UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
Facultatea de Chimie şi Tehnologie Chimică

Aliona COTOVAIA,
Viorica GLADCHI

APLICAREA METODELOR SPECTRALE ÎN ANALIZA COMPUȘILOR CHIMICI

Problemar

Aprobat de
Consiliul Calităţii
al USM

CEP USM
Chişinău, 2017

CZU 543.4(076.1)
C 79

Recomandat de Departamentul Chimie Industrială şi Ecologică
şi de Consiliul Facultăţii de Chimie şi Tehnologie Chimică

Recenzent: ***Victor ŢAPCOV****, dr., conf. univ.*

Descrierea CIP a Camerei Naționale a Cărții

Cotovaia, Aliona.
Aplicarea metodelor spectrale în analiza compuşilor chimici: Problemar / Aliona Cotovaia, Viorica Gladchi; Univ. de Stat din Moldova, Fac. de Chimie şi Tehnologie Chimică. – Chişinău: CEP USM, 2017. – 100 p.

Bibliogr.: p. 98-99 (18 tit.). – 50 ex.

ISBN 978-9975-71-885-1.
543.4(076.1)
C 79

ISBN 978-9975-71-885-1

© A.Cotovaia, V.Gladchi, 2017
© USM, 2017

Cuprins

PREFAŢĂ 5

INTRODUCERE 6

I. SPECTROSCOPIA DE MASĂ (SM) 12

I.1. Determinarea compoziţiei probei cercetate utilizând intensităţile picurilor izotope 14

I.2. Probleme şi căi de rezolvare 19

I.3. Sarcini de evaluare şi autoevaluare 22

II. SPECTROSCOPIA DE REZONANŢĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ (RMN) 32

II.1. Probleme şi căi de rezolvare 35

II.3. Sarcini de evaluare şi autoevaluare 38

III. SPECTROSCOPIA DE ABSORBŢIE ÎN DOMENIUL IR 49

III.1. Probleme şi căi de rezolvare 52

III.2. Sarcini de evaluare şi autoevaluare 54

IV. SPECTROSCOPIA ELECTRONICĂ (UV-VIS) 71

IV.1. Influenţa pH-ului asupra spectrelor UV-VIS 73

IV.2. Determinarea compoziţiei compuşilor coordinativi 78

IV.3. Sarcini de evaluare şi autoevaluare 80

V. SARCINI INTEGRATE 82

VI. SARCINI PENTRU LUCRUL INDIVIDUAL 93

BIBLIOGRAFIE 98

PREFAŢĂ

Realizările actuale în domeniul chimiei şi tehnologiei chimice ar fi imposibile fără metodele fizice moderne de cercetare, care au devenit un atribut necesar şi obligatoriu al fiecărui chimist cercetător, găsind o vastă aplicare în studiul unui cerc foarte larg de probleme ale chimiei, printre care se numără: identificarea substanţelor, determinarea structurii chimice a acestora şi studiul legăturii dintre proprietăţile fizice şi chimice cu structura chimică a substanţei.

Esenţa unui grup mare de metode fizice de cercetare constă în interacţiunea radiaţiei electromagnetice sau a particulelor cu energie înaltă şi proba cercetată. Aceste metode se numesc metode spectroscopice şi alcătuiesc obiectul de studiu al cursurilor „Spectroscopie în chimia organică" şi „Metode fizice de cercetare", care au drept scop familiarizarea studenţilor cu: spectroscopia de masă (SM), spectroscopia de rezonanţă magnetică nucleară (RMN), spectroscopia de absorbţie în domeniile infraroşu (IR), ultraviolet şi vizibil (UV-VIS).

Lucrarea de faţă a fost concepută şi realizată în conformitate cu programa cursurilor şi a curriculumului universitar pentru studenţii ce studiază metodele spectroscopice moderne aplicate în analiza calitativă, cantitativă şi structurală a combinaţiilor chimice. Volumul problemarului inserează ciclul de lucrări practice din cadrul cursurilor de „*Spectroscopie în chimia organică*" şi „*Metode fizice de cercetare*", care fac parte din programele de studii la toate specialităţile de la Facultatea de Chimie şi Tehnologie Chimică.

Cu convingerea că materialul prezentat este susceptibil de îmbogăţiri, autorii vor fi recunoscători tuturor celor care vor veni cu sugestii pentru o viitoare ediţie.

Autorii

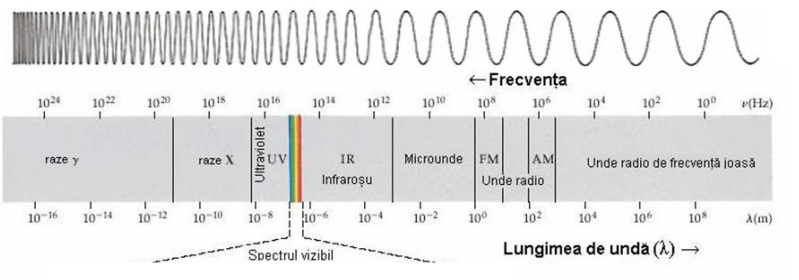
INTRODUCERE

Analizele chimice clasice, deşi deosebit de importante, prezintă o serie de neajunsuri, care, de multe ori, le fac inaplicabile pentru urmărirea desfăşurării unor reacţii chimice sau procese tehnologice, ca de exemplu: timpul relativ mare necesar efectuării unei analize chimice, dificultăţile legate de izolarea componentelor din proba analizată (în special când acestea se găsesc în concentraţii mici), utilizarea unor operaţii adesea complicate, sensibilitatea relativă etc. Metodele fizice de analiză înlătură, în mare măsură, dificultăţile menţionate mai sus. Totodată, aceste metode pot fi adaptate pentru măsurarea (determinarea) continuă a concentraţiei substanţelor, fapt care permite utilizarea lor în schemele de automatizare a proceselor tehnologice.

La baza metodelor fizice de cercetare stă interacţiunea unui flux de lumină, de particule sau a unui câmp cu substanţa cercetată şi analiza rezultatului acestei interacţiuni. Se cunoaşte că proprietăţile fizice ale moleculelor depind de compoziţia lor calitativă şi cantitativă, de structură şi de modul de legare a atomilor, deci metodele fizice dau posibilitate de a identifica compuşii chimici, de a stabili structura lor şi de a elucida căile şi mecanismele de decurgere a reacţiilor chimice.

Metodele fizice bazate pe interacţiunea probei cercetate cu un flux de radiaţii electromagnetice se numesc *metode optice* sau *metode spectroscopice.*

Analiza spectrală utilizează frecvent noţiunea de *spectru*. În sens restrâns, particular, prin *spectru* se înţelege acel interval de lungimi de undă în care se încadrează radiaţia luminoasă. În sens mai general, domeniul spectral este mult mai larg, cuprinzând radiaţiile electromagnetice cu lungimile de undă mai mici de 0,01nm (*radiaţiile γ*) şi cele de câţiva kilometri *(undele radio)*. Aşadar, spectrul radiaţiilor electromagnetice reprezintă totalitatea undelor electromagnetice cu diferite lungimi de undă sau frecvenţe:



În partea dreaptă a spectrului se găsesc *undele radio*, a căror lungime de undă ajunge de la câţiva centimetri până la ordinul kilometrilor. În partea stângă a spectrului se găsesc *radiaţiile γ* şi *Röentgen (*sau *razele X)* cu lungime de undă extrem de mică ce ajunge, ca ordin de mărime, în domeniul dimensiunilor atomare.

Radiaţia electromagnetică vizibilă (lumina) ocupă un domeniu de lungimi de undă destul de îngust, plasat undeva la mijlocul spectrului. Începuturile spectroscopiei se refereau numai la analiza spectrului luminii vizibile. La ora actuală, spectroscopia acoperă pe lângă acest domeniu spectral şi restul spectrului radiaţiilor electromagnetice, iar diapazonul vast al energiilor respective (de la zeci de eV ale radiaţiilor γ, până la miimi de eV în diapazonul radioundelor) permite a obţine o informaţie cantitativă, practic, despre toate tipurile de mişcări care au loc la nivelul moleculelor, atomilor, electronilor, nucleelor şi astfel a determina compoziţia, structura chimică şi electronică a probei cercetate. Pentru fiecare diapazon al lungimilor de undă, există o metodă specifică, care oferă informaţie despre un anumit tip de interacţiuni.

Orice radiaţie electromagnetică este caracterizată prin: *lungime de undă (λ), frecvenţă (ν), energie (E)*, corelate prin expresia:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

unde *h* este constanta lui Planck ($6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J·s);

c – viteza luminii în vid ($3 \cdot 10^{8}$ m/s).

Există mai multe unităţi de măsură pentru exprimarea lungimii de undă:

- micrometri (sau neoficial microni) (μm); 1 μm = 10^{-6} m = 10^{-3} mm;
- nanometri (nm) sau milimicroni (mμ); 1nm (mμ) = 10^{-9}m = 10^{-3} μm;
- Ångström (Å); 1Å = 10^{-10} m = 10^{-1} nm = 10^{-4} μm.

Fiecărui domeniu spectral îi corespunde o anumită modalitate de exprimare a lungimii de undă.

O noţiune specifică spectroscopiei este *numărul de undă* ($\bar{\nu}$), care reprezintă numărul de unde cuprinse într-un centimetru:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}(cm^{-1}).$$

În urma interferenţelor energetice dintre radiaţiile electromagnetice şi substanţa cercetată, rezultă un *spectru* care reprezintă distribuţia intensităţii radiaţiei, în funcţie de lungimea de undă, de frecvenţă, de masă etc. Un spectru oferă informaţii exacte despre compoziţia calitativă şi cantitativă a substanţei. Astfel absorbţia sau emisia radiaţiei electromagnetice are loc la anumite lungimi de undă (sau frecvenţe) indicate precis prin linii spectrale sau picuri (vârfuri), a căror valoare indică natura speciei chimice atomice sau moleculare analizate şi formează baza analizei spectrale calitative. Intensitatea liniilor sau a picurilor este proporţională cu concentraţia speciei chimice ce emite sau absoarbe radiaţie electromagnetică pe acea lungime de undă şi formează baza analizei spectrale cantitative.

Spectrele electromagnetice se divizează în *spectre de benzi* şi *spectre de linii*. Atunci când ansamblul de imagini ale fantei de intrare sunt linii discrete, se obţine un *spectru de linii* (Fig.1). Acest tip de spectru este produs de către atomi sau ioni monoatomici aflaţi în condiţii speciale de excitare şi poate fi un spectru de linii emise sau un spectru de linii absorbite. Spectrul de linii poate servi la identificarea elementelor chimice (în stare pură sau în amestec) prin intermediul analizei calitative.



Fig. 1. Forma unui spectru de linii

În cazul când liniile spectrale de pe anumite porţiuni ale spectrului formează grupe de linii atât de apropiate încât pot fi considerate că ele sunt aproape continue, se formează *spectru de bandă* (Fig. 2). Astfel de spectre sunt create de către molecule, radicali sau ioni poliatomici legaţi prin covalenţe.

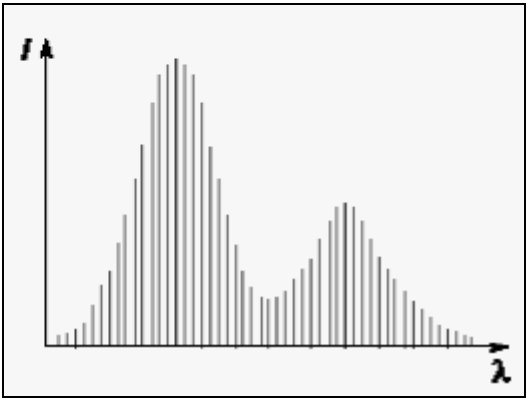


Fig. 2. Forma unui spectru de bandă

Parametrii importanţi ai unei benzi sau linii spectrale sunt *poziţia maximului* (se determină lungimea de undă, frecvenţa sau energia pe axa absciselor), valoarea *intensităţii* ei (prezentată pe ordonată) şi *lăţimea* semnalului.

Orice absorbţie sau emisie de radiaţii electromagnetice de către proba cercetată este însoţită de diverse tranziţii între nivelele energetice.

Pentru atomi şi molecule există următoarele tipuri fundamentale de nivele energetice şi tranziţii corespunzătoare:

✎ ***Nivele electronice de energie*** – legate de mişcarea electronilor în câmpul nucleelor. În cazul atomilor, întâlnim două tipuri de nivele electronice:

- nivelele electronilor de pe învelişurile interioare cu energii de legătură de la zeci până zeci de mii de eV. Tranziţiile dintre aceste nivele dau spectre Röentgen care sunt studiate prin metodele *spectroscopiei Röentgen* (*spectroscopia cu raze X*);

- nivelele electronilor exteriori (de valenţă) care au energii de ordinul câtorva eV. Tranziţiile dintre nivelele energetice ale acestor electroni dau spectre în domeniul vizibil şi ultraviolet studiate de *spectroscopia în ultraviolet şi vizibil* (*UV-VIS*).

✎ ***Nivelele de vibraţie ale moleculelor*** – sunt legate de mişcările de vibraţie ale atomilor din molecule care au energii cuprinse între 0,025 şi 0,5 eV, ce corespund numerelor de undă cuprinse în intervalul 200-4000 cm^{-1}. Tranziţiile dintre aceste nivele sunt studiate de *spectroscopia în infraroşu apropiat* (*IR*) şi *spectroscopia de dispersie* (*Raman*).

✎ ***Nivelele de rotaţie ale moleculelor*** – legate de mişcarea de rotaţie a atomilor şi grupelor de atomi din componenţa moleculei, au energii ale căror valori sunt de ordinul sutimilor de eV. Tranziţiile dintre aceste nivele se studiază prin metodele *spectroscopiei în infraroşu îndepărtat*. Nivelele de rotaţie ale moleculelor mai pot fi determinate pe baza studiului spectrelor de vibraţie-rotaţie.

✎ ***Nivelele de structură fină*** – aceste nivele de energie foarte apropiate ale atomilor şi moleculelor sunt legate de existenţa în cazul electronului a unui moment de rotaţie propriu (spin). Tranziţiile corespunzătoare pot fi studiate prin metodele *spectroscopiei din domeniul microundelor*. În domeniile ultraviolet şi vizibil se observă grupuri de linii apropiate – multipleţi.

✎ ***Nivelele de structură superfină*** – legate de nivelele de energie extrem de apropiate ale atomilor şi moleculelor, legate de existenţa unor momente de spin proprii nucleelor atomice – spinii nucleari. Aceste tranziţii se studiază cu ajutorul *spectroscopiei de rezonanţă magnetică nucleară* (*RMN*). În domeniile ultraviolet şi vizibil ale spectrului se observă o despicare foarte mică a liniilor spectrale.

✎ ***Nivelele de structură magnetică*** – care se obţin datorită scindării nivelelor de energie ale atomilor şi moleculelor într-un câmp magnetic. Scindează atât nivelele electronice, cât şi cele de rotaţie ale moleculelor, precum şi nivelele de structură superfină. Tranziţiile se studiază cu ajutorul *spectroscopiei de rezonanţă magnetică*. În domeniile ultraviolet şi vizibil, la fel, se observă

scindarea liniilor spectrale în câmp magnetic. Acest fenomen poartă denumirea de *efect* (*fenomen*) *Zeeman*.

✎ ***Nivelele de structură electrică*** – care se obţin datorită scindării nivelelor energetice ale atomilor şi moleculelor într-un câmp electric exterior. Scindează atât nivelele electronice, cât şi cele de rotaţie ale moleculelor care posedă moment electric dipolar. În domeniile ultraviolet şi vizibil, la fel, se observă scindarea liniilor spectrale în câmp electric. Acest fenomen poartă denumirea de *efect* (*fenomen*) *Stark*.

Dacă drept rezultat al absorbţiei energiei de la radiaţiile electromagnetice se produc tranziţii între un singur tip de nivele energetice, spectrul obţinut se va prezenta în formă de linii discrete. Dacă însă tranziţiilor dintre un anumit tip de nivele energetice li se asociază şi tranziţii între nivelele mai sărace în energie, spectrul rezultat va fi un *spectru de bandă*.

I. SPECTROSCOPIA DE MASĂ (SM)

Pentru rezolvarea sarcinilor practice la spectroscopia de masă este necesar:

- să explicaţi esenţa metodei spectroscopiei de masă;
- să determinaţi compoziţia calitativă şi cantitativă a probei analizate în baza descifrării spectrului de masă;
- să propuneţi formula de structură posibilă a substanţei investigate;
- să prezentaţi (alcătuiţi) spectrul de masă pentru substanţele cu compoziţie şi structură cunoscută.

Spectroscopia de masă este o metodă fizică de cercetare şi analiză a substanţelor, bazată pe ionizarea moleculelor. Un avantaj important al acestei metode constă în faptul că pentru analiză se folosesc cantităţi foarte mici de substanţă (10^{-6}-10^{-12}g), iar limita sensibilităţii atinge 10^5 atomi. De aceea, actualmente, spectroscopia de masă reprezintă una dintre cele mai universale şi mai sensibile metode de cercetare. Un neajuns al SM constă în aceea că ea este distructivă, deoarece cu ajutorul ei se studiază nu substanţa ca atare, dar particule ce se obţin la distrucţia acesteia. Aceasta este diferenţa esenţială a spectroscopiei de masă de celelalte metode spectrale – după înregistrarea spectrului substanţei cercetate, aceasta nu mai poate fi recuperată, pe când în celelalte metode ea rămâne neschimbată. Compoziţia şi structura probei se stabilesc în baza analizei rezultatelor transformărilor, analogic schemelor analizei chimice obişnuite. Delimitarea metodei spectroscopiei de masă constă în necesitatea volatilizării obligatorii în vid cel puţin a unei părţi de proba cercetată (dacă aceasta nu este gazoasă) cu o ionizare concomitentă sau ulterioară.

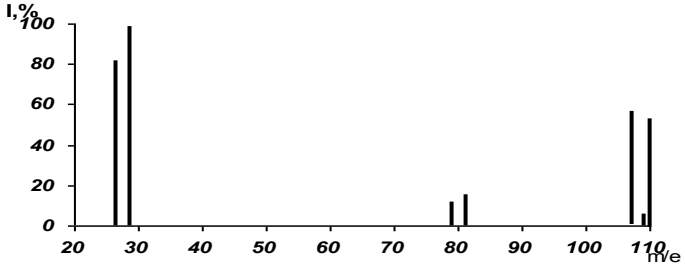
Principiul care stă la baza acestei metode este extrem de simplu şi a fost demonstrat pentru prima dată de **Wien** în anul **1898**. Metoda implică transformarea probei în ioni pozitivi prin bombardarea ei cu electroni de energie înaltă, care îndepărtează un electron din molecula analizată. Ionii pozitivi formaţi sunt accelerați sub acţiunea unei diferenţe de potenţial şi supuşi apoi unui câmp magnetic ce acţionează perpendicular pe direcţia fasciculului de ioni. Odată cu creşterea intensităţii câmpului

magnetic, detectorul de ioni va înregistra ioni din ce în ce mai grei.

Procedeul de obţinere a spectrului de masă include următoarele etape:

- introducerea probei în spectrometru şi vaporizarea acesteia;
- formarea în camera de ionizare a ionilor cu sarcină *z* (un multiplu al sarcinii electronului) ca rezultat al bombardării probei cu un flux de electroni cu energie înaltă;
- accelerarea ionilor rezultaţi într-un câmp electric;
- devierea ionilor pe diferite traiectorii circulare în câmp magnetic, în funcţie de raportul *m/z*. Această deviere este proporţională cu intensitatea câmpului magnetic (*H*), sarcina (*z*) şi masa (*m*) a ionului. Ionii mai uşori vor fi deviaţi mai puţin, iar cei grei, respectiv, mai puternic. Variind intensitatea câmpului magnetic, se pot focaliza pe detector ionii de o anumită masă *m (m/z);*
- detectarea şi înregistrarea ionilor focalizaţi, ceea ce constituie *spectrul de masă.*

Ionii rezultaţi prin bombardarea probei sunt instabili şi se supun fragmentării aproape instantaneu. Dacă sarcina ionului este egală cu o unitate (în majoritatea cazurilor), atunci valoarea ***m/e*** este egală cu masa ionului exprimată în unităţi atomice de masă (u.a.m.). Spectrul de masă obţinut constituie reprezentarea grafică a dependenţei abundenţei relative a fragmentelor de scindare, purtătoare de sarcini pozitive, de raportul ***m/e*** al acestor particule. În spectru se notează pe axa absciselor valorile raportului ***m/e***; pe axa ordonatelor – intensitatea relativă a fragmentelor obţinute:



Spectrele de masă pot fi reprezentate nu doar în formă grafică, ci şi sub formă de tabel, în care se indică valorile ***m/e*** şi intensităţile relative respective (Tab. 1.1).

Tabelul 1.1

Forma tabelară a spectrului de masă normalizat al esterului etilic al acidului piridin-2-carbonic

m/e	Intensitatea, %	***m/e***	Intensitatea, %
151	3	78	50
107	37	52	20
106	13	51	24
79	100	50	6

I.1. Determinarea compoziţiei probei cercetate utilizând intensităţile picurilor izotope

În cazul spectroscopiei de masă de rezoluţie medie, compoziţia calitativă şi cantitativă a compusului analizat poate fi stabilită în baza analizei intensităţilor grupei de linii ale ionului molecular M^+, ionilor $(M+1)^+$, $(M+2)^+$ etc., deoarece ele sunt determinate de compoziţia moleculelor analizate. Posibilităţile acestei abordări sunt limitate: ea permite stabilirea formulei moleculare cu exactitate suficientă doar pentru compuşii ce conţin nu mai mult de 10-12 atomi de carbon. De regulă, orice ion este reprezentat în spectrul de masă printr-un set de picuri (Fig.1.1). Acest lucru se datorează existenţei izotopilor elementelor (Tab.1.2).

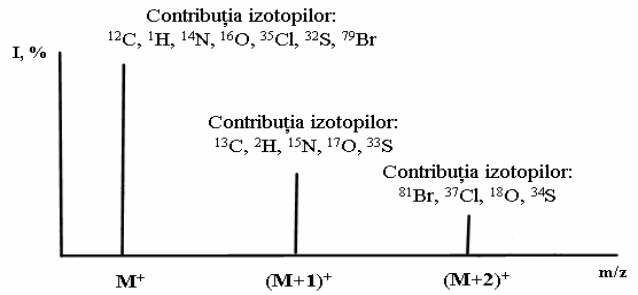


Fig. 1.1. Contribuţia izotopilor elementelor în intensitatea picurilor M^+, $(M+1)^+$ şi $(M+2)^+$

Tabelul 1.2

Răspândirea relativă a izotopilor stabili ai unor elemente

Elementul	Numărul de masă şi răspândirea relativă a izotopului (%)					
	M	%	M+1	%	M+2	%
H	1	100	2	0,016	-	-
C	12	100	13	1,08	-	-
O	16	100	17	0,04	18	0,2
F	19	100	-	-	-	-
N	14	100	15	0,38	-	-
P	31	100	-	-	-	-
S	32	100	33	0,78	34	4,4
Cl	35	100	-	-	37	32,5
Br	79	100	-	-	81	98
I	127	100	-	-	-	-

Pentru stabilirea formulelor brute ale compuşilor organici, ce conţin numai atomi de C, H, O şi N, se folosesc tabelele lui Baynon. În ele, pentru fiecare număr de masă, inclusiv 250 u.a.m., sunt prezentate combinaţiile posibile ale atomilor elementelor sus-numite şi intensităţile relative calculate pentru picurile ionilor $(M+1)^+$ şi $(M+2)^+$ în comparaţie cu picul M^+. Însă aceste tabele se limitează la compuşii în care numărul de atomi de azot şi oxigen nu este mai mare decât 4, iar numărul lor sumar – nu mai mare de 6. Calculând din spectrul de masă raportul intensităţilor picurilor izotope, cu ajutorul tabelelor se pot determina formulele brute posibile ale ionului primar.

