

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

Методические указания

*по выполнению лабораторных работ
по дисциплине*

«Спектральные методы исследования органических соединений»

для направления подготовки

04.04.01 Химия

Направленность (профиль) Органическая химия

**Ставрополь
2026**

Введение.

Структурно каждая из работ состоит из краткого теоретического обоснования по теме, подробной методики получения экспериментальных данных и их последующей обработки. В конце лабораторной работы приводятся вопросы для закрепления изученного материала и контроля знаний по теме работы.

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 «Спектральные методы исследования органических соединений».

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.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1
ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.
ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТА МЕТОДОМ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

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 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	$\text{C}-\text{H}$ 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	
	$\begin{array}{c} \text{C—O—} \\ \text{О вал.} \end{array}$	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.
	$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+, \\ \text{NH}_2^+, \text{NH}^+ \text{ вал.} \end{array}$	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} (кетотформа и енольная форма соответственно).

Карбоновые кислоты	$\text{COO}-\text{H}$ вал.	3550—2500	перемнная	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	силая	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 $1750—1735\text{ см}^{-1}$, при сопряжении эта частота понижается (α,β -ненасыщенные сложные эфиры: $1730—1710$, ароматические сложные эфиры: $1730—1715$). α -Галогенпроизводные поглощают при $1790—1740\text{ см}^{-1}$.
	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

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.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2
РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.
ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТА МЕТОДОМ
СПЕКТРОСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

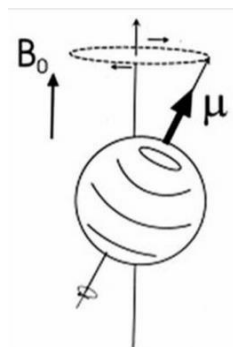
Цель и содержание

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

Теоретическое обоснование¹

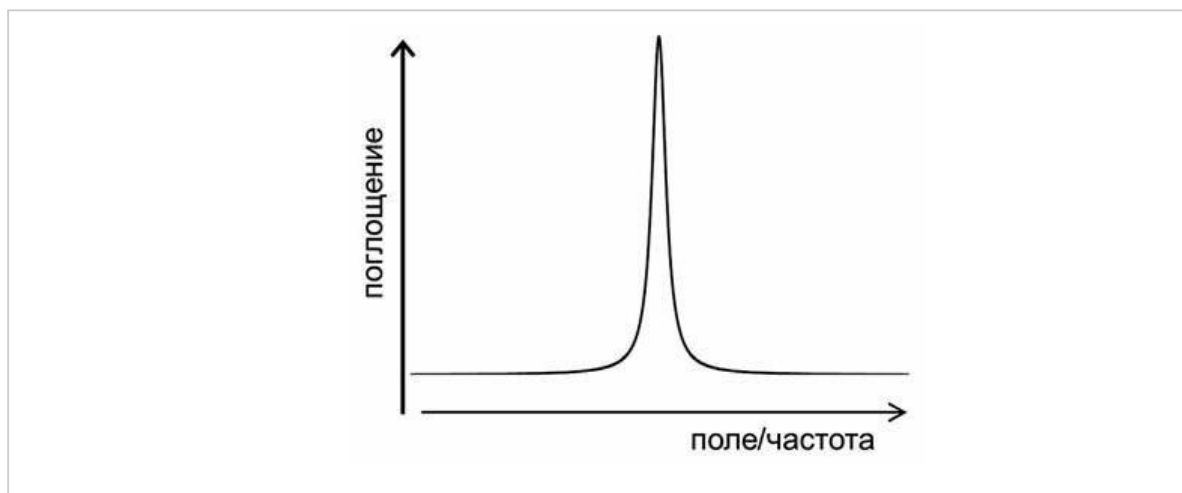
Энергия взаимодействия магнитного ядра с внешним магнитным полем может принимать только несколько дискретных значений. Если облучать магнитные ядра переменным магнитным полем, частота которого соответствует разнице между этими дискретными энергетическими уровнями, выраженной в частотных единицах, то 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.

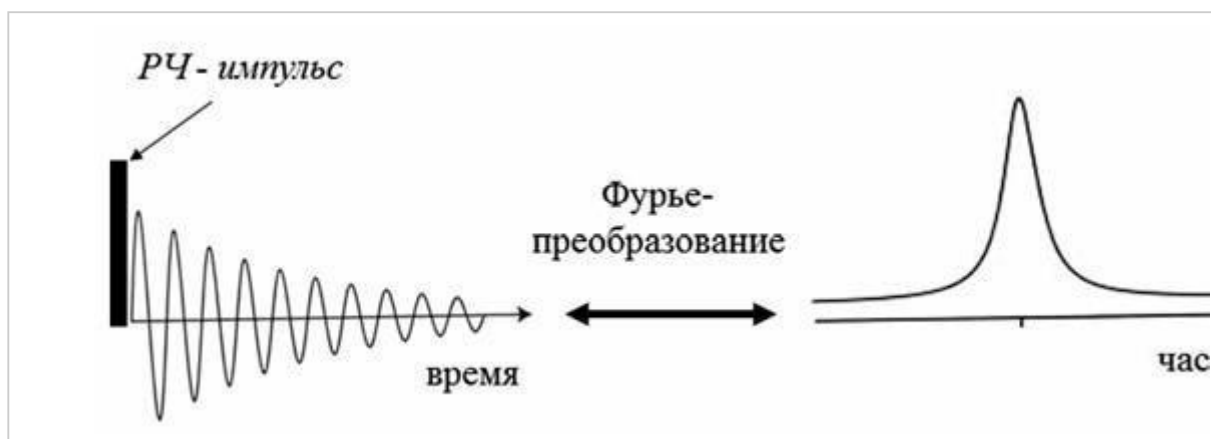
В момент резонанса поглощение резко возрастает, а простейший спектр магнитного резонанса выглядит вот так:



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.

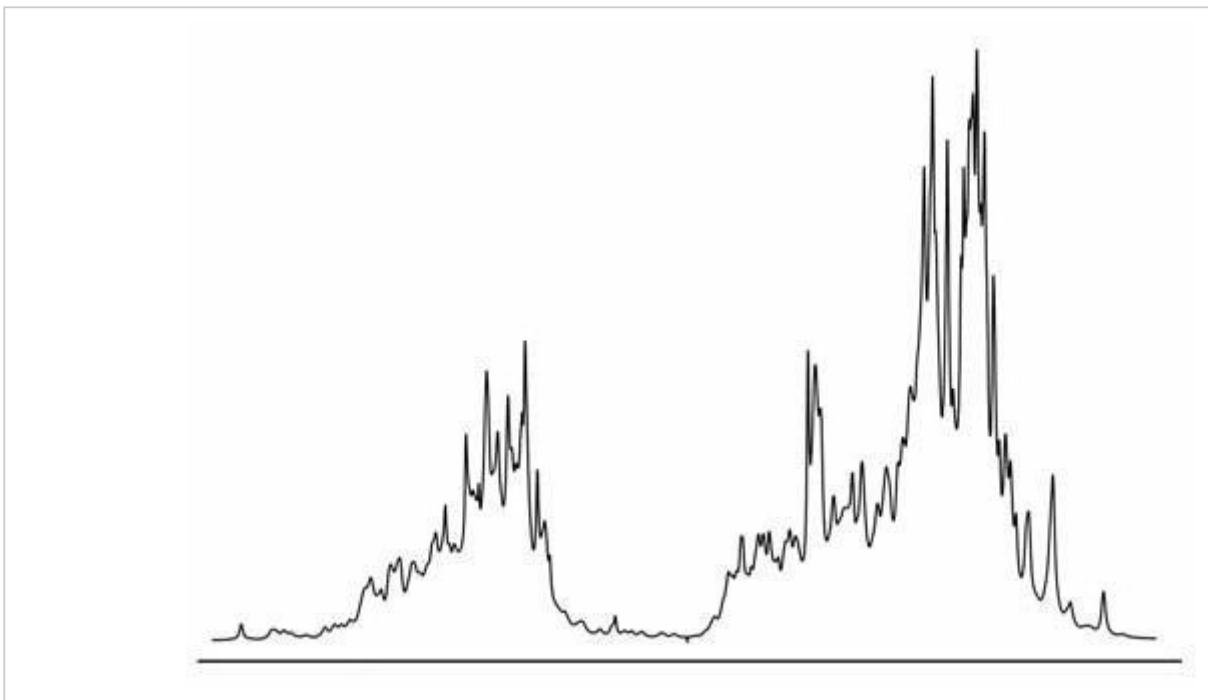


Один возбуждающий импульс для записи спектра — это самый простейший ЯМР-эксперимент. Однако таких импульсов, разной длительности, амплитуды, с разными задержками между ними и т. п., в эксперименте может быть много, в зависимости от того, какие именно манипуляции исследователю надо провести с системой 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 ЯМР ¹H.
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.

Перечень основной литературы:

1. Хребтова С.Б. Физические методы исследования вещества. Задания для самостоятельной работы студентов. Часть 1. Спектроскопия ЯМР и ЭПР [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Хребтова С.Б., Телешев А.Т., Ярышев Н.Г.— Электрон. текстовые данные.— М.: Московский педагогический государственный университет, 2015.— 20 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/70160.html>.— ЭБС «IPRbooks».
2. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе [Электронный ресурс]: издание второе, переработанное и дополненное. Учебное пособие/ Н.Г. Ярышев [и др.].— Электрон. текстовые данные.— М.: Прометей, 2015.— 196 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/58227.html>.— ЭБС «IPRbooks».
3. Луков В.В. Физические методы исследования в химии [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Луков В.В., Щербаков И.Н.— Электрон. текстовые данные.— Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016.— 216 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/78713.html>.— ЭБС «IPRbooks».

Перечень дополнительной литературы:

1. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии [Электронный ресурс]/ Лебедев А.Т.— Электрон. текстовые данные.— М.: Техносфера, 2015.— 702 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/84686.html>.— ЭБС «IPRbooks».
2. Зайцев Б.Е. Применение ИК-спектро스코пии в химии [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Зайцев Б.Е., Ковальчукова О.В., Страшнова С.Б.— Электрон. текстовые данные.— М.: Российский университет дружбы народов, 2008.— 152 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/11418.html>.— ЭБС «IPRbooks».

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**

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

для направления подготовки

04.04.01 Химия

Направленность (профиль) Органическая химия

**Ставрополь
2025**

Предисловие.

В рамках освоения курса реализуются следующие цели и задачи:

Цели:

- объяснить студенту принципиальные основы, обучить практическим возможностям спектральных методов исследования;
- научить достоверно интерпретировать и грамотно оценивать экспериментальные данные;
- научиться выбирать оптимальные методы анализа для решения поставленных задач;
- делать заключение по результатам физико-химического анализа и уметь сопоставлять и сравнивать полученные экспериментальные данные.

В **задачи** программы подготовки входит

- показать и объяснить специфику инструментальных методов анализа;
- обозначить современные тенденции в развитии теоретических представлений, новых подходов в исследовании структуры веществ, а также применения физических методов анализа для изучения химических процессов;
- ознакомить студентов с методами и подходами, принятыми для определения качественного и количественного состава веществ, структуры молекул, изучения влияния строения вещества на его физико-химические характеристики.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

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 $1700-1740\text{ см}^{-1}$. В то же время, если эта группа входит в состав карбоновых кислот или их производных, поглощение лежит в другой области спектра – $1600-1820\text{ см}^{-1}$.

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

Таблица 1 – Характеристические частоты некоторых классов веществ.

Класс веществ	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 средняя переменная	Полосы поглощения в области 1250—800 практического значения не имеют.
	CH ₂ деф.	1475—1450 770—720	средняя средняя	
	С–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	—	Внеплоскостные колебания практического значения не имеют.

		(внеплоск.)		
	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 C=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	сильная	В той же области находятся полосы валентных колебаний O—H и N—H.
	C $\equiv$ 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	C—H вал.	3090—2860	сильная	
	H—C—H деф.	1470—1430	слабая	
	C=C деф.	1780—1610	переменная	
Ароматические углеводороды	C—H вал.	3080—3030		Часто наблюдается набор 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).
	О–Н деф. плоск.	1450—1200	средняя	Практическая значимость отсутствует.
	С–О вал.	1260—970	сильная	Первичные спирты: 1075—1000, вторичные спирты: 1125—1000, третичные спирты: 1210—1100, фенолы: 1275—1150.
	О–Н деф.внеплоск.	<700	средняя	Практическая значимость отсутствует.
Простые эфиры и ацетали	С–О–С вал.асим.	1310—1000	сильная	Иногда полоса расщепляется на 3, 4 или 5 компонент.
	С–О–С вал. сим.	1055—870	сильная	Иногда несколько полос.
Пероксиды	О–О–Н вал.	3450—3200	переменная	
	С–О–О вал.	1200—1000	сильная	
	О–О 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	переменная	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	средняя	Широкая, высокоструктурированная полоса.
	NH_2 деф.	1650—1590, 850—700	средняя 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.
	$\text{C}-\text{N}$ 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	
	$\text{N}=\text{O}$ вал.	1680—1450 (момеры), 1420—1250 (димеры)	очень сильная	
	$\text{C}-\text{N}$ вал.	≈850 (алиф. нитрозосоединения), ≈1100 (аром. нитрозосоединения)		
Имины и оксимы	$\text{C}=\text{N}$ вал.	1690—1520	обычно сильная	
	$\text{O}-\text{H}$ вал.	3600—2700	сильная	
	$\text{O}-\text{H}$ деф.	1475—1315		Практическое значение отсутствует.
Азосоединения	$\text{N}=\text{N}$ вал.	1500—1400	очень слабая	Отсутствует в высокосимметричных соединениях.
Нитрил	$\text{C}\equiv\text{N}$ вал.	2260—2240	средняя	

ы и изонитр илы			или сильная	
Дiazосо единени я	$N^+ \equiv N$ вал.	2310—2130	средняя	Частота зависит от аниона.
	$C=N^+=N$ вал.	2050—2010	очень сильная	
Альдеги ды	C—H комб.	2900—2800, 2780—2680	слабая	Резонанс Ферми.
	C=O вал.	1765—1645	сильная	Алифатические альдегиды дают полосу при 1740—1720 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} (кетотформа и енольная форма соответственно).
Карбоно вые кислоты	COO—H вал.	3550—2500	переменна я	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 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.

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.

Вопросы для собеседования

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 толуола. Полосы с какими частотами доказывают ароматический характер этих соединений? Почему в ИК-спектре бензола отсутствуют полосы в области $2900\text{--}2800\text{ см}^{-1}$?
10. По каким характеристическим частотам в ИК-спектрах ацетона и этанола можно определить, какому соединению принадлежит тот или иной спектр?

РЕЗОНАНСНЫЕ МЕТОДЫ

К методам резонансной спектроскопии относятся метод ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса. Основаны они на изучении взаимодействия ядер и электронов с внешними магнитными полями, при этом вещество начинает поглощать электромагнитное излучение в радиочастотном диапазоне. Поглощение регистрируется в виде резонансного сигнала.

ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Метод **ядерного магнитного резонанса (ЯМР)** основан на взаимодействии внешнего магнитного поля с ядрами, имеющими магнитный момент, т. е. для ядер с ненулевым спином. Спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H в настоящее время наиболее развита и получила название протонный магнитный резонанс (ПМР).

Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекуле показывают различные сигналы ЯМР. Отличие такого сигнала ЯМР от сигнала стандартного вещества позволяет определить так называемый химический сдвиг, который обусловлен химическим строением изучаемого вещества. В методиках ЯМР есть много возможностей определять химическое строение веществ, конформации молекул, эффекты взаимного влияния, внутримолекулярные превращения. Таким образом, метод приобрел огромное значение для исследования молекулярной структуры и обменных взаимодействий в молекуле. Тем самым определились также две основные области применения спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Спектроскопия ЯМР наряду и в сочетании с другими физическими методами является эффективным методом исследования химического строения молекул, стереохимической конфигурации и конформации. Для получения данных о структуре соединения, требуется использовать по возможности все параметры спектра ЯМР, а это по крайней мере следующие данные:

- 1) химический сдвиг сигнала ЯМР, определяемый по центру сигнала (мультиплета);
 - 2) мультиплетность сигнала, связанная с числом взаимодействующих ядер и их спинами;
 - 3) константы спин-спинового взаимодействия ядер;
 - 4) отношение интенсивностей компонент мультиплета;
- интегральная интенсивность сигналов (мультиплетов). **Происхождение спектров ЯМР**

Как известно, атомы состоят из атомных ядер и электронных оболочек. Каждое атомное ядро несет положительный заряд, кратный заряду ядра водорода (протона). Ядро состоит из протонов и нейтронов, каждый из которых обладает собственным спином равным $I = \frac{1}{2}$. Сумма спинов нуклонов дает суммарный спин ядра $J \geq 0$.

