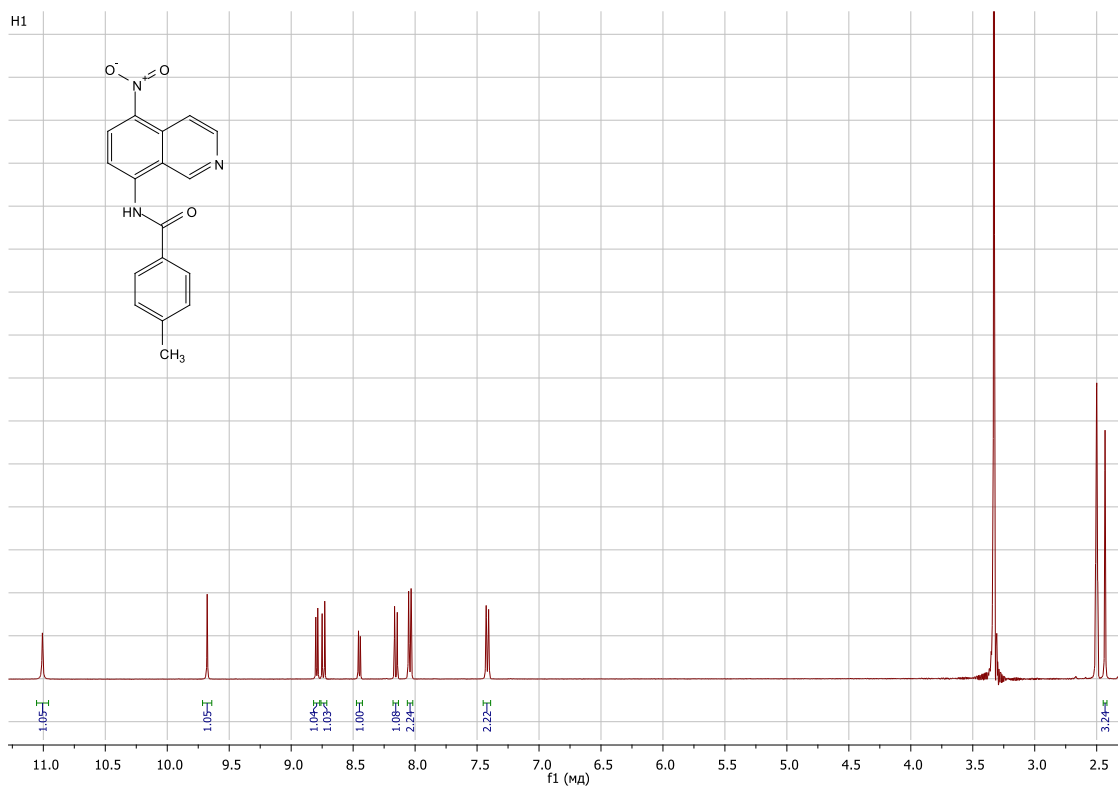
Ставрополь, 2026