Identic metodei descrise mai sus se pot calcula intensităţile picurilor izotope $(M+3)^+$, $(M+4)^+$ etc. De regulă, aceste calcule sunt necesare în cazul prezenţei în moleculă a atomilor

elementelor cu conţinut esenţial al izotopilor grei, de exemplu Br, Cl, S. Pentru asemenea atomi ca C, H, O şi N conţinutul izotopilor grei este neesenţial şi intensitatea picurilor izotope odată cu creşterea masei scade rapid.

La elementele clor şi brom masa izotopilor mai răspândiţi diferă de masa izotopilor mai grei cu 2 u.a.m. De aceea pentru compuşii, ce conţin aceste elemente, precum şi pentru cei ce conţin atomi de sulf, se obţin spectre de masă specifice. Analizând numerele de masă şi intensităţile picurilor izotope din domeniul ionului molecular, se poate uşor determina numărul de atomi de clor, brom sau sulf din compoziţia moleculei analizate.

De exemplu, dacă molecula probei cercetate conţine un atom de clor, atunci intensitatea sumară a picului $(M+2)^+$ se raportă la intensitatea picului M^+ (în %):

$$\frac{I_{(M+2)^+}}{I_{M^+}} \approx \frac{\textit{răspândirea izotopului}^{35}Cl}{\textit{răspândirea izotopului}^{37}Cl} = \frac{100\%}{32.5\%} \approx \frac{3}{1}$$

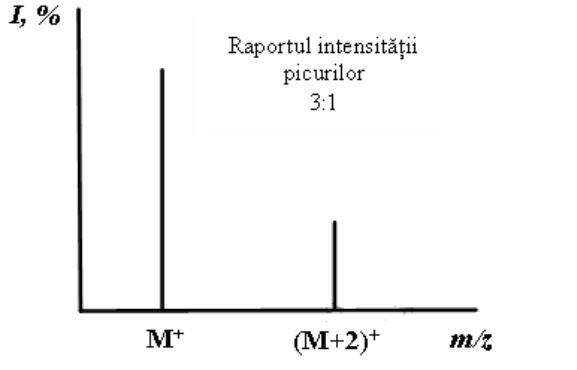


Fig. 1.2. Regiunea domeniului ionului molecular în spectrul de masă al compusului care conţine un atom de clor

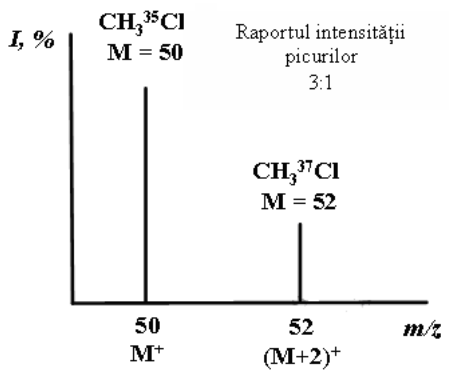


Fig. 1.3. Regiunea domeniului ionului molecular în SM al clorometanului CH_3Cl

Dacă molecula probei cercetate conţine un atom de brom, atunci intensitatea sumară a picului $(M+2)^+$ se raportează la intensitatea picului M^+ (în %):

$$\frac{I_{(M+2)^+}}{I_{M^+}} \approx \frac{\textit{răspândirea izotopului } {}^{79}Br}{\textit{răspândirea izotopului } {}^{81}Br} = \frac{100\%}{98\%} \approx \frac{1}{1}$$

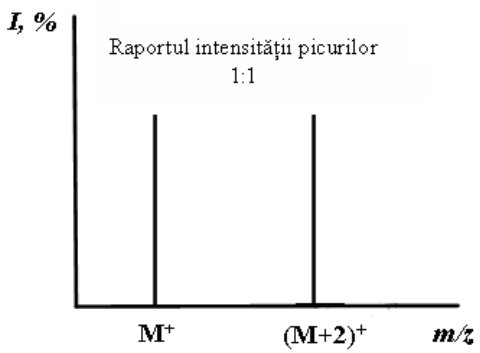


Fig. 1.4. Regiunea domeniului ionului molecular în SM al compusului care conţine un atom de brom

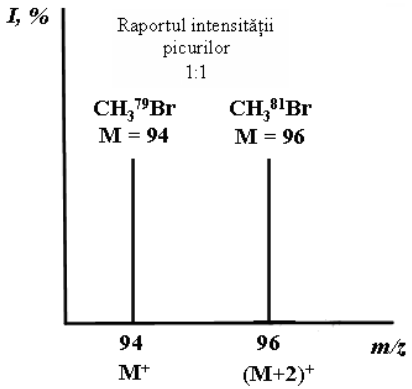


Fig. 1.5. Regiunea domeniului ionului molecular în SM al bromometanului CH_3Br

În cazul în care molecula probei cercetate conţine mai mulţi atomi de halogen, intensităţile picurilor izotope sunt determinate de binomul $(a + b)^n$, unde *a* şi *b* reprezintă raportul conţinuturilor izotopilor uşor şi greu, iar *n* – numărul de atomi de halogen în molecula probei cercetate.

De exemplu, în cazul conţinutului a doi atomi de clor în moleculă, raportul conţinutului izotopilor naturali $^{35}Cl:^{37}Cl = 3:1$, deci $a = 3$, $b = 1$, $n = 2$.

$$(a+b)^n = (3+1)^2 = 3^2 + 2 \cdot 3 \cdot 1 + 1^2 = 9 + 6 + 1$$

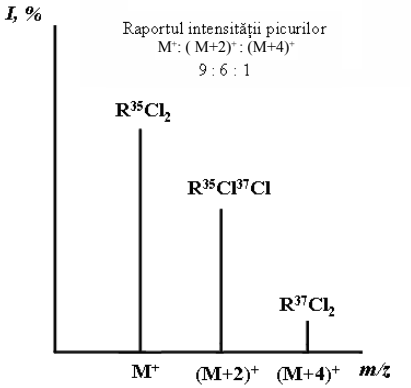


Fig. 1.6. Regiunea domeniului ionului molecular în SM al compusului care conţine doi atomi de clor

Pentru cazul conţinutului a doi atomi de brom în moleculă, raportul conţinutului izotopilor naturali ^{79}Br : ^{81}Br = 1 : 1, deci a = 1, b = 1, n = 2.

$$(a+b)^n = (1+1)^2 = 1^2 + 2\cdot 1\cdot 1 + 1^2 = 1+2+1$$

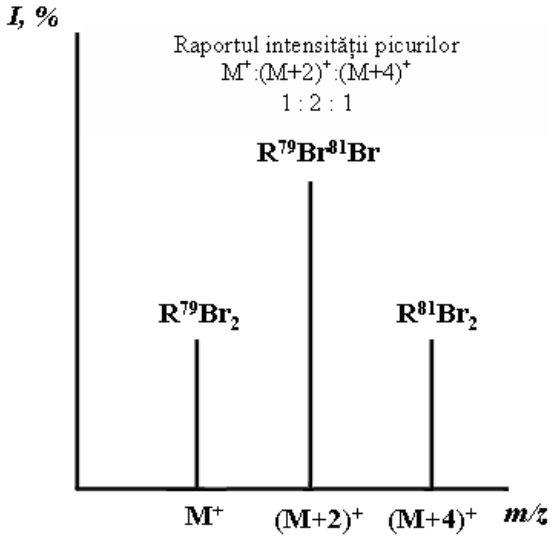


Fig.1.7. Regiunea domeniului ionului molecular în SM al compusului care conţine doi atomi de brom

În cazul când molecula probei cercetate conţine concomitent şi atomi de clor, şi atomi de brom, raportul dintre intensităţile picurilor se determină conform relaţiei: $(a+b)^n(c+d)^m$, unde a şi b reprezintă raportul izotopilor clorului, n este numărul de atomi de clor; c şi d – raportul izotopilor bromului, m – numărul de atomi de brom.

I.2. Probleme şi căi de rezolvare

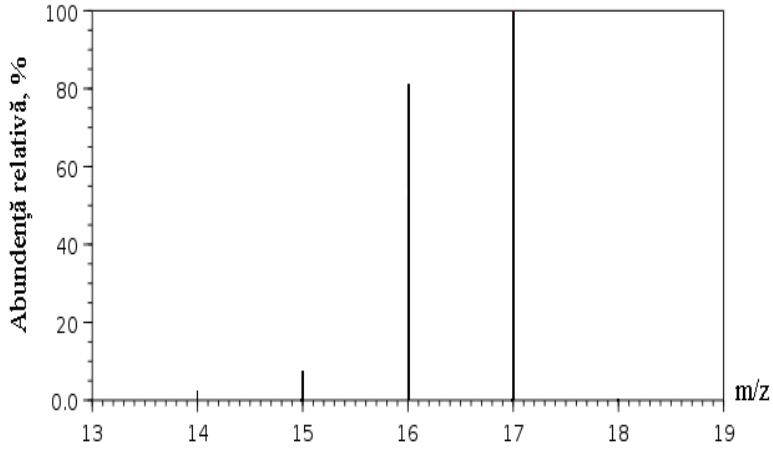
1. Care trebuie să fie puterea de rezoluţie a spectrometrului de masă pentru a identifica picurile ionilor CH_4^+ şi O^+?

Rezolvare: Puterea de rezoluţie, ***R***, caracterizează posibilitatea de înregistrare distinctă a ionilor cu masă apropiată.

Puterea de rezoluţie a spectrometrului este definită ca raportul $R = M/\Delta M$, unde M este masa ionului dat, iar ΔM – diferenţa de masă care poate fi sesizată în spectru. Folosind această formulă, nu este greu să ne convingem că, de exemplu, pentru separarea semnalelor ionilor CH_4^+ (***m/e*** = 16,032) şi O^+ (***m/e*** = 15,995), este nevoie de o putere de rezoluţie nu mai mică de 400:

$$R = \frac{16}{16{,}032 - 15{,}995} = 430$$

2. Determinaţi formula substanţei după următorul spectru de masă:

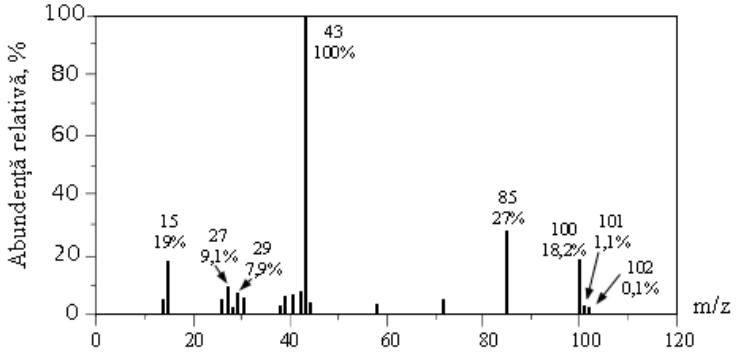


Rezolvare: Picul ionului molecular apare la m/z=17, deci molecula probei cercetate poate conţine un atom de azot şi trei atomi de hidrogen. Procesul de fragmentare al ionului molecular NH_3^+ poate fi prezentat în modul următor:

$$NH_3^+ \rightarrow NH_2^+ + H\cdot$$
$$NH_2^+ \rightarrow NH^+ + H\cdot$$
$$NH^+ \rightarrow N^+ + H\cdot$$

Fragmentele cu masele 16, 15 şi 14 confirmă prezenţa ionilor NH_2^+ (m/z=16), NH^+ (m/z=15) şi N^+ (m/z=14).

3. Determinaţi formula brută şi propuneţi formula de structură a compusului în baza următorului spectru de masă:



Rezolvare:

- Se analizează spectrul în scopul evidenţierii picurilor ionului molecular M^+ şi a ionilor izotopi $(M+1)^+$ şi $(M+2)^+$.
- Se recalculează intensitatea picurilor M^+, $(M+1)^+$ şi $(M+2)^+$, considerând intensitatea picului M^+ de 100%:

Picul	m/z	$I_{iniţială}$,%	$I_{finală}$, %
M^+	100	18,2	100
$(M+1)^+$	101	1,1	6,04
$(M+2)^+$	102	0,1	0,55

- Se analizează datele obţinute, din care rezultă că molecula nu conţine atomi ce posedă izotopi grei (S, Cl, Br), deoarece intensitatea picului $(M+2)^+$ este mică.
- Cu ajutorul valorilor abundenţelor izotopice, se calculează numărul posibil al atomilor de carbon şi de azot în moleculă:

$$Nr_{"C"} = \frac{I_{(M+1)^+}}{1{,}08} = \frac{6{,}04}{1{,}08} = 5{,}59 \rightarrow Nr_{"C"} = 5$$

$$Nr_{"N"} = \frac{I_{(M+1)^+} - Nr_{"C"} \cdot 1{,}08}{0{,}38} = \frac{6{,}04 - 5 \cdot 1{,}08}{0{,}38} = 1{,}68 \rightarrow Nr_{"N"} = 1$$

- Se aplică regula azotului: conform calculelor de mai sus, molecula poate să conţină un atom de azot, dar, deoarece

masa moleculară este un număr par, molecula probei cercetate nu conţine azot.

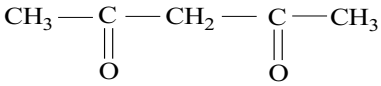
- Se deduce formula moleculară posibilă:

$$100\,(M_{probei}) - 5 \cdot 12\,(Nr_{"C"} = 5) = 40.$$

- Se analizează informaţia obţinută: 40 de unităţi atomice de masă pot cuprinde 2 atomi de oxigen şi 8 atomi de hidrogen, deci formula brută a moleculei probei cercetate este **$C_5H_8O_2$**.
- Pentru identificarea formulei structurale posibile a moleculei probei cercetate, se calculează echivalentul de duble legături. În cazul general $C_xH_yN_zO_nS_mX_l$, unde X este un halogen, numărul de echivalenţi ai legăturii duble se determină conform formulei:

$$N = \frac{1}{2}\left(2x - y + z - l + 2\right) = \frac{1}{2}(10 - 8 + 2) = 2$$

Analizând masele picurilor din spectru (85, 43, 15, 27) şi ţinând cont de valoarea echivalentului de duble legături, se poate propune următoarea formulă structurală pentru proba cercetată:



Veridicitatea formulei obţinute poate fi determinată prin aplicarea altor metode fizice de cercetare.

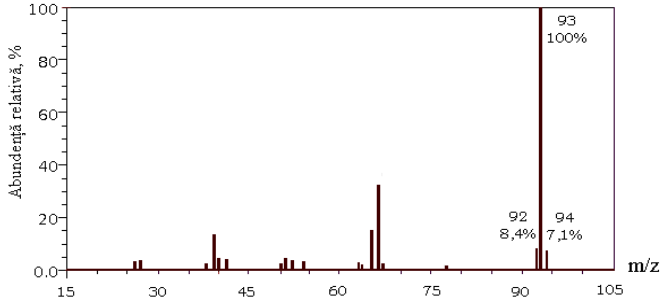
I.3. Sarcini de evaluare şi autoevaluare

1. Care trebuie să fie puterea de rezoluţie a spectrometrului de masă pentru a identifica picurile ionilor:
   a) $C_8F_{16}^+$ şi $C_{16}F_{11}^+$;
   b) $C_2H_6^+$ şi CH_2O^+;
   c) $C_2H_4^+$ şi CNH_2^+;
   d) $C_2H_4^+$ şi N_2^+;
   e) $C_2H_4^+$ şi CO^+;
   f) CO^+ şi N_2^+;
   g) $C_{21}H_{42}^+$ şi $C_{20}H_{40}O^+$?

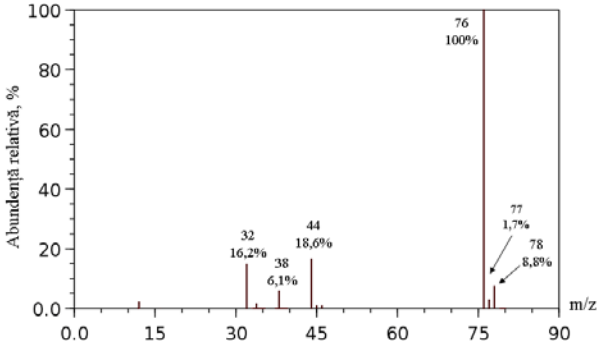
2. Calculaţi echivalentul de duble legături pentru substanţele cu următoarele formule moleculare şi propuneţi formulele lor structurale:

a) benzen C_6H_6;
b) piren $C_{16}H_{10}$;
c) antracenă $C_{14}H_{10}$;
d) naftochinonă $C_{10}H_6O_2$;
e) acid benzoic $C_7H_6O_2$;
f) naftilamină $C_{10}H_9N$;
g) 2,3 diclor ciclohexanonoximă $C_6H_9NOCl_2$.

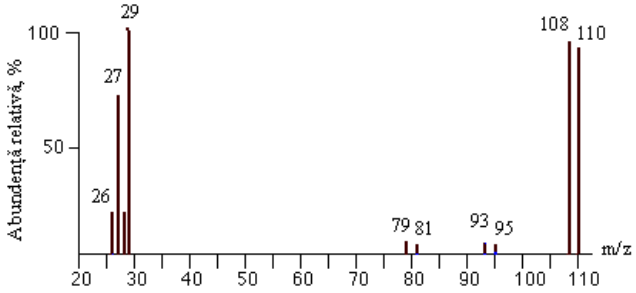
3. Determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului în baza următorului spectru de masă:



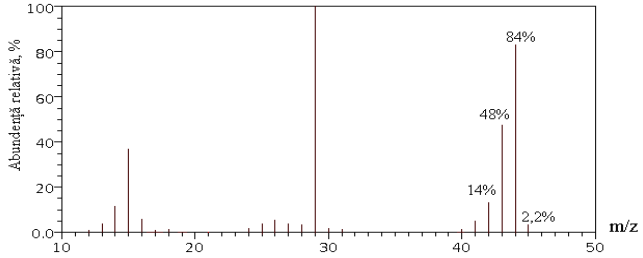
4. Determinaţi formula substanţei, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului după următorul spectru de masă:



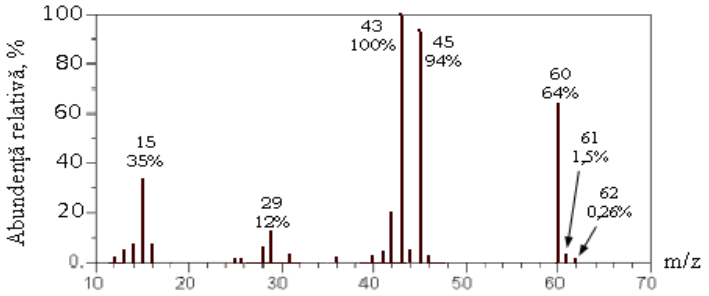
5. Stabiliţi formula brută a compusului în baza spectrului de masă, prezentat mai jos. Calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi structura acestei substanţe.



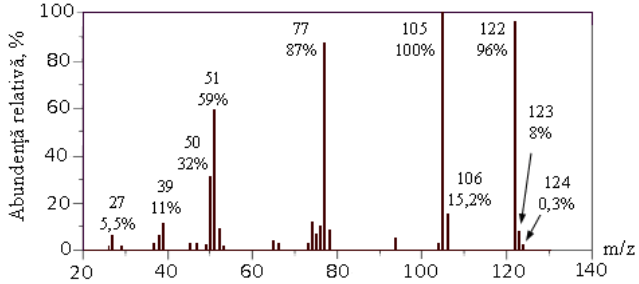
6. Care este formula brută a substanţei, spectrul de masă al căreia este prezentat mai jos? Pentru acest compus, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi structura.



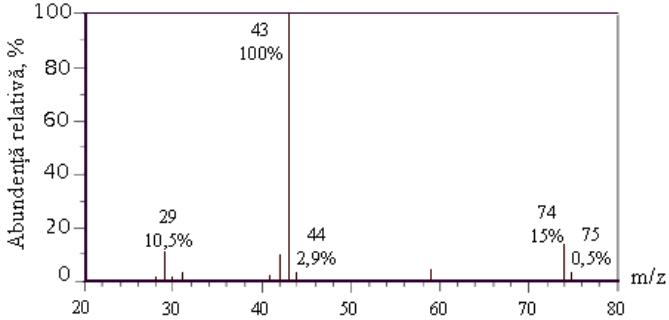
7. Pornind de la spectrul de masă prezentat mai jos, determinaţi formula brută, echivalentul de duble legături şi formula de structură posibilă a compusului analizat.



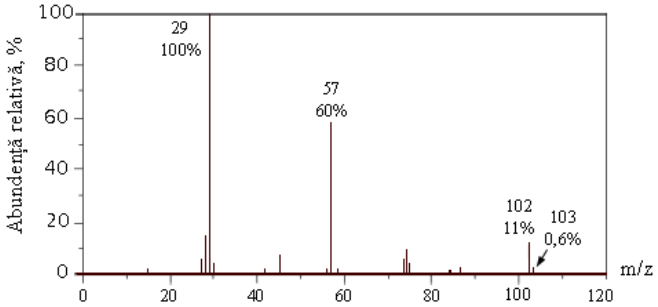
8. Determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului în baza următorului spectru de masă:



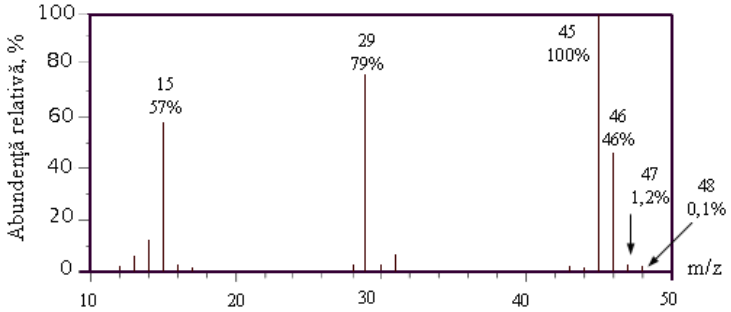
9. Analizând datele spectrale prezentate mai jos, determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului necunoscut.



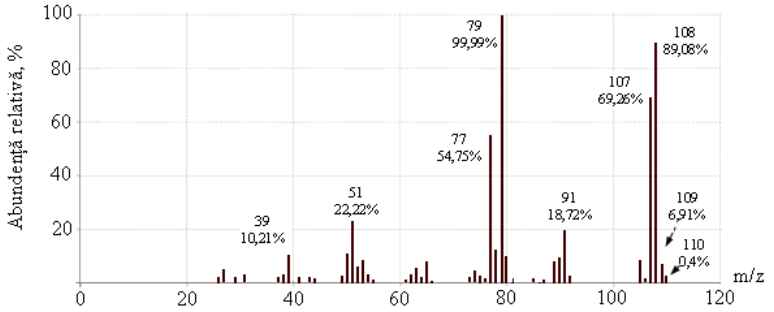
10. Stabiliţi formula brută a compusului în baza spectrului de masă prezentat mai jos. Calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului.



11. Din informaţia spectrală prezentată mai jos, determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a substanţei investigate.



12. Care este formula brută a substanţei cu spectrul de masă prezentat mai jos? Calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului.



13. Pornind de la analiza abundenţei picurilor în spectrul de masă, determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului.

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	113	100
$(M+1)^+$	114	7,1
$(M+2)^+$	115	0,46

14. În spectrul de masă al compusului necunoscut apar picurile prezentate în tabelul de mai jos. Considerând aceste date, determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului.