Значение J определяется числом протонов (т.е. зарядом) и нейтронов (т.е. порядковым номером):

- при четном заряде (Z) и массовом числе (т.е. четное число p и n) ядерный спин равен $J = 0$ (^{12}C , ^{16}O , ^{32}S и т.д.)

- при нечетном массовом числе и любом заряде (Z) (т.е. порядковым номером) ядерный спин имеет нецелочисленные значения $J = 1/2, 3/2, 5/2$ и т.д. (^1H , ^{13}C , ^{17}O , ^{19}F , ^{11}B , ^{31}P и т.д.)

- при четном массовом числе и нечетном заряде (Z) и (т.е. нечетное число p и n) ядерный спин принимает целочисленные значения $J = 1, 2, 3$ и т.д. (^2H , ^{14}N , ^{10}B , ^{30}P)

Согласно законам электродинамики – вращение заряженной частицы вокруг некоторой оси индуцирует магнитное поле, совпадающее с осью вращения.

Представим себе ядро в виде шарика, в котором более или менее равномерно распределен положительный заряд. Если предположить, что этот шарик вращается, то его заряд будет двигаться по круговой орбите вокруг оси вращения. Таким образом возникает круговой электрический ток, который и индуцирует магнитное поле, т. е. является магнитом.

Ядра, вращающиеся вокруг своей оси, имеют собственный момент количества движения, который называют также спином ядра.

$$J = \hbar I$$

Магнетизм ядра количественно выражается магнитным моментом. Если атомное ядро имеет спин, то оно имеет также магнитный момент.

Магнитный момент и спин ядра взаимно пропорциональны. Константа пропорциональности называется гиромагнитным отношением:

$$\mu = \gamma J$$

где J — спиновое квантовое число, γ — гиромагнитное отношение, функциональная магнитная постоянная.

Если магнитное атомное ядро поместить в магнитное поле, то на него будет действовать ориентирующая сила. В качестве примера рассмотрим поведение стрелки компаса в магнитном поле Земли.

Стрелка компаса, сама являющаяся магнитом, ориентируется в магнитном поле Земли, В положении равновесия она располагается параллельно магнитным силовым линиям поля Земли. Если стрелку компаса повернуть на некоторый угол θ , а затем вновь отпустить, то после нескольких колебаний она возвращается в положение равновесия, которому соответствует минимум энергии. Энергия стрелки тем выше, чем больше отклонение от положения равновесия, т.е. чем больше угол θ :

$$E = -H\mu \cdot \cos\theta$$

где E — энергия, H — напряженность магнитного поля μ — магнитный момент (суммарный), θ — угол отклонения.

Для стрелки компаса можно произвольно выбирать угол θ и тем самым — любое значение энергии в интервале от $+\mu H$ до $-\mu H$. Магнитные атомные ядра, напротив, не могут занимать произвольного положения во внешнем магнитном поле. Они имеют лишь несколько разрешенных ориентации и, следовательно, Несколько энергетических уровней.

Угловой момент и магнитный момент ядра квантованы, и собственные значения проекции и углового и магнитного моментов на ось z произвольно выбранной системы координат определяются соотношением

$$J_z = m_I \mu_I$$

$$\mu_z = \gamma \mu_I$$

где μ_I магнитное квантовое число собственного состояния ядра, его значения определяются спиновым квантовым числом ядра

Это явление типично для микромира. Рассмотрим, например, атомную модель Бора. Согласно этой модели, электроны вращаются вокруг ядра только по определенным орбитам. Они могут иметь лишь определенные дискретные значения энергии. Энергия, освобождающаяся при переходе электрона с внешней орбиты (с большей энергией) на внутреннюю (с меньшей энергией), излучается в виде электромагнитного колебания. Частота этого колебания зависит от разности энергий обоих уровней (орбит):

$$\Delta E = h\nu$$

где ΔE — разность энергий двух уровней, h — постоянная Планка, ν — частота электромагнитного колебания

Квантование энергии проявляется и в поведении ядерного магнита в магнитном поле. Это квантование представляет таким образом, что разрешенными являются только определенные направления между магнитным моментом ядра и силовыми линиями внешнего магнитного поля, и называют его квантованием по направлению. Число возможных направлений спина зависит от вида ядра. Каждое ядро имеет спиновое квантовое число J , из которого выводится число разрешенных направлений (рис. 2).

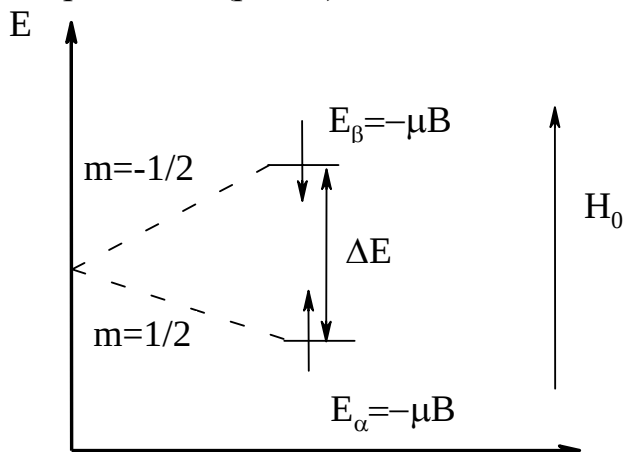


Рис.2. Расщепление энергетических уровней ядра с $J = 1/2$ в магнитном поле. B — индукция внешнего магнитного поля, которая в принципе совпадает с напряженностью внешнего магнитного поля H_0 .

Ядра с нецелым спином могут вступать во взаимодействие со внешним магнитным полем, переходя в результате на другие энергетические уровни. Энергия этих уровней строго квантована и зависит от природы ядра, его электронного окружения, различных внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Возможно три типа распределения ядер по энергии:

1. При равновесной заселенности уровней избыток частиц в более низком энергетическом состоянии достаточен для того, чтобы при облучении образца наблюдалось поглощение.
2. При равной заселенности энергетических уровней никаких сигналов не наблюдается, т.к. вероятны переходы в обоих направлениях.
3. При неравновесно высокой заселенности верхнего энергетического уровня наблюдаются сигналы эмиссии (ипускания).

Для существования различия в заселенности необходим перенос энергии молекулярного движения на спины ядер. Различие в заселенности возникает только в том случае, если после наложения магнитного поля, т.е. с того момента, когда ядра окажутся в магнитном поле, проходит некоторое время. Это время называется временем спин-решеточной релаксации T_1 .

Ядра со спиновым квантовым числом $J > 1/2$, кроме магнитного дипольного момента, имеют еще электрический квадрупольный момент. У этих ядер возможен быстрый перенос энергии — время релаксации очень мало. К сожалению, слишком малое время релаксации вызывает уширение сигналов поглощения, что нежелательно в спектрах высокого разрешения.

Слишком большое время релаксации T_1 (например, у ядер ^{13}C) также затрудняет наблюдение сигналов поглощения столь важное для резонанса различие в заселенности уровней при наложении относительно сильного переменного поля выравнивается быстрее, чем его удастся обнаружить, — сигнал как таковой исчезает. Это явление называется насыщением.

Однако обычно, сигнал, достигнув максимального значения, со временем не изменяется. Это происходит благодаря безизлучательным процессам, приводящим к потере ядрами энергии и возвращению их на более низкий энергетический уровень. Эти процессы называют *релаксационными*.

Химический сдвиг.

Разница между положениями пиков поглощения протона измеряемого вещества и протона эталонного образца называется химическим сдвигом.

Тетраметилсилан избран в качестве общепринятого стандарта для химических сдвигов протонов. Мерой химического сдвига какого-либо из протонов (в данном случае протонов ацетона) является расстояние между соответствующим сигналом и сигналом от ТМС.

Ослабление магнитного поля электронными оболочками атомов можно объяснить следующим образом.

Если поместить электронную систему (например, атом или молекулу) в магнитное поле, то электроны получают дополнительное количество движения. Они начинают прецессировать вокруг направления приложенного поля. Движущиеся заряды — это электрический ток, а электрический ток в свою очередь индуцирует магнитное поле. Такое индуцированное магнитное поле направлено противоположно внешнему магнитному полю и ослабляет его. Индуцированное магнитное поле тем сильнее, чем сильнее само внешнее магнитное поле H_0 , оно пропорционально H_0 :

$$H_{\text{эфф}} = H_0 - H_{\text{доп}} = H_0 - \delta H_0. \quad (2)$$

где H_0 — внешнее магнитное поле, $H_{\text{доп}}$ — напряженность индуцированного поля, δ — константа экранирования.

Коэффициент пропорциональности δ называется константой экранирования, и имеет порядок величины 10^{-5} — 10^{-7} (для протонов).

Таким образом, уравнение (1) можно преобразовать:

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} (1 - \delta) H_0 \quad (3)$$

Константа экранирования принимает различные значения в зависимости от химического окружения ядер. Чем выше электронная плотность вокруг ядра, тем сильнее индуцированное поле.

Химический сдвиг сильно зависит от рабочей частоты или рабочей напряженности поля. Следовательно, при измерении химического сдвига в единицах частоты или напряженности поля нужно непременно указывать рабочую напряженность поля (или соответственно рабочую частоту).

Чтобы получить данные, независимые от условий съемки, для химических сдвигов ввели δ -шкалу. Для этого просто делят химические сдвиги, измеренные в Гц, на рабочую частоту и приводят полученную безразмерную величину в м. д..
Пример

$$\delta = \frac{H_{\text{эт}} - H_{\text{обр}}}{H_0} \cdot 10^6 = \frac{\nu_{\text{эт}} - \nu_{\text{обр}}}{\nu_0} \cdot 10^6$$

$$\delta_{\text{ацетон}} = \frac{52,5}{25 \cdot 10^6} = 2,1 \cdot 10^{-6} = 2,1 \text{ м.д.}$$

$$\delta_{\text{ацетон}} = \frac{126}{60 \cdot 10^6} = 2,1 \cdot 10^{-6} = 2,1 \text{ м.д.}$$

Величина δ положительна, когда сигнал находится в области поля с меньшей напряженностью или, что то же самое, при более высокой частоте, чем сигнал ТМС, что справедливо для большинства сигналов органических соединений. Величина δ отрицательна, когда сигнал расположен в области поля с большей напряженностью или соответственно при более низкой частоте, чем сигнал ТМС.

Степень экранирования определяется электронной плотностью вокруг протона, связанного с атомом углерода, и в первом, очень грубом приближении зависит от индуктивного эффекта других групп, присоединенных к данному атому углерода. Эти эффекты выражены слабо, и поэтому сдвиги составляют миллионные доли (т. е. единицы герц при 60 или 100 МГц поля) по отношению к стандартному образцу.

Для качественного анализа с помощью ЯМР используют анализ спектров, основанный на таких замечательных свойствах данного метода:

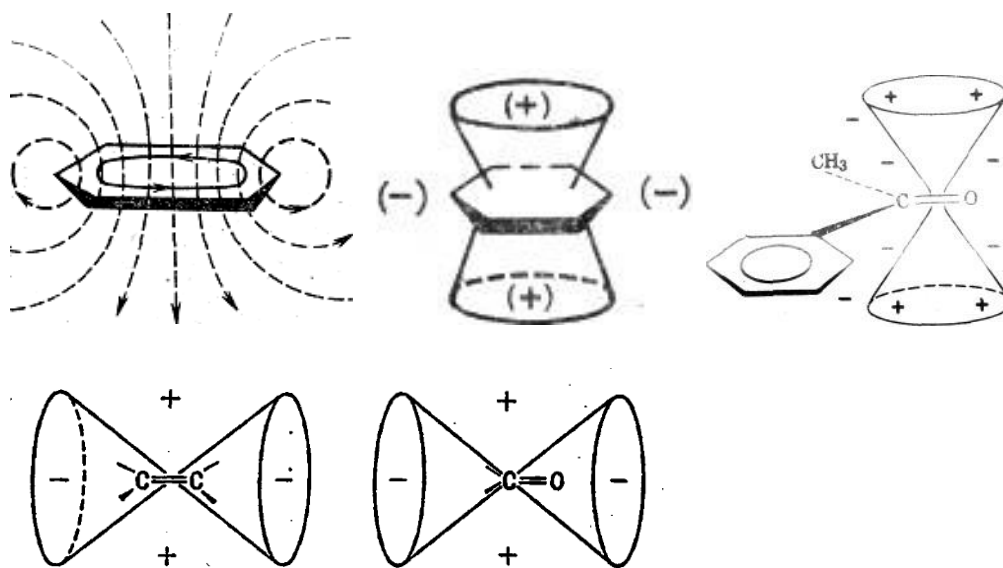
- сигналы ядер атомов, входящих в определенные функциональные группы, лежат в строго определенных участках спектра
- интегральная площадь, ограниченная пиком, строго пропорциональна количеству резонирующих атомов
- ядра, лежащие через 1-4 связи, способны давать мультиплетные сигналы в результате т.н. расщепления друг на друга

Химический сдвиг зависит от диамагнитного экранирования, индуцированного полем H_0 , и поэтому величина химического сдвига,

выраженная в герцах, прямо пропорциональна напряженности внешнего поля H_0 и, следовательно, приложенной радиочастоте. Чтобы растянуть шкалу химических сдвигов, можно увеличить напряженность магнитного поля, но до того предела, когда оно еще сохраняет свою однородность.

На величину химического сдвига влияет в первую очередь электронная плотность у протона. Во фрагменте $Y-X-H$ она зависит от электроотрицательности соседнего атома X и индуктивного эффекта соседних групп Y . Циркуляция электронов связи $X-H$ в поле H_0 индуцирует локальное магнитное поле, которое в месте нахождения протона всегда направлено против H_0 . Таким образом возникающие магнитные поля экранируют протон от поля H_0 , и чем больше это экранирование, тем в более сильных полях наблюдается сигнал протона.

На химический сдвиг протонов оказывают также влияние магнитные поля, возникающие в результате циркуляции электронов в других участках молекулы. Эти поля могут оказывать на протон как экранирующее, так и дезэкранирующее действие, что можно показать на примере бензола. Если молекула бензола ориентирована перпендикулярно направлению поля H_0 , то циркуляция π -электронов индуцирует поле, направление которого показано на рис.



Протоны ароматического кольца находятся в области, где направление обоих полей совпадает, происходит дезэкранирование протона, и его сигнал наблюдается в слабом поле (7—8 м.д.). Следует помнить, что в результате броуновского движения ориентация молекулы бензола по отношению к направлению магнитного поля H_0 может быть различна, но на химический сдвиг влияют лишь определенно-ориентированные молекулы.

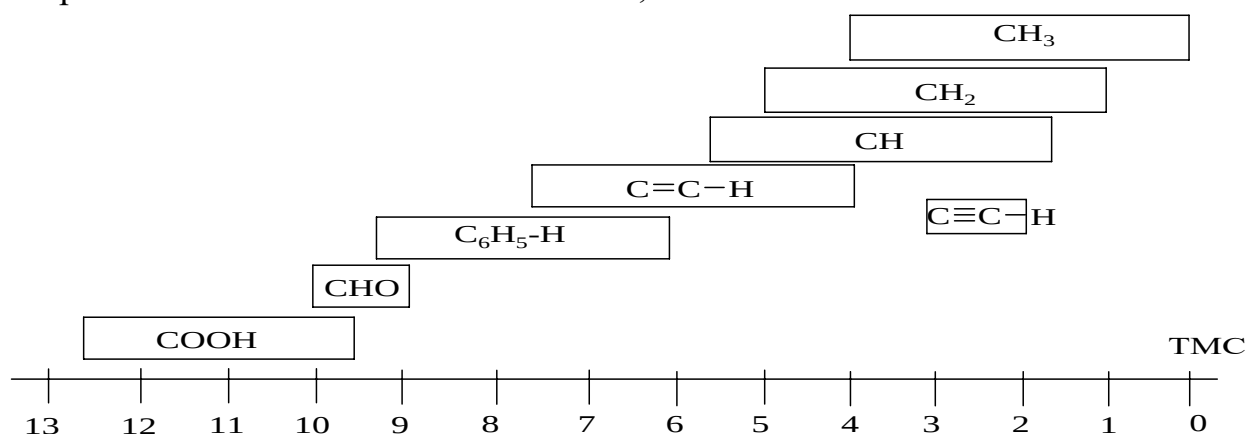
Области экранирования и дезэкранирования для магнитно-анизотропных групп обычно изображают при помощи так называемых конусов анизотропии. На рис. представлены конусы анизотропии для некоторых групп. Знаком плюс обозначают область экранирования, минусом — дезэкранирование. Сигналы протонов, попадающих в область экранирования, наблюдаются в сильных полях (например, протон ацетилена имеет $\delta = 2,35$ м.д.), а находящиеся в

области дезэкранирования проявляются в слабых полях (протоны альдегидной группы имеют $\delta = 9 - 10$ м.д.).

