

*Буханова Т.Н.*

*студент*

*Иркутский национальный исследовательский технический*

*университет*

*Россия, Иркутск*

**РАСШИФРОВКА ФОРМУЛЫ ОРГАНИЧЕСКОГО  
СОЕДИНЕНИЯ ПО ДАННЫМ ЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА, НА  
ОСНОВАНИИ ИК и ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C СПЕКТРОСКОПИИ**

*Аннотация: статья посвящена одним из основных спектроскопических методов анализа органических соединений. Представлена краткая информация о сущности методов. В тексте статьи показано нахождение структурной формулы вещества, исходя из анализа спектров пробы, сделанных на основе выбранных методов.*

*Ключевые слова: электромагнитное излучение, спектроскопия, протонный магнитный резонанс, спектр, полоса поглощения, интерпретация, химический сдвиг.*

*Bukhanova T. N.*

*student*

*Irkutsk National Research Technical University*

*Russia, Irkutsk*

**INTERPRETATION OF THE FORMULA OF AN ORGANIC  
COMPOUND ACCORDING TO ELEMENTAL ANALYSIS, BASED ON  
IR AND NMR <sup>1</sup>H AND <sup>13</sup>C SPECTROSCOPY**

*Annotation: the article is devoted to one of the main spectroscopic methods of analysis of organic compounds. Brief information about the essence of the methods is presented. The text of the article shows the finding of the*

*structural formula of the substance, based on the analysis of the spectra of the sample made on the basis of the selected methods.*

*Keywords: electromagnetic radiation, spectroscopy, proton magnetic resonance, spectrum, absorption band, interpretation, chemical shift.*

Каждый день учёными синтезируется множество новых веществ, с целью найти что-то полезное для человека. После проведения химической реакции производится очистка продуктов и не менее важный этап – исследование полученных веществ.

Среди многообразных физических методов, которые применяются при исследовании строения органических молекул, наибольшую информацию можно получить при изучении взаимодействия вещества с электромагнитным излучением в широком интервале частот, начиная с радиоволн и кончая  $\gamma$ -лучами, т. е. по всему электромагнитному спектру [1]. Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано волновыми и энергетическими параметрами. Волновой параметр выражается длиной волны  $\lambda$  (А, нм (ммк), мкм, см, м) или частотой колебания  $\nu$  с<sup>-1</sup>. Часто употребляют волновое число (также называемое частотой), имеющее размерность см<sup>-1</sup>,  $\nu=1/\lambda$  [1].

Каждый атом в своём обычном состоянии имеет определенное количество энергии, но при прохождении через него различных излучений может поглощать какое-то количество энергии, причём атомы различных веществ поглощают своё индивидуальное количество, и за счёт этого переходят в нестандартное для него состояние. Фиксируется направленный поток излучения и выходящий, техникой выводятся спектры, и с помощью различных баз данных можно выяснить какие атомы или группы атомов находятся в составе вещества. Некоторые методы дают возможность определить взаимное расположение атомов в молекуле из-за их специфического влияния друг на друга.

Если энергия конечного состояния выше энергии начального состояния, происходит поглощение энергии, а если наоборот - энергия излучается. Первый случай соответствует спектрам поглощения, второй — спектрам излучения [1].

Рассмотрим два спектроскопических метода и спектры одной пробы, сделанные на их основе, проанализируем и выведем формулу вещества в данной пробе.

Предварительно изучим данные элементного состава соединения, с помощью которых можно узнать какие атомы входят в состав, что поможет вывести приблизительную или точную брутто-формулу и сделать какие-то предположения относительно функциональных групп, которые возможно присутствуют в пробе, в дальнейшем по спектрам мы будем проверять их наличие.

Дан состав смеси по процентным содержаниям каждого элемента данного органического соединения. Он представлен: С, 74,34; Н, 14,82; N, 10,84 [3]. Разделим данные процентные содержания на атомные массы данных элементов и получим соотношение С:Н:N = 6,195:14,82:0,774. Делим на наименьший и получаем соотношение 8:19:1. Получаем брутто-формулу C<sub>8</sub>H<sub>19</sub>N.

Метод ИК спектроскопии основан на пропускании через вещество излучения в инфракрасной области спектра. При этом происходят колебания связей молекулы вещества, поэтому метод ИК спектроскопии называют еще методом колебательной спектроскопии. Применение данного метода анализа позволяет получить информацию о наличии в соединении различных функциональных групп, их ориентировочном расположении в молекуле вещества, а также предварительные данные о конфигурации и строении углеродного скелета молекулы [2].

При записи ИК-спектров поглощения параметром длины волны являются микроны (мкм) или частоты в обратных сантиметрах (см<sup>-1</sup>).

Интенсивность выражается в процентах пропускания или поглощения и лишь в некоторых случаях в оптической плотности [1].

