

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна  
Должность: проректор по учебной работе  
Дата подписания: 14.09.2022 16:36:53  
Уникальный программный ключ:  
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

1

## МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии  
УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Локтионова

2022 г.



Физико-химические методы исследования структуры органических соединений

Методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работе по курсу «Физико-химические методы исследования структуры органических соединений» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия»

Курск 2022

УДК 547 (075.8)

Составитель: Лавров Р.В.

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *Пожидаева С.Д.*

Физико-химические методы исследования структуры органических соединений: Методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работе по курсу «Физико-химические методы исследования структуры органических соединений» для студентов направления подготовки 04.03.01 – Химия / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Р.В. Лавров. Курск, 2022. 17 с.

Содержат методические указания к выполнению практической и самостоятельной работы.

Приведены содержание и объём практических работ, а также методика их проведения, основные методы решения задач, что помогает понять теоретические положения курса. В методические указания включены вопросы в тестовой форме для повторения пройденного материала.

Методические указания предназначены для бакалавров направления 04.03.01 «Химия».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 25.02.22. Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. Уч.-изд. л. 0,8 Тираж 35 экз. Заказ 909. Бесплатно

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

## Содержание

1. Краткие теоретические сведения	4
2. Задания для самостоятельного решения	9
3. Содержание тестовых заданий	14
Литература	15

## 1.Краткие теоретические сведения

**Электронные спектры.** Спектроскопические методы основаны на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением длиной волны от миллиардных долей сантиметра до нескольких метров. Механизм взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в разных областях электромагнитного спектра (табл.1) различен, но в любом случае происходит поглощение молекулой определенного количества энергии (абсорбционная спектроскопия).

Область поглощения называется полосой. Совокупность полос поглощения данной молекулы называется спектром поглощения, который является характерным для нее и точно не воспроизводится никакими другими молекулами, даже очень сходного строения.

Природа УФ и ИК спектров одинакова: энергия излучения, которую поглощает раствор вещества, расходуется на возбуждение валентных электронов и перехода их в возбужденное состояние. Поэтому спектры в этих областях поглощения часто объединяют под названием «**электронные спектры поглощения**».

Энергию перехода можно выразить в калориях, джоулях (1 кал = 4.19 Дж) или электронвольтах, которые связаны с длиной волны и волновым числом следующими соотношениями :

$$\lambda \text{ (нм)} = 10^7 / \nu \text{ (см}^{-1}\text{)} = 28.591/E \text{ (ккал / моль)} = 1239.8/E \text{ (эВ)}$$

$$\text{или } E \text{ (ккал/моль)} = 23.0609 E \text{ (эВ)} = 0.02859 \nu \text{ (см}^{-1}\text{)} = 28591 \lambda \text{ (нм)}$$

**Полная энергия молекулы** может быть представлена в виде суммы электронной  $E_{эл}$ , колебательной  $E_{кол}$  и вращательной  $E_{вращ}$  энергий:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вращ}$$

Появление в спектре полос поглощения определяется тремя основными элементами: С-С одинарной связью, С=С двойной связью и свободной парой электронов. Возможны четыре типа электронных переходов:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$

Наибольшая энергия требуется для осуществления  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  электронного перехода. Поэтому соединения, у которых имеются только  $\sigma$ -связи (C-C), например алканы и циклоалканы, поглощают в области длин волн менее 170 нм. Характеристические полосы для них появляются в «вакууме» УФ области (т.е. при менее 200 нм). Следует отметить, что они не поглощают свет в рабочем интервале серийных УФ спектрометров (200-800 нм). В связи с этим они могут использоваться в качестве растворителей при снятии УФ спектров других соединений.

Значительно меньшей энергии требуют  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходы, которые характерны для ненасыщенных соединений и лежат в видимой и ближней (200-800 нм) УФ областях. Переходы  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  осуществляются с атомных орбиталей основного состояния на МО  $\sigma^*$  и  $\pi^*$ . Переход  $n \rightarrow \pi^*$  характерен для кислород, азот, серо- и галогенсодержащих соединений, проявляющийся в ближней УФ области (~200-250 нм). Переход  $n \rightarrow \pi^*$  является запрещенным, если электроны находятся на чистой p-орбитали, поэтому его интенсивность всегда мала (характерен для карбонильных соединений). Обычно n-уровни лежат выше  $\pi$ -орбитали, поэтому полоса  $n \rightarrow \pi^*$  является наиболее длинноволновой в спектре поглощения (требует наименьшей энергии).

В молекулах с сопряженными хромофорами (полиены, арены) увеличение делокализации  $\pi$ -электронов приводит к тому, что переход  $\pi$ -электронов будет происходить при облучении светом с меньшей энергией, чем в несопряженных системах. Полосы поглощения, обусловленные  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходами в сопряженной системе, обладают более высокой интенсивностью ( $\epsilon \geq 10^4$ ) и смещены в длинноволновую часть спектра. Такое смещение называют батохромным сдвигом.

