

М  
Е  
Т  
О  
Д  
Ы  
В  
Х  
И  
М  
И  
И

Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер  
**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**



ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ТАБЛИЦЫ СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ

**E. Pretsch, P. Büllmann, C. Affolter**

# **STRUCTURE DETERMINATION OF ORGANIC COMPOUNDS**

**Tables of Spectral Data**

Third Completely Revised and Enlarged English Edition



Springer

М Е Т О Д Ы   В   Х И М И И

Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## Таблицы спектральных данных

Перевод с английского  
канд. хим. наук Б. Н. Тарасевича

Москва



Издательство «Мир»



БИНОМ. Лаборатория знаний  
2006

УДК 547  
ББК 24.23я2  
П71

### Преч Э.

П71 Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффолтер. — Пер. с англ. — М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. — 438 с.: ил. — (Методы в химии)

ISBN 5-94774-572-0 (Бином. ЛЗ)

ISBN 5-03-003586-9 (Мир)

ISBN 3-540-67815-8 (англ.)

Справочное издание, написанное специалистами из Швейцарии и Японии и выдержавшее за рубежом несколько переизданий, посвящено одному из важнейших разделов современной органической химии — определению строения органических соединений. Главная роль в решении подобных задач принадлежит спектроскопическим методам анализа. Книга содержит представительную подборку спектральных данных (ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК спектроскопия, масс-спектрометрия, спектроскопия в видимой и УФ областях). Материал представлен в удобной, наглядной форме. Таблицы включают необходимые комментарии.

Для химиков-органиков и специалистов в смежных областях науки, а также для аспирантов, дипломников и студентов, избравших своей специальностью органическую химию.

УДК 547  
ББК 24.23я2

*Редакция литературы по химии*

ISBN 5-94774-572-0 (Бином. ЛЗ)  
ISBN 5-03-003586-9 (Мир)  
ISBN 3-540-67815-8 (англ.)

Translation from English language edition: *Structure Determination of Organic Compounds* by E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter  
Copyright © Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2000.  
Springer-Verlag is a company in the BertelsmannSpringer publishing group  
All Rights Reserved  
© Перевод на русский язык, «Мир», 2006

# Оглавление

Предисловие	5
<b>1 Введение</b>	<b>6</b>
1.1 Содержание и структура книги.....	6
1.2 Сокращения и символы.....	8
<b>2 Обзорные таблицы</b>	<b>9</b>
2.1 Общие сведения.....	9
2.1.1 Определение числа эквивалентов двойных связей из молекулярной формулы .....	9
2.1.2 Свойства некоторых ядер .....	10
2.2 Спектроскопия ЯМР $^{13}\text{C}$ .....	11
2.3 Спектроскопия ЯМР $^1\text{H}$ .....	14
2.4 ИК спектроскопия.....	17
2.5 Масс-спектрометрия .....	22
2.5.1 Средние массы встречающихся в природе элементов, точные массы ядер изотопов и относительная распространенность изотопов (в % по отношению к наиболее распространенному изотопу) .....	22
2.5.2 Диапазоны распространенности природных изотопов некоторых элементов .....	28
2.5.3 Изотопный состав элементов, встречающихся в природе .	29
2.5.4 Вычисление распределения изотопов.....	30
2.5.5 Изотопные распределения для различных комбинаций хлора, брома, серы и кремния .....	32
2.5.6 Изотопные распределения для комбинаций хлора и брома	34
2.5.7 Признаки присутствия гетероатомов .....	35
2.5.8 Правила для определения относительной молекулярной массы ( $M_r$ ).....	37
2.5.9 Гомологические серии масс как признаки типа структуры	38
2.5.10 Масс-спектрометрические корреляционные таблицы.....	40
2.5.11 Литература.....	50
2.6 Спектроскопия в УФ и видимой областях .....	51
<b>3 Комбинированные таблицы</b>	<b>53</b>
3.1 Алканы, циклоалканы .....	53

3.2	Алкены, циклоалкены.....	54
3.3	Алкины .....	55
3.4	Ароматические углеводороды.....	56
3.5	Ароматические гетероциклические соединения .....	57
3.6	Галогенсодержащие соединения .....	58
3.7	Кислородсодержащие соединения .....	60
3.7.1	Спирты и фенолы .....	60
3.7.2	Простые эфиры.....	62
3.8	Азотсодержащие соединения.....	64
3.8.1	Амины .....	64
3.8.2	Нитросоединения.....	66
3.9	Тиолы и сульфиды .....	67
3.10	Карбонилсодержащие соединения.....	68
3.10.1	Альдегиды .....	68
3.10.2	Кетоны .....	69
3.10.3	Карбоновые кислоты .....	70
3.10.4	Сложные эфиры и лактоны.....	71
3.10.5	Амиды карбоновых кислот и лактамы .....	74
<b>4</b>	<b>Спектроскопия ЯМР <sup>13</sup>C</b> .....	<b>77</b>
4.1	Алканы .....	77
4.1.1	Химические сдвиги.....	77
4.1.2	Константы спин-спинового взаимодействия .....	86
4.1.3	Литература.....	87
4.2	Алкены.....	88
4.2.1	Химические сдвиги.....	88
4.2.2	Константы спин-спинового взаимодействия .....	92
4.2.3	Литература.....	93
4.3	Алкины .....	94
4.3.1	Химические сдвиги.....	94
4.3.2	Константы спин-спинового взаимодействия .....	95
4.3.3	Литература.....	95
4.4	Алициклические соединения .....	96
4.4.1	Химические сдвиги.....	96
4.4.2	Константы спин-спинового взаимодействия .....	101
4.4.3	Литература.....	101
4.5	Ароматические углеводороды.....	102
4.5.1	Химические сдвиги.....	102
4.5.2	Константы спин-спинового взаимодействия .....	108

4.5.3	Литература.....	109
4.6	Гетероароматические соединения.....	110
4.6.1	Химические сдвиги.....	110
4.6.2	Константы спин-спинового взаимодействия .....	117
4.7	Галогенсодержащие соединения .....	118
4.7.1	Фторсодержащие соединения .....	118
4.7.2	Хлорсодержащие соединения .....	120
4.7.3	Бромсодержащие соединения .....	121
4.7.4	Иодсодержащие соединения .....	122
4.7.5	Литература.....	122
4.8	Спирты, простые эфиры и родственные соединения.....	123
4.8.1	Спирты .....	123
4.8.2	Простые эфиры.....	125
4.9	Азотсодержащие соединения.....	127
4.9.1	Амины .....	127
4.9.2	Нитро- и нитрозосоединения .....	129
4.9.3	Нитрозамины и нитрамины.....	130
4.9.4	Имины и оксимы .....	130
4.9.5	Гидразоны и карбодимиды .....	131
4.9.6	Нитрилы и изонитрилы .....	132
4.9.7	Изоцианаты, тиоцианаты и изотиоцианаты .....	133
4.9.8	Литература.....	133
4.10	Серосодержащие функциональные группы .....	134
4.10.1	Тиолы.....	134
4.10.2	Сульфиды .....	134
4.10.3	Дисульфиды и сульфониевые соли .....	136
4.10.4	Сульфоксиды и сульфоны.....	136
4.10.5	Сульфокислоты, сульфиновые кислоты и их производные	137
4.10.6	Производные сернистой и серной кислот .....	137
4.10.7	Серосодержащие карбонильные соединения.....	138
4.11	Карбонилсодержащие соединения.....	139
4.11.1	Альдегиды .....	139
4.11.2	Кетоны .....	140
4.11.3	Карбоновые кислоты и карбоксилаты .....	142
4.11.4	Сложные эфиры и лактоны.....	144
4.11.5	Амиды и лактамы.....	146
4.11.6	Другие карбонилсодержащие соединения.....	148
4.12	Другие соединения .....	150
4.12.1	Производные элементов IV группы .....	150