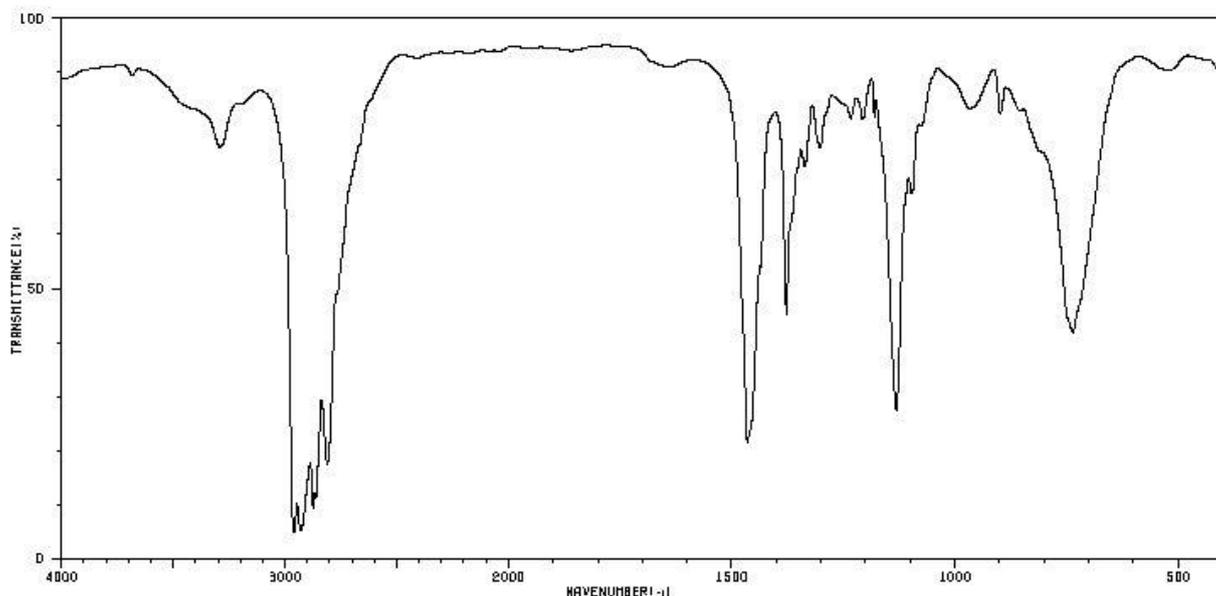


Рисунок 1. ИК-спектр [3]

Проведем интерпретацию спектра на рисунке 1. Первым делом проверяем наличие характерных полос поглощения для функциональных групп, имеющих в составе один атом азота без кислорода. Посмотреть эти значения можно в различных справочных таблицах. В области 2260-2240  $\text{см}^{-1}$  нет полосы поглощения, характерной для нитрильной группы. Полоса также отсутствует в интервале 2185-2120  $\text{см}^{-1}$ , что говорит о том, что изонитрильная группа отсутствует. Проверка на аминогруппу. Полоса с частотой 3290  $\text{см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям (такие колебания, при которых изменяется длина связи между атомами) связи N-H. Так как в этой области у нас только один сигнал, делаем вывод, что это вторичный амин, для первичной аминогруппы характерен сигнал в виде двух полос. Сигналы с частотами 2959 и 2874, 2862 и 2810  $\text{см}^{-1}$  соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям алкильных  $\text{CH}_3$ - и  $-\text{CH}_2-$  связей. Их наличие также доказывают сигналы: 1378  $\text{см}^{-1}$ , характерное ножничным деформационным колебаниям (колебания, при которых изменяется угол связей между атомами) группы  $\text{CH}_3$ - и 1466  $\text{см}^{-1}$  –

то же колебание группы  $-\text{CH}_2-$ . В области с частотой  $\sim 736 \text{ см}^{-1}$  можем наблюдать широкую полосу, соответствующую веерному колебанию N-H. Деформационные колебания  $-\text{CH}_2-$  наблюдается в виде полосы с частотой  $\sim 1131 \text{ см}^{-1}$ . Отсутствует полоса поглощения при  $1515 \text{ см}^{-1}$ , характерная для ароматических аминов. Не наблюдается полос в интервале  $1500 - 2500 \text{ см}^{-1}$  – соединение не содержит кратных связей. Из этого анализа можно сказать, что это алифатический предельный вторичный амин.

