

Лекция 2

Физико-химические методы исследования (*анализа*) строения и реакционной способности органических соединений

Литература

- Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. «Спектроскопия органических веществ» М.: Мир, 1992.
- Устынюк Ю.А., «Лекции по спектроскопии ЯМР», ч.1, М.: Техносфера, 2016.\
- И.Э.Нифантьев, П.В.Ивченко «Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса»
- http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/nifantev/2006_NMR.pdf

- Ю.С. Шабаров. "Органическая химия" т.1, М.:Химия, 1994.

Основная задача ФХМА

... – это установление структуры органического вещества

основные физические методы, используемые в органической химии

спектроскопия ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**)

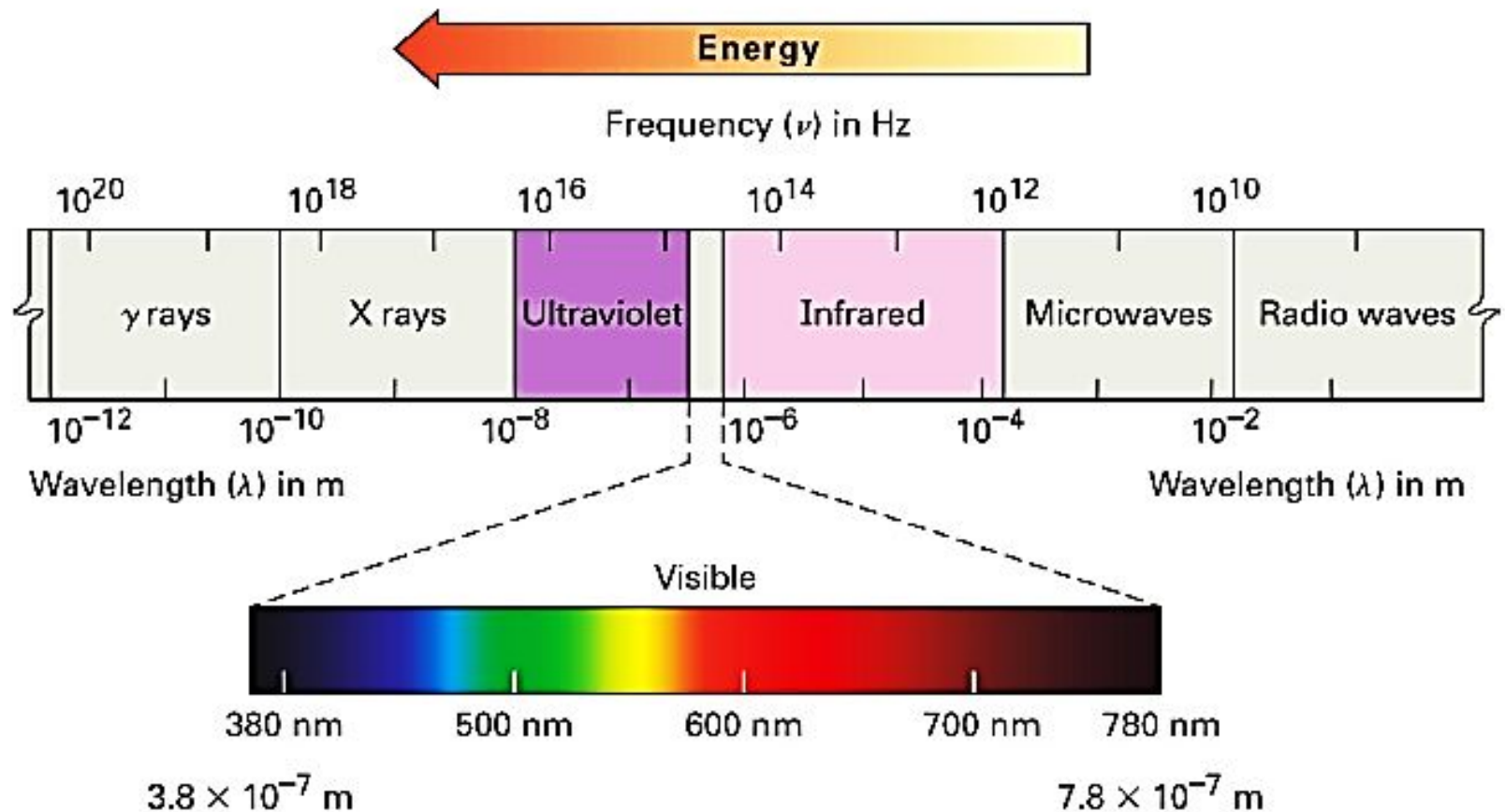
инфракрасная спектроскопия (**ИК**), спектроскопия комбинационного рассеяния (**КР**)

электронная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях (**УФ**)

масс-спектрометрия (**МС**).

Разделение методов по спектральным диапазонам

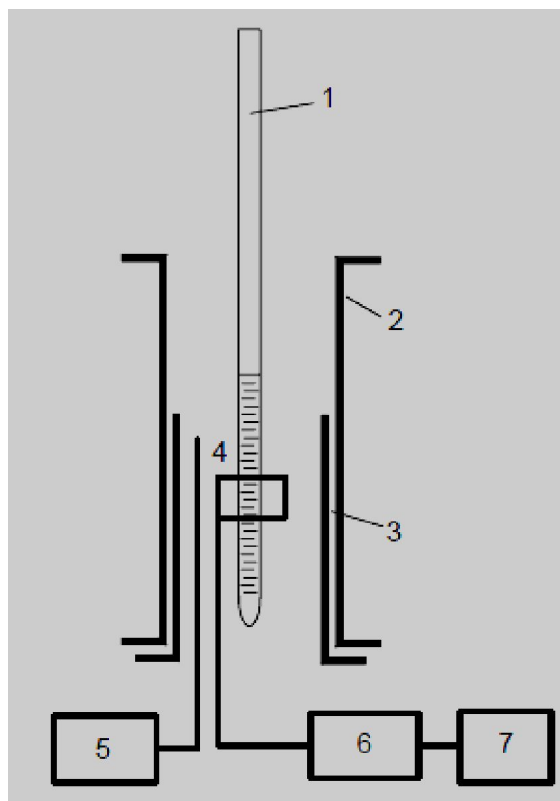
Electromagnetic spectrum



© 2007 Thomson Higher Education

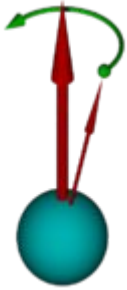
Спектроскопия ядерного магнитного резонанса - ЯМР

Ампула (1) с образцом исследуемого соединения помещается в однородное постоянное магнитное поле (2, 3) и облучается электромагнитным излучением с частотой ν (5). При некоторой



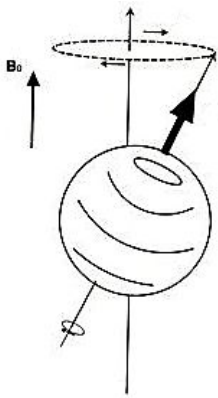
Магнитные свойства ядер.

Если представить себе ядро атома в виде вращающегося положительно заряженного шарика, то мы увидим, что заряд вращается по кольцевой орбите, порождая микроскопический кольцевой ток. Т.к. кольцевой ток индуцирует магнитное поле, такое ядро представляет собой не что иное, как микроскопический магнит.



Вращающееся вокруг своей оси ядро имеет собственный момент количества движения (угловой момент, или спин) $\mathbf{P}$. Магнитный момент ядра μ прямо пропорционален спину: $\mu = \gamma \mathbf{P}$ (γ - константа пропорциональности, называемая *гиромагнитным отношением*. Она характерна для каждого типа ядер, например, для ^1H - 2.674, для ^{13}C - 0.672)

Магнитный момент направлен вдоль оси вращения (если быть точным, прецессирует относительно этой оси – ларморовская прецессия) - и ядра таких атомов можно уподобить крошечным стержневым магнитам с характерными *спиновыми* (вращательными) и *магнитными* моментами. Эти величины являются квантованными. Разрешенные значения проекции углового момента P_z на ось вращения определяются следующим соотношением:



Прецессия ядра,
обладающего магнитным
моментом в магнитном поле

$$P_z = \frac{h}{2\pi} m_I$$

где m_I - магнитное квантовое число; h - постоянная Планка.

Оно может принимать значения, равные $I, I-1; \dots -I$, где I – **спиновое квантовое число**, иными словами, находиться в одном из **$2I+1$ спиновых состояний**.

При $I = 1/2$ возможны 2 ориентации ($+1/2$ и $-1/2$)

При $I = 1$ - 3 ориентации ($-1, 0, +1$)

При $I = 3/2$ - 4 ориентации ($-3/2, -1/2, +1/2$ и $+3/2$)

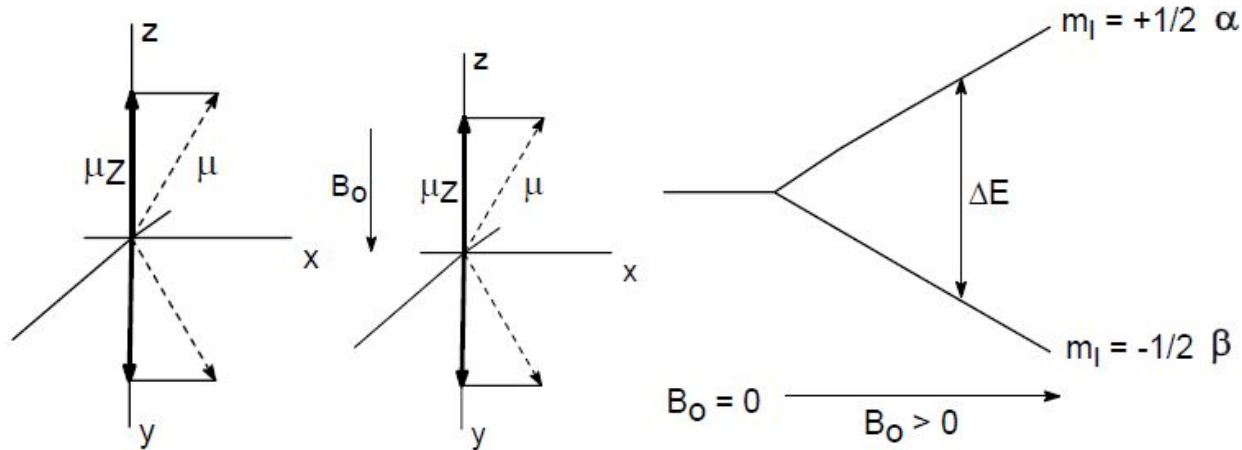
Все ядра с нечетными массовыми числами, а также ядра, имеющие нечетное число протонов и нейтронов, обладают магнитным моментом ($I \neq 0$). В первом случае I принимает полуцелые значения ($1/2, 3/2, 5/2 \dots$), во втором - целые ($1, 2, 3 \dots$).

Из практически важных спиновое число $1/2$ имеют следующие ядра: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{15}N . Ядра ^2H и ^{14}N имеют $I = 1$.

Величина проекции магнитного момента $\mu_Z = \gamma \hbar m_I / 2\pi$.

Для протонов эта величина составляет $\pm \gamma \hbar / 2\pi$.

В отсутствие внешнего магнитного поля спиновые состояния вырождены по энергии. При помещении ядра во внешнее магнитное поле B_0 энергетическое вырождение ядер снимается (ядра с направленными "по полю" и "против поля" магнитными моментами имеют различную энергию) - и появляется возможность энергетического перехода с одного уровня на другой. Такой переход и является физической основой *спектроскопии ядерного магнитного резонанса*, основанной на поглощении электромагнитного излучения ядрами образца, помещенного в магнитное поле (*эффекта Зеемана*).



Т.к. энергия магнитного диполя равна $\mu_Z B_0$, при $I = 1/2$ разность энергий между двумя спиновыми состояниями ядра описывается уравнением:

$$\Delta E = 2 \mu_Z B_0 = \gamma B_0 \hbar / 2\pi = \hbar \nu_0$$

(^1H) при $B_0 = 1.4 \text{ Тл} \sim 60 \text{ МГц}$

Заселенность энергетических уровней, соответствующих величинам $m_I = +1/2$ и $-1/2$, определяется распределением Больцмана:

$$N_\alpha/N_\beta = \exp(-\Delta E/kT) = \exp(-\gamma h B_0/2\pi kT)$$

Разница в заселенности энергетических уровней N_α и N_β , определяющая вероятность перехода и, следовательно, интенсивность сигнала в спектре, непосредственно связана с температурой - при понижении температуры чувствительность спектроскопии ЯМР растет.

Следует также учитывать явления релаксации (т.н. безызлучательных переходов), приводящих к уширению полосы поглощения.