4.12.2	Фосфорорганические соединения .....	151
4.12.3	Металлоорганические соединения.....	153
4.13	Природные соединения .....	154
4.13.1	Аминокислоты.....	154
4.13.2	Углеводы .....	158
4.13.3	Нуклеотиды и нуклеозиды.....	160
4.13.4	Стероиды.....	162
4.14	Спектры растворителей и стандартных соединений .....	163
4.14.1	Спектры ЯМР $^{13}\text{C}$ обычных дейтерированных растворителей .....	163
4.14.2	Спектры ЯМР $^{13}\text{C}$ вторичных стандартов.....	165
4.14.3	Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$ смеси обычных недеитерированных растворителей .....	166
<b>5</b>	<b>Спектроскопия ЯМР <math>^1\text{H}</math></b> .....	<b>167</b>
5.1	Алканы .....	167
5.1.1	Химические сдвиги.....	167
5.1.2	Константы спин-спинового взаимодействия .....	172
5.1.3	Литература.....	173
5.2	Алкены.....	174
5.2.1	Замещенные этилены .....	174
5.2.2	Диены.....	180
5.3	Алкины .....	181
5.3.1	Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия .....	181
5.4	Алициклические соединения .....	182
5.5	Ароматические углеводороды .....	186
5.6	Гетероароматические соединения.....	192
5.6.1	Неконденсированные гетероароматические соединения... ..	192
5.6.2	Конденсированные гетероароматические соединения .....	199
5.7	Галогенсодержащие соединения .....	204
5.7.1	Фторсодержащие соединения .....	204
5.7.2	Хлорсодержащие соединения .....	205
5.7.3	Бромсодержащие соединения.....	206
5.7.4	Иодсодержащие соединения .....	207
5.8	Спирты, простые эфиры и родственные соединения.....	208
5.8.1	Спирты .....	208
5.8.2	Простые эфиры.....	210
5.9	Азотсодержащие соединения.....	213

5.9.1	Амины .....	213
5.9.2	Нитро- и нитрозосоединения .....	216
5.9.3	Нитрозамины, азо- и азоксисоединения .....	216
5.9.4	Имины, оксимы, гидразоны и азины .....	217
5.9.5	Нитрилы и изонитрилы .....	218
5.9.6	Цианаты, изоцианаты, тиоцианаты и изотиоцианаты .....	219
5.10	Серосодержащие функциональные группы .....	220
5.10.1	Тиолы.....	220
5.10.2	Сульфиды .....	221
5.10.3	Дисульфиды и соли сульфокислот.....	222
5.10.4	Сульфоксиды и сульфоны.....	222
5.10.5	Сульфокислоты, сульфиновые, сернистая, серная кислоты и их производные .....	223
5.10.6	Производные тиокарбоновых кислот .....	223
5.11	Карбонилсодержащие соединения .....	224
5.11.1	Альдегиды .....	224
5.11.2	Кетоны .....	225
5.11.3	Карбоновые кислоты и карбоксилаты .....	226
5.11.4	Сложные эфиры и лактоны.....	227
5.11.5	Амиды и лактамы.....	229
5.11.6	Другие карбонилсодержащие соединения.....	232
5.12	Другие соединения .....	234
5.12.1	Соединения кремния.....	234
5.12.2	Соединения фосфора .....	235
5.12.3	Другие соединения .....	238
5.13	Природные соединения .....	239
5.13.1	Аминокислоты.....	239
5.13.2	Углеводы .....	242
5.13.3	Нуклеотиды и нуклеозиды.....	243
5.13.4	Литература.....	245
5.14	Спектры растворителей и стандартных соединений .....	246
5.14.1	Спектры ЯМР $^1\text{H}$ обычных дейтерированных растворителей .....	246
5.14.2	Спектры ЯМР $^1\text{H}$ вторичных стандартов .....	248
5.14.3	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ смеси обычных недейтерированных растворителей .....	249

<b>6 ИК спектроскопия</b>	<b>251</b>
6.1 Алканы .....	251
6.2 Алкены.....	254
6.2.1 Алкены с одной двойной связью .....	254
6.2.2 Аллены .....	257
6.3 Алкины .....	258
6.4 Алициклические соединения .....	259
6.5 Ароматические углеводороды .....	261
6.6 Гетероароматические соединения.....	264
6.7 Галогенсодержащие соединения .....	266
6.7.1 Фторсодержащие соединения .....	266
6.7.2 Хлорсодержащие соединения .....	267
6.7.3 Бромсодержащие соединения .....	268
6.7.4 Иодсодержащие соединения .....	268
6.8 Спирты, простые эфиры и родственные соединения.....	269
6.8.1 Спирты и фенолы .....	269
6.8.2 Простые эфиры, ацетали, кетали .....	270
6.8.3 Эпоксиды.....	272
6.8.4 Пероксиды и гидропероксиды .....	273
6.9 Азотсодержащие соединения.....	274
6.9.1 Амины и родственные соединения .....	274
6.9.2 Нитро- и нитрозосоединения .....	276
6.9.3 Имины и оксимы .....	278
6.9.4 Азосоединения.....	280
6.9.5 Нитрилы и изонитрилы .....	281
6.9.6 Диазосоединения .....	282
6.9.7 Цианаты и изоцианаты .....	283
6.9.8 Тиоцианаты и изотиоцианаты .....	284
6.10 Серосодержащие функциональные группы .....	286
6.10.1 Тиолы и сульфиды.....	286
6.10.2 Сульфоксиды и сульфоны.....	287
6.10.3 Производные тиокарбонильных соединений .....	289
6.10.4 Производные тиокарбоновых кислот .....	289
6.11 Карбонилсодержащие соединения .....	292
6.11.1 Альдегиды .....	292
6.11.2 Кетоны .....	293
6.11.3 Карбоновые кислоты .....	296
6.11.4 Сложные эфиры и лактоны.....	298
6.11.5 Амиды и лактамы .....	301

6.11.6	Ангидриды кислот .....	304
6.11.7	Галогенангидриды кислот .....	306
6.11.8	Производные карбоновых кислот .....	307
6.12	Другие соединения .....	310
6.12.1	Соединения кремния .....	310
6.12.2	Соединения фосфора .....	311
6.12.3	Соединения бора .....	314
6.13	Аминокислоты .....	315
6.14	Растворители, иммерсионные среды и примеси .....	316
6.14.1	ИК спектры обычных растворителей .....	316
6.14.2	ИК спектры иммерсионных сред .....	317
6.14.3	Полосы мешающих примесей в ИК спектрах .....	318
<b>7</b>	<b>Масс-спектрометрия</b> .....	<b>319</b>
7.1	Алканы .....	319
7.1.1	Неразветвленные алканы .....	319
7.1.2	Разветвленные алканы .....	319
7.1.3	Литература .....	320
7.2	Алкены .....	321
7.2.1	Неразветвленные алкены .....	321
7.2.2	Разветвленные алкены .....	321
7.2.3	Полиены и полиины .....	322
7.2.4	Литература .....	322
7.3	Алкины .....	323
7.3.1	Алифатические алкины .....	323
7.3.2	Литература .....	323
7.4	Алициклические углеводороды .....	324
7.4.1	Циклопропаны .....	324
7.4.2	Насыщенные моноциклические углеводороды .....	325
7.4.3	Полициклические алициклы .....	325
7.4.4	Циклогексены .....	325
7.4.5	Литература .....	326
7.5	Ароматические углеводороды .....	327
7.5.1	Ароматические углеводороды .....	327
7.5.2	Алкилзамещенные ароматические углеводороды .....	327
7.5.3	Литература .....	328
7.6	Гетероароматические соединения .....	329
7.6.1	Общая характеристика .....	329
7.6.2	Фураны .....	329

