

***Органическая химия –
предмет столь же
логичный, сколь
геометрия
Гриньяр***

Современные методы установления строения органических соединений

Аналитические методы

- Качественный и количественный **элементный анализ**
- Определение **молекулярной массы**

Аналитические методы

Позволяют исследовать параметры
химического строения органических
соединений:

последовательность и кратность химических связей, координационное число атомов, взаимное влияние атомов и групп атомов в молекуле, внутреннее вращение молекул и прочие перемещения с большими амплитудами, энергетические, электрические и другие молекулярные характеристики

Аналитические методы

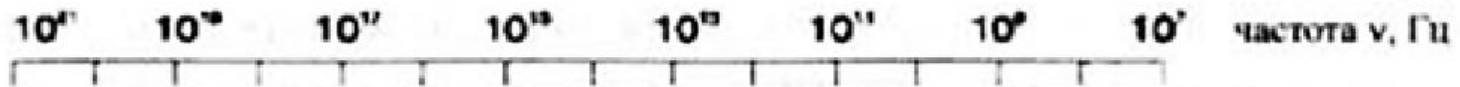
наиболее важные по практическому значению для определения строения органических соединений методы анализа:

- ***масс-спектрометрия***
- ***инфракрасная спектроскопия***
- ***спектроскопия ЯМР***
- ***электронная спектроскопия***

Спектральные методы

- Спектроскопическими методами анализа называются методы, основанные на ***взаимодействии вещества с электромагнитным излучением***

Области спектра



γ -излучение

рентгеновское излучение



ультрафиолетовое излучение



видимое излучение



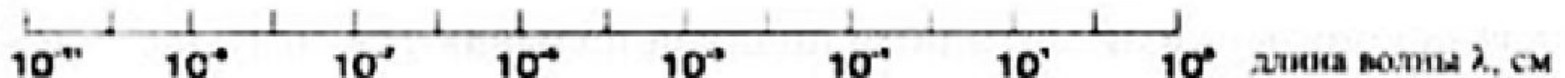
инфракрасное излучение



микроволновое излучение



радиоволны



Электронная спектроскопия

- Можно судить о структуре ***электронных оболочек*** органических молекул

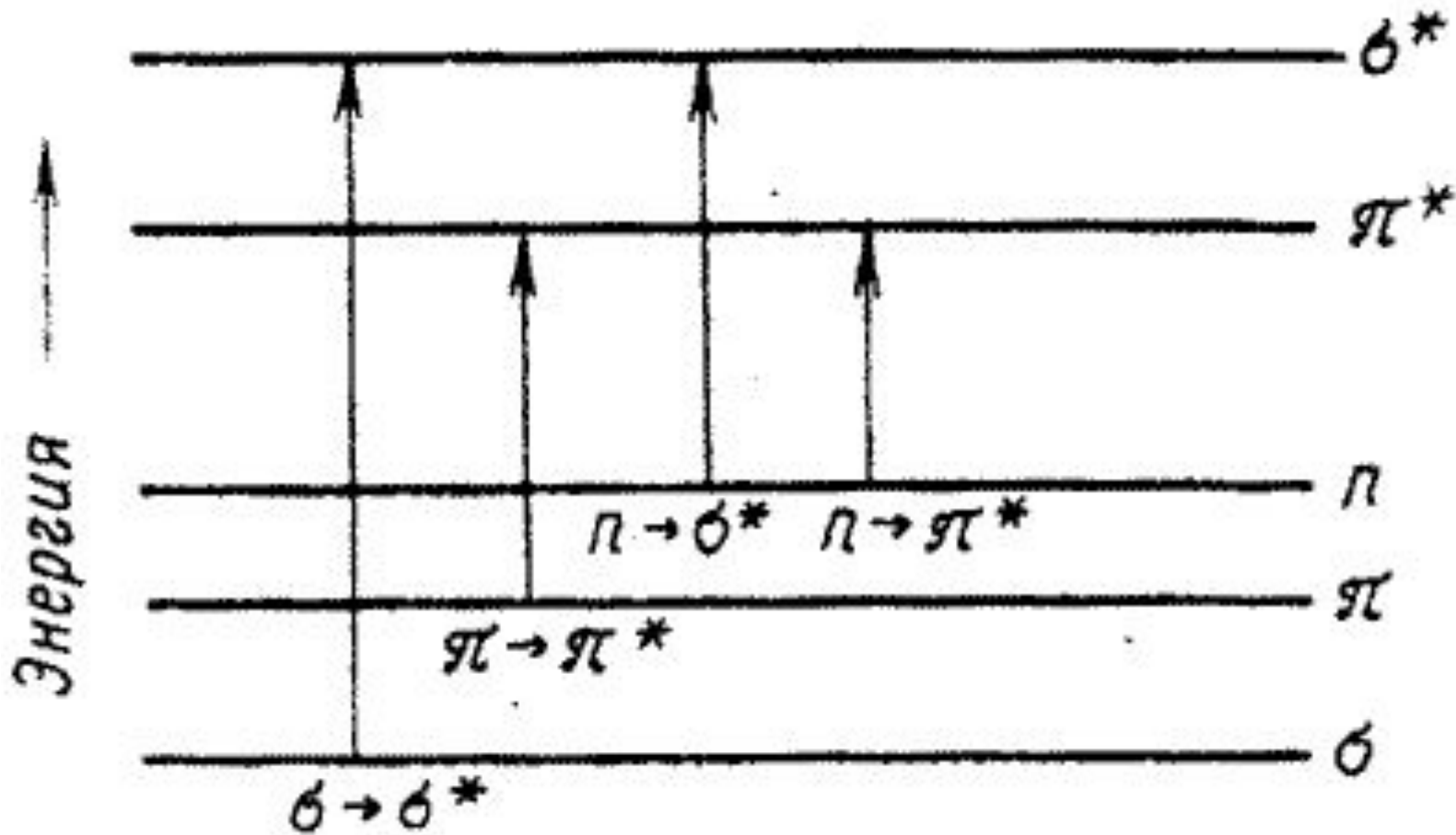
УФ-спектрометр



Электронная спектроскопия

- Поглощение веществом электромагнитных колебаний в **ультрафиолетовой** (180-400 нм) и **видимой** (400-700 нм) области обусловлено **переходом электронов** со связывающих орбиталей на разрыхляющие (возбуждение молекулы)

Электронная спектроскопия



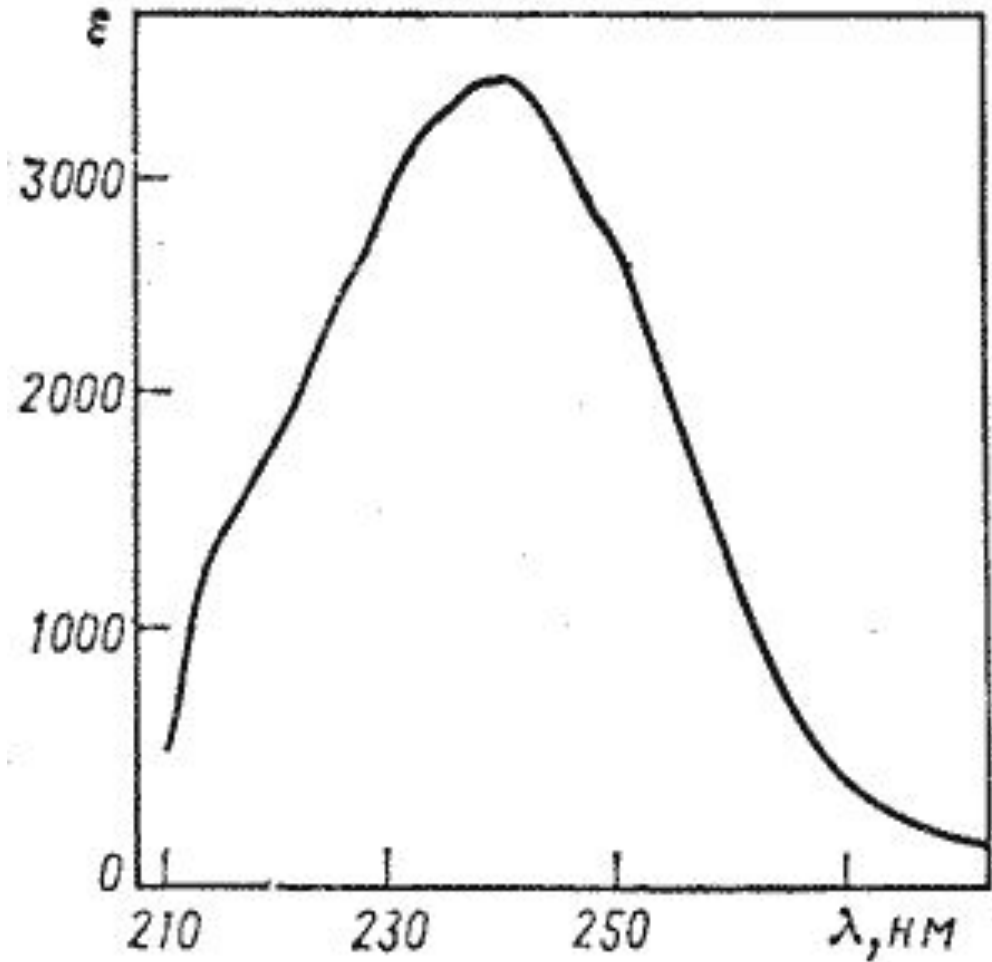
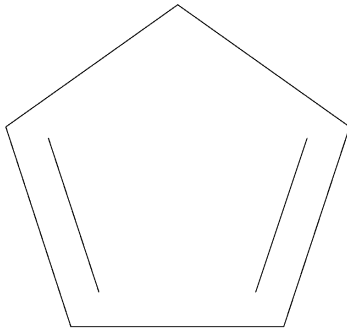
Электронная спектроскопия

- Практическое значение имеют переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$
- Группировки, вызывающие избирательное поглощение электромагнитного колебания в видимой и ультрафиолетовой части спектра, называются ***хромофорами***

Электронная спектроскопия

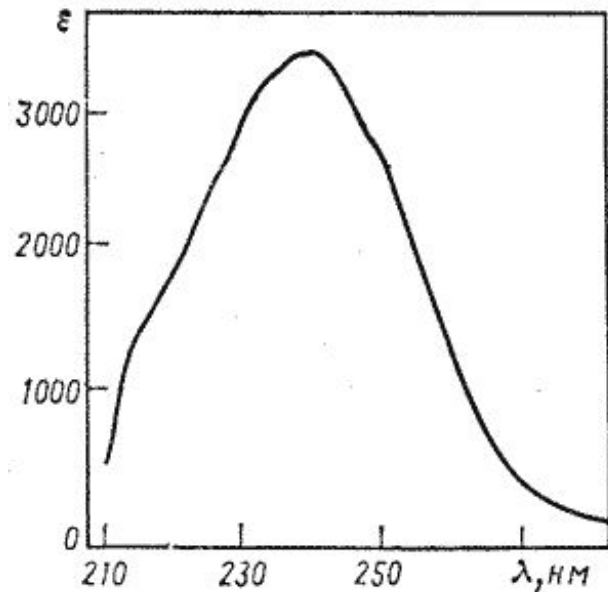
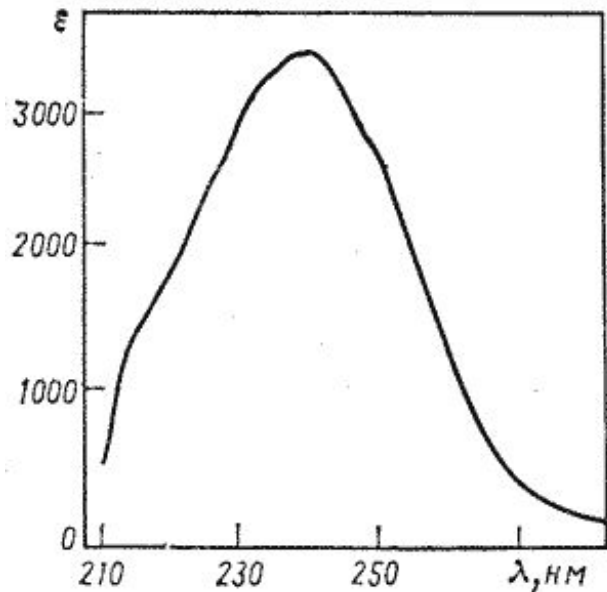
Хромофорная группа	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	Переход	Растворитель
Этиленовая $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	165	15 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	Газ
$\text{RCH}=\text{CH}_2$	193	10 000		
$\text{RCH}=\text{CHR}$ - <i>транс</i>	177			
<i>-цис</i>	180			
Ацетиленовая $\text{HC}\equiv\text{CH}$	183			
Карбонильная $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	173	6 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	»
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	190	1 900	$\pi \rightarrow \pi^*$	<i>n</i> -Гексан
Карбоксильная CH_3COOH	280	15	$n \rightarrow \pi^*$	
Азотинная $>\text{C}=\text{N}-$	290	16	$n \rightarrow \pi^*$	Гептан
(ацетоксим)	204	60	$n \rightarrow \pi^*$	Вода
Нитрильная $-\text{C}\equiv\text{N}$	190	5 000	$\pi \rightarrow \pi^*$	»
(ацетонитрил)	<160	—	—	—
Азо $-\text{N}=\text{N}-$	347	4,5	$n \rightarrow \pi^*$	Диоксан
(азометан)				
Нитрозо $-\text{N}=\text{O}$	300	100		Эфир
(нитрозобутан)	665	20		
Нитратная $-\text{ONO}_2$	270	12	$n \rightarrow \pi^*$	Диоксан
(этилнитрат)				
Нитро $-\text{NO}_2$	271	19	$n \rightarrow \pi^*$	Спирт
(нитрометан)				
Нитритная $-\text{ONO}$	218,5	1120	$\pi \rightarrow \pi^*$	Петролей-
(амилнитрит)	346,5	(широ-	$n \rightarrow \pi^*$	ный эфир
		кая со		
		струк-		
		турой)		
Сульфоксидная $>\text{S}=\text{O}$	210	1500		Спирт
(циклогексилметилсульфоксид)				
Сульфоновая $>\text{SO}_2$	<180	—	—	—
(диметилсульфон)				