Вводится единая **относительная** шкала (δ -шкала), выражаемая в миллионных долях - м.д., ppm (за 0 принимают сигнал протонов $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (ТМС), шкала растет в направлении ослабления поля, или увеличения частоты), и величина **относительного химического сдвига** δ определяется следующим выражением:

$$\delta = (\nu_{\text{в-во}} - \nu_{\text{эталон}})/\nu_{\text{прибора}}$$

Химический сдвиг протонов молекулы зависит от их химического окружения - на его величину влияют следующие факторы:

1. Локальный диамагнитный вклад электронного облака вокруг протона $\sigma_{\text{лок}}$
2. Эффекты соседних атомов и групп, которые:

Влияют на $\sigma_{\text{лок}}$, изменяя электронную плотность у протона (индуктивный и мезомерный эффекты заместителей).

Кроме того, вызванная B_0 циркуляция электронов в этих атомах и группах порождает возникновение вторичных магнитных полей, изменяющих поле $B_{\text{лок}}$

Напряженность результирующего поля $B_{\text{лок}}$:

$$B_{\text{лок}} = B_0(1-\sigma), \text{ где } \sigma - \text{константа экранирования}$$

Важным практическим моментом использования 1Н ЯМР -спектроскопии является то, что **интенсивность каждого сигнала** (площадь соответствующего пика) **пропорциональна числу протонов каждого типа** (их называют *эквивалентными*), что во многих случаях позволяет использовать спектроскопию 1Н ЯМР наряду с другими методами для **установления молекулярных формул соединений**.

Химический сдвиг

Электроотрицательные группы, связанные с ядром, уменьшают электронную плотность на ядре и **уменьшают** его экранирование

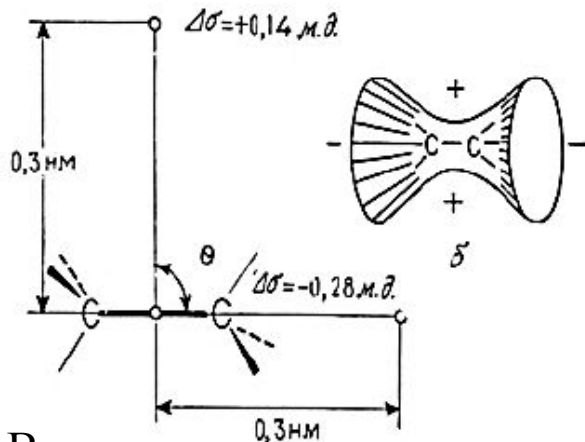
Электроположительные группы, связанные с ядром, увеличивают электронную плотность на ядре и **увеличивают** его экранирование

В зависимости от степени экранирования каждый протон исследуемой молекулы будет поглощать электромагнитное излучение при определенной частоте, которая зависит от его химического окружения. Такое изменение резонансной частоты называют *химическим сдвигом резонансной частоты*.

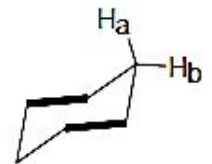
Химический сдвиг протонов молекулы зависит от их химического окружения - на его величину влияют следующие факторы:
локальный вклад электронного облака вокруг протона, эффекты соседних атомов и групп

Помимо электроотрицательности, на величину химического сдвига могут кардинально влиять и факторы, обусловленные циркуляцией электронов в заместителях. Из-за взаимодействия электронных облаков функциональных групп с полем B_0 возникают т.н. области экранирования и дезэкранирования.

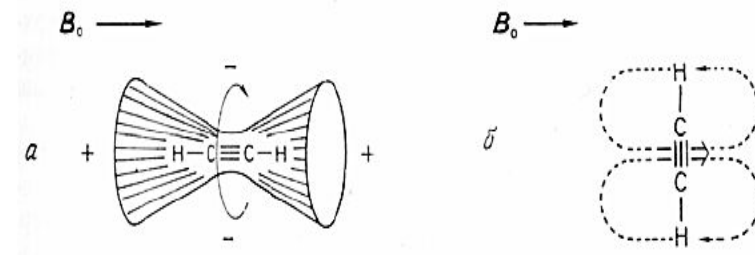
Так, для простой связи C-C наблюдается следующая картина ("+" - область экранирования, "-" - область дезэкранирования):

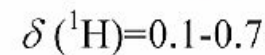
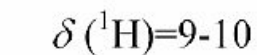
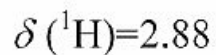


Это влияние проявляется, например, в спектре циклогексана. При низких температурах удастся различить сигналы аксиальных и экваториальных протонов, причем сигнал аксиального протона расположен на 0.5 м.д. правее (более экранирован), чем сигнал экваториального протона.

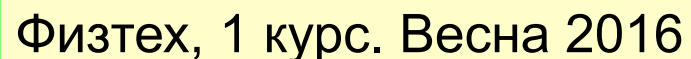


В алкинах сигналы протонов $C\equiv CH$ расположены при ~ 3 м.д. В то же время в алкенах сигналы винильных протонов $-CH=$ расположены в области 5-6 м.д., т.е. протоны, связанные с менее электроотрицательным атомом (sp^2 -гибридизованным), оказываются более дезэкранированными. В алкинах "в конусе" $C\equiv C$ находится область экранирования:



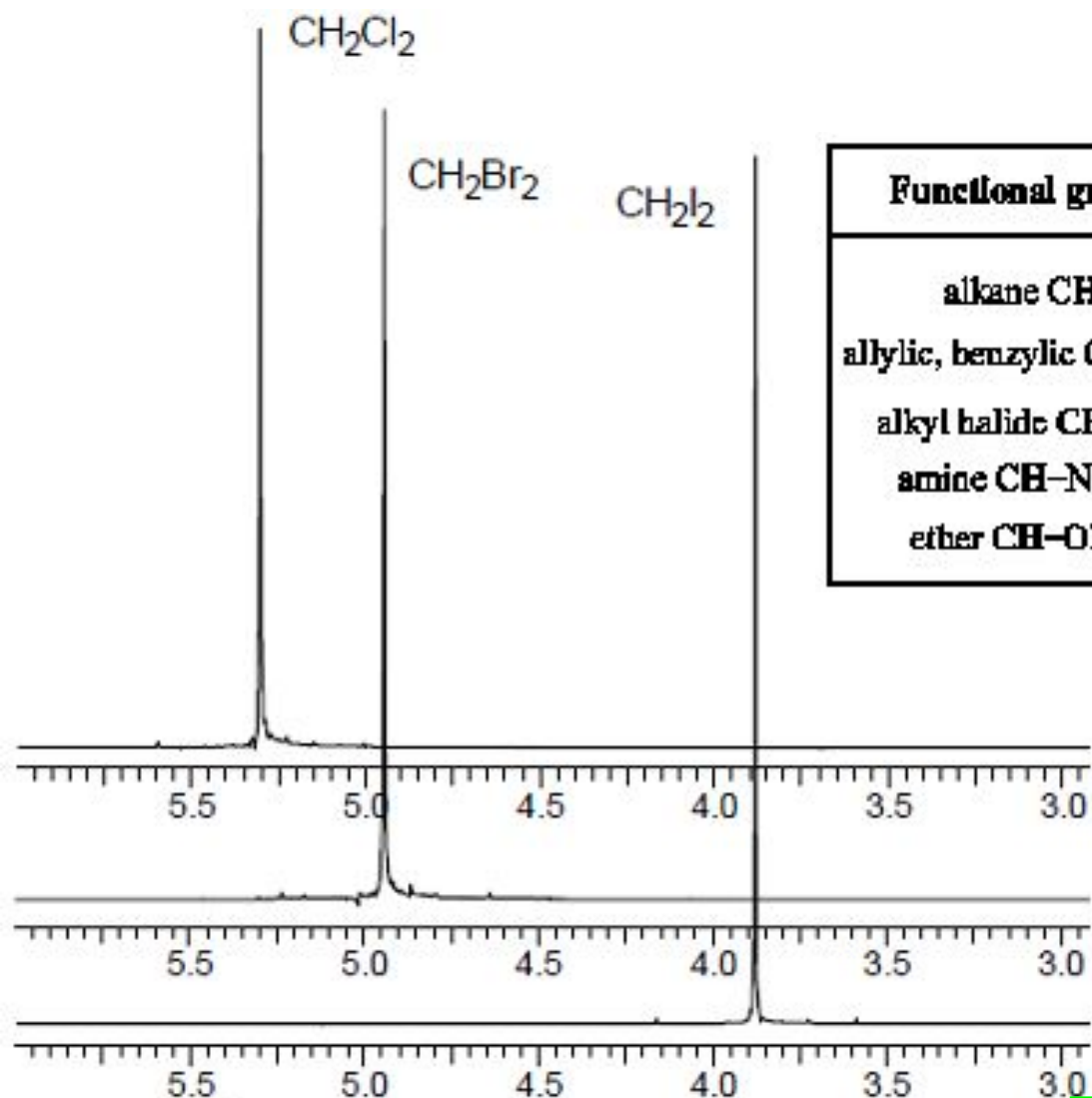


(Для кресла-
циклогексана)



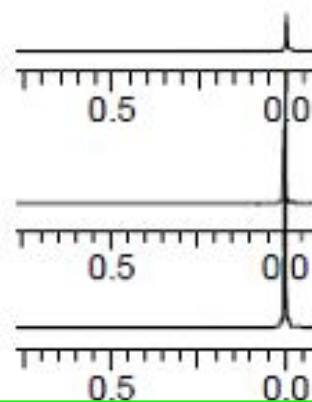
Одинаковые протоны в молекуле дают одинаковой тип сигналов в спектре

Значения химсдвигов
различных протонов



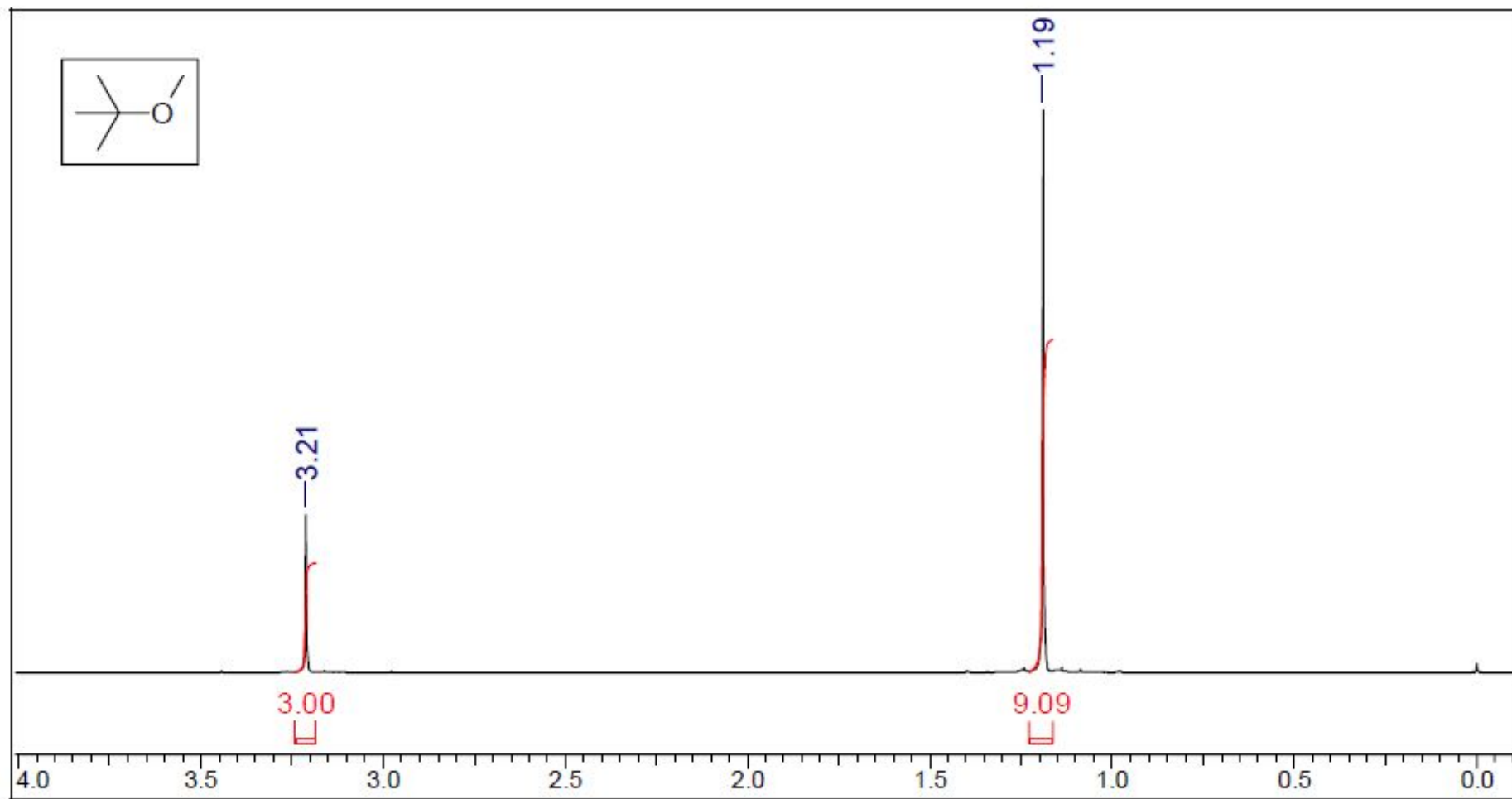
Functional group	δ (ppm)
alkane CH-C	0-1.5
allylic, benzylic CH-C=C	1.5-2.5
alkyl halide CH-X	2.5-4.5
amine CH-NR ₂	
ether CH-OR	

