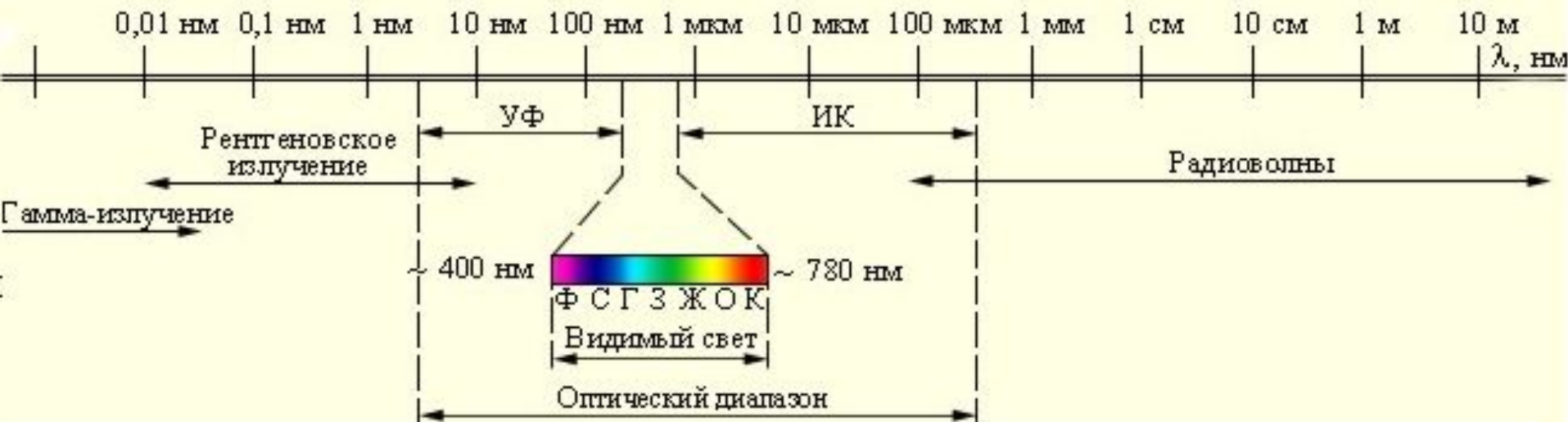


СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ШКАЛА ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

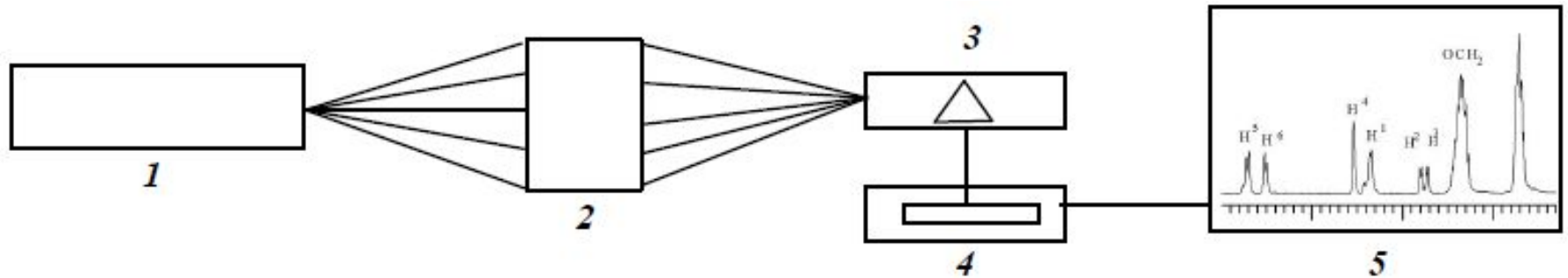


При действии электромагнитного излучения на молекулу происходит ее взаимодействие с излучением, которое количественно выражается в неодинаковом ослаблении интенсивности пропущенного веществом излучения в разных участках электромагнитного спектра. Способность поглощать электромагнитное излучение является общим свойством всех молекул.



Область поглощения называется *полосой*, а совокупность полос поглощения данной молекулы называется **спектром поглощения**.

ОБЩАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ИК-, УФ- И ЯМР-СПЕКТРОВ



1) источник излучения с непрерывным спектром; 2) кюветное отделение; 3) монохроматор; 4) приемник; 5) регистрирующее устройство (самотисец)

Спектр поглощения: $E_{\text{кон.}} > E_{\text{нач.}}$

СООТНОШЕНИЕ ПЛАНКА

E - энергия излучения (Дж)
 h - постоянная Планка
 c - скорость света
 λ - длина волны (нм)

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$E_{\text{мол.}} = E_{\text{эл.}} + E_{\text{вращ.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{спин.}}$
 $E_{\text{эл.}} > E_{\text{кол.}} > E_{\text{вращ.}} > E_{\text{спин.}}$

The diagram illustrates the energy levels for three types of spectra. Brackets group energy levels into three categories: UV spectrum (highest energy), IR spectrum (middle energy), and NMR spectrum (lowest energy). Arrows point from the brackets to the corresponding spectrum names: **УФ-спектр**, **ИК-спектр**, and **ЯМР-спектр**.

ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО СПЕКТРА

спектральная область	длина волны, λ	характер взаимодействия вещества с излучением	наблюдаемый спектр поглощения
короткие радиоволны	200 м – 300 мм	спиновые переходы ядер и электронов	ЯМР спектр
микроволновая	300 мм – 300 мкм	вращательные переходы молекул	ИК спектр
инфракрасная	300 мкм – 800 нм	колебательные переходы молекул	
видимая	800 нм - 400 нм	переходы валентных электронов	Электронный спектр
ультрафиолетовая	400 нм - 10 нм		

ПОЛУЧАЕМАЯ ИЗ СПЕКТРОВ ИНФОРМАЦИЯ

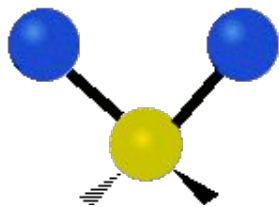
ЯМР спектр - строение углеводородного скелета
ИК спектр – присутствие функциональных групп
Электронный спектр – наличие сопряжения в молекуле



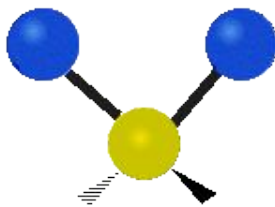
ИНФРАКРАСНА СПЕКТРОСКОПИЯ

ВИДЫ КОЛЕБАНИЙ В МОЛЕКУЛАХ

Валентные колебания



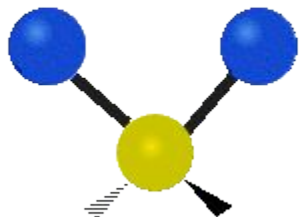
Симметричное
валентное, $\nu_s \text{CH}_2$



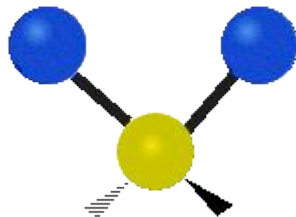
Антисимметричное
валентное, $\nu_{as} \text{CH}_2$

$\nu \gg \delta \sim$ на 1000 см^{-1}

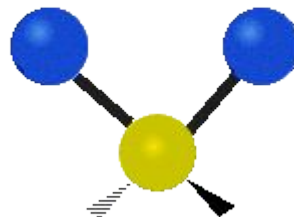
Деформационные колебания



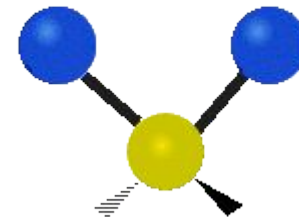
Плоскостное
деформационное
или ножничное,
 δCH_2