Спектр поглощения *циклопентадиена*



Электронная спектроскопия

- Для *качественного анализа и идентификации*
- Роль *«паспорта вещества»*



Электронная спектроскопия

- Введение в молекулу различных заместителей или изменение внешних условий (растворителя) обычно вызывает перемещение полосы поглощения

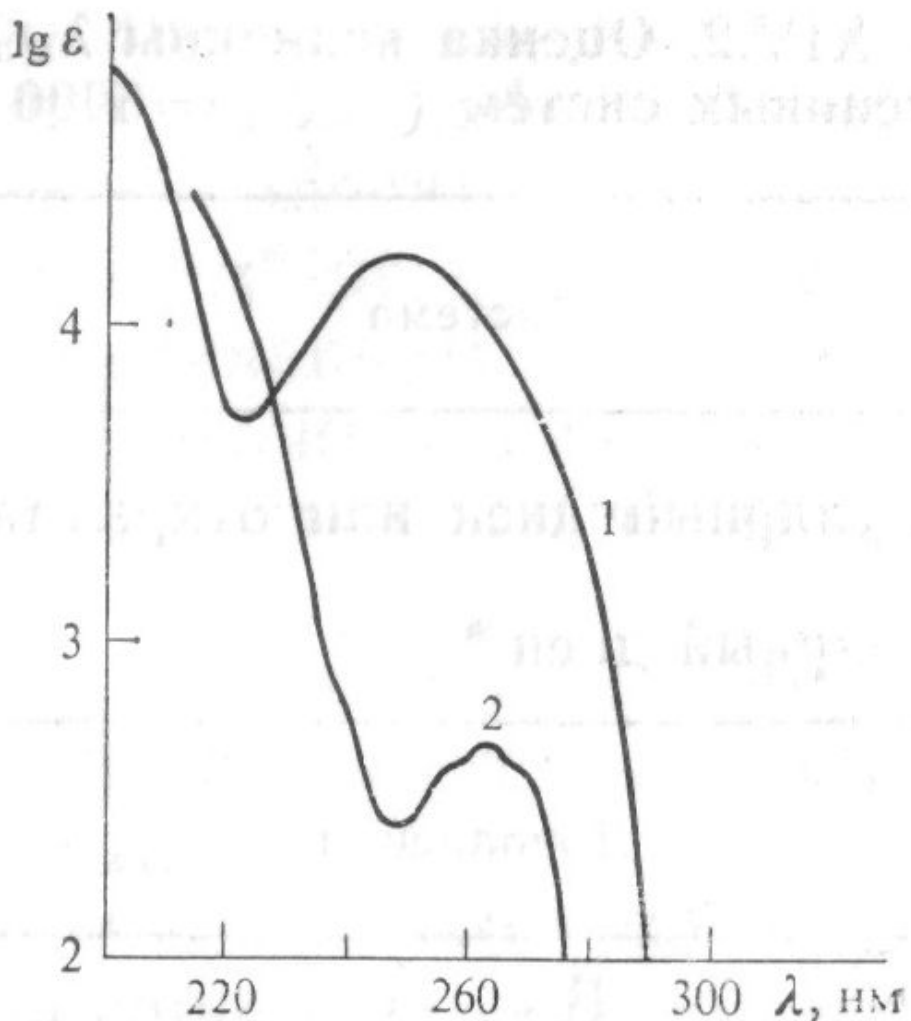
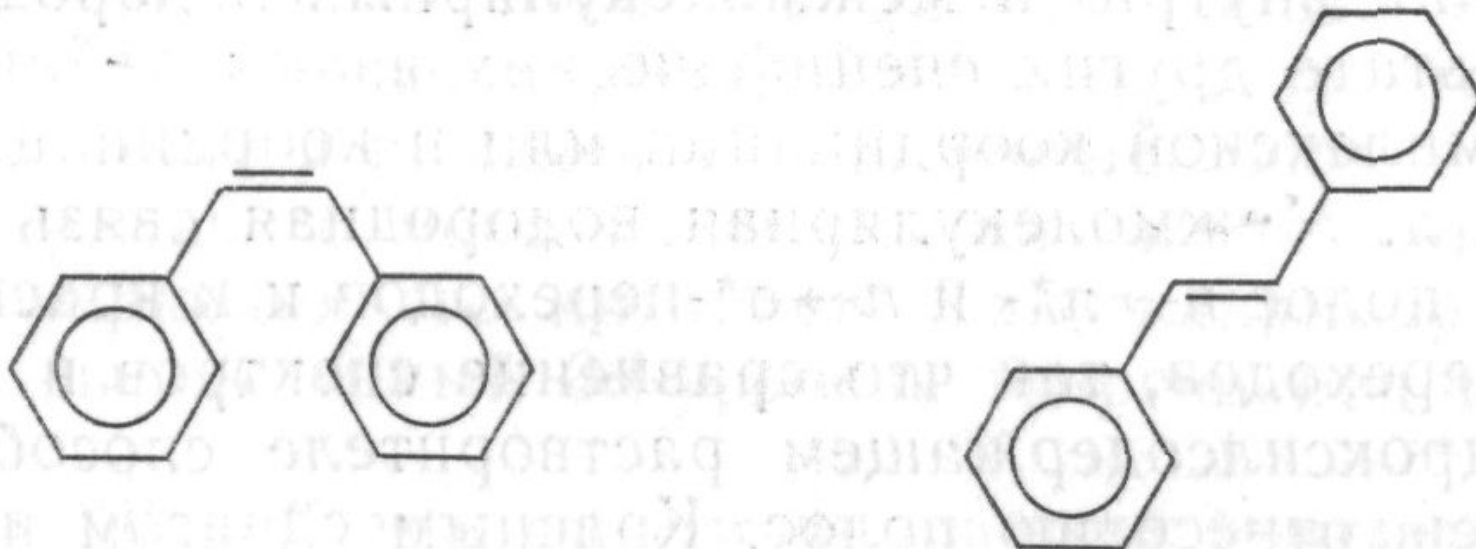


Рис. XIV.2. УФ спектры поглощения незамещенного (1) и 2, 6, 2', 6'-тетразамещенного (2) дифенила

Определение изомеров



$$\lambda_{\text{макс}} = 224 \text{ нм} \quad (\epsilon = 24000)$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 228 \text{ нм} \quad (\epsilon = 16400)$$

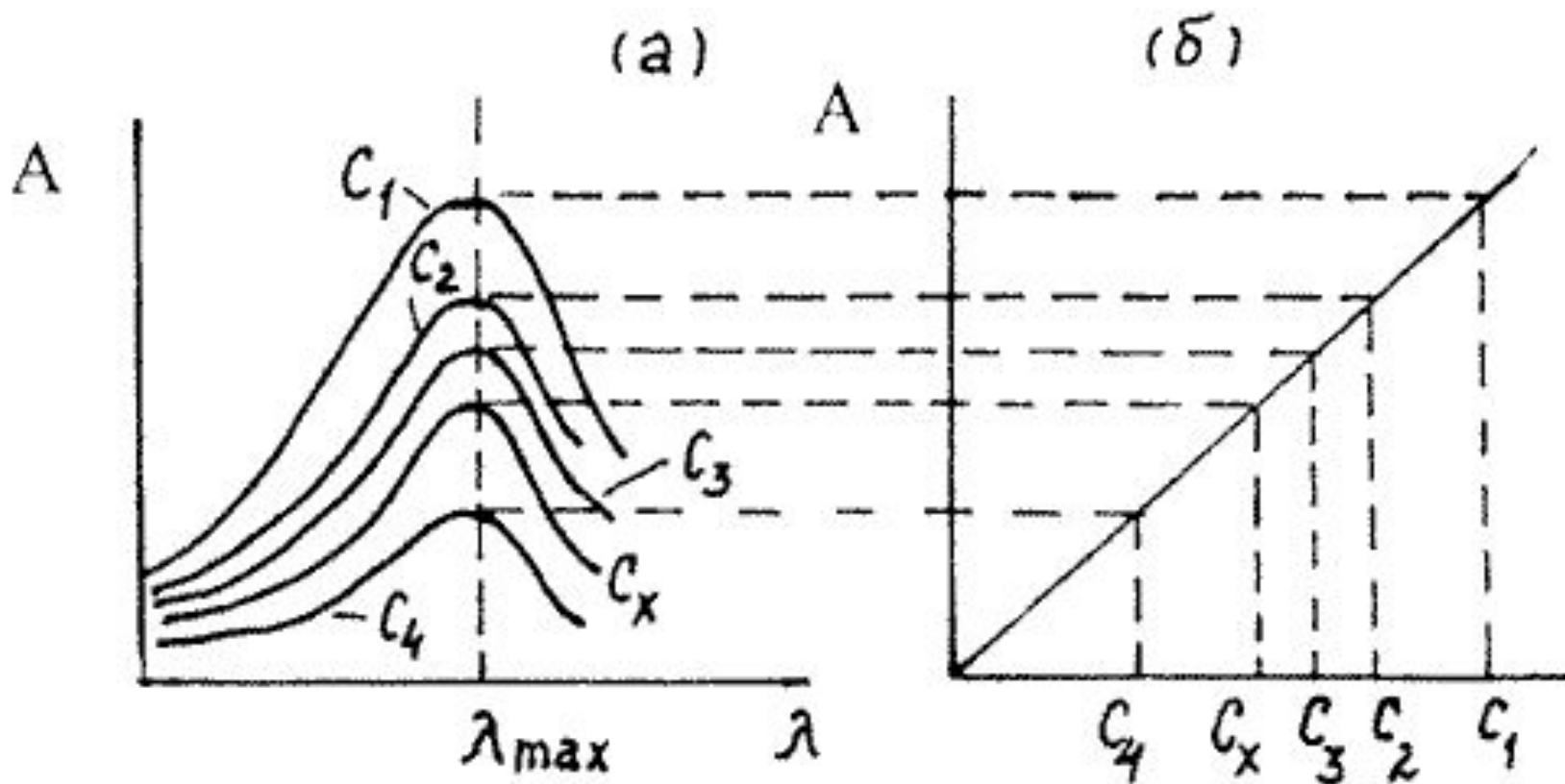
$$\lambda_{\text{макс}} = 280 \text{ нм} \quad (\epsilon = 10500)$$

$$\lambda_{\text{макс}} = 295,5 \text{ нм} \quad (\epsilon = 29000)$$

(в спиртовом растворе)