Functional group	δ (ppm)
alkene CH=C	4.5-6.5
aromatic CH=C	6.5-8
aldehyde CH=O	9-10



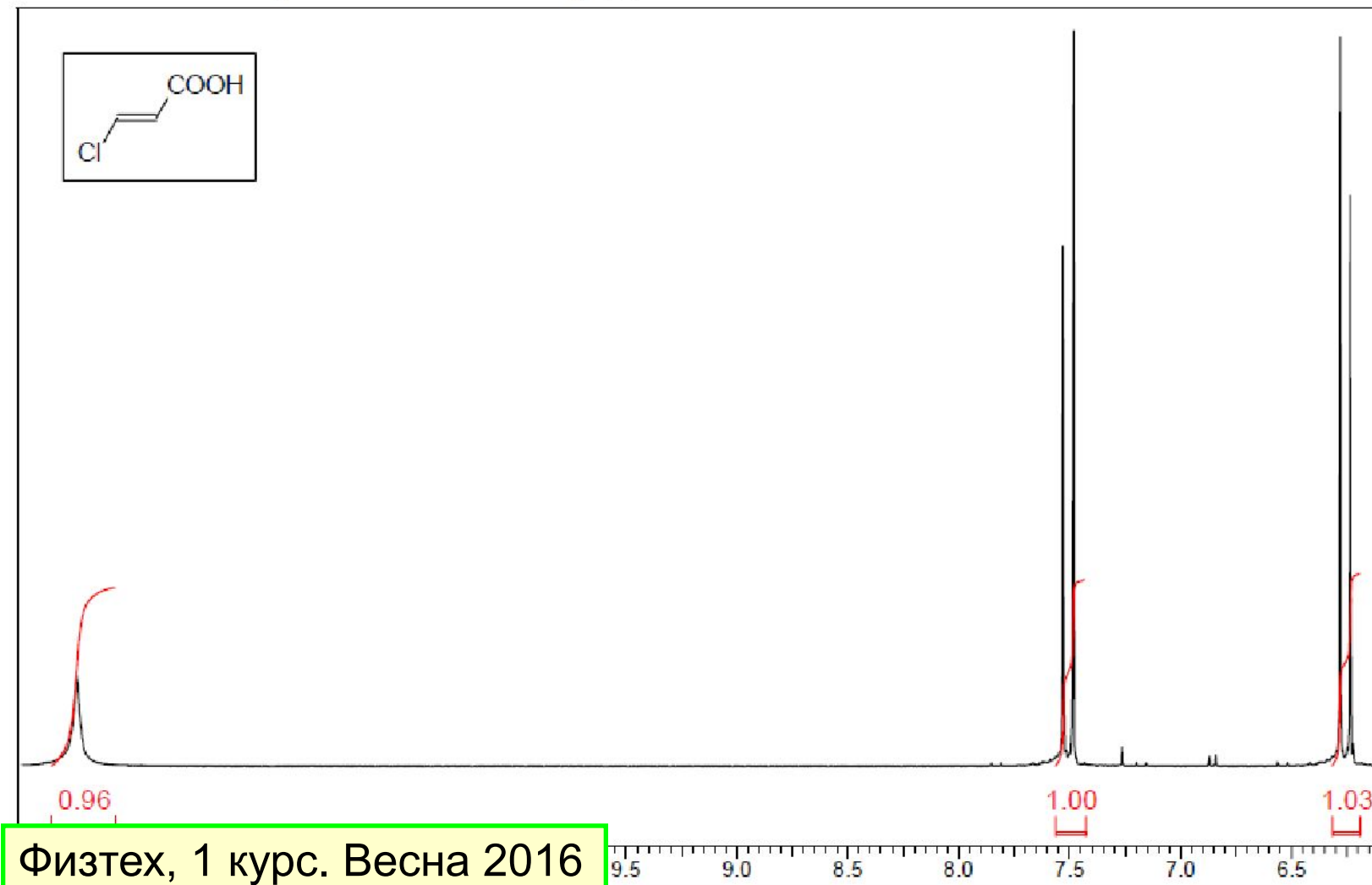
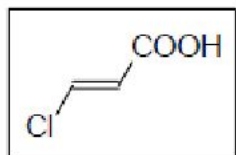
Спектры ^1H ЯМР соединений CH_2Hal_2 .

Пример:

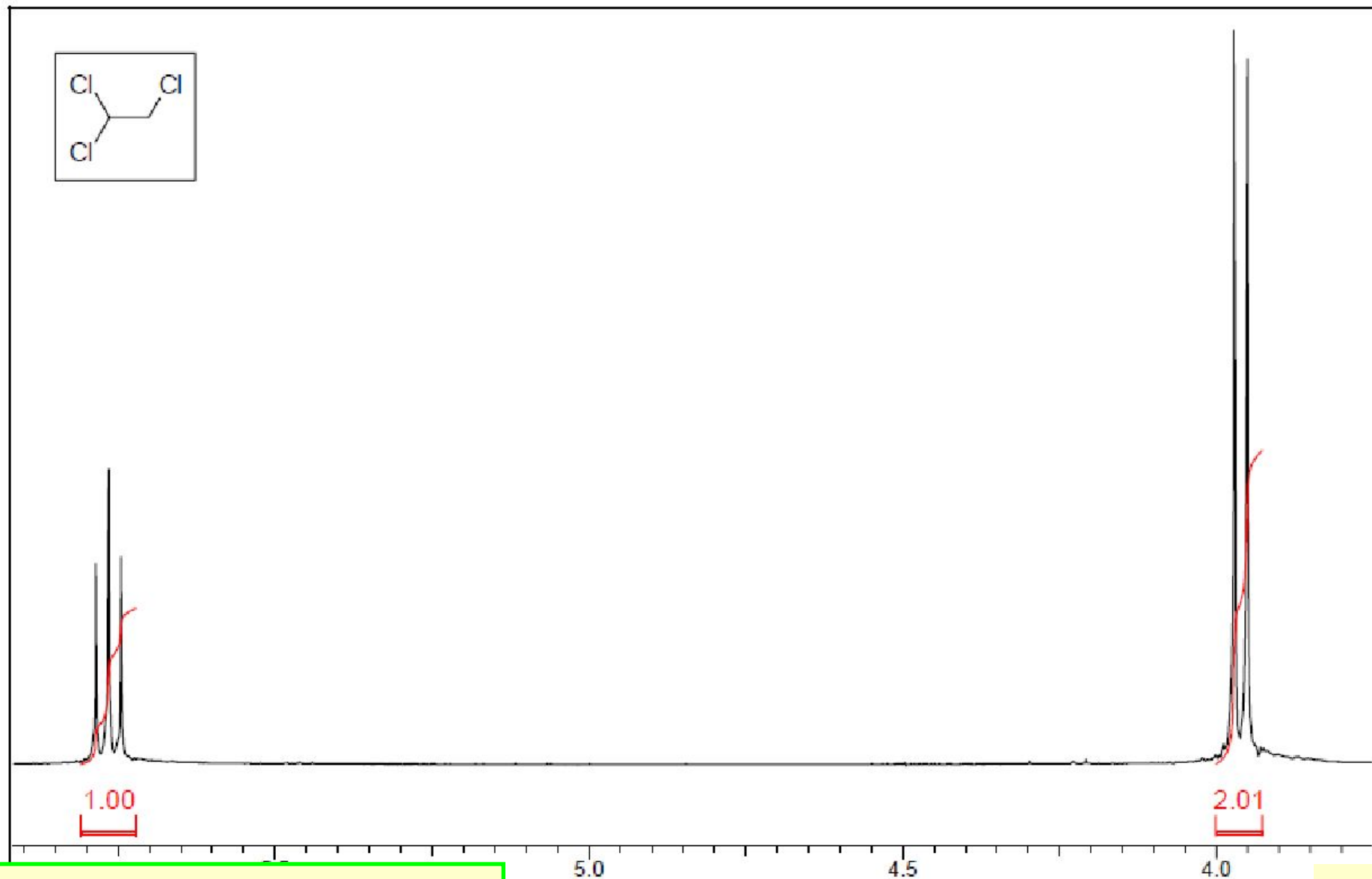


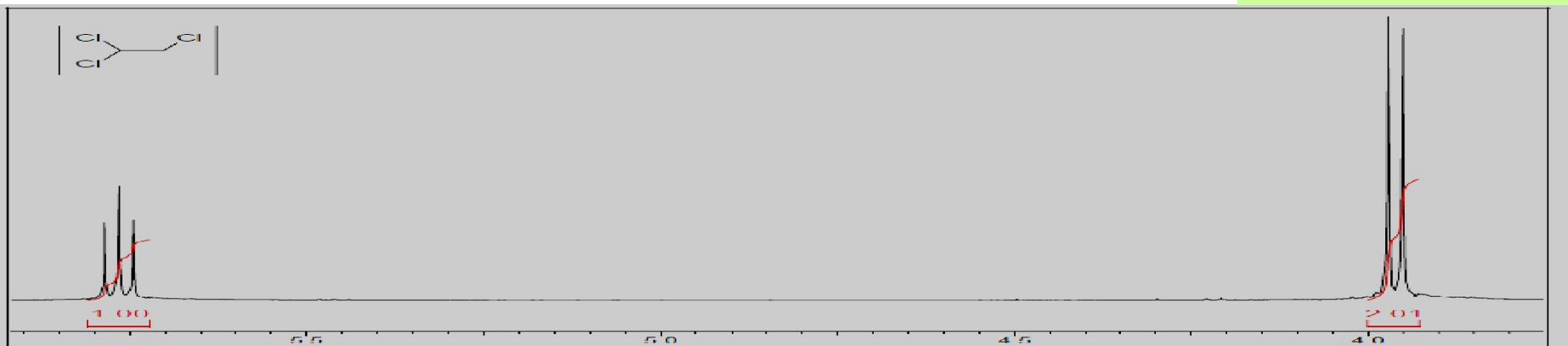
Спин-спиновое взаимодействие. Мультиплетность сигналов.

Система АМ



Система AX_2

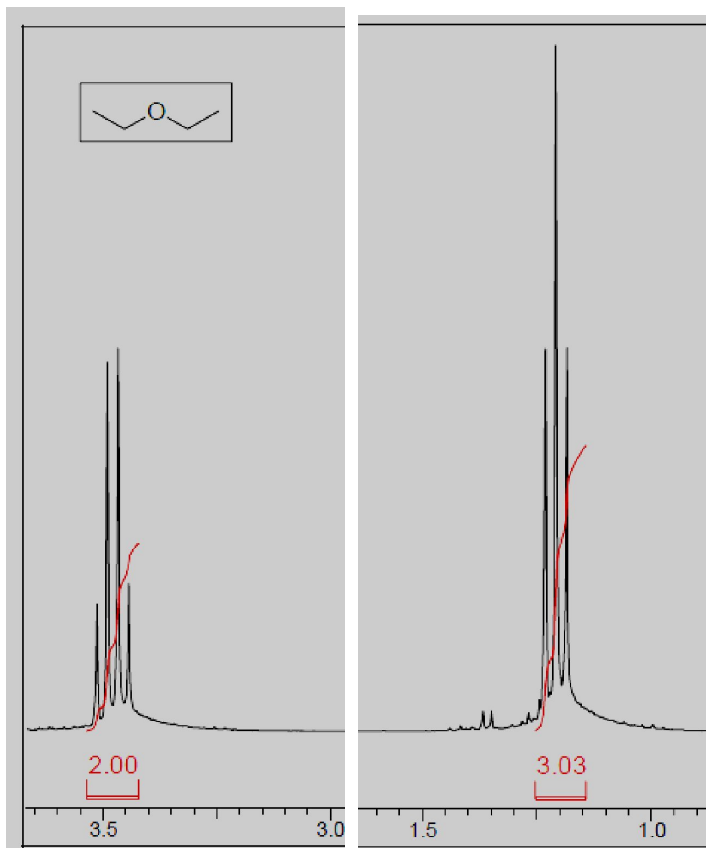




Протон А может иметь 2 возможных спиновых состояния ($+1/2$ и $-1/2$), полный спин этих состояний также равен $+1/2$ и $-1/2$, и сигнал X_2 - фрагмента имеет форму дублета.

Два Х-протона могут иметь 4 возможных спиновых состояния ($+1/2$ и $+1/2$; $+1/2$ и $-1/2$; $-1/2$ и $+1/2$; $-1/2$ и $-1/2$), причем полный спин этих состояний составляет $+1$ (для $+1/2$ и $+1/2$); 0 (для $+1/2$ и $-1/2$, $-1/2$ и $+1/2$) или -1 (для $-1/2$ и $-1/2$). Но: Состояний с нулевым полным спином два! Поэтому сигнал протона А проявляется в виде триплета, интенсивность компонент которого - $1:2:1$.