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	102	40
$(M+1)^+$	103	2,0
$(M+2)^+$	104	0,12

15. Determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului, spectrul de masă al căruia conţine picurile:

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	206	25,9
$(M+1)^+$	207	3,24
$(M+2)^+$	208	2,48

16. Analizând datele tabelare privind spectrul de masă al substanţei, determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula ei de structură.

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	90	100
$(M+1)^+$	91	3,46
$(M+2)^+$	92	0,64

17. Determinaţi formula brută a compusului, spectrul de masă al căruia conţine picurile prezentate în tabelul de mai jos. Calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului.

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	125	60
$(M+1)^+$	126	4,2
$(M+2)^+$	127	0,24

18. Determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului, spectrul de masă al căruia conţine picurile:

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	102	100
$(M+1)^+$	103	5,64
$(M+2)^+$	104	0,53

19. Propuneţi formula brută a substanţei, spectrul de masă al căreia conţine picurile prezentate în tabelul de mai jos. Calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului.

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	123	100
$(M+1)^+$	124	7,18
$(M+2)^+$	125	0,61

20. În spectrul de masă al substanţei apar picurile prezentate mai jos. Determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului.

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	76	100
$(M+1)^+$	77	4,15
$(M+2)^+$	78	4,44

21. Analizaţi datele privind spectrul de masă al substanţei şi propuneţi formula ei brută. Calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului.

Peak-ul	m/e	Abundenţa, %
M^+	250	20
$(M+1)^+$	251	1,38
$(M+2)^+$	252	40

22. Determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului, spectrul de masă al căruia conţine picurile:

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	142	35
$(M+1)^+$	143	0,9
$(M+2)^+$	144	46

23. Care este formula brută a substanţei, în spectrul de masă al căreia apar picurile prezentate în tabel? Cu cât este egal echivalentul de duble legături şi cum poate fi prezentată formula de structură a compusului?

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	230	8,25
$(M+1)^+$	231	1,00
$(M+2)^+$	232	0,45

24. Analizând datele tabelare privind spectrul de masă al substanţei, determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului.

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	116	3,66
$(M+1)^+$	117	0,21
$(M+2)^+$	118	0,045

25. Care este formula brută a substanţei, în spectrul de masă al căreia apar picurile prezentate în tabel? Cu cât este egal echivalentul de duble legături şi cum poate fi prezentată formula de structură a compusului?

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	140	51,8
$(M+1)^+$	141	4,90
$(M+2)^+$	142	2,98

26. Analizând datele tabelare privind spectrul de masă al substanţei, determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului.

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	150	10,85
$(M+1)^+$	151	1,11
$(M+2)^+$	152	0,10

27. Determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului, spectrul de masă al căruia conţine picurile:

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	148	56,20
$(M+1)^+$	149	3,96
$(M+2)^+$	150	0,13

28. Care este formula brută a substanţei, în spectrul de masă al căreia apar picurile prezentate în tabel? Cu cât este egal echivalentul de duble legături şi cum poate fi prezentată formula de structură a compusului?

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	122	35,3
$(M+1)^+$	123	3,12
$(M+2)^+$	124	0,23

29. În spectrul de masă al unui compus necunoscut apar picurile prezentate în tabelul de mai jos. Pornind de la aceste date, determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului.

Picul	m/e	Abundenţa, %
M^+	137	3,64
$(M+1)^+$	138	0,294
$(M+2)^+$	139	0,04

30. Determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului, spectrul de masă al căruia conţine picurile:

Picul	m/e	Abundența, %
M^+	94	100
$(M+1)^+$	95	6,18
$(M+2)^+$	96	0,164

31. Analizând datele tabelare privind spectrul de masă al substanţei, determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului.

Picul	m/e	Abundența, %
M^+	119	100
$(M+1)^+$	120	8,08
$(M+2)^+$	121	0,49

32. Care este formula brută a substanţei, în spectrul de masă al căreia apar picurile prezentate în tabel? Cu cât este egal echivalentul de duble legături şi cum poate fi prezentată formula de structură a compusului?

Picul	m/e	Abundența, %
M^+	134	1,67
$(M+1)^+$	135	0,08
$(M+2)^+$	136	1,70

33. În spectrul de masă al compusului necunoscut apar picurile prezentate în tabelul de mai jos. Pornind de la aceste date, determinaţi formula brută, calculaţi echivalentul de duble legături şi propuneţi formula de structură a compusului.

Picul	m/e	Abundența, %
M^+	138	26,7
$(M+1)^+$	139	2,40
$(M+2)^+$	140	0,22

Programul computerizat *Disfor*, problemele SP27-SP38, SP42, SP47.

II. SPECTROSCOPIA DE REZONANŢĂ MAGNETICĂ NUCLEARĂ (RMN)

Pentru rezolvarea sarcinilor practice la spectroscopia RMN, este necesar:

- să explicaţi esenţa metodei spectroscopiei RMN;
- să interpretaţi spectrele RMN;
- să determinaţi formula de structură a substanţei investigate în baza spectrului RMN ^1H;
- să prezentaţi spectrul RMN ^1H pentru substanţe cu compoziţie şi structură cunoscută.

Metoda RMN se bazează pe aplicarea radiaţiilor electromagnetice din domeniul undelor radio. În urma interacţiunii probei cercetate cu radiaţiile din acest diapazon, are loc excitarea nucleelor atomice. Energia numai a radiaţiilor de frecvenţe radio nu este suficientă pentru excitarea nucleelor, dar dacă concomitent se aplică un câmp magnetic exterior, nivelele energetice ale nucleelor scindează şi în aşa caz pentru excitare pot fi folosite undele radio.

Spectrul RMN reprezintă o curbă de absorbţie a energiei radiate (radiaţii electromagnetice) de către nucleele probei, în funcţie de intensitatea câmpului magnetic aplicat (în cazul baleiajului de câmp) sau în funcţie de frecvenţa radiaţiilor (în cazul baleiajului de frecvenţă).

Diferenţa valorilor intensităţilor câmpurilor magnetice de rezonanţă (la baleiajul de câmp) sau a frecvenţelor de rezonanţă (la baleiajul de frecvenţă), în funcţie de vecinătăţile structurale, se numeşte ***deplasare chimică*** (δ). Deplasarea chimică indică astfel deplasarea în spectru a semnalului fiecărui tip de nucleu datorată ecranării diferite şi reprezintă distanţa dintre semnalul nucleului analizat X şi cel al TMS.

În cazul baleiajului de câmp:

$$\delta = \Delta H = H(X) - H(TMS),\ [T].$$

În cazul baleiajului de frecvenţă:

$$\delta = \Delta\nu = \nu(X) - \nu(TMS),\ [Hz]\ sau\ s^{-1}.$$

Însă ecranarea fiecărui nucleu, adică frecvenţa, respectiv intensitatea câmpului magnetic de rezonanţă, depind de frecvenţa sau intensitatea câmpului magnetic de lucru al aparatului. Pentru

a înlătura această influenţă, se trece la valori adimensionale ale deplasării chimice obţinute prin divizarea diferenţelor de frecvenţă (sau câmp) la frecvenţa (sau câmpul) de lucru al spectrometrului:

În cazul baleiajului de câmp:

$$\delta = \frac{H(X) - H(TMS)}{H_0} \cdot 10^{-6}, \quad (ppm),$$

unde H – intensitatea câmpului magnetic la rezonanţă;

H_0 – intensitatea câmpului magnetic al aparatului.

În cazul baleiajului de frecvenţă:

$$\delta = \frac{\nu(X) - \nu(TMS)}{\nu_0} \cdot 10^{-6}, \quad (ppm),$$

unde ν – frecvenţa de rezonanţă a nucleului;

ν_0 – frecvenţa de lucru a aparatului.

Cu alte cuvinte, valoarea δ (ppm) este aceeaşi, indiferent dacă se lucrează cu un aparat de 60 MHz sau de 100 MHz, precum şi dacă se exprimă în funcţie de intensitatea câmpului (H) sau de frecvenţă (ν), reprezentând o caracteristică a unui anumit nucleu într-un anumit anturaj structural.

Două nuclee ale unui sistem spinic, care generează semnale cu valori diferite ale deplasării chimice, se numesc *nuclee chimic neechivalente*. Dacă nucleele generează semnale cu aceeaşi deplasare chimică, acestea se numesc *nuclee echivalente*. Coincidenţa întâmplătoare a semnalelor RMN poate fi scoasă în evidenţă prin modificarea condiţiilor experimentului. De exemplu, la modificarea intensităţii câmpului (în cazul baleiajului de câmp) sau a frecvenţei de lucru a spectrometrului (pentru baleiajul de frecvenţă), distanţa dintre semnale se modifică. Echivalenţa veritabilă are loc numai în cazul simetriei moleculare.

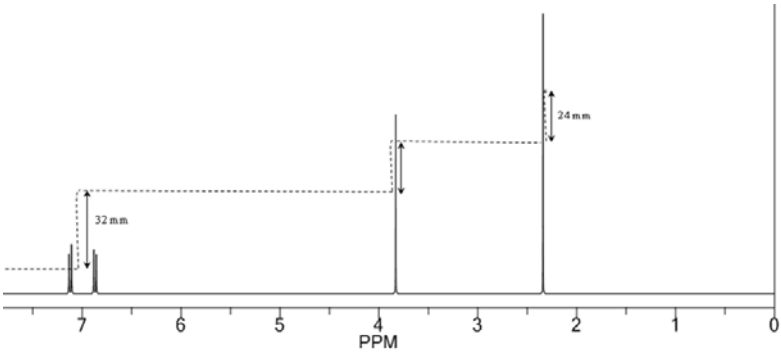
Pentru majoritatea nucleelor ce întră în compoziţia compuşilor diamagnetici, diapazonul de deplasări chimice alcătuieşte sute şi mii de ppm, atingând 20 000 ppm în cazul RMN ^{59}Co. În spectroscopia RMN ^{13}C deplasările chimice sunt cuprinse între 0 şi 200 ppm (în cazuri excepţionale – până la 400 ppm), iar în spectroscopia RMN ^{1}H deplasările chimice, de

regulă, între 0-10 ppm. De aceea, pentru rezonanţa magnetică protonică, mai există şi ***scara τ*** a deplasării chimice. Valorile δ şi τ sunt legate între ele prin relaţia:

$$\delta = 10 - \tau \ (ppm)$$

Spre deosebire de spectrele IR sau UV-VIZ, unde coeficienţii de extincţie depind mult sau foarte mult de natura substanţei (de exemplu, grupa CO are valori ε diferite în IR pentru cetone, esteri, acizi etc.), în rezonanţa magnetică nucleară ^{1}H intensitatea semnalului unui proton este aceeaşi, indiferent de natura acestuia.

Mărimea ce caracterizează intensitatea semnalului RMN este aria de sub curbă. Aparatele RMN au posibilitatea de a trasa nu numai spectrul, ci şi curbele integrale:



Aspectul semnalului oricărui nucleu dintr-o moleculă este influenţat şi de nucleele vecine cu el, dar neechivalente din punctul de vedere al anturajului structural. Din acest motiv, semnalul de rezonanţă scindează în câteva componente, adică se multiplică. *Multiplicitatea* semnalului este datorată interacţiunii (cuplării) spinilor nucleelor neechivalente vecine şi se calculează după formula:

$$M = 2nI + 1,$$

unde I este numărul cuantic de spin;

n – numărul de nuclee neechivalente vecine.

Protonii echivalenţi chimic nu se cuplează între ei.

II.1. Probleme şi căi de rezolvare

În interpretarea spectrelor RMN ^1H se ţine cont de următoarele reguli:

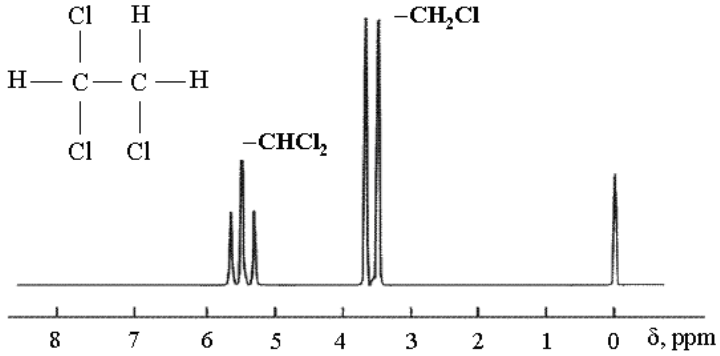
a) numărul de semnale în spectru indică numărul de protoni neechivalenţi în molecula probei cercetate;

b) protonii echivalenţi chimic nu se cuplează între ei;

c) între protonii neechivalenţi chimic apare o interacţiune spin-spin, însoţită de scindarea semnalului; după numărul de linii în multiplet, se poate determina numărul de nuclee neechivalente vecine;

d) raportul înălţimilor curbelor integrale ale semnalelor din spectru corespunde raportului dintre numărul de protoni echivalenţi din semnalele respective.

Exemplul 1. Molecula de 1,1,2-tricloretan conţine două tipuri de protoni neechivalenţi: doi protoni în grupa $–CH_2Cl$ şi un proton în gruparea $–CHCl_2$. În spectrul RMN ^1H se înregistrează două semnale: $\delta(CH_2Cl) = 3{,}5$ ppm şi $\delta(CHCl_2) = 5{,}5$ ppm:



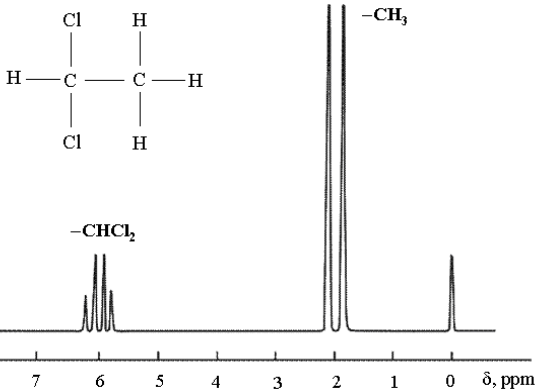
Semnalul corespunzător protonilor grupei $–CH_2Cl$ se prezintă în formă de dublet din cauza interacţiunii spin-spin cu protonul grupei $–CHCl_2$:

$$M_{CH_2Cl} = 2 \cdot 1 \cdot ½ + 1 = 2$$

Semnalul corespunzător protonilor grupei $–CHCl_2$ scindează în trei din cauza interacţiunii spin-spin cu protonul grupei $–CH_2Cl$:

$$M_{CHCl_2} = 2 \cdot 2 \cdot ½ + 1 = 3$$

Exemplul 2. Spectrul RMN ^{1}H al moleculei de 1,1-dicloretan constă din două semnale:



Semnalul protonilor grupei metilice se prezintă sub formă de dublet la 2 ppm. La 5,9 ppm se plasează semnalul protonilor grupei $–CHCl_2$, care scindează în patru datorită interacţiunii spin-spin cu cei trei protoni ai grupei $–CH_3$:

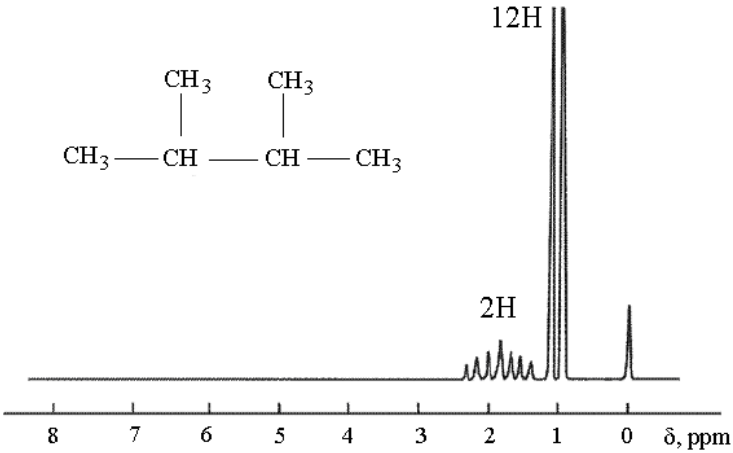
$$M_{CH_3} = 2 \cdot 1 \cdot ½ + 1 = 2$$
$$M_{CH_2Cl} = 2 \cdot 3 \cdot ½ + 1 = 4$$

O caracteristică importantă a interacţiunii spin-spin constă în aceea că protonii cu o deplasare chimică identică (protonii echivalenţi) nu scindează reciproc semnalele, ceea ce se observă din exemplul următor.

Exemplul 3. În molecula de 1,2-dicloretan ($Cl–CH_2–CH_2–Cl$) toţi protonii sunt echivalenţi, deci spectrul RMN ^{1}H va conţine un singur semnal ($\delta = 3{,}69$ ppm).

Exemplul 4. Molecula de 2,3-dimetilbutan conţine două grupe izopropilice. În spectrul RMN ^{1}H al acestui compus semnalele celor 4 grupe metilice echivalente vor apărea într-un singur semnal, care din contul interacţiunii spin-spin cu protonul grupei metilice scindează în dublet, iar semnalul grupelor

metilice, la rândul său, din contul interacţiunii spin-spin cu protonii grupei metilice se prezintă sub formă de heptet:

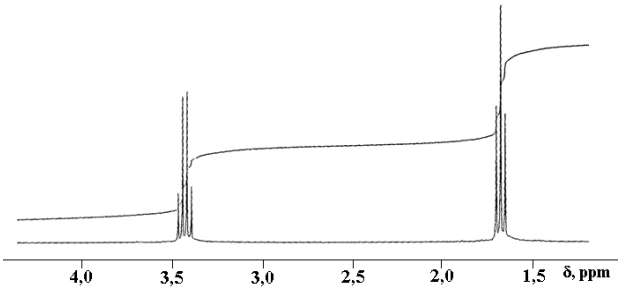


$$M_{CH_3} = 2 \cdot 1 \cdot ½ + 1 = 2$$
$$M_{CH} = 2 \cdot 6 \cdot ½ + 1 = 7$$

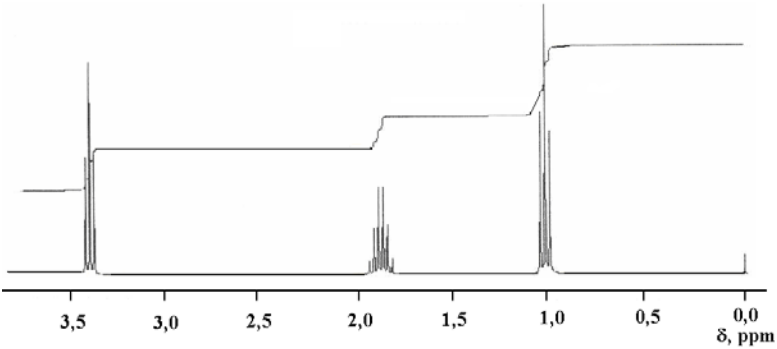
Spectrele RMN oferă şi posibilitatea de a diferenţia formele izomere ale substanţelor. De exemplu, 1,1- şi 1,2-dicloretanul posedă aceeaşi compoziţie, dar deoarece modul de legare al atomilor în molecule este diferit, vor fi diferite şi spectrele RMN ^{1}H corespunzătoare celor două forme izomere (vezi Exemplul 1 şi Exemplul 2).

II.3. Sarcini de evaluare şi autoevaluare

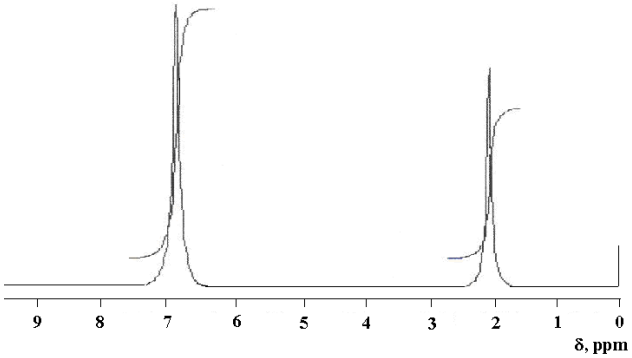
1. Determinaţi formula structurală a compusului cu compoziţia C_2H_5Br în baza următorului spectru RMN ^1H:



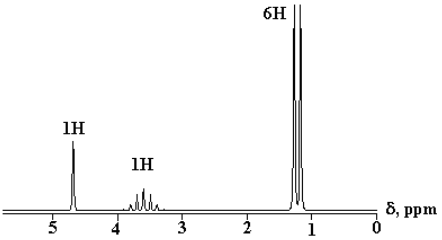
2. Propuneţi formula de structură a compusului cu compoziţia C_3H_7Br în baza următorului spectru RMN ^1H:



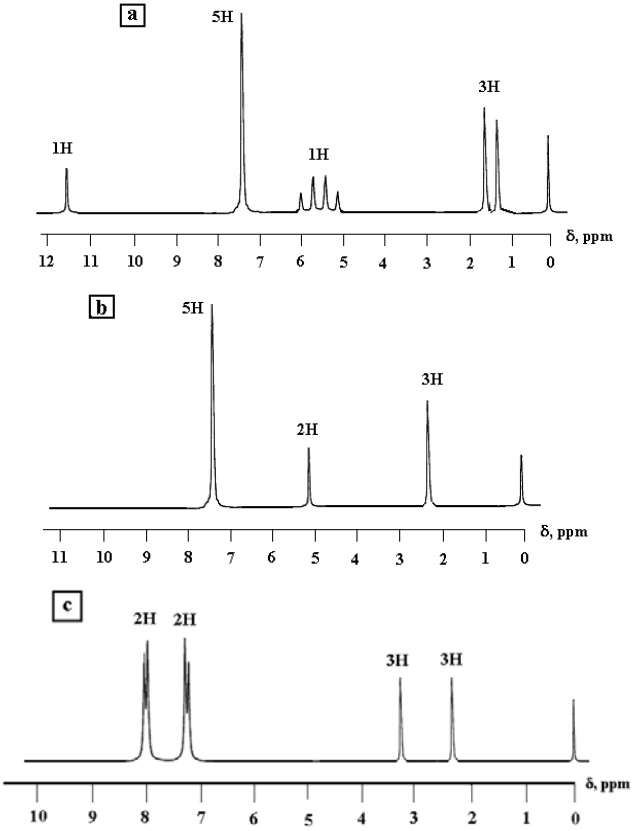
3. În baza spectrului RMN ^1H prezentat mai jos, determinaţi formula structurală a compusului cu compoziţia C_7H_8:

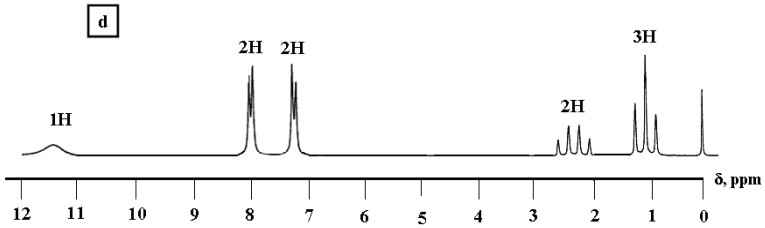


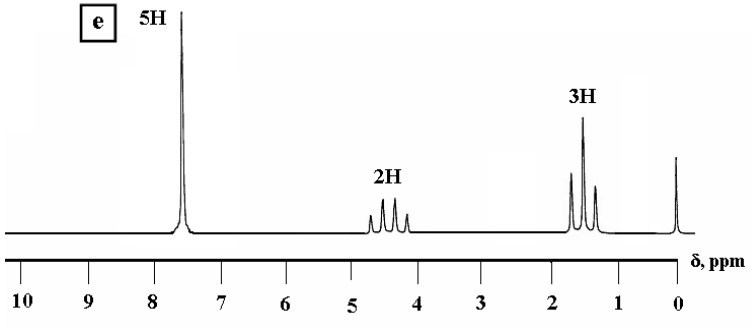
4. Stabiliţi formula de structură a compusului cu compoziţia C_3H_8O în baza următorului spectru RMN ^1H:

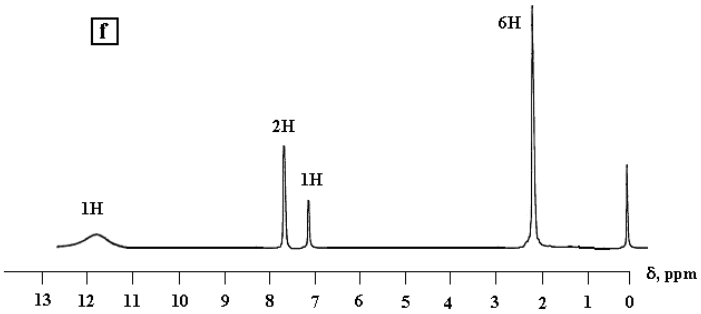


5. Compusul cu compoziţia $C_9H_{10}O_2$ există în mai multe forme izomere. Determinaţi formula structurală a izomerului în baza spectrului RMN ^1H (a-e):

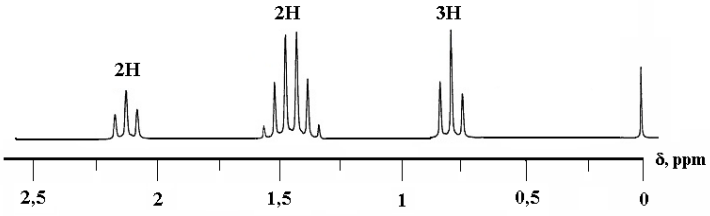




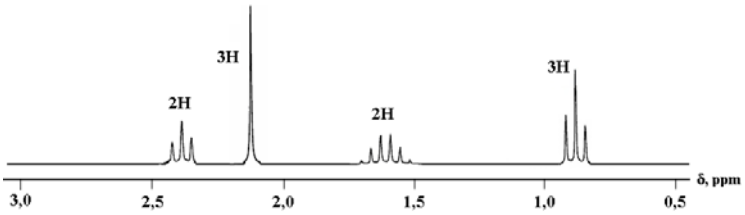




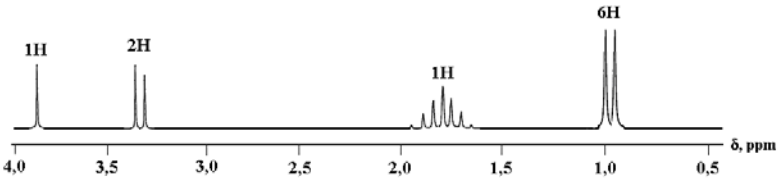
6. Determinaţi formula structurală a compusului cu compoziţia C_8H_{14} în baza spectrului RMN ^1H prezentat mai jos:



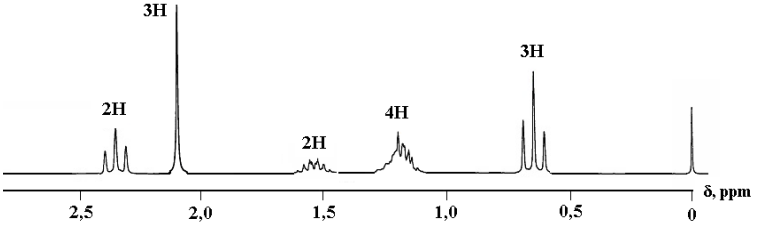
7. Propuneţi formula de structură a compusului cu compoziţia $C_5H_{10}O$ în baza următorului spectru RMN ^1H:



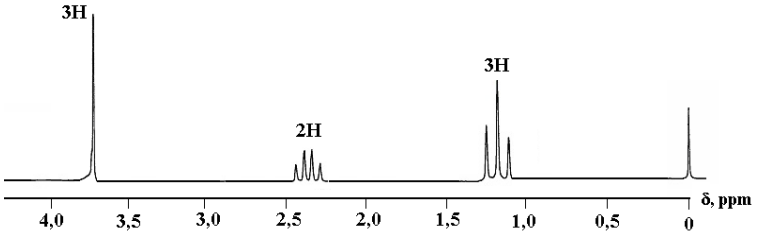
8. Pentru compusul cu compoziţia $C_4H_{10}O$, determinaţi formula structurală în baza următorului spectru RMN ^1H:



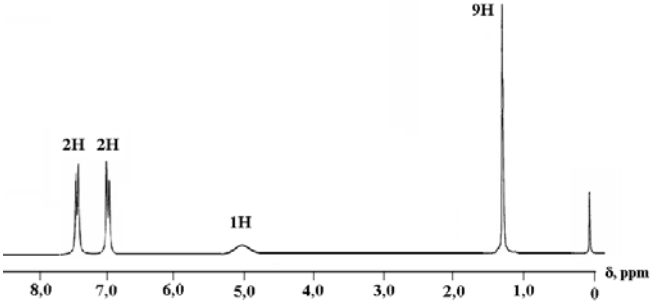
9. Identificaţi modul de legare a atomilor în compusul cu compoziţia $C_7H_{14}O$ în baza spectrului RMN ^1H:



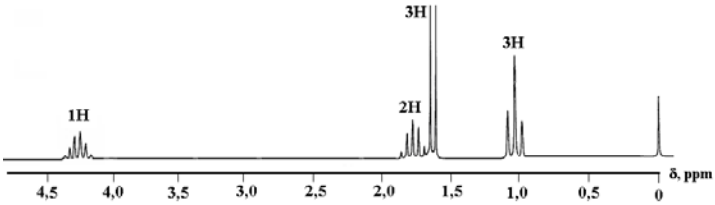
10. Stabiliţi formula de structură a compusului cu compoziţia $C_4H_8O_2$ în baza următorului spectru RMN ^1H:



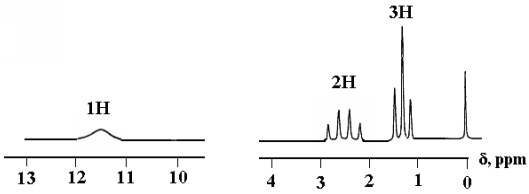
11. Determinaţi formula structurală a compusului cu compoziţia $C_{10}H_{14}O$ în baza următorului spectru RMN ^1H:



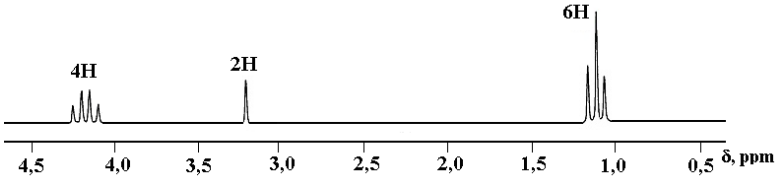
12. Propuneţi formula structurală a compusului cu compoziţia C_4H_9Br în baza următorului spectru RMN ^1H:



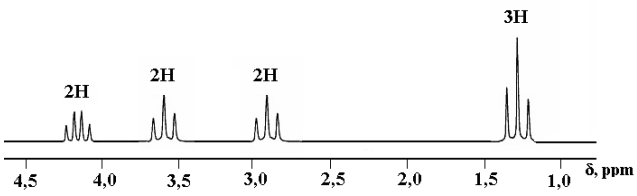
13. Care este formula structurală a compusului cu compoziţia $C_3H_6O_2$, dacă spectrul RMN ^1H are forma:



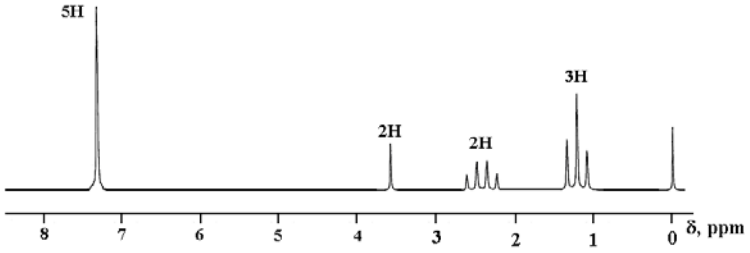
14. Stabiliţi formula de structură a compusului cu compoziţia $C_7H_{12}O_4$ în baza următorului spectru RMN ^1H:



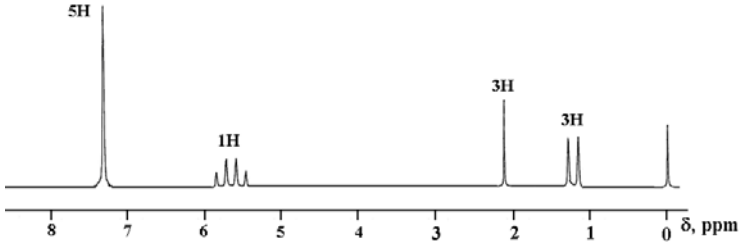
15. Propuneţi formula structurală a compusului cu compoziţia $C_5H_9BrO_2$ în baza spectrului RMN ^1H:



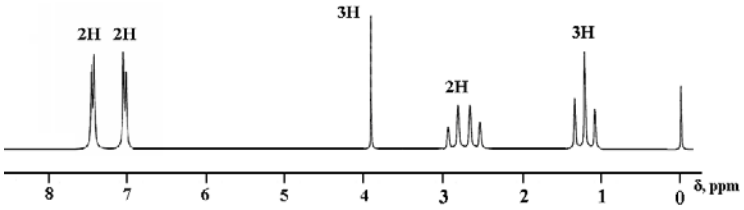
16. Determinaţi formula structurală a compusului cu compoziţia $C_{10}H_{12}O$ în baza următorului spectru RMN ^1H:



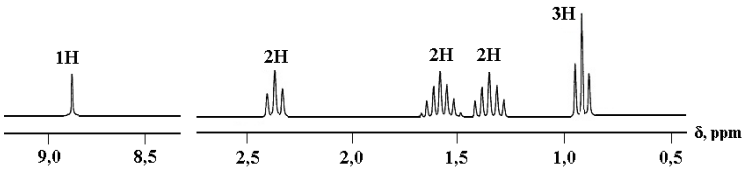
17. Identificaţi modul de legare a atomilor în molecula $C_{10}H_{12}O_2$, dacă spectrul RMN ^1H are forma:



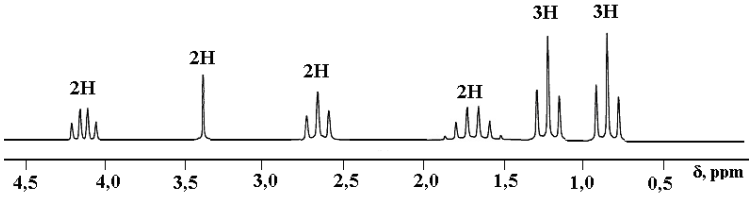
18. Stabiliţi formula de structură a compusului cu compoziţia $C_{10}H_{12}O_2$ în baza următorului spectru RMN ^1H:



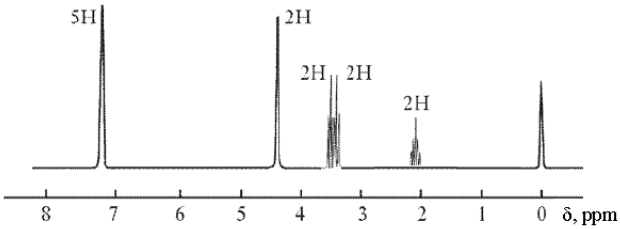
19. Analizând spectrul RMN ^1H al compusului cu compoziţia $C_5H_{10}O$ prezentat mai jos, propuneţi formula lui structurală:



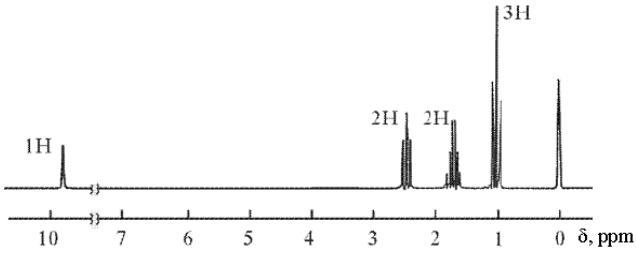
20. Determinaţi formula de structură a compusului cu compoziţia $C_8H_{14}O_3$ în baza următorului spectru RMN ^1H:



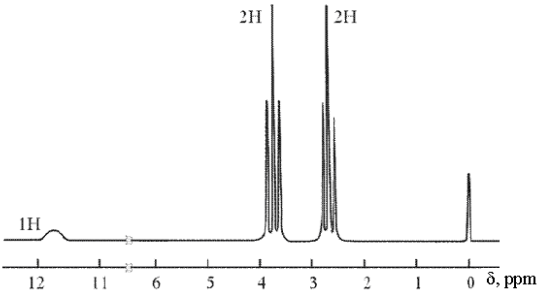
21. Identificaţi structura compusului cu compoziţia $C_{10}H_{13}BrO$ în baza spectrului RMN ^1H:



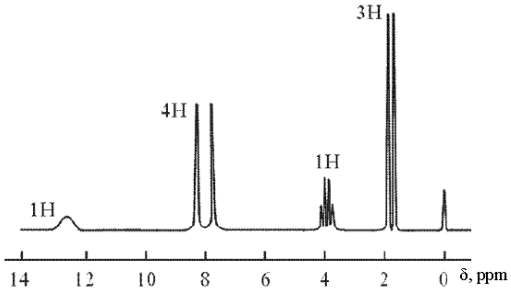
22. Propuneţi formula structurală a compusului cu compoziţia C_4H_8O în baza următorului spectru RMN ^1H:



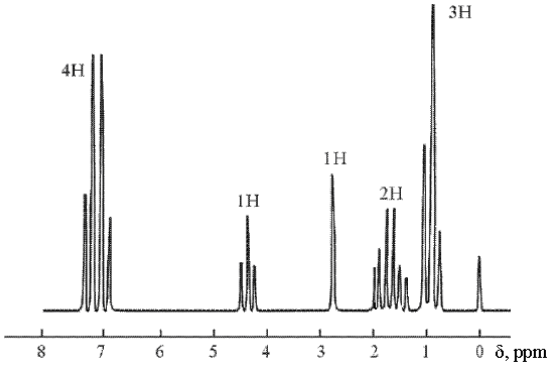
23. Determinaţi formula structurală a compusului cu compoziţia $C_3H_5ClO_2$ în baza următorului spectru RMN ^1H:



24. Pentru compusul cu compoziţia $C_9H_9NO_4$, propuneţi formula de structură în baza următorului spectru RMN ^1H:



25. Stabiliţi formula structurală a compusului cu compoziţia $C_9H_{11}BrO$ în baza următorului spectru RMN ^1H:



26. În baza datelor spectrale RMN ^1H prezentate în tabelul de mai jos, determinaţi formula structurală a compusului cu compoziţia $C_5H_9BrO_2$:

δ, ppm	Multiplicitatea	Raportul înălţimilor curbelor integrale
1,2	triplet	3
1,52	dublet	3
3,84	quartet	1
4,01	quartet	2

27. Identificaţi structura compusului cu compoziţia $C_5H_{13}N$ în baza următorului spectru RMN ^1H:

δ, ppm	Multiplicitatea	Înălţimea curbei integrale, mm
0,9	triplet	30
1,4	multiplet	20
1,7	singlet (lat)	10
2,5	multiplet	5

28. Determinaţi formula structurală a compusului cu compoziţia $C_9H_{10}O$ în baza datelor spectrale RMN ^1H:

δ, ppm	Multiplicitatea	Nr. atomi echiv.
1,2	triplet	3
3,0	quartet	2
7,6	singlet	5

29. Stabiliţi formula structurală a compusului cu compoziţia $C_4H_6Cl_2O_2$ pornind de la datele spectrale RMN ^1H prezentate în următorul tabel:

δ, ppm	Multiplicitatea	Nr. atomi echiv.
1,4	triplet	3
4,2	quartet	2
6,1	singlet	1

30. În spectrul RMN ^1H al compusului cu compoziţia $C_3H_5ClO_2$ sunt prezente semnalele expuse în tabelul de mai jos. Folosind datele spectrale, stabiliţi structura compusului investigat:

δ, ppm	Multiplicitatea	Nr. atomi echiv.
1,8	dublet	3
4,5	quartet	1
12,1	singlet	1

31. Identificaţi formula structurală a compusului cu compoziţia $C_6H_{13}NO_2$ în baza semnalelor prezente în spectrul RMN ^1H:

δ, ppm	Multiplicitatea	Nr. atomi echiv.
1,32	triplet	3
2,44	singlet	6
3,24	singlet	2
4,27	quartet	2

32. Determinaţi formula structurală a compusului cu compoziţia $C_5H_9BrO_2$ în baza următoarelor date spectrale RMN ^1H:

δ, ppm	Multiplicitatea	Nr. atomi echiv.
1,2	triplet	3
1,52	dublet	3
3,84	quartet	1
4,01	quartet	2

33. Propuneţi formula structurală a compusului cu compoziţia $C_{10}H_{12}O_2$ pornind de la semnalele prezente în spectrul RMN ^1H:

δ, ppm	Multiplicitatea	Nr. atomi echiv.
2,02	singlet	3
2,93	triplet	2
4,30	triplet	2
7,29	singlet	5

34. Determinaţi formula structurală a compusului cu compoziţia $C_8H_{10}O$ în baza următorului spectru RMN ^1H:

δ, ppm	Multiplicitatea	Nr. atomi echiv.
2,28	singlet	3
3,75	singlet	3
6,80	dublet	2
7,05	dublet	2

35. Stabiliţi formula structurală a compusului cu compoziţia $C_8H_7ClO_3$ ştiind că în spectrul RMN ^1H sunt prezente semnalele:

δ, ppm	Multiplicitatea	Nr. atomi echiv.
4,98	singlet	2
6,75	dublet	2
7,16	dublet	2
9,05	singlet	1

36. Identificaţi structura compusului cu compoziţia $C_{15}H_{14}O$ folosind datele spectrale RMN ^1H:

δ, ppm	Multiplicitatea	Nr. atomi echiv.
1,82	singlet	3
5,55	singlet	1
7,45	singlet	10

37. În spectrul RMN al substanţei cu formula brută $C_{10}H_{14}$ sunt prezente următoarele semnale (ppm): δ = 1,2 (dublet); 2,3 (dublet); 2,9 (multiplet); 7,1 (singlet). Determinaţi structura substanţei analizate.

38. Substanţa cu formula brută C_9H_{12} în spectrul RMN generează două semnale singlete cu deplasările chimice de 2,3 ppm şi 6,8 ppm. Raportul dintre intensităţile semnalelor este egal cu 3:1. Determinaţi structura posibilă a substanţei.

Programul computerizat *Disfor*, problemele SP01-SP17, SP19-SP21, SP23-SP26, SP48, SP50.

III. SPECTROSCOPIA DE ABSORBŢIE ÎN DOMENIUL IR

Pentru rezolvarea sarcinilor practice la spectroscopia IR este necesar:

- să explicaţi esenţa metodei spectroscopiei IR;
- să interpretaţi spectrele de absorbţie în domeniul IR;
- să determinaţi prezenţa diferitelor grupări funcţionale şi formula de structură a substanţei investigate în baza spectrului IR;
- să prezentaţi spectrul IR pentru substanţe cu compoziţie şi structură cunoscută.

Radiaţiile IR constituie partea spectrului electromagnetic cu lungimea de undă superioară radiaţiilor vizibile şi inferioare undelor radio, cu valori cuprinse între 0,8-200 μm. Energia acestor radiaţii este prea mică pentru a produce modificări în structura electronică a moleculelor sau atomilor absorbanţi, dar este suficientă pentru a produce modificări în energia lor de vibraţie şi rotaţie.

Molecula iradiată cu razele IR absoarbe numai anumite cuante (la anumite lungimi de undă). Prin absorbţie de energie, sistemul îşi măreşte nivelul energetic vibraţional, în final rezultând anumite maxime de absorbţie. Deoarece unei tranziţii realizate între două nivele energetice de vibraţie i se asociază şi tranziţiile dintre nivelele de rotaţie (care necesită energii mai mici), spectrele de absobţie în domeniul IR, numite spectre de vibraţie-rotaţie, reprezintă nişte spectre de bandă.

La incidenţa unui fascicul de radiaţii infraroşii de o anumită frecvenţă, asupra unei molecule, pot avea loc două fenomene:

- dacă molecula vibrează cu o frecvenţă diferită de cea a undelor incidente, radiaţiile trec mai departe fără a interacţiona;
- dacă însă molecula vibrează cu aceeaşi frecvenţă, atunci în anumite condiţii ea absoarbe o parte de energie radiantă, trecând într-o stare excitată. Această tranziţie este cuantificată şi se manifestă prin mărirea amplitudinii oscilaţiilor. Energia absorbită se exprimă ca diferenţă între energiile celor două

nivele între care s-a produs tranziţia; ea poate fi măsurată prin diferite sisteme spectrofotometrice.

Acest fenomen, numit ***absorbţie prin rezonanţă***, stă la baza utilizării analitice a spectroscopiei IR pentru determinarea compoziţiei şi structurii substanţelor.

Spectrul de absorbţie în IR este reprezentarea grafică a procentului de energie absorbită (absorbanţa sau transmisia), în funcţie de lungimea de undă exprimată în μm sau frecvenţă exprimată în cm^{-1} (număr de undă). Benzile de absorbtie din spectrele IR ale compuşilor chimici sunt rezultatul vibraţiilor de valenţă şi vibraţiilor de deformare ale atomilor implicaţi în legăturile covalente existente.

Toate tipurile de molecule, organice şi anorganice, cu foarte mici excepţii, absorb în domeniul IR. Din acest motiv, spectrofotometria IR oferă posibilităţi de identificare pentru un număr mare de substanţe. Mai mult, datorită originalităţii spectrului IR pentru o anumită substanţă, specificitatea acestei metode va fi atinsă sau depăşită de un număr relativ mic de alte metode analitice. Nu există doi compuşi organici cu spectrul IR identic şi din acest motiv spectrul IR a devenit un criteriu de identificare a fiecărei substanţe organice, asemănător cu amprentele digitale la oameni. Domeniul de frecvenţă între 500 şi 1500 cm^{-1}, fiind caracteristic fiecărei substanţe, a primit denumirea de ***regiunea amprentelor digitale***. Coincidenţa acestei regiuni în spectrele a două substanţe este o dovadă a identităţii lor.

Spectrele IR pot constitui şi o dovadă a purităţii unei substanţe. Apariţia unor benzi suplimentare faţă de spectrul substanţei pure demonstrează prezenţa unor impurităţi.

Mersul unei reacţii chimice, în care reactantul şi produsul de reacţie prezintă benzi caracteristice individuale, se pot urmări sigur cu ajutorul spectrelor IR (dispare banda reactantului şi apare cea a produsului de reacţie).

Legea lui Hooke este legea fundamentală în spectroscopia IR. Ea stabileşte relaţia dintre frecvenţa radiaţiei din domeniul IR absorbite de către o moleculă diatomică A–B, corespunzătoare frecvenţei vibraţiei celor doi atomi, şi caracteristicile legăturii covalente dintre doi atomi:

$$E_v^0 = \frac{1}{2}h\nu = \frac{h}{4\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \Rightarrow \quad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \Rightarrow \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2c\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

unde: E_v^0 – energia de vibraţie a moleculei A–B;

h – constanta lui Planck;

ν – frecvenţa de vibraţie (Hz sau s^{-1});

$\bar{\nu}$ – numărul de undă (cm^{-1});

c – viteza luminii (m/s);

k – constanta de forţă a legăturii covalente dintre atomi (N/m);

μ – masa redusă a celor doi atomi A şi B (kg), care se calculează conform formulei:

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B}.$$

Astfel, poziţia unui maxim de absorbţie în spectrul IR este dependentă de tăria legăturii (prin constanta de forţă k), precum şi de masa redusă a sistemului care cuprinde legătura (μ).