Электронная спектроскопия

- Возможность для **количественного анализа** веществ



Электронная спектроскопия

- Установление строения органических веществ?
- ***Мало пригоден***

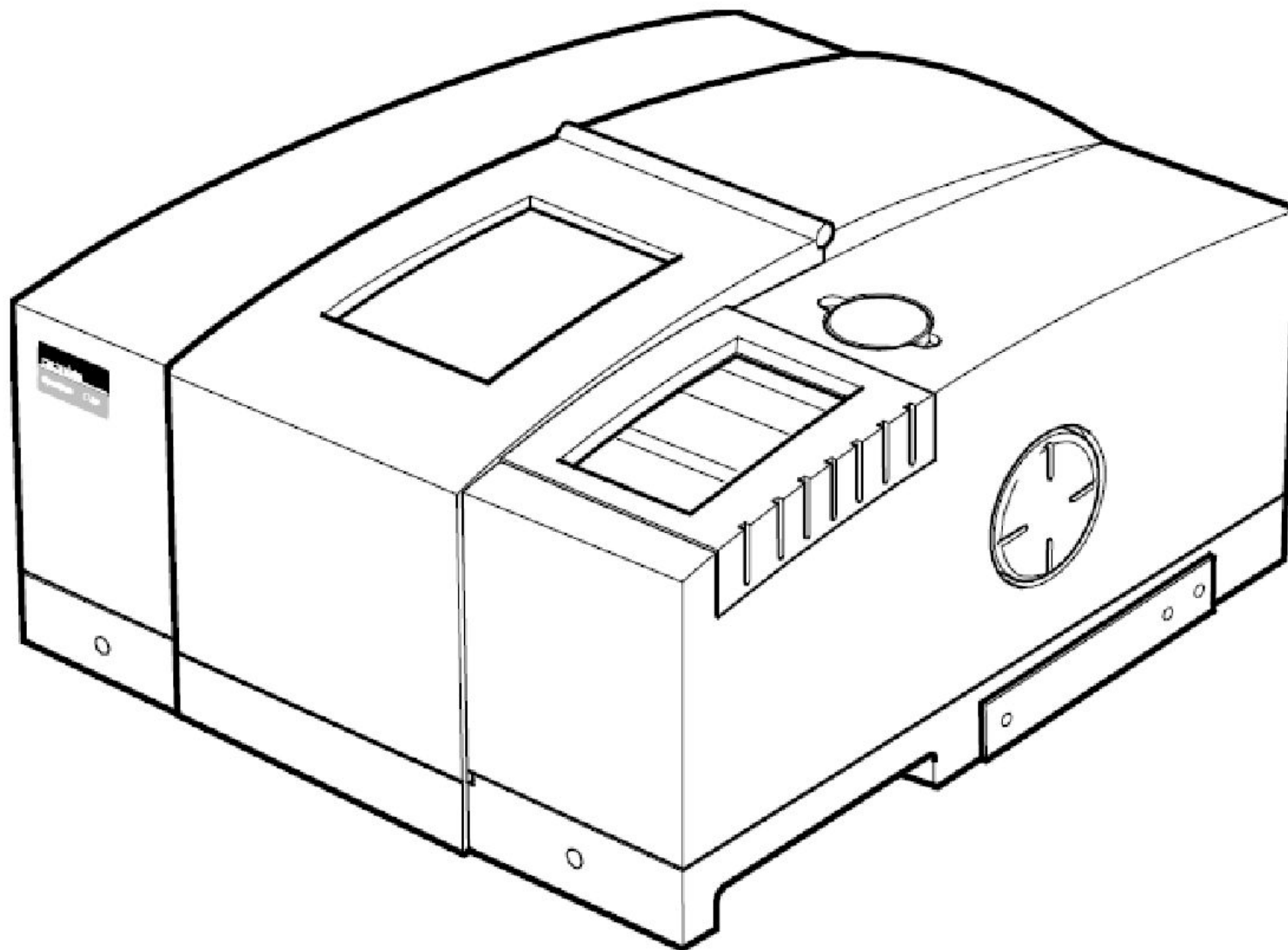
Инфракрасная спектроскопия

- Метод функционального анализа (***определение функциональных групп***)

Инфракрасная спектроскопия

- Изучает *переходы* между *колебательными энергетическими состояниями*, которые связаны с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений и определяются строением молекулы

ИК спектрометр

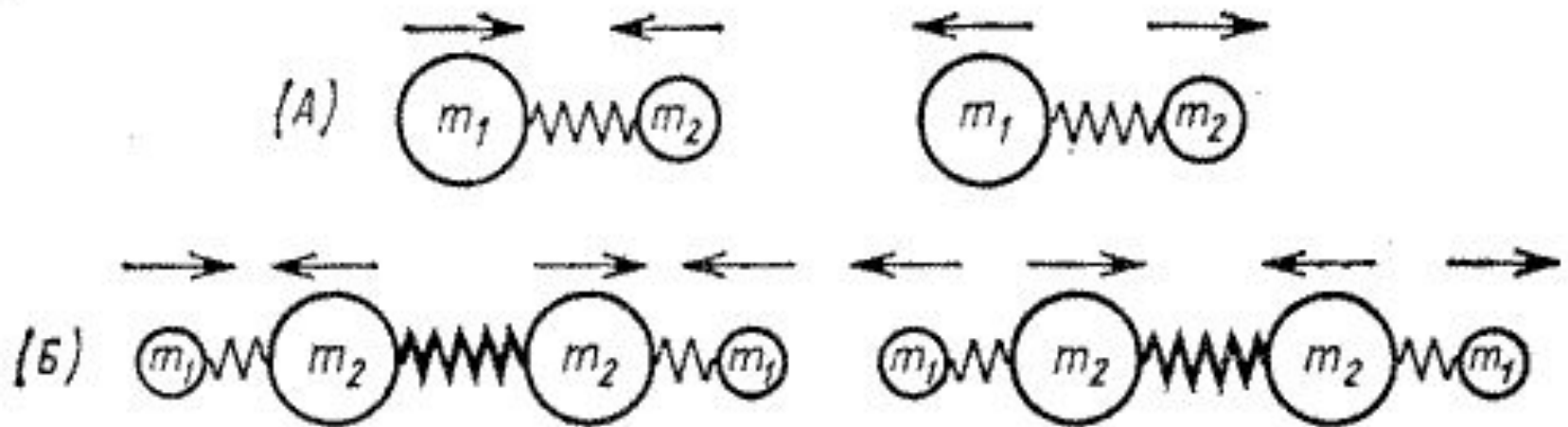


Инфракрасная спектроскопия

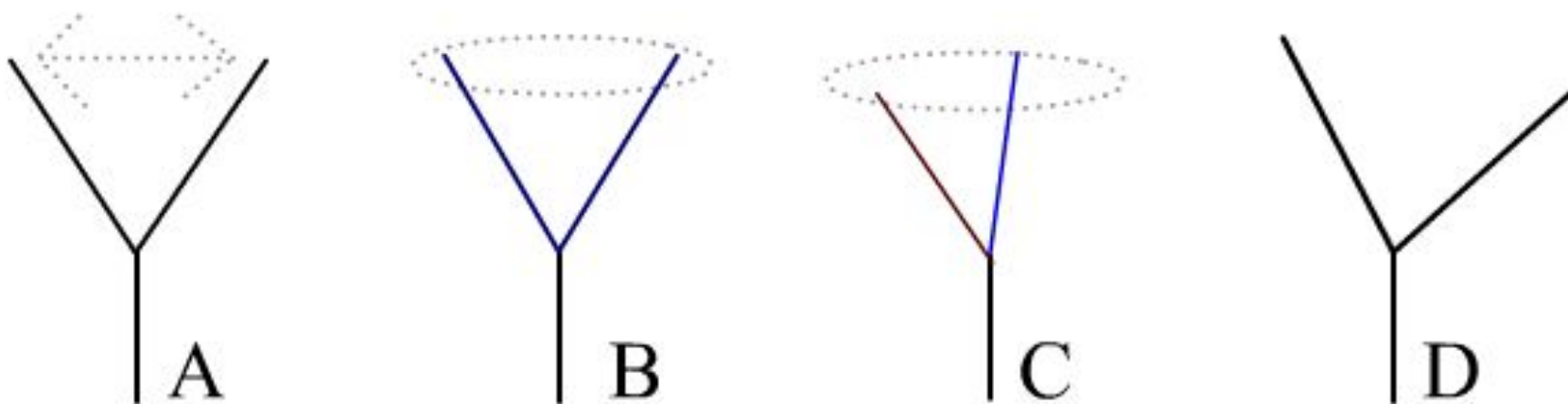
Основные типы колебаний:

- *Валентные*
- *Деформационные*

Валентные колебания



Деформационные колебания

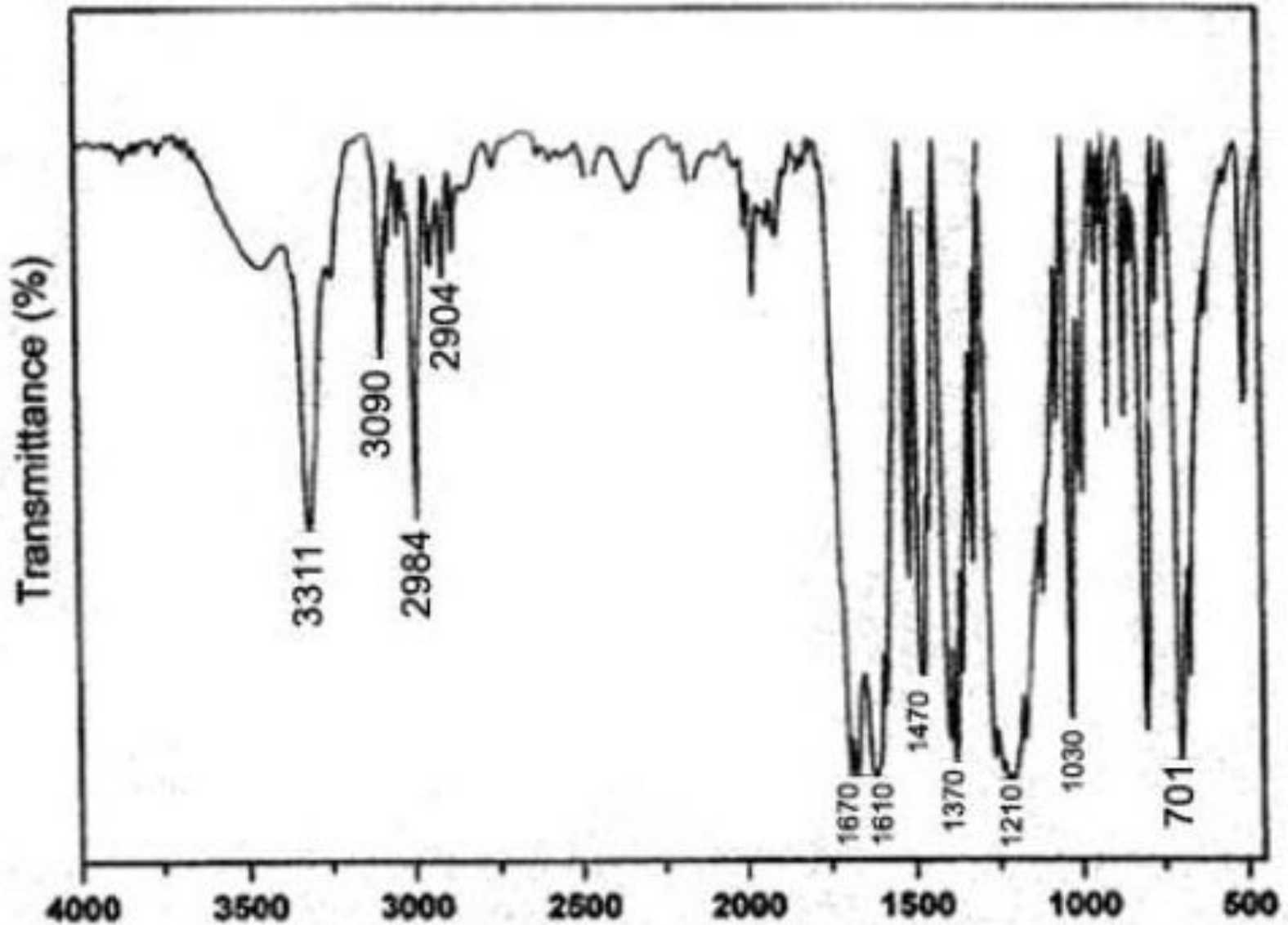


а – ножничное, б – веерное, с – крутильное, d - маятниковое

Инфракрасная спектроскопия

- При поглощении инфракрасного излучения возбуждаются только те колебания, которые связаны с изменением дипольного момента молекулы
- Все колебания, в процессе которых дипольный момент не изменяется, в ***ИК-спектрах не проявляются***

Инфракрасная спектроскопия



Инфракрасная спектроскопия

Число и частоты полос зависят:

- от числа образующих молекулу ***атомов***
- ***масс атомных ядер***
- строения и ***симметрии*** равновесной ***ядерной конфигурации***
- от ***внутримолекулярных сил***

Инфракрасная спектроскопия

Распределение *интенсивности*

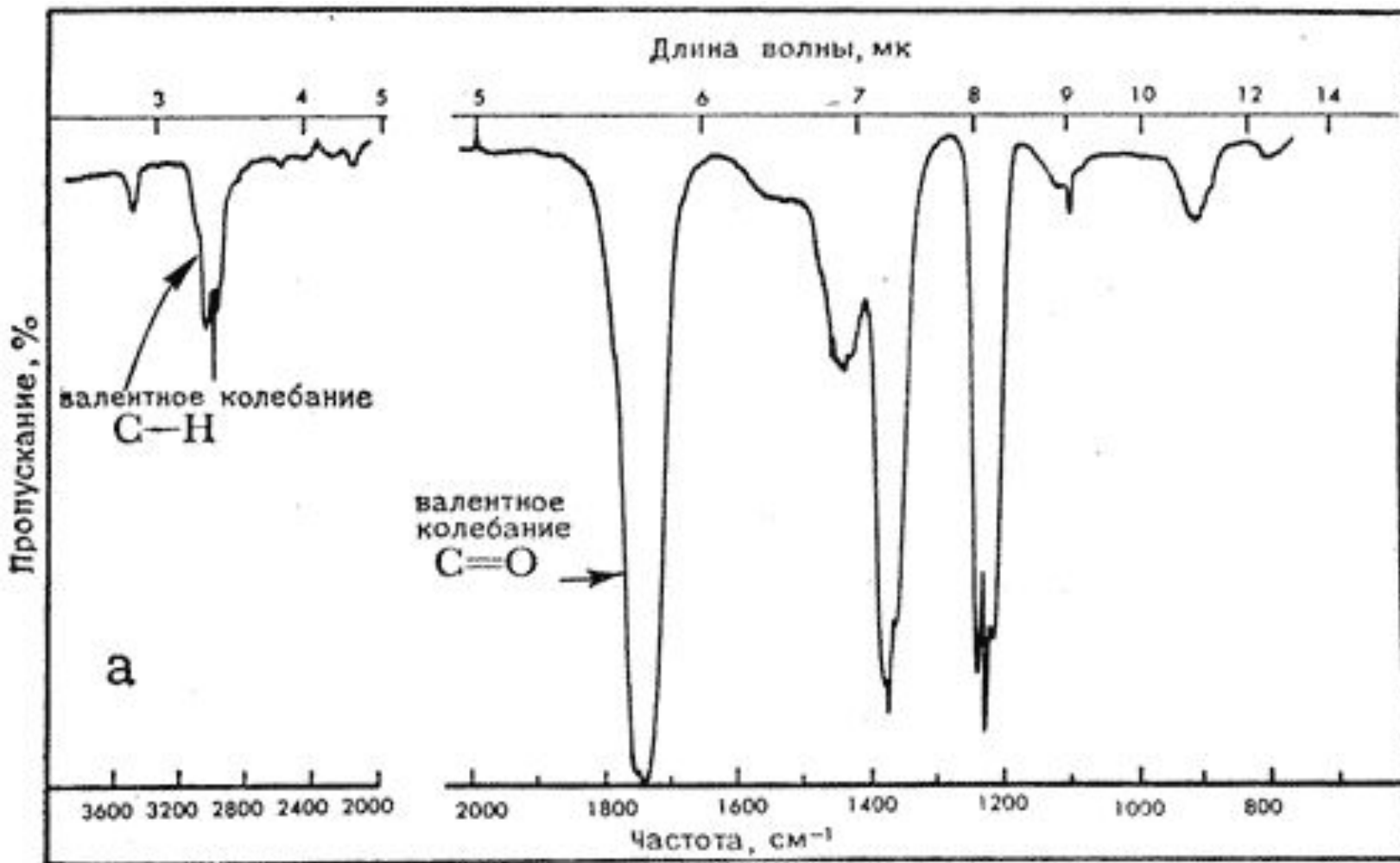
в спектре определяется:

- электрическим ***дипольным моментом*** (μ)
- ***поляризуемостью*** (α)
- изменением μ и α в процессе колебаний

Инфракрасная спектроскопия

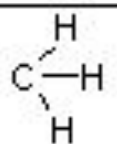
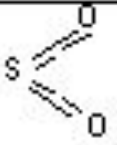
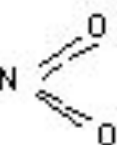
- Идентификация соединений
- Определение симметрии молекул
- ***Наличие функциональных групп***
- Сведения о внутримолекулярных силах
- Межмолекулярные взаимодействия

Спектр поглощения ацетона

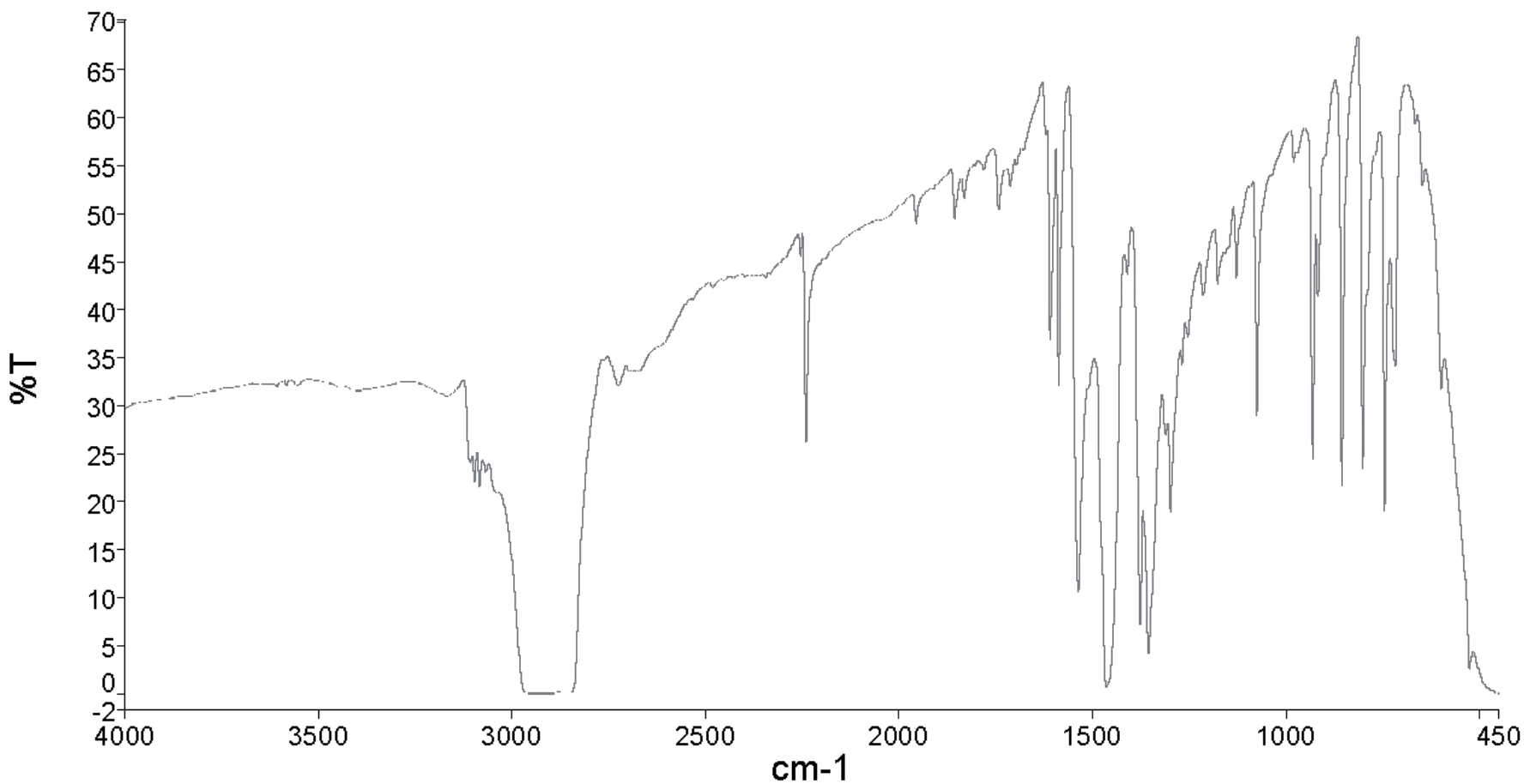


Инфракрасная спектроскопия

- Для расшифровки ИК спектра необходимо идентифицировать ***основные полосы поглощения***
- Значения волновых чисел для различных групп находят в ***корреляционных диаграммах*** и ***таблицах*** характеристических частот

Группа X	Химические связи	Alk-X		Ph-X		$\frac{I^S(\text{Ph-X})}{I^S(\text{Alk-X})}$
		$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	I^S	$\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	I^S	
-CH ₃		2900	40	2900	50	1.2
-SO ₂ R		1135	100	1160	80	0.8
-COO	C=O	1745	14	1725	100	7
-CO	C=O	1719	14	1690	160	11
-COCl	C=O	1803	12	1770	170	14
-COH	C=O	1729	13	1704	230	18
-CH=CH ₂	C=C	1642	30	1631	340	11
-C≡CH	C≡C	2118	75	2110	400	5.3
-CN	C≡N	2254	32	2231	330	10
-NO ₂		1380	35	1348	700	20

4-нитрофталонитрил



Name

Description

4НФН Sample 001 By Administrator Date понедельник, ноября 29 2010

Инфракрасная спектроскопия

- ***Определение функциональных групп в органических соединениях***

Спектроскопия ЯМР

- ***Самый*** информативный метод в определении структуры органических соединений

ЯМР спектрометр фирмы Bruker



Спектроскопия ЯМР

- *Молекулярную структуру*
- Динамику молекул
- Межмолекулярные взаимодействия
- Механизмы химических реакций
- Количественный анализ веществ в различных агрегатных состояниях

Спектроскопия ЯМР

- Структуру промежуточных продуктов химической реакции: ионов, радикалов, ион-радикалов и др.
- Количественный анализ сложных смесей: продуктов реакции, стереоизомеров, таутомеров и др.

Спектроскопия ЯМР

- Магнитными свойствами всегда обладают *ядра* с массой, выражаемой *нечетным* *числом*: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P и т. д.

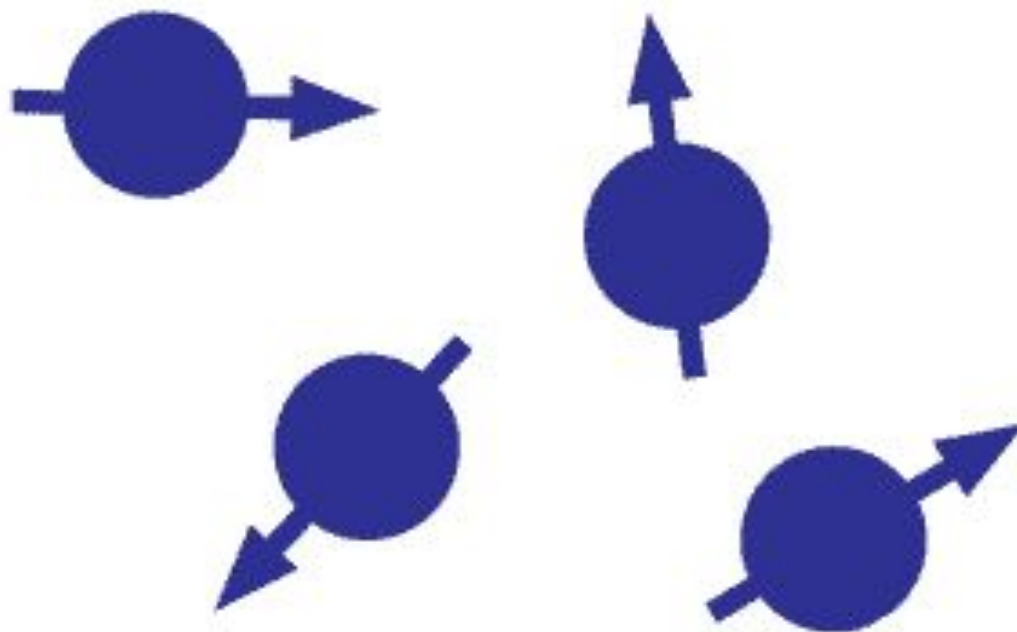
Спектроскопия ЯМР

- **Ядро ^1H** имеет самый высокий магнитный момент среди всех других ядер (естественное содержание ^1H в природе составляет почти 100 %)

Спектроскопия ЯМР

- Метод *ЯМР* ^{13}C (содержание изотопа ^{13}C в природном углероде составляет 1,1% - для записи спектра необходимо проводить накопление сигнала, что требует дополнительного времени)

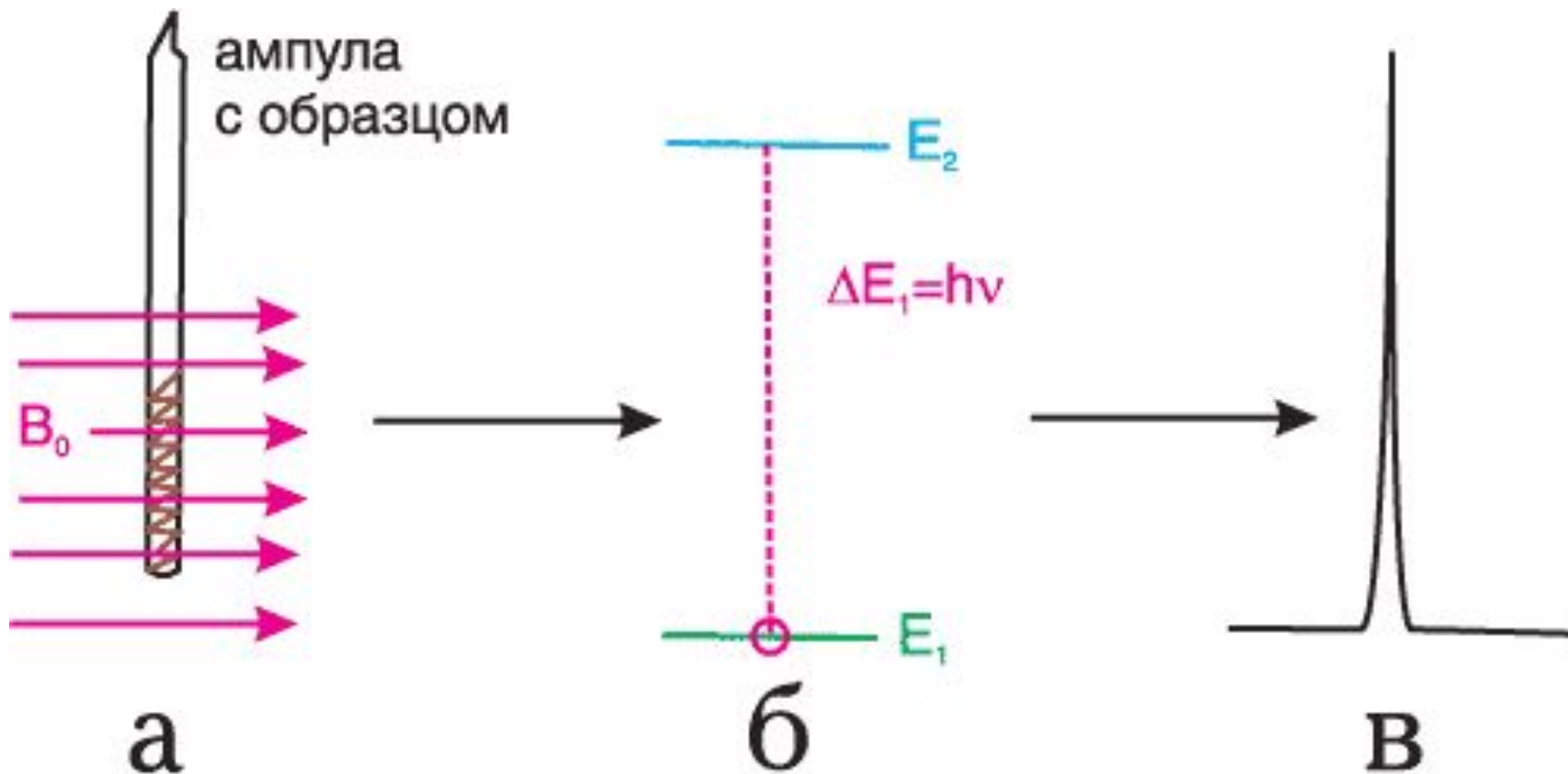
Спектроскопия ЯМР



Спектроскопия ЯМР

- Помещают образец одновременно в **два магнитных поля** – одно постоянное, а другое – радиочастотное