Правило (правило $n+1$): *мультиплетность сигнала равна числу эквивалентных протонов, взаимодействующих с протонами этого типа плюс единица*



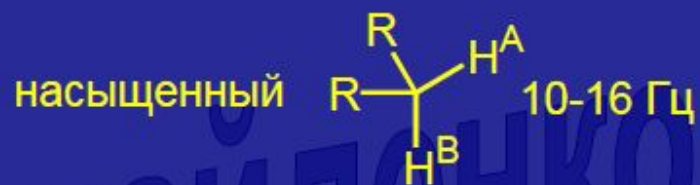
$-\text{CH}_2-$		$m_r (-\text{CH}_2-)$
$+1/2 +1/2$		1 (1)
$+1/2 -1/2$	$-1/2 +1/2$	0 (2)
$-1/2 -1/2$		-1 (1)

$-\text{CH}_3$			$m_r (-\text{CH}_3)$
$+1/2 +1/2 +1/2$			3/2 (1)
$+1/2 -1/2+1/2$	$+1/2+1/2 -1/2$	$-1/2 +1/2+1/2$	1/2 (3)
$+1/2-1/2-1/2$	$-1/2+1/2-1/2$	$-1/2 -1/2 +1/2$	-1/2 (3)
$-1/2 -1/2 -1/2$			-3/2 (1)

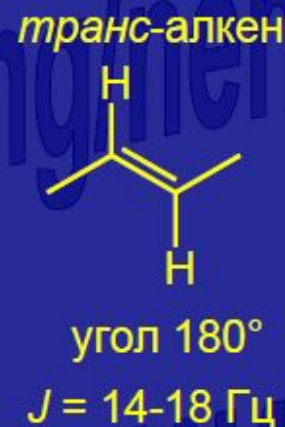
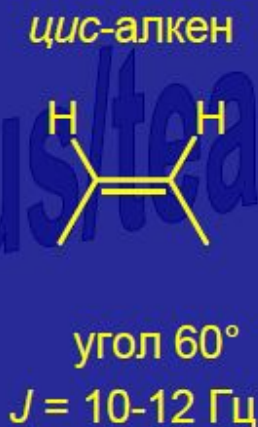
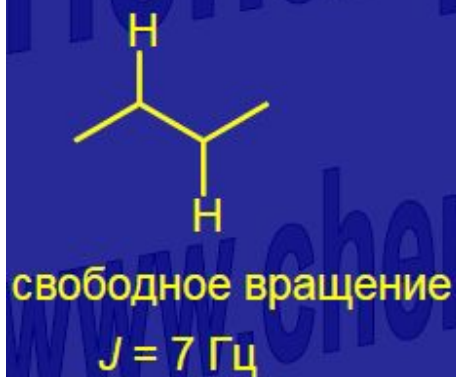
Треугольник Паскаля

Число соседних ядер	Наблюдаемая интегральная интенсивность линий	Название и общепринятое обозначение мультиплета
0	1	синглет, s
1	1 1	дублет, d
2	1 2 1	триплет, t
3	1 3 3 1	квадруплет (квартет), q

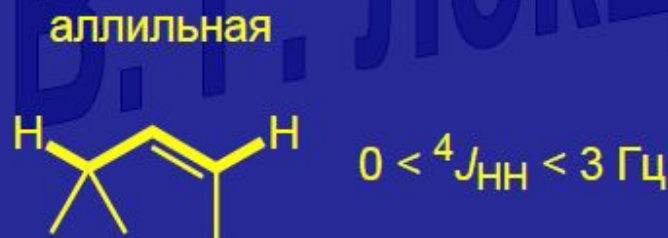
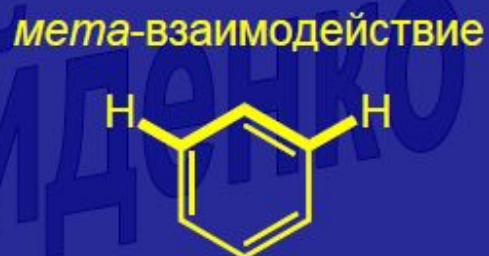
Геминальная $^2J_{\text{HH}}$ константа



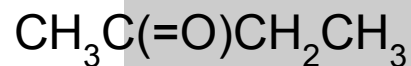
3J константы взаимодействия



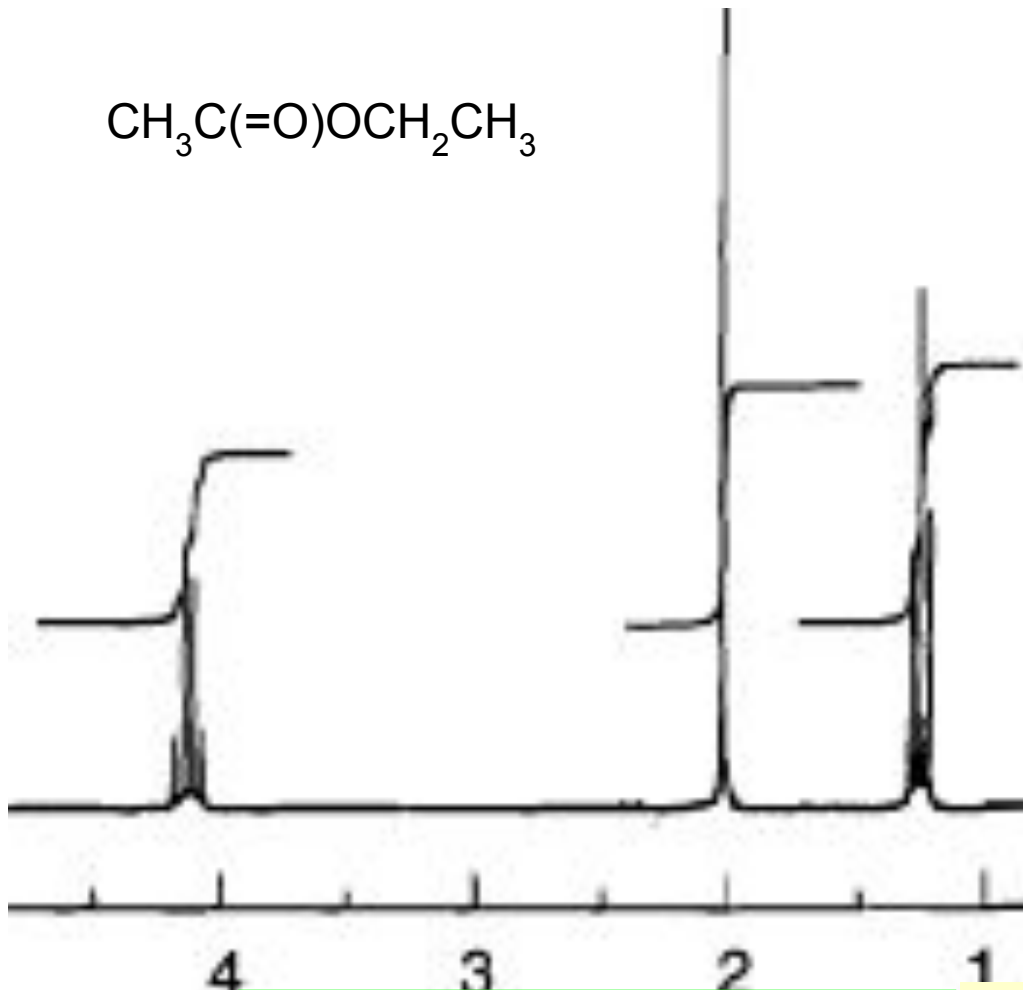
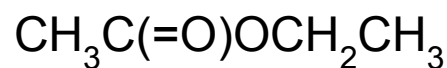
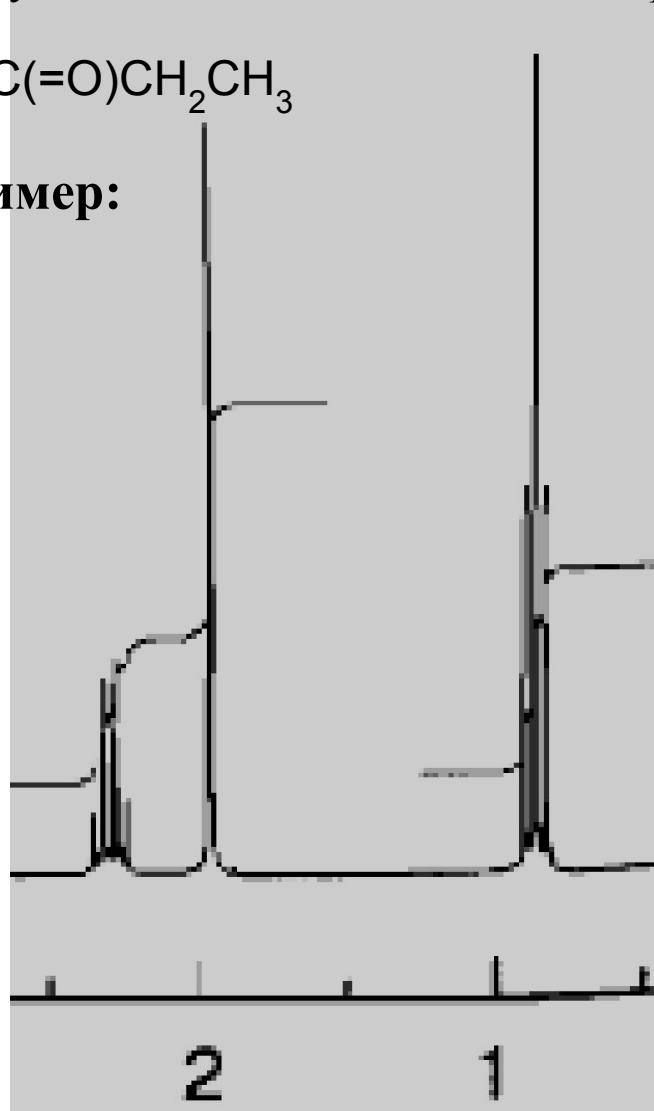
4J константы взаимодействия

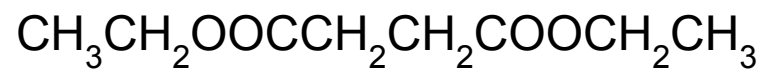
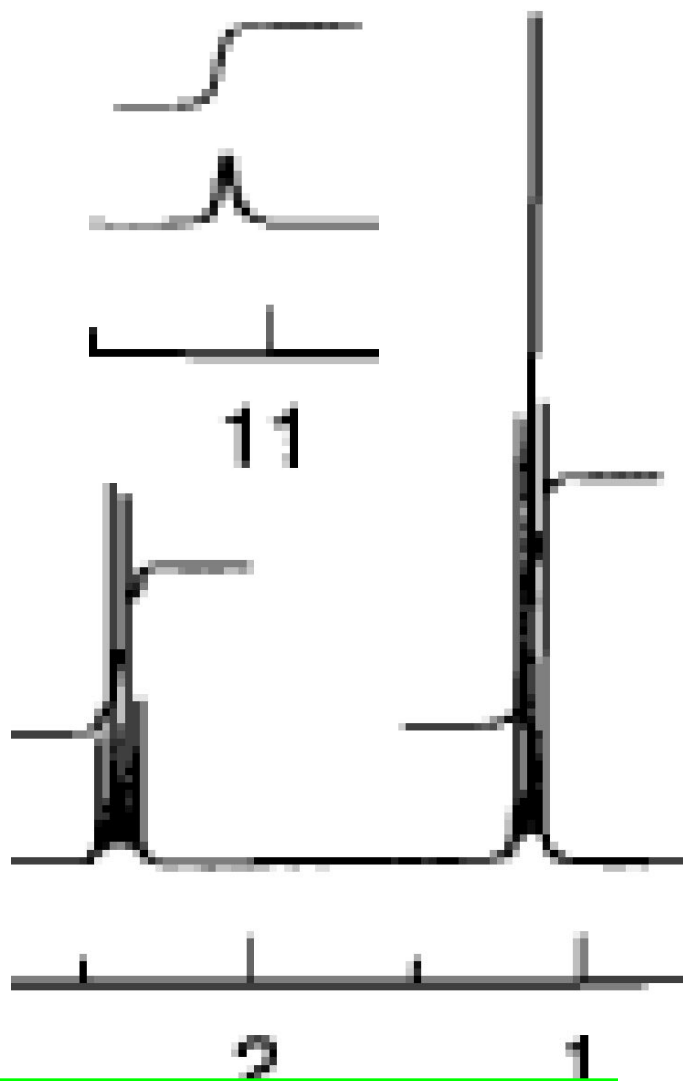
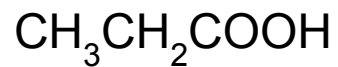


Магнитно эквивалентными мы называем такие ядра, которые являются химически эквивалентными, имеют **одну и ту же резонансную частоту** и **общие для каждого из них значения КССВ** с ядрами любой соседней группы. Спин-спиновое взаимодействие между магнитно эквивалентными ядрами в спектре не проявляется!

