

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ



КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Р.С. ДАВЛЕТБАЕВ

Методы исследования, контроля качества материалов и изделий

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

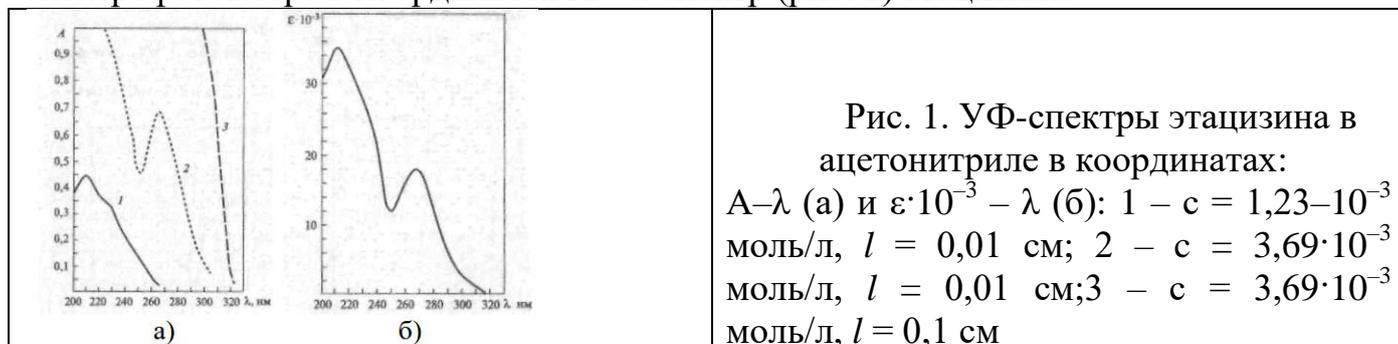
Казань 2024

Ультрафиолетовая спектроскопия.

Примеры решения задач.

При решении задач с данными УФ-спектроскопии необходимо сделать выбор между возможными структурами, имеющими сопряженные и изолированные хромофорные группы, объяснить изменения в спектрах, происходящие под влиянием растворителей.

Задание 1. Постройте в координатах $\epsilon - \lambda$, записанный на УФ-спектрофотометре в координатах $A - \lambda$ спектр (рис. 1) этацизина:



Решение:

УФ-спектры органических соединений обычно регистрируют в растворах, концентрация которых в зависимости от интенсивности поглощения УФ-излучения веществом находится в интервале $10^{-1} - 10^{-6}$ моль/л. Диапазон измеряемой оптической плотности у большинства приборов составляет 0–2 единицы оптической плотности. УФ-спектр записывается для различных концентраций в кюветах с одинаковой или разной толщиной слоя.

Для построения спектра в координатах $\epsilon - \lambda$ вычисляют значения молярного коэффициента погашения ϵ по формуле $\epsilon = A/(c \cdot l)$ при определенных длинах волн. В зависимости от характера полос поглощения (широкие или узкие) вычисления производят с «шагом» по оси абсцисс – 2, 5 или 10 нм, а в области максимумов и минимумов полос поглощения – 1 нм. Например, для λ 270 нм и соответствующей оптической плотности $A = 0,68$ (рисунок а) значение молярной экстинкции будет равно $\epsilon = 0,68 / (0,00369 \cdot 0,01) = 18430$. Вычисленные значения ϵ для соответствующих длин волн λ наносят на график. Кривая, соединяющая полученные точки, и является УФ-спектром в координатах $\epsilon - \lambda$ (рисунок б). Для более компактного графического представления УФ-спектров часто пользуются рисунком в координатах $\lg \epsilon - \lambda$.

Задание 2. Структурные изомеры – бензиламин и *m*-толуидин – имеют различные УФ-спектры. Соотнесите кривые 1 и 2 на УФ-спектрах, приведенных на рис.2, со структурами бензиламина и *m*-толуидина. Сопоставьте спектры этих соединений со спектром анилина (кривая 3), снятого в растворе хлороводородной кислоты.

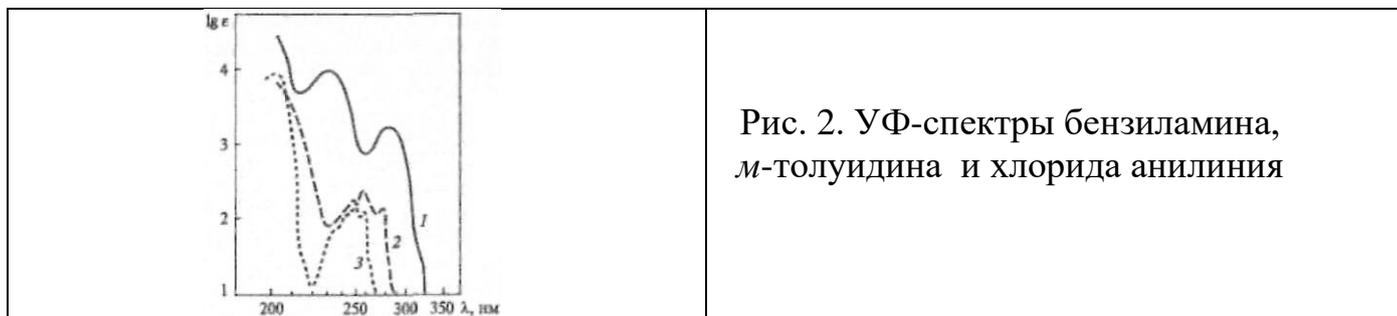
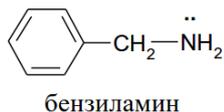


Рис. 2. УФ-спектры бензиламина, *m*-толуидина и хлорида анилиния

Решение:

Основным хромофором в молекулах бензиламина и *m*-толуидина является бензольное кольцо.



В бензилаmine аминогруппа и бензольное кольцо разделены метиленовым звеном и не сопряжены друг с другом. В *m*-толуидине неподеленная пара электронов атома азота вступает в *p*, π -сопряжение с бензольным кольцом.

В УФ-спектре бензола в ближней УФ-области имеются две полосы поглощения – 204 (ϵ 8000) и 256 нм (ϵ 200) с колебательной структурой. Заместители в бензольном кольце, не вступающие с ним в сопряжение, вызывают незначительное bathochromное смещение этих полос поглощения. На этом основании можно полагать, что кривая 2 принадлежит бензиламину. Кривая 1 соответствует УФ-спектру *m*-толуидина. Сопряжение аминогруппы с бензольным кольцом в молекуле *m*-толуидина приводит к bathochromному смещению полос поглощения с увеличением их интенсивности, при этом колебательная структура «бензольной» полосы исчезает.

УФ-спектр анилина в кислой среде (кривая 3) практически совпадает со спектром бензиламина, но резко отличается от спектра *m*-толуидина. Кривая 3 отражает нарушение сопряжения аминогруппы с бензольным кольцом вследствие превращения анилина в кислой среде в ион анилиния $C_6H_5NH_3^+$, в котором неподеленная пара электронов атома азота выходит из сопряжения и предоставляется для связи с протоном кислоты.

Задание 3. Какие из кривых, представленных на рис. 3, соответствуют УФ-спектрам *n*-нитрофенола в изооктане, этаноле и спиртовом растворе щелочи? Чем объясняются различия в положении и интенсивности полос поглощения при изменении растворителя и pH среды?

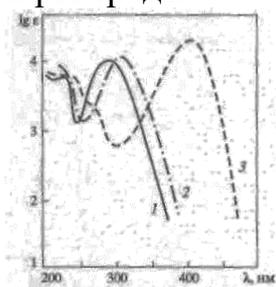


Рис. 3

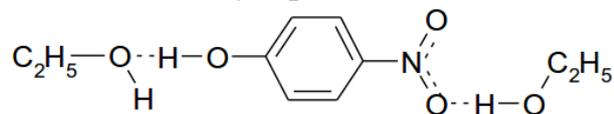
Решение:

В спектрах большинства органических соединений, снятых в неполярном и полярном растворителях, наблюдаются изменения в положении полос поглощения и их интенсивности. Смещение полос поглощения может происходить в результате взаимодействия с растворителем, комплексообразования, ионизации, а также изменения положения равновесия таутомерных форм в растворе.

Как правило, с увеличением полярности растворителя полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода претерпевают bathochromное смещение. Наиболее существенно это влияние проявляется для переходов с вкладом ВПЗ (внутримолекулярный перенос заряда). Полосы поглощения, соответствующие $n \rightarrow \pi^*$ -переходам, наоборот, смешаются в коротковолновую область (гипсохромный сдвиг). В кислых средах полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода исчезает вследствие протонирования неподеленной пары электронов гетероатома.

Хромофорная система в молекуле *n*-нитрофенола включает бензольное кольцо, сопряженное с нитрогруппой и гидроксильной группой. Наличие одновременно донорного (ОН-группа) и акцепторного (NO₂-группа) заместителей приводит к появлению полос поглощения с вкладом ВПЗ. Для *para*-дизамещенного соединения направление переноса электронной плотности от донора к кольцу и от кольца к акцептору совпадает с общим направлением переноса от донора к акцептору и проявляется в виде одной интенсивной полосы ВПЗ. В неполярном изооктане полоса ВПЗ находится при 286 нм, ϵ 11700 (кривая 1). В более полярном этаноле происходит bathochromное смещение почти на 30 нм с увеличением интенсивности $\lambda_{\text{макс}}$ 314 нм, ϵ 13000 (кривая 2).

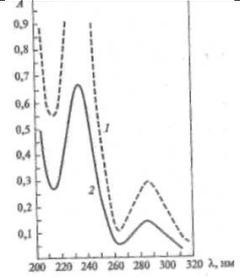
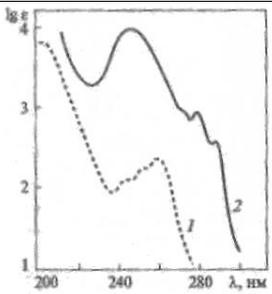
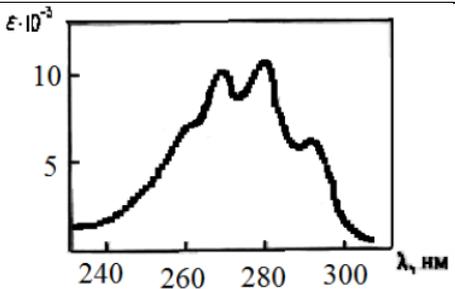
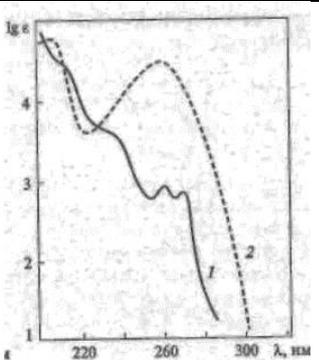
Эти спектральные изменения происходят вследствие сольватации *n*-нитрофенола, участвующего в межмолекулярных взаимодействиях с этанолом:

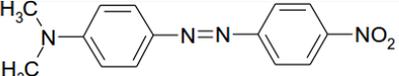
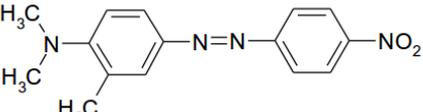
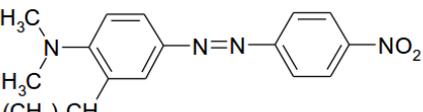
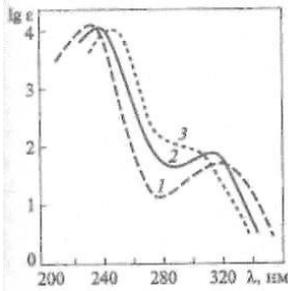
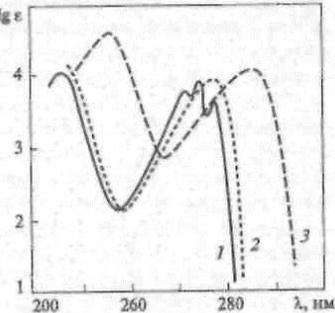
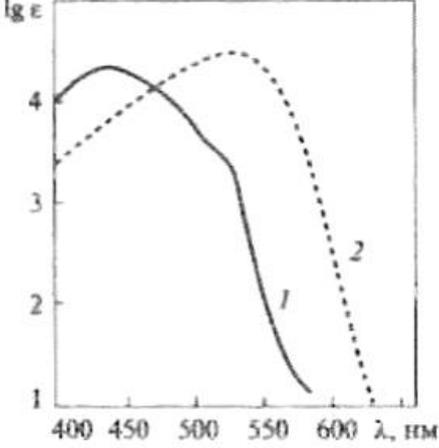


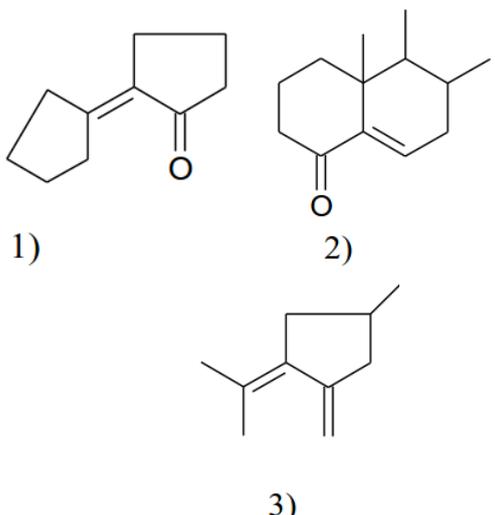
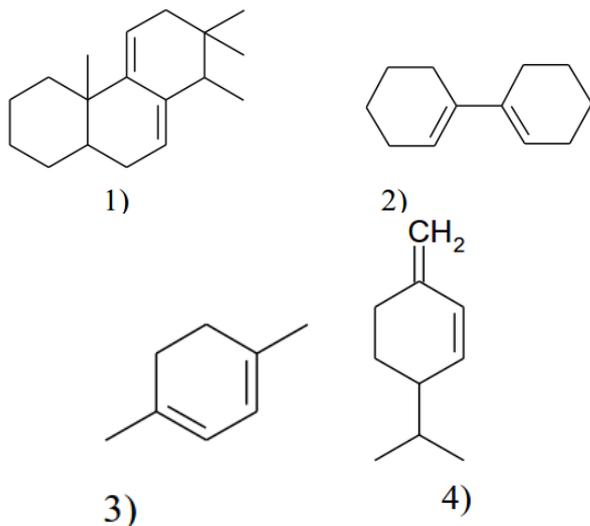
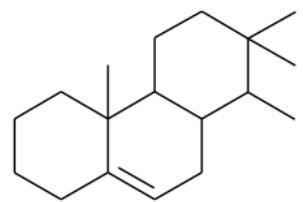
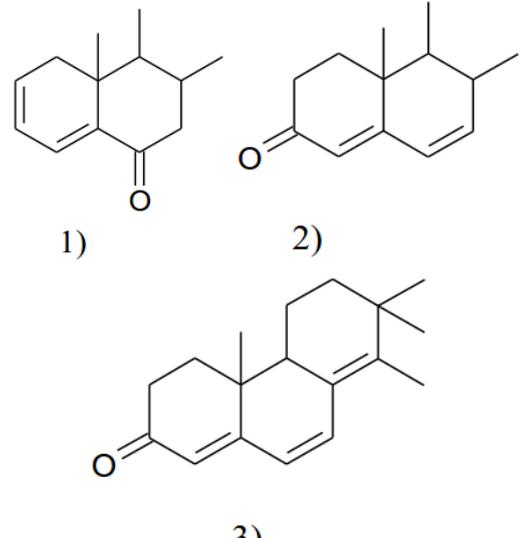
Диссоциация гидроксильной группы *n*-нитрофенола в спиртовом растворе щелочи является причиной существенного bathochromного смещения полосы ВПЗ и увеличения ее интенсивности $\lambda_{\text{макс}}$ 435 нм, ϵ 18500 (кривая 3), так как в молекуле появляется более сильный электронодонор – отрицательно заряженный атом кислорода. С этим связано увеличение вклада ВПЗ от электронодонора через кольцо к электроноакцепторной нитрогруппе.