Анизотропным эффектом обладают в той или иной степени все группы и связи. Анизотропия одинарной связи обуславливает разницу в положении сигналов аксиальных и экваториальных протонов в жестких циклогексановых системах.

Итак, положение резонансного сигнала (химический сдвиг) определяется совокупностью электронной плотности вокруг рассматриваемого протона и анизотропных эффектов соседних групп.

Величины химических сдвигов (δ и τ) являются усредненными и указывают скорее на область возможных значений, чем на точные числа

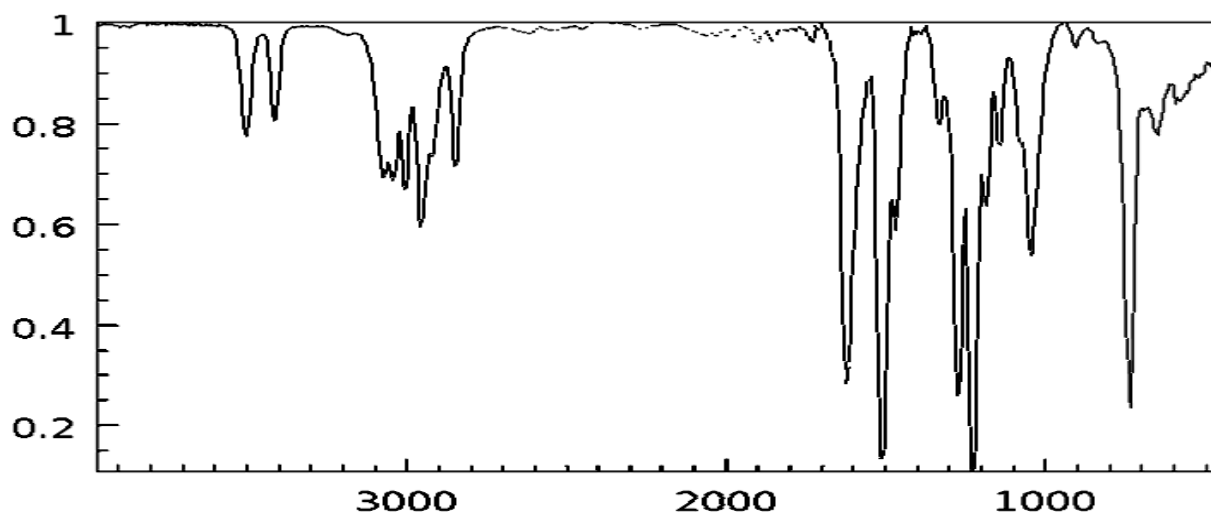
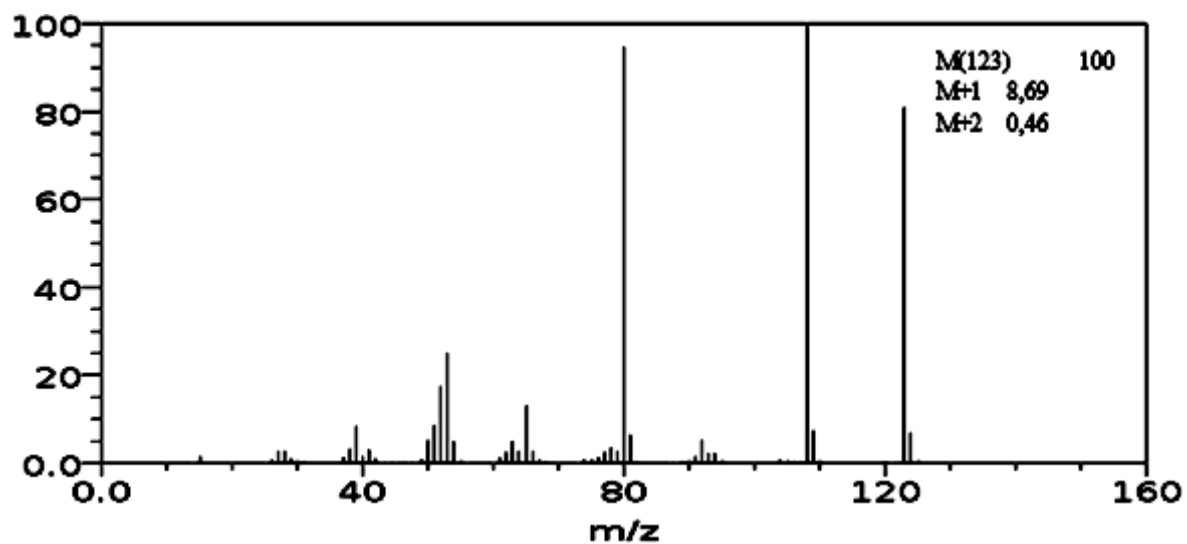
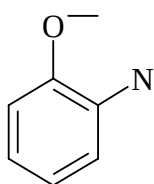


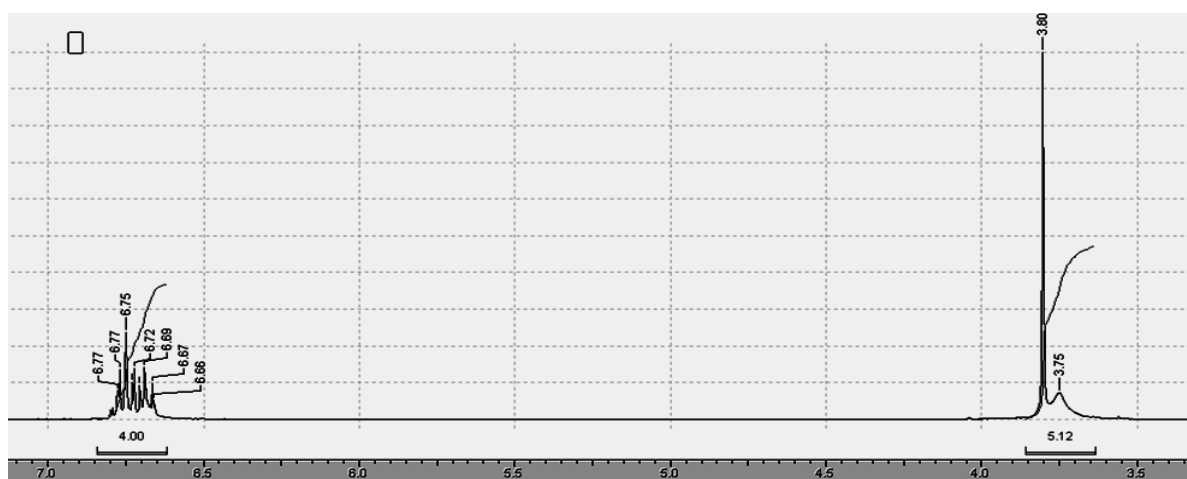
Следует отметить, что положение сигналов протонов гидроксильной и аминогруппы может изменяться в широких пределах. Это связано с их способностью образовывать водородные связи, что приводит к изменению экранирования протона. Если в растворе существует равновесие между молекулами свободными и связанными водородной связью, то положение сигнала определяется состоянием равновесия и зависит от концентрации, температуры и растворителя. При этом сигнал проявляется в области, промежуточной между сигналами свободной и полностью связанной группы X—H. Полезно напомнить, что в ИК-спектрах свободные и связанные водородной связью гидроксильные и аминогруппы фиксируются отдельно и состояние равновесия определяется соотношением интенсивности их полос поглощения.

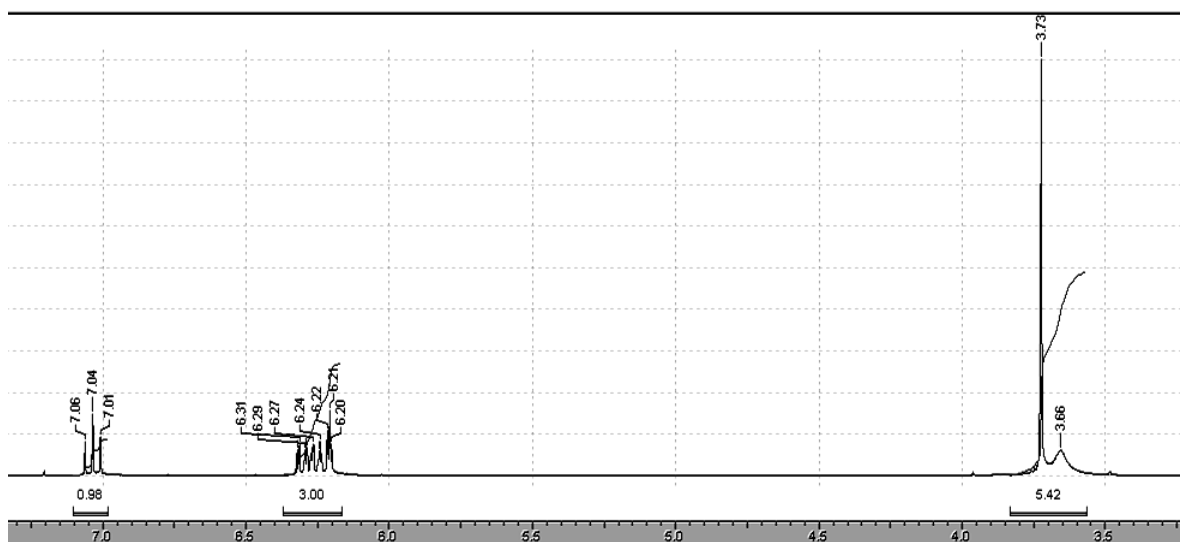
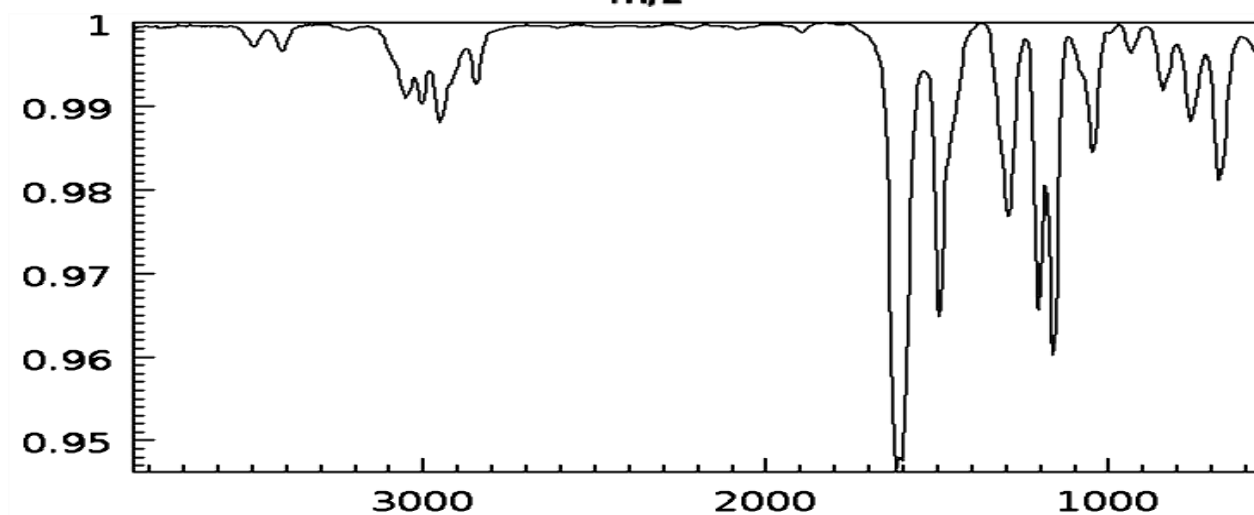
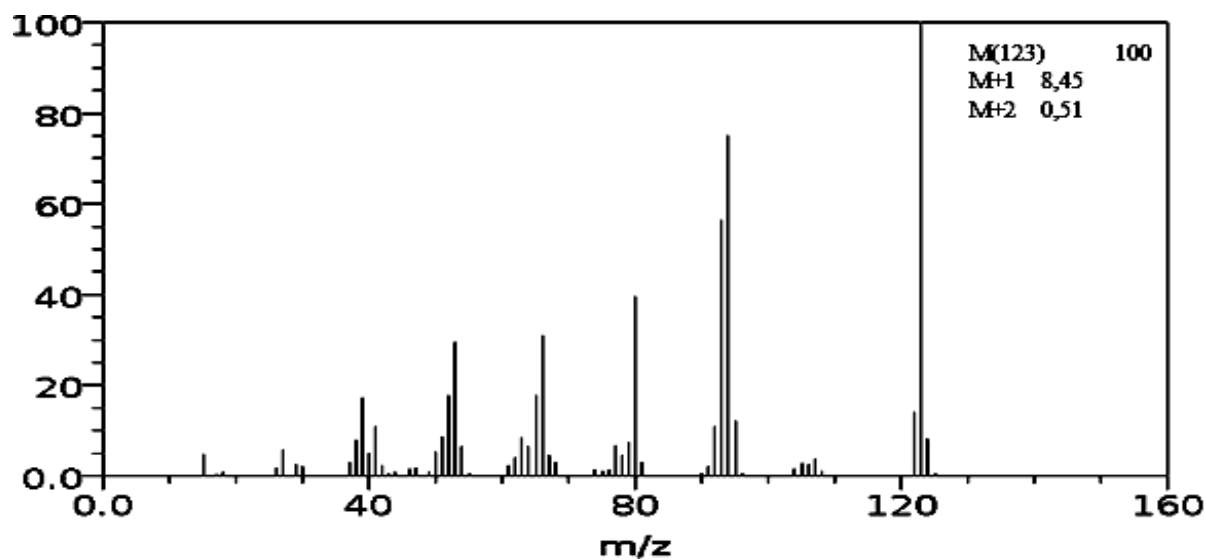
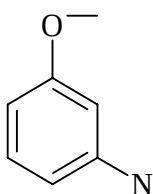
Вопросы для собеседования.