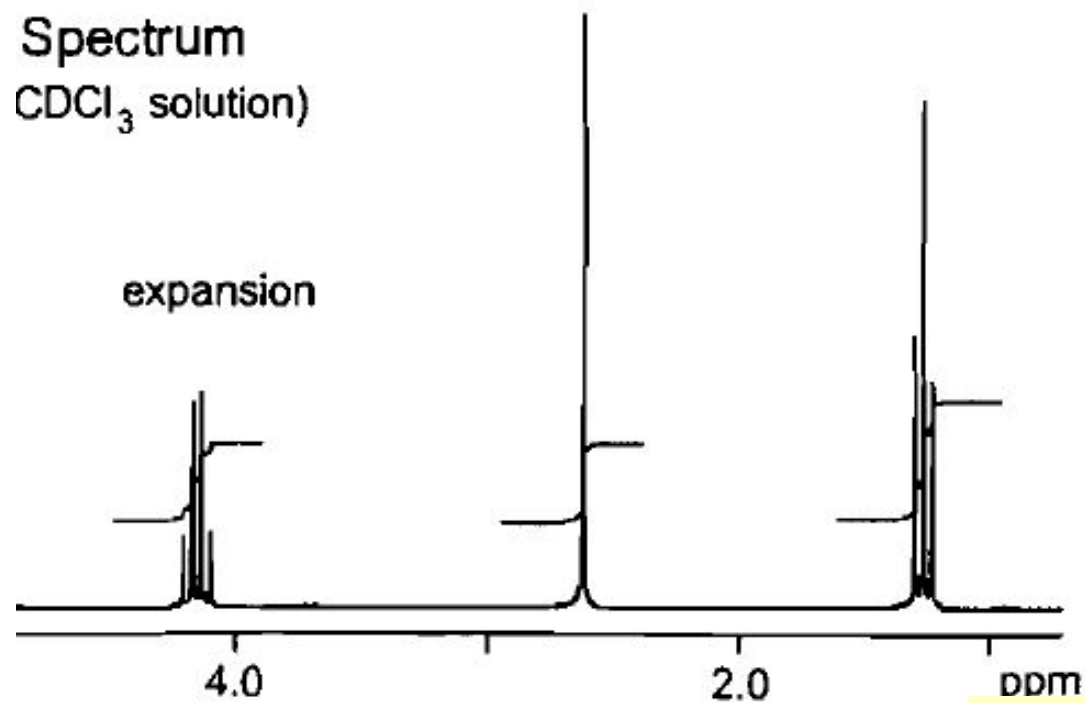


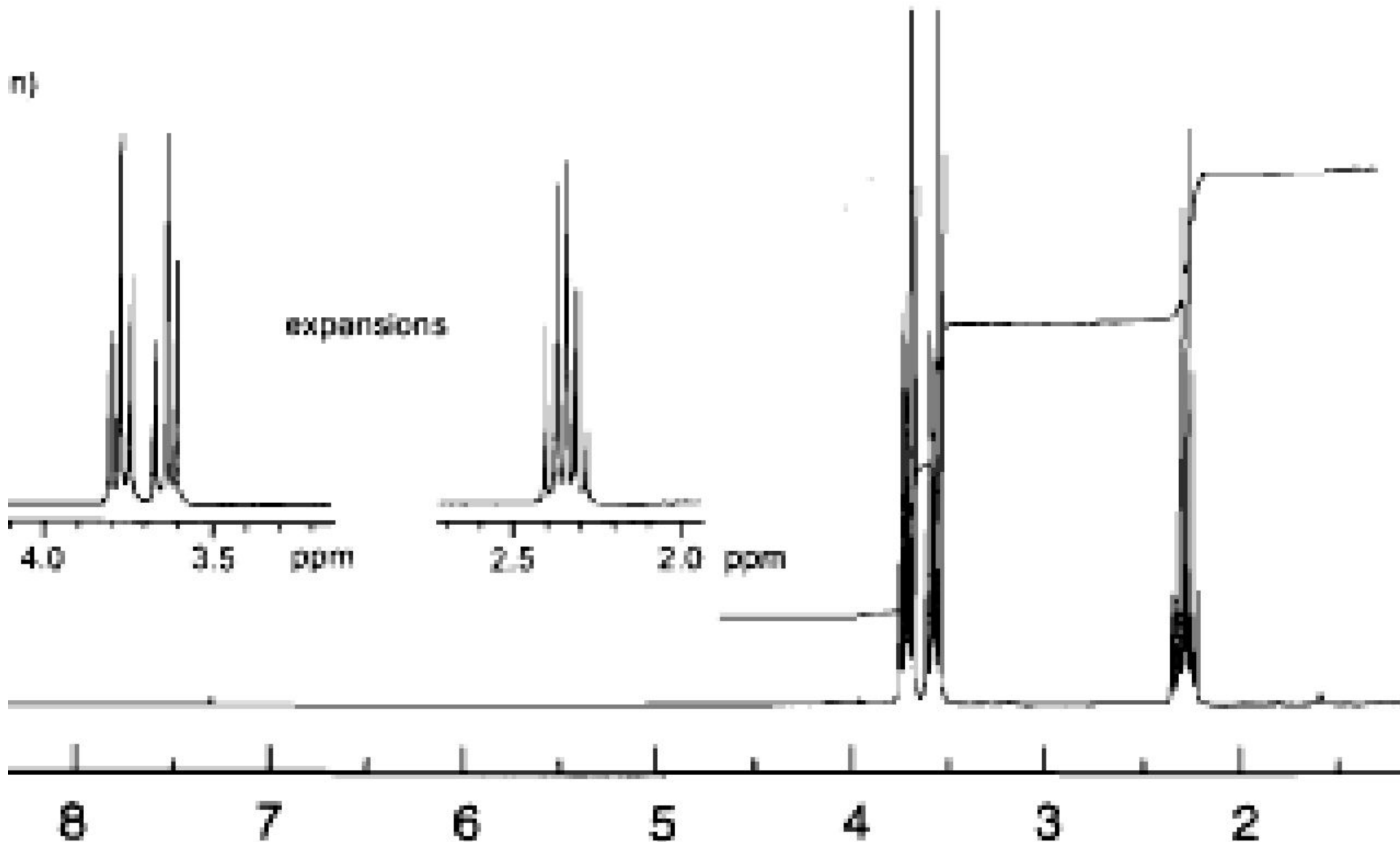
Пример:





Spectrum
(CDCl_3 solution)

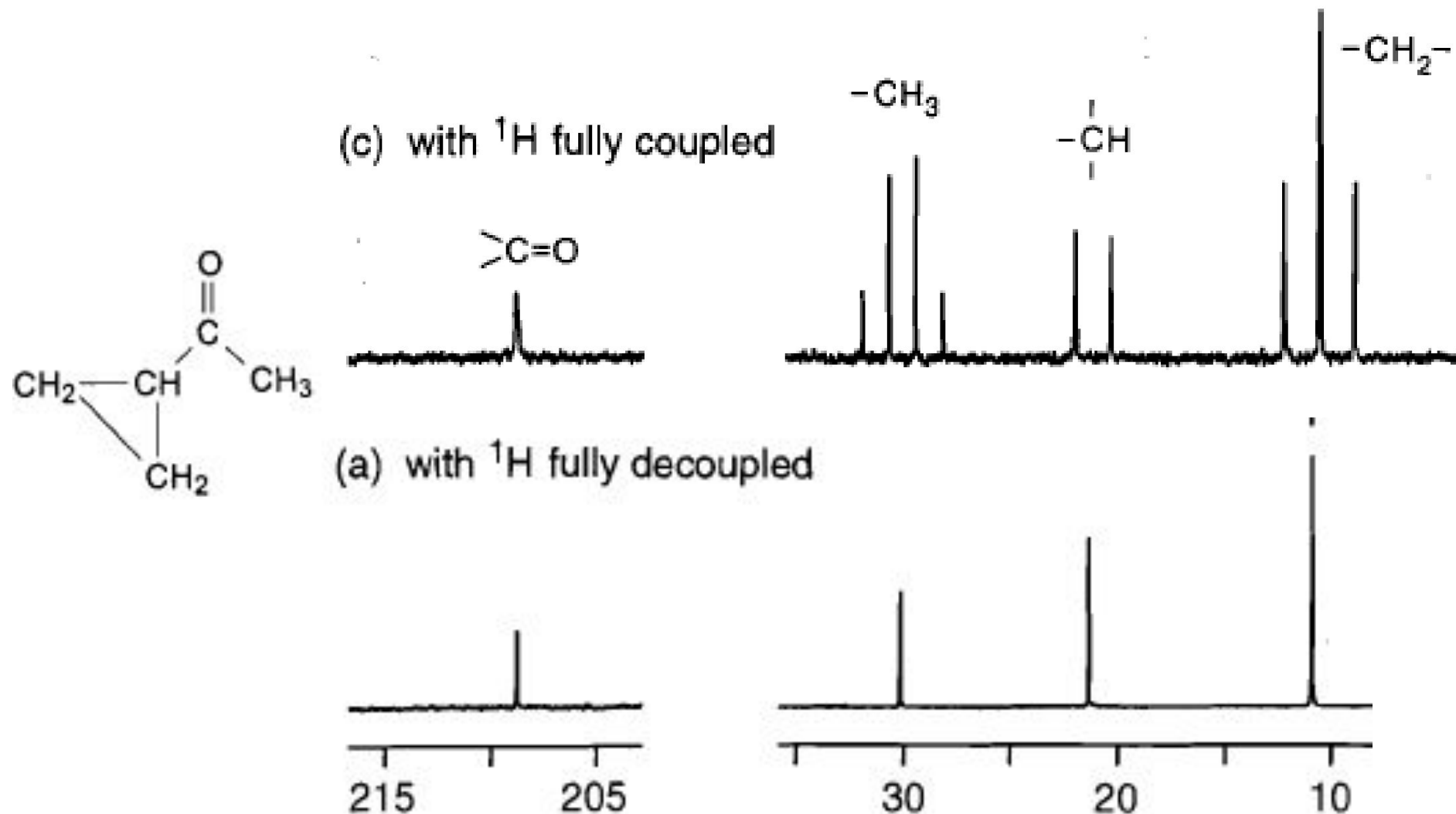


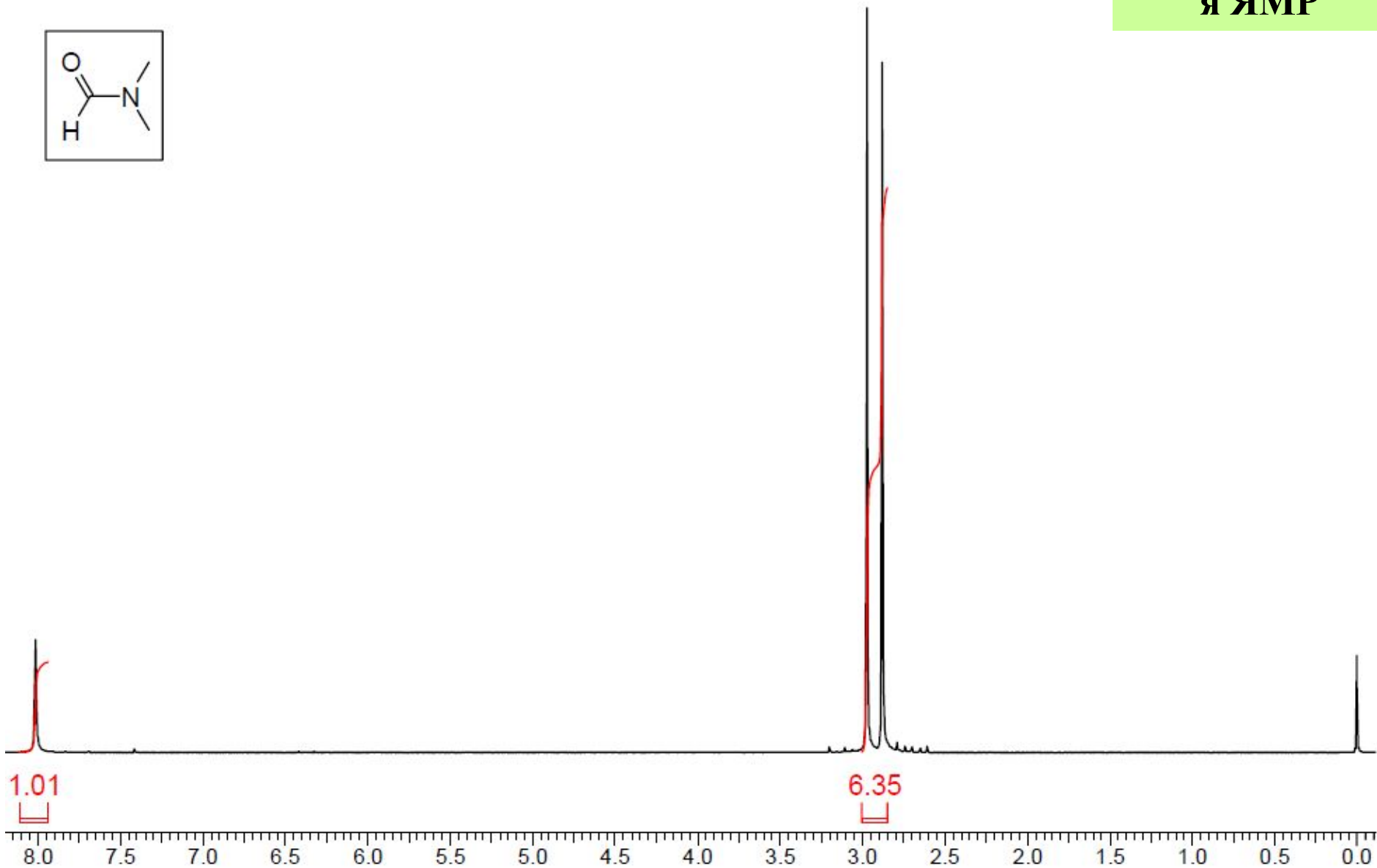
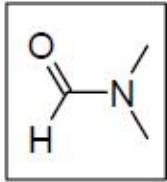