Задачи

1		<p>Постройте в координатах $\epsilon - \lambda$ записанный на УФ-спектрофотометре спектр <i>n</i>-толуидина:</p> <p>УФ-спектры <i>n</i>-толуидина в этаноле:</p> <p>1 – $c = 0,001$ моль/л, $l = 0,1$ см; 2 – $c = 0,001$ моль/л, $l = 1,0$ см</p>
---	--	--

2		<p>Перестройте УФ-спектр анилина, приведенный на рис., в координатах $\lg \varepsilon - \lambda$:</p> <p>УФ-спектры анилина в этаноле: 1 – 1,3 мг в 10 мл этанола, разбавление в 10 раз, $l = 1,0$ см; 2 – разбавление в 20 раз, $l = 1,0$ см</p>
3		<p>Под действием УФ-облучения происходит изомеризация 3-фенилпропена в 1-фенилпропен. Определите, какая из кривых, приведенных на рис.3, соответствует исходному соединению и какая – продукту изомеризации: УФ-спектры 3-фенилпропена и 1-фенилпропена</p>
4	 <p>УФ-спектр эргостерина в этаноле</p>	<p>Эргостерин обнаруживают в извлечениях из жировых тканей (например, жира трески) по характерному спектру поглощения: При облучении УФ-светом эргостерин изомеризуется в витамин D₂. Исходя из структуры эргостерина и витамина D₂, сделайте заключение, будут ли отличаться их УФ-спектры и можно ли использовать метод электронной спектроскопии для контроля за ходом реакции изомеризации.</p>
5	<p>В УФ-спектрах 4-диэтиламинобензойной кислоты, снятых в этаноле, проявляется полоса поглощения с максимумом 288 нм (ε 19000), а в растворе хлороводородной кислоты – 270 нм (ε 10000). В чем причина различия в положении максимумов поглощения?</p>	
6		<p>Структурные изомеры – 2,2'- и 4,4'-диметилбифенилы – имеют различные УФ-спектры. Какому из изомеров соответствует каждая кривая УФ-спектров, приведенных на рис? Объясните причину спектральных различий.</p> <p>УФ-спектры 2,2'- и 4,4'-диметилбифенилов</p>

7	<p>1)  , ($\lambda_{\text{макс}}$ 475 нм, ϵ 32000);</p> <p>2)  , ($\lambda_{\text{макс}}$ 438 нм, ϵ 22000);</p> <p>3)  , ($\lambda_{\text{макс}}$ 420 нм, ϵ 18600);</p>	Объясните изменения в положении длинноволновой полосы поглощения в ряду перечисленных соединений:
8	К какому типу электронных переходов относятся полосы поглощения 2,6-диметилгептадиен-2,5-она-4 с максимумами 260 нм (ϵ 24000) и 380 нм (ϵ 80)? В каком направлении смещаются данные полосы поглощения при увеличении полярности растворителя?	
9		Какие из кривых, приведенных на рис., являются УФ-спектрами 4-метилпентен-3-она-2 в гексане, спирте и воде? Исходя из влияния растворителя на положение полос поглощения, определите, какие типы электронных переходов обусловили появление этих полос.
10		Какие из кривых, приведенных на рис. являются УФ-спектрами фенола в гексане, этаноле и спиртовом растворе щелочи? Объясните влияние этих растворителей на спектральные изменения.
11		<p>Объясните причину bathochromного смещения длинноволновой полосы поглощения гелиантина в видимой области спектра в кислой среде по сравнению с нейтральной и щелочной. Гелиантин – оранжевые кристаллы; растворимые в этаноле. В нейтральной и щелочной средах раствор гелиантина имеет желтую окраску, в кислой – красную.</p> <p>Рис. Электронные спектры поглощения гелиантина:</p> <p>1– в спиртовом растворе гидроксида натрия;</p> <p>2– в спиртовом растворе хлороводородной кислоты</p>

12	 <p>1) 2)</p> <p>3)</p>	<p>Каждый из приведенных ниже α, β-ненасыщенных кетонов имеет один из следующих максимумов поглощения в ультрафиолетовой области: $\lambda_{\text{макс}} = 241$ мкм, $\epsilon = 4700$; $\lambda_{\text{макс}} = 254$ мкм, $\epsilon = 9550$ и $\lambda_{\text{макс}} = 259$ мкм, $\epsilon = 10790$ (в спирте). Определить, каким кетонам соответствуют приведенные данные.</p>
13	 <p>1) 2)</p> <p>3) 4)</p>	<p>Приведенные ниже диены имеют следующие максимумы поглощения в ультрафиолетовой области: $\lambda_{\text{макс}} = 231$ мкм, $\epsilon = 21000$; $\lambda_{\text{макс}} = 236$ мкм, $\epsilon = 12000$; $\lambda_{\text{макс}} = 245$ мкм, $\epsilon = 18000$; $\lambda_{\text{макс}} = 265$ мкм, $\epsilon = 6400$; $\lambda_{\text{макс}} = 282$ мкм, $\epsilon = 11900$ (в спирте). Определить, каким диенам соответствуют приведенные данные.</p>  <p>5)</p>
14	 <p>1) 2)</p> <p>3)</p>	<p>Каждый из приведенных ниже полиенов имеет один из следующих максимумов поглощения в ультрафиолетовой области: $\lambda_{\text{макс}} = 284$ мкм, $\epsilon = 28000$; $\lambda_{\text{макс}} = 315$ мкм, $\epsilon = 7000$; $\lambda_{\text{макс}} = 348$ мкм, $\epsilon = 26500$ (в спирте). Определить, каким полиенам соответствуют приведенные данные.</p>
15	<p>К какому классу относятся соединения C_4H_8O, если первое имеет полосу при 1710 см^{-1} и в УФ поглощает при 280 нм ($lg\epsilon = 1,2$), а второе – полосу при</p>	

1732 cm^{-1} и поглощение при 292 нм ($\lg \epsilon = 1,4$)		
16		<p>Ниже приведены спектры пропенилбензола, аллилбензола и 1-фенилпентадиена-1,3. Какому соединению принадлежит каждая кривая поглощения, приведенная на рис.?</p>
17		<p>Какая из кривых (1 или 2), приведенных на рис., принадлежит α-иону и β-иону?</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <chem>C=C(C)C1=CC=C(C)C1</chem> α-ион </div> <div style="text-align: center;"> <chem>C=C(C)C1=CC=C(C)C1</chem> β-ион </div> </div>
18		<p>На рис. приведены спектры поглощения фенола в растворе гексана, спирта и в щелочном растворе. Определите, какому растворителю соответствует каждая кривая.</p>
19		<p>На рис. приведены спектры α-нафтиламина в спиртовом растворе и в кислом водно-спиртовом растворе. Какому растворителю соответствует каждая кривая?</p>
20		<p>2-Аминоантрацен в спиртовом растворе имеет спектр (1), приведенный на рис. В каком растворителе следует снять спектр аминоантрацена, чтобы получить кривую 2:</p>

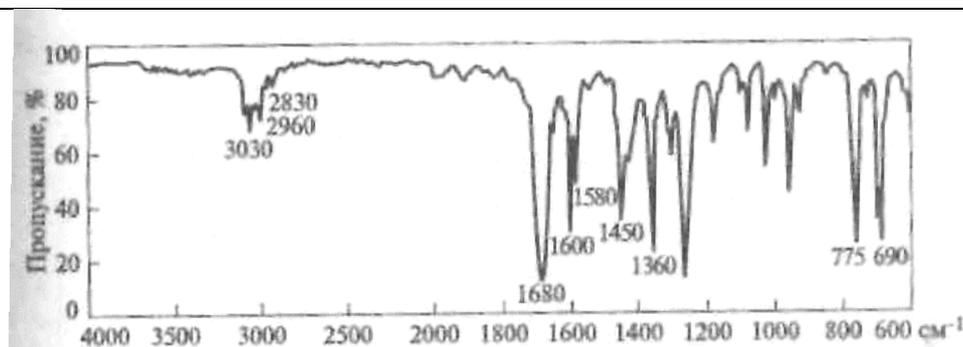
Идентификация неметаллических материалов с помощью спектральных методов анализ

ИК-спектроскопия

Примеры решения задач

При решении задач по ИК-спектроскопии нельзя ограничиваться нахождением только одной полосы поглощения, а следует пользоваться совокупностью всех полос, характеризующих данный структурный элемент. Так, например, если обнаружено поглощение валентных колебаний С-Н выше 3000 см^{-1} , то молекула может содержать ароматическое кольцо, двойную связь или циклопропановое кольцо. Выбор может быть сделан по другим полосам: принадлежность к ароматическому ряду подтверждается полосами поглощения при $1600, 1500, 1450\text{ см}^{-1}$ и интенсивному поглощению в области $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Непредельные соединения можно определить по полосам поглощения в области $1680\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ (за исключением симметричных *транс*-соединений) и специфическому поглощению ниже 1000 см^{-1} . Характеристические частоты некоторых структурных элементов приведены в приложении 1. Более полные данные можно найти в справочниках и книгах, приведенных в списке литературы.

Задание 1. Проведите отнесение полос поглощения в ИК-спектре (рис. 1) ацетофенона $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$ к колебаниям соответствующих функциональных групп и структурных фрагментов.



Задача состоит в обнаружении в ИК-спектре характеристических полос, обусловленных колебаниями отдельных связей групп атомов в молекуле ацетофенона. Пользуясь табл. 2 в молекуле ацетофенона выделяют связи, которые дают в ИК-спектре характеристические полосы, а именно $\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$, $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, $\text{C}_{\text{ар}}\text{---C}_{\text{ар}}$, C=O , и находят диапазоны частот колебаний этих связей:

Таблица 1.

Связь	Частоты колебаний, см^{-1}	
	валентных	деформационных
$\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$	3100–3000	~750, ~700
$\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$	2962–2853	1470–1430 ($\delta_{\text{ас}}$) 1380–1360 ($\delta_{\text{с}}$)
$\text{C}_{\text{ар}}\text{---C}_{\text{ар}}$	~1600, ~1580 ~1500, ~1450	—
C=O	1700–1680	—

Далее сравнивают положение теоретически предположенных полос с

ИК-спектром ацетофенона, начиная с высокочастотной области ($3700\text{--}2500\text{ см}^{-1}$). Можно полагать, что полоса 3030 см^{-1} вызвана валентными колебаниями $C_{\text{ар}}\text{--}H$, так как это подтверждается наличием двух полос деформационных колебаний этой же связи (775 и 690 см^{-1}), характерных для монозамещенных производных бензола, и четырех обертонов в области $2000\text{--}1670\text{ см}^{-1}$. Интенсивность и число полос, характерных для валентных колебаний кратных связей ароматического кольца, зависят от природы заместителей. В приведенном ИК-спектре колебания связи $C_{\text{ар}}\text{---}C_{\text{ар}}$ представлены в области «двойных связей» тремя полосами: 1600 , 1580 и 1450 см^{-1} . Следовательно, в ИК-спектре содержатся все полосы, характерные для монозамещенного бензольного кольца.

Полосы 2960 и 2830 см^{-1} можно считать результатом асимметричных валентных колебаний связей $C_{\text{сп}3}\text{--}H$ в метальной группе. Соответствующие им деформационные колебания проявляются в виде двух полос при 1430 и 1360 см^{-1} .

Интенсивная и потому легко узнаваемая полоса 1680 см^{-1} является полосой валентных колебаний группы $C=O$ (карбонильная полоса). Она характеристична по положению и чувствительна к взаимному влиянию атомов. В данном случае за счет π,π -сопряжения карбонильной группы и бензольного кольца увеличивается длина связи $C=O$ и поэтому уменьшается частота ее валентных колебаний по сравнению с алифатическими кетонами.

Задание 2. Из смеси, полученной в результате щелочного гидролиза спермацета, выделено низкоплавкое вещество состава $C_{16}H_{34}O$. Выскажите предположение о структуре соединения по его ИК-спектру (жидкая пленка), представленному на рис. 2:

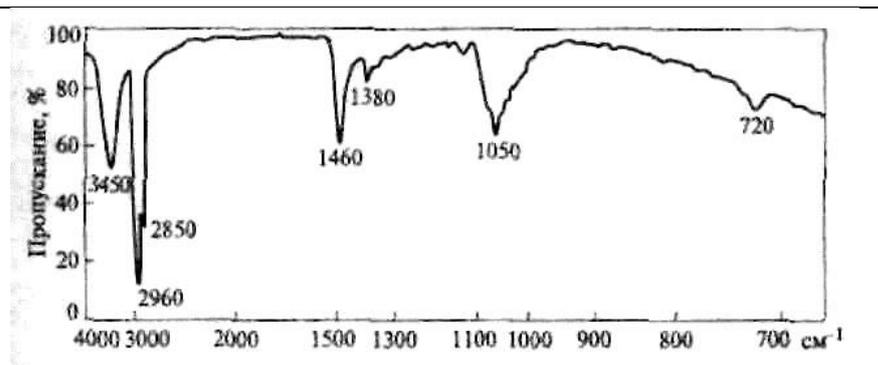


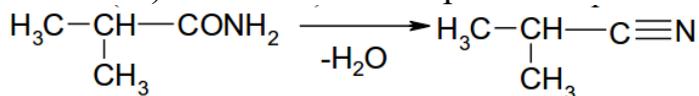
Рис. 2 Решение:

Полоса 3450 см^{-1} в высокочастотной области спектра может быть обусловлена валентными колебаниями связей NH или OH . В составе соединения отсутствует атом азота, поэтому данную полосу можно отнести к валентным колебаниям OH -группы, связанной водородной связью. Наличие в молекуле гидроксильной группы подтверждается тем, что в области $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса валентного колебания связи $C\text{--}O$ при 1050 см^{-1} . По табличным данным эта полоса характерна для колебаний связи $C\text{--}O$ в первичных спиртах.

Сложная полоса 2960 см^{-1} может быть связана с валентными колебаниями связей CH в алкановом фрагменте молекулы. Если это так, то в ИК-спектре должны также проявляться полосы деформационных колебаний этих связей. Две наблюдаемые полосы 1460 и 1380 см^{-1} типичны для спектров алканов и обусловлены асимметричными и симметричными деформационными колебаниями связей CH в группах CH_3 и CH_2 . Полоса слабой интенсивности 720 см^{-1} соответствует маятниковым колебаниям метиленовой группы.

Таким образом, можно считать, что представленный на рисунке ИК-спектр принадлежит первичному алифатическому спирту.

Задание 3. Какие характеристические частоты в ИК-спектре можно использовать для контроля за протеканием реакции каталитической дегидратации амида 2-метилпропановой (изомасляной) кислоты в ее нитрил:



Решение:

С помощью метода ИК-спектроскопии можно осуществить контроль за ходом реакции путем отбора проб или непрерывного наблюдения. Для этого следует выбрать характеристические полосы поглощения, являющиеся индивидуальными для исходного и конечного соединений, и фиксировать их изменение. За протеканием реакции, приведенной в условии задачи, можно следить по постепенному исчезновению двух полос поглощения аминогруппы – 3350 и 3170 см^{-1} (асимметричные и симметричные валентные колебания NH-связи амида) и полосы карбонильной группы 1640 см^{-1} (валентные колебания C=O-связи), а также по возрастанию полосы поглощения цианогруппы в нитриле – 2260 см^{-1} (валентные колебания C=N).

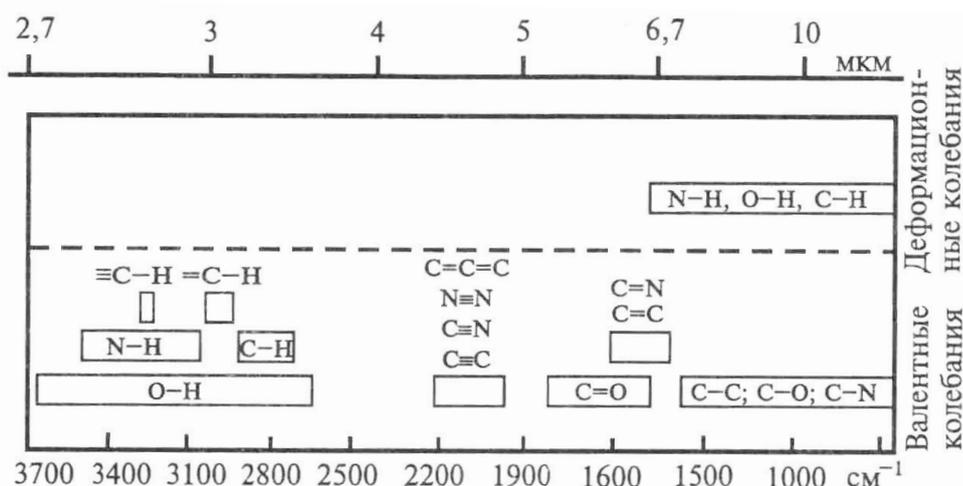


Рис. 1. Области поглощения некоторых структурных элементов

1. Сопоставьте структуру децена-1 с его ИК-спектром (рис. 2):

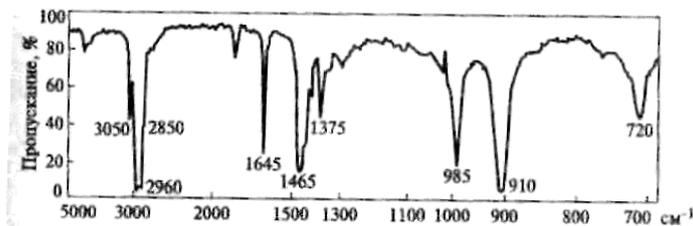


Рис. 2

2. Соединение является одним из изомерных нафтолов и имеет спектр (рис. 3), приведенный ниже.

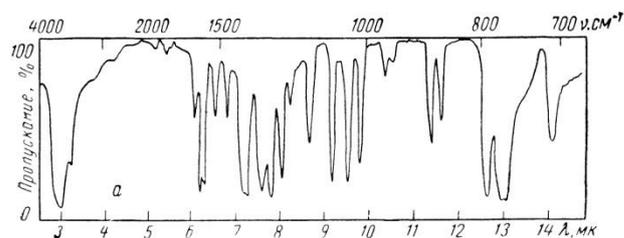


Рис. 3

Также даны спектры α- и β-нафтолов (рис. 4):

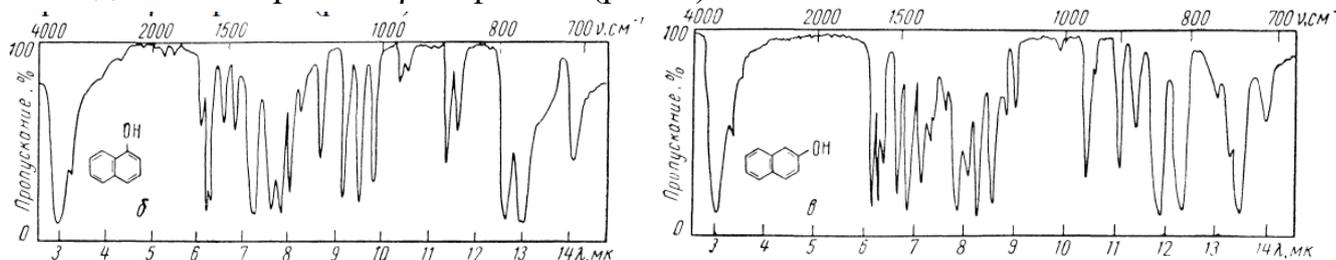


Рис. 4

Определите, какому из изомеров идентично соединение.