Плоскостное
деформационное
или маятниковое,
 δCH_2

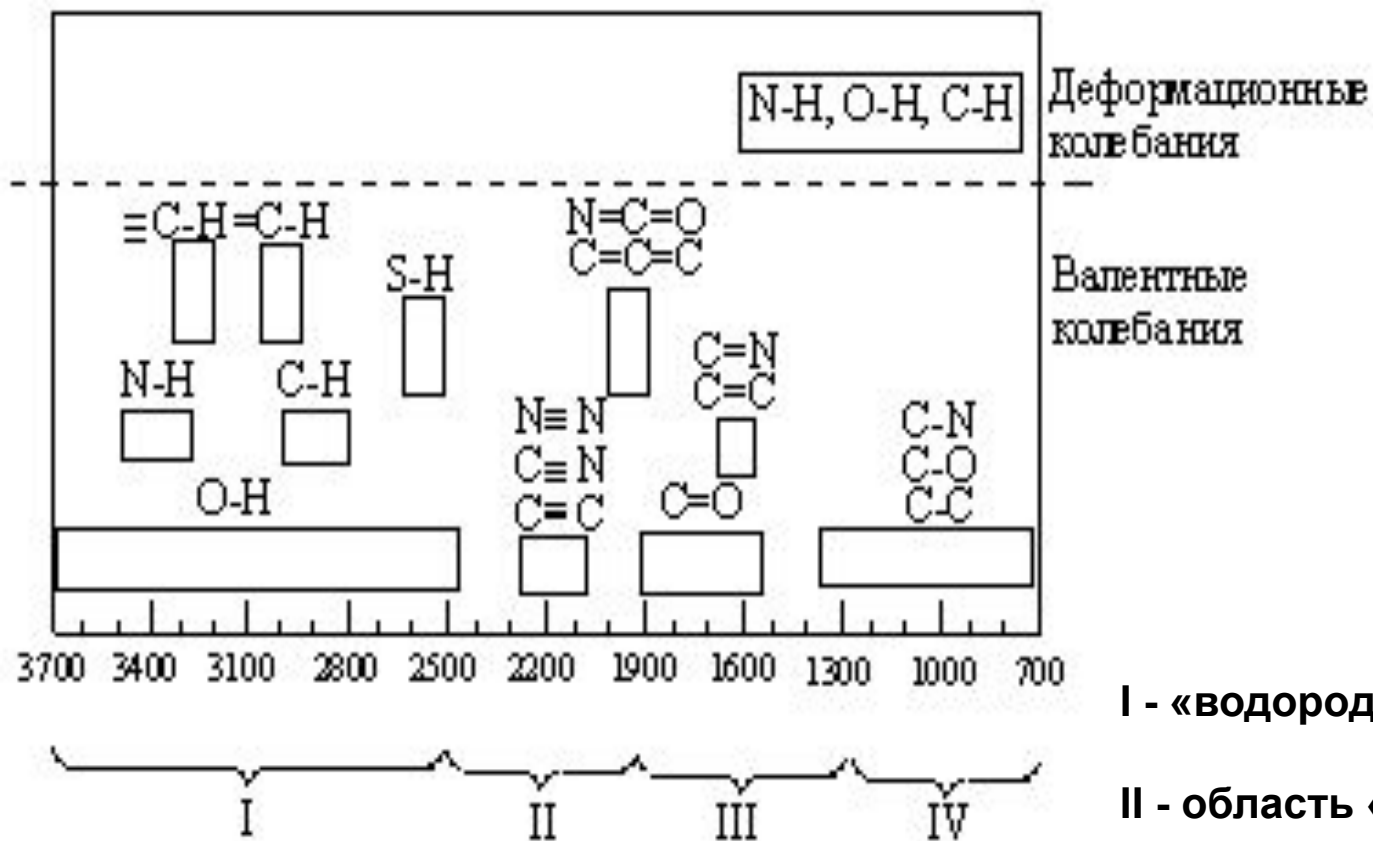


Внеплоскостное
деформационное
или веерное,
 δCH_2



Внеплоскостное
деформационное
или крутильное,
 δCH_2

Области поглощения некоторых структурных фрагментов молекул

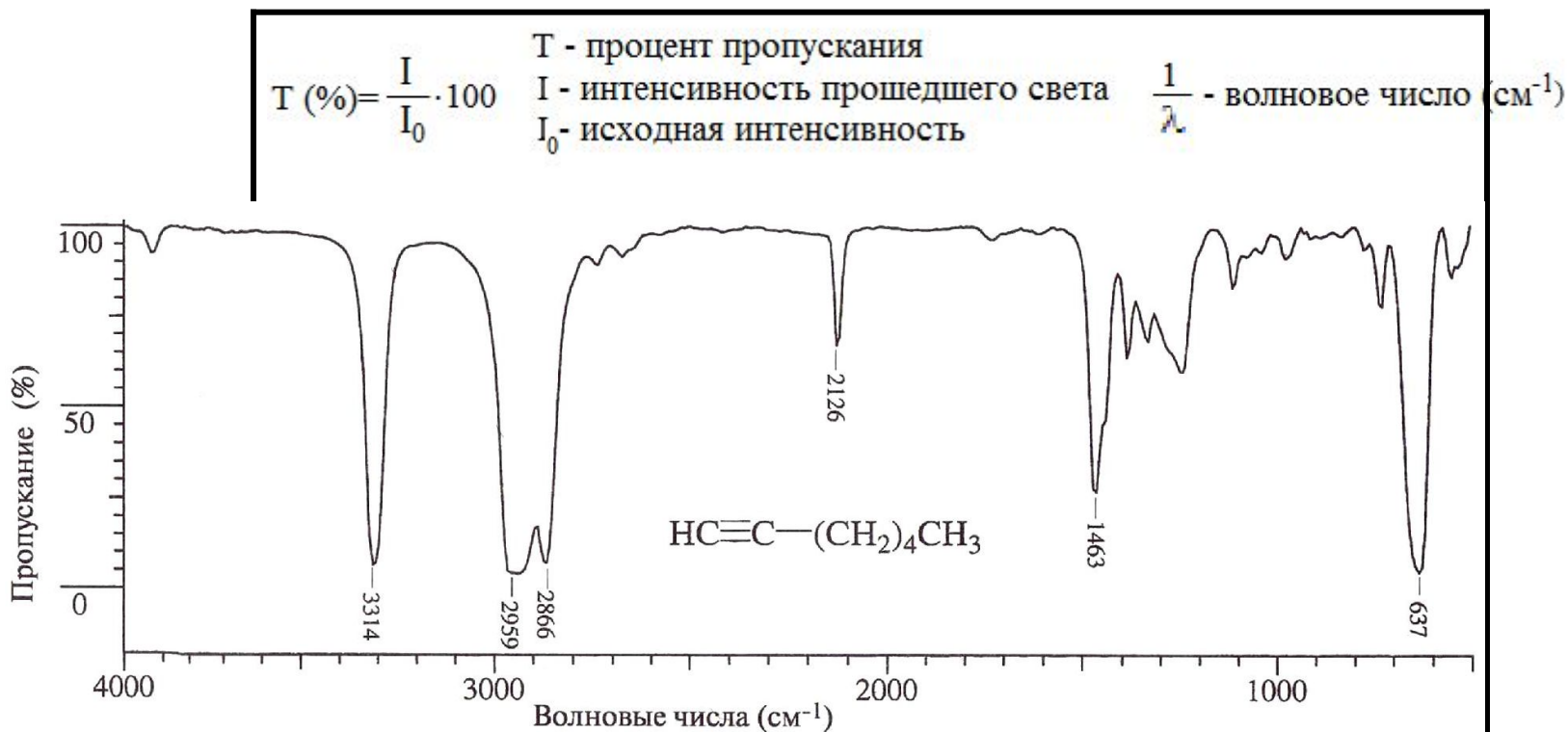


I - «водородная область»

II - область «тройных связей»

III - область «двойных связей»

IV - область «отпечатков пальцев»