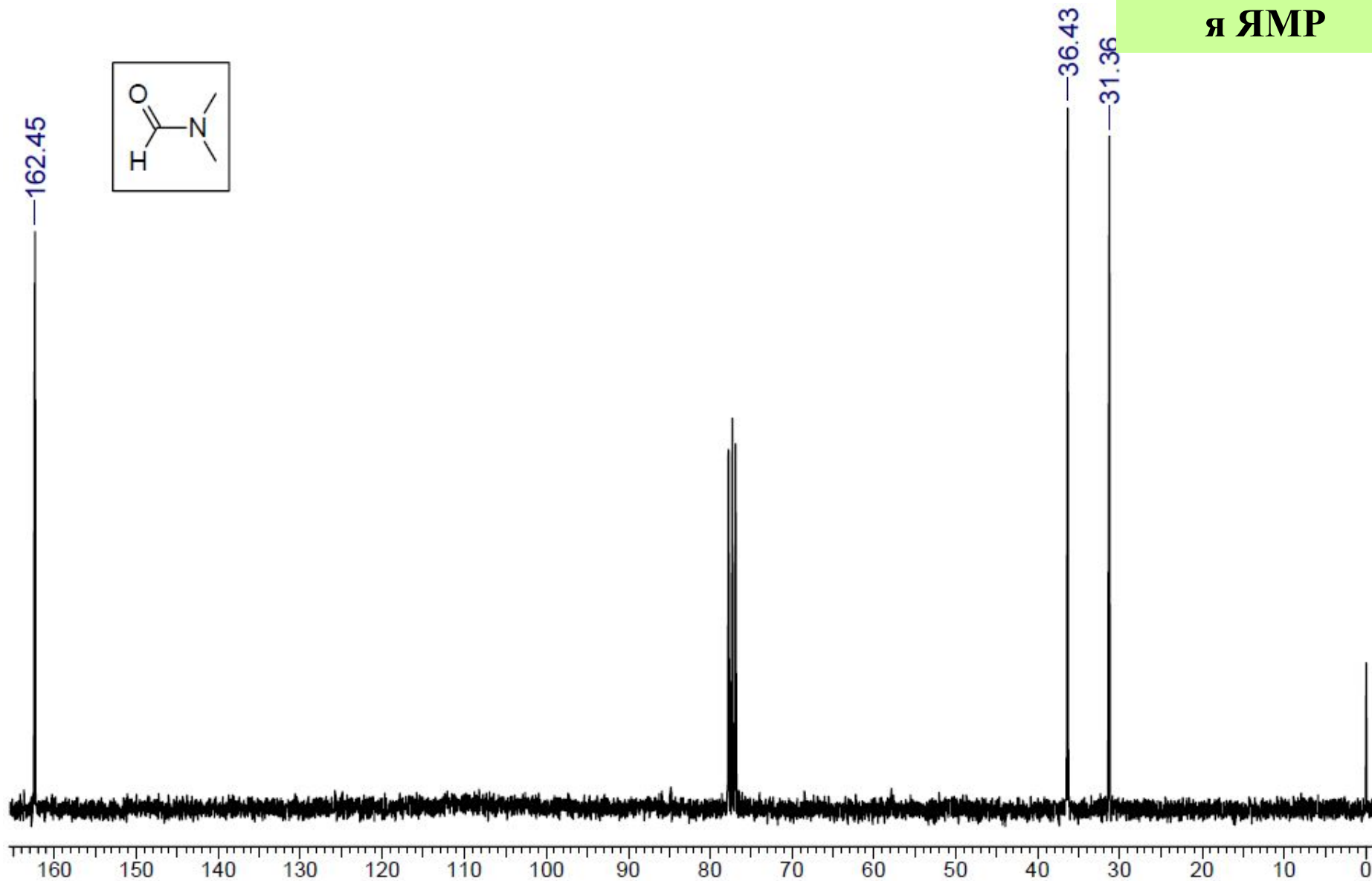
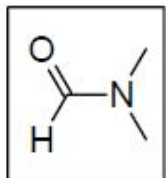
Спектроскопия ЯМР ^{13}C

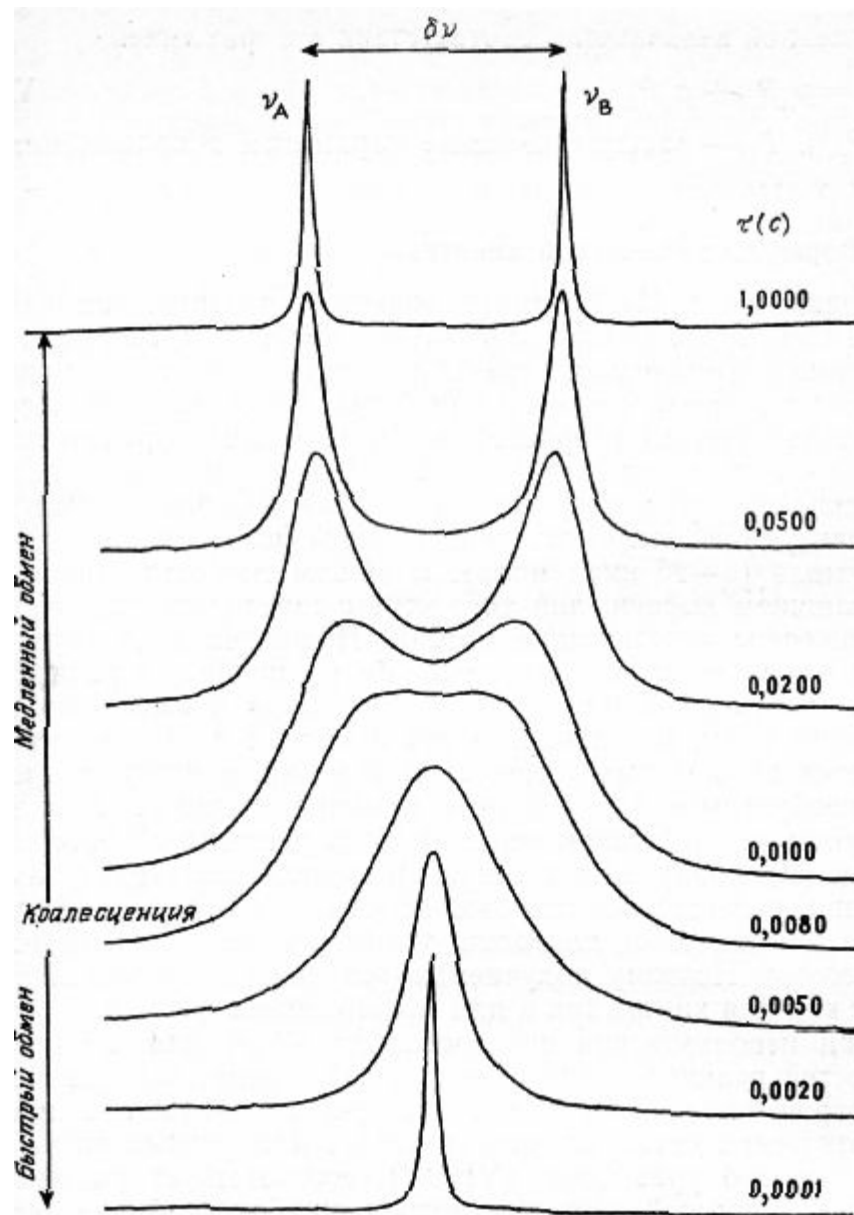
Приполное содержание изотопа $^{13}\text{C} = 1\%$

Group	^{13}C shift (ppm)		
TMS	0.0	N-CH ₃	15 - 45
-CH ₃ (with only -H or -R at C _α and C _β)	0 - 30	C≡C	70 - 95
-CH ₂ (with only -H or -R at C _α and C _β)	20 - 45	C=C	105 - 145
-CH (with only -H or -R at C _α and C _β)	30 - 60	C (aromatic)	110 - 155
C quaternary (with only -H or -R at C _α and C _β)	30 - 50	C (heteroaromatic)	105 - 165
O-CH ₃	50 - 60	-C≡N	115 - 125
N-CH ₃	15 - 45	C=O (acids, acyl halides, esters, amides)	155 - 185
		C=O (aldehydes, ketones)	185 - 225





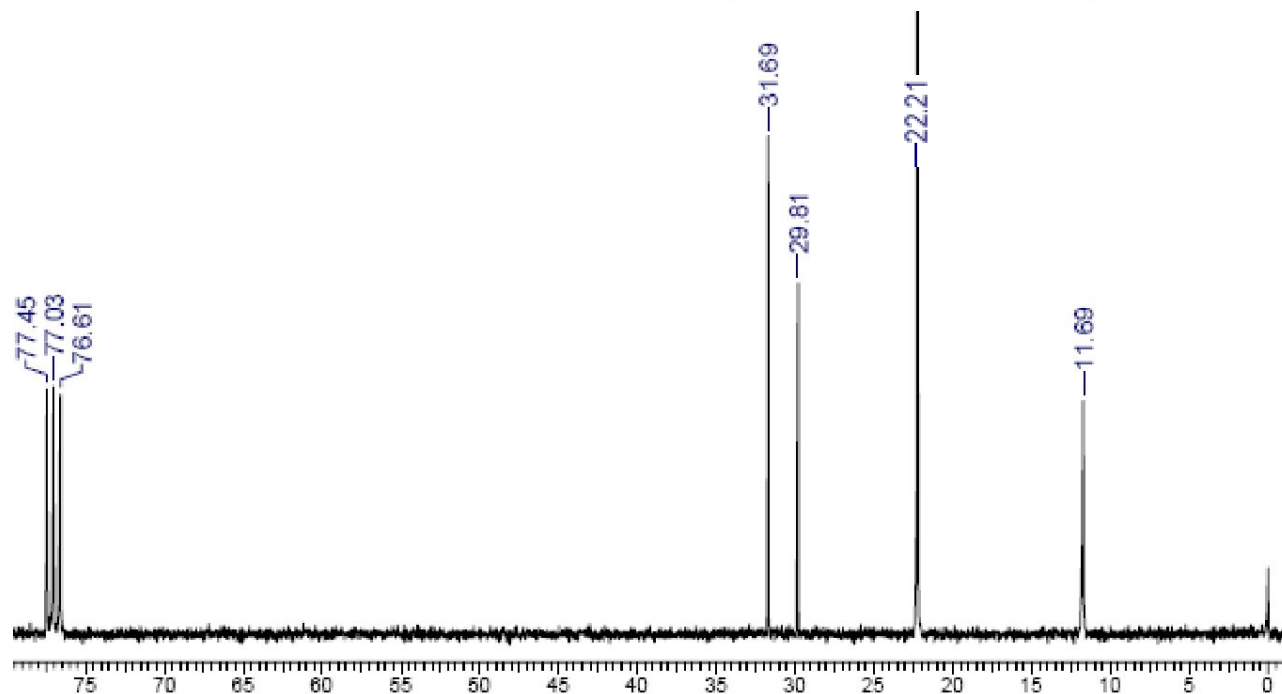
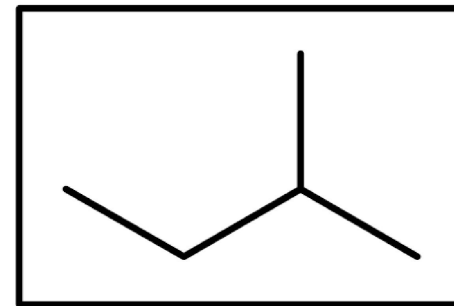
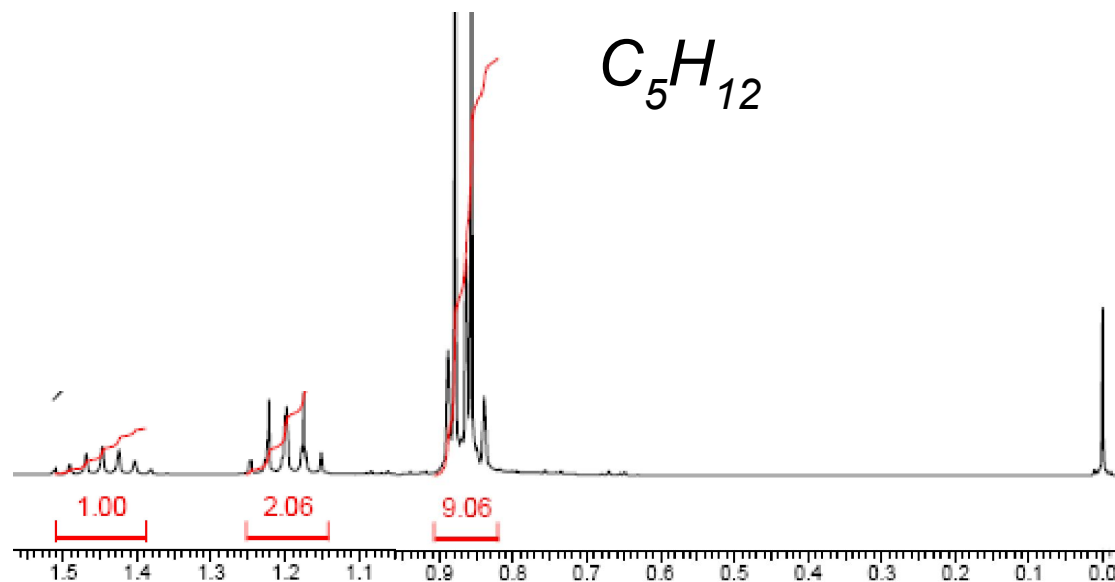