3. Каким соединениям брутто-формулы C_4H_8O может принадлежать спектр, воспроизведенный на рис. 5:

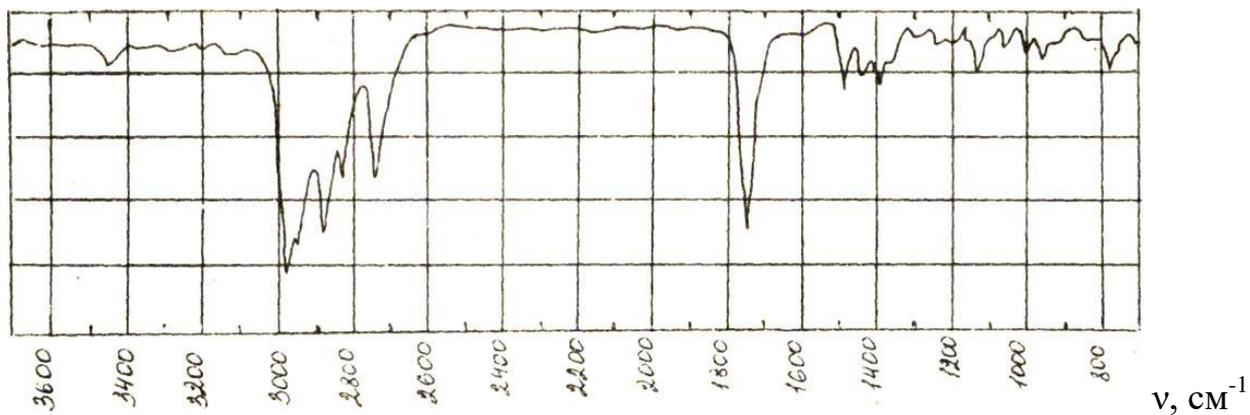


Рис. 5

4. Напишите все возможные структурные формулы соединения $C_5H_{10}O$, совместимые с его ИК-спектром (рис. 6), и предложите пути окончательного определения структуры.

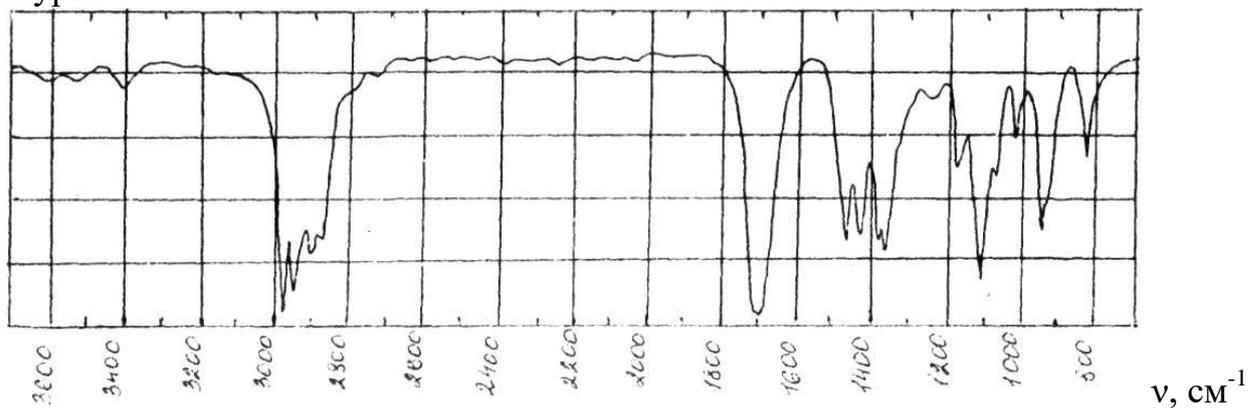


Рис. 6

5. Каковы возможные структуры углеводорода C_5H_{10} , имеющего изображенный на рис. 7 ИК-спектр:

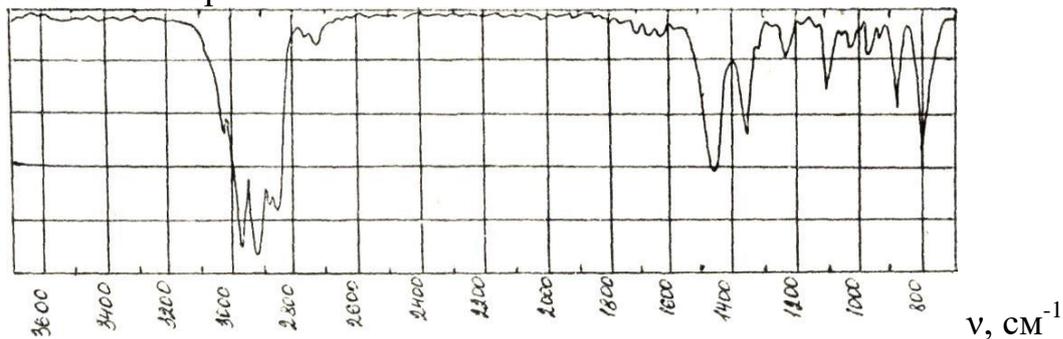


Рис. 7

6. Сделайте выводы о структуре производного гидроксиламина состава $C_4H_{11}ON$ по его ИК-спектру (рис. 8):

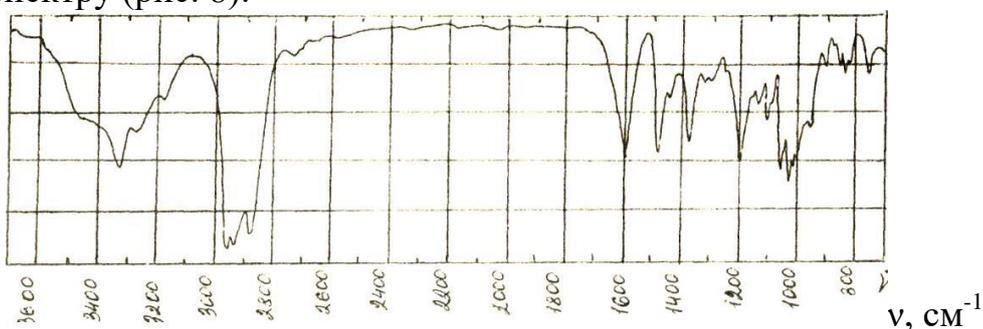
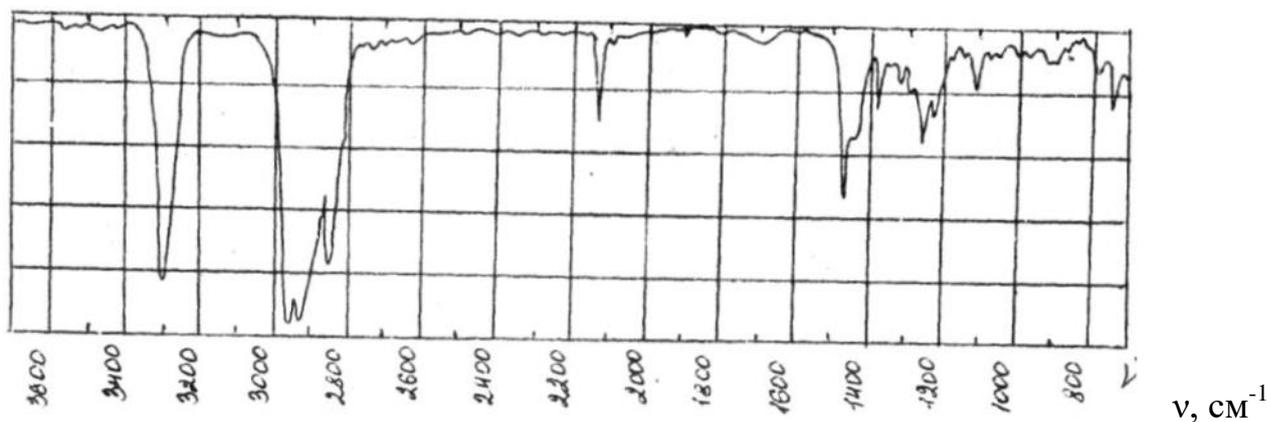


Рис. 8

7. Сделайте заключения о структуре углеводорода C_6H_{10} по его ИК-спектру (рис. 9):



8. При дегидратации спирта $C_6H_{13}OH$ с неразветвленным скелетом получены два углеводорода, спектры которых приведены на рис. 10, 11. Установите их структуру и сделайте заключение о наличии стереоизомеров. Напишите также структурную формулу исходного спирта.

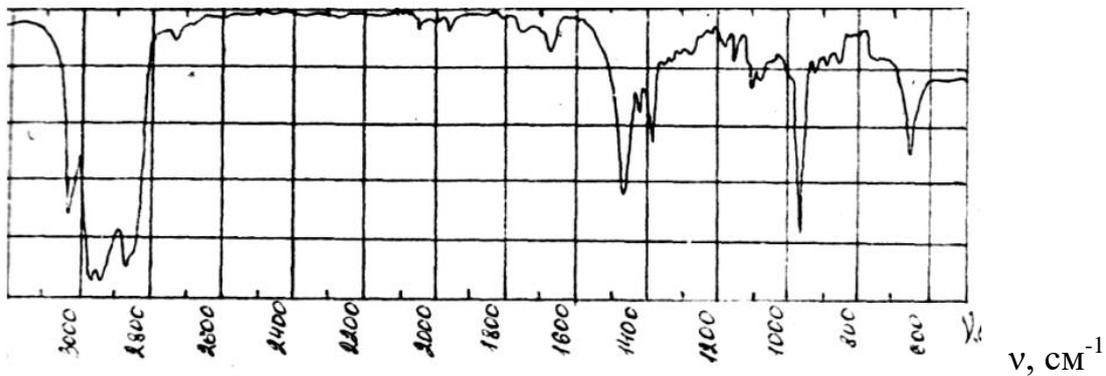


Рис. 10

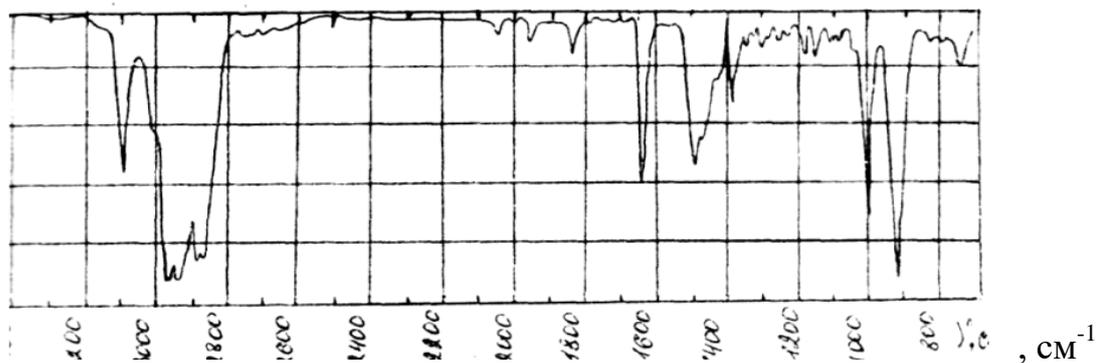


Рис. 11

9. Соотнесите данные ИК-спектров (рис. 12, 13) со структурами гексина-1 и толуола:

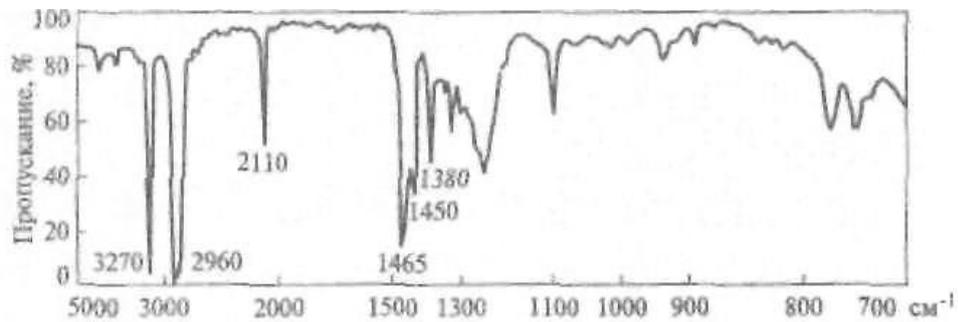


Рис. 12

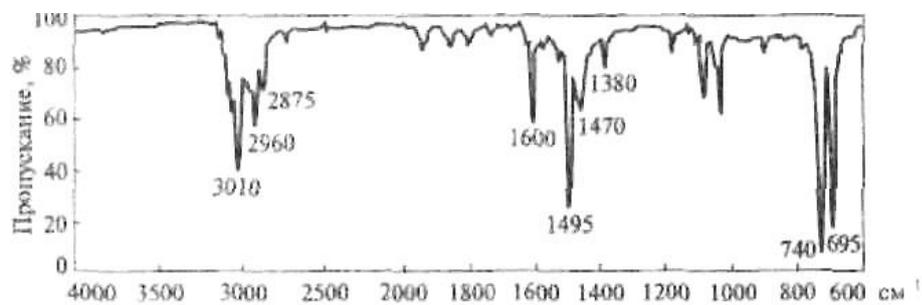


Рис. 13

10. Проведите отнесение полос поглощения в ИК-спектре (рис. 14) N-метиланилина:

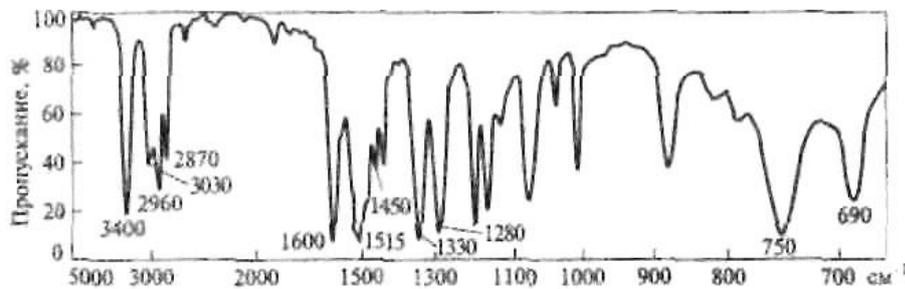


Рис. 14

11. По характеристическим полосам поглощения выскажите предположение о структуре соединения, ИК-спектр (рис. 15) которого представлен ниже:

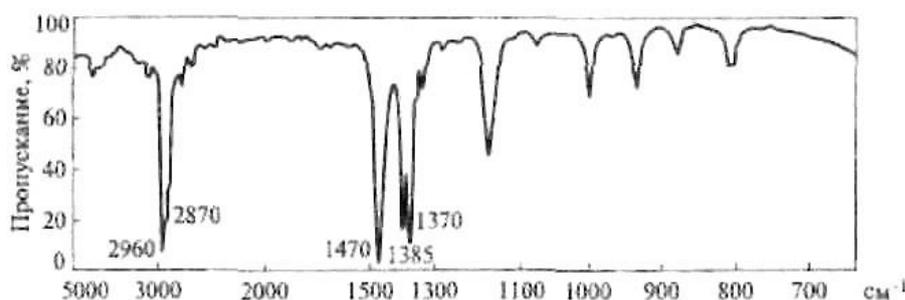


Рис. 15

12. По ИК-спектру (жидкая пленка) определите (рис. 16), какие функциональные группы и структурные фрагменты имеются в составе соединения. Можно ли предположить наличие в этом соединении двойной связи, тройной связи, гидроксильной группы?

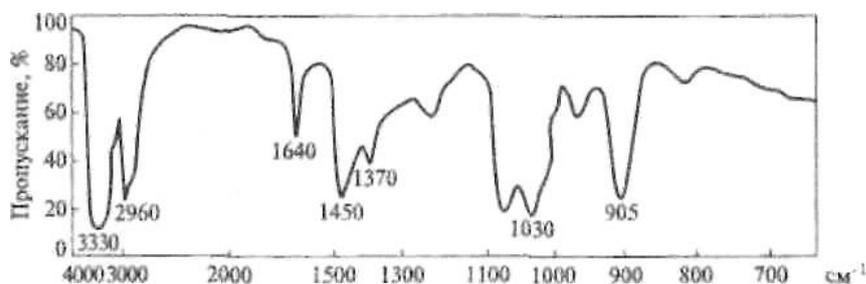


Рис. 16

13. Ниже приведен (рис. 17) ИК-спектр (в таблетке KBr) соединения состава $C_8H_6N_2O_2$. Определите, в какие функциональные группы входят атомы азота и кислорода, и по характеристическим частотам выскажите предположение о структуре соединения.

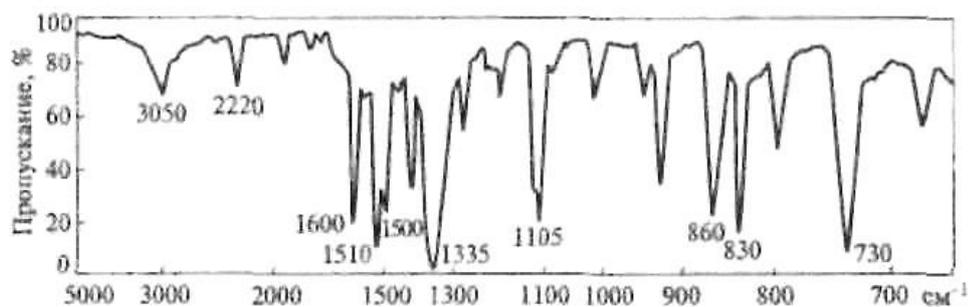
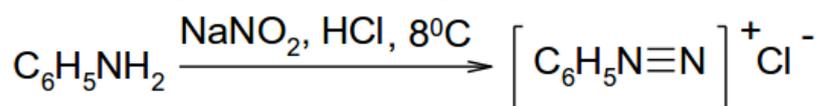
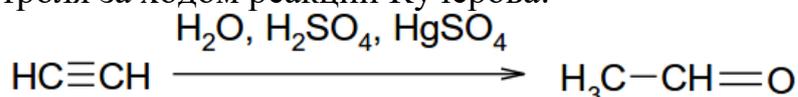


Рис. 17

14. Какие характеристические частоты в ИК-спектре можно использовать для контроля за протеканием реакции диазотирования анилина:



15. Используя табл. 2, укажите частоты в ИК-спектре, которые можно использовать для контроля за ходом реакции Кучерова:



16. В ИК-спектре вещества наблюдаются полосы 3300, 2950, 2860, 2120, 1465 и 1385 cm^{-1} . Какому из приведенных ниже соединений принадлежит этот спектр:

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- 3) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$

17. Какова формула вещества: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ или $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, если в ИК-спектре наряду с другими полосами имеется широкая полоса в области 3250–2600 cm^{-1} и полосы при 1725–900 cm^{-1} ?