Характеристические групповые частоты органических соединений

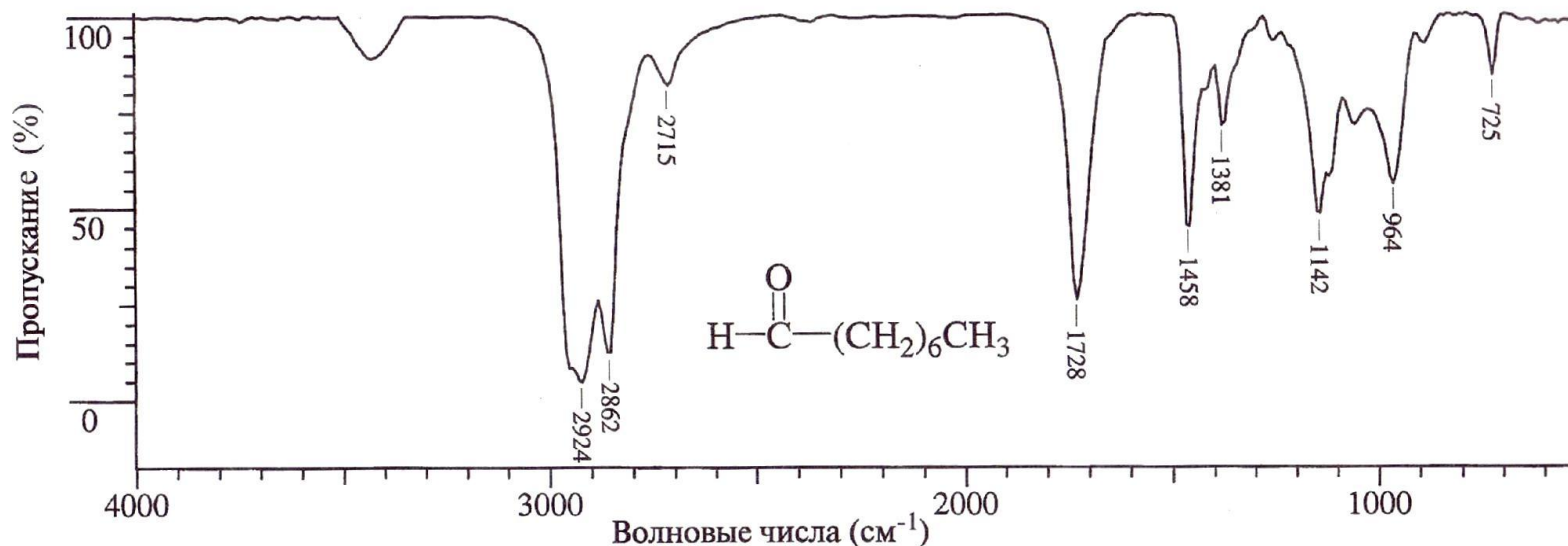
ИК-спектр гептина-1:

- 3314 см^{-1} ($\nu \equiv \text{C}-\text{H}$)
- 2960 см^{-1} ($\nu_{\text{с}} \text{C}-\text{H}$)
- 2860 см^{-1} ($\nu_{\text{ас}} \text{C}-\text{H}$)
- 2126 см^{-1} ($\nu \text{C}\equiv\text{C}$)
- 1463 см^{-1} ($\delta \text{C}-\text{H}$)
- 637 см^{-1} ($\delta \equiv \text{C}-\text{H}$)

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см^{-1}
Алканы, циклоалканы	Валентные $\text{C}-\text{H}$ симметричные	2962-2926
	асимметричные	2872-2853
	Деформационные $\text{C}-\text{H}$ асимметричные	1485-1430
Алкены	симметричные	1380-1340
	Валентные $\text{C}\equiv\text{C}$	2300-2100
	Валентные $\equiv \text{C}-\text{H}$	3333-3267
	Деформационные $\equiv \text{C}-\text{H}$	700-610

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

$\nu_{\text{C=O}}$
альдегиды: = 1740-1720 cm^{-1}
кетоны: = 1725-1705 cm^{-1}



ИК-спектр октанола:

$\nu_{\text{C-H}} = 2924, 2862 \text{ cm}^{-1}$
(для алифатической части);

$\nu_{\text{C-H}} = 2715 \text{ cm}^{-1}$
(для альдегидной группы);

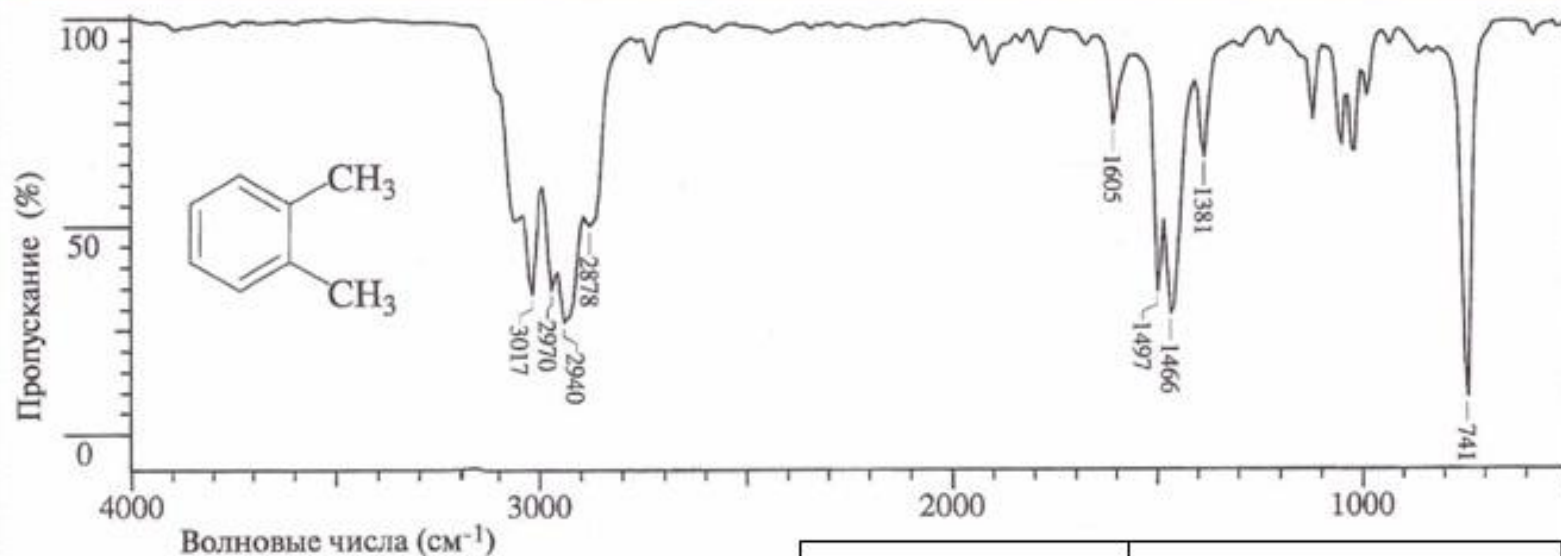
$\nu_{\text{C=O}} = 1728 \text{ cm}^{-1}$;

$\delta_{\text{C-H}} = 1458, 1381 \text{ cm}^{-1}$

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, cm^{-1}
Альдегиды алифатические α,β-ненасыщенные ароматические	Валентные C=O	1740-1720
		1705-1680
		1715-1695
	Валентные C—H	2900-2820
		2775-2700

А Р Е Н Ы

$\nu_{\text{Cар-H}} = 3100-3000 \text{ см}^{-1}$ (ср.); $\nu_{\text{Cар=Cар}} = 1600-1450 \text{ см}^{-1}$ (ср.); $\delta_{\text{Cар-H}} = 900-675 \text{ см}^{-1}$ (с.)



ИК-спектр o-ксилола:

$\nu_{\text{Cар-H}} = 3017 \text{ см}^{-1}$;

$\nu_{\text{C-H}} = 2970, 2940, 2878 \text{ см}^{-1}$;

$\nu_{\text{Cар=Cар}} = 1605, 1497 \text{ см}^{-1}$

$\delta_{\text{C-H}} = 1466, 1381 \text{ см}^{-1}$ (в метильной группе);

$\delta_{\text{Cар-H}} = 741 \text{ см}^{-1}$ (в бензольном кольце).

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см^{-1}
Арены	Валентные $\text{C}_{\text{ар}}=\text{C}_{\text{ар}}$	~1600, ~1580 ~1500, ~1450
	Валентные $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	3100-3000
Монозамещенные	Деформационные $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	900-675
	Деформационные $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	{ 710-690 770-730
<u>o-дизамещенные</u>	Деформационные $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	770-735
<u>m-дизамещенные</u>	Деформационные $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	{ 725-680 810-750
<u>n-дизамещенные</u>	Деформационные $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	860-800



С п е к т р о с к о п и
я в
у л ь т р а ф и о л е т о в о й а с т и



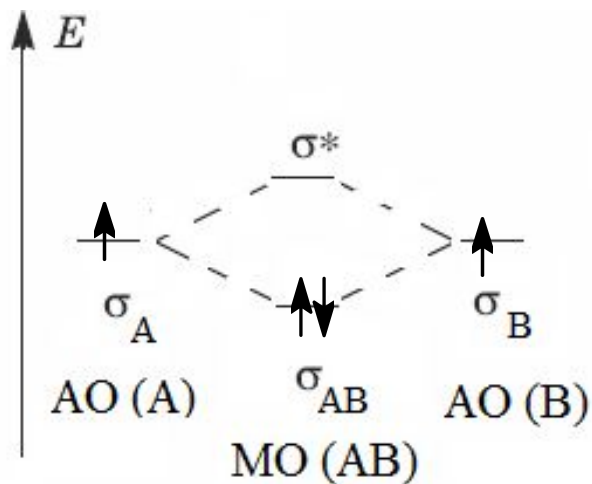
Соотношение «цвета» излучения,

λ , нм	Поглощенный цвет	Наблюдаемый цвет
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-жёлтый
435-480	Синий	Жёлтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Синевато-зелёный	Красный
500-560	Зелёный	Пурпурный
560-580	Желтовато-зелёный	Фиолетовый
580-595	Жёлтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	Синевато-зелёный
730-760	Пурпурный	Зелёный

Неокрашенные вещества поглощают излучение УФ области спектра (100 - 400 нм), а окрашенные - в видимой области (400 - 760 нм).

ТИПЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

AO (A) + AO (B) → связывающая МО (σ , π)
 AO (A) - AO (B) → разрыхляющая МО (σ^* , π^*)



$$\sigma_{AB}^* = \sigma_A - \sigma_B$$

$$\sigma_{AB} = \sigma_A + \sigma_B$$

**Электроны в молекуле
могут находиться на:**

1. МО “ σ ” симметрии (C-C)
2. МО “ π ” симметрии (C=C)
3. Несвязывающих МО “n” типа (НЭП гетероатомов)

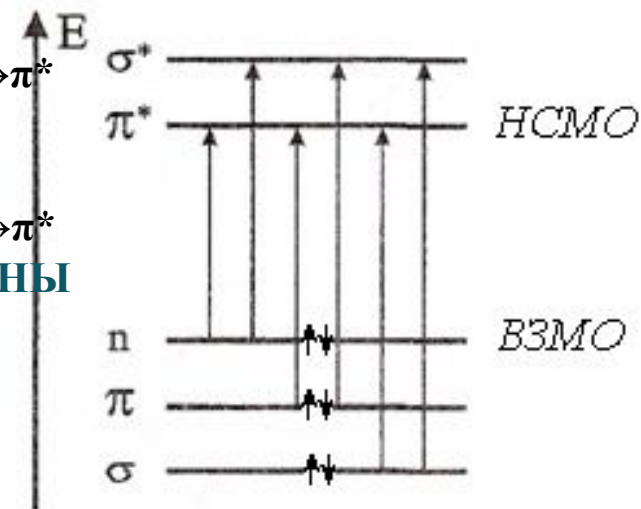
**Возможные типы
электронных переходов**

**ПЕРЕХОДЫ $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$
РАЗРЕШЕНЫ**

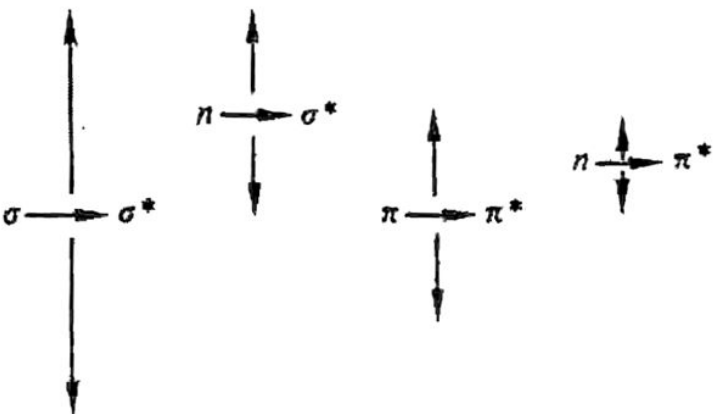
**ПЕРЕХОДЫ $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$
ФОРМАЛЬНО ЗАПРЕЩЕНЫ**
(реализуются с небольшой вероятностью)