Вариант 1

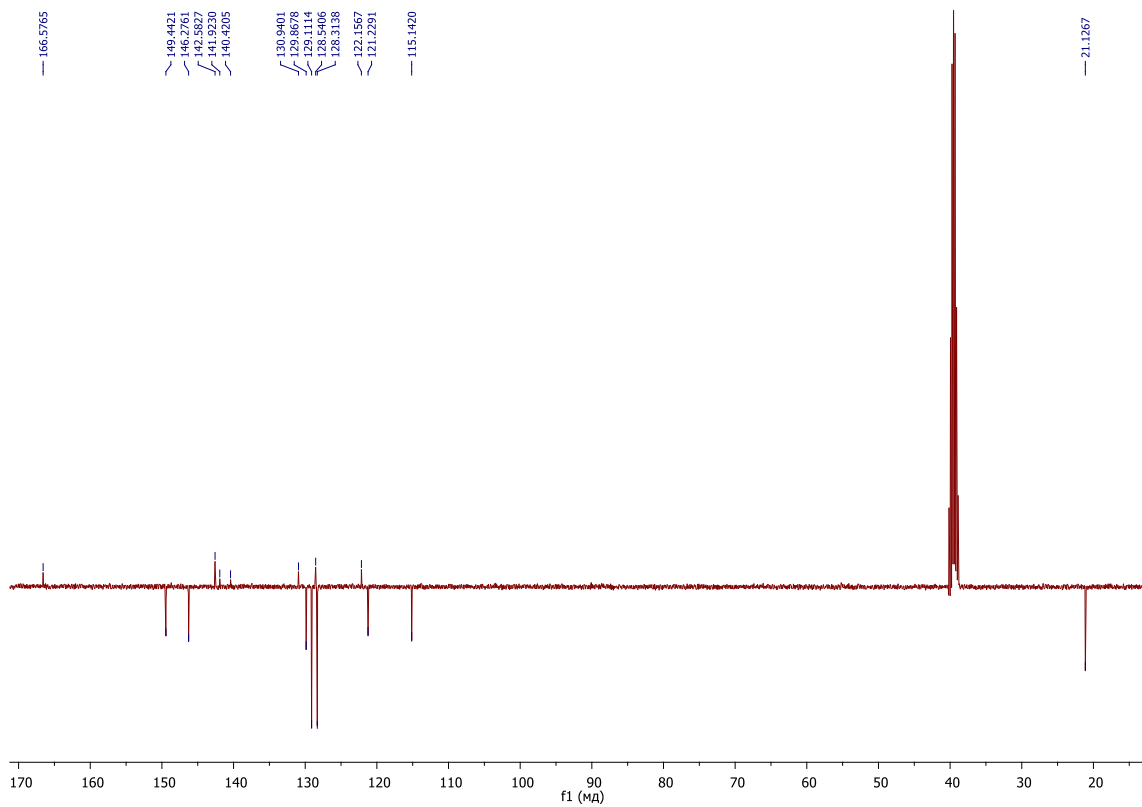