De exemplu:

a) constanta de forţă a legăturii covalente k creşte odată cu creşterea tăriei legăturii:

Legătura	$C^{sp^3} - C^{sp^3}$	$C^{sp^2} = C^{sp^2}$	$C^{sp} \equiv C^{sp}$
k, *N/m*	$4{,}5 \cdot 10^2$	$10{,}9 \cdot 10^3$	$17{,}2 \cdot 10^2$
$\bar{\nu}$, cm^{-1}	1124	1750	2199

Respectiv, odată cu creşterea valorii constantei de forţă creşte şi valoarea numărului de undă la care are loc absorbţia.

b) masa redusă a celor doi atomi A şi B, antrenaţi în legătura (μ_{AB}) depinde în mod direct de masa atomilor:

Legătura	C – H	C – C
M, *kg*	$1{,}54 \cdot 10^{-27}$	$10{,}02 \cdot 10^{-27}$
$\bar{\nu}$, cm^{-1}	3025	1124

Deci, odată cu creşterea masei reduse, semnalul de absorbţie se deplasează spre numere de undă mai mici.

În cazul moleculelor poliatomice, se aplică conceptul ***vibraţiei de grup***. De exemplu, în cazul moleculei de acetilenă, legăturile C–H şi C≡C sunt suficient de diferite, astfel încât vibraţiile respective să fie tratate aproape independent. De aceea numărul de undă corespunzător vibraţiei de întindere a legăturii triple între atomii de carbon în moleculele CH_3–C≡C–H şi C_6H_5–C≡C–H va avea aproximativ aceeaşi valoare ca în cazul acetilenei. Altfel spus, modul de întindere reprezintă o vibraţie de grup caracterizată printr-un număr de undă ce poate fi transferat şi la alte molecule care conţin acelaşi grup.

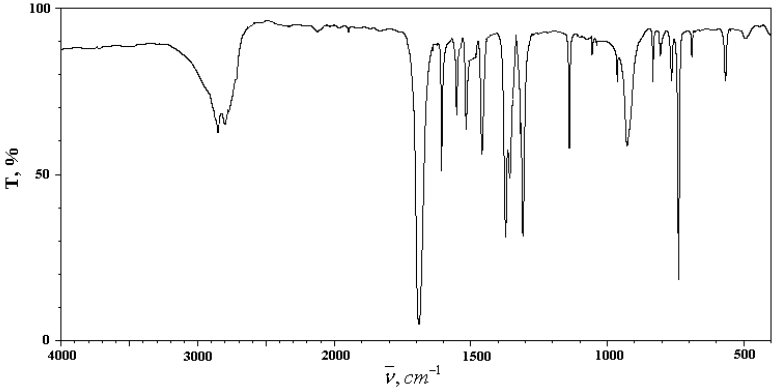
Experimentul arată că oscilaţiile fundamentale în compuşii cu elemente structurale identice (grupe funcţionale, fragmente ale scheletului) au frecvenţe apropiate, şi invers, frecvenţele de oscilaţie ale grupelor funcţionale (de exemplu C=O) puţin depind cu care grupe sunt legate în moleculă ($\nu_{C=O}$=1700±150 cm^{-1}). Benzile de absorbţie corespunzătoare acestor oscilaţii în spectru se numesc ***frecvenţe caracteristice*** ale grupelor sau legăturilor. După poziţia acestor benzi în spectru, se judecă despre compoziţia şi structura moleculei.

Frecvenţele caracteristice de grup ale unor grupe funcţionale şi legături chimice sunt prezentate în Tabelul 3.1 (p.60).

III.1. Probleme şi căi de rezolvare

Interpretarea unui spectru IR presupune corelarea benzilor de absorbţie prezente în spectrul compusului analizat cu valorile cunoscute ale frecvenţelor caracteristice pentru anumite grupe funcţionale şi legături chimice. Prezenţa unei grupe funcţionale sau a unei legături chimice în molecula probei cercetate trebuie confirmată obligatoriu atât prin identificarea în spectru a benzilor de absorbţie caracteristice vibraţiilor de valenţă, cât şi a celor de deformare.

Exemplul 1. Propuneţi formula de structură a compusului cu compoziţia $C_8H_8O_2$ în baza spectrului de absorbţie IR:



Rezolvare

- Se analizează spectrul propus. Benzile de absorbţie mai intensive se identifică la următoarele numere de undă: 3120-2500 (bandă lată), 1680, 1600, 1570, 1500, 1460, 1370, 1300, 1140, 920 (bandă lată) şi 735 cm^{-1}.
- Se calculează echivalentului de duble legături:

$$N = \frac{1}{2}(16 - 8 + 2) = 5.$$

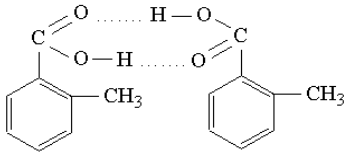
- Din analiza formulei brute rezultă că substanţa cercetată este din clasa compuşilor foarte nesaturaţi. Valoarea obţinută a echivalentului de duble legături la fel indică prezenţa posibilă a inelului aromatic (N =4). Această presupunere este confirmată şi de prezenţa benzilor de absorbţie la 1600, 1570, 1500 cm^{-1}.
- Banda de absorbţie lată în domeniul 3120-2500 cm^{-1} indică prezenţa grupei hidroxilice antrenate în legături de hidrogen, ceea ce se confirmă şi prin prezenţa benzii de absorbţie la 920 cm^{-1}, corespunzătoare vibraţiilor de deformare ale grupei OH.
- A cincea legătură dublă poate corespunde grupei carbonilice, ceea ce este confirmat de prezenţa în spectru a benzii de absorbţie la 1680 cm^{-1}. Deplasarea acesteia spre numere de undă mai mici induce concluzia că compusul analizat reprezintă un acid carboxilic. Conjugarea grupei carbonil cu inelul aromatic este confimată de prezenţa benzii la 1570 cm^{-1}.

➢ Benzile de absorbţie înregistrate la 1300 şi 1140 cm^{-1} corespund vibraţiilor cu participarea legăturii C–O în acizii aromatici.

➢ Numărul atomilor de carbon în formula brută a compusului analizat indică prezenţa unui subsituent în inelul aromatic, care în baza benzii de absorbţie la 735 cm^{-1} corespunde unui substituent în poziţia *orto*-.

➢ Benzile de absorbţie înregistrate la 1460 şi 1370 cm^{-1} corespund vibraţiilor de deformare ale radicalilor CH_3.

Respectiv, compusul analizat reprezintă un dimer al acidului *orto*-metilbenzoic cu următoarea structură:



III.2. Sarcini de evaluare şi autoevaluare

1. Calculaţi numărul de undă al mişcării de vibraţie, dacă se cunoaşte că aceasta s-a înregistrat în spectru la lungimea de undă de 2,5 μm.
2. Transformaţi în numărul de undă lungimea de undă de 3,2 μm.
3. Tranziţiile dintre nivelele electronice ale unei molecule se manifestă în domeniul UV-VIS al spectrului electromagnetic cu lungimile de undă cuprinse între 100 şi 1000 nm. Valorile energiilor acestor tranziţii corespund numerelor de undă cuprinse în domeniul (cm^{-1}):

a) 10 000-100 000; b) 100-1 000;
c) 10-10 000; d) 10-100.

4. Tranziţiile dintre nivelele de rotaţie ale unei molecule se manifestă în domeniul IR îndepărtat şi de microunde ale spectrului electromagnetic cu lungimile de undă cuprinse între 50 şi 100 000 μm. Valorile energiilor acestor tranziţii corespund numerelor de undă cuprinse în domeniul (cm^{-1}):

a) 10 000-100 000; b) 0,1-200;
c) 50-4 000; d) 10 000-200 000.

5. Tranziţiile dintre nivelele de vibraţie ale unei molecule se manifestă în domeniul IR la numere de undă cuprinse între 50 şi 4000 cm^{-1}. Valorile lungimilor de undă corespunzătoare acestor tranziţii sunt cuprinse în domeniul (μm):

a) 5 000-400 000; b) 250-200;

c) 0,25-20; d) 2,5-200.

6. Molecula de HCl are o constantă de legătură $k = 516$ N/m. Calculaţi valorile numărului de undă, frecvenţei şi lungimii de undă a mişcării de vibraţie (masa hidrogenului este $1{,}67 \cdot 10^{-27}$ kg).

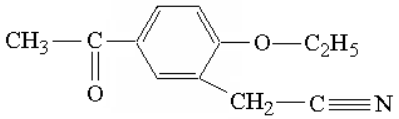
7. Calculaţi frecvenţa vibraţiei de valenţă pentru legătura C^{sp3} – H, dacă $k = 5{,}0 \times 10^5$ dyn/cm. *(Notă: $1N=10^5 dyn$).*

8. Calculaţi valorile numărului de undă, frecvenţei şi lungimii de undă a mişcării de vibraţie a atomilor legăturii C–C, dacă constanta de forţă k are valoarea de $4{,}5 \cdot 10^5$ dyn/cm.

9. Calculaţi valorile numărului de undă, frecvenţei şi lungimii de undă a mişcării de vibraţie a atomilor legăturilor C=C şi C≡C, dacă constantele de forţă k ale acestor legături sunt respectiv egale cu $1{,}09 \cdot 10^3$ N/m şi $1{,}72 \cdot 10^3$ N/m.

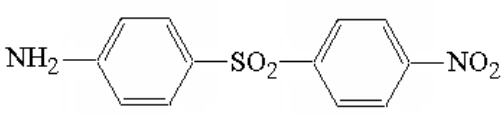
10. Frecvenţele caracteristice ale grupei carbonil în acetonă, metil, fenilcetonă şi difenilcetonă sunt egale cu 1707, 1691 şi 1664 cm^{-1} respectiv. Calculaţi valorile constantei de forţă a legăturii >C=O pentru fiecare compus şi explicaţi dinamica valorii frecvenţei caracteristice de grup în şirul dat.

11. În spectrul de absorbţie în domeniul IR al compusului cu compoziţia $C_{12}H_{13}NO_2$ se înregistrează benzi de absorbţie la următoarele numere de undă (cm^{-1}): 2940, 2220, 1670, 1585, 1500, 1420, 1350, 1280, 1260, 1135, 868, 808. Atribuiţi aceste benzi oscilaţiilor corespunzătoare ale grupelor de atomi, ştiind că compusul posedă următoarea formulă de structură:

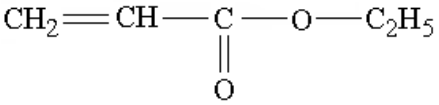


12. Corelaţi benzile de absorbţie înregistrate în spectrul IR la numerele de undă (cm^{-1}): 3448, 3344, 1630, 1600, 1522, 1504, 1350, 1300, 1148, 854, 833, 748, 740 şi 690 cu oscilaţiile

corespunzătoare ale grupelor de atomi prezente în compusul $C_{12}H_{10}N_2SO_4$ cu următoarea formulă de structură:



13. În baza spectrului de absorbţie în domeniul IR înregistrat pentru compusul cu compoziţia $C_5H_8O_2$, ce conţine benzi de absorbţie la numerele de undă (cm^{-1}): 2985, 1725, 1640, 1443, 1298, 1250, 1190, 990, 910, demonstraţi prezenţa grupelor funcţionale conform următoarei formule de structură:



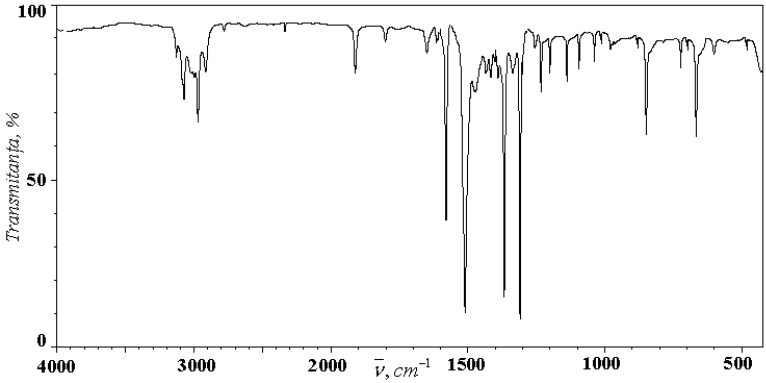
14. Izomerii compusului cu formula brută C_8H_{10} conţin în spectrul de absorbţie IR benzi identice la numerele de undă de 3030, 2940, 1600, 1500, 1460, 1380 cm^{-1} şi se deosebesc prin poziţionarea diferită a benzilor din domeniul frecvenţelor joase ale spectrului, şi anume:

a) două benzi la 745 şi 695 cm^{-1};
b) o bandă la 740 cm^{-1};
c) trei benzi la 870, 810 şi 690 cm^{-1};
d) o bandă la 795 cm^{-1}.

Propuneţi formulele de structură ale celor patru izomeri.

15. În spectrul de absorbţie IR al *o*-nitrotoluenului sunt prezente următoarele benzi de absorbţie (cm^{-1}): 2960, 2870, 1615, 1520, 1500, 1465, 1380, 1330, 850, 770 şi 750. În spectrul de absorbţie al produsului format ca rezultat al unei reacţii chimice cu participarea *o*-nitrotoluenului, se observă apariţia unor benzi noi la 3420, 3340, 1644, 680 cm^{-1} şi dispariţia benzilor prezente în spectrul substanţei iniţiale la 1520, 1330, 850 şi 750 cm^{-1}. Ce reacţie chimică a avut loc?

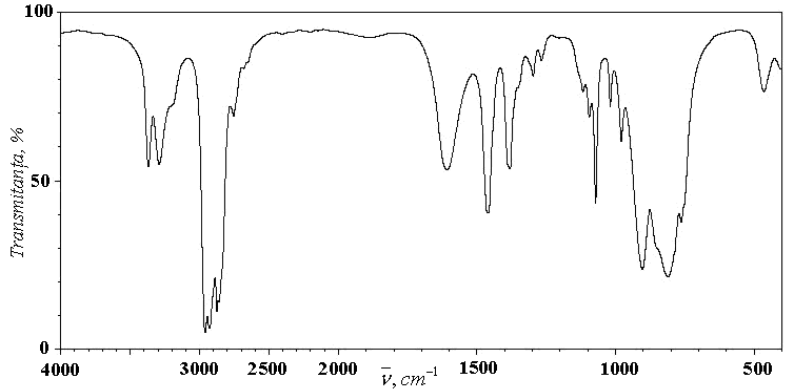
16. Propuneţi formula de structură a compusului cu compoziţia C_7H_7Br în baza spectrului de absorbţie IR:



17. În baza spectrului de absorbţie IR, care conţine următoarele benzi de absorbţie (cm^{-1}): 3330, 1710, 1645, 1600, 1500, 1450, 1375, 750, 690, propuneţi formula de structură a compusului cu compoziţia $C_{10}H_{11}O_2N$.

18. Identificaţi structura compusului cu compoziţia C_8H_7I ştiind că în spectrul de absorbţie IR sunt prezente următoarele benzi de absorbţie (cm^{-1}): 3080, 2975, 1625, 1600, 1500, 1400, 990, 910, 850, 500.

19. Propuneţi formula de structură a compusului cu compoziţia C_3H_9N în baza spectrului de absorbţie IR.



20. În spectrul de absorbţie IR al compusului cu compoziţia C_8H_9N, se identifică benzile de absorbţie cu

următoarele numere de undă (cm^{-1}): 3500, 3380, 1630, 1590, 1500, 990, 910, 850, 650. Stabiliţi formula de structură a compusului analizat.

21. Analiza spectrală în domeniul IR a stabilit că spectrul compusului cu compoziţia $C_9H_8O_2$ conţine următoarele benzi de absorbţie (cm^{-1}): 3000 (bandă lată), 1680, 1620, 1580, 1500, 1300, 1150, 915, 940, 765, 708. Propuneţi formula de structură a compusului analizat în baza spectrului înregistrat.

22. Propuneţi formula de structură a acidului carboxilic cu compoziţia $C_8H_8O_2$ în baza spectrului de absorbţie IR, care conţine următoarele benzi de absorbţie (cm^{-1}): 3100-2500 (lată), 1695, 1610, 1580, 1493, 1460, 1380, 1250, 1140, 935, 840.

23. Spectrul de absorbţie în domeniul IR al compusului cu compoziţia $C_8H_8O_2$ conţine următoarele benzi de absorbţie (cm^{-1}): 2950, 2880, 2760, 1700, 1610, 1580, 1515, 1460, 1380, 1230, 835. Stabiliţi formula de structură a acestui compus.

24. Din informaţia furnizată de spectrul de absorbţie IR al compusului cu compoziţia $C_9H_{11}ON$, care conţine benzi de absorbţie la numerele de undă (cm^{-1}): 2950, 2870, 2740, 1710, 1600, 1560, 1490, 1440, 1370, 860, identificaţi formula de structură a compusului investigat.

25. Identificaţi structura compusului cu compoziţia $C_7H_{13}ON$ în baza spectrului de absorbţie IR, care conţine următoarele benzi de absorbţie (cm^{-1}): 3270, 3050, 2960, 1660, 1618, 1555, 1447, 1380, 990, 720.

26. Spectrul de absorbţie în domeniul IR al compusului cu compoziţia $C_7H_7O_3N$ conţine următoarele benzi de absorbţie (cm^{-1}): 3500, 3400, 3000-2000 (lată), 1650, 1600, 1580, 1500, 1420, 1380, 1210, 900 (lată), 880, 845, 720, 690 şi 580. Stabiliţi formula de structură a compusului analizat.

27. Pentru compusul cu compoziţia $C_7H_{14}O_2$ în spectrul de absorbţie IR, se identifică următoarele benzi de absorbţie (cm^{-1}): 3300-2500 (lată), 1750, 1480, 1380, 1250, 1070, 930. Propuneţi formula de structură a compusului investigat.

28. Analiza spectrală în domeniul IR a compusului cu compoziţia $C_4H_{10}O$ a identificat prezenţa în spectru a

următoarelor benzi de absorbţie (cm^{-1}): 2970, 2920, 2850, 1460, 1380, 1130. Care este formula de structură a compusului analizat?

29. Stabiliţi formula de structură a compusului cu compoziţia $C_9H_{10}O$ în baza spectrului de absorbţie IR, care conţine următoarele benzi de absorbţie (cm^{-1}): 3050, 3030, 2970, 2870, 2720, 1725, 1600, 1490, 1450, 1380, 1190, 760, 690.

30. În baza informaţiei furnizate de analiza spectrală în domeniul IR pentru compusul cu compoziţia $C_8H_{18}O$ care pune în evidenţă prezenţa în spectru a benzilor de absorbţie la numerele de undă (cm^{-1}): 3350, 2980, 2920, 2855, 1450, 1380, 1320, 1070, 915, identificaţi formula de structură a compusului analizat.

31. Identificaţi formula de structură a compusului cu compoziţia $C_9H_{10}O_2$, ştiind că în spectrul de absorbţie IR se înregistrează următoarele benzi de absorbţie (cm^{-1}): 3065, 3035, 2955, 2845, 1740, 1600, 1497, 1455, 1192, 765, 697.

Tabelul 3.1. Frecvenţe caracteristice de grup ale principalelor grupe funcţionale şi a legăturilor în domeniul IR

Gruparea	ν, cm^{-1}	Intensitatea	Notă
Alcani			
$-CH_3$	2975-2950	put	ν_{as}
	2885-2860	put	ν_s
	1470-1435	med	δ_{as}
	1385-1370	put	δ_s
$-CH_2-$	2940-2915	put	ν_{as}
	2870-2845	put	ν_s
	1480-1440	med	$\delta_{CH2\ farf.}$
	1250-1100	put	un şir de benzi
Alchene **a) Vibraţiile grupei CH**			
$RCH=CH_2$	3095-3010	med	ν_{asCH2}
	2975	med	ν_{sCH2}
	3040-3010	med	ν_{CH}
	1420-1410	med	δ_{CH2}
	1300-1290	var	δ_{CH}
	995-985	put	γ_{CH}
	915-905	put	γ_{CH2}
$RR\ C=CH_2$	3095-3075	med	ν_{CH2}
	1850-1780	med	armonică
	1420-1410	med	δ_{CH2}
	895-885	put	γ_{CH2}
$RCH=CHR^I$	1310-1290	med	δ_{CH}
	980-960	put	γ_{CH}
b) Vibraţiile grupei C=C			
C=C neconj.	1680-1620	var	
$RCH=CH_2$	1645-1640	med	
diene	1650		
poliene	1650-1580		bandă lată
C=C conjug.	~1625	put	intensitatea

cu fenil			ridicată
C=C conjug. cu C=O	1660-1580	put	intensitatea ridicată
Alchine			
RC≡CH	3310-3300	put	ν_{CH}
	2140-2100	sl	$\nu_{C\equiv C}$
	700-600	sl	δ_{CH}
$RC\equiv CR^{I}$	2260-2190	sl	$\nu_{C\equiv C}$
Compuşi aromatici **a) Vibraţiile inelului**			
	1625-1575	var	De obicei mai aproape de 1600
	1525-1475	var	De obicei mai aproape de 1500
	1590-1575	var	pentru sisteme conjugate, intensă
b) Vibraţiile de valenţă a grupei CH			
	3080-3030	med	De obicei câteva benzi
c) Vibraţiile de deformare a grupei CH în afara planului			
monosubstituţie	770-730	put	două benzi
	710-690	put	
1,2-substituţie	770-735	put	o bandă
1,3-substituţie	900-860	med	trei benzi
	810-750	put	
	725-680	med	
1,4-substituţie	860-800	put	o bandă
1,2,3-substituţie	800-770	put	două benzi
	720-685	med	
1,2,4-substituţie	860-800	put	două benzi
	900-860	med	

1,3,5-substituţie	900-860	med	trei benzi
	865-810	put	
	730-675	put	
<u>Alcoolii şi fenolii</u> a) Vibraţiile de valenţă a grupei OH			
grupa OH liberă	3670-3580	var	bandă îngustă
Legătura de hidrogen intermoleculară:			
dimeri	3550-3450	var	bandă îngustă
poliasociaţi	3400-3200	put	bandă lată
legătura de hidrogen intramoleculară	3590-3420	var	bandă îngustă
chelaţi	3200-2500	sl	foarte lată
b) Vibraţiile legate de grupa C-O-H			
alcooli primari	1350-1260	put	toate benzile late
	1075-1000	put	
alcooli secundari	1350-1260	put	
	1125-1030	put	
alcooli terţiari	1410-1310	put	
	1170-1100	put	
fenoli	1410-1310	put	
	1230-1140	put	
<u>Eteri</u>			
alifatice –C–O–C–	1150-1060	put	
aromatice şi vinilice =C–O–C	1270-1230 1075-1020	put put	

Cetone **Vibraţiile grupei carbonilice C=O**			
alifatice $-CH_2-CO-CH_2-$	1725-1700	put	
α,β-nesaturaţi C=C–CO	1695-1660	put	intensitatea C=C este ridicată
arilalchilcetone	1700-1680	put	
diarilcetone	1670-1660	put	
α-dicetone	1730-1710	put	
β-dicetone:			
a)forma cetonă $CO-CH_2-CO$	~ 1720	put	
b)forma enolică CO–CH=C–OH	1640-1535	put	este o bandă lată ν_{OH} în regiunea 3200-2700 cm^{-1}
Aldehide **Vibraţiile grupei carbonil C=O**			
alifatice saturate $-CH_2-CHO$	1740-1720	put	
α,β-nesaturate C=C–CHO	1705-1685	put	
conjugate polienice C=C–C=C–CHO	1680-1660	put	
aromatice	1715-1695	put	
–CHO	2880-2650	med	ν_{CH}; mai poate fi armonică sau frecvenţa de bază