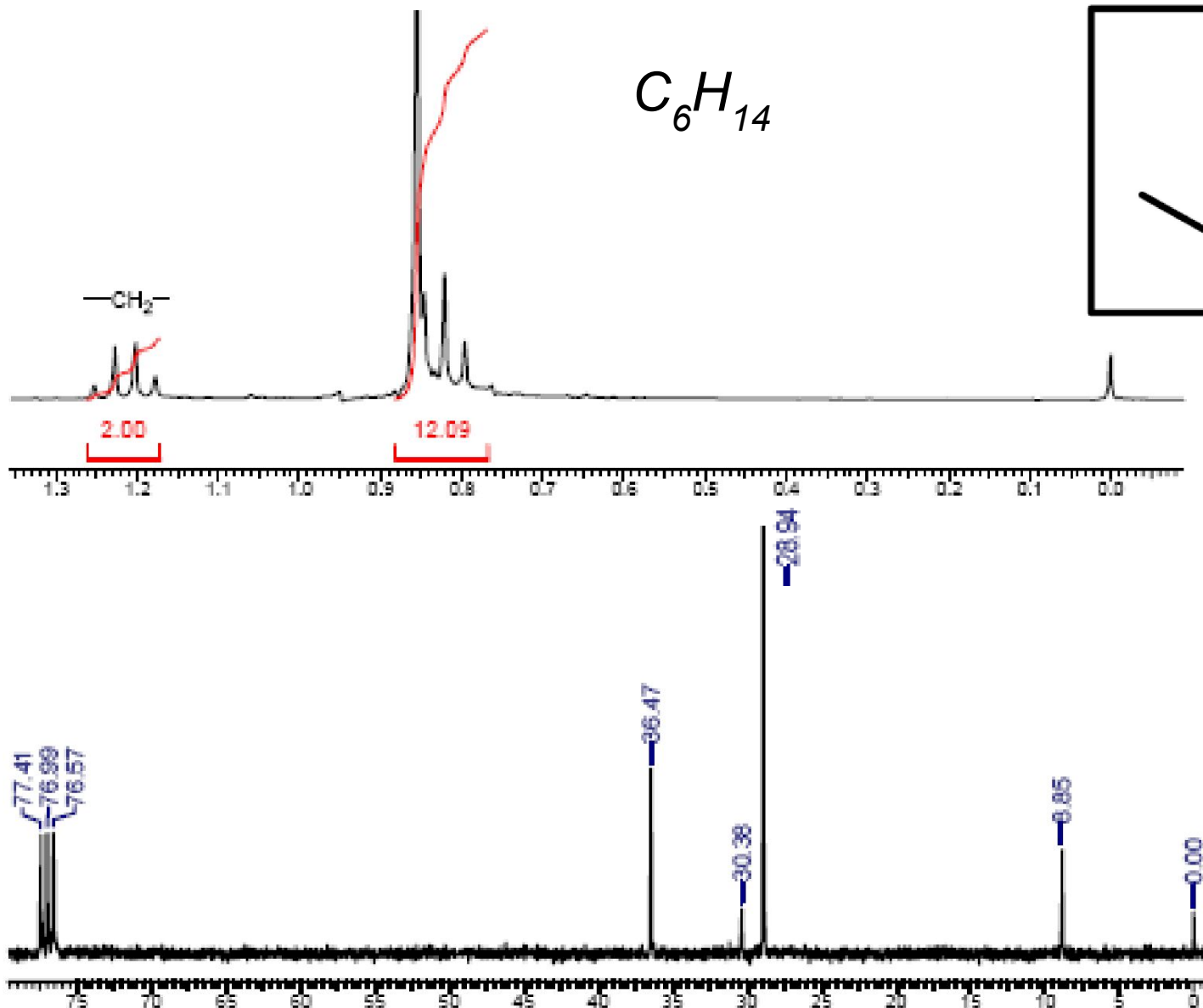


ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

- **ампула с образцом**
- **концентрация** исследуемого соединения:
 ^1H (10 мг) и ^{13}C (50-100 мг)
- **общий объем образца** - 650-750 мкл
- **дейтерированный растворитель**
- **стандарт**

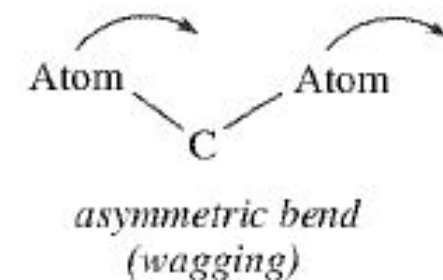
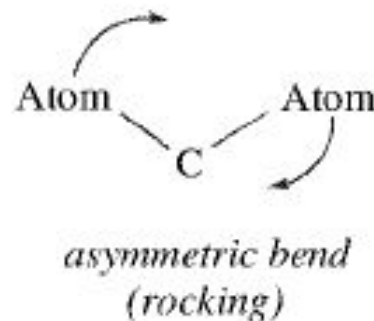
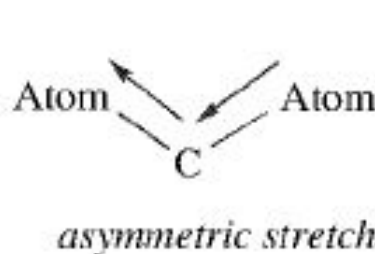
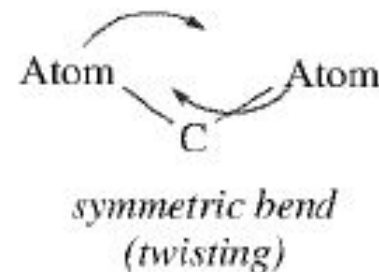
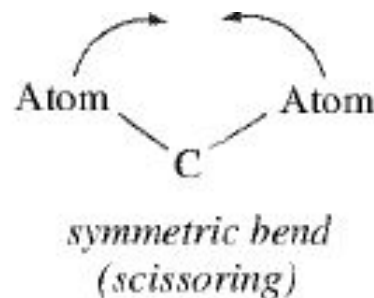
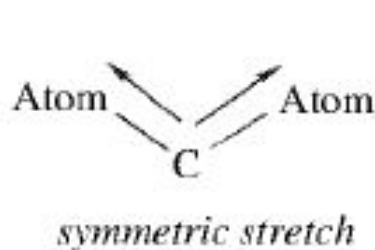
- Плюсы:
- информативность
- исследования структуры и динамических превращений молекул, межмолекулярных взаимодействий, механизмов реакций и количественный анализ веществ
- простота приготовления образцов
- быстрота исследования
- Минусы:
- высокая стоимость оборудования, высокая стоимость обслуживания
- необходимость использования дейтериро-ванных растворителей (в спектроскопии ПМР)

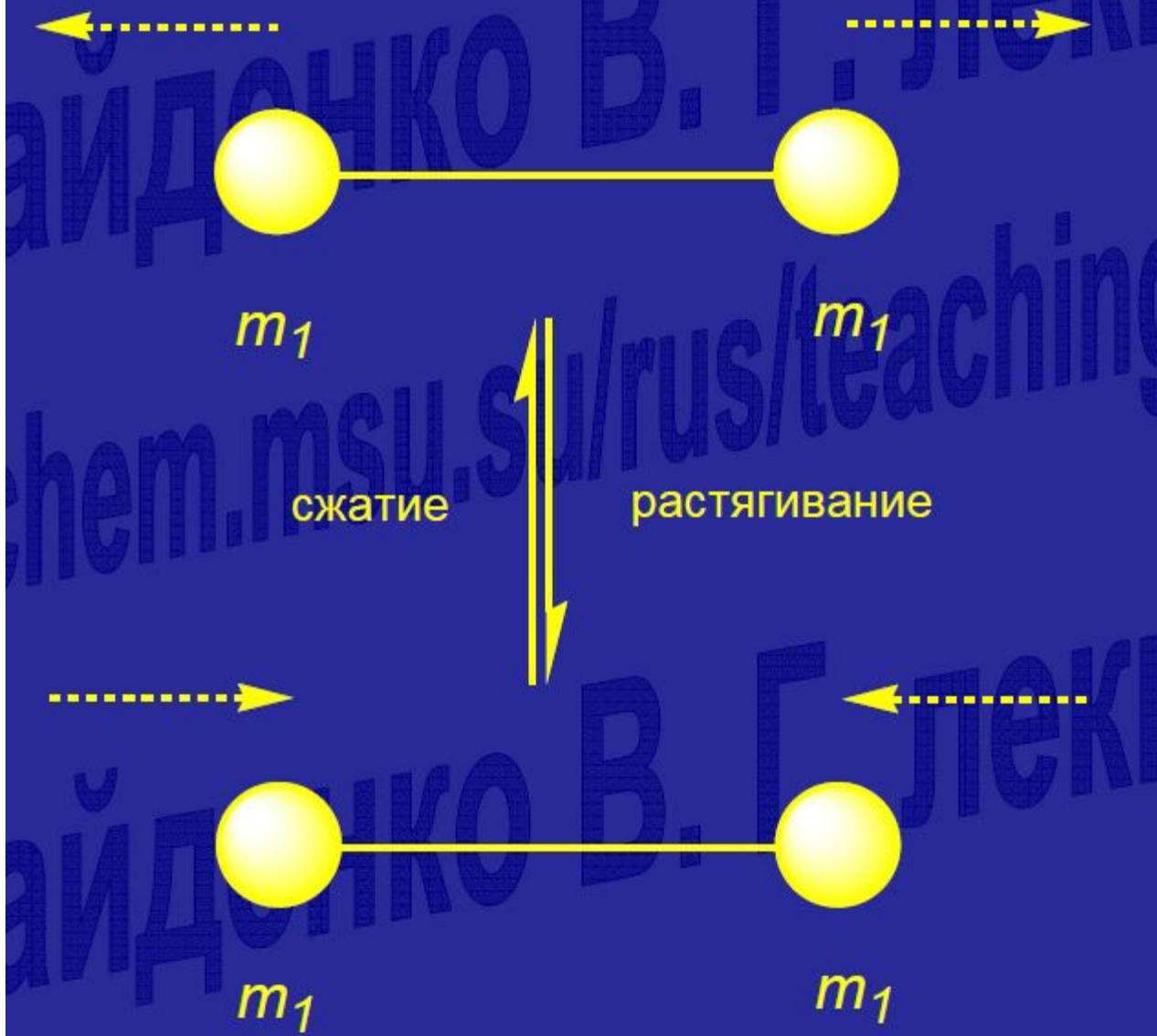




Инфракрасная спектроскопия (ИК + КР)

- Молекула облучается ИК излучением и записывается спектр поглощения энергии. Поглощение при определенной длине волны отвечает определенной вибрации связей в молекуле.
- Спектр достаточно сложен, так как все связи могут совершать различные колебания.