Спектроскопия ЯМР



Спектроскопия ЯМР

- Сигналы ЯМР отражают влияние целого ряда слабых **взаимодействий между ядрами и электронами** внутри молекулы, между различными ядрами одной молекулы и между ядрами соседних молекул

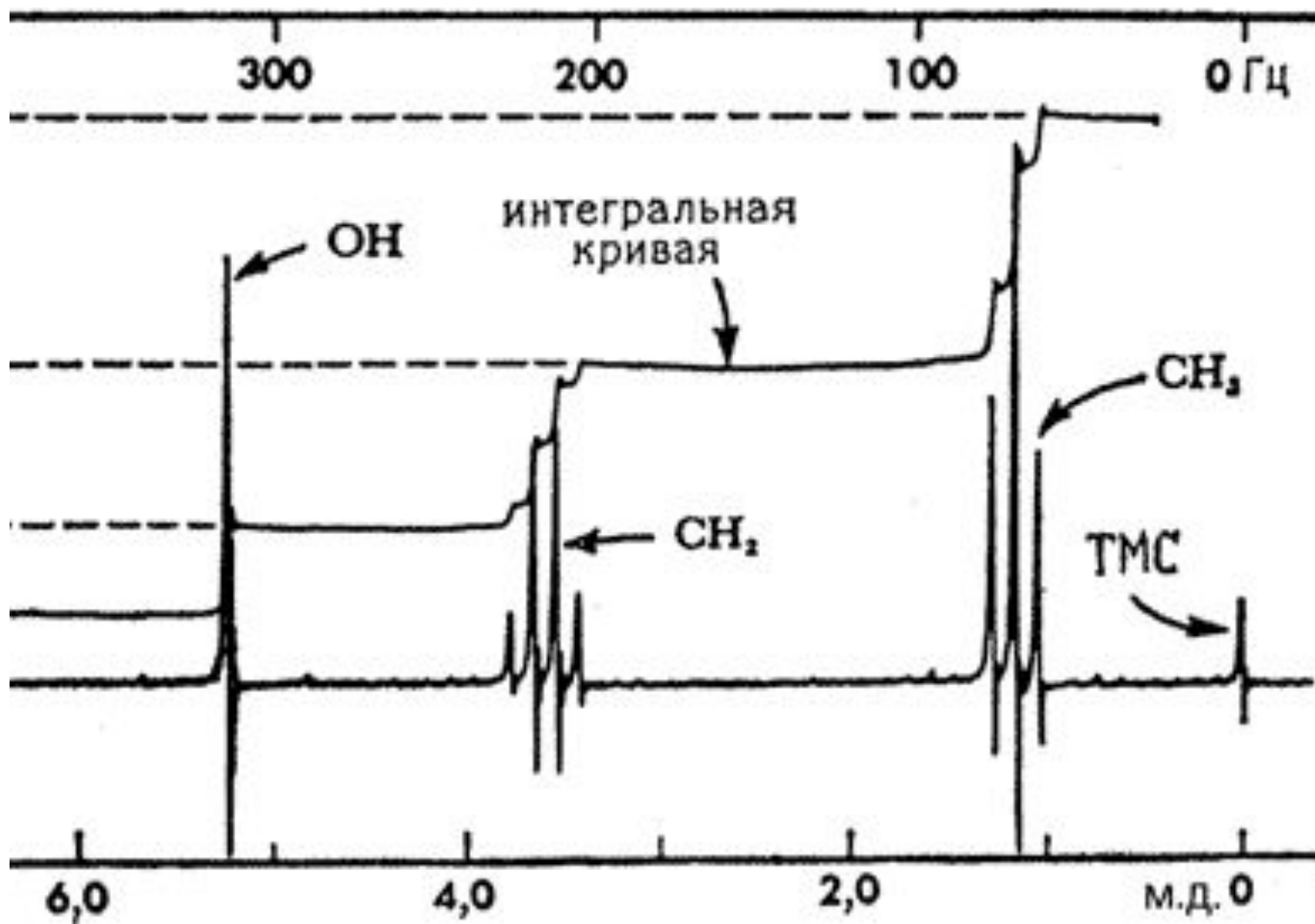
Спектроскопия ЯМР

- Для каждого типа **неэквивалентных атомов** (с магнитными свойствами) имеется **свой сигнал**

ЯМР-спектр

- ***Зависимость*** поглощенной энергии от частоты и представляет собой ЯМР-спектр

Пример спектра этанола



Спектроскопия ЯМР

Важнейшие характеристики :

- ***Химический сдвиг***
(определяемый по центру мультиплета)

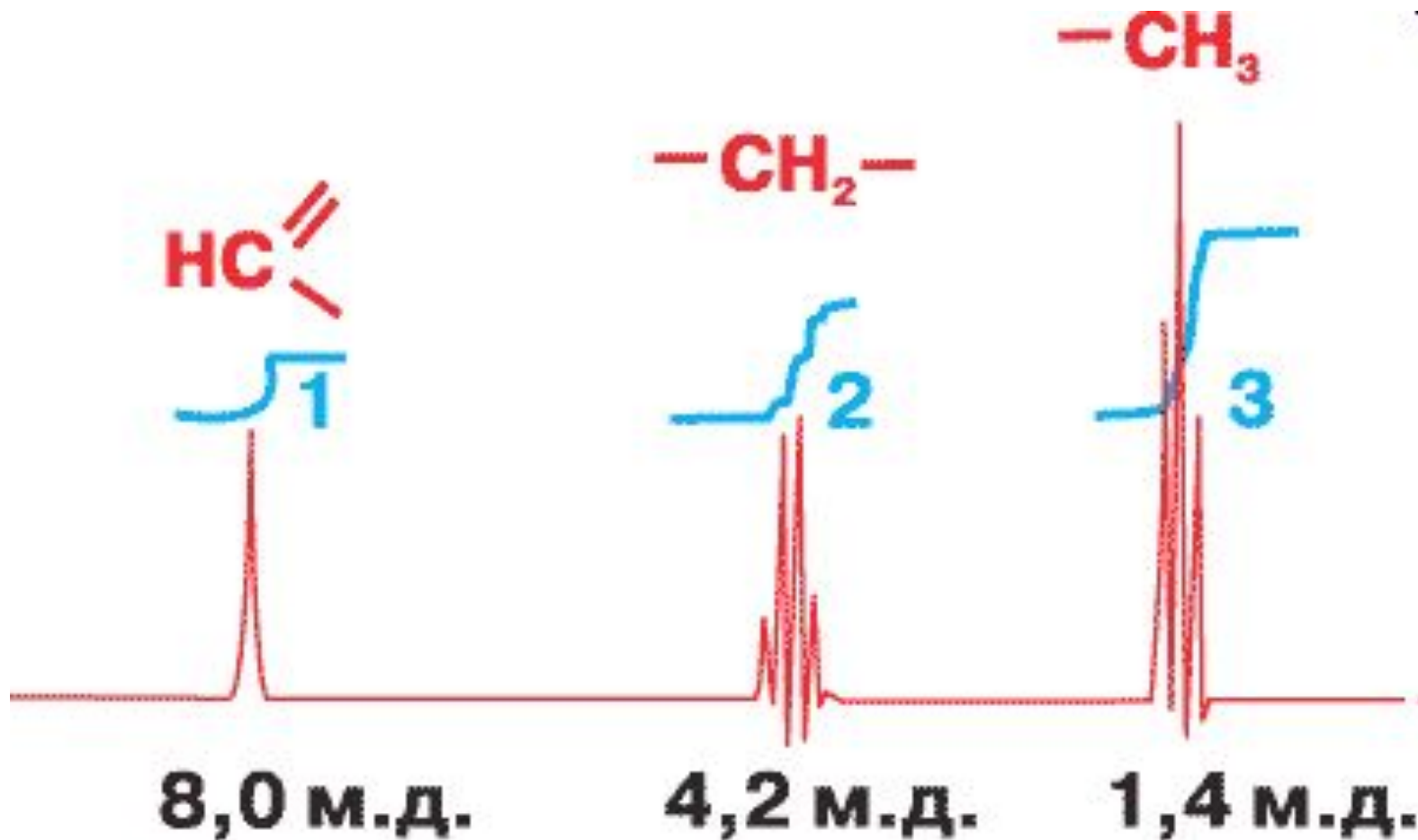
$$\delta = (\Delta\nu/\nu_0) \cdot 10^6 = (\Delta H/H_0) \cdot 10^6,$$

где $\Delta\nu$ (или ΔH) – расстояние от резонансной линии до эталонной линии спектра (ТМС), измеренное в Гц

Химический сдвиг

- Химические сдвиги ЯМР обусловлены **электронным экранированием ядер**, а величина химического сдвига зависит от наличия тех или иных заместителей

Химический сдвиг (этилформиат)



Химический сдвиг

- Хлороформ (CHCl_3) 7,27 м.д.
- Метиленхлорид (CH_2Cl_2)
5,3 м.д.
- Метилхлорид (CH_3Cl) 3,1 м.д.
- Бензол (C_6H_6) 7,27 м.д.

Химический сдвиг

- Зависит от внешних факторов: растворителя, концентрации и температуры образца (для функциональных групп, содержащих гетероатомы NH, OH, SH и др.)

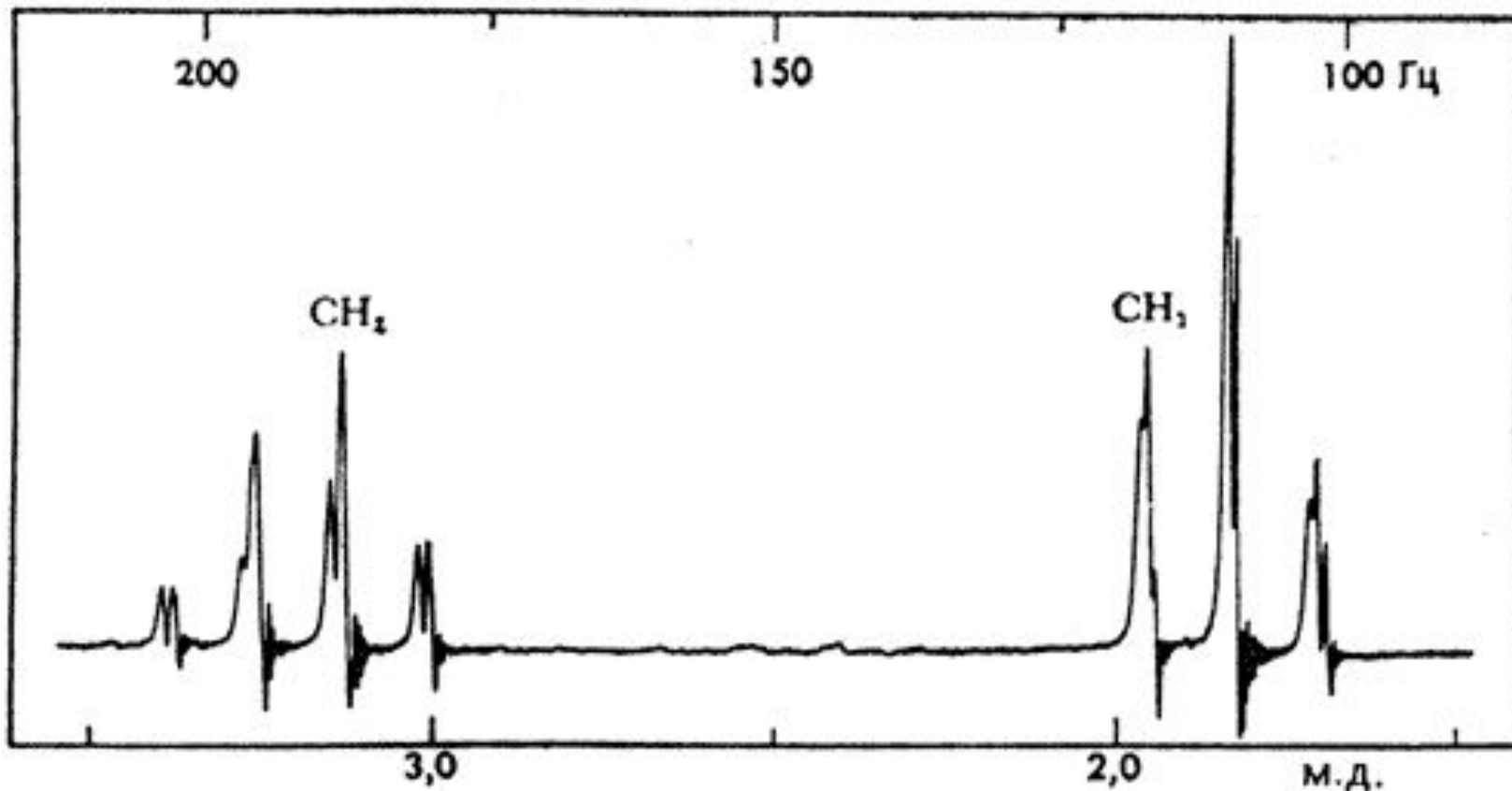
Спектроскопия ЯМР

Важнейшие *характеристики* :