<u>Acizi carboxilici</u> a) Vibraţiile grupei carbonilice C=O			
alifatice saturate $-CH_2-COOH$:			
monomer	~1760	put	
dimer	1725-1700	put	
α,β-nesaturate C=C–COOH:			
monomer	~1720	put	
dimer	1715-1680	put	
aromatice ArCOOH:			
monomer	~1720	put	
dimer	1700-1680		
acizi cu legătura de hidrogen intramoleculară	1680-1650	put	
b) Vibraţiile grupei OH			
grupa OH liberă	3550-3500	med	ν_{OH}
grupa OH legată	3300-2500	sl	bandă lată
orice grupă OH	955-890	var	γ_{OH}, bandă lată
vibraţiile C–O–H	1300-1250	med	
	1150-1050	med	
c) Sărurile acizilor			
–COO–	1610-1550	put	ν_{as}
	1420-1300	med	ν_s
<u>Esteri</u> a) Vibraţiile grupei carbonilice C=O			
alifatice saturate $-CH_2-COOR$	1750-1735	put	
α,β-nesaturate C=C–COOR	1730-1715	put	
aromatice ArCOOR	1730-1715	put	

vinilici –COO–C=C şi esterii fenolilor –COO–Ar	1800-1770	put	
α-cetoesteri şi α-diesteri	1755-1740	put	
β-cetoesteri:			
forma cetonă –CO–CH_2–COOR	~1735	put	$\nu_{C=O}$ β-cetonă la ~1750 cm^{-1}
forma enolică –C(OH)=CH–COOR	1655-1635	put	lată, foarte put $\nu_{C=C}$ la 1630 cm^{-1}
b) Vibraţiile cu participarea legăturii C–O			
a acizilor alifatici –COOR	1200-1170	put	
a acizilor α,β-nesaturaţi C=C–COOR	1310-1250 1180-1130	put put	
a acizilor aromatici Ar–COOR	1300-1250 1150-1100	put put	
<u>Amidele acizilor</u> a) vibraţiile de valenţă a grupei NH			
amide primare:			
grupa NH_2 liberă	3540-3480	put	$\nu_{as}NH_2$
	3420-3380	put	$\nu_{s}NH_2$
grupa NH_2 legată	3360-3320	med	$\nu_{as}NH_2$
	3220-3180	med	$\nu_{s}NH_2$
amide secundare:			
liberă NH(cis)	3440-3420	put	ν_{NH}
liberă NH(trans)	3460-3440	put	ν_{NH}
legată NH(cis)	3180-3140	med	ν_{NH}

legată NH(trans)	3330-3270	med	ν_{NH}
b) banda „Amid I" (banda de absorbţie C=O)			
amide primare:			
solide	~1650	put	
soluţii diluate	~1690	put	
amide secundare:			
solide	1680-1630	put	
soluţii diluate	1700-1685	put	
amide terţiare:	1670-1630	put	
β-lactame	1760-1730	put	
γ-lactame	~1700	put	
c) banda „Amid II" (frecvenţele de bază ale vibraţiilor de deformare şi a vibraţiilor C–N)			
amide primare:			
solide	1650-1620	put	
soluţii diluate	1620-1590	put	
amide secundare:			
solide	1570-1515	put	
soluţii diluate	1550-1510	put	
d) banda „Amid III"			
amide primare	1420-1400	med	
amide secundare	1305-1200	med	
e) alte benzi			
	770-620	med	γ_{NH}
	630-530	put	γ_{NH}
<u>Amine, imine şi sărurile lor</u> a) vibraţiile de valenţă a grupei NH			
amine primare	3500-3300	med	două benzi ν_{asNH2} şi ν_{sNH2}
amine secundare	3500-3300	var	o bandă
amine C=NH	3400-3200	var	este $\nu_{C=N}$ la 1690-

			1640cm^{-1}
grupa asociată NH	3400-3100	med	
b) vibraţiile de deformare NH			
amine primare	1630-1580	med put	σ_{as} şi σ_s
	900-650	med	γ_{as} şi γ_s
amine secundare	1650-1550	sl	
c) vibraţiile legate de grupa CN			
amine alifatice	1220-1020	med	
amine aromatice	1350-1250	put	
d) sărurile aminelor			
$-NH_3^+$			
solide	3350-3150	med	ν_{as} şi ν_s, bandă lată
soluţii	~3380	med	ν_{as}
	~3280	med	ν_s
	~1600	med	σ_{as}
	~1300	med	σ_s
$-NH_2^+$	2700-2250	put	ν_{NH2}, lată
	1620-1560	med	σ_{NH2}
$-NH^+$	2700-2250	med	bandă largă
<u>Compuşii nesaturaţi ce conţin azot</u> **a) azometime, oxime, oxazime ş.a.**			
C=N în lanţ deschis	1690-1635	var	
α,β-nesaturate C=N în lanţ deschis	1665-1630	var	
α,β-nesaturate C=N în ciclu	1660-1480	var	
b) nitrili, C≡N			
nitrili saturaţi	2260-2240	med	
α,β-nesaturaţi	2235-2215	put	

C=N–CN			
arilonitrili	2240-2220	put	
izonitrili –N=C	2185-2120	put	
azocompuşi N=N	1600-1400	var	
<u>Compuşii ce conţin legături azot-oxigen covalente</u> **a) nitrocompuşi R–NO_2**			
nitrocompuşi primari şi secundari	1565-1545 1385-1360	put put	ν_{asNO2} ν_{sNO2}
nitrocompuşi terţiari	1545-1530	put	ν_{asNO2}
α,β-nesaturaţi	1530-1510 1360-1335	put put	ν_{as} ν_{s}
aromatici	1550-1510 1365-1335	put put	ν_{as} ν_{s}
toţi nitrocompuşii	860-840 ~750	put put	σ_{as} σ_{s}
b) nitraţi R–O–NO_2			
	1655-1610	put	ν_{asNO2}
	1300-1255	put	ν_{asNO2}
c) nitramine R–N–NO_2			
saturate	1585-1530	put	ν_{asNO2}
Alchilnitro-guanidine	1640-1605	put	ν_{asNO2}
arilnitro-guanidine şi nitrouretane	1590-1575	put	ν_{asNO2}
toate nitroaminele	1300-1260	put	ν_{sNO2}
d) nitrozocompuşi R–NO			
alifatici	1600-1500	put	ν_{NO}
aromatici	~1500	put	ν_{NO}

e) nitriţi R–O–NO			
R–O–NO trans-	1680-1650	foarte put	ν_{NO}
	815-750	put	vibraţiile cu participarea N-O
cis-	1625-1610	Foarte put	ν_{NO}
	850-810	put	vibraţiile cu participarea N-O
toţi nitraţii	3360-3220	med	oberton ν_{NO}
Compuşi organici ce conţin sulf			
vibraţiile S–H	2590-2550	sl	ν_{CH}
vibraţiile >C=S	1200-1050	put	$\nu_{C=S}$
tiouretane N–CS–N	1430-1130	put	$\nu_{C=S}$
tioamide NH–CS	1550-1460	put	$\nu_{C=S}$
	1300-1100	put	$\nu_{C=S}$
a) vibraţiile de valenţă a grupei S=O			
sulfone saturate şi nesaturate R_2SO_2	1350-1300	foarte put	ν_{asSO2}
	1160-1120	foarte put	ν_{sSO2}
sulfonaţi $ROSO_2R$	1420-1330	put	ν_{as}
	1200-1145	put	ν_{s}
sulfaţi $(RO)_2SO_2$	1440-1350	put	ν_{as}
	1230-1150	put	ν_{s}
sulfoacizi RSO_3H	1260-1150	put	ν_{as}
	1080-1010	put	ν_{s}
Compuşi organici halogenaţi			
C–F monosubstituiţi	1110-1100	put	
C–F bisubstituiţi	1250-1050	foarte put	două benzi
C–F polisubst.	1400-1100	foarte put	multe benzi
C–Cl monosubst.	750-700	put	
C–Cl	800-700	foarte put	

polisubstituiţi			
C–Br	~650	put	
C–I	600-500	put	
Compuşi fosfororganici			
P–H	2440-2350	med	bandă îngustă
P–C_6H_5	1450-1435	med	
P=O	1350-1175	put	$\nu_{P=O}$
P–O–Ar	1240-1180	put	
P–O–Alk	1050-990	foarte put	
P–O–H	2700-2560	sl	
Ioni şi molecule anorganice			
AsO_4^{3-}	~800	put	
BrO_3^-	810-790	foarte put	
CO_3^{2-}	1450-1410	foarte put	
ClO_3^-	980-930	foarte put	
ClO_4^-	1140-1060	foarte put	bandă lată
CrO_4^{2-}	950-800	put	câteva benzi
CN^-, CNO^-, CNS^-	2200-2000	put	
CO	2100-2000	put	carbonili
IO_3^-	800-700	put	câteva benzi
MnO_4^-	920-890	foarte put	
NH_4^+	3335-3030	foarte put	
	1485-1390	put	
NO_2^-	1400-1300	put	
	1250-1230	foarte put	
NO_3^-	1410-1340	foarte put	
PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$	1100-950	put	
SO_4^{2-}	1130-1080	foarte put	
SO_3^{2-}	880-840	put	
SiF_6^{2-}	~725	put	
toţi silicaţii	1100-900	put	

IV. SPECTROSCOPIA ELECTRONICĂ (UV-VIS)

Pentru rezolvarea sarcinilor practice la spectroscopia UV-VIS, este necesar:

- să explicaţi esenţa metodei spectroscopiei UV-VIS;
- să interpretaţi spectrele de absorbţie în domeniul UV-VIS;
- să determinaţi formula de structură a substanţei investigate în baza spectrului UV-VIS;
- să prezentaţi spectrul electronic pentru substanţe cu compoziţie şi structură cunoscută;
- să determinaţi compoziţia compuşilor complecşi prin utilizarea metodei seriilor izomolare;
- să estimaţi constantele fizico-chimice ale compuşilor utilizând spectrele electronice.

Una dintre primele metode fizice apărute şi utilizate frecvent în practica laboratoarelor de analize fizico-chimice este metoda bazată pe absorbţia luminii din domeniul vizibil şi ultraviolet (domenii notate în literatura internaţionala VIS şi UV). Se cunosc mai multe variante importante pentru această metodă: colorimetria, fotometria şi spectrofotometria.

***Colorimetria**,* una dintre tehnicile extrem de mult utilizate în practica analitică, reprezintă varianta, în care intensitatea culorii probei se compară vizual sau instrumental, *în lumină albă*, cu un set de soluţii-etalon – preparate în condiţii absolut identice cu proba. Aceasta este o metodă subiectivă şi mai puţin selectivă, pentru că rezultatele depind mult de persoana care execută analiza.

Fotometria şi ***spectrofotometria*** măsoară instrumental lumina transmisă de o soluţie *colorată* (mai precis, care absoarbe lumina pe acel domeniu) lucrând cu o sursă de lumină monocromatică. Când lumina incidentă este *filtrată* prin filtre optice, având un spectru mai larg, avem de a face cu o fotometrie, iar când domeniul filtrat este mai îngust (utilizând monocromatoare), vorbim de spectrofotometrie. În ultima variantă, este posibilă fixarea mai precisă a lungimii de undă la care se lucrează. Cu ambele variante se poate trasa un *spectru de*

absorbţie, adică o curbă, obţinută prin măsurarea semnalului, în funcţie de lungimea de undă a radiaţiei incidente.

În domeniul UV, în care ochiul omenesc nu percepe lumina, se utilizează doar *spectrofotometria*. Întrucât principiile sunt identice, iar aparatele sunt în multe privinţe similare în cele două domenii, în ultimul timp, în afară de aparatele dedicate domeniului VIS sau a celor pentru UV, de multe ori se utilizează un singur instrument pentru ambele intervale de lungimi de undă, ceea ce a dus la denumirea *spectroscopie UV-VIS*.

Pentru spectrul vizibil, în concordanţă cu domeniul de sensibilitate al ochiului omenesc, lungimile de undă sunt cuprinse între 400 nm şi 800 nm. Domeniul ultraviolet reprezintă radiaţiile cu lungimi de undă mai mici decât 400 nm, pentru care ochiul omenesc nu este sensibil, iar substanţele apar de cele mai multe ori incolore. Regiunea cea mai importantă din acest domeniu spectral este cuprinsă între 180 şi 400 nm, permiţând lucrul în aer.

Spectrele de absorbţie UV-VIS reprezintă dependenţa semnalului de lungimea de undă, λ. Există mai multe variante de prezentare, dar cea mai utilizată este varianta reprezentării *absorbanţei (A) în funcţie de lungimea de undă: A=f(λ)*.

Fiecare substanţă are un spectru de absorbţie caracteristic, ca formă generală, ca domeniu spectral, ca număr de maxime (denumite picuri), precum şi ca raporturi între intensităţile diverselor picuri. Caracteristicile unui spectru sunt redate în Fig.4.1.

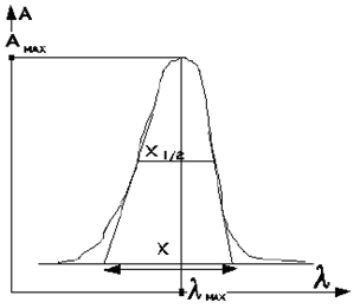


Fig. 4.1. Caracteristicile spectrului de absorbţie

Poziția picului este caracterizată de valoarea λ_{max}. Se numeşte *maxim de absorbție* atât vârful ca atare, cât şi lungimea de undă care corespunde maximului.

Selectivitatea unui maxim de absorbţie este dată de lăţimea picului la bază (sau benzii spectrale), notată X (Fig. 4.1). Cu cât picurile sunt mai înguste, cu atât mai bine se pot diferenţia două substanţe cu aspect apropiat al spectrelor.

Pot exista unul sau mai multe maxime de absorbţie. Numărul de maxime, precum şi forma generală a curbei, reprezintă *caracteristica calitativă*, după care se pot identifica substanţele. De exemplu, în Figura 4.2 este prezentat spectrul de absorbţie în UV al benzenului, aflat în soluţie. Maximele acestuia sunt inconfundabile şi spectrul poate servi exemplu pentru identificarea sau analiza benzenului din soluţii.

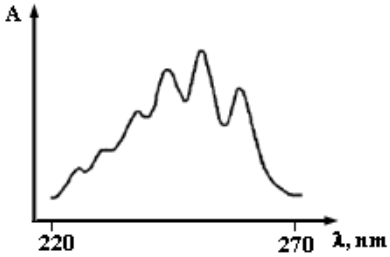


Fig. 4.2. Spectrul de absorbţie al benzenului în soluţie

Înălțimea curbei şi suprafața încadrată de curbă reprezintă *caracteristici cantitative*, care servesc la determinarea concentraţiei substanţelor din probe.

IV.1. Influenţa pH-ului asupra spectrelor UV-VIS

Spectrele UV-VIS ale substanţelor, a căror tautomerie, mezomerie sau disociere poate fi influenţată de concentraţia ionilor de hidrogen, îşi modifică aspectul odată cu modificarea valorii pH-ului soluţiei analizate. Aceste modificări sunt frecvent întâlnite la compuşii pentru care grupele cromofore sau auxocrome disociază sau enolizează. În aceste cazuri, analiza datelor spectrale se face cu precizarea obligatorie a valorii pH-ului la care s-au efectuat măsurările.

Dacă maximele de absorbţie ale formelor disociate şi nedisociate ale unui reagent organic ce reprezintă un acid slab se află în diferite regiuni ale spectrului, devine posibilă determinarea spectrofotometrică a constantei de disociere studiind absorbţia soluţiei acestei substanţe la diferite valori ale pH-ului.

De exemplu, maximul absorbţiei formei nedisociate a substanţei se află la 450 nm, iar a celei disociate – la 575 nm. Odată cu creşterea pH-ului soluţiei gradul de disociere al reagentului va creşte. Respectiv, concentraţia formei nedisociate se micşorează, iar a celei disociate creşte. Deci, la creşterea pH-ului de la valoarea minimă (Fig. 4.3, curba 1) la cea maximă (Fig. 4.3, curba 6) intensitatea benzii de absorbţie de la 450 nm va scădea, iar pentru banda de absorbţie de la 575 nm – va creşte, atingând valoarea maximă în momentul când reagentul va trece complet în forma disociată.

Dacă concentraţia soluţiilor de reagent, forţa ionică şi temperatura sunt constante, toate curbele se vor intersecta într-un punct, numit *punct isosbestic* (Fig. 4.3, $\lambda = 490$ nm). La lungimea de undă corespunzătoare acestui punct ambele forme ale reagentului (disociată şi nedisociată) au aceeaşi densitate optică şi indiferent de valoarea pH-ului, soluţiile de aceeaşi concentraţie posedă o absorbanţă constantă. Anume din aceste considerente, valorile densităţii optice ale soluţiei la lungimea de undă corespunzătoare punctului isosbestic se folosesc pentru determinarea concentraţiei reagenţilor organici.

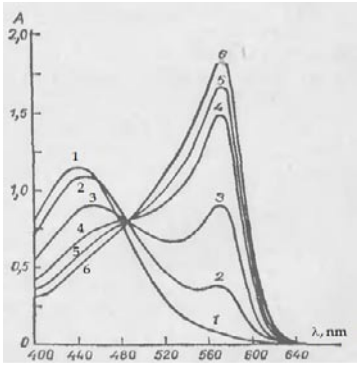


Fig. 4.3. Absorbanţele soluţiilor reagentului la diferite valori ale pH-ului

Pentru determinarea constantelor de disociere a reagenţilor organici, există câteva metode, printre care se numără două metode principale: metoda de calcul şi metoda grafică, care se bazează pe aceleaşi noţiuni generale.

Fie că reagentul organic disociază ca un acid monobazic conform ecuaţiei:

$$HA \leftrightarrow H^+ + A^-$$

Atunci, constanta de disociere a reagentului, *K,* poate fi redată de expresia matematică:

$$K = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \qquad (1)$$

Notând ponderea formei disociate [A^-] prin *x*, iar a celei nedisociate [*HA*] prin (*1–x*), coeficientul molar de extincţie al formei disociate – prin $\varepsilon^{\lambda}_{A^-}$, coeficientul molar de extincţie al formei nedisociate prin $\varepsilon^{\lambda}_{HA}$ la lungimea de undă λ şi aplicând Legea lui Bugher-Beer, ţinând cont de principiul aditivităţii, obţinem relaţia pentru determinarea absorbţiei soluţiei reagentului care conţine atât forma disociată, cât şi cea nedisociată:

$$D^{\lambda}_{am} = \varepsilon^{\lambda}_{HA} \cdot 1 \cdot C(1-x) + \varepsilon^{\lambda}_{A^-} \cdot 1 \cdot C \cdot x\,, \qquad (2)$$

unde D^{λ}_{am} este densitatea optică a soluţiei reagentului ce conţine amestecul de ioni A^- şi molecule nedisociate *HA;*

C – concentraţia molară a soluţiei de reagent, care este constantă în toate experienţele.

Metoda de calcul (metoda punctelor isosbestice)

Utilizând parametrii *C*, *x* şi (*1–x*), ecuaţia (1) capătă forma:

$$[H^+] \cdot C \cdot x = K \cdot C(1-x) \qquad (3)$$

Din care rezultă:

$$x = \frac{K}{[H^+] + K} \qquad (4)$$

Înlocuind expresia (4) în (2), obţinem:

$$D^{\lambda}_{am} = \varepsilon^{\lambda}_{HA} \cdot 1 \cdot C \cdot \frac{[H^+]}{[H^+] + K} + \varepsilon^{\lambda}_{A^-} \cdot 1 \cdot C \cdot \frac{K}{[H^+] + K} \qquad (5)$$

Prin rezolvarea acestei ecuaţii, se obţine:

$$K = \frac{D_{am}^{\lambda} - D_{HA}^{\lambda}}{D_{A^-}^{\lambda} - D_{am}^{\lambda}} \cdot 10^{-pH} \qquad (6)$$

Deci, pentru calculul constantei de disociere a reagentului organic prin această metodă, este necesar a determina D_{am}^{λ}, D_{HA}^{λ} şi $D_{A^-}^{\lambda}$.

Pentru determinarea experimentală a constantei de disociere, se prepară un şir de soluţii cu concentraţia constantă a reagentului la diferite valori ale pH-ului. Se înregistrează spectrele de absorbţie la grosimea stratului absorbant constant şi se construiesc curbele de absorbţie. Pe baza graficelor obţinute se determină lungimile de undă la care se observă diferenţa maximală dintre valorile *D* ale soluţiilor cercetate. Aceste lungimi de undă corespund absorbţiei maxime ale formei nedisociate şi disociate.

Valorile D_{HA}^{λ} şi $D_{A^-}^{\lambda}$ se determină pornind de la următoarele raţionamente: pe măsura creşterii aciditătii soluţiilor, survine momentul când tot reagentul va trece în formă nedisociată şi la micşorarea ulterioară a pH-ului nu se va schimba concentraţia acestei forme a reagentului. Prin urmare, din acest moment nu se va schimba nici densitatea optică a soluţiei. Analog, la micşorarea aciditătii, la un anumit moment, reagentul va exista în soluţie numai în formă disociată şi mărirea ulterioară a pH-ului soluţiei, la fel, nu va induce schimbarea densităţii optice. Valorile densităţii optice devenind constante pe măsura creşterii şi micşorării aciditătii soluţiei se iau corespunzător ca D_{HA}^{λ} şi $D_{A^-}^{\lambda}$. Aceste valori se măsoară la una şi aceeaşi lungime de undă care se alege din intervalul lungimilor de undă unde se observă schimbarea aciditătii soluţiilor. Tot la această lungime de undă se măsoară şi densitatea optică a soluţiei ce are concentraţia ionilor de hidrogen cuprinsă între valorile pH-ului ce corespund D_{HA}^{λ} şi $D_{A^-}^{\lambda}$. Toate datele se introduc în formula (6) şi se calculează valoarea constantei de disociere, luând în consideraţie că concentraţia ionilor de hidrogen în formula de calcul

corespunde pH-ului soluţiei ce reprezintă un amestec al formelor nedisociate şi disociate.

Metoda grafică

Constanta de disociere a reagentului organic ce se comportă ca un acid slab poate fi determinată grafic în baza analizei spectrelor de absorbţie ale soluţiilor reagentului la diferite valori ale pH-ului. În regiunea valorilor mici ale pH-ului, există un interval în care reagentul nu disociază, iar în regiunea valorilor mari de pH – există un interval în care reagentul disociază complet. Dependenţa densităţii optice de valoarea pH-ului soluţiei la o lungime de undă λ este prezentată în Figura 4.4. Curba dependenţei *D=f(pH)* se obţine pentru valoarea lungimii de undă la care se observă schimbările cele mai esenţiale ale densităţii optice la disocierea reagentului.

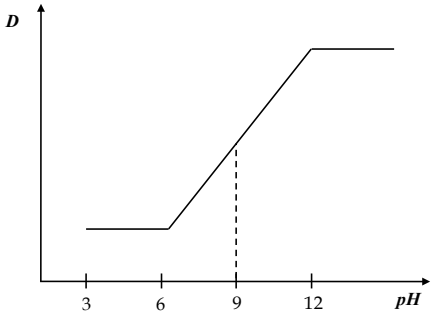


Fig. 4.4. Dependenţa $D = f(pH)$ la o lungime de undă λ

În cazul când $D_{am}^{\lambda} = \frac{D_{A^-}^{\lambda} + D_{HA}^{\lambda}}{2}$ formula (6) capătă o altă formă: $-lgK=pH$ sau $lgK=lg[H^+]$.

Deci, în cazul când din panta de creştere a absorbanţei se ia o jumătate de înălţime, această valoare corespunde $-lgK$, din care rezultă că $K = 10^{-pH}$.