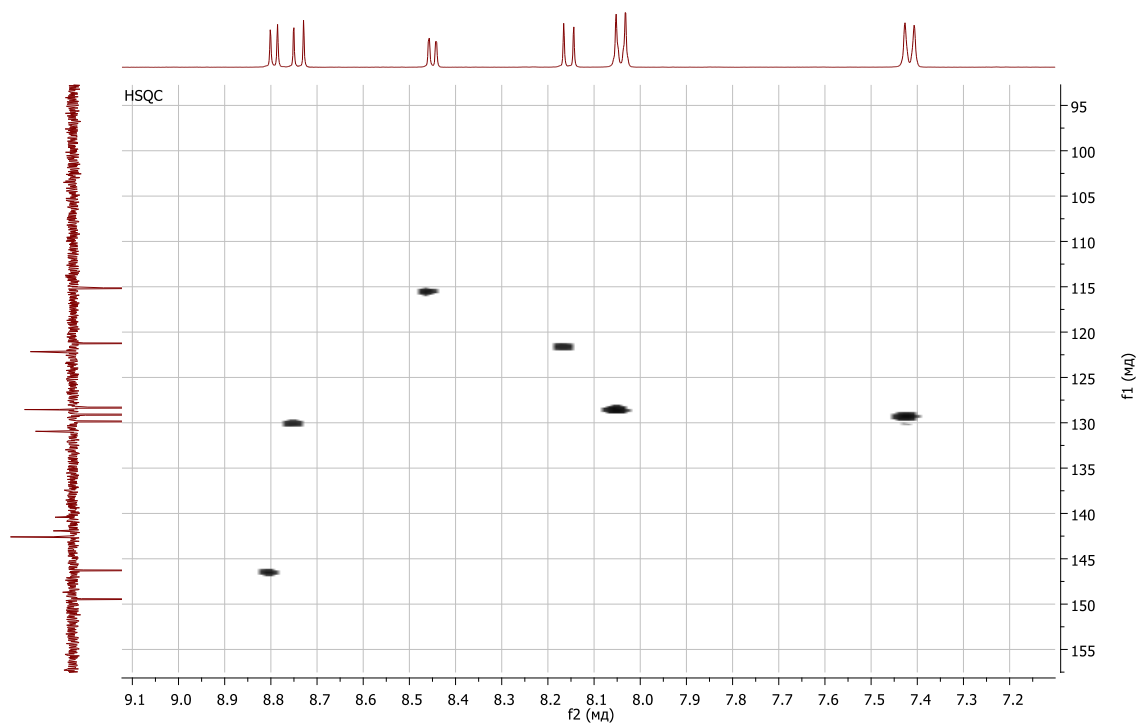
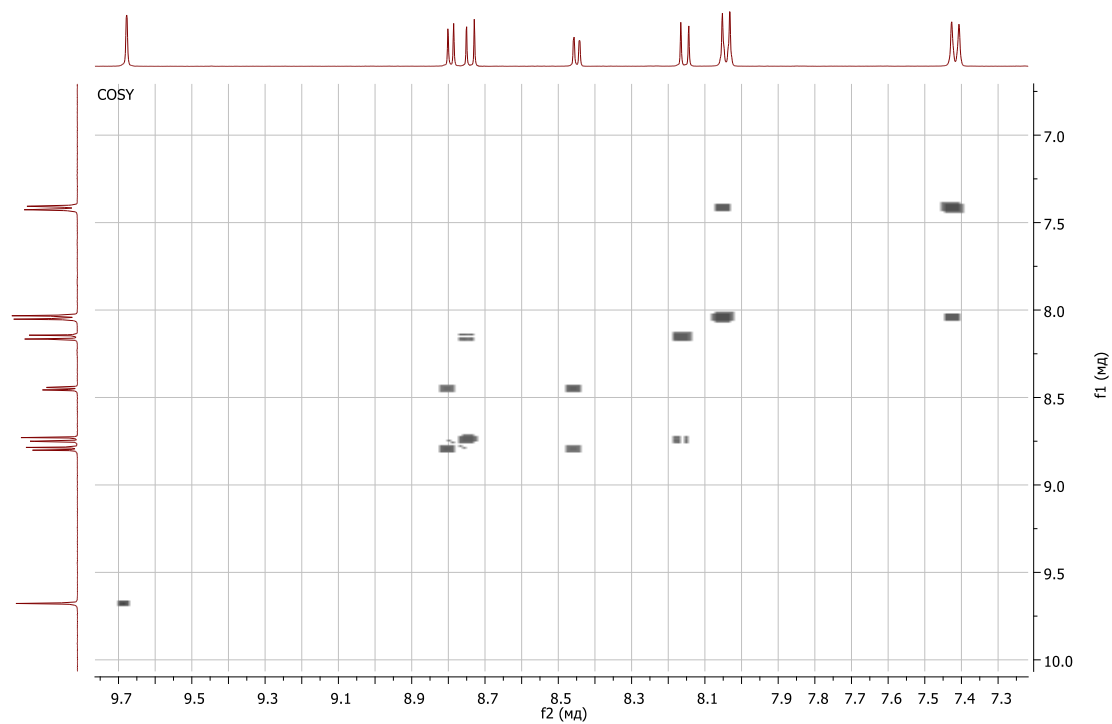