- ***Мультиплетность*** сигнала, связанная с числом взаимодействующих ядер и их спинами

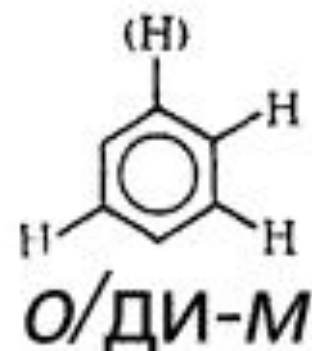
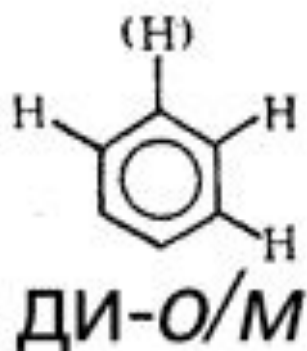
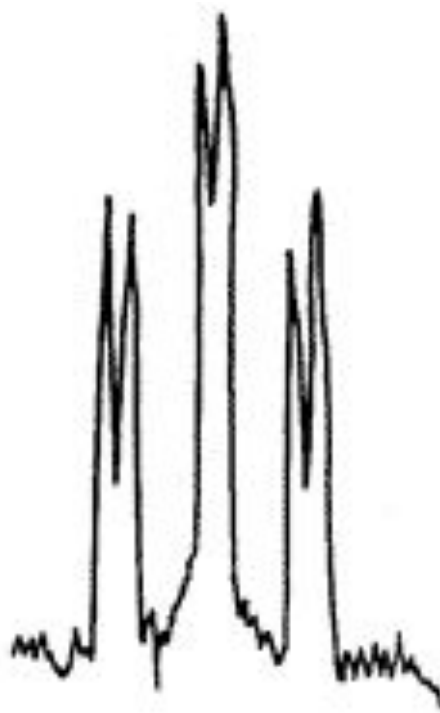
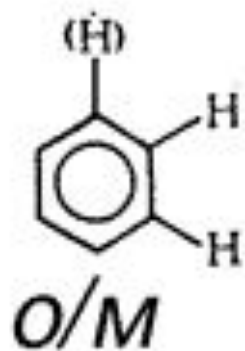
Мультиплетность

Йодистый этил $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$



Вид сигнала	Число линий	Распределение интенсивностей
Синглет	1	1
Дублет	2	1 : 1
Триплет	3	1 : 2 : 1
Квартет (квадруплет)	4	1 : 3 : 3 : 1
Квинтет	5	1 : 4 : 6 : 4 : 1
Секстет	6	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
Септет	7	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

Мультиплетность

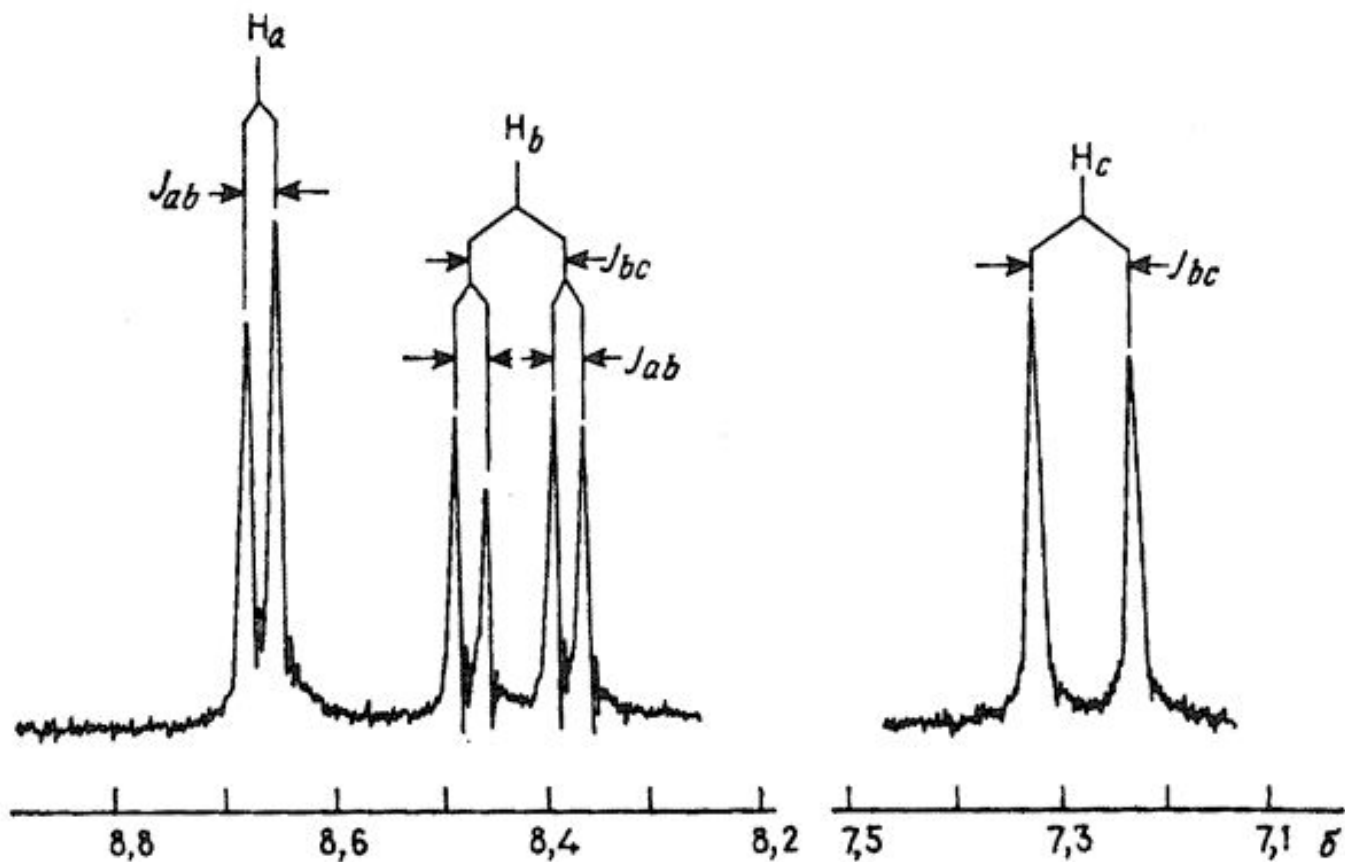
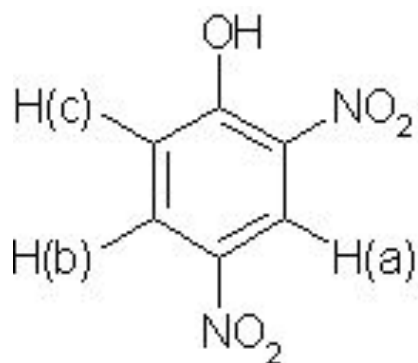


Спектроскопия ЯМР

Важнейшие характеристики :

- Константы *спин-спинового взаимодействия* ядер

Константы спин-спинового взаимодействия ядер

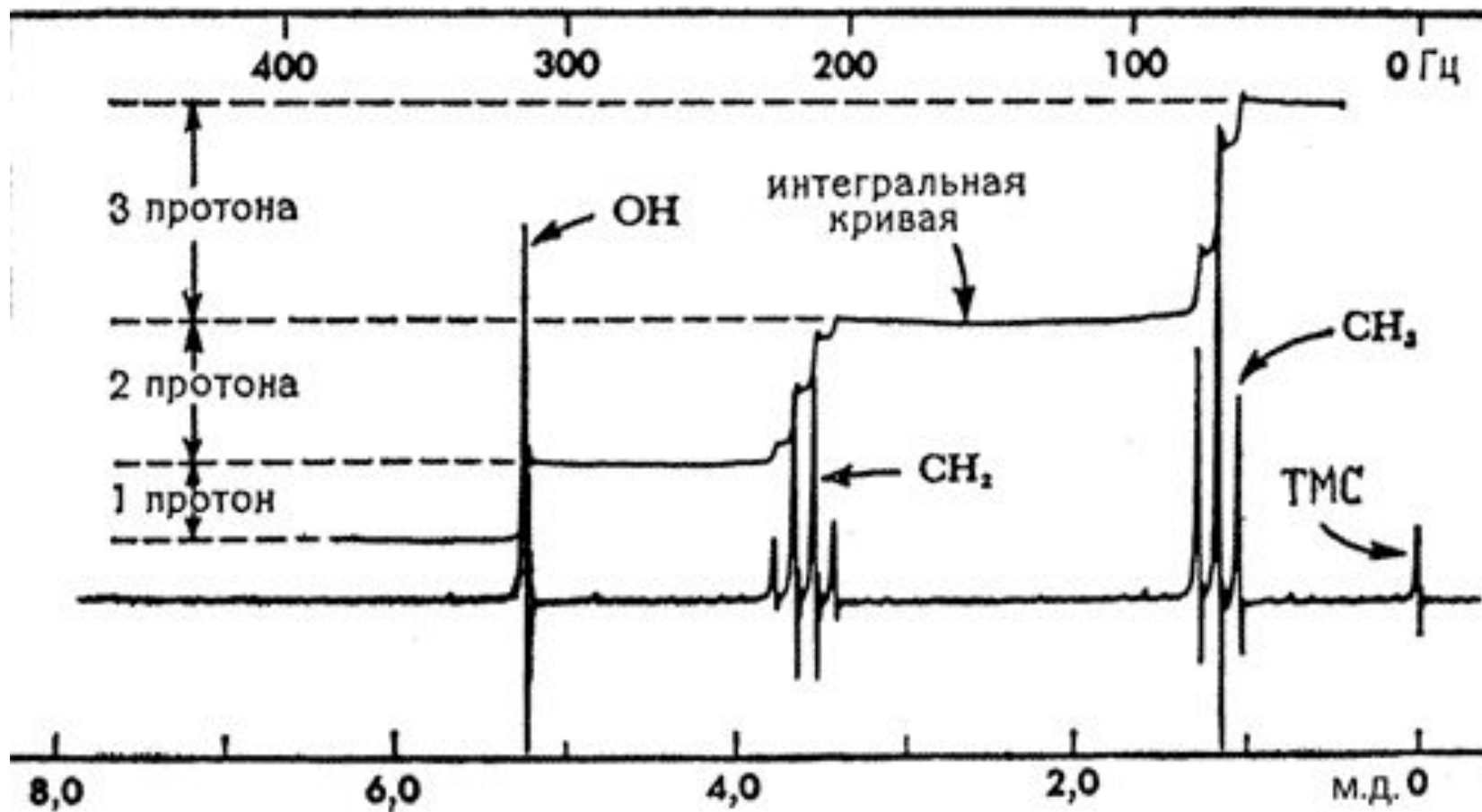


Спектроскопия ЯМР

Важнейшие характеристики :

- ***Интегральная интенсивность*** сигналов (мультиплетов), отношение интенсивностей компонент мультиплета

ПМР-спектр этанола



Спектроскопия ЯМР

- ***Самый информативный метод*** в определении структуры органических соединений