IV.2. Determinarea compoziţiei compuşilor coordinativi

Pentru determinarea compoziţiei compuşilor complecşi, pot fi folosite două metode spectrofotometrice.

a) Metoda Ostromâslenski-Job, numită, de regulă, *metoda seriilor izomolare*, este foarte des folosită pentru determinarea compoziţiei compuşilor coordinativi formaţi în soluţie. Esenţa metodei constă în determinarea raportului concentraţiilor izomolare al substanţelor reactante care corespunde randamentului maximal de formare a compusului coordinativ M_mR_n. Curba dependenţei randamentului complexului de compoziţia soluţiei conţine un punct extrem (Fig. 4.5). Acest punct corespunde concentraţiei maximal posibile a complexului M_mR_n format ca rezultat al reacţiei $mM + nR \leftrightarrow M_mR_n$, iar poziţia lui (abscisa) este legată univoc cu coeficienţii stoechiometrici *m* şi *n*:

$$x_{\max} = \frac{C_R}{C_M + C_R} = \frac{n}{m+n},$$

unde C_M şi C_R sunt concentraţiile iniţiale ale componentelor ce reacţionează M şi R.

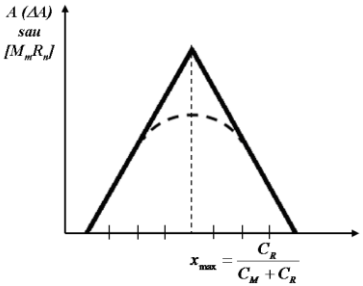


Fig. 4.5. Dependenţa randamentului formării complexului de compoziţia soluţiei

Pentru realizarea analizei, se pregătesc soluţii ale ambelor componente cu aceleaşi concentraţii iniţiale şi se amestecă în anumite proporţii (cel mai des de la 1 : 9 până la 9 : 1), păstrând neschimbat volumul total al soluţiei ($V_M+V_R=V=const.$), precum şi suma numărului de moli ai ambelor componente în volumul sumar rămâne întotdeauna constant ($C_M+C_R=C=const.$).

De exemplu:

Volumul soluţiei sării, ml	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Volumul soluţiei de ligand, ml	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Volumul amestecului, ml	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Amestecurile obţinute se agită, la fiecare se adaugă, dacă este necesar, acelaşi volum de soluţie-tampon şi se aduce volumul total până la cotă. Caracteristica principală, care confirmă formarea compusului complex, este densitatea optică a amestecurilor de soluţii preparate. De aceea se măsoară absorbanţa fiecărei soluţii la lungimea de undă corespunzătoare absorbanţei maxime a compusului complex, apoi se construieşte graficul dependenţei densităţii optice de raportul concentraţiilor molare sau volumelor componentelor seriei izomolare şi se determină poziţia maximului de absorbţie (Fig. 4.6). Absorbanţă maximă posedă soluţia în care conţinutul complexului format este cel mai mare, respectiv, raportul componentelor seriei izomolare care corespund acestui maxim corespund raportului stoechiometric al substanţelor reactante. În cazul formării complecşilor puţin stabili, pe curbă nu se observă o frântură bruscă, iar lipsa frânturii în grafic indică faptul că compusul complex, în genere, nu se formează. Aspectul neschimbat al curbelor pentru diferite concentraţii iniţiale ale reagenţilor vorbeşte despre stabilitatea compoziţiei compusului complex.

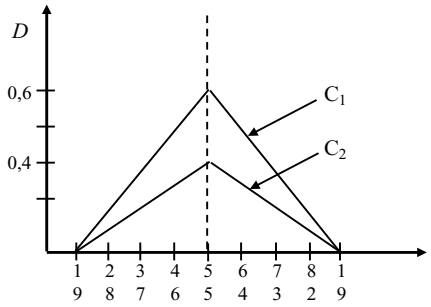


Fig. 4.6. Dependenţa densităţii optice de raportul concentraţiilor molare ale substanţelor reactante

b) Metoda de saturaţie sau metoda raporturilor molare este folosită pentru studiul complecşilor stabili. Esenţa metodei constă în stabilirea dependenţei densităţii optice de concentraţia unuia din componente la concentraţie constantă a componentului al doilea (Fig. 4.7).

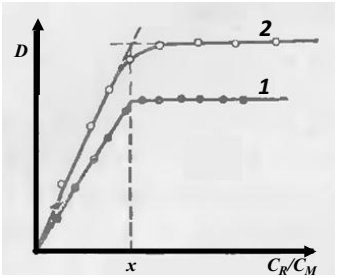


Fig. 4.7. Curba de saturaţie: *1* – pentru un complex stabil; *2* – pentru un complex puţin stabil sau instabil

Punctul de frântură pe curbă corespunde raportului coeficienţilor stoechiometrici ai reagenţilor egal cu raportul concentraţiilor lor în punctul de echivalenţă (x). În cazurile când punctul de frântură nu se evidenţiază clar, se realizează extrapolarea lui.

IV.3. Sarcini de evaluare şi autoevaluare

1. Calculaţi constanta de disociere a reagentului HR pornind de la următoarele date: absorbanţa soluţiei reagentului la pH = 7,33 este egală cu 0,442. Absorbanţele soluţiilor cu acelaşi reagent în formă de sare şi în formă acidă sunt egale cu 0,705 şi 0,017 respectiv.

Răspuns: $k = 7{,}55 \cdot 10^{-8}$

2. Aplicând metoda seriilor izomolare, determinaţi compoziţia compusului complex format în soluţia ce conţine sare de cupru(II) şi dietilditiocarbaminat de natriu (DDC), având în vedere datele experimentale prezentate în tabelul de mai jos (concentraţia ionilor de cupru în soluţii ($2{,}2 \cdot 10^{-5}$ M) este constantă).

$C_{DDC}\cdot10^5$ M	*A*	$C_{DDC}\cdot10^5$ M	*A*
0,85	0,091	5,14	0,502
1,71	0,196	6,42	0,520
2,56	0,296	8,56	0,525
3,42	0,388	10,70	0,531
4,28	0,458	12,84	0,533

Răspuns: $Cu(DDC)_2$; Cu^{2+}: DDC = 1:2

3. Stabiliţi compoziţia compusului complex format în soluţie ce conţine sare de plumb(II) şi peridilazorezorcină (PAR) prin metoda raporturilor molare, pornind de la datele experimentale prezentate în Tabelul de mai jos (concentraţia ionilor de plumb în soluţii ($4{,}4\cdot10^{-5}$ M) este constantă).

$C_{PAR}\cdot10^5$ M	*A*	$C_{DDC}\cdot10^5$ M	*A*
0,85	0,18	5,20	1,00
1,70	0,39	6,40	1,04
2,50	0,59	8,60	1,05
3,40	0,78	10,70	1,06
4,30	0,92	12,80	1,04

Răspuns: Pb(PAR); Pb^{2+}: PAR = 1:1

V. SARCINI INTEGRATE

1. Formula brută a substanţei cercetate este $C_3H_6O_2NCl$. În spectrul IR al probei apar benzile de absorbţie la numerele de undă 2985, 1560, 1460, 1365, 725 cm^{-1}. În spectrul RMN ^1H au fost identificate semnalele cu următoarele valori ale deplasării chimice: δ = 1,1 ppm (triplet), δ = 2,3 ppm (multiplet), δ = 5,8 ppm (triplet). Pornind de la aceste date, prezentaţi structura substanţei cercetate.

2. Compoziţia probei analizate corespunde formulei brute C_8H_8O. În spectrul de absorbţie în domeniul IR înregistrat pentru acest compus, sunt prezente benzi de absorbţie la următoarele numere de undă (cm^{-1}): 2820, 1690, 1600 , 1500, 1460, 1380, 760, 690. În spectrul RMN ^1H au fost identificate două semnale singlete la 2,6 şi 7,5 ppm. Având în vedere datele spectrale prezentate, identificaţi structura substanţei cercetate.

3. Spectrul de absorbţie IR al probei cu compoziţia $C_8H_8O_2$ conţine benzile de absorbţie la numerele de undă (cm^{-1}): 2900, 2820, 1695, 1605, 1510, 915, 835. În spectrul RMN ^1H au fost depistate semnale cu următoarele valori ale deplasării chimice: δ = 2,3 ppm (singlet), δ = 7,5 ppm (singlet) şi δ = 9,9 ppm (singlet). În baza datelor spectrale prezentate, stabiliţi structura substanţei analizate.

4. Folosind datele spectrale obţinute în urma investigării substanţei cu compoziţia $C_3H_7O_2N$, propuneţi formula de structură corespunzătoare: spectrul IR conţine benzi de absorbţie la numerele de undă (cm^{-1}): 2960, 1560, 1470, 1440, 1385, 850, 750; în spectrul RMN ^1H se identifică semnalele cu următoarele valori ale deplasării chimice: δ = 1,0 ppm (triplet), δ = 2,1 ppm (multiplet) şi δ = 4,4 ppm (triplet).

5. Efectuând analiza complexă a substanţei organice necunoscute, au fost obţinute următoarele rezultate:

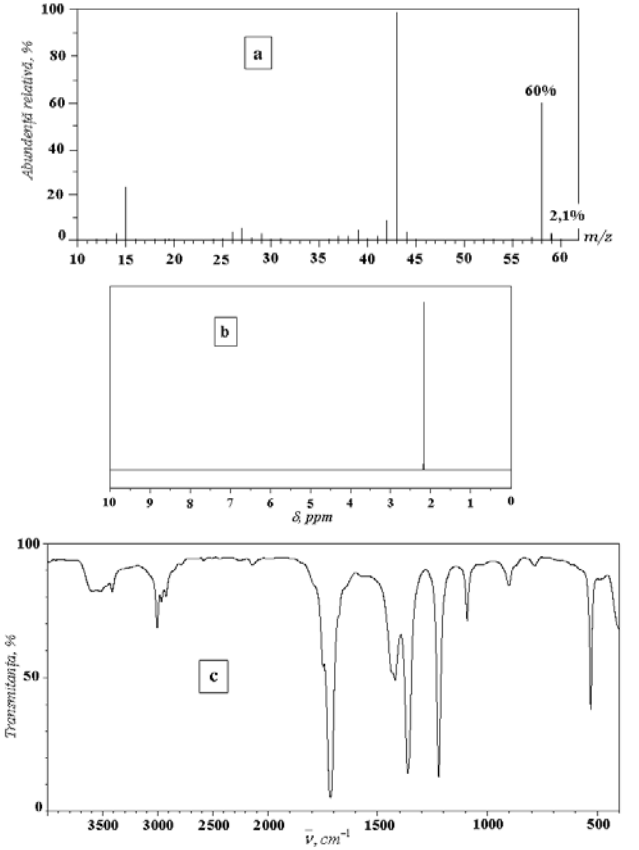
a) În spectrul de masă în regiunea ionului molecular s-au înregistrat picurile M^+(150) cu intensitatea de 100%; $(M+1)^+$(151) cu intensitatea de 9,8% şi $(M+2)^+$(152) cu intensitatea de 0,5%.

b) În spectrul IR au fost depistate benzile de absorbţie la numerele de undă (cm^{-1}): 2970, 2860, 1745, 1600, 1500, 1200, 749, 697.

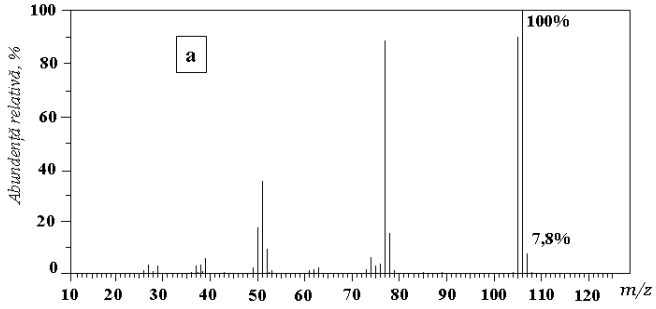
c) În spectrul RMN ^1H au apărut picurile cu următoarele deplasări chimice: δ = 1,92 (singlet); δ = 5,00 (singlet); δ = 7,2 (singlet).

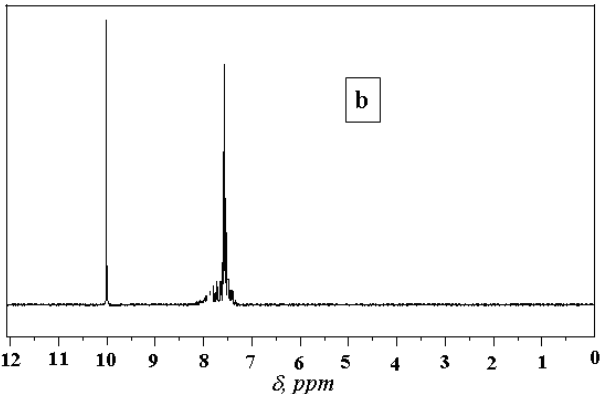
În baza acestor date, stabiliţi formula brută şi structura substanţei cercetate.

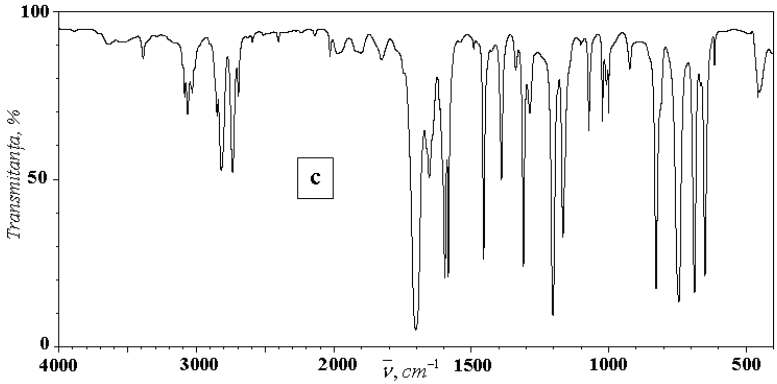
6. Determinaţi formula brută şi propuneţi formula de structură a compusului în baza spectrului de masă (a), spectrului RMN ^1H (b) şi spectrului IR (c).



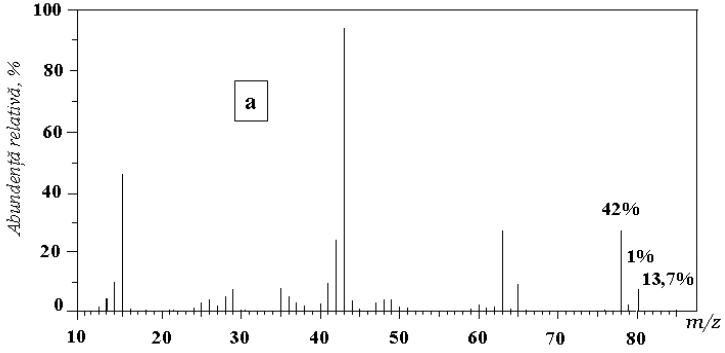
7. Stabiliţi formula brută şi propuneţi formula de structură a compusului analizând spectrul de masă (a), spectrul RMN ^1H (b) şi spectrul IR (c).

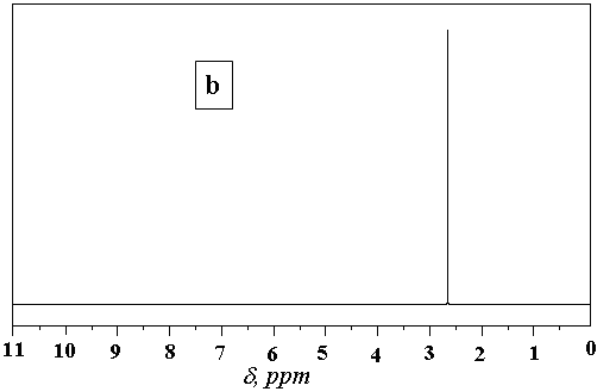


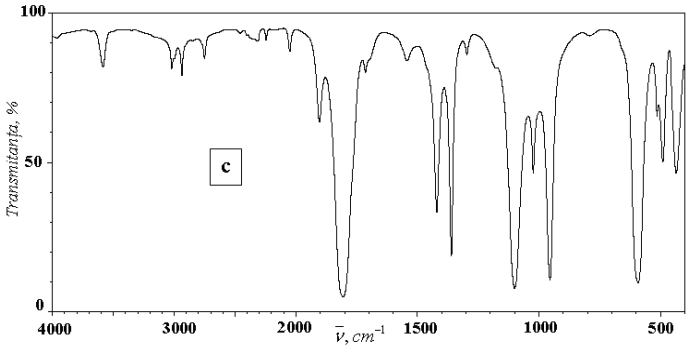




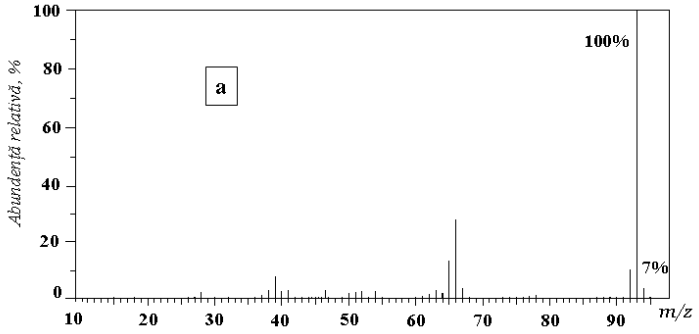
8. Determinaţi formula brută şi propuneţi formula de structură a compusului în baza spectrului de masă (a), spectrului RMN ^{1}H (b) şi spectrului IR (c).

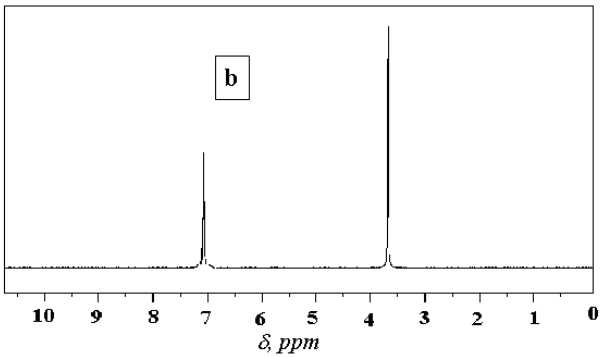


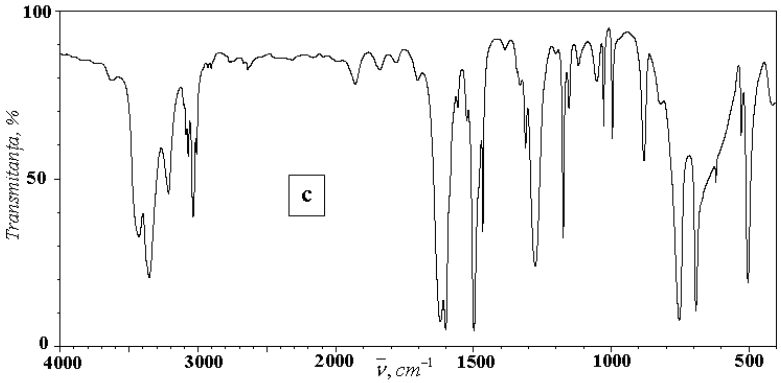




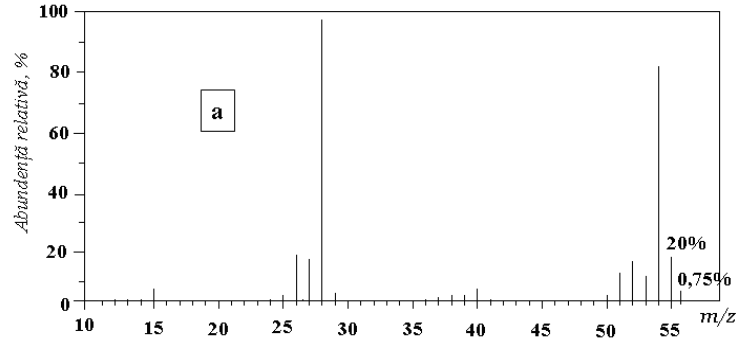
9. Folosind informaţiile furnizate de spectrul de masă (a), spectrul RMN ^{1}H (b) şi spectrul IR (c), determinaţi formula brută şi propuneţi formula de structură a compusului investigat.

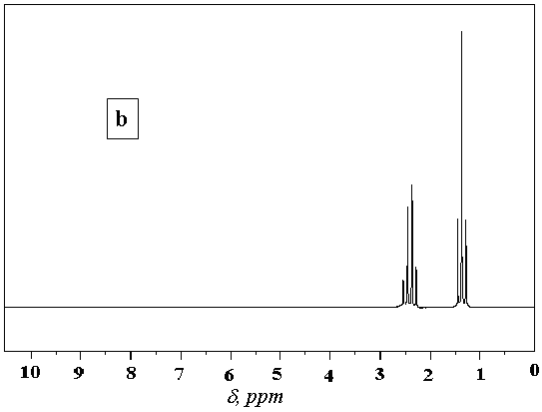


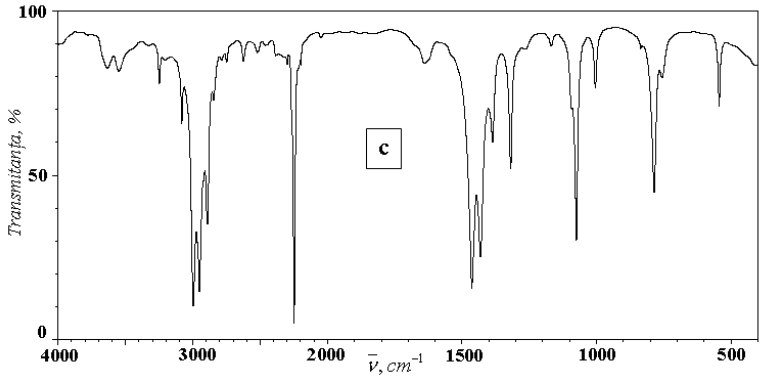




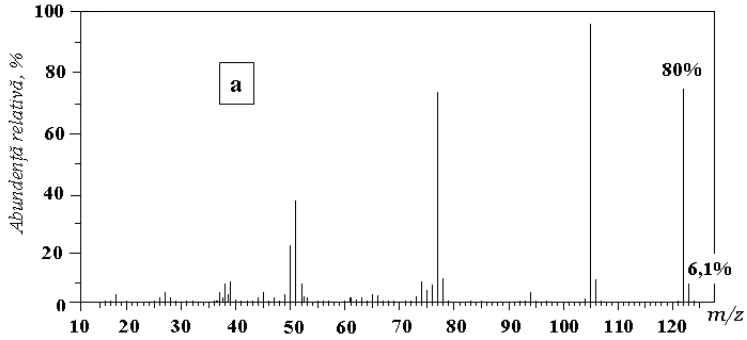
10. În baza spectrului de masă (a), determinaţi formula brută a probei analizate. Folosind spectrele RMN ^1H (b) şi IR (c), propuneţi formula de structură a compusului.