Метод ПМР (протонный магнитный резонанс) спектроскопии основан на поглощении веществом энергии в области радиочастот, которая расходуется на переориентацию спинов ядер атомов водорода во внешнем магнитном поле. Ценность метода основана на том, что протоны, в зависимости от электронного окружения, поглощают излучение с различными частотами, так как на них в разной степени воздействуют магнитные поля окружающих электронов, а также дают спектральные полосы различной расщепленности в результате спин-спинового взаимодействия с ядрами водорода различного электронного окружения. По смещению резонансной частоты поглощения под влиянием электронного окружения протонов (химическому сдвигу) определяют расположение электронодонорных и электроноакцепторных групп относительно основного углеводородного скелета молекулы, а по расщепленности сигнала определяют количество соседних атомов водорода иного электронного окружения и, как следствие, изомерию углеродного скелета [2].

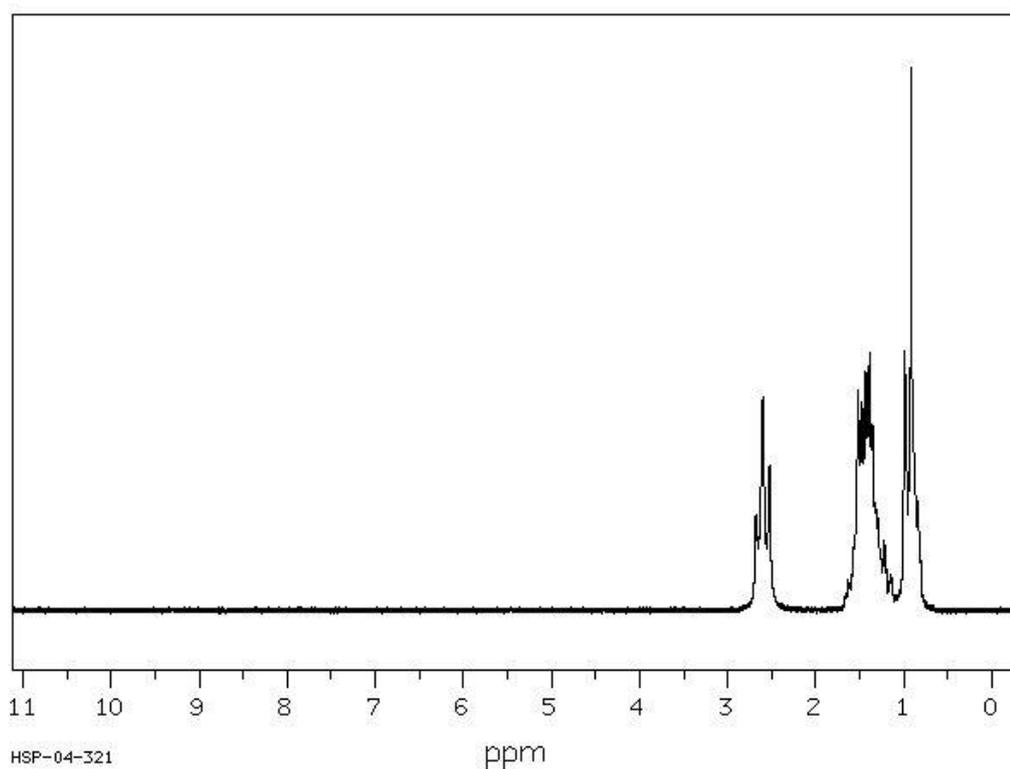


Рисунок 2. ЯМР-спектр  $^1\text{H}$  (интегральная интенсивность сигналов 6:1:4:4:4) [3]

По данным спектра, изображенного на рисунке 2, мы имеем пять групп сигналов интенсивностью 6:1:4:4:4, что соответствует 19 протонам, это подтверждает найденную брутто-формулу. Первый сигнал имеет химический сдвиг  $\delta=0,9$  м.д. и интенсивность 6Н. Этот сигнал соответствует протонам метильной группы, а интенсивность 6 о наличии двух эквивалентных метильных групп. Представлена триплетом так как соседний атом углерода имеет два атома водорода.

Второй сигнал с химическим сдвигом  $\delta=1,13$  м.д., интегральную интенсивность 1Н и представлен уширенным синглетом. Он соответствует протону -N-H- группы.

Следующая группа сигналов в диапазоне химических сдвигов 1,2-1,3 м.д. и интегральной интенсивностью 4 соответствует двум эквивалентным  $-\text{CH}_2-$  группам. Представлена секстетом так как соседние атомы углерода имеют в сумме пять атомов водорода.

Группа сигналов в диапазоне химических сдвигов 1,3-1,6 м.д. и интегральной интенсивностью 4 соответствует двум эквивалентным  $-CH_2-$  группам. Представлена квинтетом так как соседние атомы углерода имеют в сумме четыре протона водорода.

Последний сигнал имеет химический сдвиг  $\delta=2,6$  м.д. и интенсивность 4Н. Этот сигнал соответствует протонам  $-CH_2-$  группы, а интенсивность 4 о наличие двух эквивалентных групп. Представлена триплетом так как соседний атом углерода имеет два атома водорода. Сигнал сдвинут в более слабое поле, так как связан с более электроотрицательным атомом N.