$$E_{\pi} > E_{\sigma}$$

$$E_{\pi^*} < E_{\sigma^*}$$

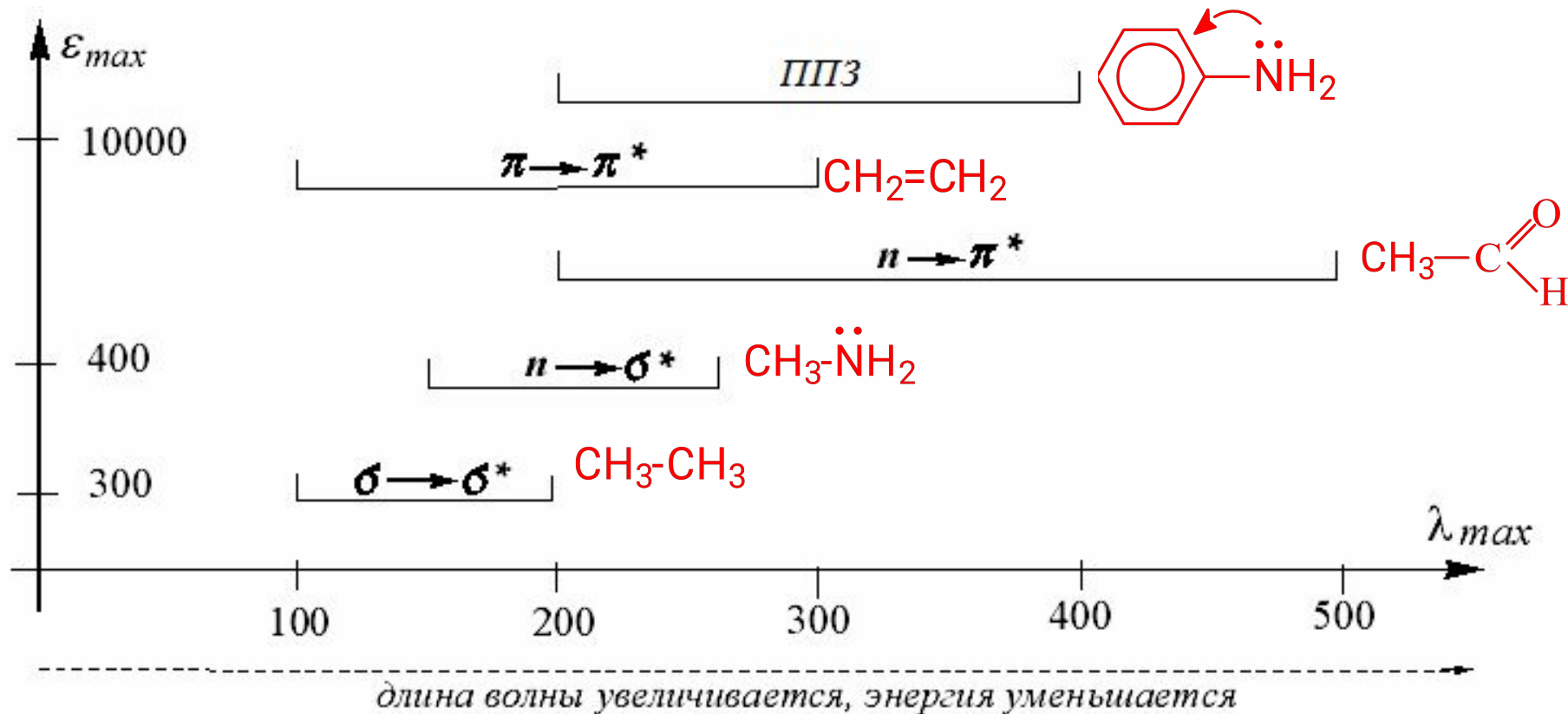


Граничные МО: ВЗМО, НСМО



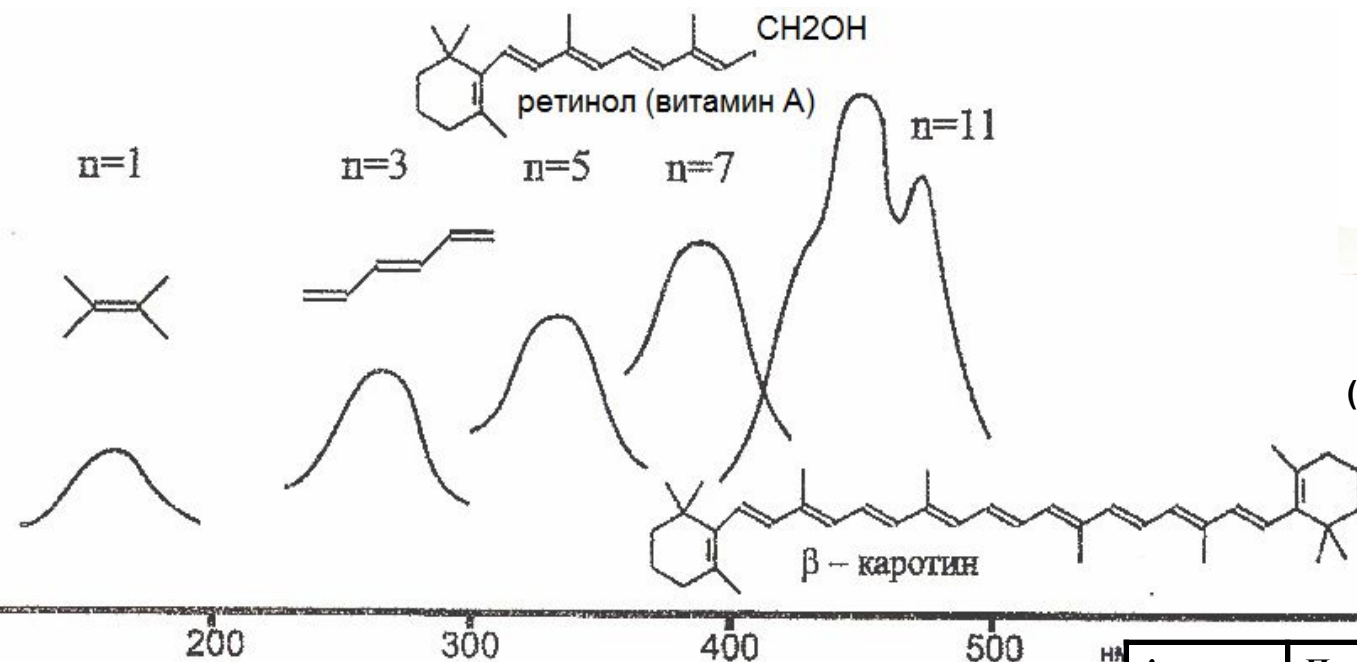
Общая картина электронных переходов

Коэффициент экстинкции (ϵ) – это оптическая плотность раствора при данной длине волны и толщине поглощающего слоя = 1 см.

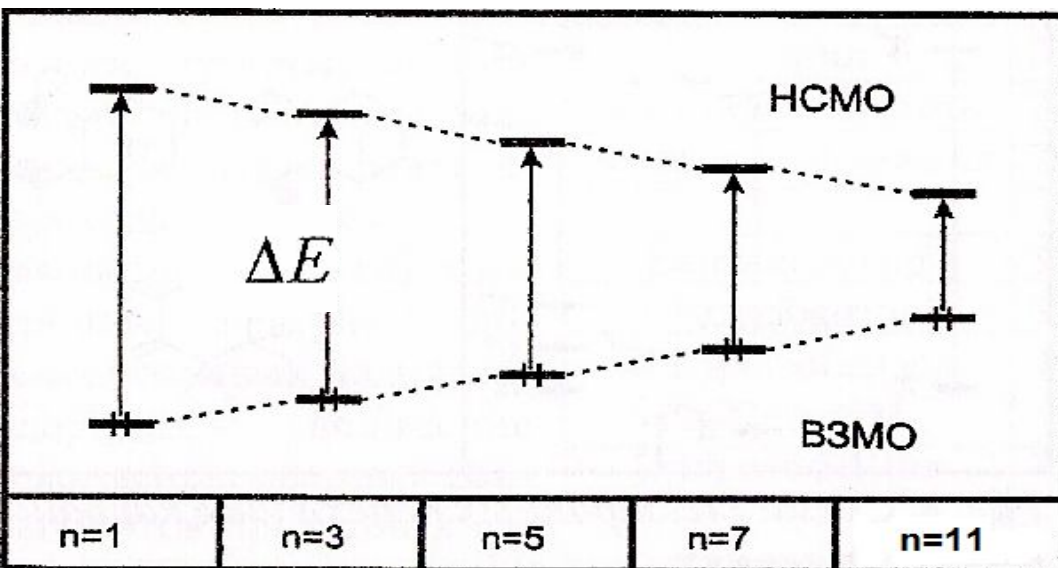


Электронные $n \rightarrow \pi^*$ переходы наблюдаются в УФ-спектрах соединений, в структуре которых несущий НЭП гетероатом соединен двойной (π) связью с соседним атомом: C=O, C=N, N=O, N=N, NO2.

Электронные спектры поглощения полиенов



β -каротин - жёлто-оранжевый растительный пигмент (морковь, томаты, перец, тыква) - предшественник витамина А (ретинола).

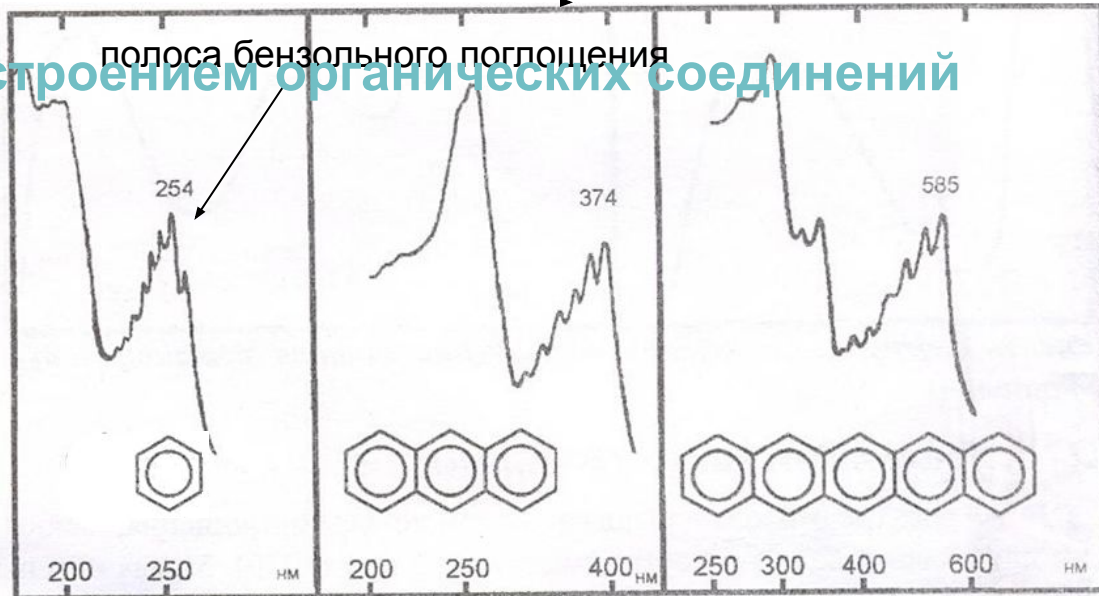
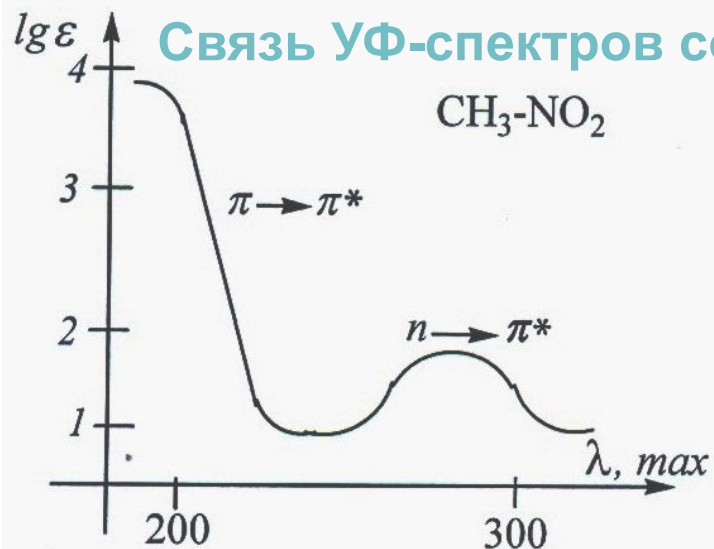


λ , нм	Поглощенный цвет	Наблюдаемый цвет
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый

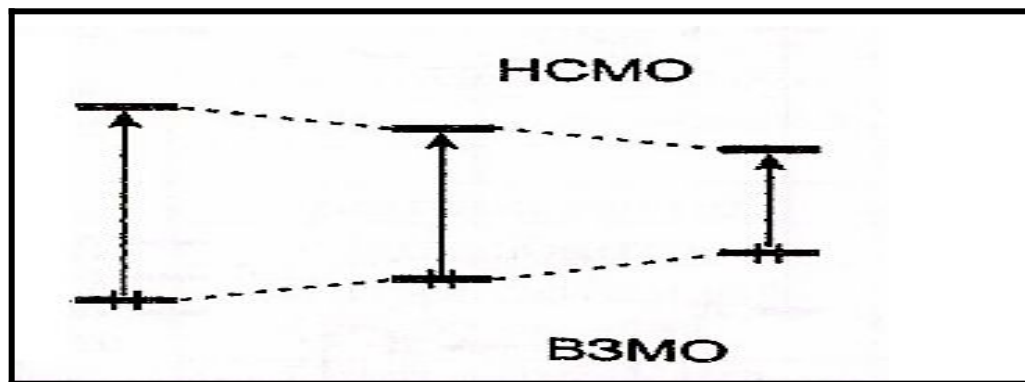
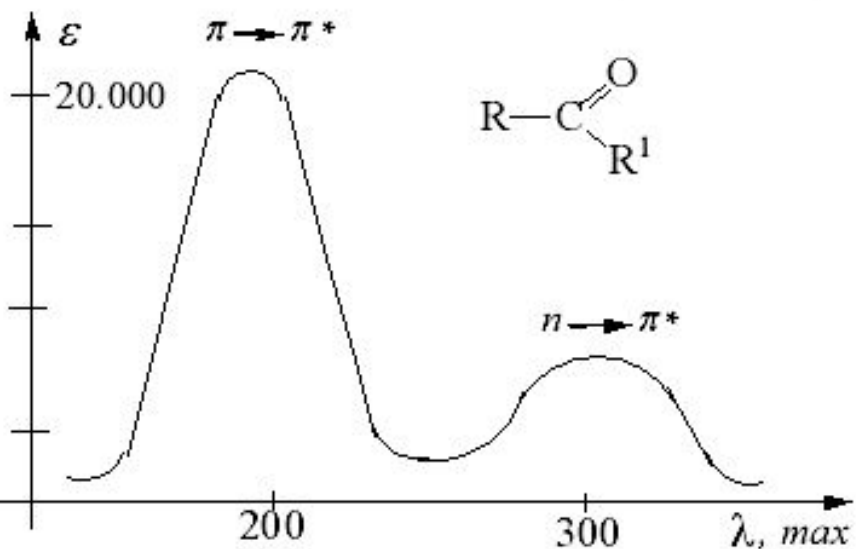
$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Сопряжение π -связей вызывает $>E_{\text{взмо}}$ и $<E_{\text{нсмо}}$, что ведет к $<$ энергетической щели между ними (т.е. к уменьшению ΔE электронного перехода) и увеличению λ поглощения.

Связь УФ-спектров со строением органических соединений



$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

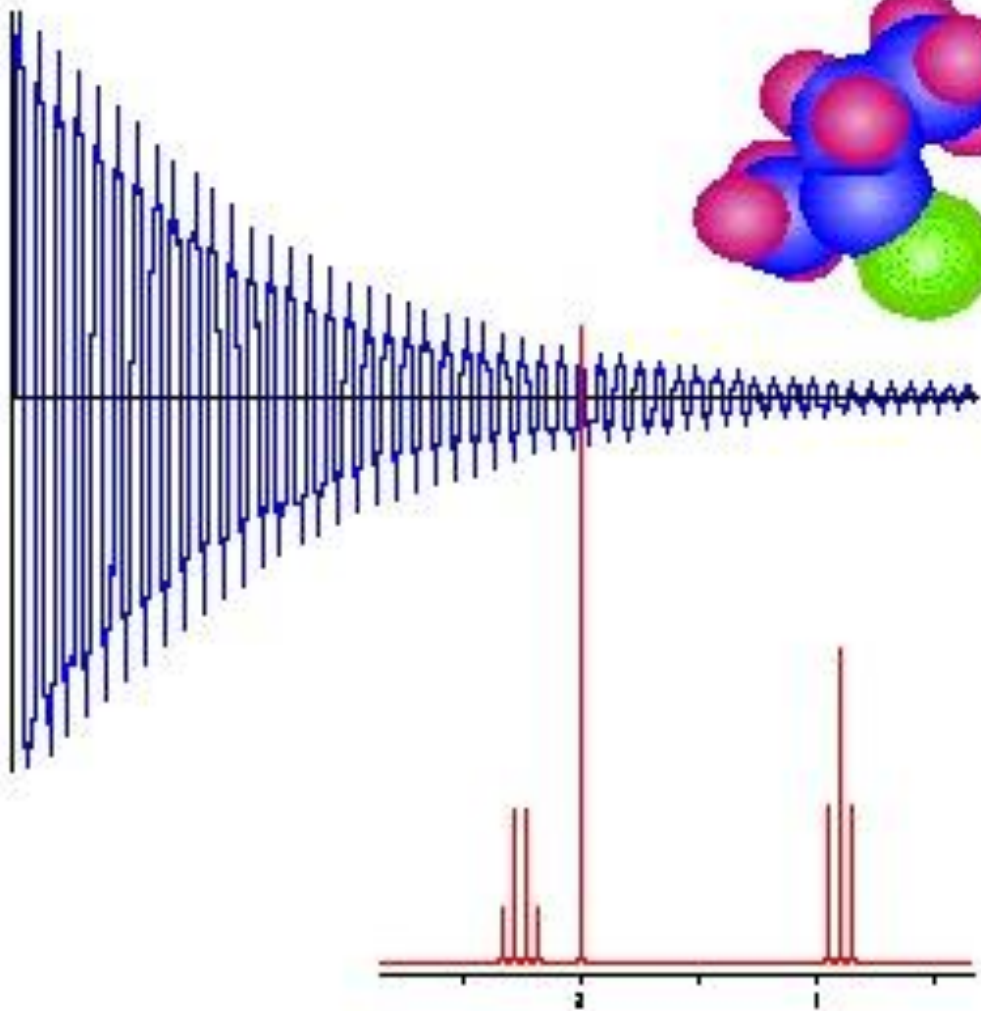


Сопряжение π -связей вызывает $>E_{\text{ВЗМО}}$ и $<E_{\text{НСМО}}$, что ведет к $<$ энергетической щели между ними (т.е. к $< E$ электронного перехода) и $> \lambda$ поглощения.

λ, nm	Поглощенный цвет	Наблюдаемый цвет
580-595	Жёлтый	Синий



СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА



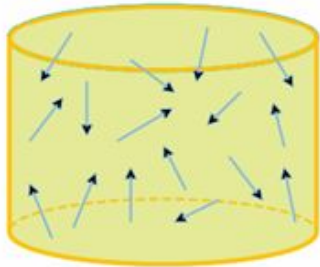
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЯДЕР

СПИНОВОЕ КВАНТОВОЕ ЧИСЛО ЯДРА $I = 0, 1/2, 1, 3/2, 2... 9/2$

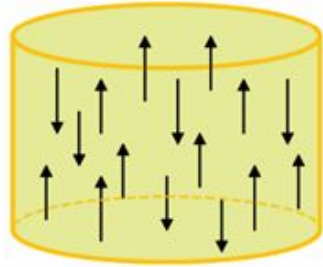
Тип ядра	Примеры	Величина ядерного спина
Ядра с четным числом протонов и нейтронов	$^{12}_6\text{C}, ^{16}_8\text{O}$	$I = 0$
Ядра с нечетным числом протонов и четным числом нейтронов	$^{14}_7\text{N}, ^2_1\text{H}$	$I = 1$
Ядра с нечетным числом протонов и нейтронов	$^1_1\text{H}, ^{13}_6\text{C}$	$I = 1/2$

ЯДРО СО СПИНОМ I МОЖЕТ НАХОДИТЬСЯ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ В $2I + 1$ СОСТОЯНИЯХ

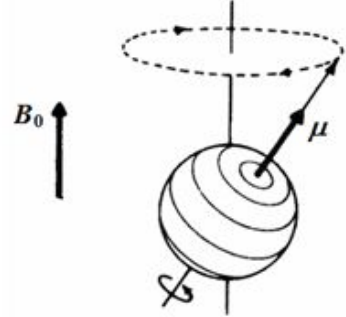
Что такое ЯМР?