7.6.3	Тиофены .....	330
7.6.4	Пирролы.....	330
7.6.5	Пиридины .....	330
7.6.6	N-оксиды пиридинов и хинолинов .....	331
7.6.7	Пиридазины и пиримидины .....	331
7.6.8	Пиразины .....	332
7.6.9	Индолы .....	332
7.6.10	Хинолины и изохинолины.....	332
7.6.11	Циннолин, фталазин, хиназолин, хиноксалин.....	333
7.6.12	Литература.....	333
7.7	Галогенсодержащие соединения .....	334
7.7.1	Насыщенные галогенсодержащие алифатические соединения.....	334
7.7.2	Полигалогеналканы.....	335
7.7.3	Ароматические галогенсодержащие соединения .....	335
7.7.4	Литература.....	335
7.8	Спирты, простые эфиры и родственные соединения.....	336
7.8.1	Алифатические спирты.....	336
7.8.2	Алициклические спирты .....	337
7.8.3	Ненасыщенные алифатические спирты .....	337
7.8.4	Вицинальные гликоли .....	337
7.8.5	Алифатические гидропероксиды .....	338
7.8.6	Фенолы .....	338
7.8.7	Бензиловые спирты .....	338
7.8.8	Алифатические простые эфиры.....	339
7.8.9	Ненасыщенные простые эфиры .....	340
7.8.10	Алкильные циклоалкильные простые эфиры .....	341
7.8.11	Циклические простые эфиры.....	341
7.8.12	Алифатические эпоксиды .....	342
7.8.13	Метоксибензолы .....	343
7.8.14	Алкиларильные простые эфиры .....	343
7.8.15	Ароматические простые эфиры .....	343
7.8.16	Алифатические пероксиды.....	343
7.8.17	Литература.....	344
7.9	Азотсодержащие соединения.....	345
7.9.1	Насыщенные алифатические амины.....	345
7.9.2	Циклоалкиламины .....	345
7.9.3	Циклические амины .....	346
7.9.4	Пиперазины.....	347

7.9.5	Ароматические амины .....	347
7.9.6	Алифатические нитросоединения .....	347
7.9.7	Ароматические нитросоединения .....	348
7.9.8	Диазосоединения .....	348
7.9.9	Азобензолы .....	348
7.9.10	Алифатические азиды .....	348
7.9.11	Ароматические азиды .....	349
7.9.12	Алифатические нитрилы .....	349
7.9.13	Ароматические нитрилы .....	350
7.9.14	Алифатические изонитрилы (R-NC) .....	350
7.9.15	Ароматические изонитрилы (R-NC) .....	350
7.9.16	Алифатические цианаты (R-OCN) .....	351
7.9.17	Ароматические цианаты (R-OCN) .....	351
7.9.18	Алифатические изоцианаты (R-NCO) .....	351
7.9.19	Ароматические изоцианаты (R-NCO) .....	352
7.9.20	Алифатические тиоцианаты (R-SCN) .....	352
7.9.21	Ароматические тиоцианаты (R-SCN) .....	353
7.9.22	Алифатические изотиоцианаты (R-NCS) .....	353
7.9.23	Ароматические изотиоцианаты (R-NCS) .....	353
7.9.24	Литература .....	354
7.10	Серосодержащие функциональные группы .....	355
7.10.1	Алифатические тиолы .....	355
7.10.2	Ароматические тиолы .....	355
7.10.3	Алифатические сульфиды .....	356
7.10.4	Алкилвинилсульфиды .....	356
7.10.5	Циклические сульфиды .....	357
7.10.6	Ароматические сульфиды .....	357
7.10.7	Дисульфиды .....	357
7.10.8	Алифатические сульфоксиды .....	358
7.10.9	Алкиларил- и диарилсульфоксиды .....	358
7.10.10	Алифатические сульфоны .....	359
7.10.11	Циклические сульфоны .....	360
7.10.12	Алкиларилсульфонаты .....	360
7.10.13	Диарилсульфонаты .....	361
7.10.14	Ароматические сульфокислоты .....	361
7.10.15	Сложные эфиры алкилсульфоновых кислот .....	361
7.10.16	Сложные эфиры арилсульфоновых кислот .....	362
7.10.17	Ароматические сульфамиды .....	362
7.10.18	Сложные S-эфиры тиокарбоновых кислот .....	363

7.10.19	Литература.....	363
7.11	Карбонилсодержащие соединения.....	364
7.11.1	Алифатические альдегиды.....	364
7.11.2	Ненасыщенные алифатические альдегиды.....	364
7.11.3	Ароматические альдегиды.....	364
7.11.4	Алифатические кетоны.....	365
7.11.5	Ненасыщенные кетоны.....	365
7.11.6	Алициклические кетоны.....	365
7.11.7	Ароматические кетоны.....	366
7.11.8	Алифатические карбоновые кислоты.....	366
7.11.9	Ароматические карбоновые кислоты.....	367
7.11.10	Ангидриды карбоновых кислот.....	367
7.11.11	Насыщенные алифатические сложные эфиры.....	367
7.11.12	Ненасыщенные сложные эфиры.....	369
7.11.13	Сложные эфиры ароматических кислот.....	369
7.11.14	Лактоны.....	370
7.11.15	Алифатические амиды.....	370
7.11.16	Амиды ароматических карбоновых кислот.....	371
7.11.17	Анилиды.....	371
7.11.18	Лактамы.....	371
7.11.19	Имиды.....	373
7.11.20	Литература.....	374
7.12	Другие соединения.....	375
7.12.1	Триалкилсилиловые простые эфиры.....	375
7.12.2	Алкилфосфаты.....	375
7.12.3	Алифатические фосфины и фосфиноксиды.....	375
7.12.4	Ароматические фосфины и фосфиноксиды.....	376
7.12.5	Литература.....	376
7.13	Масс-спектры обычных растворителей и вспомогательных веществ.....	377
7.13.1	Масс-спектры обычных растворителей с ионизацией электронным ударом.....	377
7.13.2	Масс-спектры FАВ обычных матриц и веществ для калибровки.....	380
7.13.3	Масс-спектры МЛДИ обычных матриц.....	386
7.13.4	Литература.....	389

<b>8</b>	<b>Спектроскопия в УФ и видимой областях</b>	<b>391</b>
8.1	Соотношение между длиной волны поглощаемого света и воспринимаемым цветом .....	391
8.2	Поглощение простых хромофоров в УФ и видимой областях .....	391
8.3	Поглощение сопряженных алкенов в УФ и видимой областях .....	393
8.3.1	Поглощение диенов и полиенов в УФ области .....	393
8.3.2	Поглощение $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений в УФ области .....	394
8.4	Поглощение ароматических соединений в УФ и видимой областях	396
8.4.1	Поглощение монозамещенных бензолов в УФ области ....	396
8.4.2	Поглощение замещенных бензолов в УФ области.....	397
8.4.3	Поглощение ароматических карбонильных соединений в УФ области .....	398
8.5	Стандартные спектры в УФ и видимой областях .....	399
8.5.1	Спектры алкенов и алкинов в УФ и видимой областях ...	399
8.5.2	Спектры ароматических соединений в УФ и видимой областях.....	400
8.5.3	Спектры ароматических гетероциклических соединений в УФ и видимой областях .....	405
8.5.4	Спектры разных соединений в УФ и видимой областях ..	407
8.5.5	Спектры нуклеотидов в УФ и видимой областях .....	409
8.6	Поглощение обычных растворителей в УФ и видимой областях ...	410
	<b>Предметный указатель</b>	<b>411</b>



# Предисловие

В то время как современные методики ядерного магнитного резонанса и масс-спектрометрии изменяют приемы обработки результатов измерений, значительно расширяя возможности этих методов, такие основные параметры, как химические сдвиги, константы спин-спинового взаимодействия и пути фрагментации остаются неизменными. Этим объясняется продолжающийся успех ранних изданий книги. Поскольку за прошедшие годы объем экспериментальных данных значительно увеличился, мы решили подготовить совершенно новую рукопись. Главная концепция в ней остается прежней — обеспечить представительный, хотя и ограниченный набор справочных данных, необходимых для интерпретации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК, масс-спектров, УФ и видимых спектров. В то же время книга подверглась ряду изменений. Количество справочного материала было почти удвоено (особенно для масс-спектрометрии и ИК), а расположение и отбор данных для разных спектроскопических методов теперь строго следуют одной схеме.