18. Какую формулу имеет соединение:



$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{N}=\text{O}$, если в его спектре найдены частоты 2970, 2930, 2870, 2850, 1653, 1613 cm^{-1} и дублет 1383 и 1370 cm^{-1} ?

19. Какую структуру имеет соединение: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{NO}_2$ или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$, если в ИК-спектре найдены частоты 3600, 1550, 1370 cm^{-1} ?

20. В ИК- спектре раствора вещества найдены полосы: 3450, 3370, 1630 cm^{-1} . Какому соединению соответствует спектр: $\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ или CH_3CONH_2 ?

21. В ИК-спектре вещества найдены широкая полоса в области 3000 cm^{-1} и полосы при 2970, 2930, 2890, 2870, 2850, 1705 cm^{-1} . Какому соединению соответствует спектр: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$ или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$?

22. В ИК-спектре соединения наблюдаются полосы поглощения при 970, 1380, 1640, 2850, 2860, 3030, 3400 (широкая) cm^{-1} . В растворе четыреххлористого углерода появляется узкая полоса при 3600 cm^{-1} . Какому из веществ принадлежит спектр: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ или $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$?

23. Какое из двух веществ: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ или $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ будет иметь в спектре полосы поглощения при 1715, 1640, 995 и 915 cm^{-1} ?

24. Соединение $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, может быть выделено из масла, полученного из растений группы *Labiatae*; его ИК-спектр (жидкая пленка) приведен на рис. 18:

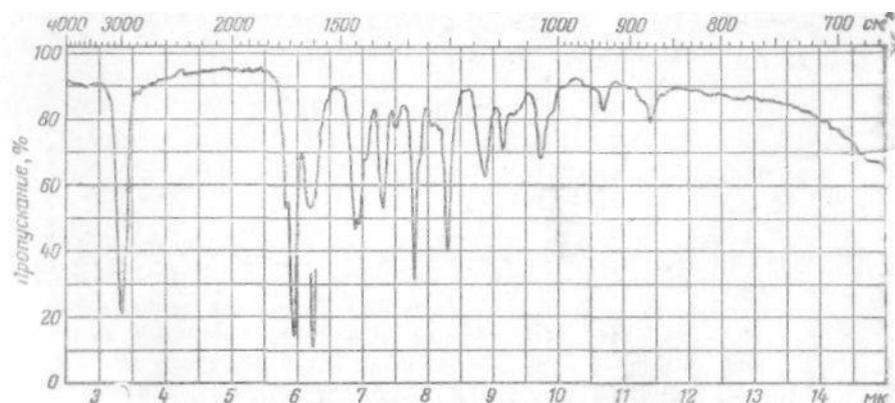


Рис. 18

Соединение имеет максимум поглощения при $\lambda_{\text{макс}}=253$ мкм (в этаноле), $\epsilon=8150$ и $\lambda_{\text{макс}}=316$ мкм (в этаноле), $\epsilon=85$ и оптически активно, $[\alpha]_D = +21^\circ$. При действии на это соединение бор гидридом натрия, теплой фосфорной кислотой и затем водородом в присутствии платины и уксусной кислоты образуется смесь двух соединений с брутто-формулами $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$, причем ни одно из них не может быть получено оптически активным. Соединение $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ при окислении нейтральным раствором перманганата калия образует ацетон и соединение кислого характера $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, эквивалент нейтрализации 80 ± 3 , $[\alpha]_D = +57^\circ$, определение $\text{C}-\text{CH}_3-0,67$. Установите структурные формулы всех соединений.

25. В спектре *o*-нитротолуола имеются полосы поглощения 2960, 2870, 1520, 1465, 1380, 1330, 850 и 750 cm^{-1} . После проведения реакции в спектре исчезают полосы при 1520, 1330, 850, 750 cm^{-1} и появляются новые полосы при 3420, 3340, 1644 cm^{-1} и широкая полоса при 680 cm^{-1} . Какая реакция проведена?

В результате другой реакции с *o*-нитротолуолом в спектре исчезают полосы поглощения при 2960, 2870, 1465, 1380 cm^{-1} и появляются новые полосы: широкая полоса в области 2700-2600 cm^{-1} и интенсивная полоса при 1680 cm^{-1} . Какая реакция проведена?

26. Какие характеристические частоты можно использовать для контроля за ходом реакции восстановления:

Масс-спектрометрия

Примеры решения задач

При анализе масс-спектра важно обращать внимание на серии фрагментных ионов, отстоящих друг от друга на 14 единиц массы. Эти серии помогают установить класс соединения. Серии фрагментных ионов некоторых классов органических соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1

Класс соединений	Ионы	Значение m/z
Алканы	$[C_nH_{2n+1}]^+$	15, 29, 43, 57, 71, 85
Алкены, циклоалканы	$[C_nH_{2n-1}]^+$	27, 41, 55, 69, 83, 97
Ароматические соединения	$[C_nH_{<n}]^+$	38, 39, 50–52, 63–65, 75–78
Спирты, простые эфиры	$[C_nH_{2n+1}O]^+$	31, 45, 59, 73, 87
Тиолы, сульфиды	$[C_nH_{2n+1}S]^+$	33, 47, 61, 75, 89
Амины	$[C_nH_{2n+1}N]^+$	30, 44, 58, 72, 86
Альдегиды, кетоны	$[C_nH_{2n-1}O]^+$	29, 43, 57, 71, 85
Кислоты, сложные эфиры	$[C_nH_{2n-1}O_2]^+$	45, 59, 73, 87

Соотношение интенсивностей пиков M^+ , $M+1$ и $M+2$ зависит от изотопного состава элемента и от числа атомов данного элемента в молекуле (табл. 2).

Таблица 2

Интенсивности пиков изотопных ионов за счет изотопов углерода и водорода (интенсивность пика молекулярного иона принята за 100%)

Число атомов углерода	Интенсивность*, %		Число атомов углерода	Интенсивность*, %	
	M+1	M+2		M+1	M+2
1	1,1	0,00	7	7,7	0,25
2	2,2	0,01	8	8,8	0,34
3	3,3	0,04	9	9,9	0,44
4	4,4	0,07	10	11,0	0,54
5	5,5	0,12	11	12,1	0,67
6	6,6	0,18	12	13,2	0,80

* От интенсивности молекулярного иона

Задание 1. Определите элементный состав соединения, исходя из интенсивностей изотопных пиков молекулярного иона: 108 (100%), 109 (7,85%) и 110 (0,45%). Рассчитайте степень ненасыщенности этого соединения.

Решение:

Пик молекулярного иона дает информацию о том, что молекулярная масса соединения равна 108. Для определения элементного состава следует привлечь данные таблиц. На основании того, что интенсивность пика $M + 2$ меньше 4%, можно сделать вывод об отсутствии в соединении атомов хлора, брома и серы (табл. 3) и возможном наличии атомов кислорода и азота. С учетом четной молекулярной массы по «азотному правилу» можно заключить, что атомы азота в составе соединения либо отсутствуют, либо их число может быть равным 2, 4, 6. По интенсивности пика $M + 1$ (7,85%) судим о том, что число атомов углерода равно 7 (табл. 4). Вклад 7 атомов углерода в интенсивность пика $M + 2$ составляет 0,25%. Можно полагать,

что еще 0,2% интенсивности пика $M + 2$ обусловлено элементом кислородом. Кислород вносит вклад (0,04%) и в интенсивность пика $M + 1$ (оставшаяся часть интенсивности, равная $7,85 - 7,7 - 0,04 = 0,11$, обусловлена вкладом атомов водорода). Суммарная атомная масса 7 атомов углерода ($12 \cdot 7$) и атома кислорода (16) равна 100. Остальная масса молекулы ($108 - 100$) приходится на атомы водорода. Таким образом, анализируемое соединение имеет состав (молекулярную формулу) C_7H_8O .

Степень ненасыщенности соединений вычисляется следующим образом:

$$\frac{n_c - \frac{n_{H+Hal}}{2} + \frac{n_N}{2} + 1}{2}$$

где n_c , n_{H+Hal} , n_N – число атомов углерода, водорода и галогенов, азота соответственно.

Степень ненасыщенности данного соединения равна 4, т. е. $7 - (8/2) + 1$. Единица степени ненасыщенности соответствует одной двойной связи или циклической структуре. Можно полагать, что данное соединение содержит бензольное кольцо, так как наличие трех двойных связей и цикла соответствует степени ненасыщенности, равной 4.

Задание 2. Какой из изомеров состава C_4H_8O – бутаналь или бутанон – имеет масс-спектр, приведенный на рис. 39?

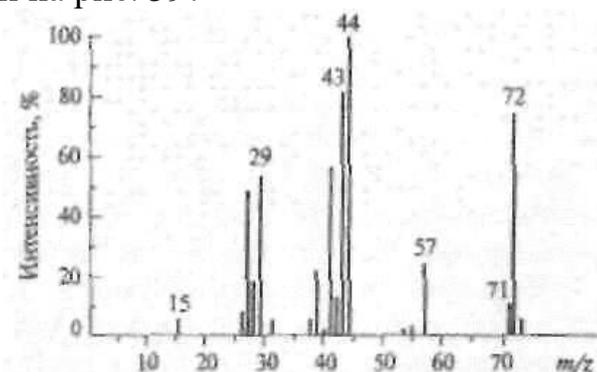
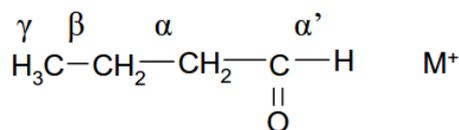


Рис. 1

Решение: В масс-спектре соединения C_4H_8O проявляется серия ионов с массами 29, 43, 57, 71, характерная для альдегидов и кетонов (см. табл. 1). Для отнесения данного спектра к альдегиду или кетону нужно представить вероятные пути фрагментации бутанала и бутанона.

Фрагментация бутанала:



- а) разрыв α -связи: $[M-C_3H_7]^+$ m/z 29 и C_3H_7 ; $[M-CHO]^+$ m/z 43 и CHO ;
- б) разрыв α' -связи: $[M-H]^+$ m/z 71 и H ;
- в) разрыв β -связи: $[M-C_2H_5]^+$ m/z 43 и C_2H_5 ; $[M-CH_2CHO]^+$ m/z 29 и CH_2CHO ;
- г) разрыв γ -связи: $[M-CH_3]^+$ m/z 57 и CH_3 ; $[M-CH_2CH_2CHO]^+$ m/z 15 и CH_2CH_2CHO .

Фрагментация бутанона:

5. 146 (100%), 147 (7,55%), 148 (0,61%); 4) 98 (100%), 99 (6,3%), 100 (4,5%);

6. 5) 103 (100%). 104 (4,97%), 105 (0,50%).

7. Какой из пиков с m/z 30 или 47 будет более интенсивным в масс-спектре 2-аминоэтантола? Объясните происхождение этих пиков. Учтите, что π -связь между атомами углерода и азота прочнее, чем между атомами углерода и серы.

8. В масс-спектре продукта полного метилирования глюкозы обнаружены пики со значениями m/z 45 и 205. В какой циклической форме – пиранозной или фуранозной – находился этот продукт?

9. Объясните происхождение в масс-спектре этанола пиков со значениями m/z 46, 45, 31, 29, 15.

10. Наиболее интенсивный пик в масс-спектре аллилового спирта (пропен-2ола) имеет значение m/z 57, а пропанола-1 – m/z 31. Какие пути фрагментации приводят к образованию этих пиков?

11. Какие различия имеются в масс-спектрах соединений в следующих парах: пентаналь и пентанон-2; пентанон-2 и пентанон-3?

12. Составьте схемы фрагментации этилацетата и метилпропионата с указанием масс фрагментных ионов. Можно ли по масс-спектрам различить эти изомеры?

13. Соотнесите пики в масс-спектре (рис. 2) 3-метилпентанона-2 с соответствующими структурными фрагментами:

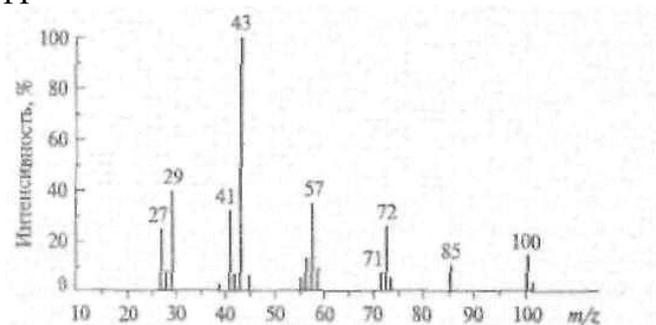


Рис. 2

14. Расщепление каких связей в молекуле эфедрина (2-метиламино-1фенилпропанола-1) приводит к образованию следующих интенсивных фрагментных ионов, m/z (относительная интенсивность в %) 106 (10%), 77 (15%), 58 (100%), 32 (15%)?

15. Интерпретируйте фрагментацию метилсалицилата, приводящую к появлению в масс-спектре (рис. 3) следующих пиков:

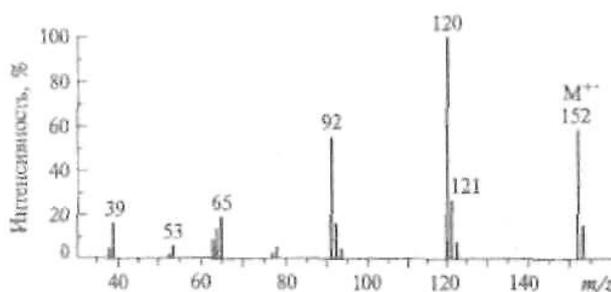


Рис. 3

Протонный магнитный резонанс (ПМР)

Примеры решения задач

При решении задач по спектрам ПМР следует руководствоваться следующими положениями:

1. Обычно число сигналов в спектре соответствует числу групп неэквивалентных протонов в соединении.
2. Положение сигналов (химический сдвиг) определяется группами, экранирующими протон.
3. Мультиплетность сигналов дает возможность установить число протонов соседних групп.
4. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов пропорционально числу протонов.

Химические сдвиги некоторых протонов представлены в ниже приведенной таблице. Если таблица не содержит необходимых данных, то необходимо обратиться к литературе и справочникам.

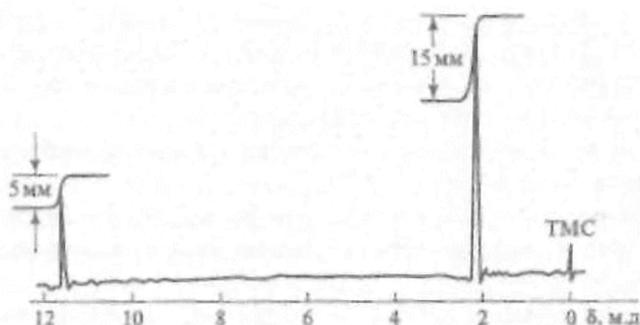
Таблица 1

Химические сдвиги различных видов протонов

Тип протонов	м.д.
Алифатические и алициклические	0–2,0
Ацетиленовые	2,0–3,0
Алифатические – замещенные (кроме Si)	1,6–5,0
Олефиновые	4,5–7,6
Ароматические и гетероароматические	6,0–9,0
Альдегидные	9,0–10,0

Задание 1. В спектре ПМР (рис. 1) уксусной кислоты наблюдаются два сигнала протонов. Соотнесите эти сигналы со структурой соединения.

Рис. 1



Решение:

В спектрах ПМР соединений с неэквивалентными атомами водорода, и к тому же достаточно удаленными друг от друга (на четыре и более связи), наблюдаются сигналы каждого структурно отличающегося протона. Анализ спектра начинают обычно с выделения сигналов или групп сигналов, измерения химических сдвигов и интегральных интенсивностей. Интенсивность сигнала (под этим подразумевается площадь пика) пропорциональна числу протонов, дающих данный сигнал. Современные спектрометры ЯМР снабжены интегрирующим устройством, записывающим интенсивность сигналов в виде ступенчатой линии.

В данном спектре наблюдается два сигнала – один (2,07 м. д.) принадлежит протонам группы CH_3 , другой (11,5 м. д.) – сильно дезэкранированному протону карбоксильной группы (табл. 1). Высота подъема интегральной кривой соответствует площади каждого пика и показывает, что соотношение резонирующих протонов равно 3 : 1 (хотя это не указывает на число протонов).

Следует отметить, что обратную задачу – по спектру установить структуру вещества – в данном случае однозначно не решить, так как протон с химическим сдвигом 11,5 м. д. может быть в составе не только карбоксильной группы, но, например, и сульфогруппы; протоны же с химическим сдвигом около 2 м. д. могут содержаться в самых различных по структуре молекулах.

Задание 2. Установите структуру ациклического соединения состава $C_3H_6O_2$, спектр ПМР которого характеризуется двумя сигналами равной интенсивности с химическими сдвигами 2,1 и 3,7 м. д.

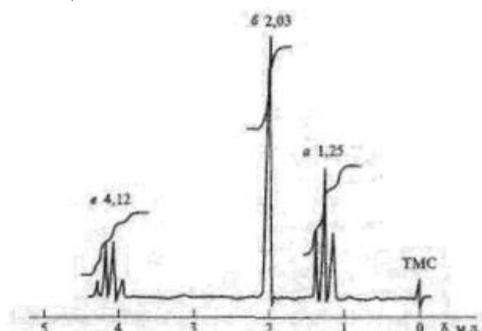
Решение:

Соотношение атомов углерода и водорода в молекуле говорит о наличии двойной связи ($C=C$ или $C=O$). Фрагмент $C=O$ присутствует в таких классах органических соединений, как альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры. Из этого перечня следует сразу исключить пропионовую кислоту и альдегиды (с дополнительной кислородсодержащей функцией), так как протоны групп $COOH$ и CNO дают сигналы в очень слабом поле (более 8,5 м. д.). Сигналу с химическим сдвигом 2,1 м. д. могут отвечать протоны группы $CH_3C=O$. Сигнал с химическим сдвигом 3,7 м. д. может свидетельствовать о наличии фрагмента $CH-O-$ или гидроксильной группы. Указанные фрагменты содержатся в молекуле гидроксиацетона CH_3COCH_2OH , однако здесь присутствуют три типа протонов, которые дали бы в спектре три сигнала. Из двух сложных эфиров состава $C_3H_6O_2$ – этилформиата $HCOOCH_2CH_3$ и метилацетата CH_3COOCH_3 – первый также не удовлетворяет условиям задачи, так как содержит три типа протонов, причем один из них должен обнаруживаться в очень слабом поле (как и альдегидный). Метилацетат содержит неэквивалентные протоны групп $CH_3C=O$ (2,1 м. д.) и CH_3O (3,7 м. д.), дающие сигналы равной интенсивности.