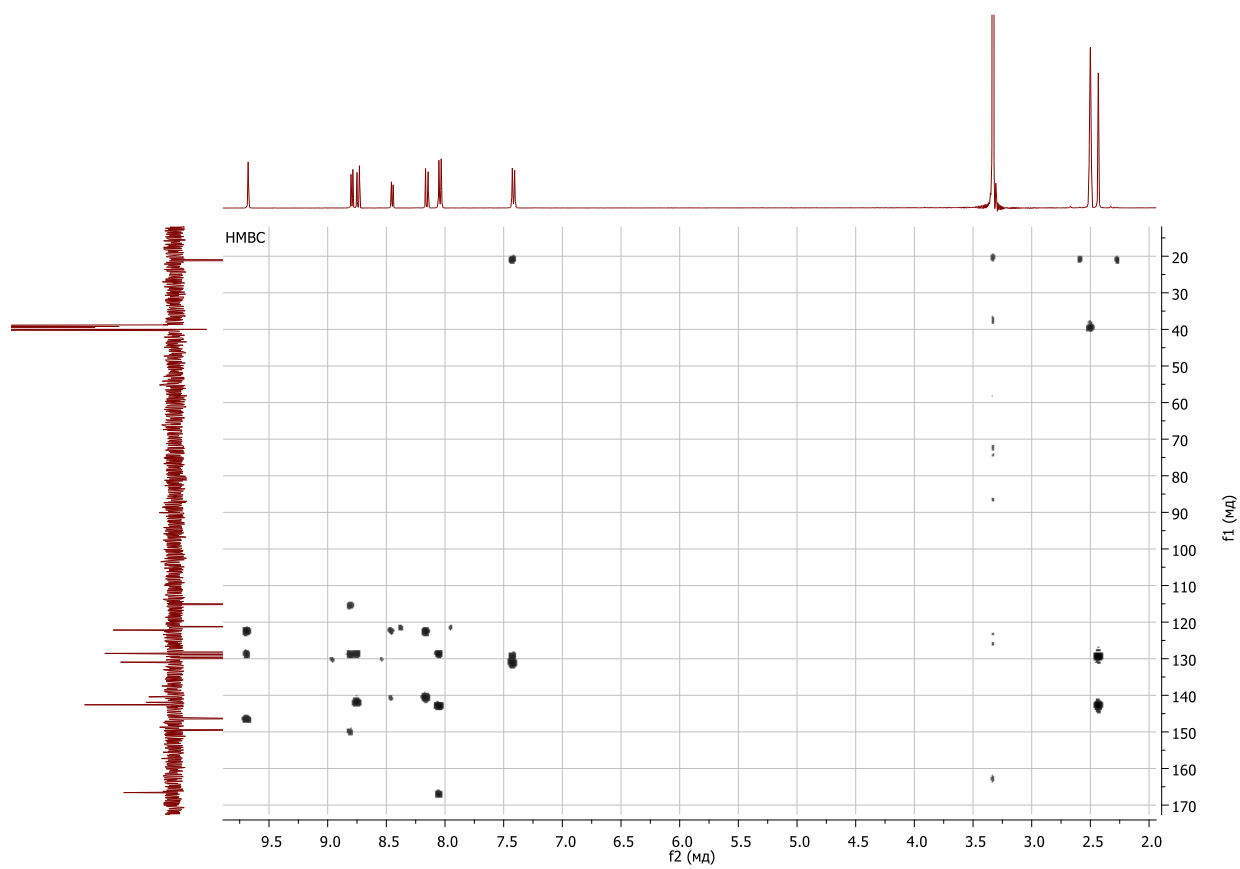