К сожалению, среди нас больше нет наших учителей и коллег профессоров Вильгельма Симона и Томаса Клерка, а профессор Джозеф Сейбл ушел в отставку. Они внесли неоценимый вклад в разработку концепции книги и в ее более ранние издания. Мы благодарны многочисленным коллегам, которые оказывали разнообразную помощь в завершении рукописи. В особом долгу мы находимся перед д-ром Доротеей Вегманн за тщательную проверку и исправление многочисленных ошибок и несоответствий, которые были в первых версиях. Мы благодарны д-ру Ричу Ноченмуссу (Высшая политехническая школа, Цюрих) за представленные масс-спектры MALDI матричных материалов, д-ру Кикико Хайямизу за ее помощь в работе с базой данных Национального института материалов и химических исследований (Япония), профессору Бернгарду Яуну и д-ру Мартину Бадерчеру (Высшая политехническая школа, Цюрих) за критическое прочтение отдельных частей рукописи.

Несмотря на большие усилия по исправлению ошибок и многочисленные проверки, весьма вероятно, что некоторые погрешности и неточности еще остались. Нам хотелось бы призвать наших читателей к контактам с комментариями и предложениями по любым проблемам, возникающим при использовании книги или предлагаемых программ по следующим адресам: проф. Ernő Pretsch, Laboratory of Organic Chemistry, CH 8092 Zürich, Switzerland, e-mail: pretsch@org.chem.ethz.ch, или проф. Philippe Bühlmann, Department of Chemistry, University of Minnesota, 207 Pleasant St., SE, Minneapolis, MN 55455, USA, e-mail: buhlmann@chem.umn.edu.

Цюрих и Токио, август 2000

# 1 Введение

## 1.1 Содержание и структура книги

Предлагаемый справочный материал служит для интерпретации молекулярных спектров при установлении и подтверждении структуры органических соединений. В книге представлены таблицы данных, спектры и эмпирические корреляции в спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ , в инфракрасной спектроскопии (ИК), масс-спектрометрии (МС) и спектроскопии в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях. Она должна рассматриваться в качестве дополнения к учебникам или руководствам по отдельным методам спектроскопии. При использовании этой книги для интерпретации спектров от читателя требуется знакомство только с основами методов, однако книга построена таким образом, что может служить в качестве справочника и для опытных специалистов.

В гл. 2 и 3 содержатся обзорные и комбинированные таблицы наиболее важных спектроскопических характеристик структурных элементов. В то время как материал в гл. 2 расположен в соответствии с различными методами спектроскопии, в гл. 3 для каждого структурного элемента сгруппирована спектроскопическая информация, полученная разными методами. Эти две главы помогут читателям, менее подготовленным в области интерпретации спектров, идентифицировать классы структурных элементов (функциональные группы) в исследуемых пробах. В следующих четырех главах представлены данные по ЯМР ( $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ ) и ИК спектрам, а также масс-спектрам. Этот материал расположен в стандартной последовательности в соответствии с типами соединений. Представленные данные относятся к разным углеродным скелетам (алкильным, алкенильным, алкинильным, алициклическим, ароматическим, гетероароматическим), к наиболее важным заместителям (галогенам, кислороду с одинарной связью, азоту, сере, карбонильной группе) и некоторым конкретным классам соединений (разделы “Другие соединения” и “Природные соединения”). Наконец, для каждого метода представлены подборки спектров стандартных растворителей, вспомогательных веществ (таких как матрицы или стандарты) и обычно наблюдаемых примесей. Не только строгий порядок расположения данных, но так же и метки на краях страниц помогают быстро находить информацию по различным спектроскопическим методам. Хотя в настоящее время роль спектроскопии в УФ и видимой областях для оценки структуры невелика, ее значение может возрасти с появлением новых более совершенных методов анализа. Кроме того, данные, представленные в гл. 8, полезны при разработке оптических сенсоров и широко применяемых в хроматографии и электрофорезе датчиков в УФ и видимой областях.

Поскольку значительная часть табличных данных получена либо в результате наших собственных измерений, либо на основании обработки большого массива литературных данных, обширные ссылки на опубликованные источни-

ки в книгу не включены. Всюду, где возможно, приведенные данные относятся к стандартным методикам и условиям измерений. Например, если не указан растворитель, то химические сдвиги в ЯМР измерены в дейтерохлороформе или четыреххлористом углероде, а ИК спектры измерены в таких неполярных растворителях, как хлороформ или сероуглерод. Масс-спектры зарегистрированы при ионизации электронным ударом при 70 эВ.

Хотя в основном структура предыдущих изданий сохранена, в это издание введены многочисленные дополнения. В результате общий объем данных увеличился более чем вдвое. Раздел масс-спектрометрии (МС) полностью обновлен и содержит уникальное собрание правил фрагментации различных классов соединений. Новой особенностью являются прототипы ИК спектров для каждого класса органических соединений с указанием аналитически значимых полос поглощения. Комбинированные таблицы, по сравнению с более ранними изданиями, расширены и размещены в двух главах: в первой — в соответствии с положением полос, а во второй — по классам органических соединений.

## 1.2 Сокращения и символы

al	алифатический
alk	алкильный
alken	алкенильный
APT	Attached Proton Test, тест на количество присоединенных протонов
ar	ароматический
as	асимметричный
ax	аксиальный
comb	комбинационная (составная) частота
COSY	COrrelation SpectroscopY, корреляционная $\delta$ -спектроскопия ЯМР
d	дублет
DEPT	Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer, усиление без искажений с помощью переноса поляризации
eq	экваториальный
FAB	Fast Atom Bombardment — бомбардировка быстрыми ядрами
Frag	фрагмент
gem	геминальный
Hal	галоген
INEPT	Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer, низкочувствительные ядра, усиленные с помощью переноса поляризации
ip	плоскостное колебание
J	константа спин-спинового взаимодействия (ССВ)
M <sup>+</sup>	молекулярный ион-радикал
m/z	отношение массы к заряду
oop	внеплоскостное колебание
sh	плечо полосы
st	валентное колебание
sy	симметричный
vic	вицинальный
ДМС	диметилсульфоксид
МЛДИ	матричная лазерная десорбционная ионизация (MALDI — matrix assisted laser desorbtion ionization mass spectra)
ССВ	спин-спиновое взаимодействие
ТМС	тетраметилсилан
$\gamma$	скелетное колебание
$\delta$	ЯМР: химический сдвиг
$\delta$	ИК: деформационное колебание
$\varepsilon$	коэффициент молярного поглощения
$\nu$	частота

## 2 Обзорные таблицы

### 2.1 Общие сведения

#### 2.1.1 Определение числа эквивалентов двойных связей из молекулярной формулы<sup>1</sup>

*Общее уравнение:*

$$\text{эквиваленты двойных связей} = \frac{2 + \sum_i n_i (v_i - 2)}{2}$$

$n_i$  — число атомов элемента  $i$  в молекулярной формуле  
 $v_i$  — формальная валентность элемента  $i$

*Краткая форма:*

Для соединений, содержащих только С, Н, О, N, S и галогены, предлагается следующий быстрый и простой способ расчета числа эквивалентов двойных связей:

1. О и двухвалентная S удаляются из молекулярной формулы.
2. Галогены замещаются атомами водорода.
3. Трехвалентный N замещается группой СН.
4. Полученная молекулярная формула углеводорода  $C_nH_x$  сравнивается с молекулярной формулой насыщенного углеводорода  $C_nH_{2n+2}$ . Каждый эквивалент двойной связи уменьшает число атомов водорода на 2:

$$\text{эквиваленты двойных связей} = \frac{2n + 2 - x}{2}$$

---

<sup>1</sup> В отечественной литературе эту величину называют степенью ненасыщенности. — *Прим. пер.*