Соединения состава $C_3H_6O_2$ со связью $C=C$ обязательно будут содержать либо гидроксильную группу при двойной связи, либо две гидроксильные группы при одном атоме углерода (напишите эти две структуры самостоятельно). Такие соединения, как известно, неустойчивы. Следовательно, единственной структурой, согласующейся с данными спектра ПМР, является метилацетат.

Задание 3. Проведите отнесение сигналов в спектре ПМР (рис. 2) этилацетата $CH_3COOCH_2CH_3$ и укажите, чем будет отличаться спектр изомерного ему метилпропионата $CH_3CH_2COOCH_3$.

Рис. 2



Решение:

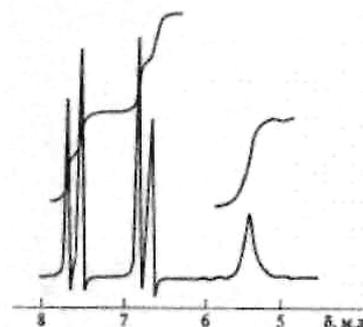
Основываясь на данных табл. 5, можно по величине химических сдвигов заключить, что сигнал *a* относится к протонам метильной группы фрагмента CH_3CH_2O , сигнал *b* укладывается в область химических сдвигов протонов группы $CH_3C=O$, а сигнал *в* соответствует группе CH_2 фрагмента $COOCH_2CH_3$. Однако, как видно из табл. 5, области химических сдвигов протонов некоторых фрагментов, например CH_3COX и CH_3X , перекрываются, и поэтому приведенное отнесение всего лишь не

противоречит предполагаемой структуре, но не подтверждает ее полностью. Анализ мультиплетности сигналов в приведенном спектре полностью решает поставленную задачу. Так, протоны ацетильной группы $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$, не взаимодействующие с остальными протонами, дают нерасщепляющийся сигнал – синглет. Таковой в спектре присутствует, это сигнал *б*. Протоны групп CH_3 и CH_2 этильного радикала оказывают друг на друга взаимное влияние и дают мультиплетные сигналы системы A_2X_3 : в группе CH_3 каждый протон характеризуется триплетом, так как взаимодействует с двумя протонами группы CH_2 , а протоны группы CH_2 дают сигнал в виде квадруплета вследствие взаимодействия с тремя протонами группы CH_3 . Следовательно, сигнал *в* принадлежит группе CH_2 , а сигнал *а* – группе CH_3 этильного радикала. Приведенному отнесению удовлетворяет и интегральная кривая, показывающая соотношение интенсивностей сигналов *а*: *б*: *в* равное 3:3:2.

Изомерный этил ацетату метилпропионат также содержит метильную и этильную группы. Но в наиболее слабом поле будет наблюдаться сигнал группы CH_3O в виде синглета. Протоны метиленовой группы дадут резонансный сигнал – квадруплет, а протоны метальной группы фрагмента $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ – триплет в наиболее сильном поле. Нарисуйте самостоятельно этот спектр, принимая во внимание следующие значения химических сдвигов: 1,2; 2,4 и 3,7 м. д.

Задание 4. Подтвердите с помощью спектра ПМР (рис. 3), что дифенилсульфон (4,4'-диаминодифенилсульфон), широко применяемый как противолепрозное средство, не содержит примеси изомеров.

Рис. 3



Решение:

Протоны бензольного ядра дают нерасщепленный сигнал только в алкилзамещенных ароматических углеводородах. В большинстве случаев даже для монозамещенных функциональных производных бензола картина ароматической области спектра представляется более сложной, так как протоны *орто*-, *мета*- и *пара*-положений неэквивалентны, характеризуются своим химическим сдвигом, а главное сложными закономерностями спин-спинового взаимодействия. Неравноценными являются протоны в молекулах нафталина и гетероциклических соединений. В результате этого в спектре наблюдаются мультиплеты систем АВ или АВС, трудно поддающиеся интерпретации по правилам первого порядка. Еще более сложной выглядит ароматическая область спектра *орто*- и особенно *мета*-дизамещенных соединений. В то же время для *пара*-изомеров картина часто упрощается, особенно если отсутствуют дальние взаимодействия.

Строго говоря, протоны H_A и $\text{H}_{A'}$ в *пара*-дизамещенных бензолах (как, например, в диафенилсульфоне), будучи структурно эквивалентными, не являются магнитно-эквивалентными, так как они по-разному взаимодействуют с другим конкретным протоном. Тем не менее система легко распознается благодаря симметрии;

при не очень сильном разрешении (когда не улавливаются тонкости дальних взаимодействий) она, как и система АВ, проявляется в виде искаженных дублетов.

Это и наблюдается в спектре диафенилсульфона, в котором оба ароматических кольца равноценны: сигналы протонов H_A и $H_{A'}$, 7,7 м. д., H_B и $H_{B'}$, 6,8 м.д. с $J_{AB} = J_{A'B'} = 9$ Гц, а также группы NH_2 5,4 м.д. При наличии в диафенилсульфоне примеси *орто*- или *мета*-изомеров появились бы другие сигналы ароматических протонов с иными химическими сдвигами, в которых картина расщепления была бы намного сложнее, т. е. спектр не был бы таким простым.

Задачи

1. В спектре ПМР смеси бензола и циклогексана содержатся два сигнала (1,4 и 7,3 м. д.) с соотношением интенсивностей 2:1. Определите количественный состав смеси.

2. В спектре ПМР неизвестного соединений имеется сигнал с химическим сдвигом 10,5 м. д. Можно ли на этом основании сделать вывод, что соединение является альдегидом, но не карбоновой кислотой или кетоном?

3. При фотохимической циклотримеризации диметилацетилена образуется гексаметилзамещенный «бензол Дьюара». Как с помощью спектроскопии ПМР доказать, что продукт имеет столь необычную структуру, а не структуру «нормального» гексаметилбензола?

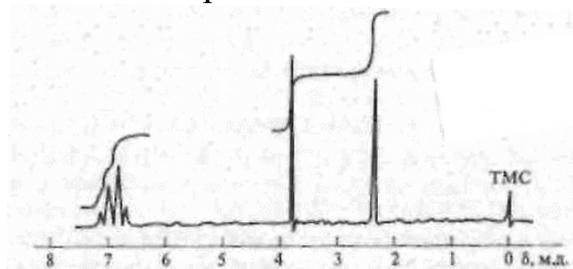
4. Укажите, как на основании спектров ПМР бензола, толуола и *n*-ксилола (1,4-диметилбензола) различить эти углеводороды.

5. С помощью спектроскопии ПМР докажите, что в результате взаимодействия ацетилхлорида CH_3COCl с метанолом образовался метилацетат. Как определить при этом в продукте количество возможных примесей - непрореагировавшего ацетилхлорида и побочно образующейся уксусной кислоты?

6. На основании химических сдвигов и характера расщепления сигналов укажите, как с помощью спектроскопии ПМР различить соединения в следующих группах: 1) бензол, толуол, кумол; 2) диметиловый эфир, диэтиловый эфир, ацетон, бутанон.

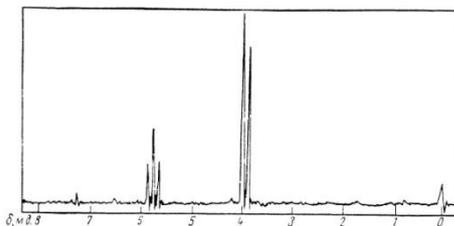
7. Укажите, с помощью каких параметров спектров ПМР можно различить уксусную, пропионовую, масляную, изомасляную и бензойную кислоты.

8. Какому соединению – анизолу (метоксибензолу), *n*-метиланизолу или *n*-диметоксибензолу – принадлежит спектр ПМР:

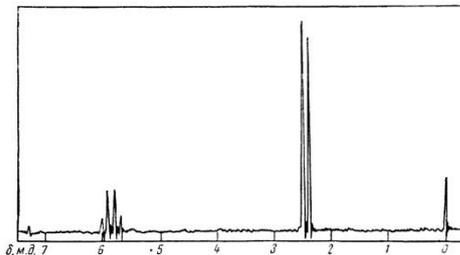


9. Установите структуру соединения состава C_7H_8O , в спектре ПМР которого содержатся следующие синглеты (м. д.): 4,4 (2H), 4,8 (1H) и 7,2 (5H).

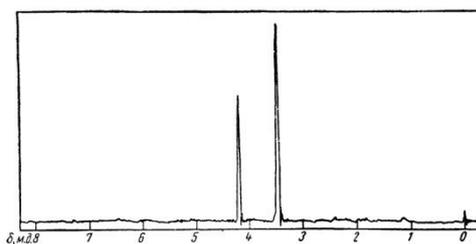
10. По спектру ПМР определите структуру соединения $C_2H_3Cl_3$:



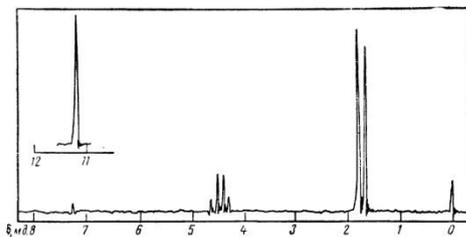
11. Определите строение соединения C_2H_4Br по спектру:



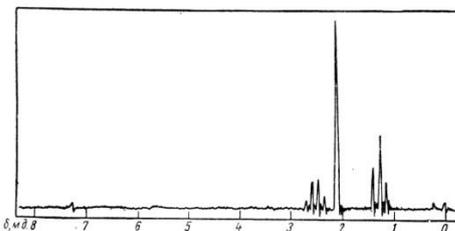
12. Определите структуру соединения C_3H_5ON по спектру ПМР:



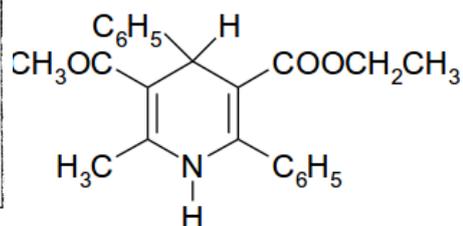
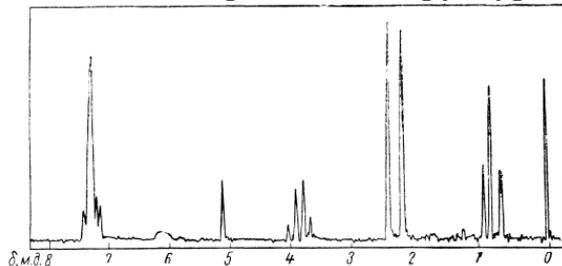
13. По приведенному спектру ПМР соединения $C_3H_5ClO_2$ определите его строение:



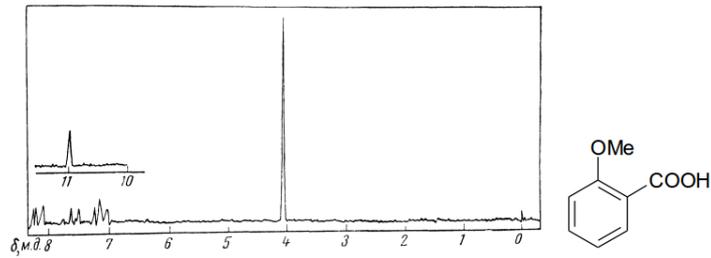
14. Как построено соединение C_3H_8S , спектр ПМР которого приведен ниже:



15. Сопоставьте спектр ПМР со структурой соединения



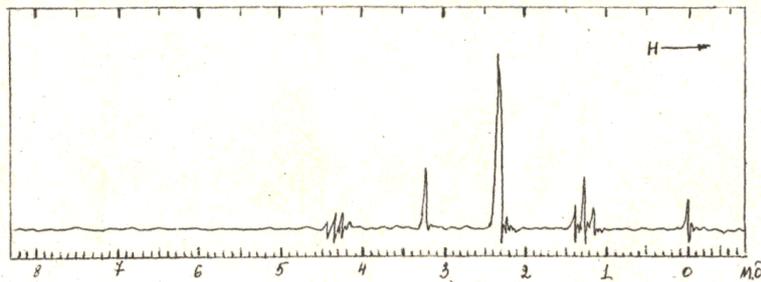
16. Сопоставьте спектр ПМР со структурой соединения



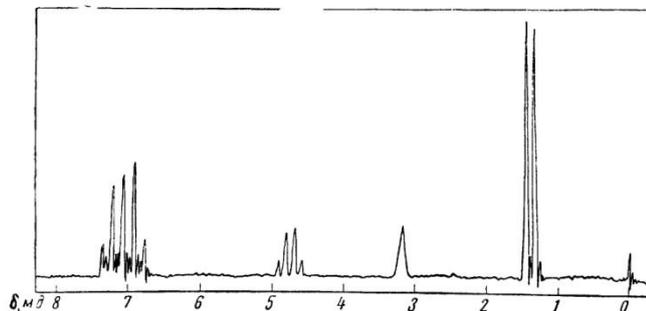
17. Какой спектр ПМР можно ожидать для соединений:

1) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}^-$;	4)	6) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$
2) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$;		7)
3) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$;	5) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$;	

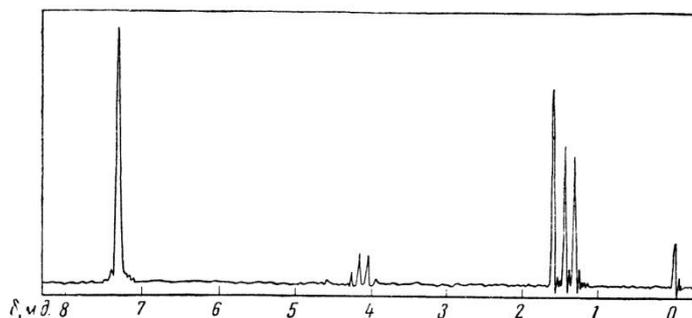
18. Какое строение имеет производное карбоновой кислоты состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$, спектр ПМР которого показан ниже? Соотношение интенсивностей сигналов в спектре равно 2:2:6:3.



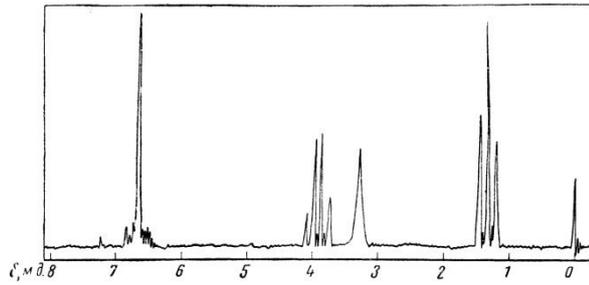
19. Выскажите предположение о структуре соединения $\text{C}_8\text{H}_9\text{FO}$ по его спектру:



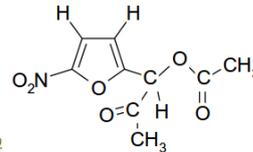
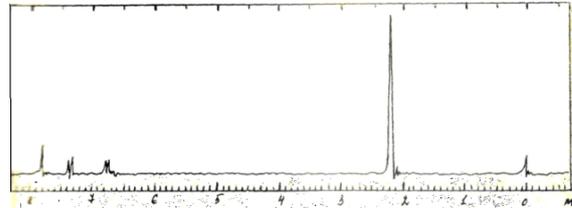
20. Определите структуру соединения $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$ по приведенному спектру ПМР:



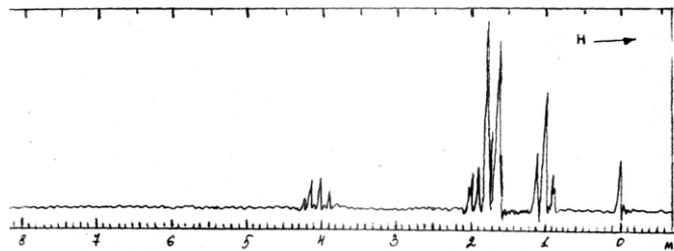
21. Напишите структурную формулу соединения $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$, спектр которого приведен ниже:



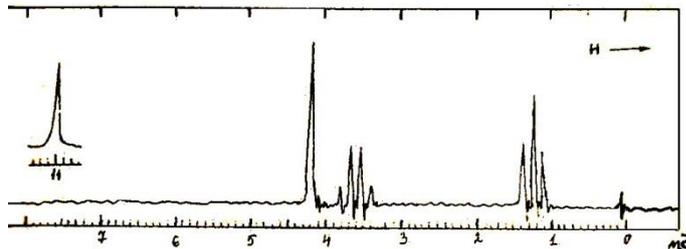
22. Сделайте отнесение сигналов производного фурана, структура и спектр которого ниже:



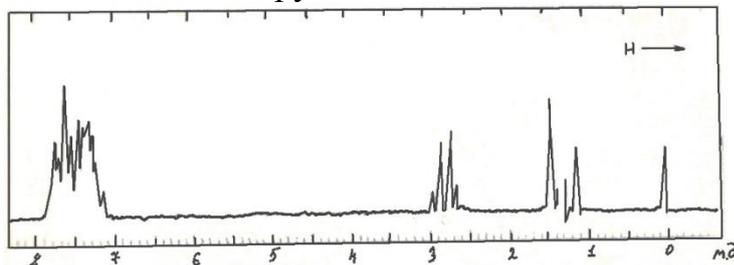
23. Отнесите сигналы в спектре ПМР 2-бромбутана:



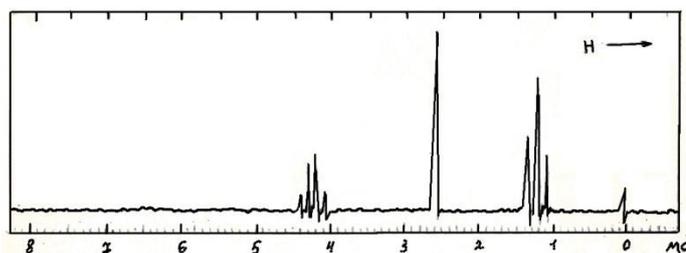
24. Соединение C₄H₈O₃ титруется щелочами как одноосновная кислота, а спектр ПМР показан ниже. Напишите структурную формулу.