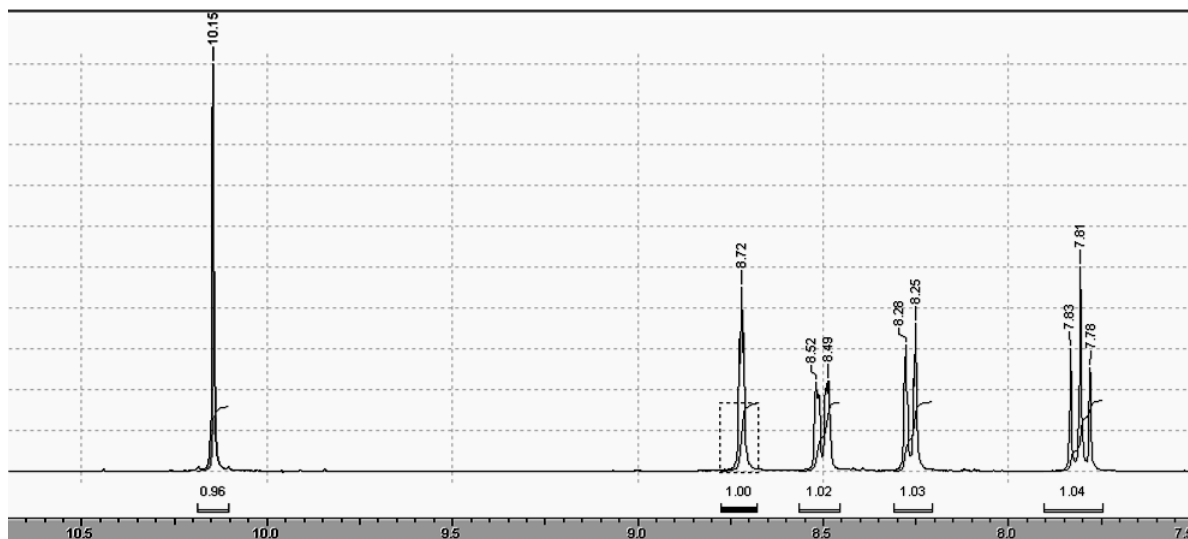
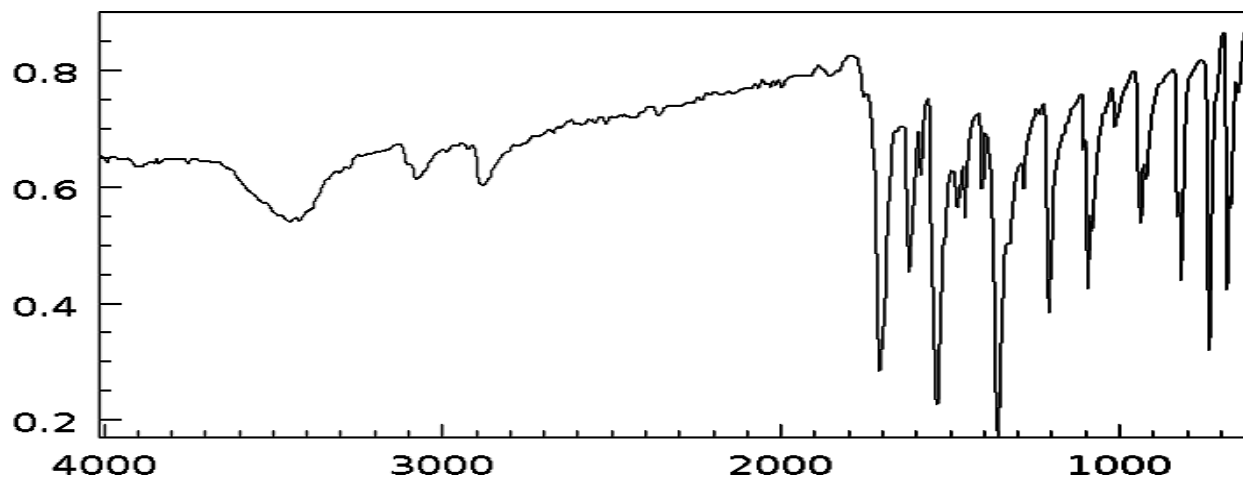
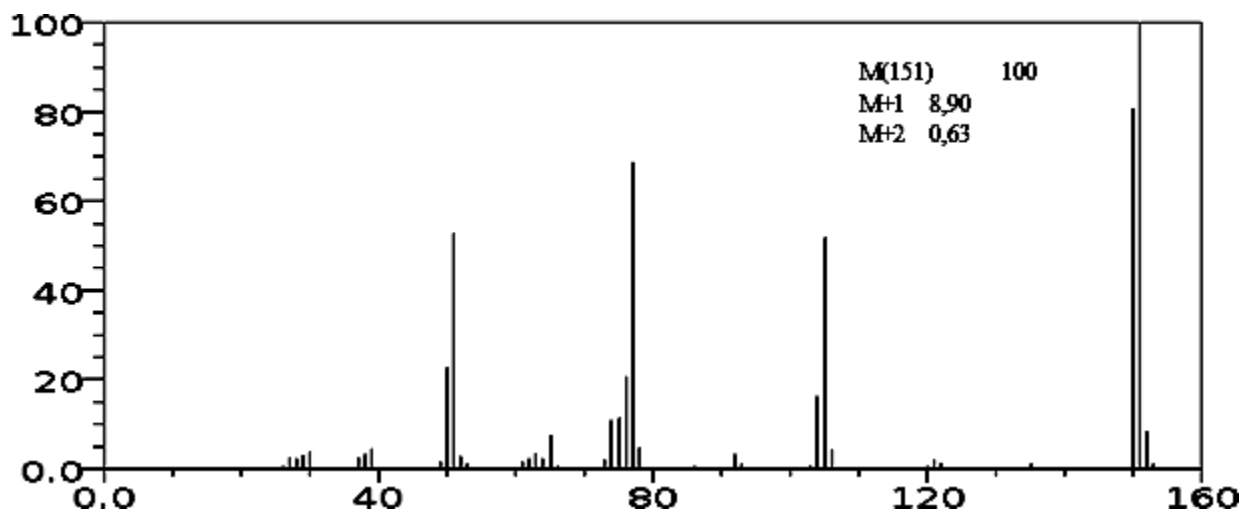
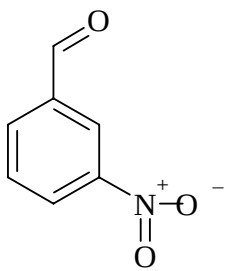
1. Что такое химический сдвиг?
2. Как можно провести количественный анализ по ЯМР¹H-спектрам?
3. Объясните причины появления мультиплетных сигналов в спектрах ЯМР ¹H.
4. Охарактеризуйте характер спин-спинового взаимодействия в полученном спектре.

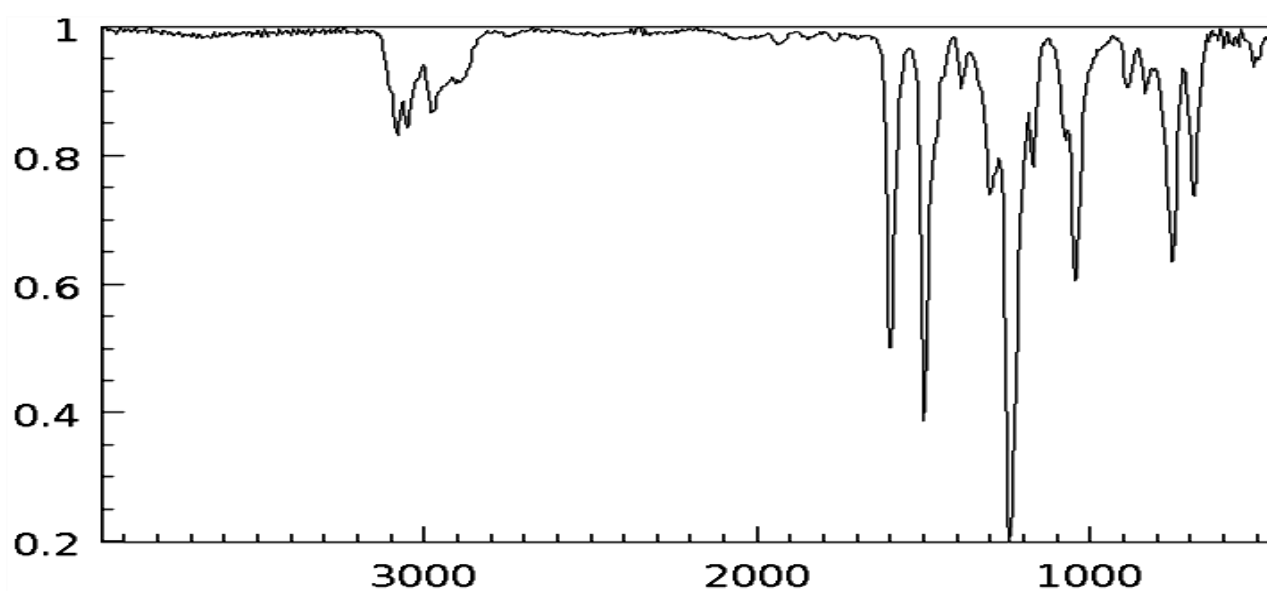
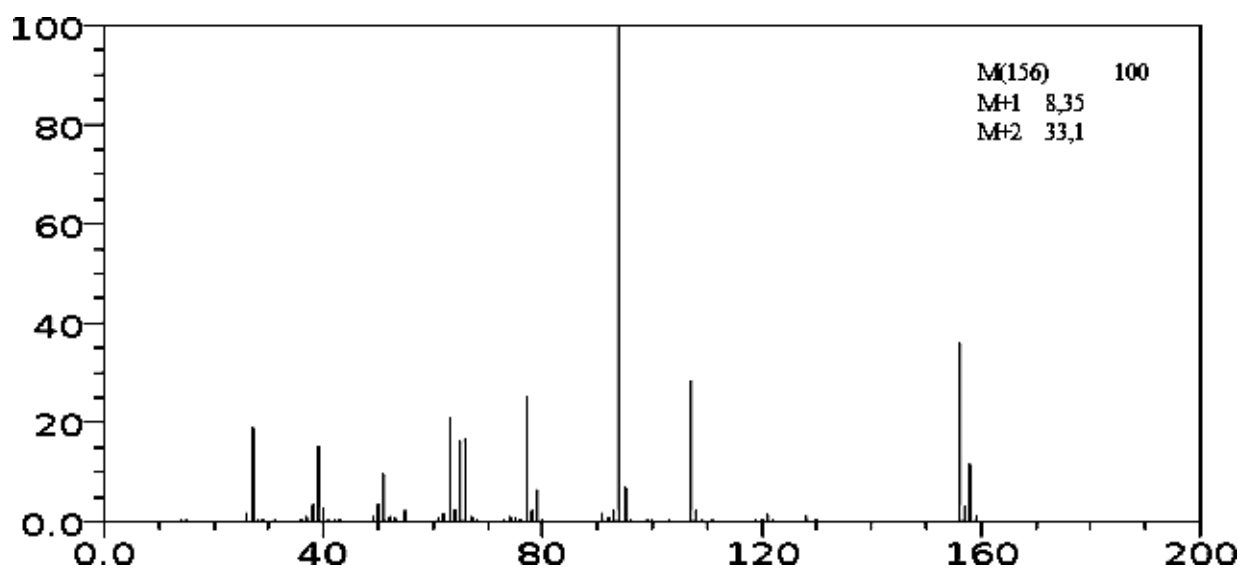
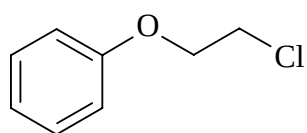
Соотнесите данные спектров со строением соединений.

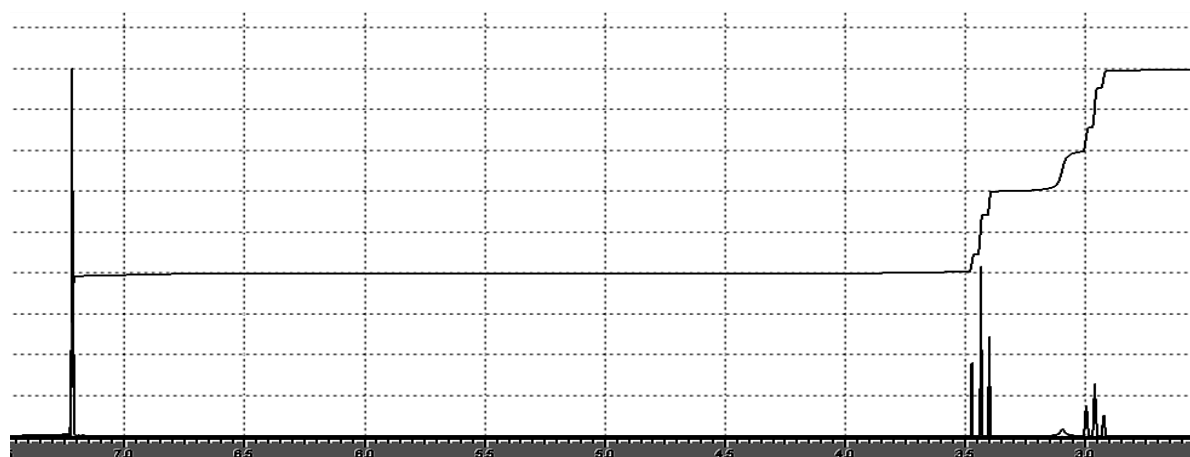
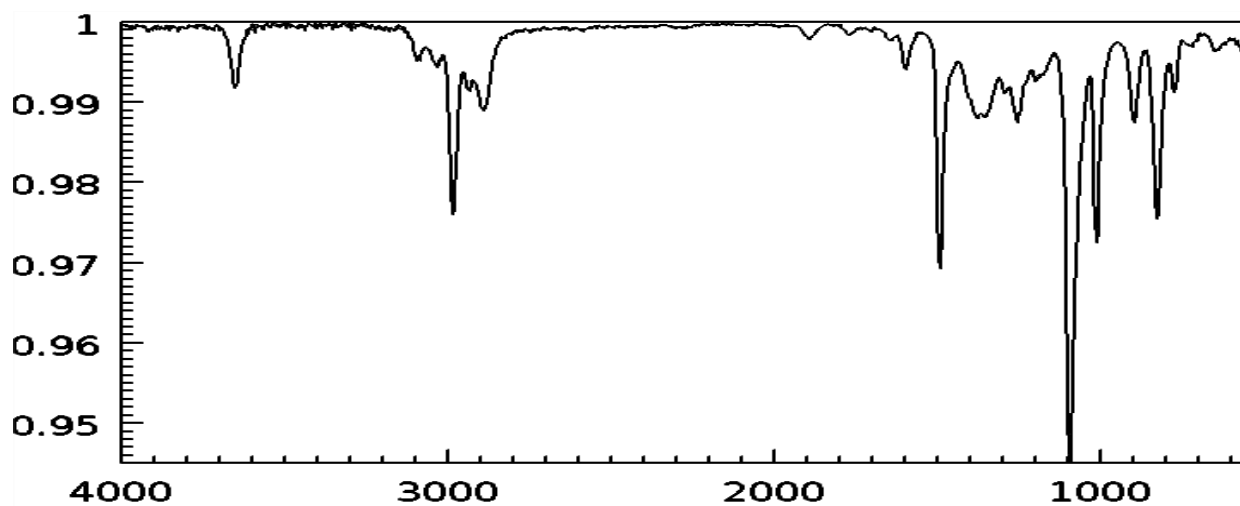
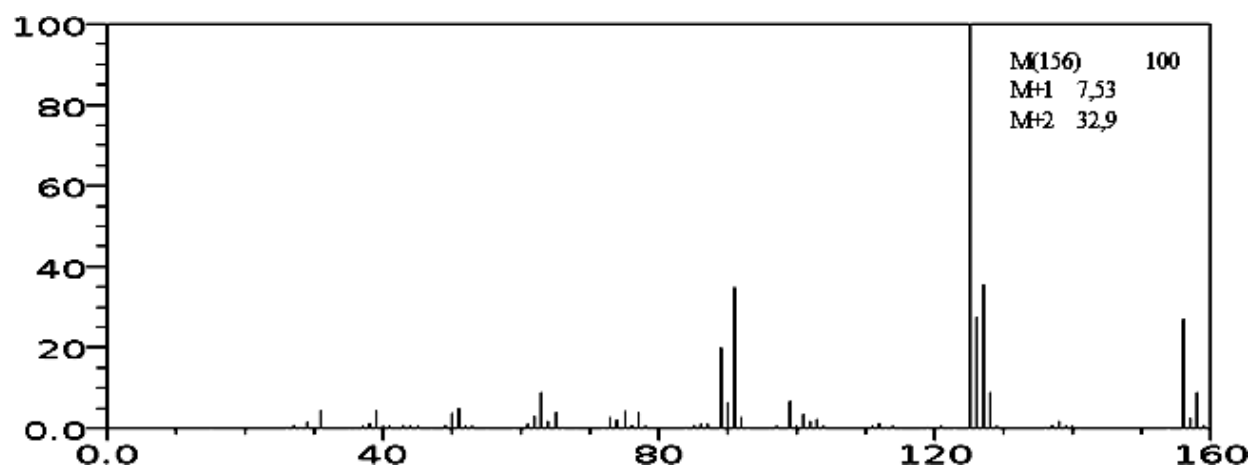
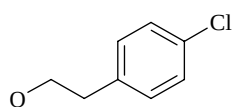