## 2.1.2 Свойства некоторых ядер

Изотоп	Естественное содержание [%]	Спиновое квантовое число I	Резонансная частота [МГц] при 2,35 Тесла	Относительная чувствительность ядра	Относительная чувствительность при естественном содержании	Электрический квадрупольный момент [ $e \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ ]
$^1\text{H}$	99,985	1/2	100,0	1	1	
$^2\text{H}$	0,015	1	15,4	$9,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
$^3\text{H}$	0,000	1/2	106,7	1,2	0	
$^{10}\text{B}$	19,58	3	10,7	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$
$^{11}\text{B}$	80,42	3/2	32,1	$1,6 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-2}$
$^{13}\text{C}$	1,108	1/2	25,1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	
$^{14}\text{N}$	99,635	1	7,3	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
$^{15}\text{N}$	0,365	1/2	10,1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	
$^{17}\text{O}$	0,037	5/2	13,6	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$-2,6 \cdot 10^{-2}$
$^{19}\text{F}$	100,000	1/2	94,1	$8,3 \cdot 10^{-1}$	$8,3 \cdot 10^{-1}$	
$^{31}\text{P}$	100,000	1/2	40,5	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	
$^{33}\text{S}$	0,76	3/2	7,6	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$-6,4 \cdot 10^{-2}$
$^{117}\text{Sn}$	7,61	1/2	35,6	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	
$^{119}\text{Sn}$	8,58	1/2	37,3	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	
$^{195}\text{Pt}$	33,8	1/2	21,5	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	
$^{199}\text{Hg}$	16,84	1/2	17,8	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	
$^{207}\text{Pb}$	22,6	1/2	20,9	$9,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	



*Химические сдвиги ядер  $^{13}\text{C}$  карбонильных групп* ( $\delta$  в м. д. относительно ТМС)

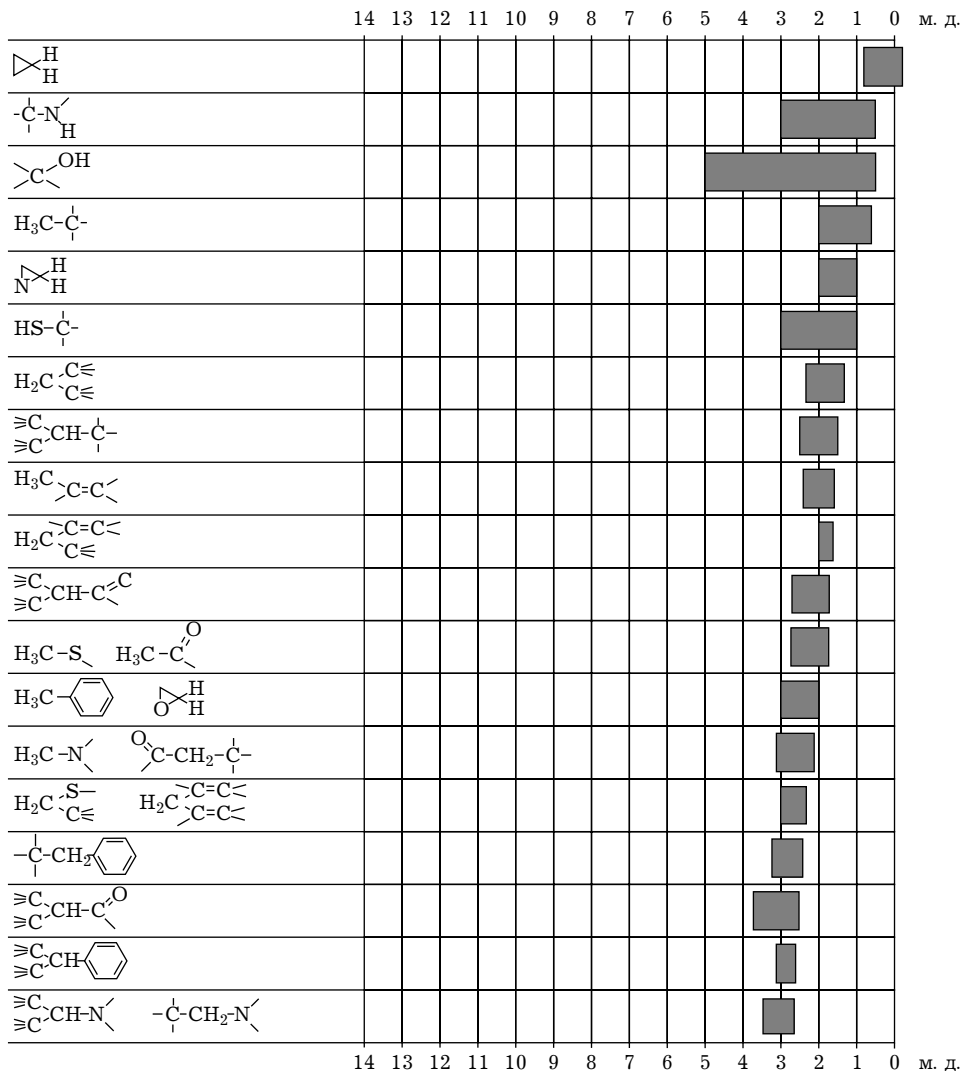
R	R-CHO	R-COCH <sub>3</sub>	R-COOH	R-COO <sup>-</sup>
-H	197,0	199,7	166,3	171,3
-CH <sub>3</sub>	200,5	206,7	176,9	182,6
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	202,7	207,6	180,4	185,1
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	204,6	211,8	184,1	
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	205,6	213,5	185,9	188,6
- <i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	202,6	207,9	180,7	183,1
-CH <sub>2</sub> Cl	193,3	200,1	173,7	175,9
-CHCl <sub>2</sub>		193,6	170,4	171,8
-CCl <sub>3</sub>	176,9	186,3	167,1	167,6
-циклогексил	204,7	209,4	182,1	185,4
-CH=CH <sub>2</sub>	194,4	197,5	171,7	174,5
-C≡CH	176,8		156,5	
-фенил	192,0	196,9	172,6	177,6

R	R-COOCH <sub>3</sub>	R-CONH <sub>2</sub>	R-COOCO-R	R-COCl
-H	161,6	167,6	158,5	
-CH <sub>3</sub>	171,3	173,4	167,4	170,4
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	173,3	177,2	170,3	174,7
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	177,4		172,8	178,0
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	178,8	180,9	173,9	180,3
- <i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	174,4	176,3	169,4	173,8
-CH <sub>2</sub> Cl	167,8	168,3	162,1	167,7
-CHCl <sub>2</sub>	165,1		157,6	165,5
-CCl <sub>3</sub>	162,5		154,1	
-циклогексил	175,3	177,3		176,3
-CH=CH <sub>2</sub>	166,5	168,3		165,6
-C≡CH	153,4			
-фенил	166,8	169,7	162,8	168,0