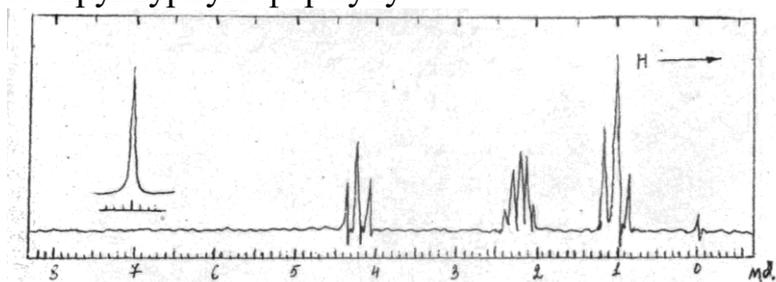
25. Что можно сказать о структуре выделенного из каменноугольной смолы углеводорода C₁₂H₁₂ по его спектру ПМР?



26. Какова структурная формула соединения C₈H₁₄O₄, спектр ПМР которого содержит три сигнала с соотношением площадей 2:2:3?

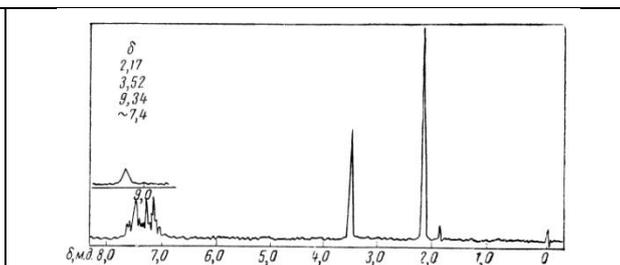
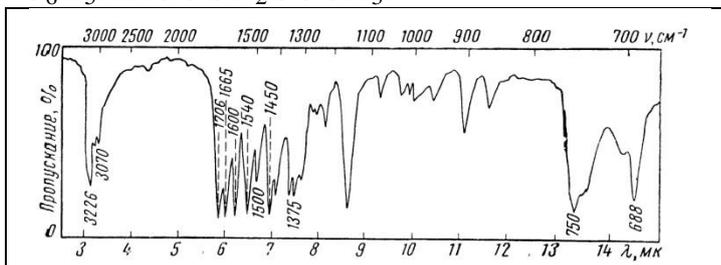


27. На рисунке показан спектр ПМР одной из бромзамещенных масляных кислот. Напишите ее структурную формулу.

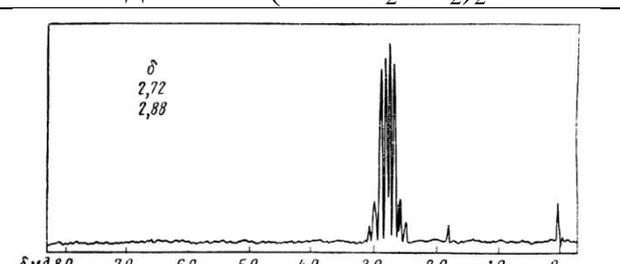
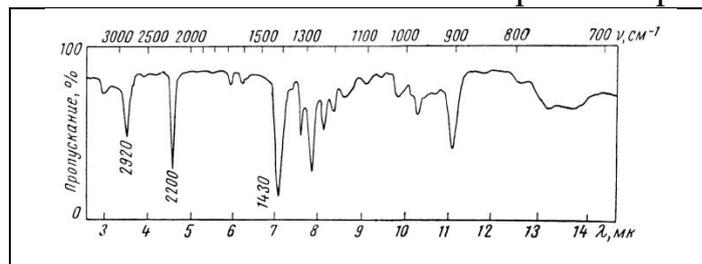


Идентификация неметаллических материалов с помощью спектральных методов анализа

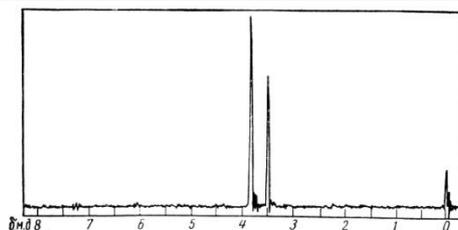
1. Проведите сопоставление ИК- и ПМР-спектров со структурой соединения $C_6H_5NHCOCH_2COCH_3$:



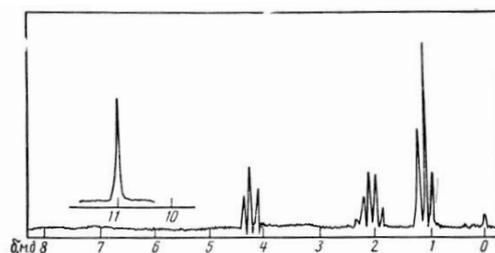
2. Сопоставьте ИК- и ПМР-спектры со строением соединения $(CNCH_2CH_2)_2S$



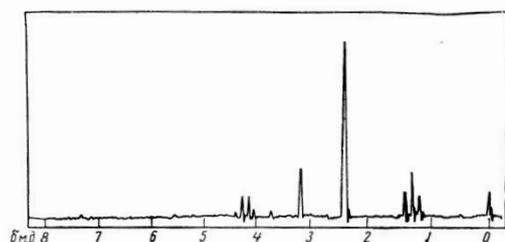
3. На рис. приведен спектр ПМР соединения $C_4H_5NO_2$. В ИК-спектре этого соединения имеются полосы 1740 и 2240 см^{-1} . Определите его строение.

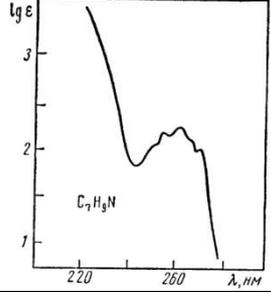
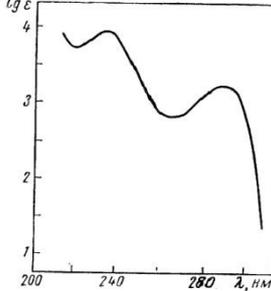
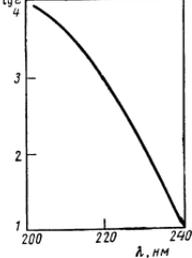
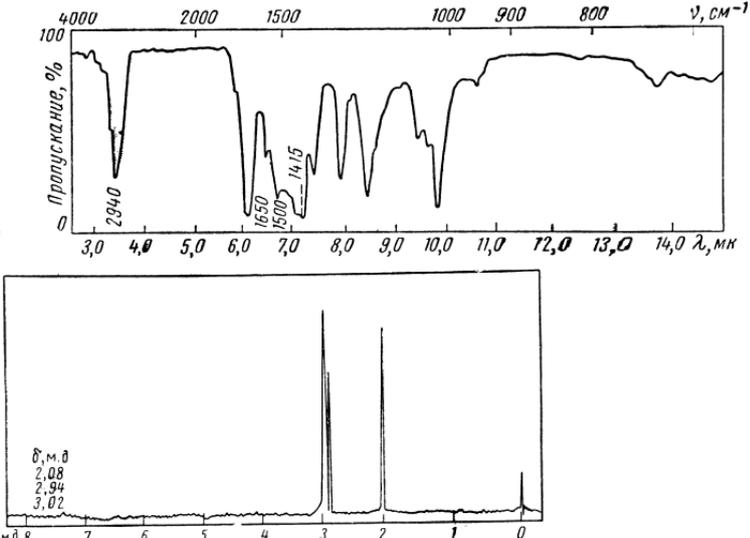


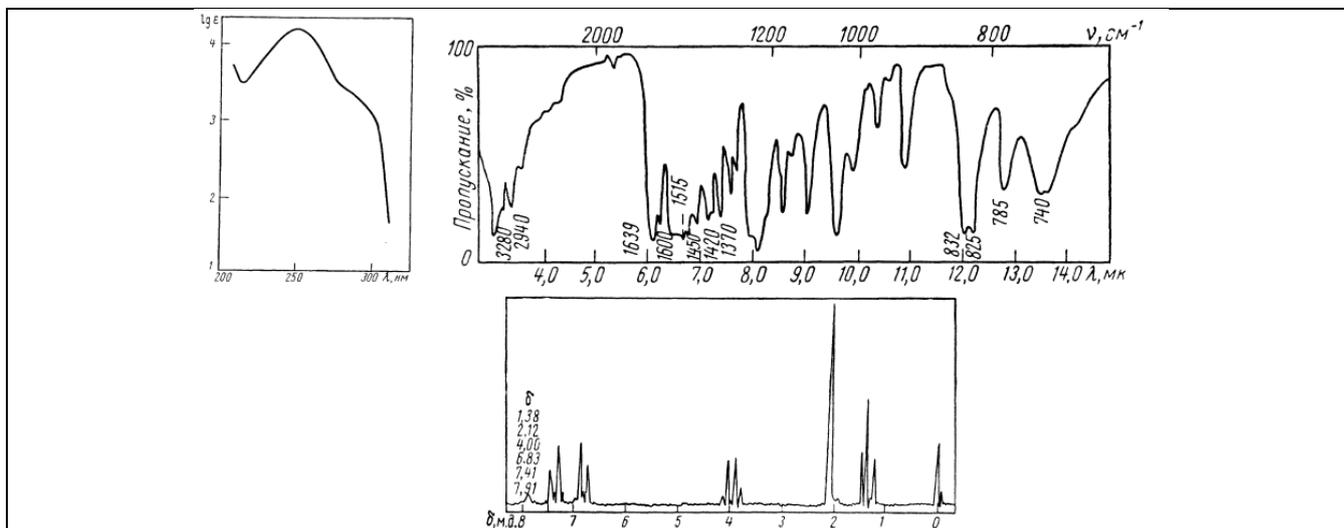
4. На рис. приведен спектр ПМР соединения $C_4H_7BrO_2$. В ИК-спектре это соединение имеет широкую полосу поглощения при $3100\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ и интенсивный пик при 1720 см^{-1} . Определите структуру соединения.



5. Определите структуру соединения $C_6H_{13}NO_2$, ПМР спектр которого приведен ниже в ИК-спектре полоса при 1735 см^{-1} .



<p>6. Определите строение соединения C_7H_9N. В ИК-спектре имеются полосы при 3480 и 3390 см^{-1}. УФ-спектр которого приведен ниже:</p>	
<p>7. В ИК-спектре соединения состава C_7H_9N имеются резкие полосы поглощения в области $3500\text{--}3300\text{ см}^{-1}$. УФ-спектр приведен ниже. Определите структуру соединения.</p>	
<p>8. К какому классу относятся соединения C_4H_8O, если первое имеет полосу при 1710 см^{-1} и в УФ поглощает при 280 нм ($\lg \epsilon = 1,2$), а второе – полосу при 1732 см^{-1} и поглощение при 292 нм ($\lg \epsilon = 1,4$).</p>	
<p>9. Объясните приведенные ниже УФ-, ИК- и ПМР- спектры N,N-диметилацетамида:</p>	
	
<p>10. Дайте объяснение УФ-, ИК- и ПМР-спектров фенацетина <i>n</i>-$C_2H_5OC_6H_4NHCOCH_3$:</p>	



Введение

Хроматография представляет собой самый распространённый метод химического анализа. Хроматографические и гибридные методы занимают лидирующие позиции в анализе органических соединений, и не имеют себе равных в аналитической химии сложных смесей токсичных веществ. Широкое применение хроматографии создаёт необходимость знания основ хроматографического метода любым дипломированным специалистом по химии. В рамках изучения дисциплины «Хроматография» студенты химического факультета должны освоить основные способы проведения качественного и количественного анализа, знать способы оценки эффективности применяемых для разделения хроматографических колонок, уметь пользоваться критериями разделения и индексами удерживания Ковача и правильно оценивать возможности детектора.

Методические указания к решению задач по хроматографии охватывают все ключевые разделы хроматографической науки, и позволяют обучающемуся получить целостное представление о хроматографии и научиться решать аналитические задачи в её помощь.

Задачи, представленные в настоящих методических указаниях, являются аналогами тех задач, которые даются на контрольных работах по курсу хроматографии.

Параметры удерживания

Примеры задач

Задача 1. Была получена хроматограмма пропана на колонке с массой неподвижной фазы 3.829 г. Скорость газа-носителя, измеренная пенным расходомером, составила 60 мл/мин, скорость диаграммной ленты самописца 720 мм/час. Температура колонки 120 °С, температура окружающей среды 24 °С (парциальное давление паров воды при данной температуре составляет 23,1 мм.рт.ст.), атмосферное давление 762 мм.рт.ст. Расстояние от момента ввода пробы до выхода максимума пиков несорбирующегося компонента, и пропана составляет соответственно 0.8 и 3.4 мм. Найти значения удельных удерживаемых объёмов.

Решение. Расчёт удельных удерживаемых объёмов производится по формуле:

$$V_g = \frac{(l-l_m) \cdot \omega \cdot T}{B \cdot m_a \cdot T_{\text{комн}}} \left(1 - \frac{p_{\text{воды}}}{p_{\text{атм}}}\right)$$

где l – расстояние от момента ввода пробы до максимума пика сорбата, мм; l_m – расстояние от момента ввода пробы до максимума пика несорбирующегося компонента, мм; B – скорость диаграммной ленты самописца, мм/с; ω – скорость газаносителя, мл/с; T – температура в термостате колонки, К; $T_{\text{комн}}$ – температура, при которой проводятся измерения скорости газаносителя, К; $p_{\text{воды}}$ – давление паров воды при температуре измерения скорости газаносителя, мм рт. ст.; $p_{\text{атм}}$ – атмосферное давление, мм рт. ст., m_a – масса сорбента в колонке, г.

Подставляя данные задачи в уравнение, получаем:

$$V_g(\text{пропана}) = \frac{(3,4 \text{ мм} - 0,8 \text{ мм}) \cdot 1 \text{ мл/с} \cdot \frac{393,15}{297,15} \left(1 - \frac{23,1}{762}\right)}{0,2 \frac{\text{мм}}{\text{с}} \cdot 3,829 \text{ г}} = 4,4 \text{ мл/г}$$

Ответ: 4,4 мл/г

Задача 2. Удерживаемый объём несорбирующегося компонента составляет 5 мл. На данной колонке расстояние удерживания (l_R) пропана при различных скоростях диаграммной ленты (q) составляет:

№	1	2
l_R , мм	7	1,75
q , см/мин	6	1,5
w , мл/мин	60	60

Погрешность определения l_R составляет 1 мм. Другими погрешностями пренебречь. Определить, в каком случае возможен качественный анализ пропана.

Решение: качественный анализ пропана возможен только при условии, что его удерживаемый объём на колонке отличается от удерживаемого объёма несорбирующегося компонента за пределами доверительного интервала. Если удерживаемый объём несорбирующегося компонента попадает в доверительный интервал, то удерживания искомого и несорбирующегося компонента будут различаться в пределах погрешности. Тогда искомым компонент не будет удерживаться на данной колонке и его качественный анализ будет невозможен.

Рассмотрим влияние условий снятия хроматограмм:

№1. Так как погрешность измерения l_R составляет 1 мм, то l_R будет меняться от 6 до 8. Нам нужно рассмотреть только нижнюю границу изменения l_R , так как она может пересекаться с удерживанием несорбирующегося компонента. При $l_R=6$ удерживаемый объём равен:

$$V_R^{\text{нижн}} = \frac{l_R w}{q} = \frac{(7 - 1) \text{ мм} \cdot 60 \text{ мл/мин}}{60 \text{ мм/мин}} = 6 \text{ мл}$$

6 мл > 5 мл, следовательно, удерживаемый объём будет отличен от удерживаемого

объёма несорбирующегося компонента, и для пропана будет возможно количественное определение.

№2. Аналогично с №1:

$$V_{R\text{нижн}} = \frac{l_R W}{q} = \frac{(1,75 - 1) \text{ мм} \cdot 60 \text{ мл/мин}}{15 \text{ мм/мин}} = 3 \text{ мл}$$

3 мл < 5 мл, следовательно, удерживаемый объём пропана, измеренный в данных условиях, будет в пределах ошибки равен удерживаемому объёму несорбирующегося компонента. Качественная идентификация невозможна.

Ответ: в случае условий №1 качественная идентификация возможна; в случае условий №2 качественная идентификация невозможна.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 3. Были получены хроматограммы этана, этилена и ацетилена на колонке с массой неподвижной фазы 4.267 г. Скорость газа-носителя, измеренная пенным расходомером, составила 30 мл/мин, скорость диаграммной ленты самописца 240 мм/час. Температура колонки 100 °С, температура окружающей среды 25 °С (парциальное давление паров воды при данной температуре составляет 24,5 мм.рт.ст.), атмосферное давление 758 мм.рт.ст. Расстояние от момента ввода пробы до выхода максимума пиков несорбирующегося компонента, этана, этилена и ацетилена составляет соответственно 1.2, 15.4, 13.9 и 17.2 мм. Найти значения удельных удерживаемых объёмов.

Задача 4. Были получены хроматограммы пропана, н-бутана и бутена на колонке с массой неподвижной фазы 3.812 г. Скорость газа-носителя, измеренная пенным расходомером, составила 60 мл/мин, скорость диаграммной ленты самописца 60 мм/час. Температура колонки 120 °С, температура окружающей среды 24 °С (парциальное давление паров воды при данной температуре составляет 23,1 мм.рт.ст.), атмосферное давление 742 мм.рт.ст. Расстояние от момента ввода пробы до выхода максимума пиков несорбирующегося компонента, пропана, н-бутана и бутена составляет соответственно 2.4, 17.1, 32.1 и 29.7 мм. Найти значения удельных удерживаемых объёмов.