Появление в спектре некоторых интенсивных полос связано с внутримолекулярным переносом заряда (ВПЗ) и их следует выделить в особую категорию. Такие переходы сопровождаются смещением

электронной плотности от электронодонорных групп к электроноакцепторным в пределах одной молекулы.

**Полосы ВПЗ** относятся к числу наиболее интенсивных полос из известных в настоящее время.

Переходы  $n \rightarrow \pi^*$  отличаются от переходов  $\pi \rightarrow \pi^*$  (и ВПЗ) прежде всего по интенсивности. Если интенсивность максимума полосы  $\epsilon_{\max}$  имеет для разрешенных  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов порядок от 10 000 и выше, а для запрещенных от 200 до нескольких тысяч, то для  $n \rightarrow \pi^*$  полос характерны значения от нескольких единиц до нескольких сотен, т.е. интенсивность полос поглощения  $n \rightarrow \pi^*$  гораздо ниже  $\pi \rightarrow \pi^*$  полос.

Важным экспериментальным критерием отнесения полосы к  $\pi \rightarrow \pi^*$  или  $n \rightarrow \pi^*$  переходам является направление смещения максимума поглощения (правило Мак-Конелла) при переходе от неполярных растворителей (например, гептан, четыреххлористый углерод) к полярным (спирт, вода). Для  $n \rightarrow \pi^*$  перехода в этом случае наблюдается «синий» или гипсохромный сдвиг длины волны ( $\lambda$ ) (в сторону коротких волн), а для  $\pi \rightarrow \pi^*$  перехода чаще «красный» или батохромный (длинноволновый) сдвиг.

УФ спектроскопию часто используют для определения концентрации растворов. Такие измерения основываются на применении закона Ламберта-Бугера-Бера, согласно которому количество световой энергии, поглощенной раствором, пропорционально концентрации растворенного вещества и длине пути света в поглощающем веществе.

Пропусканием называется величина, равная отношению интенсивностей прошедшего через поглощающее вещество ( $I$ ) и падающего на него ( $I_0$ ) излучения. Пропускание обозначают через  $T$  и обычно выражают в процентах:

$$T = (I / I_0) \cdot 100, \%$$

**Оптической плотностью** называется величина, равная логарифму величины, обратной пропусканию ( $\lg(I_0/I)$ ). Согласно закону Ламберта-Бугера-Бера оптическая плотность, обычно обозначаемая через  $D$  (от английского *density* – плотность) или  $A$

(absorbance-поглощение), прямо пропорциональна концентрации поглощаемого вещества ( $C$ ) (моль/л), толщине поглощающего слоя  $l$  (см) и коэффициенту экстинкции  $\epsilon$  (л/моль см) (или молекулярному коэффициенту поглощения):  $A = \epsilon Cl$ .

Если известна молярная концентрация, то по спектру можно легко рассчитать коэффициент экстинкции:  $\epsilon = A/cl$ .

При записи спектра в виде  $T=f(\lambda)$  необходимо указывать условия, при которых был получен спектр – концентрацию вещества и толщину поглощающего слоя. Этот закон точно выполняется, если наблюдаемое поглощение является поглощением монохроматического света и обусловлено частицами одного типа.

Таким образом, величина  $\epsilon$  зависит от длины волны поглощаемого излучения, а график зависимости ( $D$  или  $A$ ) от  $\lambda$  представляет собой УФ спектр поглощения вещества. Он может иметь одну или несколько полос поглощения.

**Алканы и циклоалканы.** Насыщенные углеводороды содержат только простые (C-C) связи, образованные электронами, поэтому для них возможны лишь  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходы. Растворы этих соединений прозрачны в УФ и видимой областях спектра. Соответствующие им полосы лежат в области вакуумного ультрафиолета: для метана  $\lambda_{\max} = 125$  нм, а для этана  $\lambda_{\max} = 135$  нм. По этой причине УФ спектры алканов не информативны. Циклопропан имеет полосу 190 нм, что объясняется некоторой ненасыщенностью трехчленного кольца. В галогеналканах, спиртах, аминах и эфирах присутствует свободная пара электронов, поэтому наряду с  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходом появляются более длинноволновые полосы, обусловленные  $n \rightarrow \pi^*$  поглощением.