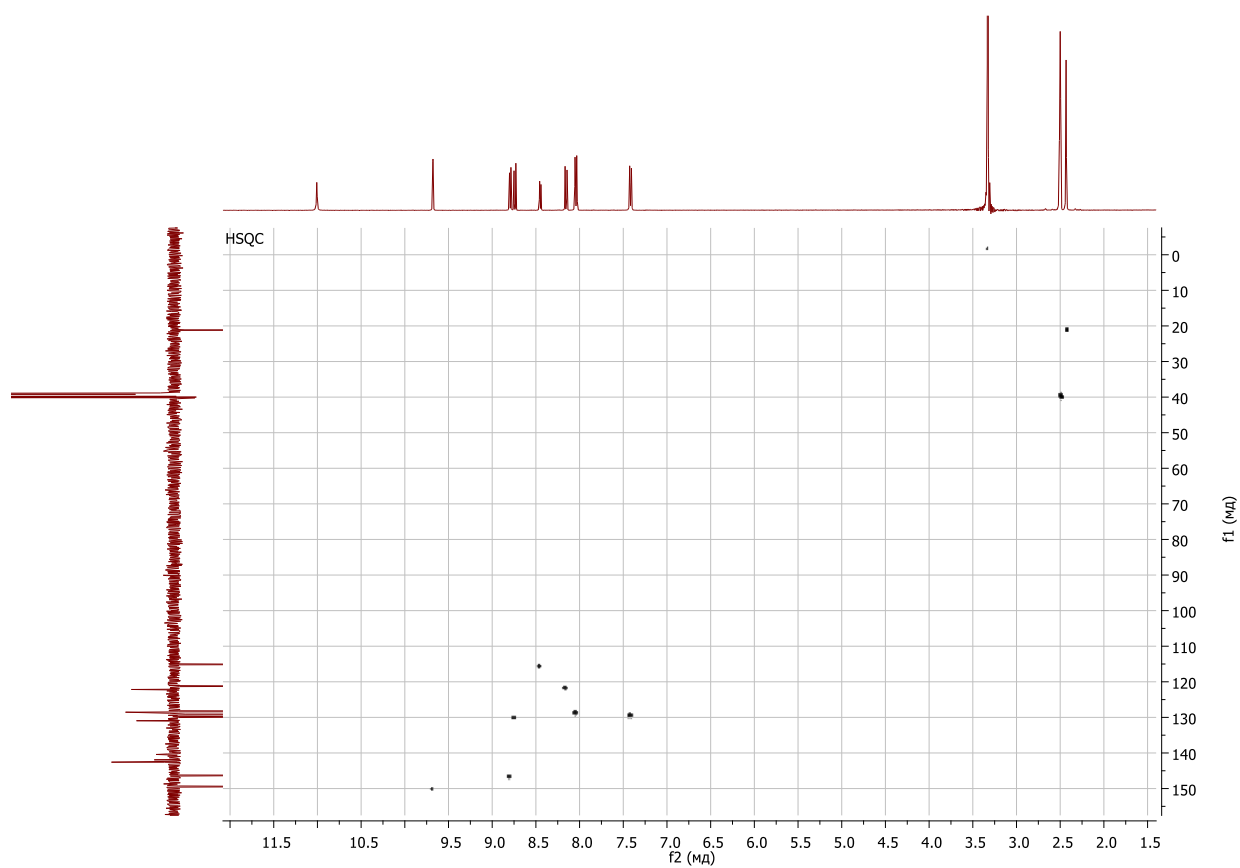




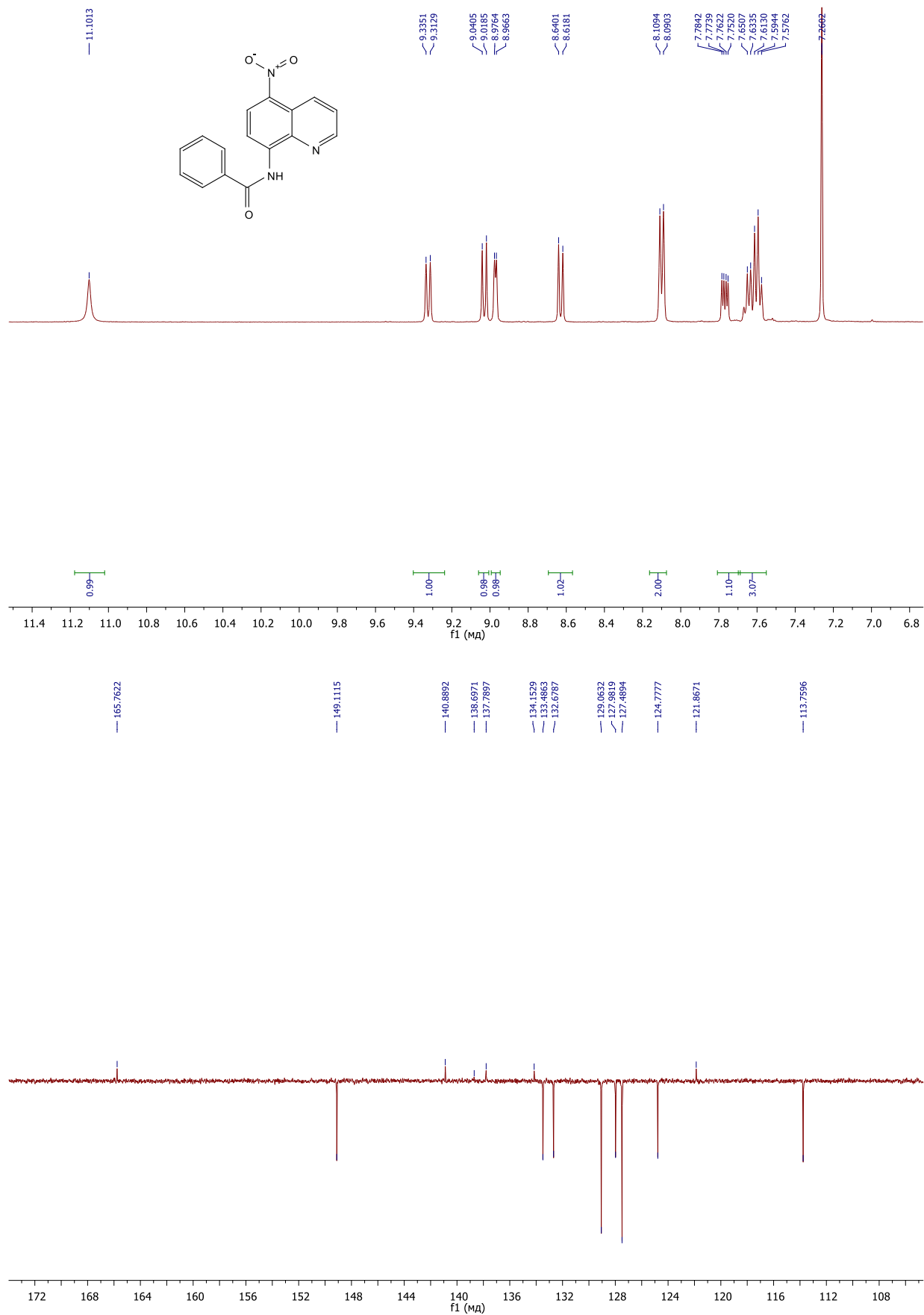