Задача 5. Исправленное время удерживания о-ксилола при скорости газа-носителя 45 мл/мин составляет 12,9 с. На той же колонке расстояние от момента ввода пробы до выхода максимума пика п-ксилола равно 13 мм (расстояние удерживания несорбирующегося компонента 3 мм) на скорости диаграммной ленты 3 см/мин. Скорость газа-носителя составляла 30 мл/мин. Определить, какое вещество будет удерживаться сильнее.

Задача 6. Исправленное время удерживания пиридина при скорости газа-носителя 60 мл/мин составляет 14,8 с. На той же колонке расстояние от момента ввода пробы до выхода максимума пика тиофена равно 11 мм (расстояние удерживания несорбирующегося компонента 2 мм) на скорости диаграммной ленты 1,5 см/мин. Скорость

газа-носителя составляла 20 мл/мин. Определить, какое вещество будет удерживаться сильнее.

Задача 7. Скорость потока несорбирующегося газа-носителя (аргона) 40 см³/мин. Время удерживания аргона 30 с. Время удерживания вещества X – 4 мин. Вычислить удерживаемый объем и исправленный удерживаемый объем вещества X.

Задача 8. Расстояния, пройденные диаграммной лентой потенциометра-самописца от ввода пробы сивушного масла в хроматографическую колонку до появления максимумов хроматографических пиков №№1, 2 и 3, соответственно равны 2,16; 4,50 и 6,50 см. Скорость движения диаграммной ленты – 10 мм/мин. Времена удерживания (t_R), установленные по препаратам спиртов квалификации «хроматографически чистые», в тех же условиях составляют:

Спирт	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	C ₄ H ₉ OH	C ₅ H ₁₁ OH	C ₆ H ₁₃ OH
t_R , с	75	90	130	270	390	480

Идентифицируйте спирты в сивушном масле.

Задача 9. Удерживаемый объем несорбирующегося компонента составляет 5,5 мл. На данной колонке расстояние удерживания метана при различных скоростях газа-носителя (w) и диаграммной ленты (q) составляет:

№	1	2	3	4	5
l_R , мм	7	3,5	7	3,5	1,4
q , см/мин	6	3	3	1,5	0,6
w , мл/мин	60	60	30	30	30

Погрешность определения l_R составляет 1 мм. Другими погрешностями пренебречь. Определить, в каком случае возможен качественный анализ.

Задача 10. Удерживаемый объем несорбирующегося компонента составляет 3,8 мл. На данной колонке расстояние удерживания угарного газа при различных скоростях газа-носителя (w) и диаграммной ленты (q) составляет:

№	1	2	3	4	5
l_R , мм	5	2,5	5	1,5	0,75
q , см/мин	6	3	3	0,6	0,3
w , мл/мин	60	60	30	20	20

Погрешность определения l_R составляет 0,5 мм. Другими погрешностями пренебречь. Определить, в каком случае возможен качественный анализ метана.

Задача 11. Исправленный с учётом сжимаемости газа удерживаемый объём изооктана при скорости газа-носителя 30 мл/мин равен 110,4 мл. Расстояние от момента ввода пробы до выхода максимума пика составляет 21 мм, скорость диаграммной ленты 0,6 см/мин. Удерживаемый объём несорбирующегося газа-носителя составил 5 мл. Найти коэффициент Джеймса-Мартина.

Задача 12. Исправленный удерживаемый объём н-нонана при скорости газа-носителя 45 мл/мин равен 118 мл. Расстояние от момента ввода пробы до выхода максимума пика составляет 36 мм, скорость диаграммной ленты 1,5 см/мин. Удерживаемый объём несорбирующегося газа-носителя составил 7 мл. Найти коэффициент Джеймса-Мартина.

Задача 13. В гомологическом ряду н-алканов логарифм удерживаемого объёма зависит от количества атомов углерода (c) по следующему уравнению: $\ln V_R = 1,51 \cdot c + 0,94$. Скорость газа-носителя 45 мл/мин, время удерживания несорбирующегося компонента 2,3 с., коэффициент Джеймса-Мартина 1,021. Найти времена удерживания гексана и гептана.

Задача 14. В гомологическом ряду н-спиртов логарифм удерживаемого объёма зависит от количества атомов углерода (c) по следующему уравнению: $\ln V_R = 1,19 \cdot c + 0,78$. Скорость газа-носителя 60 мл/мин, время удерживания несорбирующегося компонента 1,8 с., коэффициент Джеймса-Мартина 1,08. Найти времена удерживания н-бутанола и н-пентанола.

Индексы Ковача ***Пример задачи***

Задача 15. Удерживаемые объёмы бутана, пентана и этанола соответственно равны 57, 152 и 78 мл. Рассчитать индекс Ковача для этанола.

Решение. Расчёт индексов Ковача производится по формуле:

$$I_x = \frac{\lg V_R^x - \lg V_R^n}{\lg V_R^{n+1} - \lg V_R^n} \cdot 100 + 100 \cdot n$$

Тогда, подставляя параметры задачи в уравнение, получаем:

$$I_x = \frac{1,892 - 1,758}{2,182 - 1,758} \cdot 100 + 100 \cdot 4 = 431,6$$

Ответ: 431,6

Задачи для самостоятельного решения

Задача 16. Удерживаемые объёмы гептана, октана и бутилацетата соответственно равны 118, 204 и 173 мл. Рассчитать индекс Ковача для бутилацетата.

Задача 17. На хроматограмме были обнаружены пики с временами удерживания 61.7, 66.3, 70.4, 73.8, 78.1, 84.3, 89.0, 93.7, 97.2 и 104.9 с. Пользуясь таблицей, проведите качественную идентификацию смеси. Времена удерживания пентана, гексана и гептана соответственно 55.4, 75.8 и 107.0 с.

вещество	I	вещество	I
2-метилпентан	591,0	2-метилгексан	661,8
3-метилгексан	646,7	циклопентен	557,6
циклогексан	617,3	фенол	695,0
циклопентан	534,4	тиофен	655,1
фуран	588,1	2,3-диметилбутан	576,3
бензол	608,2	пиридин	672,6
2,3-диметилпентан	624,2	2,4-диметилпентан	630,7

Задача 18. Времена удерживания пентана, изо-бутанола и гексана соответственно равны 54, 67 и 89 с. Рассчитать индекс Ковача для изо-бутанола.

Задача 19. На хроматограмме были обнаружены пики с временами удерживания 117.2, 124.8, 137.3, 142.9, 155.8, 162.5, 167.4, 178.0, 214.8 и 223.5 с. Пользуясь таблицей, проведите качественную идентификацию смеси. Времена удерживания гексана, гептана, октана и нонана соответственно 110.5, 145.4, 202.0 и 241.7 с.

вещество	I	вещество	I
толуол	720,8	м-ксилол	833,2
пиридин	742,5	тетрагидрофуран	705,3
н-бутанол	621,4	изо-бутанол	612,2
пропилацетат	681,8	изо-пентанол	733,5
п-ксилол	855,2	н-пентанол	778,9
2-метилгексан	693,5	о-ксилол	856,9
бутилацетат	761,1	3-метилгексан	679,0

Задача 20. При хроматографировании газа, содержащего вторичные амины, на хроматограмме получен пик с временем удерживания 381 с (жидкая неподвижная фаза сквалан, температура колонки 100 °С). В тех же условиях времена удерживания н-

гептана и н-октана равны 348 и 372 с соответственно. В анализируемом газе могут находиться ди-изо-пропиламин (индекс удерживания Ковача 644), ди-н-пропиламин (индекс удерживания Ковача 746), ди-втор-бутиламин (индекс удерживания Ковача 837). Какой амин содержится в анализируемой пробе?

Задача 21. При разделении углеводородов в хроматографической колонке с жидкой неподвижной фазой (сквалан) при 80 °С индекс удерживания Ковача для 2-метилгексана равен 667. В тех же условиях времена удерживания н-гексана и н-гептана равны 143 и 285 с соответственно. Рассчитать время удерживания 2-метилгексана.

Эффективность хроматографической колонки *Пример задачи*

Задача 22. Расстояние от момента ввода пробы до выхода несорбирующегося компонента составляет 2,3 мм, до выхода 2-метилфенола 51 мм. Ширина пика 2-метилфенола у основания составляет 7 мм. Длина колонки 3 м. Вычислить высоту, эквивалентную теоретической тарелке.

Решение: Найдём число теоретических тарелок колонки:

$$n = 16 \cdot \left(\frac{l - l_m}{\mu_{\text{осн}}} \right)^2 = 16 \cdot \left(\frac{51 - 2,3}{7} \right)^2 = 774,5$$

Найдём ВЭТТ:

$$\text{ВЭТТ} = \frac{L}{n} = \frac{3000 \text{ мм}}{774,5} = 3,87 \text{ мм}$$

Ответ: 3,87 мм.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 23. Расстояние от момента ввода пробы до выхода несорбирующегося компонента составляет 3 мм, до выхода бензола 26 мм, до выхода толуола 48 мм. Ширина пиков бензола и толуола у основания составляет соответственно 4 и 8 мм. Длина колонки 1,5 м. Вычислить высоту, эквивалентную теоретической тарелке.

Задача 24. Расстояние от момента ввода пробы до выхода несорбирующегося компонента составляет 2,5 мм, до выхода гексана 38 мм, до выхода гептана 62 мм. Ширина пиков гексана и гептана у основания составляет соответственно 3 и 7 мм. Длина колонки 2,5 м. Вычислить высоту, эквивалентную теоретической тарелке.

Задача 25. Время удерживания 2-метилгексана составляет 136 с. Ширина пика на половине высоты 6 мм. Найти время удерживания 3-метилгексана, если его ширина пика у основания равна 16 мм. Скорость диаграммной ленты 240 мм/ч.

Задача 26. Удерживаемый объём 3-метилфенола равен 117 мл. Ширина пика у основания составила 36 с. Найти удерживаемый объём 2-метилфенола, если его ширина пика на половине высоты 8 мм. Скорость газа-носителя 30 мл/мин, скорость диаграммной ленты 3 см/мин.

Задача № 27. При определении метана применена хроматографическая колонка с числом теоретических тарелок, равным 2000. Ширина основания хроматографического пика на диаграммной ленте составила 20 мм. Скорость диаграммной ленты хроматографа 600 мм/ч. Рассчитать время удерживания метана.

Критерии разделения Пример задачи

Задача 28. На хроматограмме пентана и гексана время удерживания соединений соответственно 37 и 54 с. Ширина пиков на половине высоты равнялась 4,7 с для пентана и 6,8 с для гексана. Рассчитать степень разделения компонентов K_1 .

Решение: степень разделения рассчитывается по формуле:

$$K_1 = \frac{V_{R,2} - V_{R,1}}{\mu_{0,5(1)} + \mu_{0,5(2)}}$$

Подставляя в формулу данные из условия задачи, получаем:

$$K_1 = \frac{54 - 37}{4,7 + 6,8} = 1,5$$

Ответ: степень разделения равна 1,5. Компоненты будут хорошо разделяться.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 29. На хроматограмме 2-метилоктана и 2,3 – диметилгептана время удерживания соединений соответственно 37 и 34 с. Ширина пиков на половине высоты равнялась 3,2 мм для 2-метилоктана и 2,7 мм для 2,3-диметилгептана. Рассчитать степень разделения компонентов K_1 если скорость диаграммной ленты 1,5 см/мин.

Задача 30. На хроматограмме изопропилбензола и 1,2,3 – триметилбензола время удерживания соединений соответственно 112 и 84 с. Ширина пиков на половине высоты равнялась 2,1 мм для изопропилбензола и 2,3 мм для 1,2,3 – триметилбензола. Рассчитать степень разделения компонентов K_1 если скорость диаграммной ленты 3 см/мин.

Задача 31. На 1,5-метровой колонке с ВЭТТ = 3,4 мм предпринята попытка разделить этанол, ацетальдегид и пропанол-2. Времена удерживания компонентов смеси составляют соответственно 44, 56 и 48 с. Определить, какие из компонентов могут быть разделены на данной колонке.

Задача 32. На хроматографической колонке с 2500 теоретических тарелок были разделены уксусная, щавелевая и валериановая кислоты. Времена удерживания компонентов смеси составляют соответственно 123, 138 и 194 с. Определить, какие из компонентов могут быть разделены на данной колонке.

Задача 33. При разделении на хроматографической колонке (число теоретических тарелок $N=256$) объемы удерживания веществ А и В равны 5,0 и 6,2 см³ соответственно. Рассчитать ширину пика каждого вещества и их степень разделения.

Количественный анализ
Метод простой нормировки
Пример задачи

Задача 34. На хроматограмме обнаружены пики метанола, этанола и н-пропанола. Высота пиков равна соответственно 37, 184 и 17 мм. Ширина пиков на половине высоты 2.8, 10.2, и 2.4 мм соответственно. Рассчитать процентное содержание компонентов в смеси.

Решение: Найдём площади пиков компонентов:

$$S_{\text{пика}} = 1,024 \cdot h \cdot \mu_{0,5}$$
$$S_{\text{метанола}} = 1,024 \cdot 37\text{мм} \cdot 2,8\text{мм} = 106 \text{ мм}^2$$
$$S_{\text{этанола}} = 1,024 \cdot 184\text{мм} \cdot 10,2\text{мм} = 1922 \text{ мм}^2$$
$$S_{\text{н-пропанола}} = 1,024 \cdot 17\text{мм} \cdot 2,4\text{мм} = 42 \text{ мм}^2$$

Процентное содержание компонентов рассчитывается по формуле:

$$\omega_x = \frac{S_x}{\sum_i S_i} \cdot 100\%$$

Тогда:

$$\omega_{\text{метанол}} = \frac{106}{106 + 1922 + 42} \cdot 100\% = 5,1\%$$
$$\omega_{\text{этанол}} = \frac{1922}{106 + 1922 + 42} \cdot 100\% = 92,9\%$$
$$\omega_{\text{н-пропанол}} = \frac{42}{106 + 1922 + 42} \cdot 100\% = 2,0\%$$

Ответ: 5,1% метанола, 92,9% этанола и 2,0% н-пропанола

Задачи для самостоятельного решения

Задача 35. На хроматограмме обнаружены пики о-ксилола, 1-этил-2-метилбензола, 1-изопропил-3-метилбензола, а также кумола. Высота пиков равна соответственно 128, 253, 27 и 58 мм. Ширина пиков на половине высоты 2.4, 5.8, 2.7 и 4.9 мм соответственно. Рассчитать процентное содержание компонентов в смеси.

Задача 36. На хроматограмме обнаружены пики метиламина, диметиламина, пиридина, а также 6-метилурацила. Высота пиков равна соответственно 56, 72, 13 и 8 мм.

Число теоретических тарелок равно 5000. Время удерживания компонентов равно 34, 42, 58 и 72 с. при скорости диаграммной ленты 3 см/мин. Рассчитать процентное содержание компонентов в смеси.

Задача 37. Для вариантов 0-9 по известным площадям (мм^2) хроматографических пиков методом простой нормализации рассчитать массовые доли спиртов в смеси:

x	C_2H_5OH	C_3H_7OH	C_4H_9OH	x	C_2H_5OH	C_3H_7OH	C_4H_9OH
0	100	200	40	5	120	90	40
1	50	40	20	6	45	42	55
2	200	85	100	7	352	95	120
3	220	420	80	8	250	80	150
4	140	50	45	9	180	50	120

Метод простой нормировки с введением поправочных коэффициентов
Примеры задач

Задача 38. Определить массовую долю (%) метана и этана в газовой смеси, если площади хроматографических пиков и поправочные коэффициенты этих компонентов равны, соответственно: 80 мм^2 и 1.23 мм^2 , 40 мм^2 и 1.15 мм^2 .

Решение. Массовую долю компонента ω_i (%) в методе внутренней нормализации рассчитывают по формуле:

$$\omega_i(\%) = \frac{K_i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n K_i \cdot S_i} \cdot 100$$

Тогда,

$$\omega(\text{метана}) = \frac{1,23 \cdot 80}{1,23 \cdot 80 + 1,15 \cdot 40} \cdot 100 = 68,14(\%)$$

$$\omega(\text{этана}) = \frac{1,15 \cdot 40}{1,23 \cdot 80 + 1,15 \cdot 40} \cdot 100 = 31,86(\%)$$

Следует заметить, что при правильном расчете суммарное содержание определяемых компонентов в газовой смеси составляет 100%:

$$68,14 + 31,86 = 100(\%)$$

Задача 39. Хроматографический анализ пропилбензола, изопропилбензола и толуола установил площади пиков этих соединений равными 118 , 254 и 198 мм^2 соответственно. Затем были введены стандартные смеси с концентрацией веществ 1 мг/л . Полученные пики имели площадь 123 , 134 и 130 мм^2 для пропилбензола, изопропилбензола и толуола соответственно. Рассчитать процентное содержание компонентов в пробе. За стандарт взять толуол.

Решение: найдём поправочные коэффициенты f для пропилбензола и изопропилбензола:

$$f = \frac{c_i}{c_{ст}} \cdot \frac{S_{ст}}{S_i}$$

$$f_{\text{пропилбензол}} = \frac{1}{1} \cdot \frac{130}{123} = 1,057$$

$$f_{\text{изопропилбензол}} = \frac{1}{1} \cdot \frac{130}{134} = 0,97$$

Проведём расчёт содержания компонентов по формуле:

$$\omega_x = \frac{f_x S_x}{\sum_0^i f_i S_i} \cdot 100\%$$

$$\omega_{\text{пропилбензол}} = \frac{1,057 \cdot 118}{1,057 \cdot 118 + 0,97 \cdot 254 + 1 \cdot 198} \cdot 100\% = \frac{125}{569} \cdot 100\% = 22\%$$

$$\omega_{\text{изопропилбензол}} = \frac{0,97 \cdot 254}{1,057 \cdot 118 + 0,97 \cdot 254 + 1 \cdot 198} \cdot 100\% = \frac{246}{569} \cdot 100\% = 43\%$$

$$\omega_{\text{толуол}} = \frac{1 \cdot 198}{1,057 \cdot 118 + 0,97 \cdot 254 + 1 \cdot 198} \cdot 100\% = \frac{198}{569} \cdot 100\% = 35\%$$

Ответ: 22% пропилбензола, 43% изопропилбензола и 35% толуола

Задачи для самостоятельного решения

Задача 40. Хроматографический анализ гексана, бензола и циклогексана установил площади пиков этих соединений равными 274, 112 и 328 мм² соответственно. Затем были введены стандартные смеси с концентрацией веществ 1 мг/л. Полученные пики имели площадь 72, 74 и 66 мм² для гексана, бензола и циклогексана соответственно. Рассчитать процентное содержание компонентов в пробе. За стандарт взять бензол.