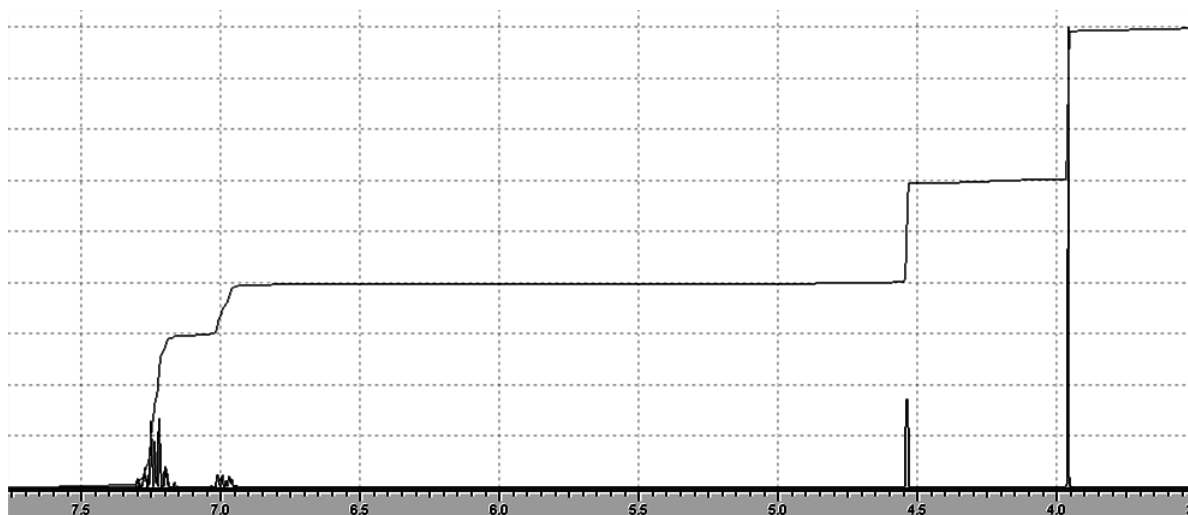
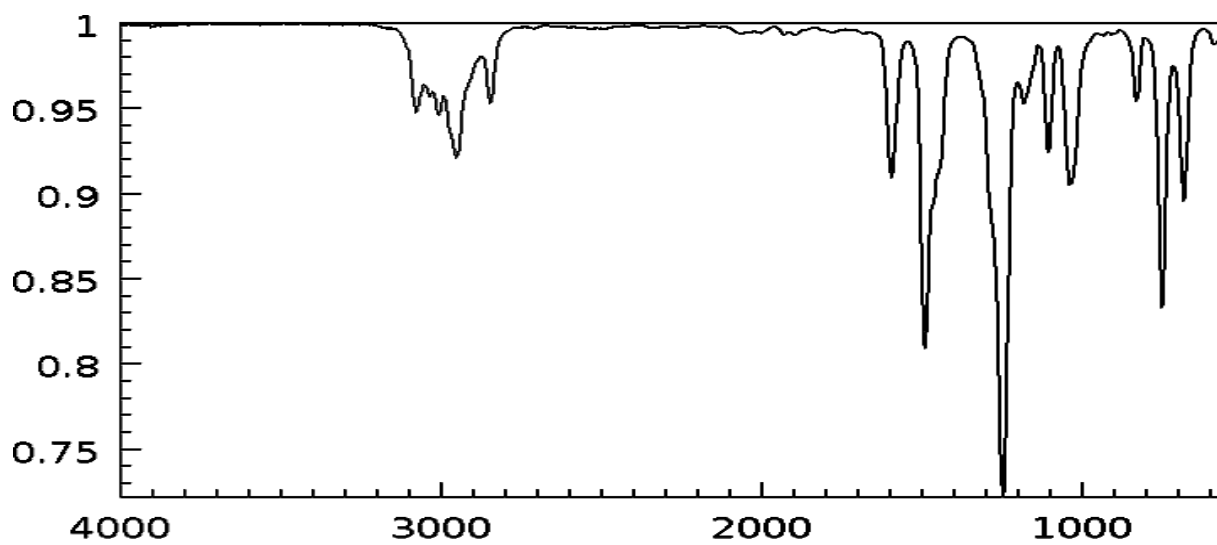
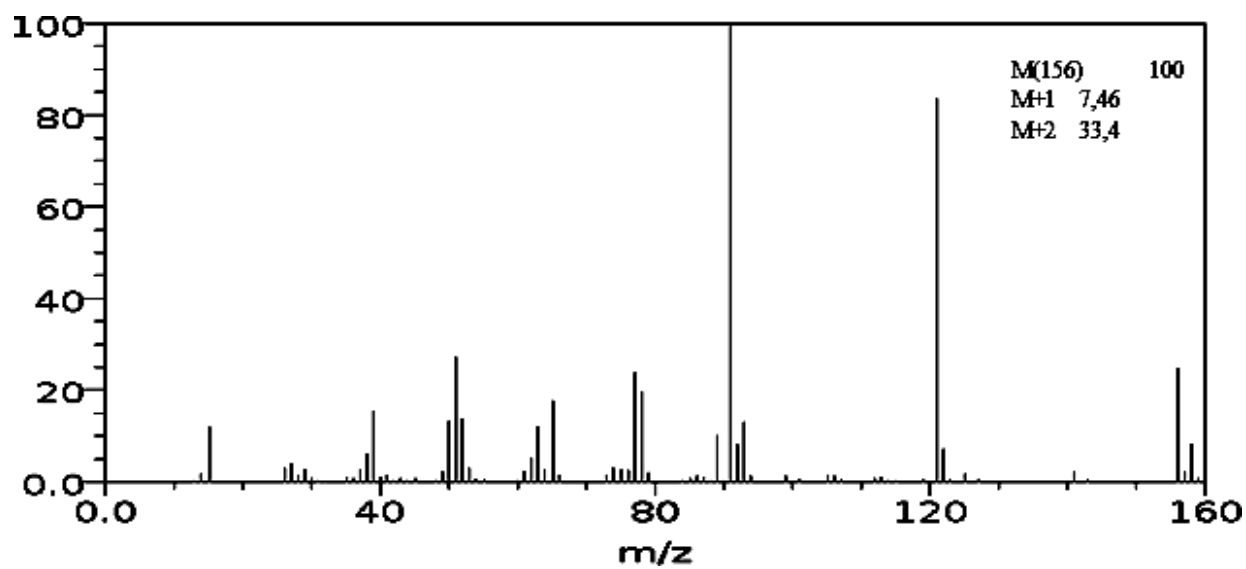
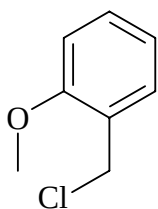


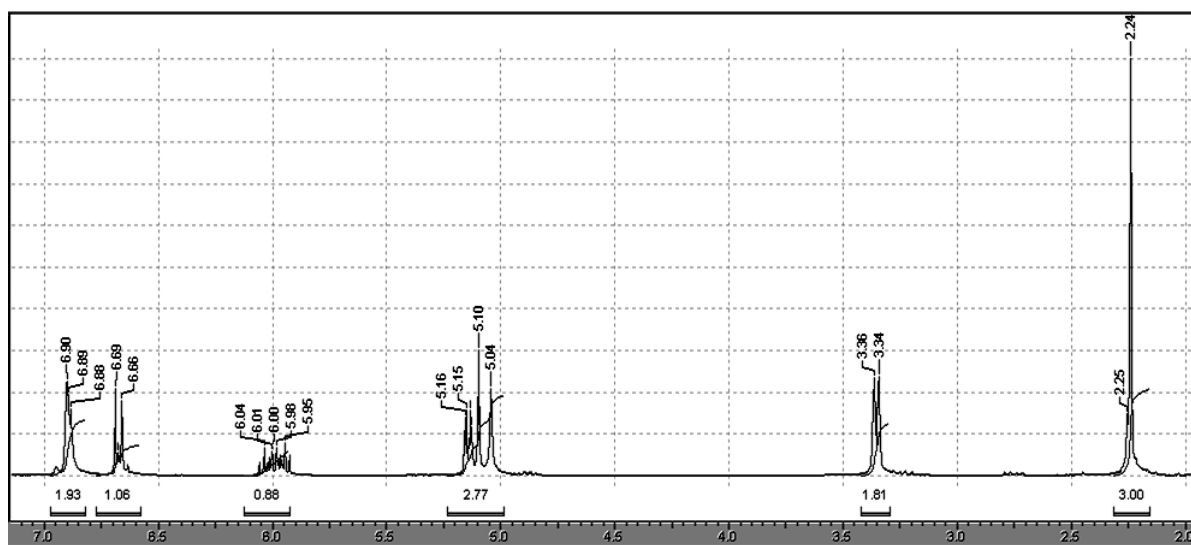
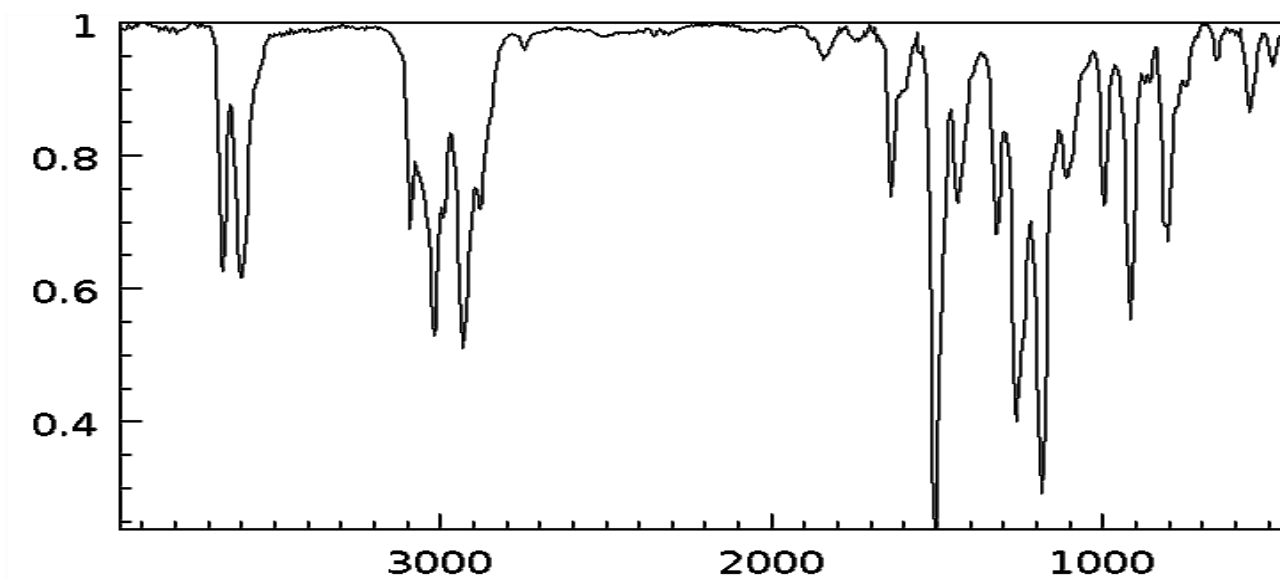
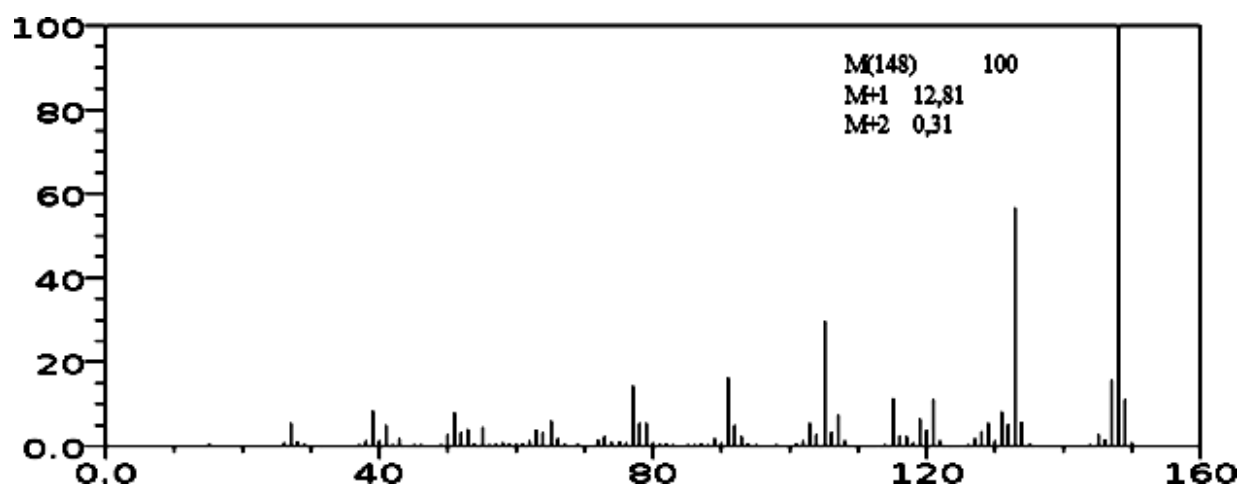
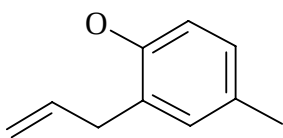


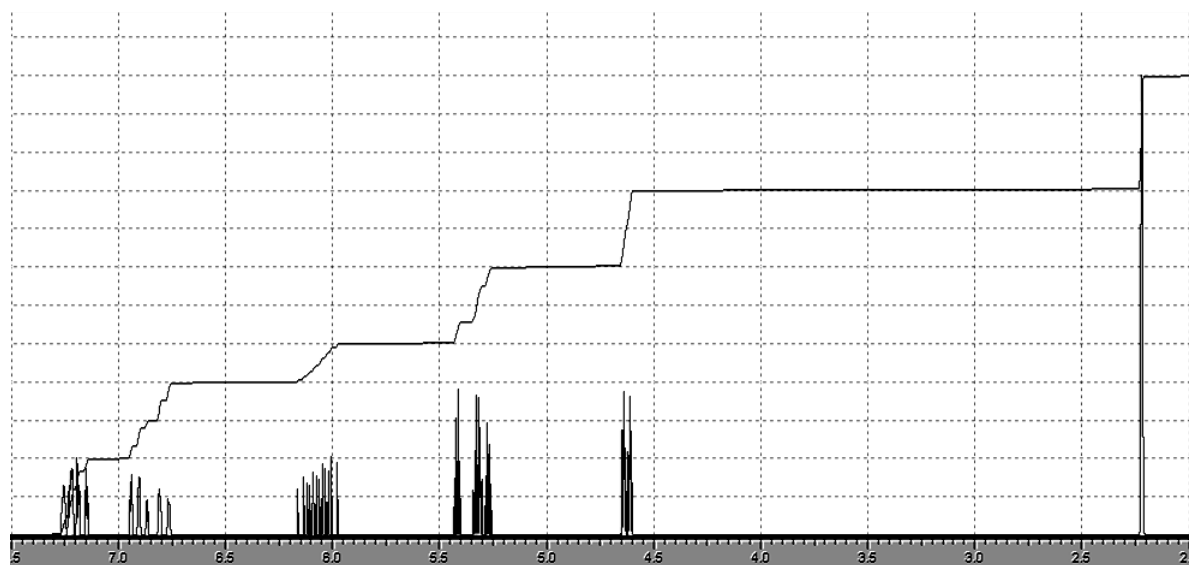
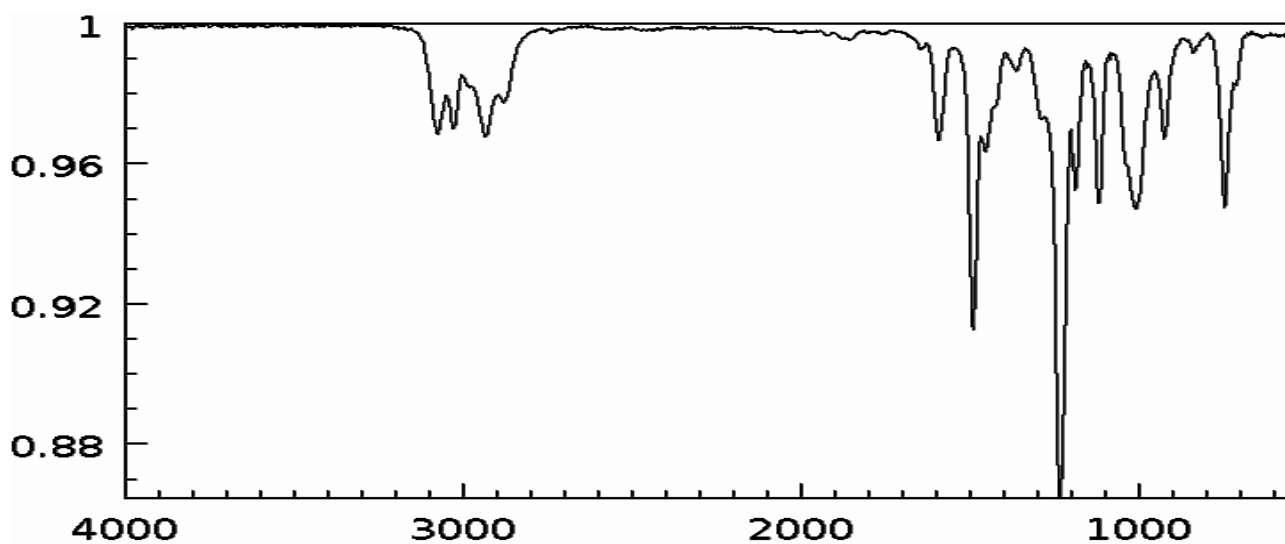
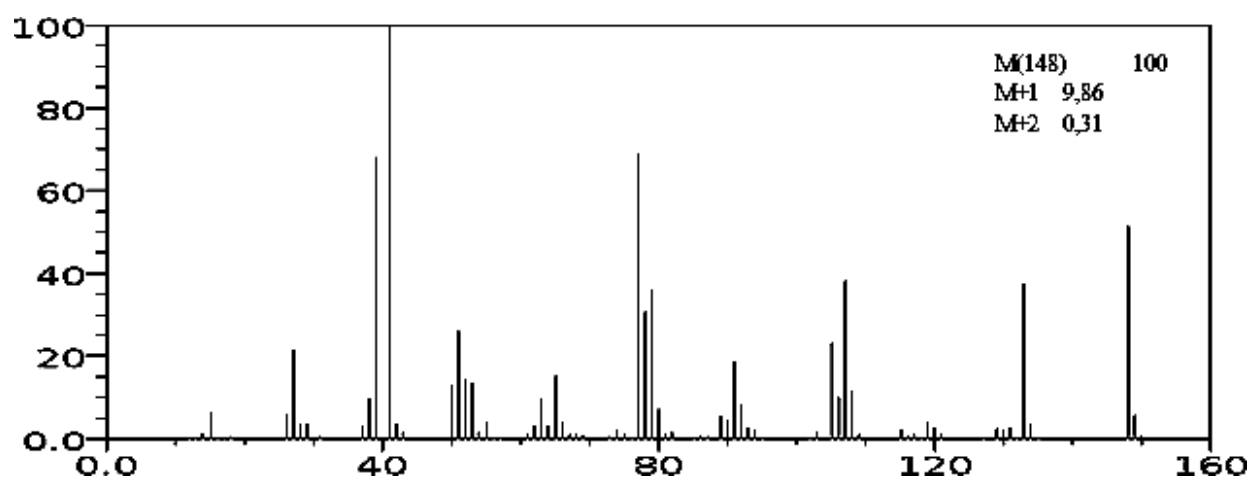
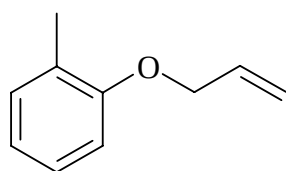