**Карбонильные соединения.** В карбонильных соединениях (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные) возможны четыре типа переходов:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Карбонильная группа алифатических альдегидов и кетонов поглощает в УФ спектре в двух областях:  $\lambda_{\max} = 190$  нм ( $\epsilon = 2000$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ), вторая полоса обусловлена переходом  $n \rightarrow \pi^*$  (рис. 7). Эта полоса является

наиболее характерной и имеет следующие особенности: а) является наиболее длинноволновой 270-300 нм (наименьшая энергия перехода; б) имеет низкую интенсивность ( $\epsilon \leq 100$ , запрещенный переход); в) полярные растворители вызывают гипсохромный сдвиг; г) исчезает в кислой среде вследствие блокирования свободной пары электронов гетероатома за счет протонирования.

**Азотсодержащие соединения.** В аминах наблюдается две полосы поглощения, относящиеся к  $n \rightarrow \pi^*$  переходу, которые смещаются в длинноволновую часть спектра при увеличении числа заместителей: метиламин (173 и 213 нм) (табл. 5), диметиламин (190 и 220 нм), триметиламин (199-227 нм). Присоединение аминогруппы к этиленовой группе вызывает батохромный сдвиг полосы на 40-50 нм и увеличение интенсивности  $\epsilon$  до 20.000.

**Нитросоединения.** Нитроалканы дают две полосы поглощения: поло-суп  $\rightarrow \pi^*$  перехода (200 нм, 50 000) и полосу  $n \rightarrow \pi^*$  перехода (270 нм, 20-40), например, спектр нитрометана.

**Ароматические соединения.** Легко идентифицируются по УФ спектрам поглощения. В УФ спектре бензола наблюдается три полосы: E1 – при 180 нм ( $\epsilon=60\ 000$ ), E2 – при 203 нм ( $\epsilon=8000$ ), В – самая длинноволновая с хорошо выраженной колебательной структурой в области 230-260 нм с максимумом поглощения при 256 нм ( $\epsilon=200$ ) являющаяся наиболее характерной, так называемой полосой бензольного поглощения.

**Инфракрасная спектроскопия.** В основе получения ИК спектров лежит прямое поглощение света при прохождении через слой вещества. Существуют различные способы введения образца в ИК спектрометр: растворы веществ, тонкие пленки, пасты, твердые вещества. Каждый способ имеет свою методику снятия ИК спектра. Поглощение молекулой энергии в этом диапазоне вызывает изменение колебательных состояний атомов, входящих в состав молекулы, и вращательных состояний молекул. ИК спектроскопия основана на изучении колебаний одних атомов относительно других. Важную роль играют относительные колебания двух атомов, связанных между



собой химической связью. Колебания больших частей молекулы не играют важной роли.

### **Пример расшифровки ик-спектра**

Строгих правил для проведения расшифровки спектров не существует. Последовательность обсуждения зависит во многом от объема дополнительной информации, которой обладает исследователь, и от характера решаемой задачи (задача установления строения индивидуального соединения, определение в сложной смеси веществ, относящихся к узкому классу соединений, и др.).

Рассмотрим один из возможных вариантов подхода к расшифровке спектра органического соединения неизвестного состава, имеющего полосы в области  $3500\text{—}700\text{ см}^{-1}$ .

В первую очередь обращают внимание на хорошо разрешенные полосы, поглощения которых больше 10% в областях  $3600\text{—}3100$ ,  $3100\text{—}2800$ ,  $2800\text{—}1800$  и  $1800\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ . Пики меньшей интенсивности целесообразно рассматривать позже, при установлении частот колебаний связей C—H, C=C и фенильной группы. Область ниже  $1400\text{ см}^{-1}$ , особенно богатая пиками и перегибами, которую часто называют областью «отпечатка пальцев» или «фингерпринта», как правило, с большим трудом поддается расшифровке по табличным данным, так как в этой области спектра соединения для которых наблюдаются сходные полосы поглощения в области  $3600\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ , имеют почти всегда различные частоты колебаний. Поэтому на первом этапе расшифровки спектров эту область не рассматривают.

Последовательность рассмотрения спектра может быть такой:

Наличие полос в области  $3600\text{—}3100\text{ см}^{-1}$  указывает на возможность присутствия в молекуле групп  $\text{NH}_2$ , OH. Если в указанном спектральном интервале никаких полос поглощения нет, то в молекуле эти группы отсутствуют. Обратное утверждение не всегда верно и если в какой-либо спектральной области имеется

характеристическая полоса поглощения определенной функциональной группы, то для ее уверенного отнесения должны быть получены дополнительные данные в других спектральных областях.

Частоты колебаний в области  $3100\text{—}2800\text{ см}^{-1}$  обычно рассматривают совместно с полосами поглощения в области  $1650\text{—}1400\text{ см}^{-1}$ , а также  $1000\text{—}900\text{ см}^{-1}$ . Наличие поглощения в этих областях указывает на присутствие связей  $\text{C—C}$  в молекуле, причем совместное рассмотрение всех трех областей позволяет часто сделать вывод о наличии, расположения и состоянии связей  $\text{C—C}$ , поглощающих в этой области.