Задача 41. Хроматографический анализ показал, что в смеси содержится толуол, стирол и кумол с площадями пиков 151, 219 и 91 мм² соответственно. Затем были введены стандартные смеси с концентрацией толуола 2 мг/л, стирола и кумола 3 мг/л, а также бензола 1 мг/л. Полученные пики имели площадь 63, 94 88 и 37 мм² для толуола, стирола, кумола и бензола соответственно. Рассчитать процентное содержание компонентов в пробе. За стандарт взять бензол.

Метод абсолютной градуировки

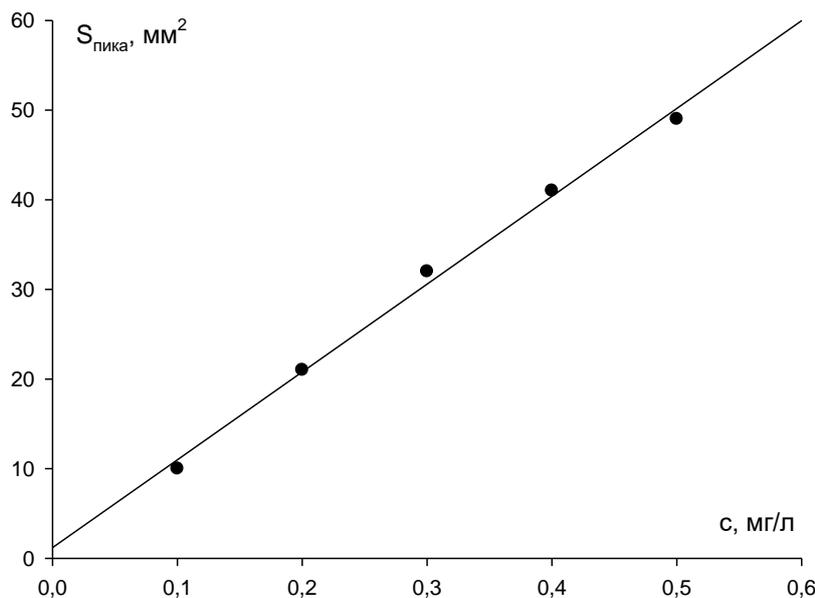
Пример задачи

Задача 42. Для построения калибровочного графика ацетилсалициловой кислоты были взяты его стандартные растворы с концентрациями 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 и 0.5 мг/л. Хроматографический анализ данных проб показал, что площади пиков стандартных растворов будут равны соответственно 10, 21, 32, 41 и 49 мм². Далее была взята

проба неизвестной концентрации, площадь пика которой составила 37 мм^2 . Установить концентрацию ацетилсалициловой кислоты в неизвестной пробе.

Решение: необходимо построить градуировочный график. Для этого воспользуемся любой программой, способной проводить расчёт методом наименьших квадратов (МНК, Advanced Grapher, SigmaPlot, Excel и т. д.)

Построим в программе график зависимости площади пиков от концентраций в растворе (см. рисунок).



Уравнением, описывающим данную зависимость, является

$$S_{\text{пика}} = 98 \cdot c + 1,2$$

Подставляя в это уравнение площадь пика пробы, получаем $c=0,37 \text{ мг/л}$

Ответ: $0,37 \text{ мг/л}$

Задачи для самостоятельного решения

Задача 43. Для построения калибровочного графика гидрохинона были взяты его стандартные растворы с концентрациями 0.1, 0.2, 0.5, 1 и 2 мг/л. Хроматографический анализ данных проб показал, что площади пиков стандартных растворов будут равны соответственно 15, 31, 74, 146 и 287 мм^2 . Далее была взята проба неизвестной концентрации, площадь пика которой составила 43 мм^2 . Установить концентрацию гидрохинона в неизвестной пробе.

Задача 44. Калибровочный график фенола был построен по стандартным растворам с концентрациями 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 и 0.5 мг/л. Хроматографический анализ показал, что площади пиков стандартных растворов будут равны соответственно 35, 72, 143, 212 и 358 мм². Из отходов лакокрасочных производств была отобрана проба массой 1 г., и растворена в 1 л. воды. После растворения полученный раствор подвергся хроматографическому анализу, который показал наличие пика фенола площадью 182 мм². Определить содержание фенола в отходах.

Задача 45. Для контроля содержания канцерогена бензапирен в воде 100 л речной воды пропустили через картридж для микроконцентрирования со степенью извлечения 97%. Далее, бензапирен был десорбирован 10 мкл гексана. Из полученного раствора отбиралась проба объемом 1 мкл и вводилась в хроматограф. Был обнаружен пик бензапирена с площадью 190 мм². Калибровочный график бензапирена строился из стандартных растворов с концентрациями 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 и 0.2 мг/л, с объемом вводимой пробы 1 мкл. Площади их пиков будут равны соответственно 46, 93, 234, 470 и 931 мм². Определить содержание бензапирена в речной воде.

Задача 46. Для построения градуировочного графика при определении этанола в кумысе приготовили стандартные растворы спирта с концентрациями 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 и 0,7 г/дм³. В испаритель газового хроматографа последовательно ввели стандартные растворы, измерили площади хроматографических пиков:

Номер стандартного раствора	1	2	3	4	5
Площадь пика, мм ²	7,5	15,1	45,0	75,1	105

В колбе для перегонки взвесили 100 г кумыса, после удаления СО₂ этанол отогнали в мерную колбу вместимостью 50,0 см³. Хроматографирование дистиллята провели в тех же условиях, что и стандартные растворы. Площадь пика составила 40,0 мм². Вычислить массовую долю этанола в кумысе.

Задача 47. Для контроля содержания формальдегида в воздухе 10000 л воздуха пропустили через 1 л. абсорбера со степенью извлечения 80%. Из полученного раствора отбиралась проба объемом 1 мкл и вводилась в хроматограф. Был обнаружен пик формальдегида с площадью 234 мм². Калибровочный график формальдегида строился из стандартных растворов с концентрациями 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 и 0.5 мг/л, с объемом вводимой пробы 0.1 мкл. Площади их пиков будут равны соответственно 13, 27, 38, 50 и 67 мм². Определить содержание формальдегида в воздухе.

Метод внутреннего стандарта

Пример задачи

Задача 48. При анализе сточных вод были обнаружены диметиламин, бензиламин и бензиловый спирт. Площадь их пиков на хроматограмме составила 180, 261, и 203 мм² соответственно. В смесь заранее был добавлен этиламин в качестве вещества-

стандарта с концентрацией 5 мг/л. Площадь пика этиламина составила 214 мм². Рассчитать концентрацию компонентов в пробе, учитывая, что f_i будет равен 1.09, 1.18 и 0.98 соответственно.

Решение: Рассчитаем скорректированные площади пиков с учётом f :

$$S_{\text{диметиламина}} = 1,09 \cdot 180 \text{ мм}^2 = 196,2 \text{ мм}^2$$

$$S_{\text{бензиламина}} = 1,18 \cdot 261 \text{ мм}^2 = 308,0 \text{ мм}^2$$

$$S_{\text{бенз.спирта}} = 0,98 \cdot 203 \text{ мм}^2 = 198,9 \text{ мм}^2$$

Учитывая:

$$\frac{c_{\text{ст}}}{c_x} = \frac{S_{\text{ст}}}{S_x}$$

Получаем:

$$c_x = \frac{c_{\text{ст}} S_x}{S_{\text{ст}}}$$

Подставляя значения в уравнение, получаем:

$$c_{\text{диметиламин}} = \frac{5 \frac{\text{мг}}{\text{л}} \cdot 196,2 \text{ мм}^2}{214 \text{ мм}^2} = 4,6 \text{ мг/л}$$

$$c_{\text{бензиламин}} = \frac{5 \frac{\text{мг}}{\text{л}} \cdot 308,0 \text{ мм}^2}{214 \text{ мм}^2} = 7,2 \text{ мг/л}$$

$$c_{\text{бенз.спирта}} = \frac{5 \frac{\text{мг}}{\text{л}} \cdot 203 \text{ мм}^2}{214 \text{ мм}^2} = 4,7 \text{ мг/л}$$

Ответ: концентрации диметиламина, бензиламина и бензилового спирта равны 4.6, 7.2 и 4.7 мг/л

Задачи для самостоятельного решения

Задача 49. При анализе смеси газов были обнаружены 2-метилпентан, метиламин, 2-метилбутан и пропан. Площадь их пиков на хроматограмме составила 132, 84, 219 и 114 мм² соответственно. В смесь был добавлен гексан в качестве вещества-стандарта с концентрацией 10 мг/л. Площадь пика гексана составила 126 мм². Рассчитать концентрацию компонентов в пробе, учитывая, что f_i будет равен 1.13, 1.26, 1.32 и 1.48 соответственно.

Задача 50. К 10 мл анализируемой смеси было добавлено вещество-стандарт н-бутанол в количестве 1 мл с концентрацией 20 мг/л. На хроматограмме полученной смеси были обнаружены пики изо-пропанола, н-бутанола, изо-пентанола, пропилацетата и метилметакрилата, имеющих площадь 92, 48, 15, 22 и 34 мм² соответственно. f_i будет равен 0.87, 1.04, 1.17 и 1.22 для изо-пропанола, изо-пентанола, пропилацетата и метилметакрилата соответственно. Найти концентрацию компонентов в смеси.

Задача 51. Были введены стандартные смеси 2-метилпентана, 3-метилгексана, 2-метилгексана, 3-этилгексана и гептана с концентрацией 10, 15, 20, 10 и 5 мг/л. Получены пики площадью соответственно 105, 144, 197, 99 и 50 мм². Далее, в неизвестную смесь был введён гептан в качестве стандарта в количестве 115 мкмоль. На хроматограмме были обнаружены пики с площадями 218, 33, 20, 116 и 47 мм² для 2-метилпентана, 3-метилгексана, 2-метилгексана, 3-этилгексана и гептана соответственно. Найти количество вещества компонентов смеси.

Задача 52. При анализе воздуха на предмет содержания полиароматических соединений 1000 л воздуха было пропущено через 1 л абсорбера (степень поглощения 82%), который, в свою очередь, был пропущен через картридж с адсорбентом (степень извлечения 94%), и далее десорбирован с поверхности адсорбента 10 мл пентана. К полученному раствору был добавлен 1 мл стандартного раствора нафталина (вещество-стандарт) с концентрацией 10 мг/л. На хроматограмме обнаружены пики 1,4-дигидронафталина, индола, аценафтена, фенантрена, антрацена, нафталина, флуорантена и бензофенантрена с площадями 13, 18, 54, 162, 178, 74, 102 и 42 ед. Определить концентрацию полиароматических соединений в воздухе, если f_i для обнаруженных соединений соответственно 1.01, 1.17, 1.28, 1.34, 1.32, 1.0, 1.46 и 1.58 соответственно.

Задача 53. Для анализа воды реки Рейн на предмет наличия пестицидов проба объёмом в 100 л была прокачена через форколону, набитую сорбентом (степень извлечения 97%), а затем элюирована с поверхности сорбента 10 мл растворителя. В полученный раствор был добавлен 1 мл стандартного раствора анилина с концентрацией 0,1 мг/л. Смесь анализировали методом ВЭЖХ с детектором на диодной матрице. Были обнаружены пики следующих веществ:

вещество	$S_{\text{пика}}$, ед.	вещество	$S_{\text{пика}}$, ед.
анилин	29	метабромурон	262
карбендазим	135	метезехлор	13
метамитрон	78	пропазин	15
хлордиазон	26	варфарин	82
диметоат	14	3,3-дихлорбензидин	27
монометилметоксурон	8	барбан	19
альдикарб	81	алахлор	10
бромацил	54	нитралин	13
цианазин	76	диносеб	11
2-нитрофенол	34	динотерб	15
хлортолурун	28	фоксим	8
атразин	10	нитрофен	124
диурон	1129	трифлуралин	46

Анализ стандартных образцов пестицидов с концентрацией 0,1 мг/л дал следующие результаты:

вещество	S _{пика} , ед.	вещество	S _{пика} , ед.
анилин	40	метабромурон	38
карбендазим	42	метезехлор	41
метамитрон	46	пропазин	39
хлордиазон	38	варфарин	43
диметоат	39	3,3-дихлорбензидин	48
монометилметоксурон	41	барбан	52
альдикарб	40	алахлор	37
бромацил	45	нитралин	44
цианазин	42	диносеб	56
2-нитрофенол	40	динотерб	54
хлортолурун	44	фоксим	68
атразин	36	нитрофен	39
диурон	35	трифлуралин	41

Рассчитать содержание пестицидов в воде Рейна, мг/л.

Чувствительность детектора Пример задачи

Задача 54. Площадь пика хризена, полученного на хроматографе с детектором по теплопроводности, составляет 117 мм². Скорость газа-носителя 60 мл/мин, чувствительность самописца 10 mV при скорости диаграммной ленты 0,2 мм/с. Рассчитать чувствительность прибора по отношению к хризену, если количество вводимой пробы составило 1 мкл раствора хризена с концентрацией 1 моль/л.

Решение: чувствительность концентрационного детектора, которым является детектор по теплопроводности, рассчитывается по формуле:

$$A_c = \frac{S \cdot \omega \cdot v}{q \cdot B}$$

где v – чувствительность самописца, q – количество вещества

Количество вещества будет равно:

$$q = 1 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 1 \text{ мкл} = 1 \text{ мкмоль}$$

Подставляя в формулу, получаем:

$$A_c = \frac{117 \text{ мм}^2 \cdot 1 \frac{\text{мл}}{\text{с}} \cdot 10 \text{ mV}}{0,2 \text{ мм/с} \cdot 1 \text{ мкмоль}} = 5850 \text{ мм} \cdot \text{мл} \cdot \text{mV/мкмоль}$$

Ответ: 5850 мм · мл · mV/мкмоль

Задачи для самостоятельного решения

Задача 55. Чувствительность детектора по теплопроводности в пересчете на н-пропан равна 10^3 мВ·см³/мг. В детектор поступает газ, содержащий: 1) 10^{-2} масс.% метана; 2) 10 мг н-пропана в 1 м³ газовой смеси; 3) 20 мкг н-бутана в 1 дм³ газовой смеси; 4) 10^{-3} моль н-пропана в 1 м³ газовой смеси. Какие сигналы зафиксирует потенциометр хроматографа?

Задача 56. Площадь пика 2-метилфенола, полученного на хроматографе с детектором по теплопроводности, составляет 135 мм². Скорость газа-носителя 30 мл/мин, чувствительность самописца 50 мV при скорости диаграммной ленты 240 мм/час. Рассчитать чувствительность прибора по отношению к 2-метилфенолу, если количество вводимой пробы составило 1 мкл раствора 2-метилфенола с концентрацией 0,1 моль/л.

Задача 57. Площадь пика бензола, полученного на хроматографе с детектором по теплопроводности, составляет 221 мм². Скорость газа-носителя 60 мл/мин, чувствительность самописца 10 мV при скорости диаграммной ленты 1,5 см/мин. Рассчитать чувствительность прибора по отношению к бензолу, если количество вводимой пробы составило 0,5 мкл.

Задача 58. На хроматографе с пламенно-ионизационным детектором получен пик 2,3-диметилпентана площадью 120 мм². Чувствительность детектора по отношению к веществу составляет 84 мV. Чувствительность самописца 5 мV, скорость диаграммной ленты 0,25 мм/с. Какова будет площадь пика в случае использования в качестве детектора катарометра, если скорость газа-носителя 45 мл/мин, а чувствительность катарометра к 2,3-диметилпентану составляет 340 мV?

Задача 59. На хроматографе с детектором по теплопроводности получен пик пирролидона площадью 264 мм². Чувствительность катарометра по отношению к веществу составляет 290 мV. Какова будет площадь пика в случае использования пламенно-ионизационного детектора, если скорость газа-носителя 30 мл/мин, а чувствительность ПИД к пирролидону составляет 113 мV?

Задача 60. Возможно ли хроматографическое определение дивинилхлорида, если площадь пика при использовании пламенно-ионизационного детектора составила 13 мм², отклик самописца 10 мV при скорости диаграммной ленты 1,5 см/мин, концентрации вещества 10 мг/л, уровня шума 4,5 мV и скорости газа-носителя 20 мл/мин?

Задача 61. Возможно ли хроматографическое определение фенантрена, если площадь пика при использовании детектора по теплопроводности составила 16 мм², отклик самописца 1 мV при скорости диаграммной ленты 3 см/мин, концентрация вещества 30 мг/л, уровень шума 512 мV, а скорость газа-носителя 30 мл/мин?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии. 2 кн. / Под ред. Ю. А. Золотова.– М.: Высшая школа, 2004. –359 с. (кн.1), 503 с. (кн.2)
2. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. – М.: Высшая школа, 1983. – 250с.
3. Гольдберт К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990, 352 с.
4. Хефтман Э. Хроматография. Практическое приложение метода. М.: Мир, 1986, 336 с.
5. Айвазов Б.В. Практическое руководство по хроматографии. М.: Высшая школа, 1968, 280 с.
6. Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. и др. Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2002, 616 с.
7. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: ТрансЛит. 2009. 512 с.
8. Москвин Л.М. Аналитическая химия в 3 томах. Т.2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа. М.: Академия. 2008г. 304 с.