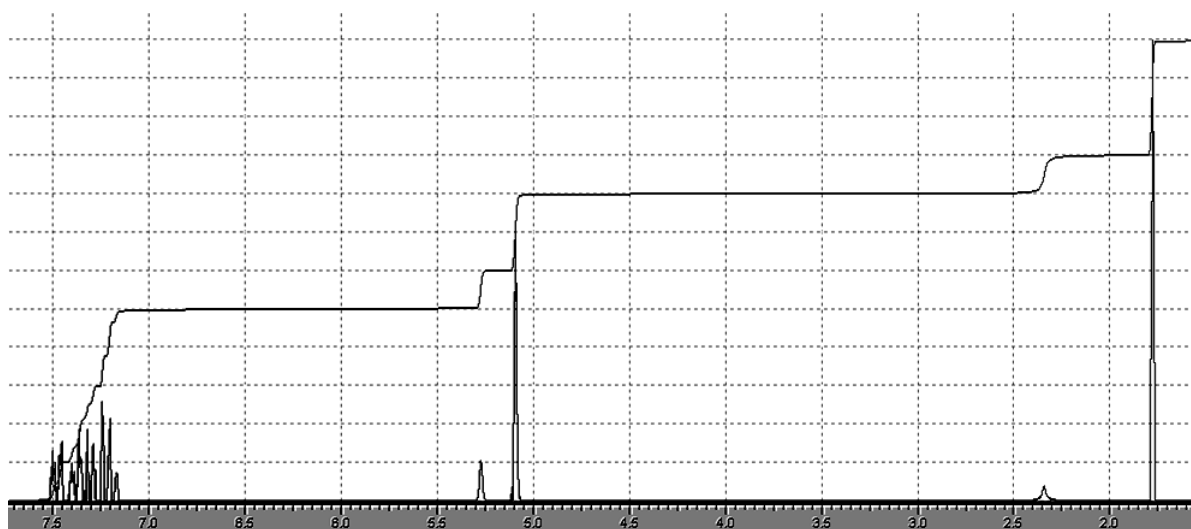
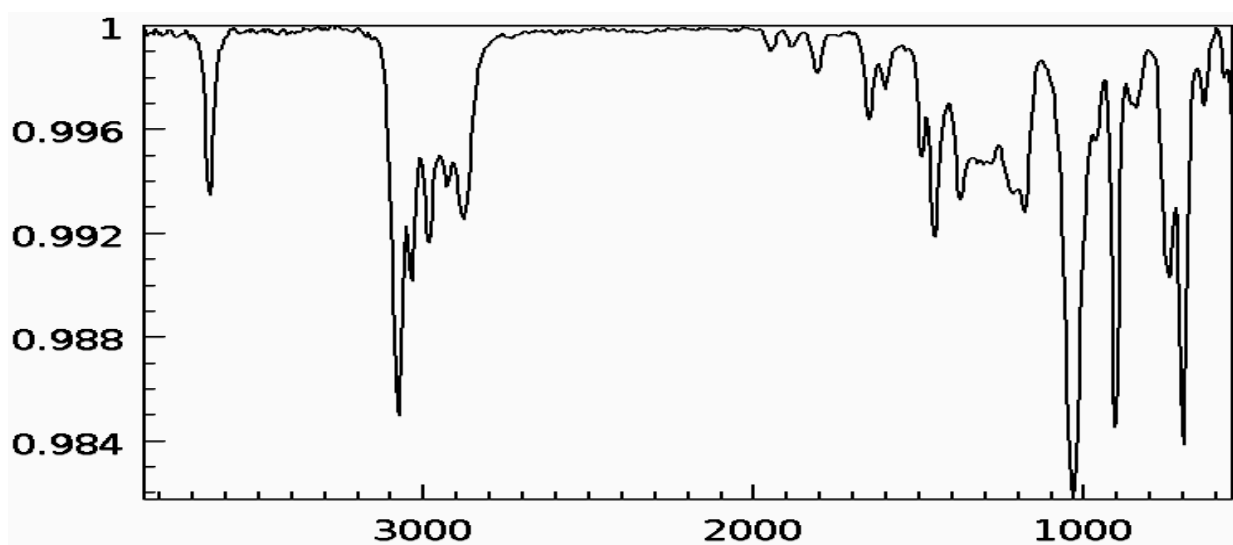
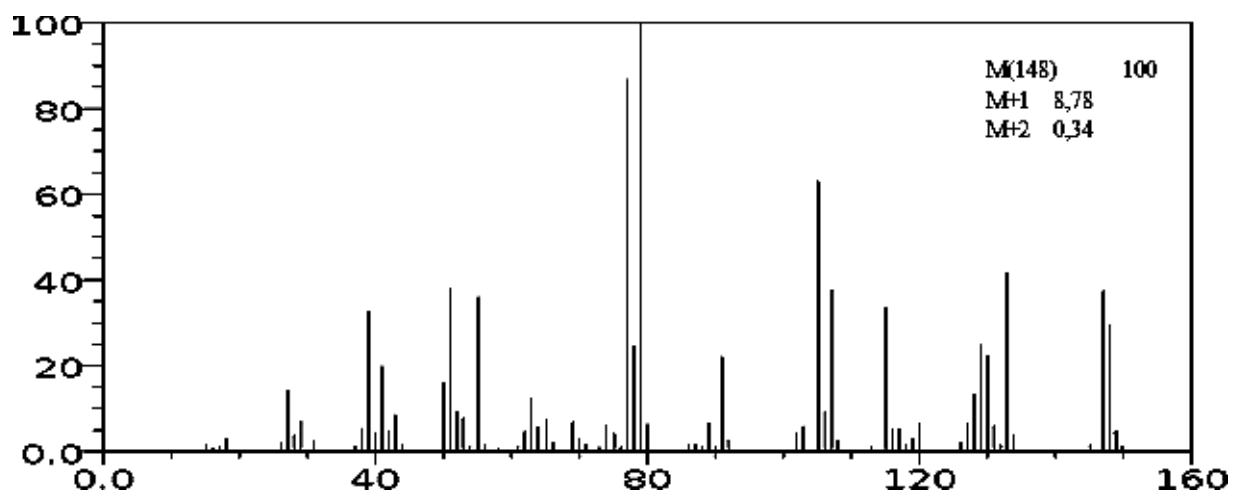
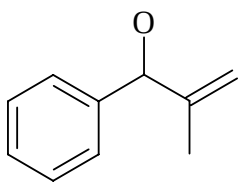


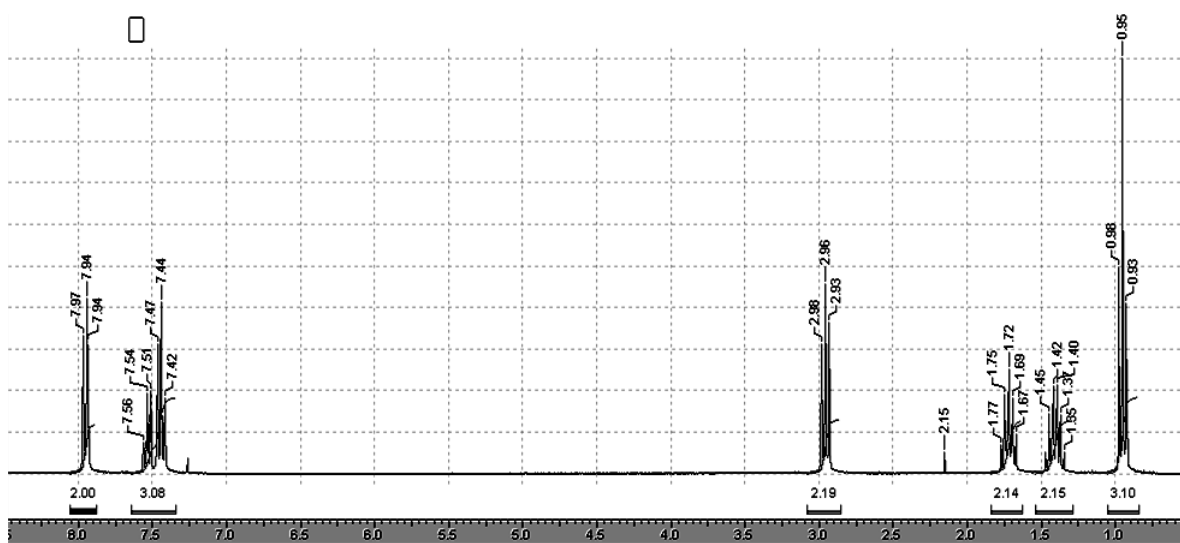
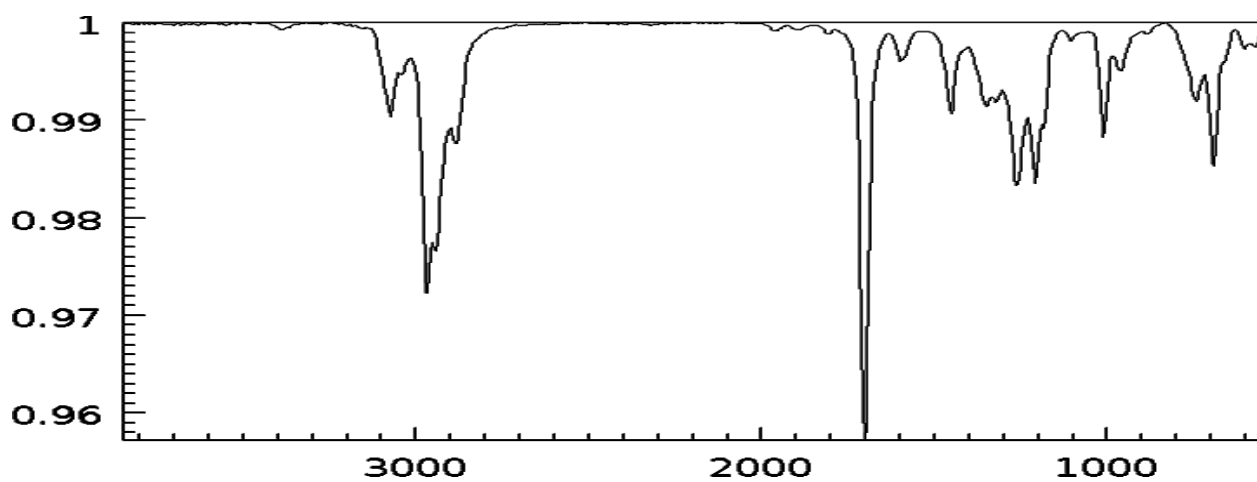
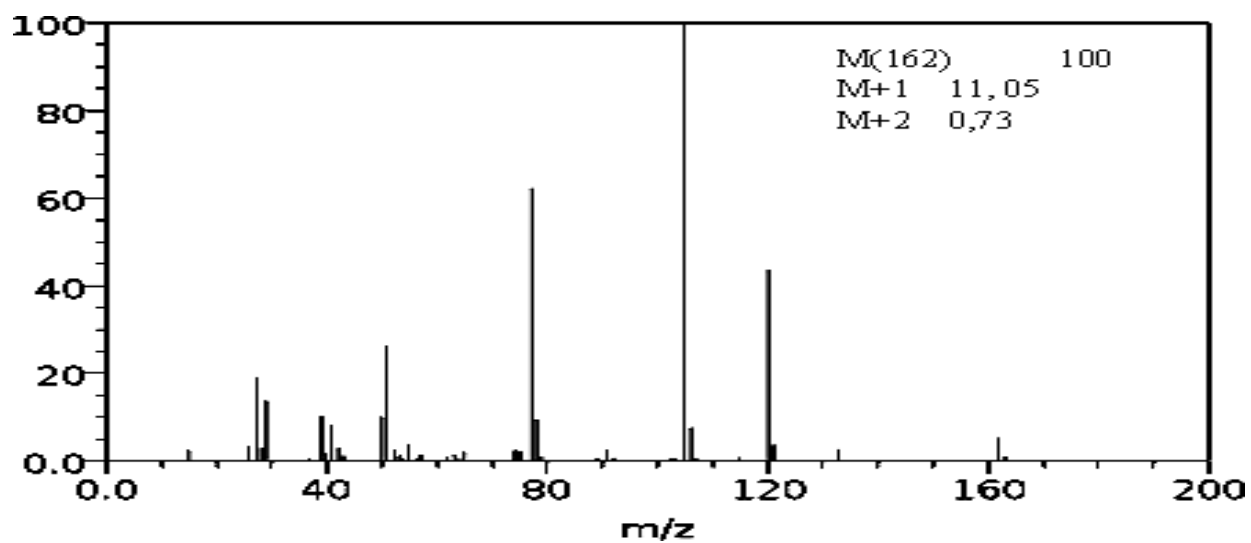
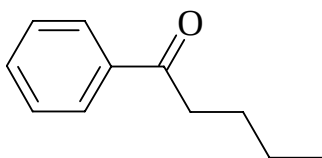