Вариант 2

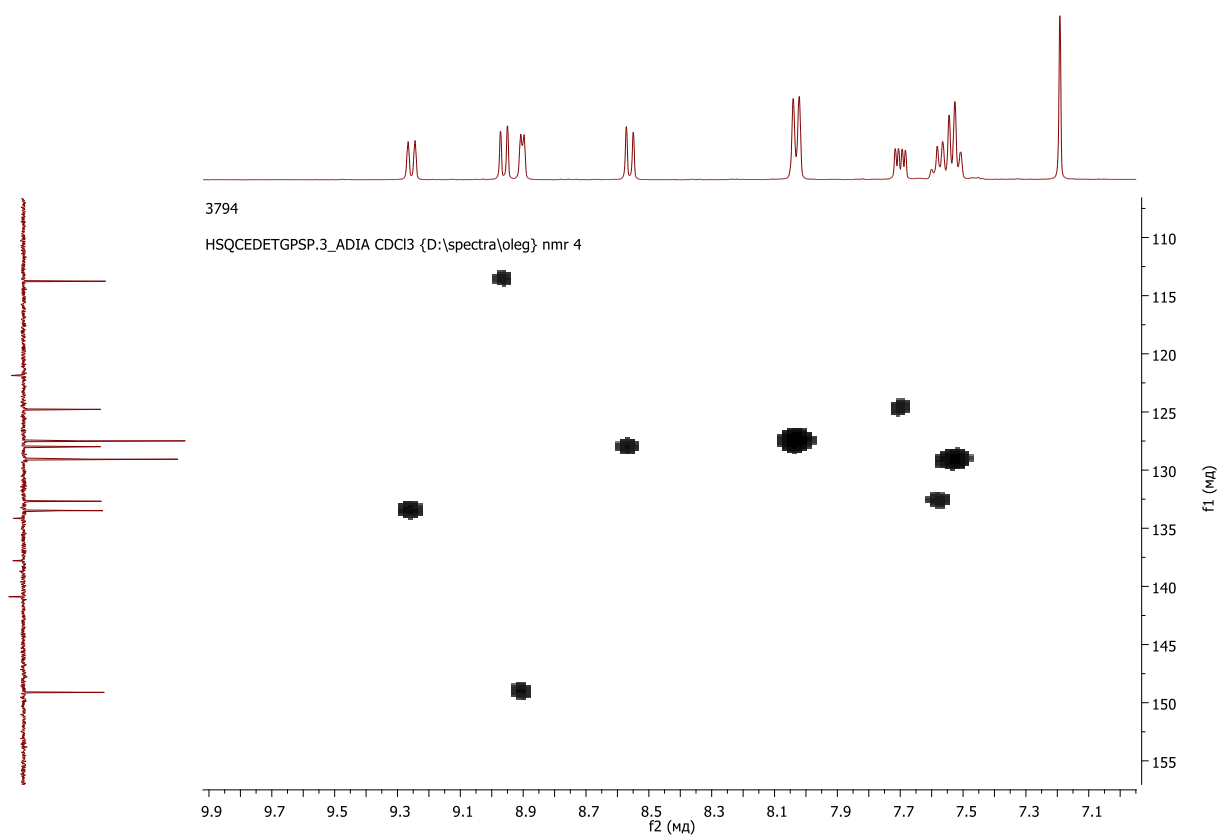