Полосы в области  $2800\text{—}1800\text{ см}^{-1}$  могут быть отнесены к колебаниям связей  $\text{S—H}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ , к карбоновым кислотам, аммониевым солям, аткинам, аминокислотам. Окончательное подтверждение существования в молекуле той или иной связи получают при рассмотрении других областей спектра.

В области  $1800\text{—}1400\text{ см}^{-1}$  могут находиться частоты колебаний бензольного кольца, карбонильных, карбоксильных, ангидридных, нитро- и нитрозо-групп, колебания связи  $\text{C—C}$ , деформационные колебания  $\text{CH}$ ,  $\text{NH}$  и др.

При отнесении частот в спектре необходимо учитывать условия регистрации спектра: физическое состояние образца, химическую природу растворителя, концентрацию, температуру и т. д. Все эти факторы могут привести к смещению частот колебаний, приведенных в таблицах характеристических частот из-за влияния внешних (ассоциация, сольватация) и внутренних (электрические, стерические и др.) факторов\* Наблюдаемые отклонения составляют обычно  $\pm 10\text{—}20\text{ см}^{-1}$  однако иногда достигают  $50\text{ см}^{-1}$  и больше. Интенсивности полос должны иметь ожидаемую величину, и все другие доступные данные, как химические, так и спектральные (ЯМР, УФ и др.), должны согласовываться с предложенной структурой.

Необходимо, если есть возможность, проводить прямое сравнение со спектрами родственных соединений. Производные и

продукты разложения данного соединения должны проявлять предсказанные спектральные свойства.

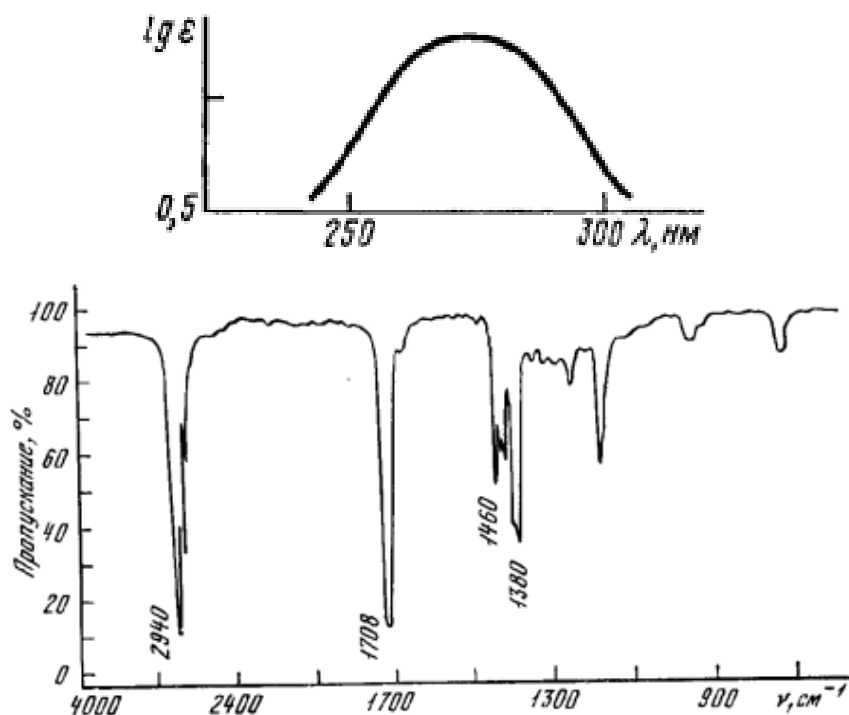
### Задания для самостоятельного решения

#### Задание №1.

Определите строение соединения  $C_7H_9N$ . В его спектре имеются полосы при  $3480$  и  $3390\text{ см}^{-1}$ . В его УФ-спектре имеется полоса с колебательной структурой с  $\lambda_{\text{макс}} = 260\text{ нм}$  и  $\lg \epsilon \sim 2.3$  со сплошным поглощением выше  $220\text{ нм}$  ( $\lg \epsilon > 3$ ).