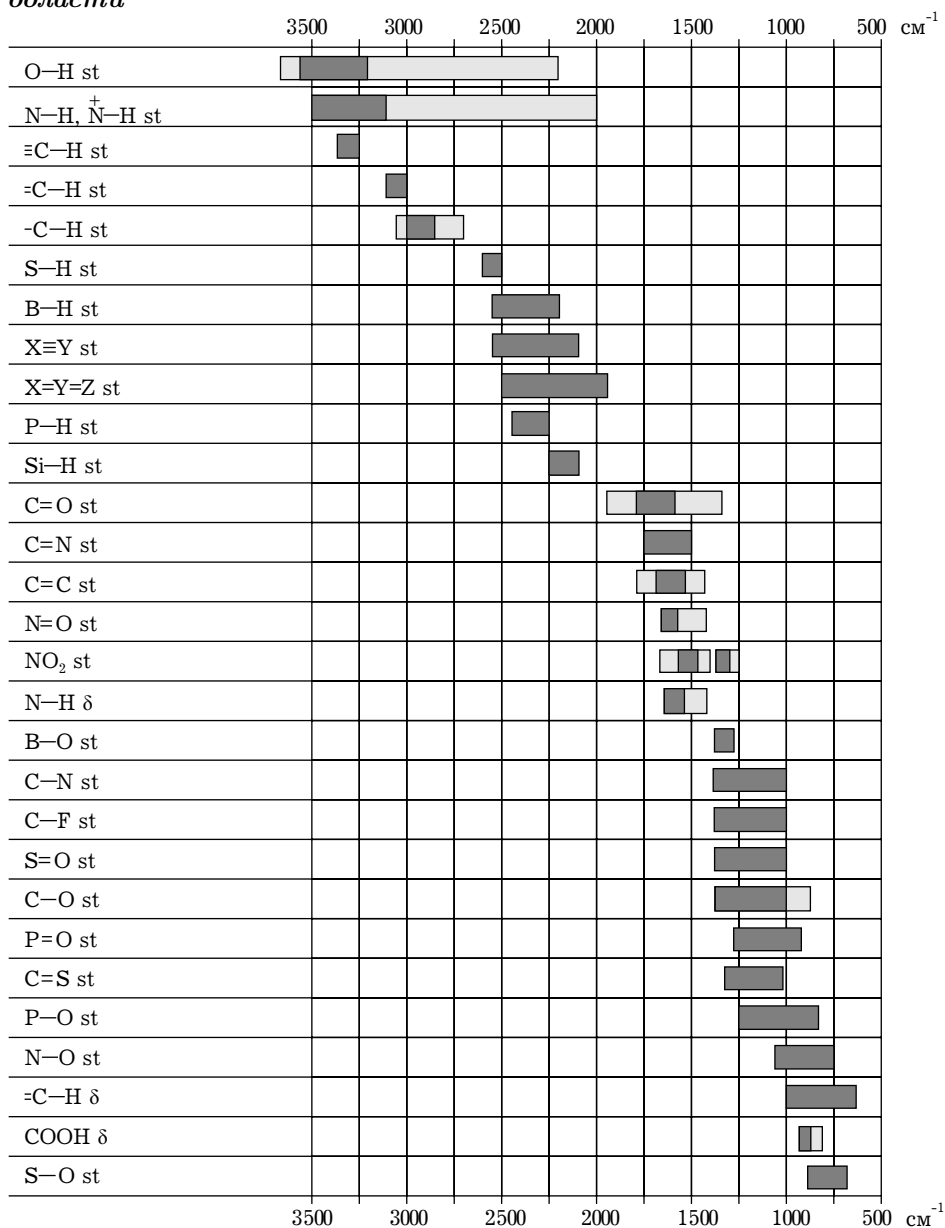
## 2.3 Спектроскопия ЯМР <sup>1</sup>H

Области химических сдвигов для ядер <sup>1</sup>H в различном химическом окружении (δ в м. д. относительно ТМС)



## 2.4 ИК спектроскопия

*Диапазоны волновых чисел для важнейших полос поглощения в ИК области*



## 2.5 Масс-спектрометрия

### 2.5.1 Средние массы встречающихся в природе элементов, точные массы ядер изотопов и относительная распространенность изотопов (в % по отношению к наиболее распространенному изотопу) [1–3]

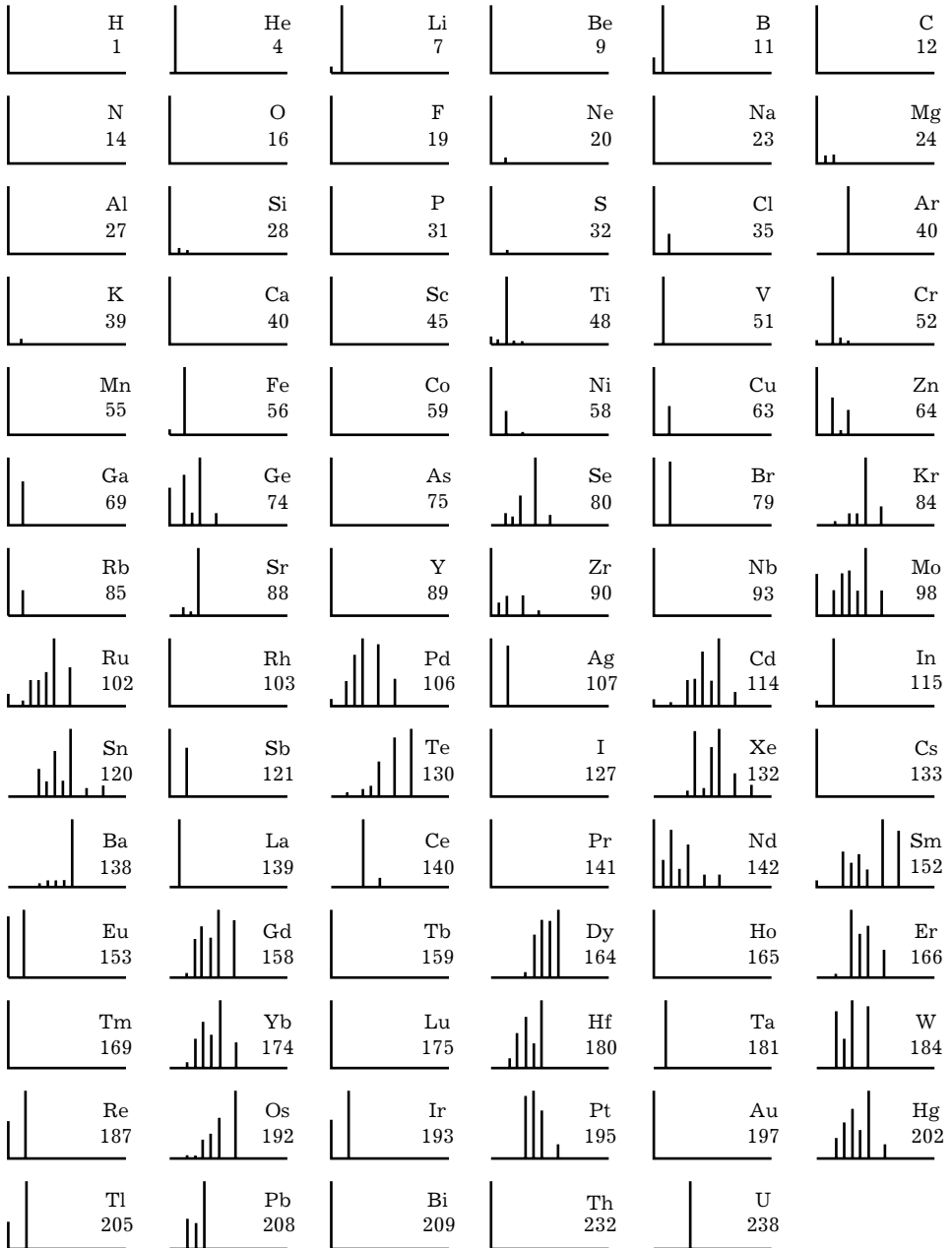
Элемент			Элемент			
Изотоп	Масса	Отн. распр.	Изотоп	Масса	Отн. распр.	
<b>H</b>	1,00795 <sup>a</sup>		<b>F</b>	18,998403		
	<sup>1</sup> H	1,007825		<sup>19</sup> F	18,998403	100
	<sup>2</sup> H	2,014101		<b>Ne</b>	20,1798 <sup>a</sup>	
		(в воде)	<sup>20</sup> Ne	19,992402	100 <sup>b</sup>	
<b>He</b>	4,002602 <sup>a</sup>		<sup>21</sup> Ne	20,993847	0,30	
	<sup>3</sup> He	3,016029	0,000137	<sup>22</sup> Ne	21,991386	10,22
	<sup>4</sup> He	4,002603	100			(в воздухе)
		(в воздухе)	<b>Na</b>	22,989769		
<b>Li</b>	6,941 <sup>a</sup>		<sup>23</sup> Na	22,989769	100	
	<sup>6</sup> Li	6,015122	8,21 <sup>c</sup>	<b>Mg</b>	24,3051	
	<sup>7</sup> Li	7,016004	100	<sup>24</sup> Mg	23,985042	100
<b>Be</b>	9,012182		<sup>25</sup> Mg	24,985837	12,66	
	<sup>9</sup> Be	9,012182	100	<sup>26</sup> Mg	25,982593	13,94
<b>B</b>	10,812 <sup>a</sup>		<b>Al</b>	26,981538		
	<sup>10</sup> B	10,012937	24,8 <sup>b</sup>	<sup>27</sup> Al	26,981538	100
	<sup>11</sup> B	11,009306	100	<b>Si</b>	28,0855 <sup>a</sup>	
<b>C</b>	12,0108 <sup>a</sup>		<sup>28</sup> Si	27,976927		
	<sup>12</sup> C	12,000000	100	<sup>29</sup> Si	28,976495	5,0778
	<sup>13</sup> C	13,003355	1,08	<sup>30</sup> Si	29,973770	3,3473
<b>N</b>	14,00675 <sup>a</sup>		<b>P</b>	30,973762		
	<sup>14</sup> N	14,003070	100	<sup>31</sup> P	30,973762	100
	<sup>15</sup> N	15,000109	0,369	<b>S</b>	32,067 <sup>a</sup>	
<b>O</b>	15,9994 <sup>a</sup>		<sup>32</sup> S	31,972071	100	
	<sup>16</sup> O	15,994915	100	<sup>33</sup> S	32,971459	0,80
	<sup>17</sup> O	16,999132	0,038	<sup>34</sup> S	33,967867	4,52
	<sup>18</sup> O	17,999116	0,205	<sup>36</sup> S	35,967081	0,02