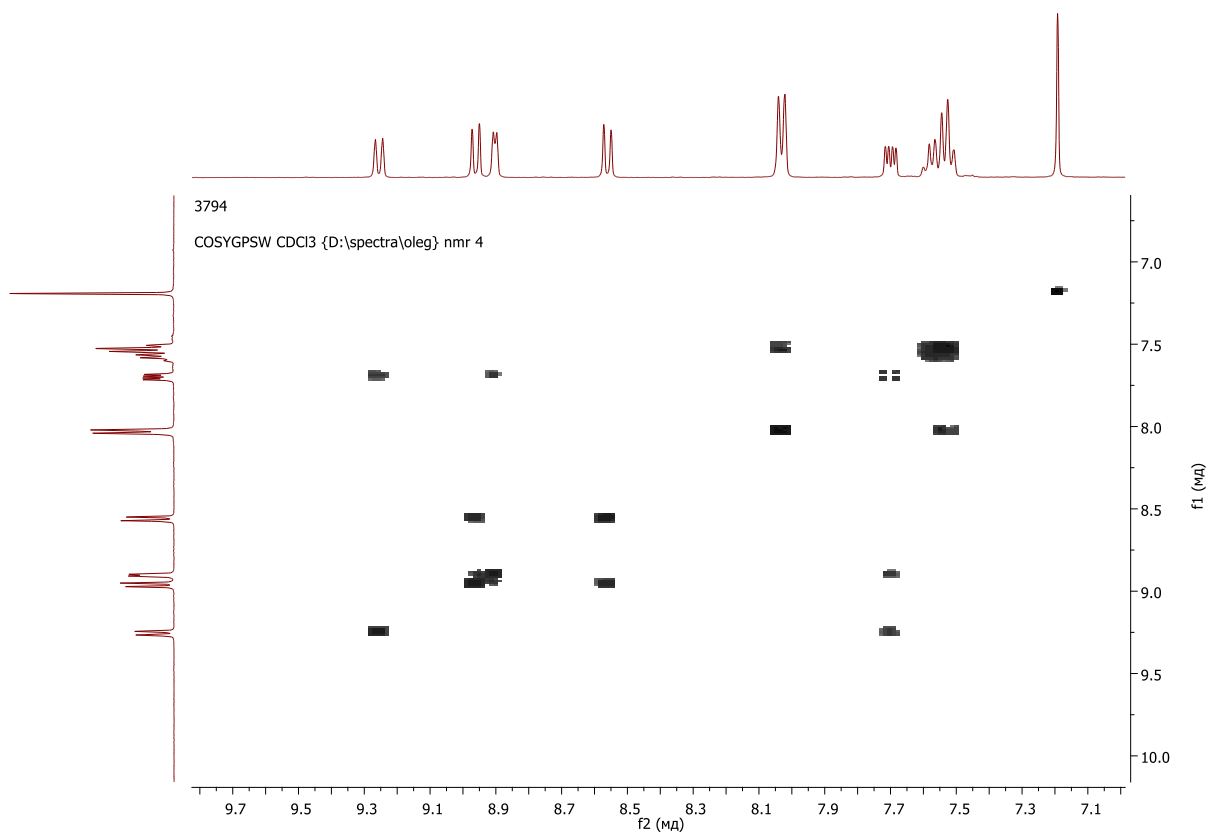