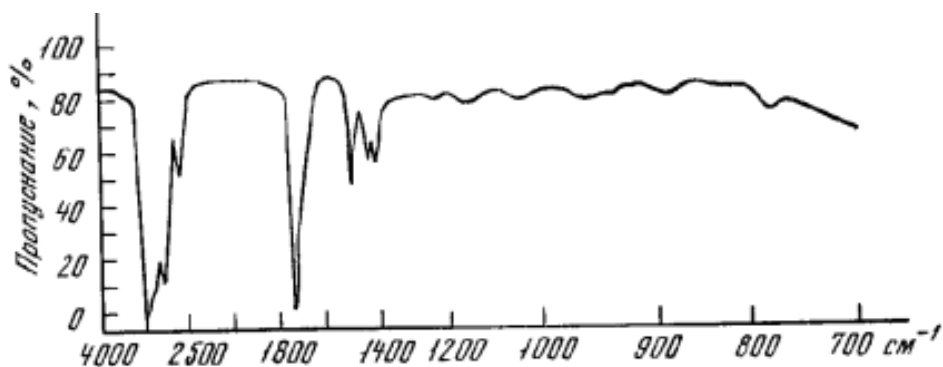
#### Задание №2

Определите структуру соединения  $C_4H_8O$ . В его спектре имеются полосы по УФ-спектру  $\lambda_{\text{макс}} = 275\text{ нм}$  и  $\epsilon = 91$ , в изооктане и ИК спектра.



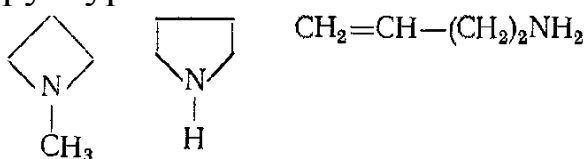
#### Задание №3

В УФ-спектре гептаноля  $C_6H_{13}CHO$  имеется поглощение малой интенсивности при  $292\text{ нм}$  в растворе циклогесана ( $\epsilon = 23$ ). Сопоставьте спектральные свойства соединения с его структурой.

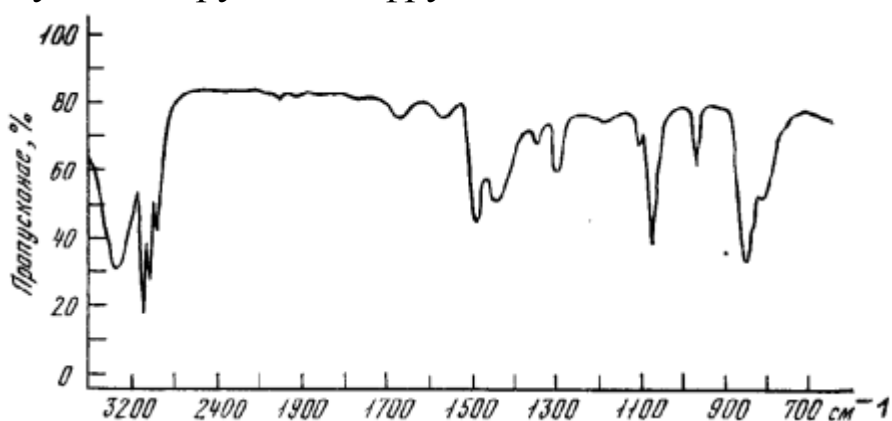


## Задание №4

Для соединения с брутто-формулой  $C_4H_9N$  возможны (в числе других) следующие структуры:

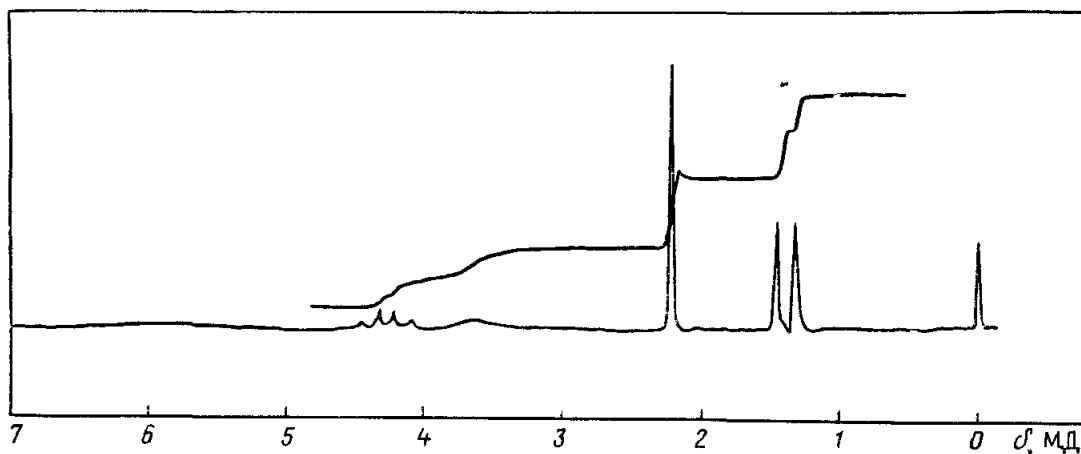


На основании анализа ИК-спектра выберите структуру, соответствующую спектру. Расшифруйте основные полосы в нем.