Элемент			Элемент		
Изотоп	Масса	Отн. распр.	Изотоп	Масса	Отн. распр.
<b>Se</b>	78,96		<b>Mo</b>	95,94	
<sup>74</sup> Se	73,922477	1,79	<sup>92</sup> Mo	91,906810	61,50
<sup>76</sup> Se	75,919214	18,89	<sup>94</sup> Mo	93,905088	38,33
<sup>77</sup> Se	76,919915	15,38	<sup>95</sup> Mo	94,905841	65,98
<sup>78</sup> Se	77,917310	47,91	<sup>96</sup> Mo	95,904679	69,13
<sup>80</sup> Se	79,916522	100	<sup>97</sup> Mo	96,906021	39,58
<sup>82</sup> Se	81,916700	17,60	<sup>98</sup> Mo	97,905408	100
<b>Br</b>	79,904		<sup>100</sup> Mo	99,907478	39,91
<sup>79</sup> Br	78,918338	100	<b>Ru</b>	101,07	
<sup>81</sup> Br	80,916291	97,28	<sup>96</sup> Ru	95,907599	17,56
<b>Kr</b>	83,80		<sup>98</sup> Ru	97,905288	5,93
<sup>78</sup> Kr	77,920387	0,61 <sup>b</sup>	<sup>99</sup> Ru	98,905939	40,44
<sup>80</sup> Kr	79,916378	4,00	<sup>100</sup> Ru	99,904229	39,94
<sup>82</sup> Kr	81,913485	20,32	<sup>101</sup> Ru	100,905582	54,07
<sup>83</sup> Kr	82,914136	20,16	<sup>102</sup> Ru	101,904350	100
<sup>84</sup> Kr	83,911507	100	<sup>104</sup> Ru	103,905430	59,02
<sup>86</sup> Kr	85,910610	30,35 (в воздухе)	<b>Rh</b>	102,905504	
<b>Rb</b>	85,4678		<sup>103</sup> Rh	102,905504	100
<sup>85</sup> Rb	84,911789	100	<b>Pd</b>	106,42	
<sup>87</sup> Rb	86,909183	38,56	<sup>102</sup> Pd	101,905608	3,73
<b>Sr</b>	87,62 <sup>a</sup>		<sup>104</sup> Pd	103,904036	40,76
<sup>84</sup> Sr	83,913425	0,68	<sup>105</sup> Pd	104,905084	81,71
<sup>86</sup> Sr	85,909262	11,94	<sup>106</sup> Pd	105,903484	100
<sup>87</sup> Sr	86,908879	8,48	<sup>108</sup> Pd	107,903894	96,82
<sup>88</sup> Sr	87,905614	100	<sup>110</sup> Pd	109,905151	42,88
<b>Y</b>	88,905848		<b>Ag</b>	107,8682	
<sup>89</sup> Y	88,905848	100	<sup>107</sup> Ag	106,905094	100
<b>Zr</b>	91,224		<sup>109</sup> Ag	108,904756	92,90
<sup>90</sup> Zr	89,904704	100	<b>Cd</b>	112,412	
<sup>91</sup> Zr	90,905645	21,81	<sup>106</sup> Cd	105,906459	4,35
<sup>92</sup> Zr	91,905040	33,33	<sup>108</sup> Cd	107,904184	3,10
<sup>94</sup> Zr	93,906316	33,78	<sup>110</sup> Cd	109,903006	43,47
<sup>96</sup> Zr	95,908276	5,44	<sup>111</sup> Cd	110,904182	44,55
<b>Nb</b>	92,906378		<sup>112</sup> Cd	111,902757	83,99
<sup>93</sup> Nb	92,906378	100	<sup>113</sup> Cd	112,904401	42,53
			<sup>114</sup> Cd	113,903358	100
			<sup>116</sup> Cd	115,904755	26,07