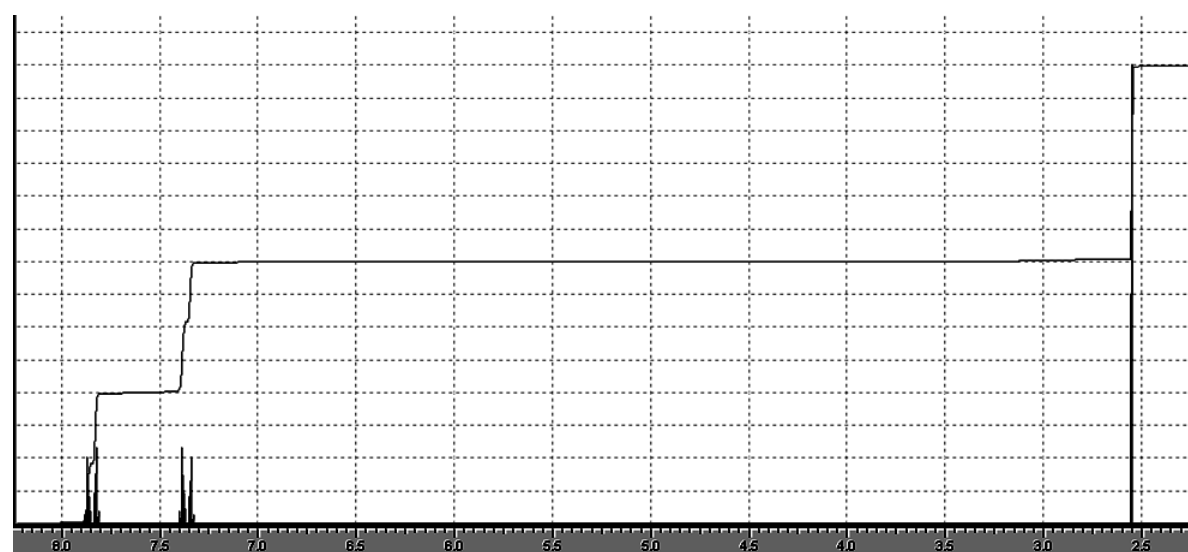
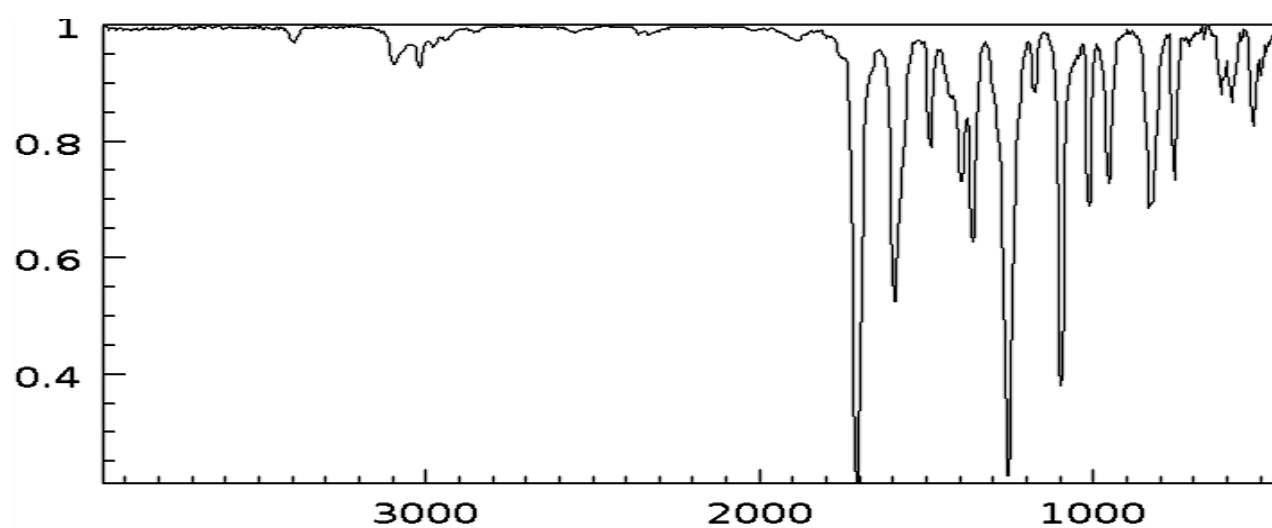
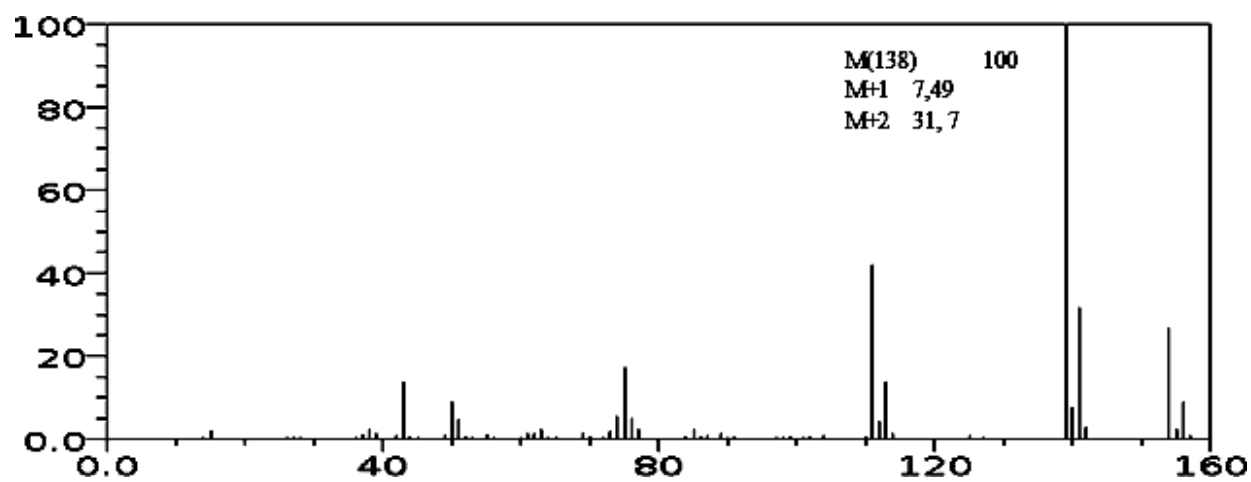
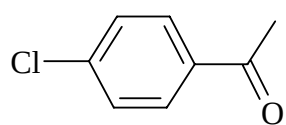


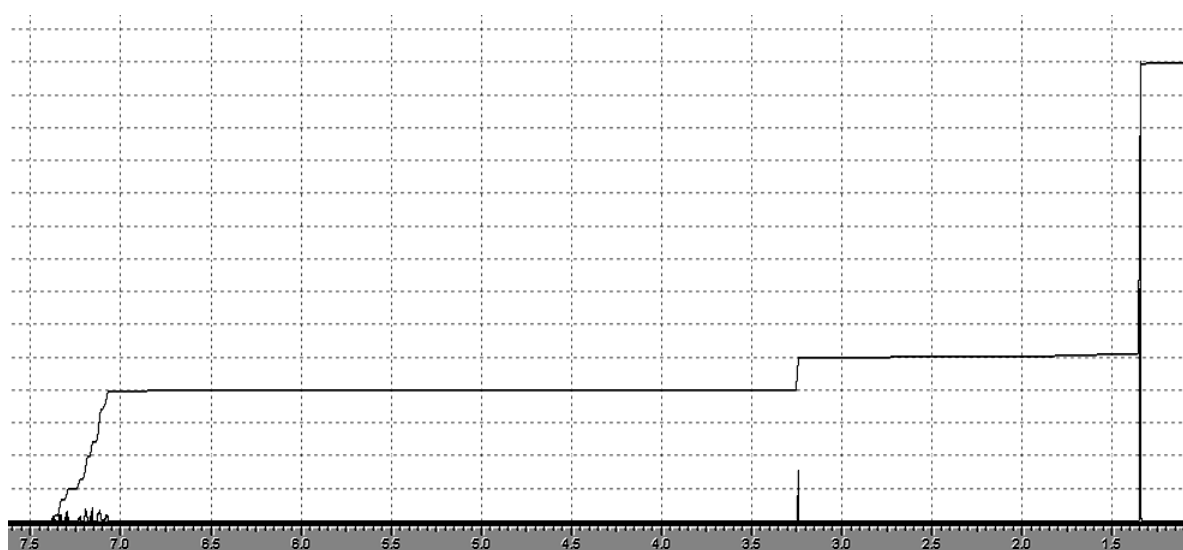
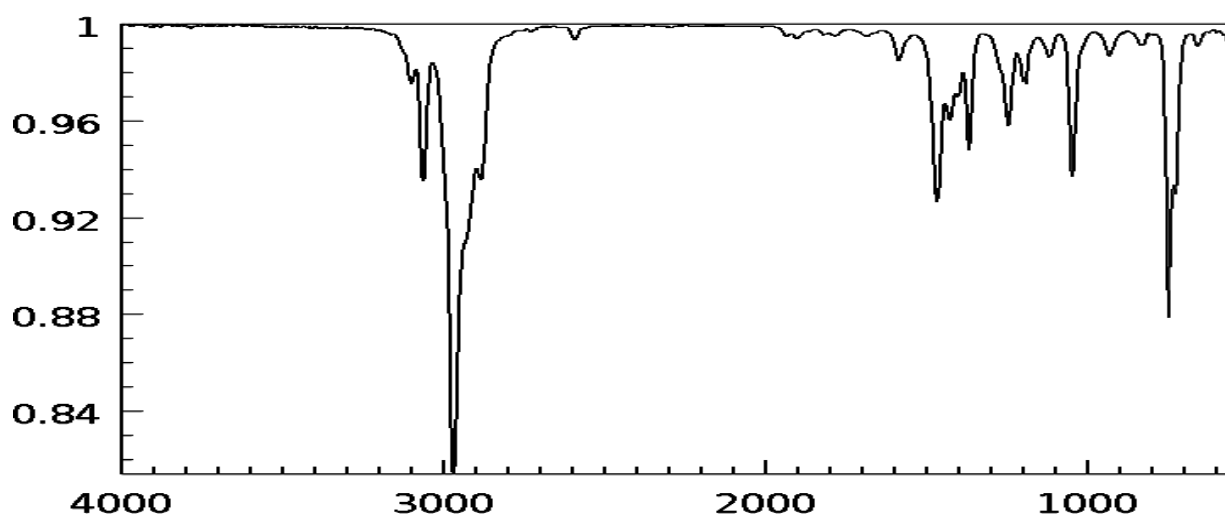
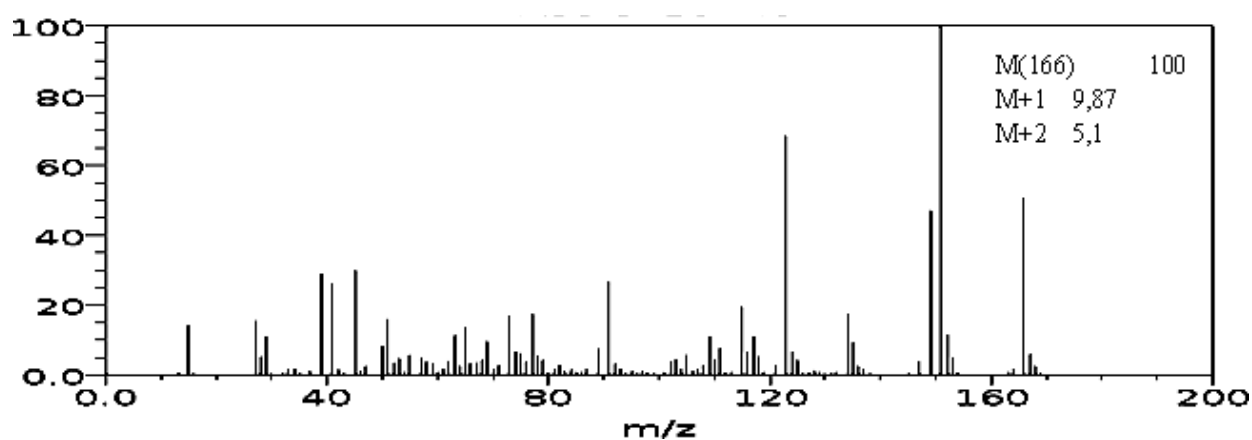
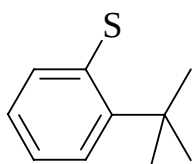


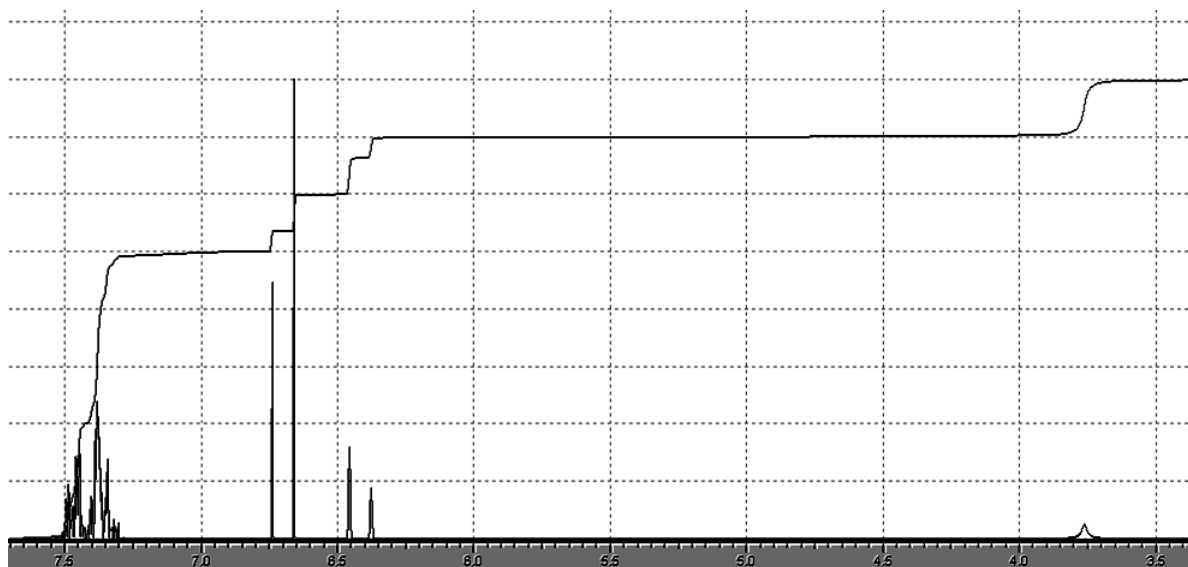
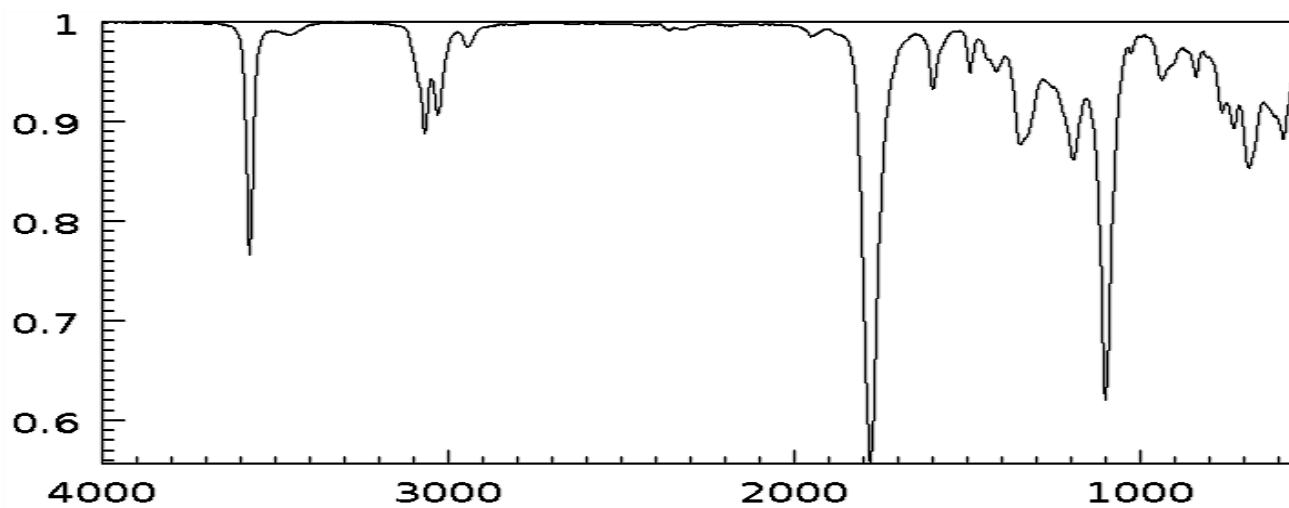
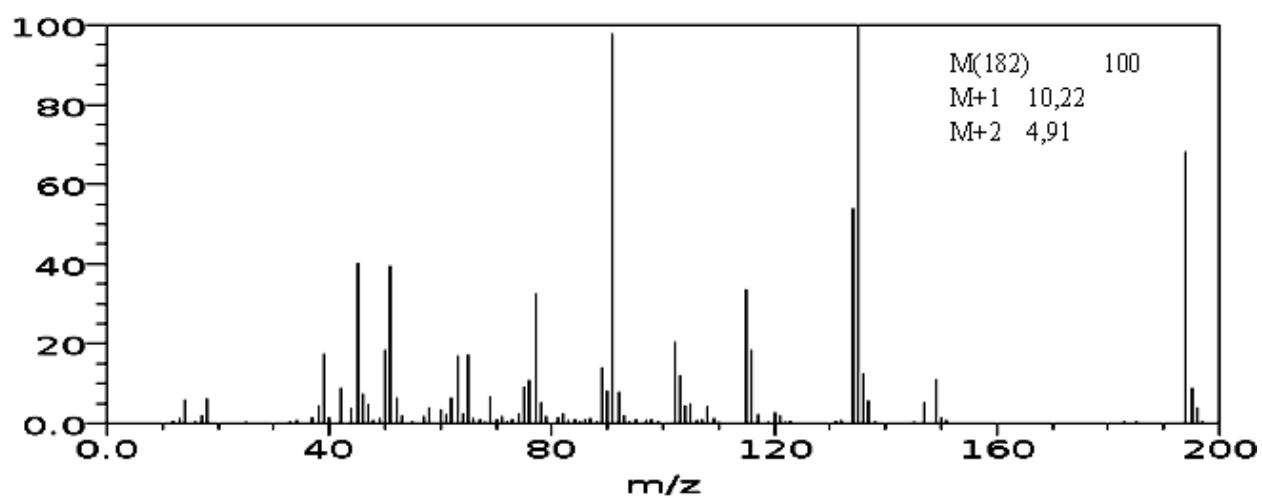
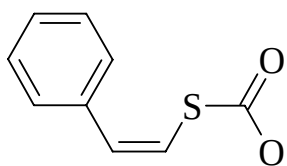