Новые методики ЯМР

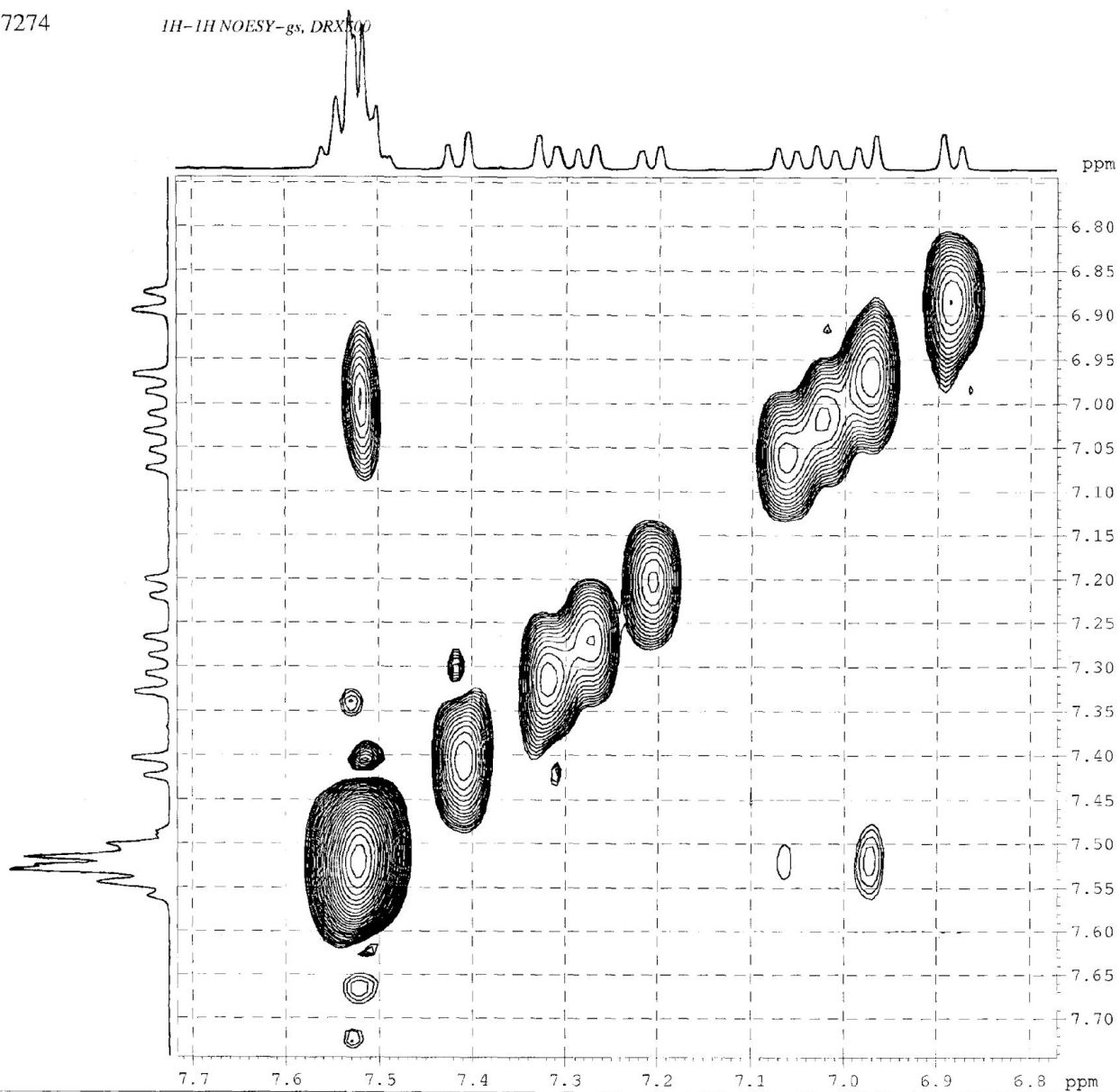
- *Двумерная* спектроскопия ЯМР
- Информация может быть представлена как функция двух переменных
- Позволяет достигнуть достаточно хорошего разрешения в сложных спектрах

Пример двумерного спектра

© Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow; Bruker DRX500 SF=500.13 MHz (1H-1H)NOESY SI=2K SW=5882 O1=3889 PW=12.0 Aq=0.090 RD=1.00 NS=1024 SR=5.42 TF=303K 23 October 2008 Opr: Strelenko Yu.A.; Prep L-7417; Solv: DMSO-d6;

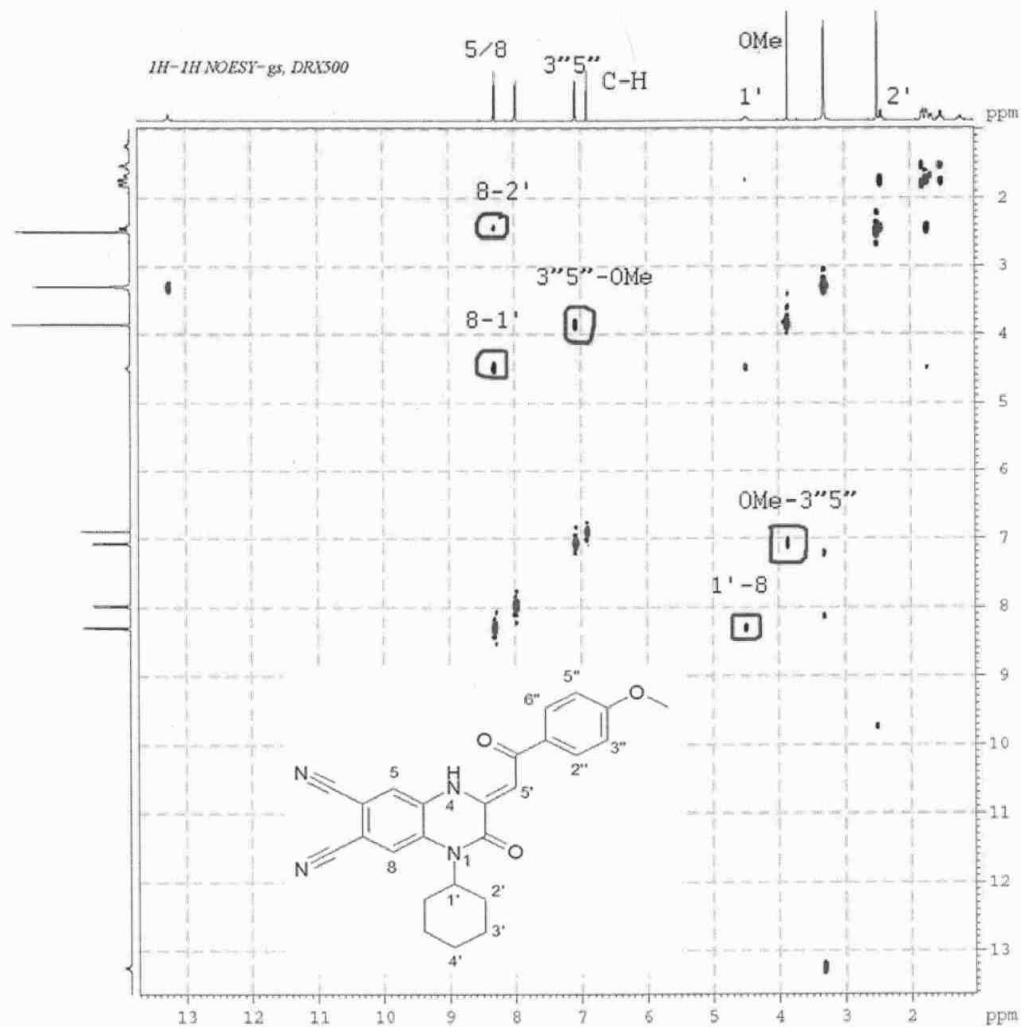
NMR/18277274

1H-1H NOESY-gs, DRX500



NOESY-СПЕКТР 1-ЦИКЛОГЕКСИЛ-3-[2-(4-МЕТОКСИФЕНИЛ)-2-ОКСОЭТИЛИДЕН]-2-ОКСО-4Н-ХИНОКСАЛИН-5,6-ДИКАРБОНИТРИЛА 24d

20



Метод масс-спектрометрии

- ***Деструктивный метод***
(при проведении анализа образец разлагается и исследуются его фрагменты)

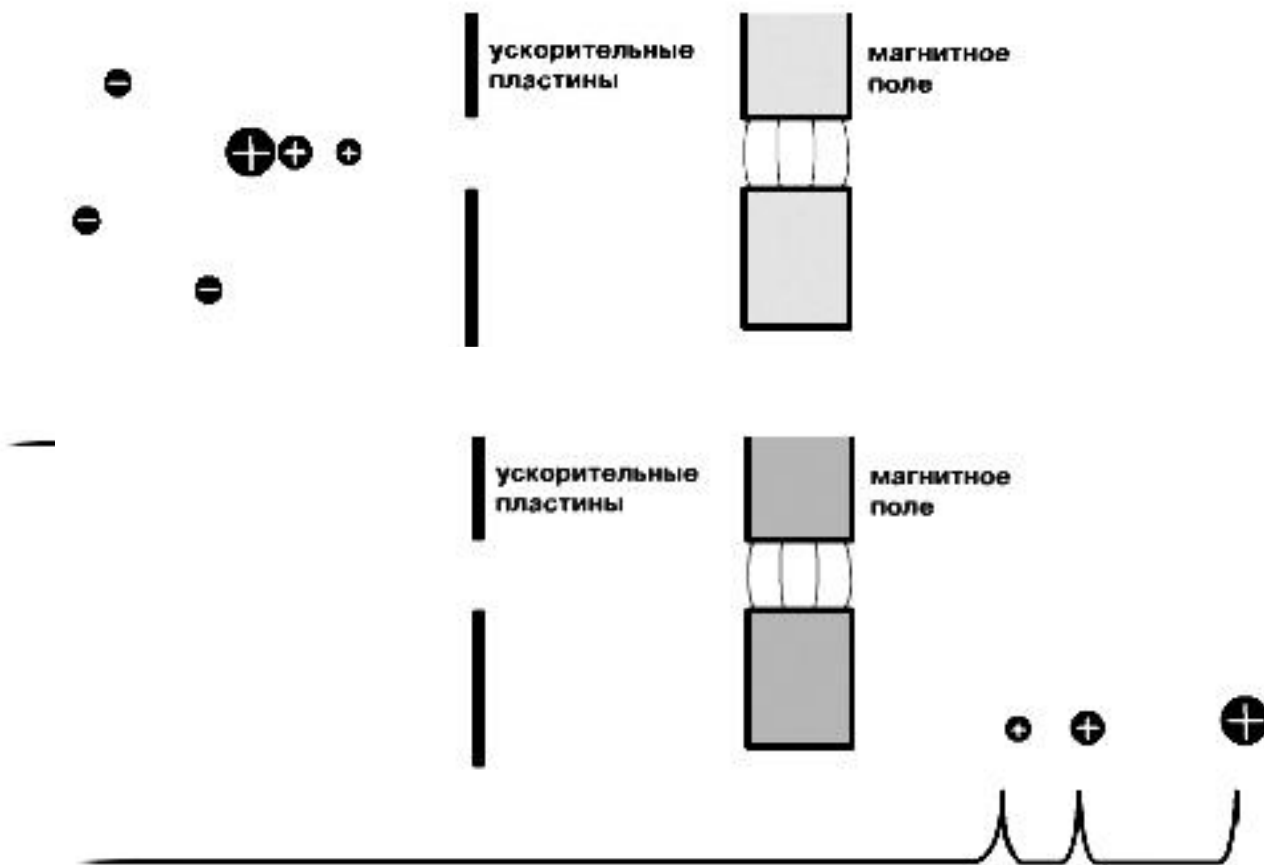
Хромато-масс-спектрометр



Метод масс-спектрометрии

- Разрушение молекулы под действием электронного удара или химической *ионизации*
- Процесс регистрации *отношения массы к заряду* образующихся осколков

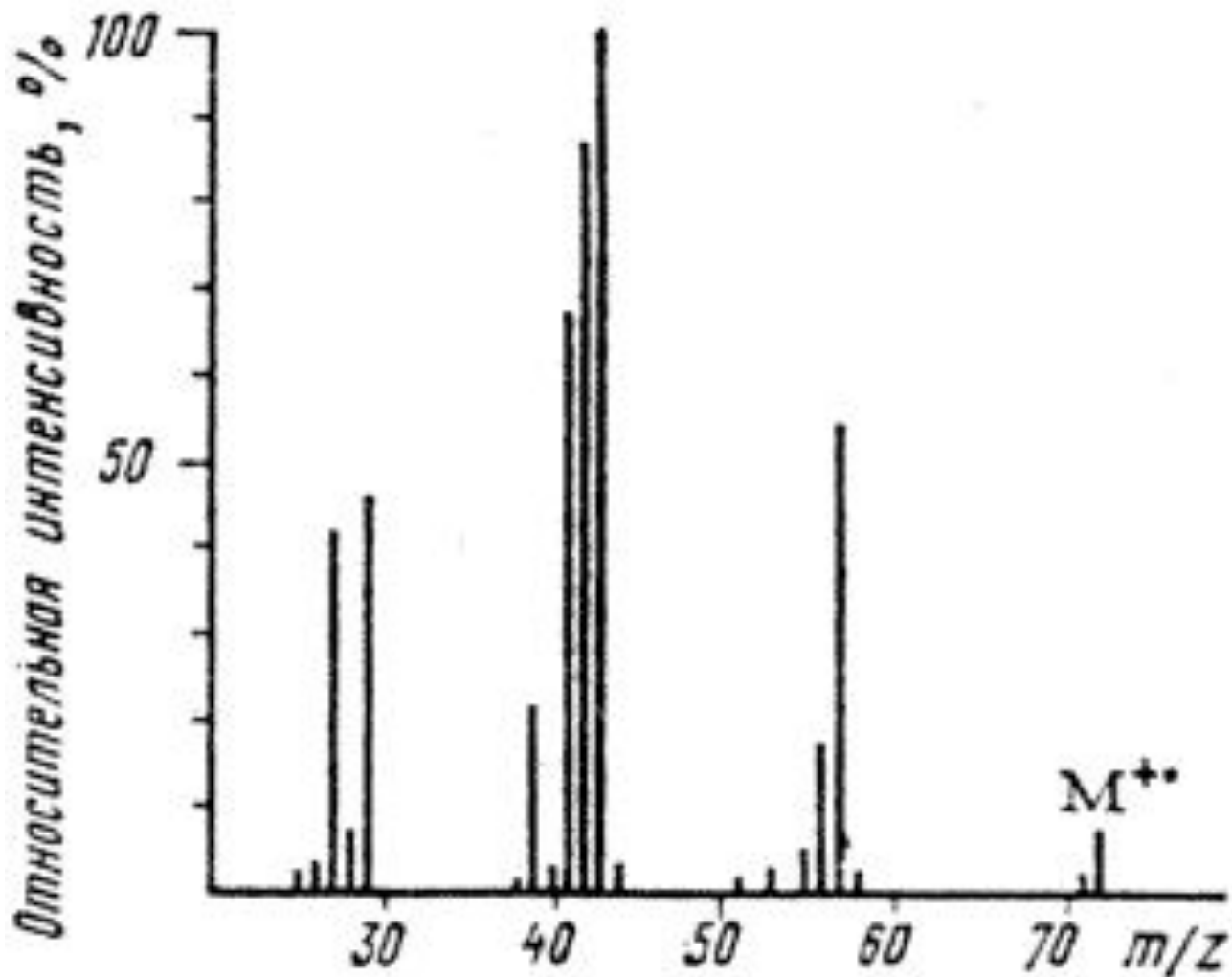
Схема формирования масс-спектра



Метод масс-спектрометрии

- *Определение молекулярной массы*
- Брутто-формулы соединения по картине спектра в области M^+
- Принадлежность к тем или иным классам органических веществ
- Выявление отдельных фрагментов структуры по сериям молекулярного и главных осколочных ионов