## 2.5.2 Диапазоны распространенности природных изотопов некоторых элементов [3]

Элемент Изотоп	Диапазон распр. (ат. %)	Элемент Изотоп	Диапазон распр. (ат. %)	Элемент Изотоп	Диапазон распр. (ат. %)
<b>H</b>		<b>Si</b>		<b>Ce</b>	
<sup>1</sup> H	99,9816–99,9975	<sup>28</sup> Si	92,21–92,25	<sup>136</sup> Ce	0,186–0,185
<sup>2</sup> H	0,0184–0,0025	<sup>29</sup> Si	4,69–4,67	<sup>138</sup> Ce	0,254–0,251
		<sup>30</sup> Si	3,10–3,08	<sup>140</sup> Ce	88,449–88,446
<b>He</b>				<sup>142</sup> Ce	11,114–11,114
<sup>3</sup> He	$4,6 \cdot 10^{-8}$ –0,0041	<b>S</b>			
<sup>4</sup> He	100–99,9959	<sup>32</sup> S	94,537–95,261	<b>Nd</b>	
		<sup>33</sup> S	0,787–0,731	<sup>142</sup> Nd	27,30–26,80
<b>Li</b>		<sup>34</sup> S	4,655–3,993	<sup>143</sup> Nd	12,32–12,12
<sup>6</sup> Li	7,21–7,71	<sup>36</sup> S	0,021–0,015	<sup>144</sup> Nd	23,97–23,795
<sup>7</sup> Li	92,79–92,29			<sup>145</sup> Nd	8,35–8,23
		<b>Cl</b>		<sup>146</sup> Nd	17,35–17,06
<b>B</b>		<sup>35</sup> Cl	75,64–75,86	<sup>148</sup> Nd	5,78–5,66
<sup>10</sup> B	18,927–20,337	<sup>37</sup> Cl	24,36–24,14	<sup>150</sup> Nd	5,69–5,53
<sup>11</sup> B	81,073–79,663				
		<b>Ca</b>		<b>Hf</b>	
<b>C</b>		<sup>40</sup> Ca	96,982–96,880	<sup>174</sup> Hf	0,1621–0,1619
<sup>12</sup> C	98,85–99,02	<sup>42</sup> Ca	0,656–0,640	<sup>176</sup> Hf	5,271–5,206
<sup>13</sup> C	1,15–0,98	<sup>43</sup> Ca	0,146–0,131	<sup>177</sup> Hf	18,606–18,593
		<sup>44</sup> Ca	2,130–2,057	<sup>178</sup> Hf	27,297–27,278
<b>N</b>		<sup>46</sup> Ca	0,0046–0,0031	<sup>179</sup> Hf	13,630–13,619
<sup>14</sup> N	99,890–99,652	<sup>48</sup> Ca	0,200–0,179	<sup>180</sup> Hf	35,100–35,076
<sup>15</sup> N	0,411–0,348				
		<b>V</b>		<b>Pb</b>	
<b>O</b>		<sup>50</sup> V	0,2502–0,2487	<sup>204</sup> Pb	1,65–1,04
<sup>16</sup> O	99,7384–99,7756	<sup>51</sup> V	99,7513–99,7498	<sup>206</sup> Pb	27,48–20,84
<sup>17</sup> O	0,0399–0,0367			<sup>207</sup> Pb	23,65–17,62
<sup>18</sup> O	0,2217–0,1877	<b>Cu</b>		<sup>208</sup> Pb	56,21–51,28
		<sup>63</sup> Cu	69,24–68,98		
<b>Ne</b>		<sup>65</sup> Cu	31,02–30,76	<b>U</b>	
<sup>20</sup> Ne	90,514–88,47			<sup>234</sup> U	0,0059–0,0050
<sup>21</sup> Ne	1,71–0,266	<b>Sr</b>		<sup>235</sup> U	0,7202–0,7198
<sup>22</sup> Ne	9,96–9,20	<sup>84</sup> Sr	0,58–0,55	<sup>238</sup> U	99,2752–99,2739
		<sup>86</sup> Sr	9,99–9,75		
		<sup>87</sup> Sr	7,14–6,94		
		<sup>88</sup> Sr	82,75–82,29		

## 2.5.3 Изотопный состав элементов, встречающихся в природе



Масса наиболее распространенного изотопа помещена под символом элемента. Пик самого легкого изотопа показан на левом конце оси  $x$ .

## 2.5.4 Вычисление распределения изотопов

Характерные распределения интенсивностей пиков, возникающие из комбинации двух и более полиизотопных элементов, можно вычислить на основании данных по относительной распространенности разных изотопов. Следующее полиномиальное выражение дает распределение изотопов в полиизотопной молекуле:

$$\left\{ p_{i1}A^0 + p_{i2}A^{(m_{i2}-m_{i1})} + p_{i3}A^{(m_{i3}-m_{i1})} + \dots \right\}^{n_i} \times \\ \left\{ p_{j1}A^0 + p_{j2}A^{(m_{j2}-m_{j1})} + p_{j3}A^{(m_{j3}-m_{j1})} + \dots \right\}^{n_j} \times \left\{ \dots, \right.$$

где  $p_{ix}$  — относительное содержание  $x$ -го изотопа элемента  $i$ ,  $m_{ix}$  — масса  $x$ -го изотопа элемента  $i$ , показатель степени  $n_i$  означает число атомов элемента  $i$  в молекуле. Расширение этого полинома за счет введения величин  $p_{ix}$  и  $m_{ix}$  для всех изотопов 1, 2, 3, ... элементов  $i, j, \dots$  данной молекулы приводит к выражению, которое представляет распределение изотопов:

$$w_0A^0 + w_rA^r + w_sA^s + w_tA^t + \dots,$$

где величины  $w_0, w_r, w_s, w_t, \dots$  представляют собой относительное содержание ионов  $M^+, [M+r]^+, [M+s]^+, [M+t]^+$  соответственно. Использование  $A^{(m_{ix}-m_{i1})}$  позволяет определять величины  $r, s, t, \dots$  просто расширением общего полинома. Численная величина для  $A$ , которая не имеет смысла, не нужна.

Например, для  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  приведенное выше уравнение приобретает следующий вид:

$$\left\{ p_{12\text{C}}A^0 + p_{13\text{C}}A^{(m_{13\text{C}}-m_{12\text{C}})} \right\} \times \\ \left\{ p_{79\text{Br}}A^0 + p_{81\text{Br}}A^{(m_{81\text{Br}}-m_{79\text{Br}})} \right\}^2 \times \\ \left\{ p_{35\text{Cl}}A^0 + p_{37\text{Cl}}A^{(m_{37\text{Cl}}-m_{35\text{Cl}})} \right\}^2.$$

При достаточном разрешении величины  $(m_{ix} - m_{i1})$  и  $(m_{jx} - m_{j1})$  отличаются друг от друга. Это приводит к очень сложной картине изотопного распределения даже в случае малых молекул. Так, благодаря существованию  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{81}\text{Br}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  для  $\text{CBr}_2\text{Cl}_2$  возникает 18 сигналов. Однако в реальных экспериментах из-за ограниченного разрешения многие пары  $(m_{ix} - m_{i1})$  и  $(m_{jx} - m_{j1})$  в пределах точности эксперимента становятся неразрешимыми, что приводит к уменьшению числа отдельных пиков. Например, при единичном разрешении получается, что  $(m_{81\text{Br}} - m_{79\text{Br}}) = (m_{37\text{Cl}} - m_{35\text{Cl}}) = 2$ . Следовательно, выражение для  $\text{BrCl}$  приобретает вид:

$$\left\{ p_{79\text{Br}}A^0 + p_{81\text{Br}}A^2 \right\} \times \left\{ p_{35\text{Cl}}A^0 + p_{37\text{Cl}}A^2 \right\} = \\ p_{79\text{Br}}p_{35\text{Cl}}A^0 + (p_{79\text{Br}}p_{37\text{Cl}} + p_{81\text{Br}}p_{35\text{Cl}})A^2 + p_{37\text{Cl}}p_{81\text{Br}}A^4.$$

Отсюда видно, что при единичном разрешении  $\text{BrCl}$  дает только три пика ( $M^{+}$ ,  $[M + 2]^{+}$ ,  $[M + 4]^{+}$ ), а не четыре, как можно ожидать при очень высоком разрешении.

Часто вклад изотопов с низким содержанием можно не учитывать без потери точности. Например, влияние  $^2\text{H}$  на картину изотопного распределения обычно незначительно. Аналогично, при анализе серии  $[M + 2n]^{+}$ , характерной для галогенов, серы и кремния, на участие  $^{13}\text{C}$  можно не обращать внимание. Однако в случае больших молекул изотопами с малым содержанием пренебрегать нельзя. Например, в масс-спектре фуллерена ( $\text{C}_{60}$ ) наряду с пиками  $M^{+}$  (относительная интенсивность 100%) и  $[M + 1]^{+}$  (66,72%) наблюдаются довольно интенсивные пики  $[M + 2]^{+}$  (21,89%),  $[M + 3]^{+}$  (4,71%) и даже  $[M + 4]^{+}$  (0,75%).

Как показано выше, типичные изотопные распределения можно рассчитать вручную, применяя общее уравнение без учета изотопов с низким природным содержанием. Данную процедуру можно легко осуществить с помощью обычного программного обеспечения, позволяющего проводить простые вычисления. Кроме того, доступны удобные программы, содержащие необходимые данные о природном содержании изотопов и их массах. Поскольку применение приведенного выше уравнения для систем с 1000 и более полиизотопных атомов приводит к чрезмерным затратам времени на вычисления, были разработаны несколько более сложные, но более эффективные алгоритмы [4]. На следующих страницах представлены типичные картины изотопных распределений.



[ . . . ]