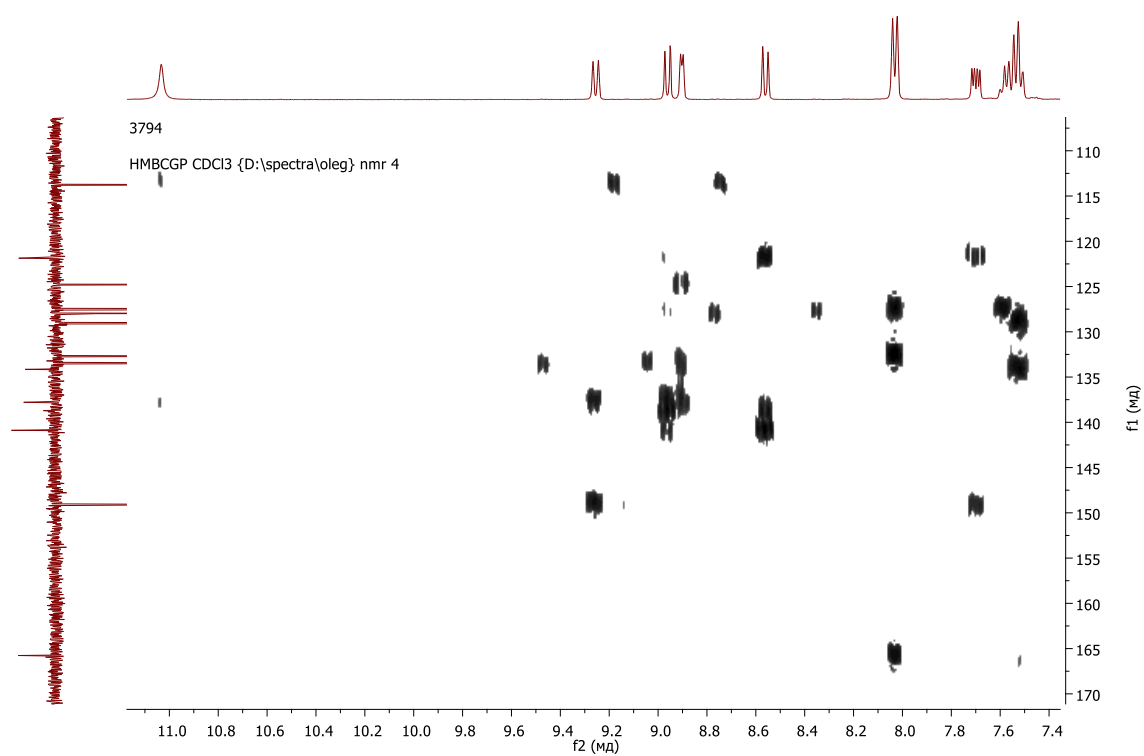




Вариант 3







Вариант 4