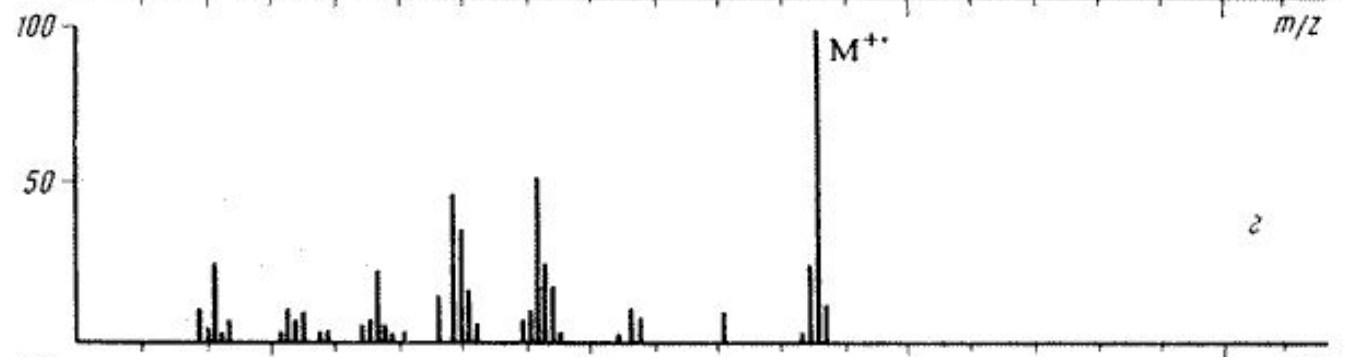
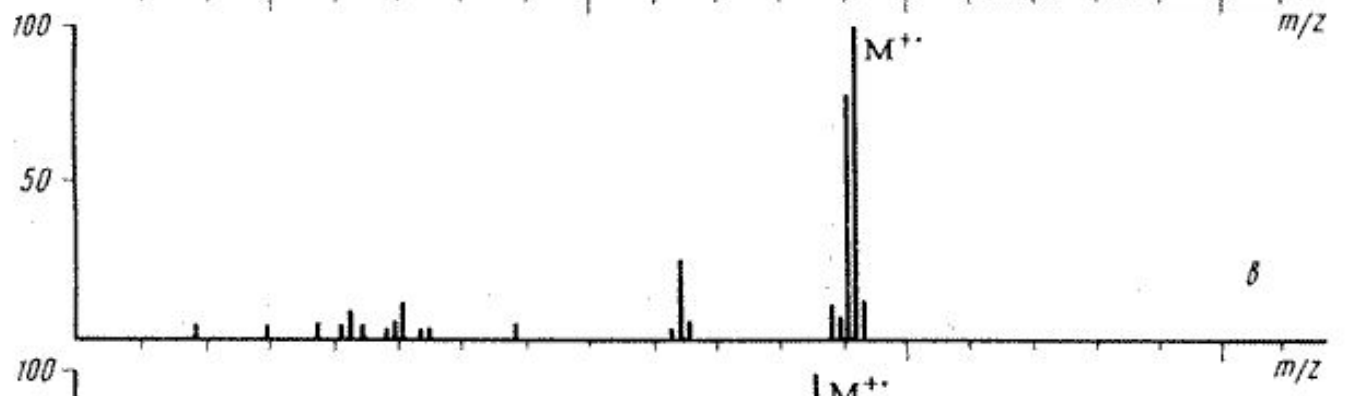
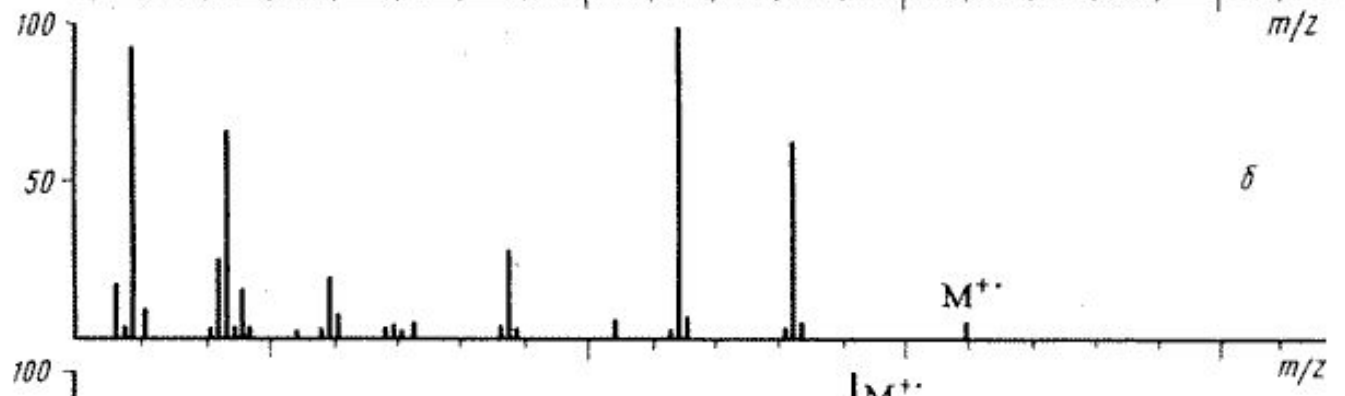
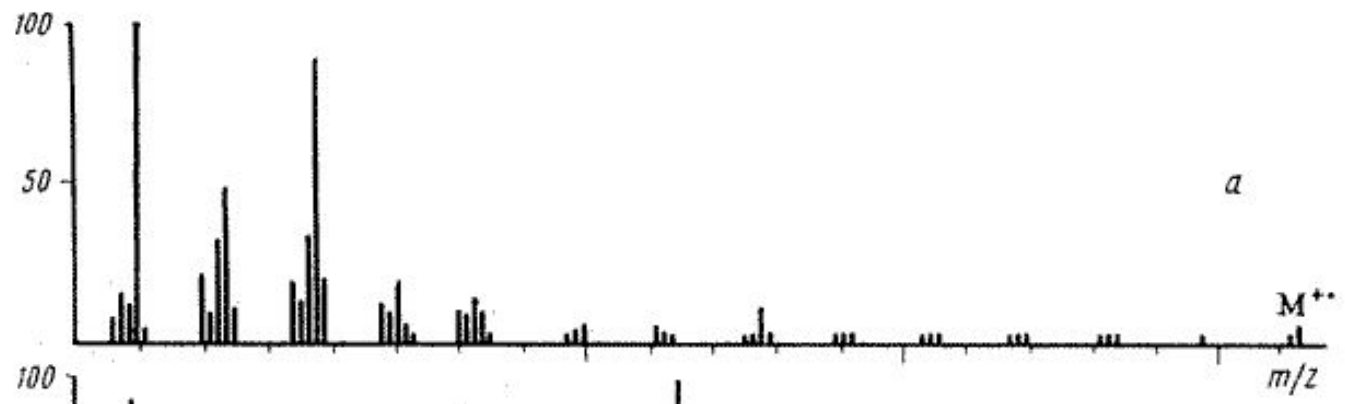
Графическая форма представления масс-спектра



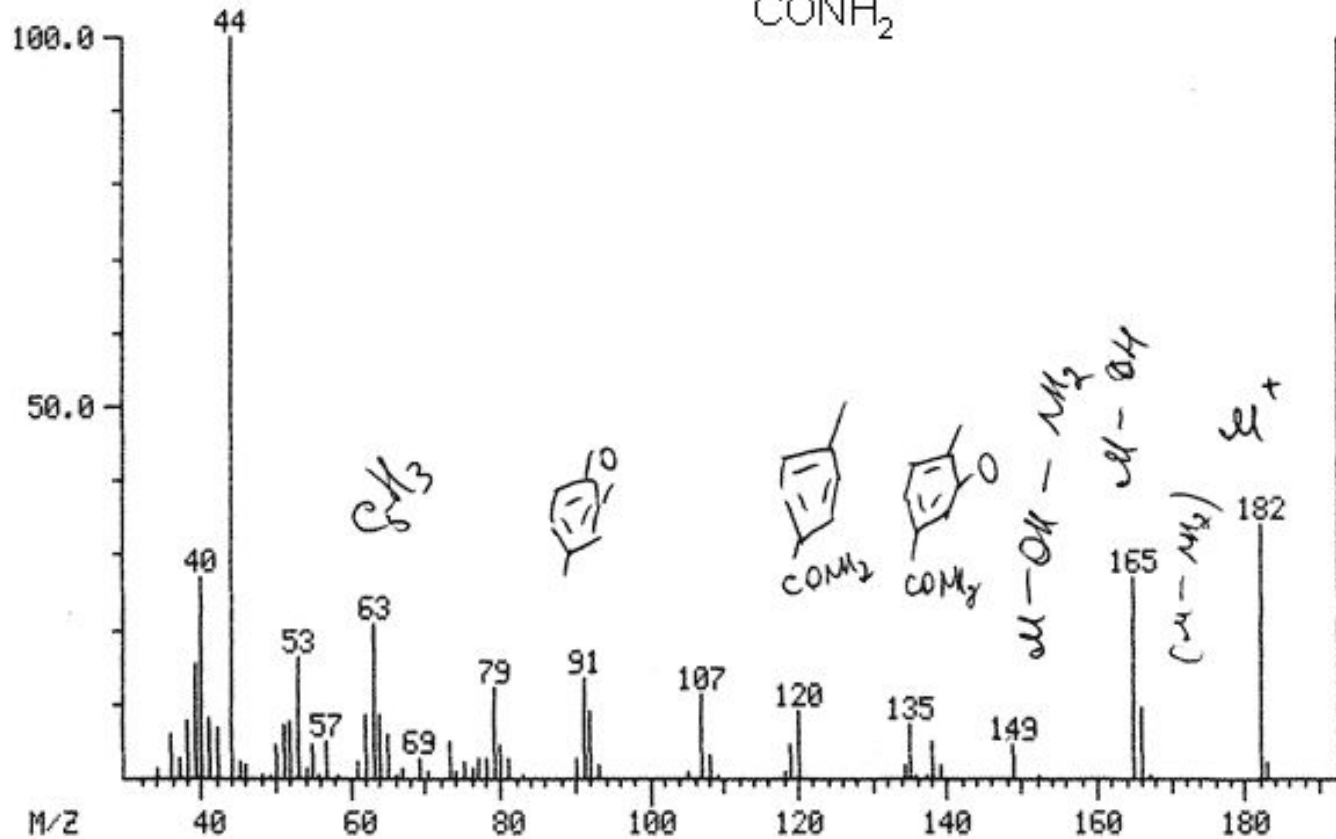
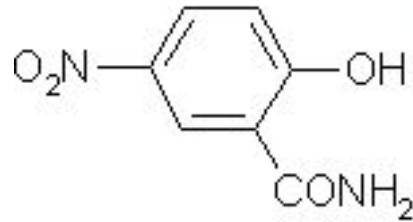
Цифровая форма масс-спектра

Отношение m/z (в скобках -
интенсивности):

- 72(6), 71(2), 58(2), 57(54),
56(17), 55(5), 53(2), 44(3),
43(100), 42(86), 41(67), 40(4),
39(21), 29(46)



Пример спектра



Совокупность физико-
химических методов анализа
дает исчерпывающее
доказательство структуры
органического вещества или
указание ограниченного числа
изомеров