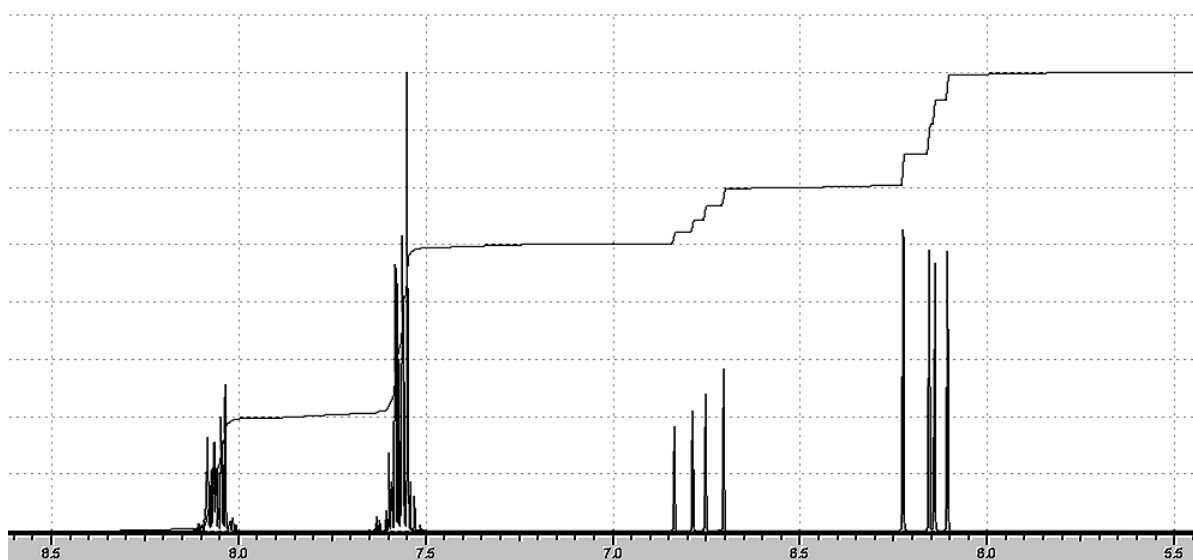
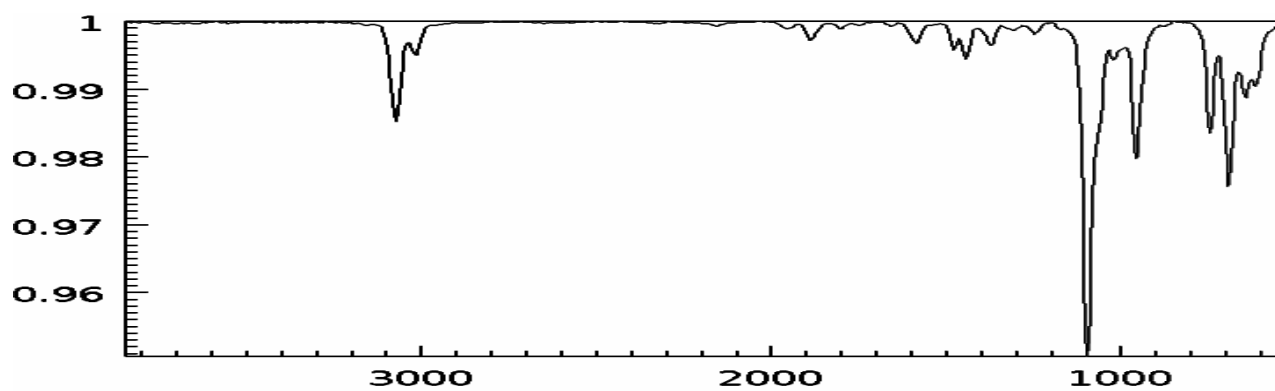
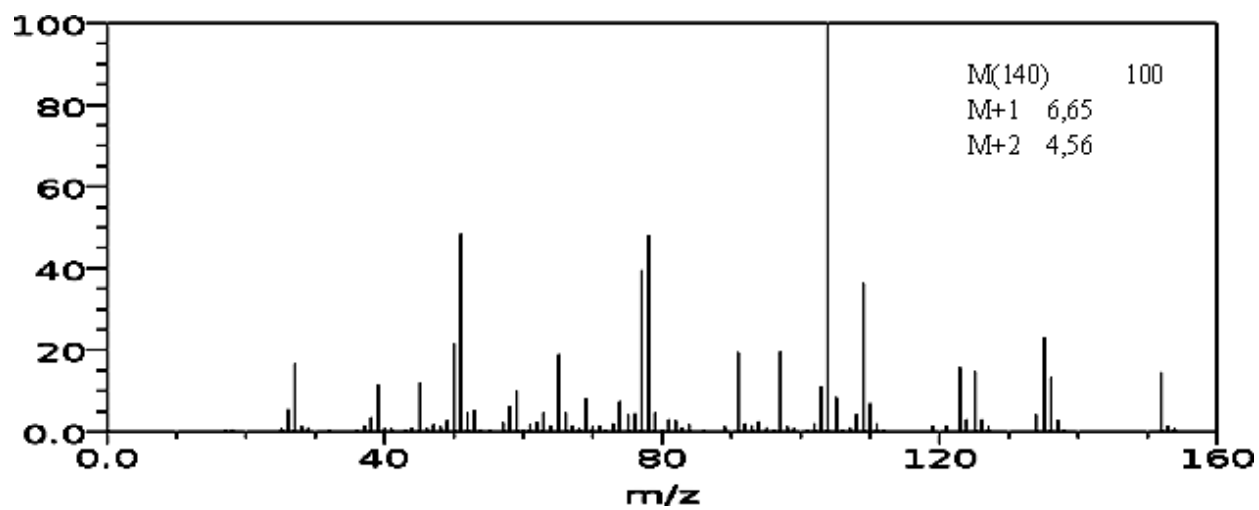
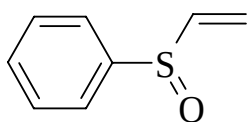












Примерные тестовые задания:

Метод ядерного магнитного резонанса основан на:

взаимодействии внешнего магнитного поля с ядрами, имеющими магнитный момент
прямым взаимодействием исследуемой молекулы и электромагнитного излучения в
инфракрасной области

взаимодействии исследуемой молекулы и электромагнитного излучения в рентгеновской
области

Для возбуждения переходов между энергетическими уровнями в ЯМР ^1H спектроскопии
используют:

радиоизлучение

инфракрасное излучение

ультрафиолетовое излучение

рентгеновское излучение

Методом ЯМР можно определять ядра:

с нечетным массовым числом и любым зарядом

с четным зарядом и массовым числом

с четным массовым числом и нечетным зарядом

Химическим сдвигом называют:

разницу между положениями пиков поглощения протона из измеряемого вещества и протона
эталонного образца

смещение сигналов протонов относительно друг друга

разницу между положениями протонов в одной молекуле

Нулевое значение на шкале химических сдвигов приписано:

тетраметилсилану

хлороформу

дейтероацетону

бензолу

На шкале химических сдвигов справа налево происходит:

ослабление магнитного поля

усиление магнитного поля

значение магнитного поля не меняется

Большинство сигналов протонов органических соединений:

находятся в области поля с меньшей напряженностью т.е., при более высокой частоте, чем
сигнал ТМС

находятся в области поля с большей напряженностью т.е., при более низкой частоте, чем
сигнал ТМС

находятся в области поля с меньшей напряженностью т.е., при более низкой частоте, чем
сигнал ТМС

находятся в области поля с большей напряженностью т.е., при более высокой частоте, чем сигнал ТМС

На величину химического сдвига протонов влияет:

электронная плотность у протона

магнитные поля, возникающие в результате циркуляции электронов в других участках молекулы

растворитель

концентрация

температура

Сигналы экранированных протонов:

наблюдаются в сильных полях

наблюдаются в слабых полях

экранирование не влияет на положение сигнала протона

Сигналы дезэкранированных протонов:

наблюдаются в слабых полях

наблюдаются в сильных полях

экранирование не влияет на положение сигнала протона

Положение резонансного сигнала (химический сдвиг) метильной группы находится в области:

0-4 м.д.

1-5 м.д.

4-7 м.д.

6-10 м.д.

Положение резонансного сигнала (химический сдвиг) ароматических протонов находится в области:

6-10 м.д.

0-4 м.д.

1-5 м.д.

4-7 м.д.

Положение резонансного сигнала (химический сдвиг) протонов метиленовой группы находится в области:

1-5 м.д.

4-7 м.д.

6-10 м.д.

0-4 м.д.

Положение резонансного сигнала (химический сдвиг) протонов метиновой группы находится в области:

1,5-5,5 м.д.

4-7 м.д.
9,5-12,5 м.д.
2-3 м.д.

Положение резонансного сигнала (химический сдвиг) протонов ацетиленовой группы находится в области:

2-3 м.д.
9-10 м.д.
6-10 м.д.
9,5-12,5 м.д.

Положение резонансного сигнала (химический сдвиг) алкенов находится в области:

4-7,5 м.д.
9,5-12,5 м.д.
2-3 м.д.
6-10 м.д.

Положение резонансного сигнала (химический сдвиг) гидроксильной группы находится в области:

не имеет четкой области
2-3 м.д.
9-10 м.д.
6-10 м.д.

Положение резонансного сигнала (химический сдвиг) амино-группы находится в области:

не имеет четкой области
0-4 м.д.
9,5-12,5 м.д.
6-10 м.д.

Интегральная кривая в спектре ЯМР показывает:

число протонов данного типа
число протонов у соседних атомов углерода
число типов протонов
число функциональных групп

Введение атомов хлора приводит:

к дезэкранированию протонов и смещению сигнала в слабое поле
к дезэкранированию протонов и смещению сигнала в сильное поле
к экранированию протонов и смещению сигнала в слабое поле
к экранированию протонов и смещению сигнала в сильное поле

Спин-спиновым взаимодействием называют:

взаимодействие спинов протонов при соседних атомах углерода
взаимодействие спинов всех протонов в системе

взаимодействие спинов протонов и гетероатомов
взаимодействие спинов протонов и атомов углерода

Константой спин-спинового взаимодействия называют:

расстояние между компонентами мультиплета, выраженное в Гц
расстояние между ближайшими сигналами в спектре, выраженное в Гц
расстояние между первым и последним сигналами в спектре, выраженное в Гц

Константа спин-спинового взаимодействия:

не зависит от напряженности магнитного поля
зависит от напряженности магнитного поля
не зависит от рабочей частоты прибора
зависит от рабочей частоты прибора

Мультиплетность сигнала при спин-спиновом взаимодействии соседних протонов можно рассчитать по формуле:

$n+1$

$n-1$

$(n+1)/2$

$(n-1)/2$

Сигнал метильной группы в фрагменте $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ проявляется в виде:

триплета

квадруплета

септета

синглета

Сигнал метильной группы в фрагменте $\text{CH}_3\text{-O-}$ проявляется в виде:

синглета

триплета

квадруплета

септета

Сигнал метиленовой группы в фрагменте $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ проявляется в виде:

квадруплета

триплета

септета

синглета

Сигнал метиленовой группы в фрагменте $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ проявляется в виде:

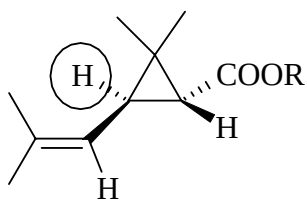
секстетта

триплета

септета

синглета

Сигнал выделенного протона будет проявляться в виде:

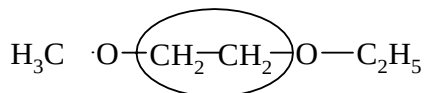


дублета дублетов
синглета
триплета
квадруплета

Спин-спиновое взаимодействие лучше передается:

через π -связи, когда орбитали взаимодействующих ядер располагаются параллельно
через π -связи, когда орбитали взаимодействующих ядер располагаются под углом 90°
через δ -связи, когда орбитали взаимодействующих ядер располагаются параллельно
через π -связи, когда орбитали взаимодействующих ядер располагаются под углом 90°
тип связи и угол между орбиталями не имеют значения

Сигналы выделенных протонов проявятся в спектре в виде:



синглета
дублета дублетов
двух триплетов
дублета триплетов

Сколько сигналов протонов можно ожидать в спектре нитробензола:

3
4
5
6

Сколько сигналов протонов можно ожидать в спектре *para*-нитротолуола:

3
4
5
6

Литература

Перечень основной литературы:

1. Хребтова С.Б. Физические методы исследования вещества. Задания для самостоятельной работы студентов. Часть 1. Спектроскопия ЯМР и ЭПР [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Хребтова С.Б., Телешев А.Т., Ярышев Н.Г.— Электрон. текстовые данные.— М.: Московский педагогический государственный университет, 2015.— 20 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/70160.html>.— ЭБС «IPRbooks».
2. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе [Электронный ресурс]: издание второе, переработанное и дополненное. Учебное пособие/ Н.Г. Ярышев [и др.].— Электрон. текстовые данные.— М.: Прометей, 2015.— 196 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/58227.html>.— ЭБС «IPRbooks».
3. Луков В.В. Физические методы исследования в химии [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Луков В.В., Щербаков И.Н.— Электрон. текстовые данные.— Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета, 2016.— 216 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/78713.html>.— ЭБС «IPRbooks».

Перечень дополнительной литературы:

1. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии [Электронный ресурс]/ Лебедев А.Т.— Электрон. текстовые данные.— М.: Техносфера, 2015.— 702 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/84686.html>.— ЭБС «IPRbooks».
2. Зайцев Б.Е. Применение ИК-спектроскопии в химии [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Зайцев Б.Е., Ковальчукова О.В., Страшнова С.Б.— Электрон. текстовые данные.— М.: Российский университет дружбы народов, 2008.— 152 с.— Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/11418.html>.— ЭБС «IPRbooks».
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.
5. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. — Пер. с англ. — М., 1984
6. А. Дероум, “Современные методы ЯМР для химических исследований”, М.: Мир, 1992.