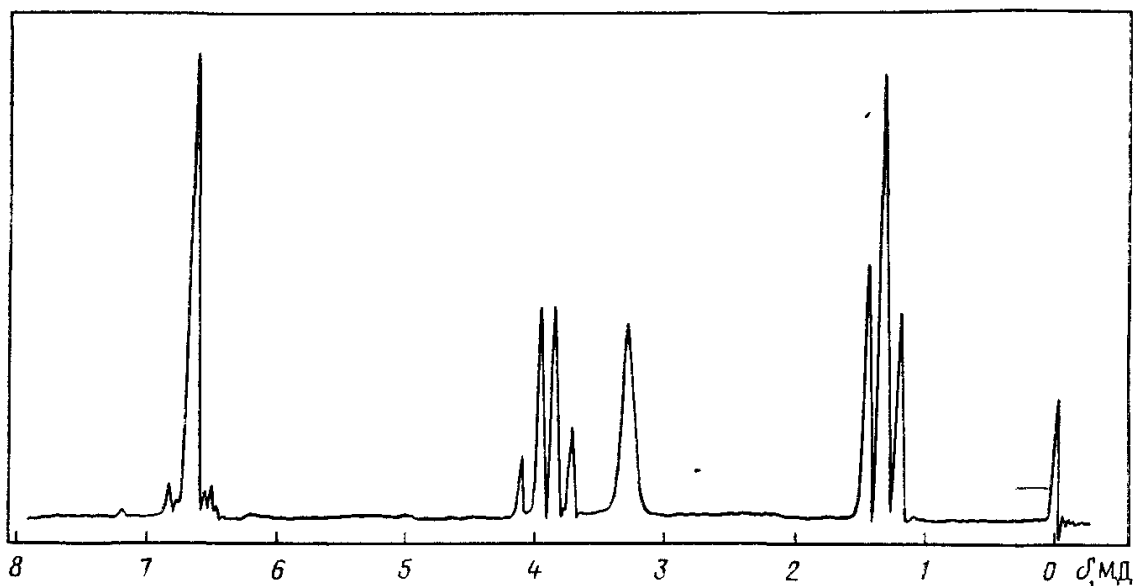
## Задание №5

Соединение  $C_4H_8O_2$  имеет в ИК-спектре широкую полосу поглощения при  $3400, 1712\text{ см}^{-1}$ . В УФ-спектре в растворе этанола наблюдается поглощение при  $\lambda_{\text{макс}} = 282\text{ нм}$  ( $\epsilon = 18$ ). ПМР-спектр приведен на рис. Определите структуру соединения.