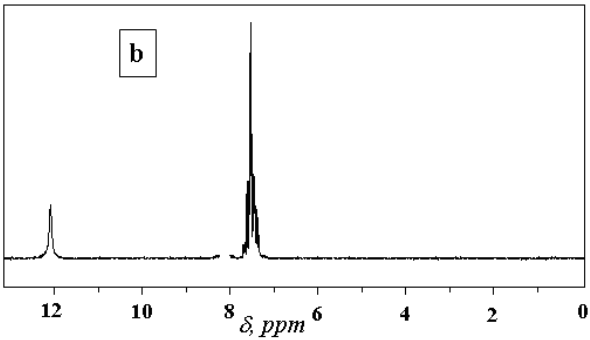


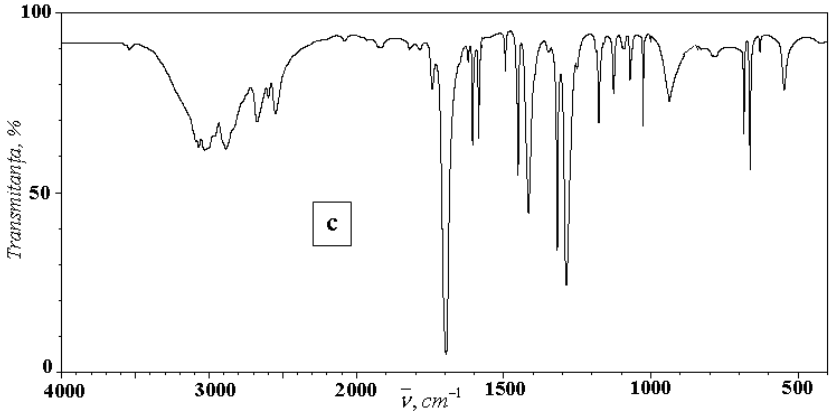




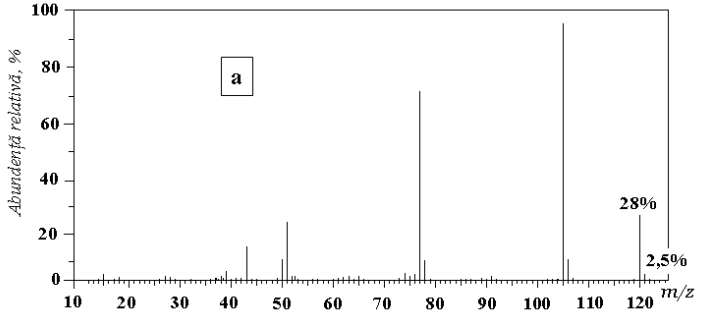
11. Determinaţi formula brută şi propuneţi formula de structură a compusului în baza spectrului de masă (a), spectrului RMN ^{1}H (b) şi spectrului IR (c).

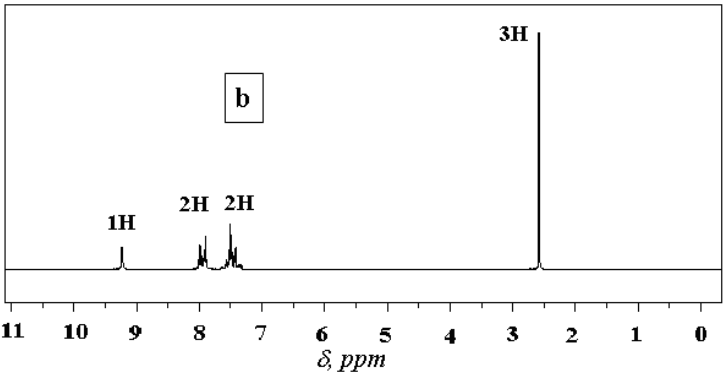


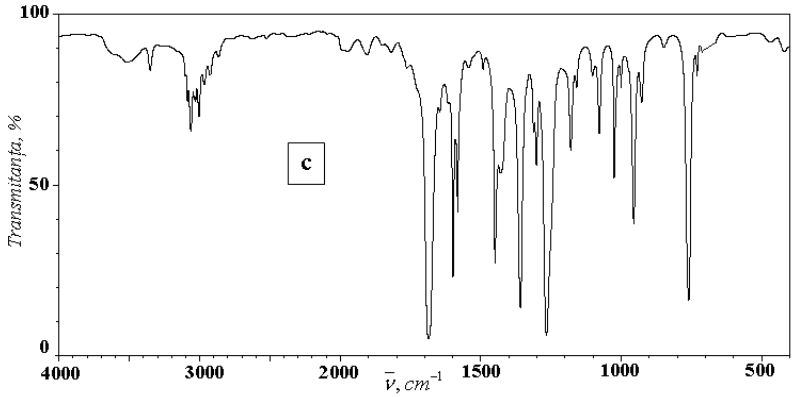




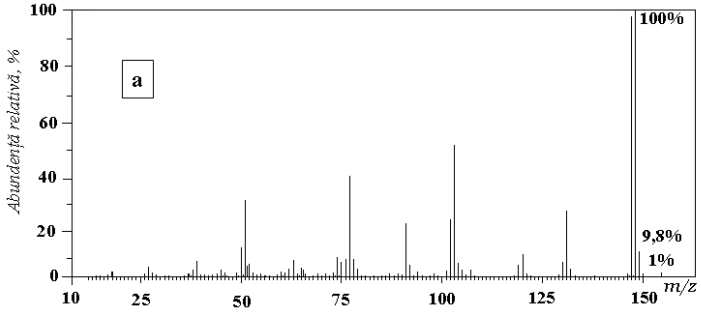
12. Stabiliţi formula brută şi identificaţi structura compusului în baza informaţiei obţinute din spectrul de masă (a), spectrul RMN ^{1}H (b) şi spectrul IR (c).

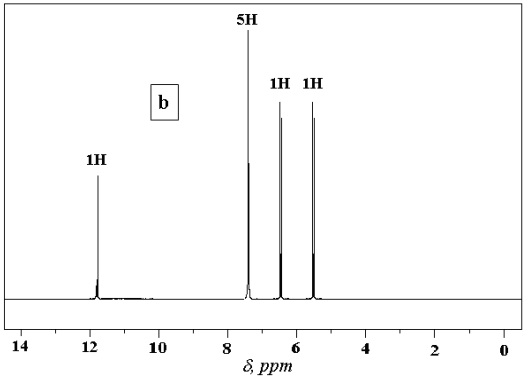


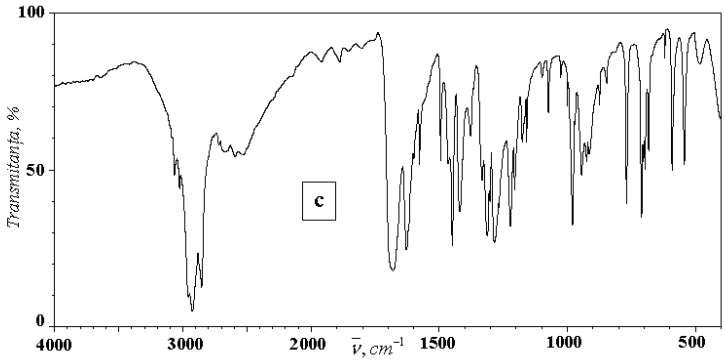




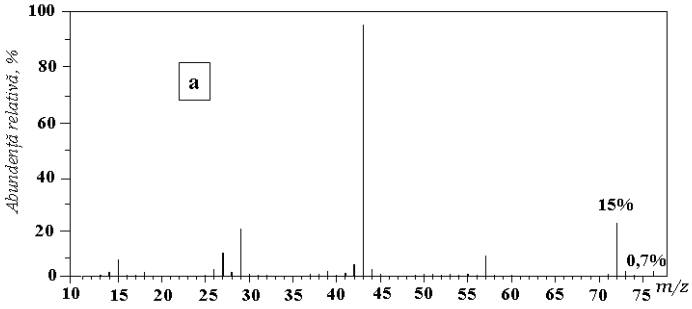
13. Ca rezultat al unei analize spectrale complexe, au fost obţinute spectrul de masă (a), spectrul RMN ^1H (b) şi spectrul IR (c). Determinaţi formula brută şi propuneţi formula de structură a compusului investigat.

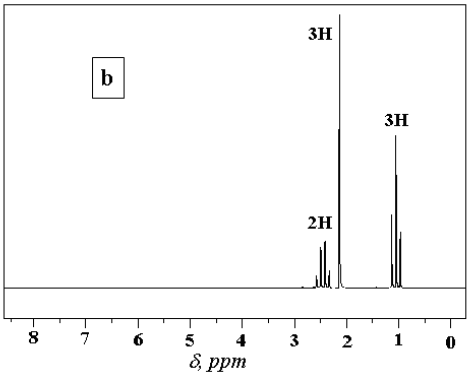


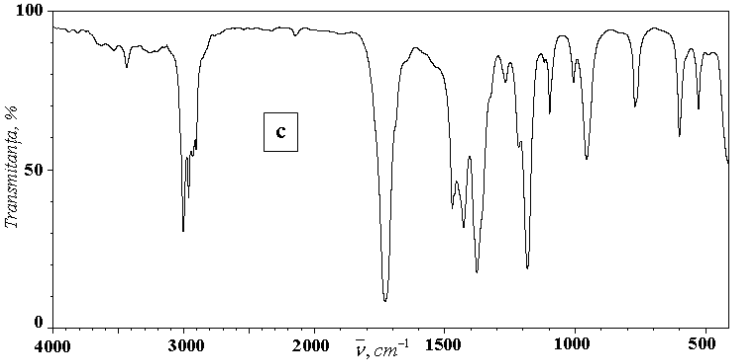




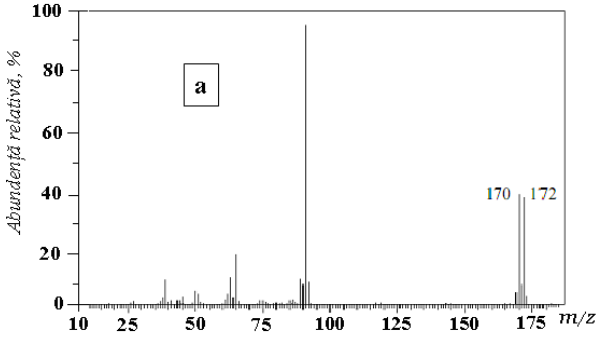
14. Stabiliţi formula brută a probei analizate în baza spectrului de masă (a). Propuneţi formula de structură a compusului, analizând spectrul RMN ^{1}H (b) şi spectrul IR (c).

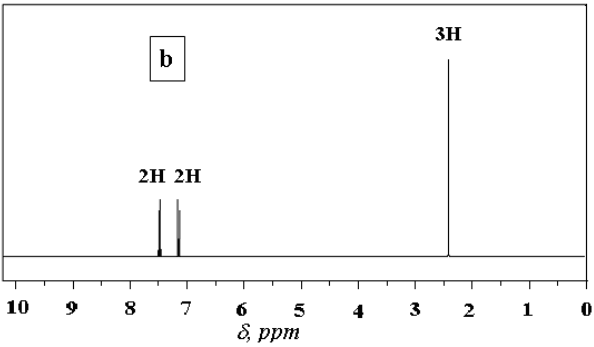


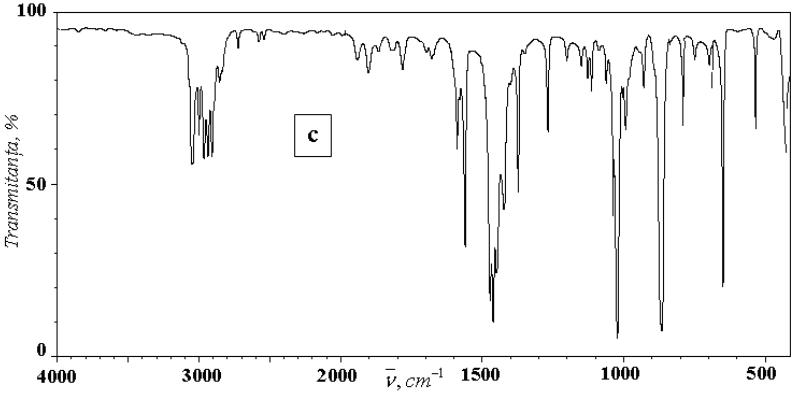




15. Determinaţi formula brută şi formula de structură a compusului folosind datele obţinute din analiza spectrului de masă (a), spectrului RMN ^{1}H (b) şi spectrului IR (c).







VI. SARCINI PENTRU LUCRUL INDIVIDUAL

1. Pentru substanţele chimice, denumirea cărora este prezentată mai jos:

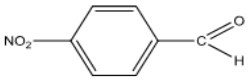
a) prezentaţi formula brută şi de structură;
b) calculaţi echivalentul de duble legături;
c) prezentaţi schematic spectrele SM, RMN şi IR.

1	Etilenclorhidrină	31	Propionitril
2	Oxipropionitril	32	Acetonitril
3	Acrilonitril	33	Buten-2-al
4	Etilacrilat	34	3-oxibutanal
5	Propilbenzen	35	Metilvinilcetonă
6	Metilsalicilat	36	Izohexilacetat
7	Acid salicilic	37	3-metil-3-oxipentan-2-onă
8	Izobromopentan	38	Eter dietilvinilic
9	Izobromodiclorohexan	39	1,1,1,3 - tetracloroizononan
10	Izoiodooctan	40	1-cloro-3-bromopropan
11	Dimetilsulfat	41	Acidul fumaric
12	Acidul metilsulfuric	42	Acidul dihidroxofumaric
13	Acidul izopropilsulfuric	43	Trifenilmetan
14	Tetrahidrofuran	44	Trifenilpropan
15	Dicloropentan	45	Acidul 3,5-dimetilbenzoic
16	Trifenilcarbinol	46	Acidul paraclorobenzoic
17	Oxibenzaldehidă	47	Acidul fenilacetic
18	Eter fenilmetilic (anizol)	48	Acidul parabromofenilacetic
19	Eter ortocrezilmetilic	49	Ciclohexanol
20	Eter metacrezilmetilic	50	Ciclohexanonă
21	Eter paracrezilmetilic	51	Metiletilcetonă
22	Eterul monometilic al hidrochinonei	52	Antrachinonă
23	Eterul dimetilic al hidrochinonei	53	Acidul trimetilacetic
24	Ortonitroanizol	54	Hidrochinonă
25	Acidul tereftalic	55	1,1-difeniletenă
26	Acidul etilbenzoic	56	1,1-difenilbutenă
27	Acidul 2-aminopropionic	57	Dietilcetonă
28	Tiouree	58	1,1-dimetilaminobutan-3-onă
29	Izobutiltiol	59	Acidul α-bromopropionic
30	Fenilnitrometan	60	4-bromotoluen

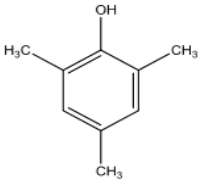
2. Pentru substanţele cu structura chimică redată mai jos:

a) prezentaţi formula brută şi denumirea;
b) calculaţi echivalentul de duble legături;
c) prezentaţi schematic spectrele SM, RMN şi IR.

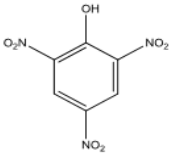
1.



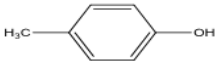
2.



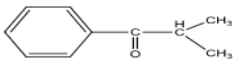
3.



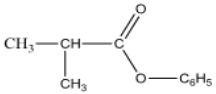
4.



5.



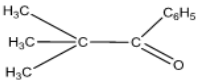
6.



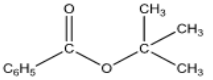
7.



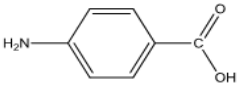
8.



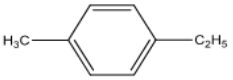
9.



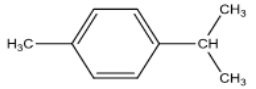
10.



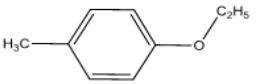
11



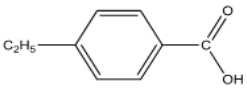
12.



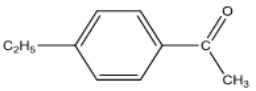
13.



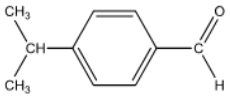
14.



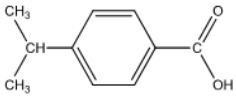
15.



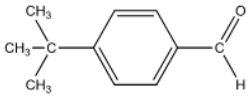
16



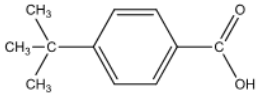
17



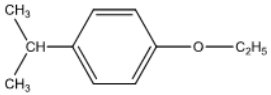
18



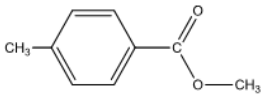
19



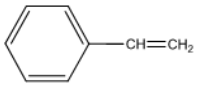
20



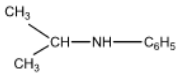
21



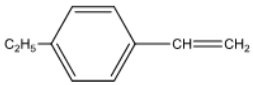
22



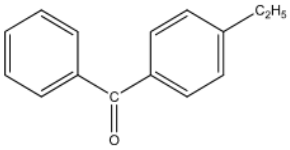
23



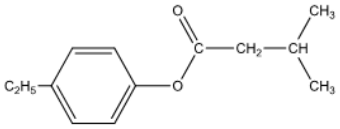
24



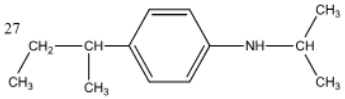
25



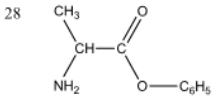
26.



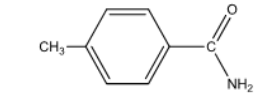
27



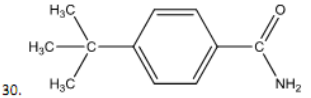
28



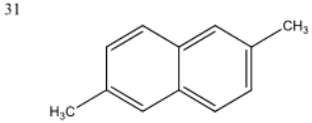
29



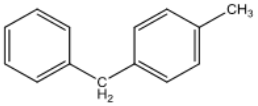
30.



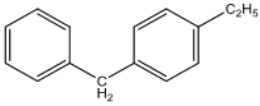
31



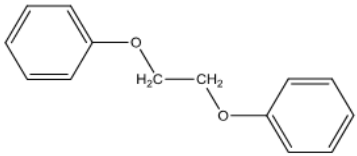
32



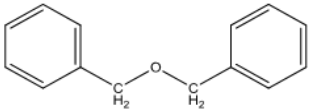
33



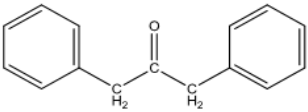
34.



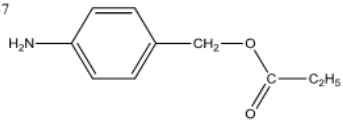
35



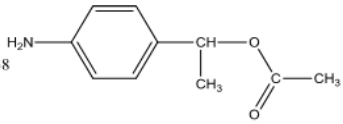
36



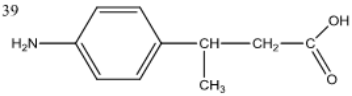
37



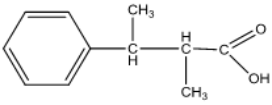
38



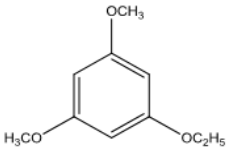
39



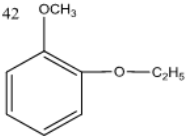
40



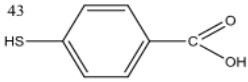
41



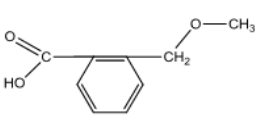
42



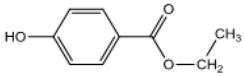
43



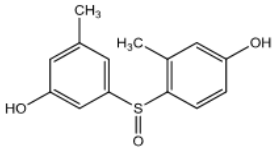
44



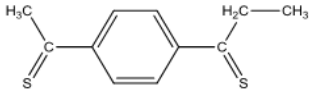
45



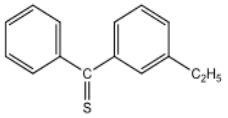
46



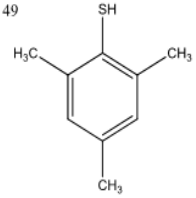
47



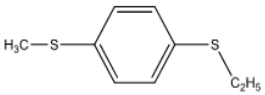
48



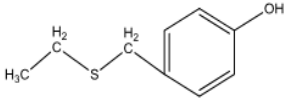
49



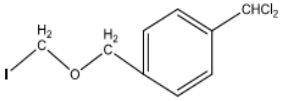
50



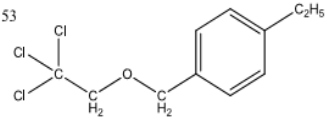
51



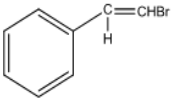
52



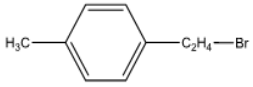
53



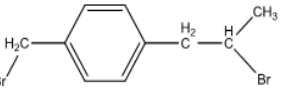
54.



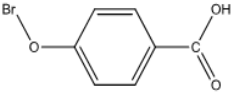
55



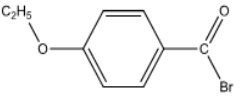
56



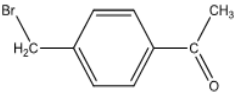
57



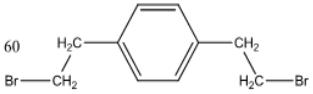
58



59



60



BIBLIOGRAFIE

1. Исак В.Г., Чеботарь Н.Г., Гуля А.П. *Физические методы исследования в вопросах и ответах: Учебное пособие для студентов химического факультета.* Главы I-III и IV-VI. Кишинев, 1988.
2. Scutaru D. *Metode spectrale utilizate în analiza structurală organică*. Iaşi, 1994.
3. Duca Gh., Gladchi V. *Lucrări practice la cursul Metode fizice de cercetare*. Chişinău: CEP USM, 2002.
4. Нифантьев И.Э., Ивченк П.В. *Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Методическая разработка.* Москва, 2006. *http://www.chem.msu.su/rus/teaching/nifantev/2006_NMR.pdf*
5. Гришаева О.В. Спектральная *идентификация органических соединений. Методические указания для студентов очного и заочного отделения фармацевтического факультета. Кемерово: КемГМА, 2010.*
6. *Ани*симова Н.А. *Идентификация органических соединений: Учебное пособие (для студентов, обучающихся по специальности «химия»)*. Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. *http://e-lib. gasu.ru/eposobia/anisimova/anisimova2.pdf*
7. Васильев А.В. *Введение в спектроскопию*. *http://www.chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/Introduction.pdf*
8. Васильев А.В. *Масс-спектрометрия*. *http://www .chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/Mass.pdf*
9. Васильев А.В. *Инфракрасная спектроскопия*. *http://www.chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/new-277_ InfraRed Spektr.pdf*
10. Васильев А.В. *Ядерный магнитный резонанс*. *http://www.chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/NMR_1.pdf*
11. Васильев А.В. *Электронная спектроскопия*. *http:// www.chem.spbu.ru/files/Vladimir/Vasiliev/Elektronnaya Spektr.pdf*
12. Тарасевич Б.Н. *Введение в спектроскопию ядерного магнитного резонанса*. Москва: МГУ, 2014. *http:// www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_NMR-etc-2014.pdf*

13. Тарасевич Б.Н. *ИК спектры основных классов органических соединений*. Москва: МГУ, 2012. *http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf*
14. *Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения. http://www.chem.msu.su/rus/teaching/ustyniuk-nmr-lectures/Lecture-1.pdf*
15. *Spectroscopie UV-Visible. http://licence3-chimie.u-bourgogne.fr/cours_supports/CM_Denat_2010_UVVis.pdf*
16. *L'analyse spectrale: UV-visible, IR et RMN. https://www.kartable. fr/terminale-s/physique-chimie/specifique /chapitres-33/l-analyse-spectrale-uv-visible-ir-et-rmn*
17. *Problems in NMR and IR Spectroscopy. http://web-spectra.chem.ucla.edu//*
18. *Spectra problems. http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch13/isp/index.html*

Aliona COTOVAIA,
Viorica GLADCHI

APLICAREA METODELOR SPECTRALE ÎN ANALIZA COMPUŞILOR CHIMICI

Problemar

Redactare – *Antonina Dembiţchi*
Asistenţă computerizată – *Maria Bondari*

Bun de tipar 16.02.2017. Formatul 60 x 84 $^{1}/_{16}$
Coli de tipar. 6,25. Coli editoriale 2,5.
Comanda 51. Tirajul 50 ex.

Centrul Editorial-Poligrafic al USM
str. Al. Mateevici, 60, Chişinău, MD 2009