На основании анализа интенсивности и мультиплетности сигналов можно предположить, что соединение имеет два бутильных радикала, связанных с аминогруппой.

Спектроскопия магнитного резонанса ядер  $^{13}C$ . Действуют все те же закономерности на химические сдвиги на этих, что и на протонные химические сдвиги. Однако наличие у ядер  $^{13}C$  более богатого электронного облака вносит существенные изменения в величины сдвигов этих ядер: они более чем на порядок превышают область химических сдвигов протонов [1].

Подавленные спектры  $^{13}C$  значительно проще для интерпретации, чем протонные, так как они лучше разрешены. Химические сдвиги  $^{13}C$  очень чувствительны к изменению электронной конфигурации атома углерода и изменению конформации [1].

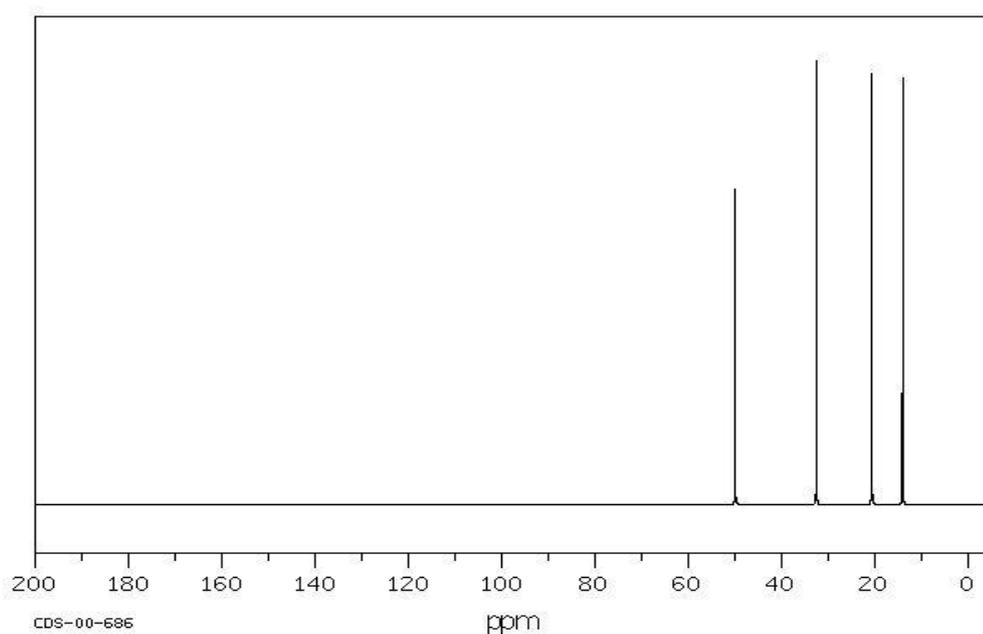


Рисунок 3. ЯМР-спектр<sup>13</sup>C [3]

На данном спектре имеется пять сигналов. Сигнал со сдвигом  $\delta=77$  м.д. принадлежит растворителю. Так как в составе 8 атомов углерода, наличие оставшихся 4-х сигналов доказывает симметричность молекулы. Первый сигнал с химическим сдвигом  $\delta=14,2$  м.д. соответствует атомам углерода двух эквивалентных метильных групп. Второй сигнал с  $\delta=20,9$  м.д. принадлежит атомам углерода эквивалентных  $-CH_2-$  групп, расположенных в цепи рядом с метильными  $-CH_3$  группами. Следующий сигнал,  $\delta=32,5$  м.д., соответствуют двум группам эквивалентных атомов  $-CH_2-$ . Четвёртый сигнал со сдвигом  $\delta=49,5$  м.д. соответствует эквивалентным атомам углерода, связанным с аминогруппой, поэтому этот сигнал более смещён в слабое поле.

Таким образом, на основании проведенных анализов представленных спектров из базы данных делаем вывод, что исследуемое вещество имеет структурную формулу  $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ , т.е. дибутиламин.

### **Использованные источники:**

1. Казицына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР- спектроскопии в органической химии/Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. –М.: Высш.шк.1971. –264с.
2. Органическая химия: Практикум. Ч. 3. Применение методов УФ, ИКи ПМР спектроскопии в структурном анализе органических соединений / Е. А. Строганова, П. А. Пономарева, М. А. Кiekпаев; Оренбургский гос. ун-т. — Оренбург: ОГУ, 2013. — 115 с.
3. Поисковая база спектральных данных органических веществ (Spectral database for organic compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Japan) [Электронный ресурс] – Режим доступа: [https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) (дата обращения: 21.07.2022).