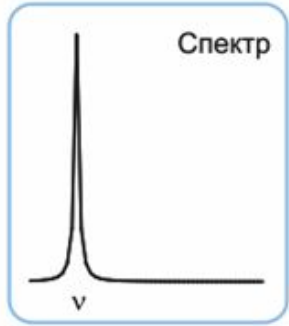
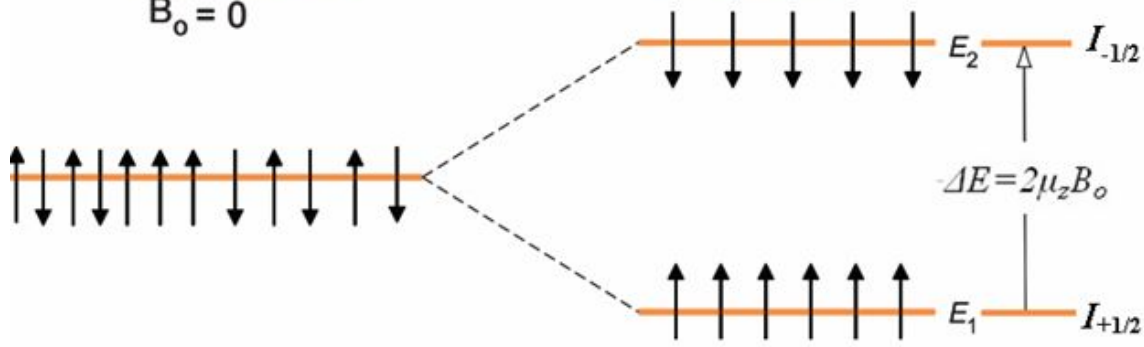
$B_0 = 0$



B_0



Вращающееся ядро
в магнитном поле



ΔE - расстояние между энергетическими уровнями
 μ_z - магнитный момент (спин) ядра
 B_0 - напряженность приложенного магнитного поля

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) – это резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, обусловленное переориентацией спинов ядер. ЯМР наблюдается при определенной частоте ν в сильном постоянном магнитном поле B_0 , на которое накладывается слабое радиочастотное магнитное поле. Резонансная частота ν при одной и той же напряженности приложенного магнитного поля B_0 определяется величиной магнитного момента ядра.

ЯМР спектр – это график зависимости резонансной частоты поглощенного излучения (ν) от интенсивности излучения.

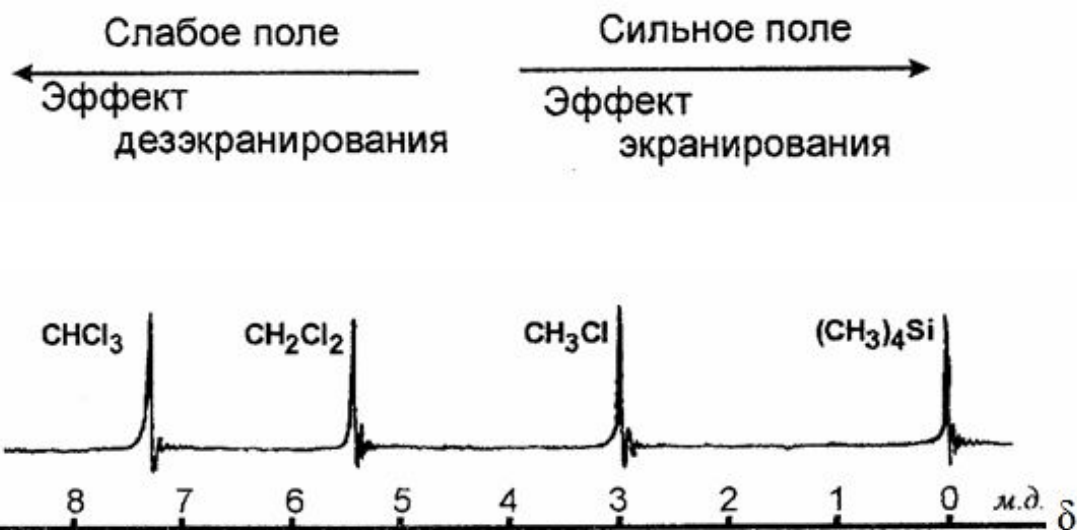


Спиновая система во внешнем магнитном поле

Смещение резонансной частоты поглощения (ν) под влиянием электронного окружения называется *химическим сдвигом* δ (м.д.). Химический сдвиг пропорционален частоте резонанса, а значит, и степени экранирования ядер.

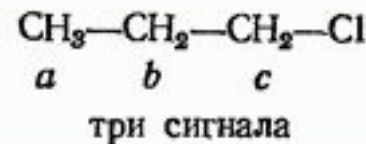
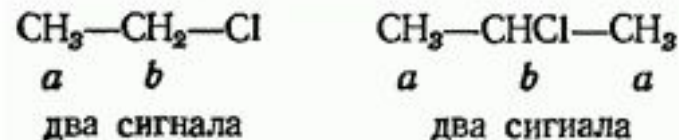
$$\delta = \frac{V_{\text{образец}} - V_{\text{TMC}}}{\text{рабочая частота генератора}} \cdot 10^6$$

Степень экранирования ядра зависит от электронной плотности на ядре и от электронных эффектов соседних атомов и групп. Уменьшение электронной плотности на протоне приводит к его дезэкранированию и смещению сигнала в слабое поле.



тетраметилсилан
 TMC = Si(CH₃)₄
 $\delta(12\text{H}) = 0.0$ м.д.

Примеры химически эквивалентных протонов



Химически эквивалентные протоны имеют одинаковые химические сдвиги в спектре ПМР и представлены в спектре 1 линией.

Характеристики сигналов в спектрах ПМР

- 1) химический сдвиг
- 2) мультиплетность
- 3) площадь сигнала резонанса
(интенсивность сигнала)
- 4) константа спин-спинового
взаимодействия

синглет (с.)



дублет (д.)



Мультиплет (м.) –
сигнал из 5
и более линий.

триплет (т.)



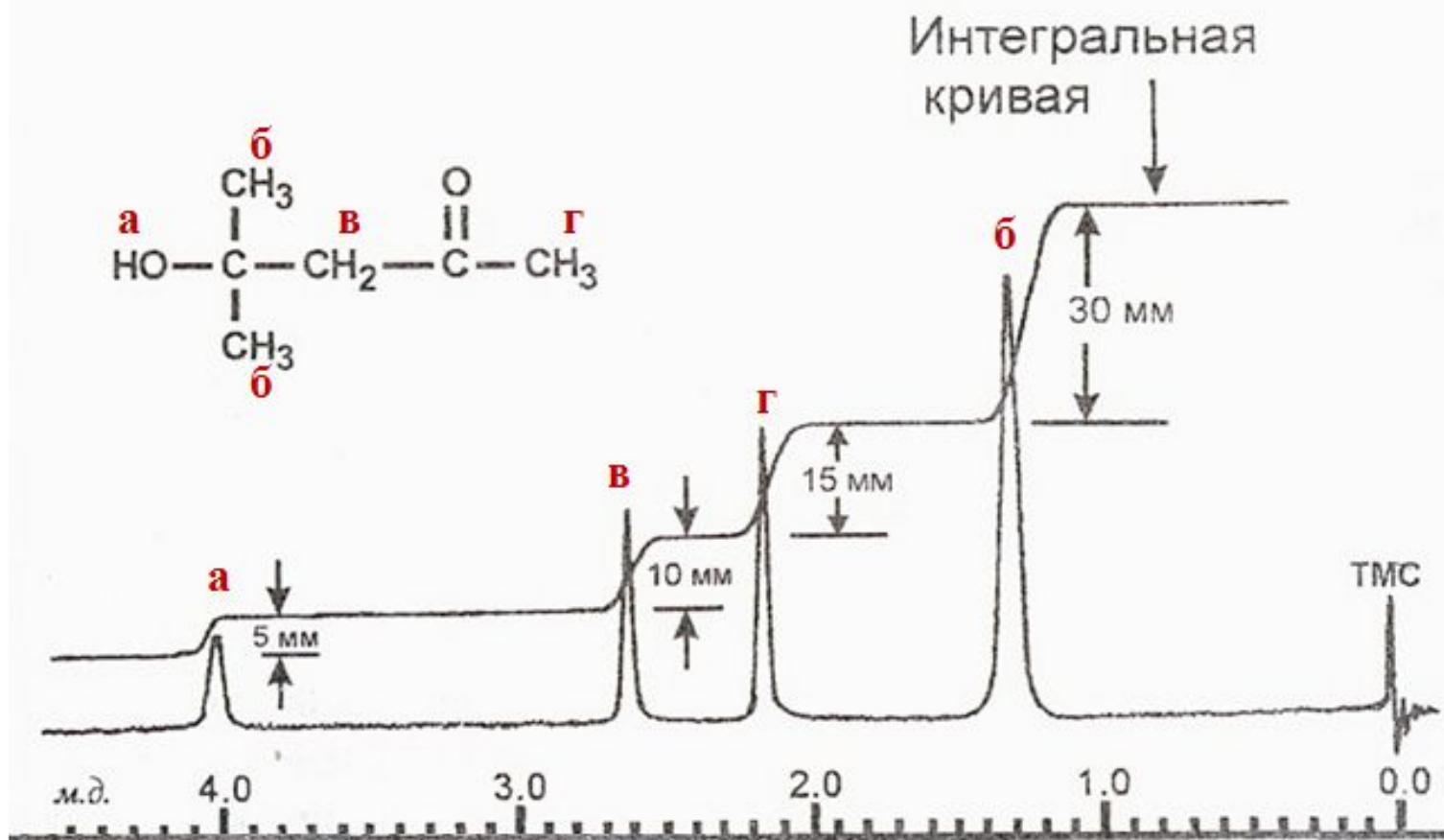
квадруплет (кв.)