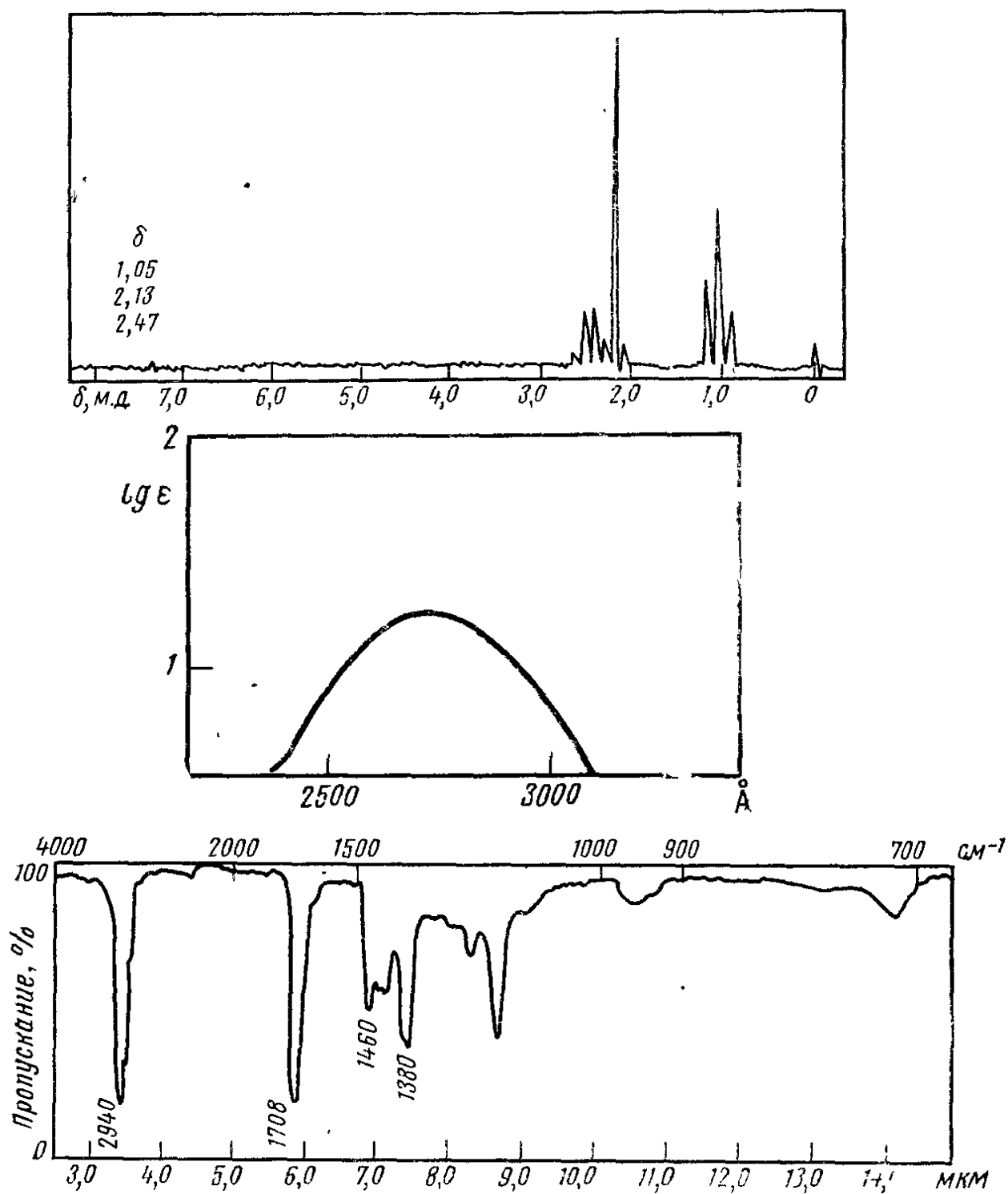
## Задание №6

Соединение  $C_8H_{11}NO$  имеет в ИК-спектре полосы поглощения  $3490$  и  $3400\text{ см}^{-1}$ . ПМР спектр приведен на рис. Определите структуру соединения.



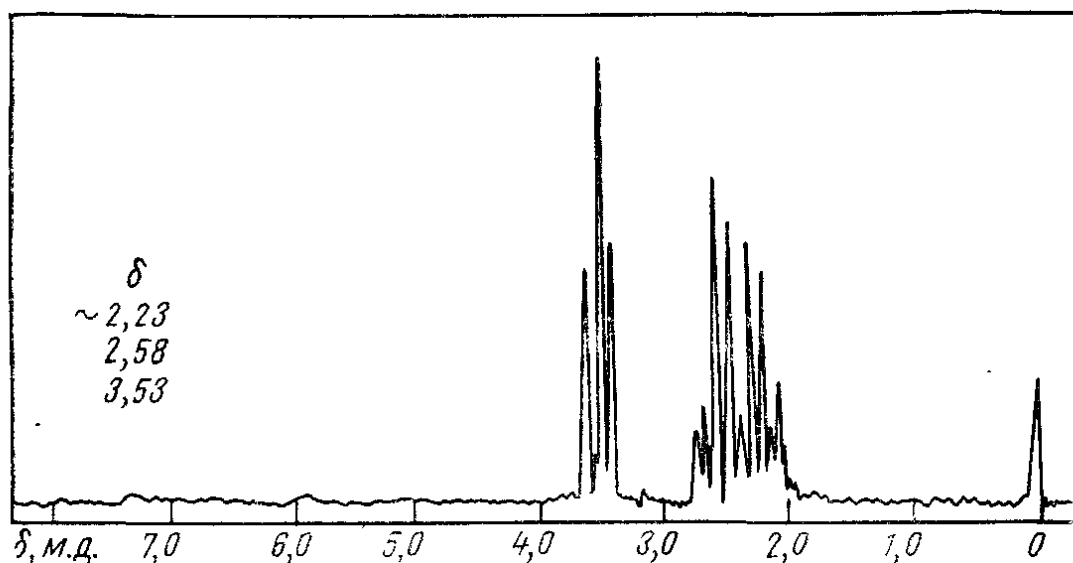
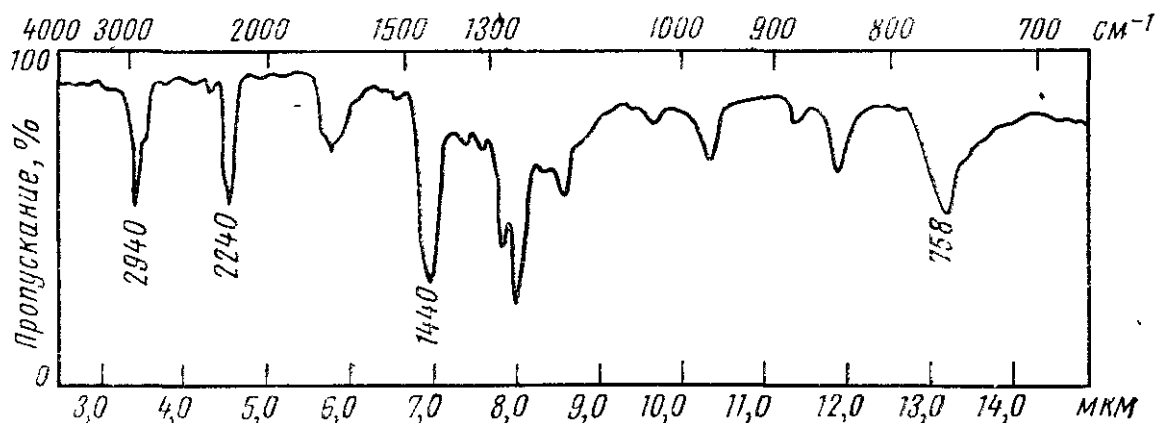
## Задание №7

Определите структуру соединения  $C_4H_8O$  по спектрам, приведенным на рис (в растворе изооктана) и ИК.



### Задание №8

Определите строение органического соединения  $C_4H_6BrN$  если оно имеет ИК- и ПМР-спектры, приведенные на рис. и известно, что в УФ-области не наблюдается максимумов поглощения.



### Содержание тестовых заданий.

Вопросы в тестовой форме:

1. Что называется полосой поглощения в спектроскопии?

А) Область поглощения в интервале длин волн. Б) Интервал длин волн электромагнитного излучения. В) Длина волны максимального поглощения электромагнитного излучения.

2. Что называется спектром поглощения?

А) Интервал длин волн, при котором происходит поглощение электромагнитного излучения веществом. Б) Совокупность полос поглощения вещества. В) Полоса максимального поглощения электромагнитного излучения веществом.

3. Что представляет собой УФ спектр поглощения?

А) Совокупность полос поглощения в интервале длин волн 100-400 нм.

Б) Совокупность полос поглощения в интервале длин волн 200-400 нм.

В) Совокупность полос поглощения в интервале длин волн 100-400 нм. Г) Совокупность полос поглощения в интервале длин волн 400-800 нм.

4. Чем обусловлены электронные переходы в УФ области?

А) Переходом близлежащих к ядру электронов на возбужденные уровни. Б) Переходом валентных электронов на возбужденные уровни. В) Переходы с изменением спина электрона.

5. Какой сдвиг называется батохромным?

А) Сдвиг полосы поглощения в коротковолновую область.

Б) Сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область.

6. Гиперхромный эффект – это: а) сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область; б) увеличение интенсивности полосы поглощения; в) увеличение интенсивности поглощения с одновременным сдвигом в коротковолновую область; г) увеличение интенсивности поглощения с одновременным сдвигом в длинноволновую область.

7. Какой электронный переход требует наибольшего количества энергии?

А)  $n \rightarrow \sigma^*$ ; Б)  $n \rightarrow \pi^*$ ; В)  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ; Г)  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

8. От чего зависит интенсивность полосы поглощения в электронном спектре?

А) От типа спектрофотометра, регистрирующего УФ спектр. Б) От типа электронного перехода. В) От природы растворителя. Г) От интенсивности поглощаемого излучения. Д) От концентрации вещества.

9. Почему полосы поглощения в УФ спектре широкие?

А) Только влияние растворителя. Б) Особенность оптической системы применяемых спектрофотометров. Г) Наличие множества колебательных и вращательных подуровней при электронном переходе.

10. Почему  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переход требует наибольшего количества энергии?



А) У него больше всего колебательных подуровней. Б) Отсутствуют враща-тельные подуровни. В) Разность энергии между орбиталью связывающей и разрыхляющей наибольшая.

Темы рефератов:

- 1.Взаимосвязь электронных спектров и структуры органических молекул.
- 2.Принцип работы УФ спектрофотометра. Регистрация УФ спектров.
- 3.Применение УФ спектров для определения строения органических молекул.
- 4.Взаимосвязь инфракрасных спектров и структуры органических молекул.
- 5.Колебательная ИК спектроскопия. Физические основы метода
- 6.Структурные области ИК спектра. Принципы отнесения полос поглощения.
- 7.Принцип работы ИК спектрофотометра. Регистрация ИК спектров.
- 8.ИК Фурье спектроскопия.
- 9.Спектры ядерного магнитного резонанса. Физические основы метода.
- 10.Принцип работы ЯМР спектрометра.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. 2006, М.: Мир, 683 с.
2. Шабаров Ю.С. Органическая химия. 1994 г, М. : Химия. 1 том, 494 с.
3. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971, 264 с.
4. Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР спектроскопия в органической химии. Л.: Химия. 1983, 269 с.
5. Белами Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М.: Мир. 1971, 218 с.