Химические сдвиги протонов органических соединений разных классов

Область ПМР спектра	Характерные сигналы протонов
0.5 - 1 м.д.	в сильном поле располагаются сигналы CH_3 -групп алифатических углеводородных цепей
2.5 - 3 м.д.	сигналы алкинов, а также CH_3 - и CH_2 -группы у атома азота
4.5 - 8 м.д.	сигналы протонов при двойной связи
6.5 - 8 м.д.	сигналы протонов ароматических и гетероароматических соединений
9 - 10 м.д.	сигналы альдегидных протонов
10 - 13 м.д.	сигналы протонов карбоновых кислот
широкий диапазон химических сдвигов	Положение сигналов протонов, связанных с гетероатомами (O, N, S), т. е. протонов OH -, COOH -, SH -, NH_2 -групп нехарактеристично, что связано с их способностью образовывать водородные связи.

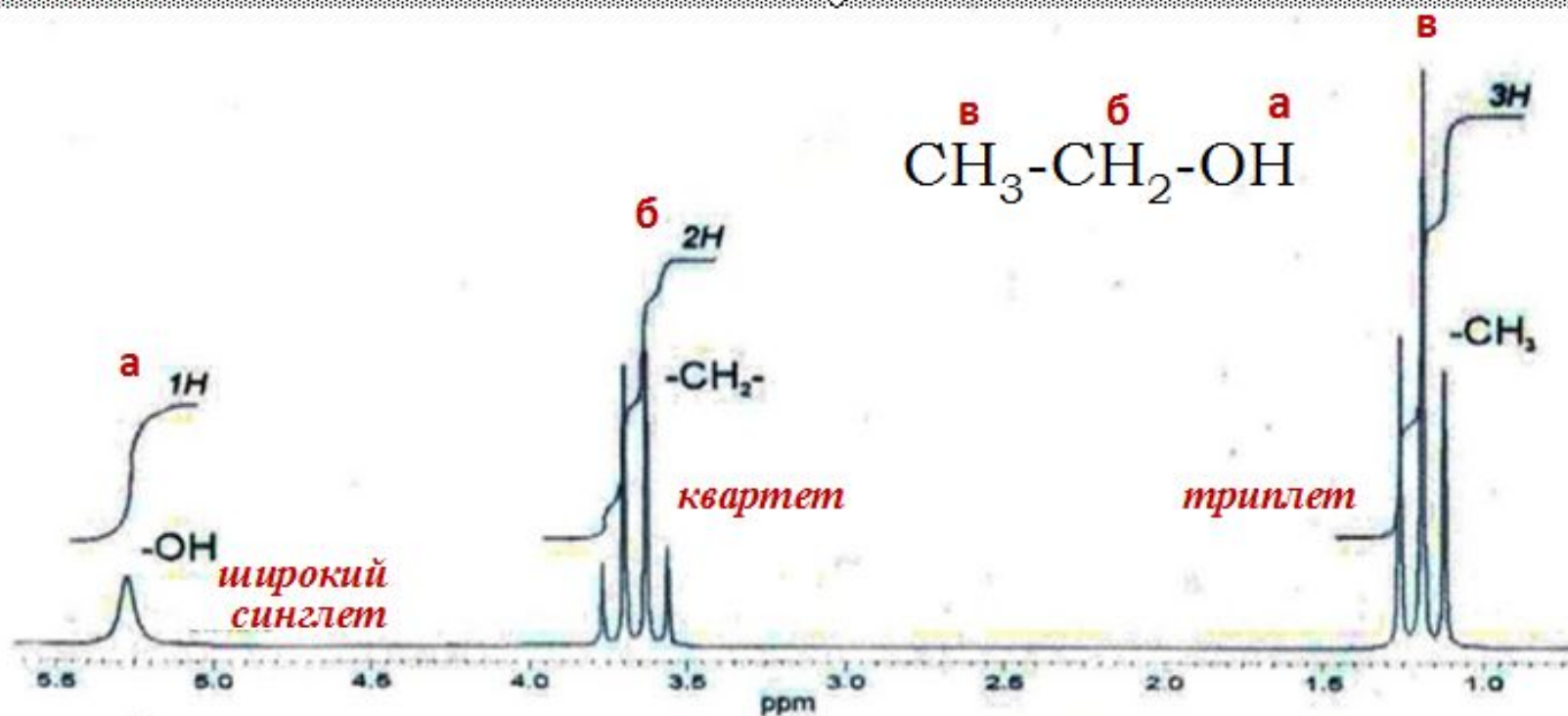
Интенсивность сигнала пропорциональна количеству протонов каждого типа и измеряется площадью пика. Относительные интенсивности различных сигналов показаны в спектре ПМР в виде ступенчатой интегральной кривой.



ПМР спектр диацетонowego спирта: 1.3 с. (6H), 2.15 с. (3H), 2.65 с. (2H), 4.05 ш.с. (OH).

Спин-спиновое взаимодействие между протонами **возникает** в результате влияния соседних протонов друг на друга **через 2 (Н-С-Н) или 3 (Н-С-С-Н) ковалентные связи.**

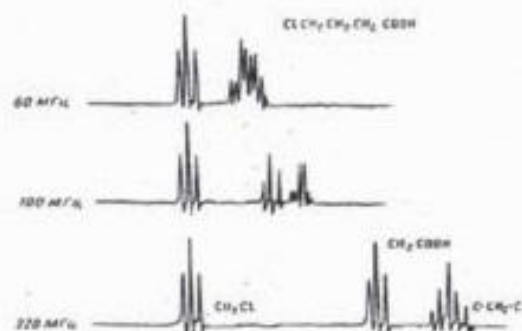
Число сигналов, обусловленных спин-спиновым взаимодействием - **мультиплетность сигнала (M)** зависит от числа эквивалентных протонов у соседних атомов углерода (n) и **определяется по формуле $M = n + 1$.**



PMR спектр этанола: 1.3 т. (3H), 3.3 кв. (2H), 5.25 ш.с. (OH).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебно-методическое пособие



Казань 2014

ББК 24.23
УДК 547.002

Печатается по решению Центрального координационно-методического совета Казанского государственного медицинского университета

Составители:

кандидат хим.наук, ст. преподаватель, *В.А.Старцева*;
доктор хим.наук, зав. каф. общей и органической химии КГМУ,
Л.Е.Никитина;
кандидат хим.наук, доцент *Н.П.Артемова*

Рецензенты:

доктор медицинских наук, заведующий кафедрой
биохимии КГМУ, профессор *И.Г.Мустафин*;
кандидат химических наук, научный сотрудник
лаборатории дифракционных методов исследования
ИОФХ им. Арбузова КазНЦ РАН *О.А.Лодочникова*

Спектральные методы в органической химии: учебно-методическое пособие / В.А. Старцева, Л.Е. Никитина, Н.П. Артемова – Казань: КГМУ, 2014. – 84 с.

Учебно-методическое пособие включает набор заданий по применению спектральных методов анализа для идентификации органических соединений. В краткой форме излагаются теоретические основы спектральных методов. Создано на основе требований ФГОС-3 ВПО.

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности «Фармация».

© Казанский государственный медицинский университет, 2014