$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Частота зависит от массы атомов: (легче атом - выше частота)



3000 cm^{-1}



2200 cm^{-1}



1100 cm^{-1}



700 cm^{-1}

Частота зависит от энергии связи: (связь прочнее - выше частота)



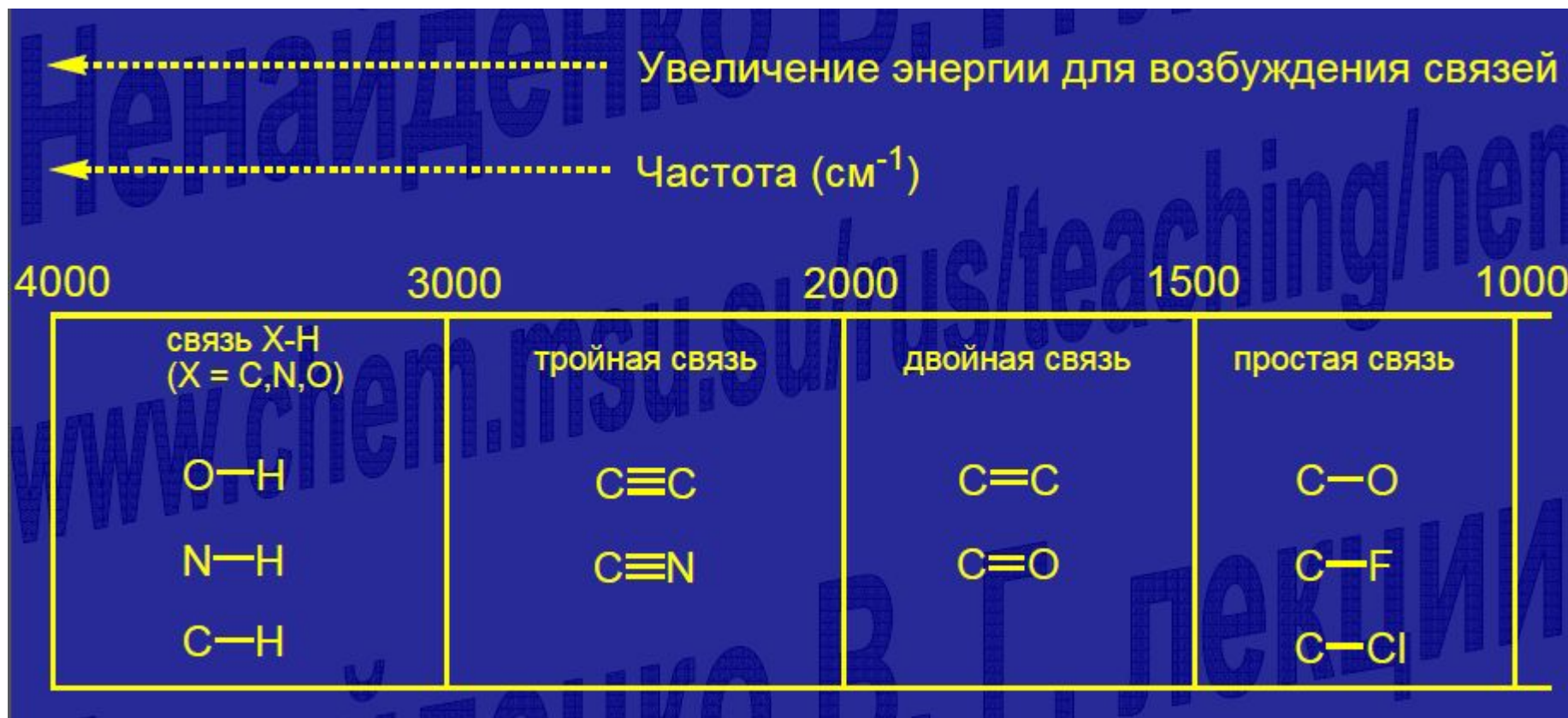
2143 cm^{-1}

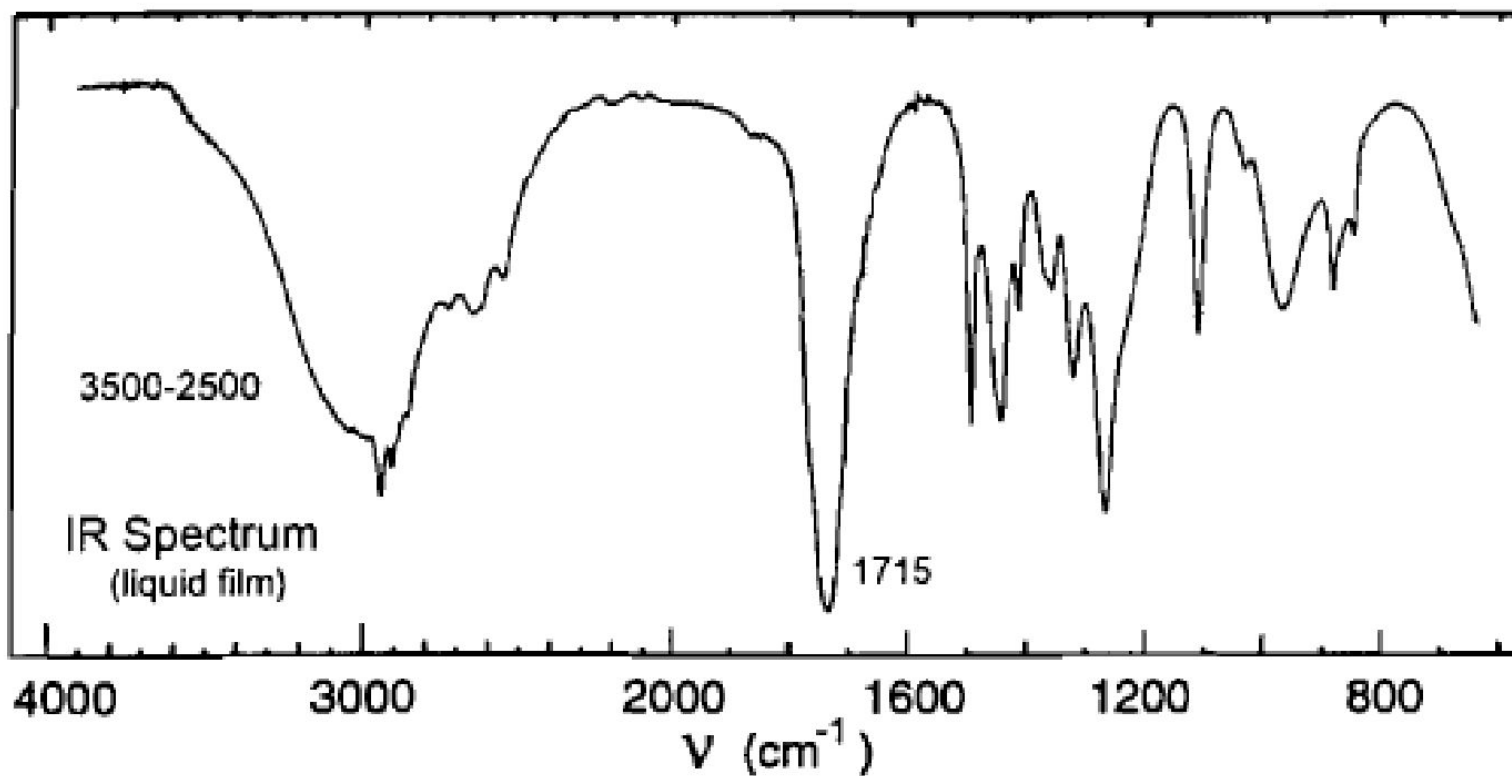


1715 cm^{-1}



1100 cm^{-1}





Частоты колебаний

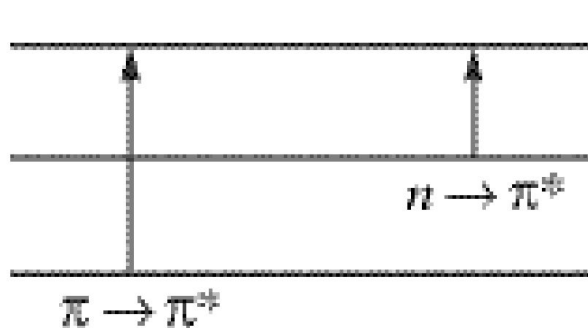
Bond or functional group	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)
RO-H, C-H, N-H	4000–2500
RC≡N, RC≡CR	2500–2000
C=O, C=N, C=C	2000–1500
C-C, C-O, C-N, C-X	<1500

Carbonyl	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹
acid anhydride	1820
acid chloride	1800
ester	1740
ketone	1715
carboxylic acid	1710
amide	1650

Эффекты заместителей в ИК-спектрах CO

Эффект	Группа	Область C=O, см ⁻¹	Изменение частоты, см ⁻¹
Индуктивный	Cl	1800	+ 85
	OCOR	1765, 1815	+ 50, + 100
	OR	1745	+ 30
	H	1730	+ 15
Сопряжение	C=C	1685	- 30
	Ar	1685	- 30
	NH ₂	1630	- 85
Напряжённый цикл	5-членный цикл	1745	+ 30
	4-членный цикл	1780	+65
	3-членный цикл	1815	+ 100

УФ-спектроскопия (< 400 нм)



π^* Antibonding (double bonds)

n Non-bonding (e.g. lone pair)

π Bonding (double bonds)

• Хромофоры

Ауксохромы

Chromophore	Transition	$\lambda_{\max}$ (nm)
$\text{---}\ddot{\text{O}}\text{---}$	$n \rightarrow \pi^*$	≈ 185
$\text{C}=\text{C}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	≈ 190
$\text{C}=\ddot{\text{O}}:$	$n \rightarrow \pi^*$	≈ 300

изменяют длину волны
поглощения хромофора

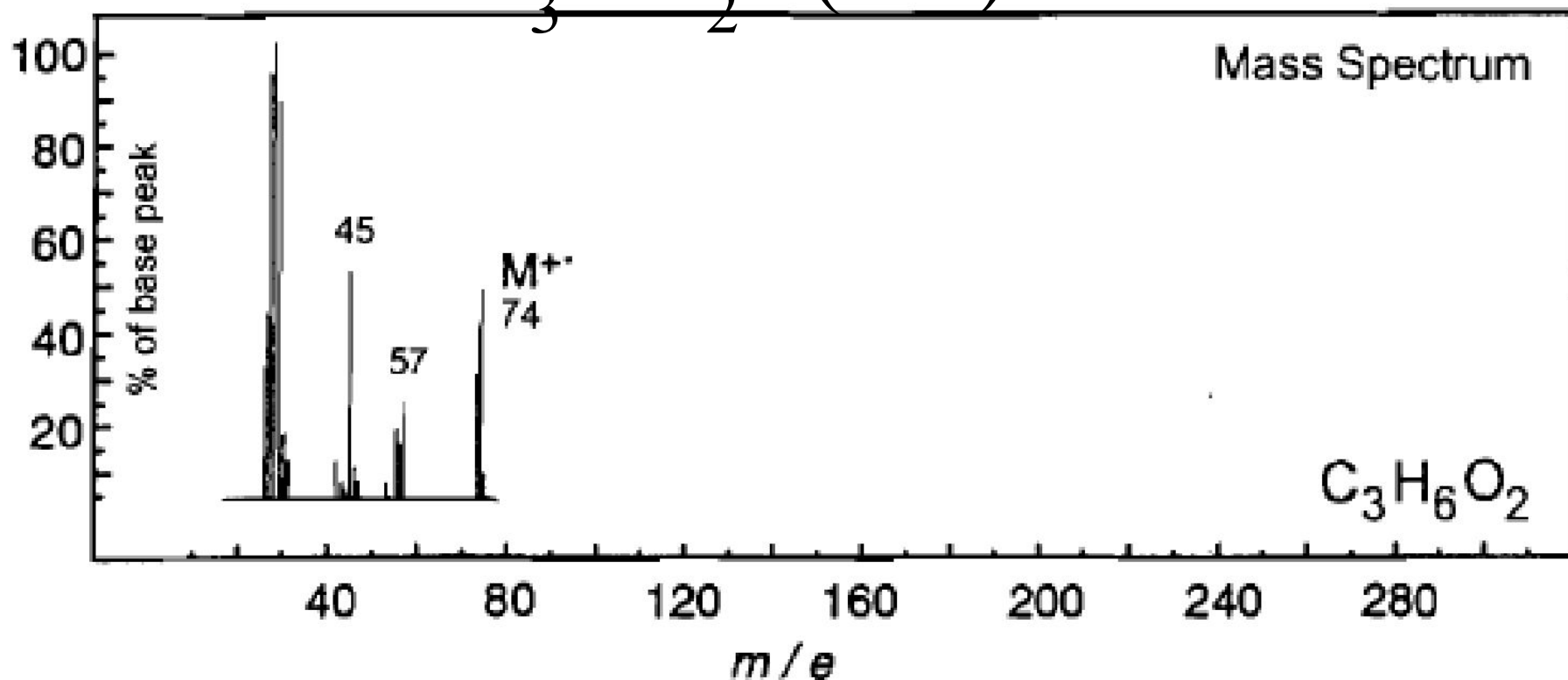
пример – OH, NH₂

C₆H₆ – 255 нм

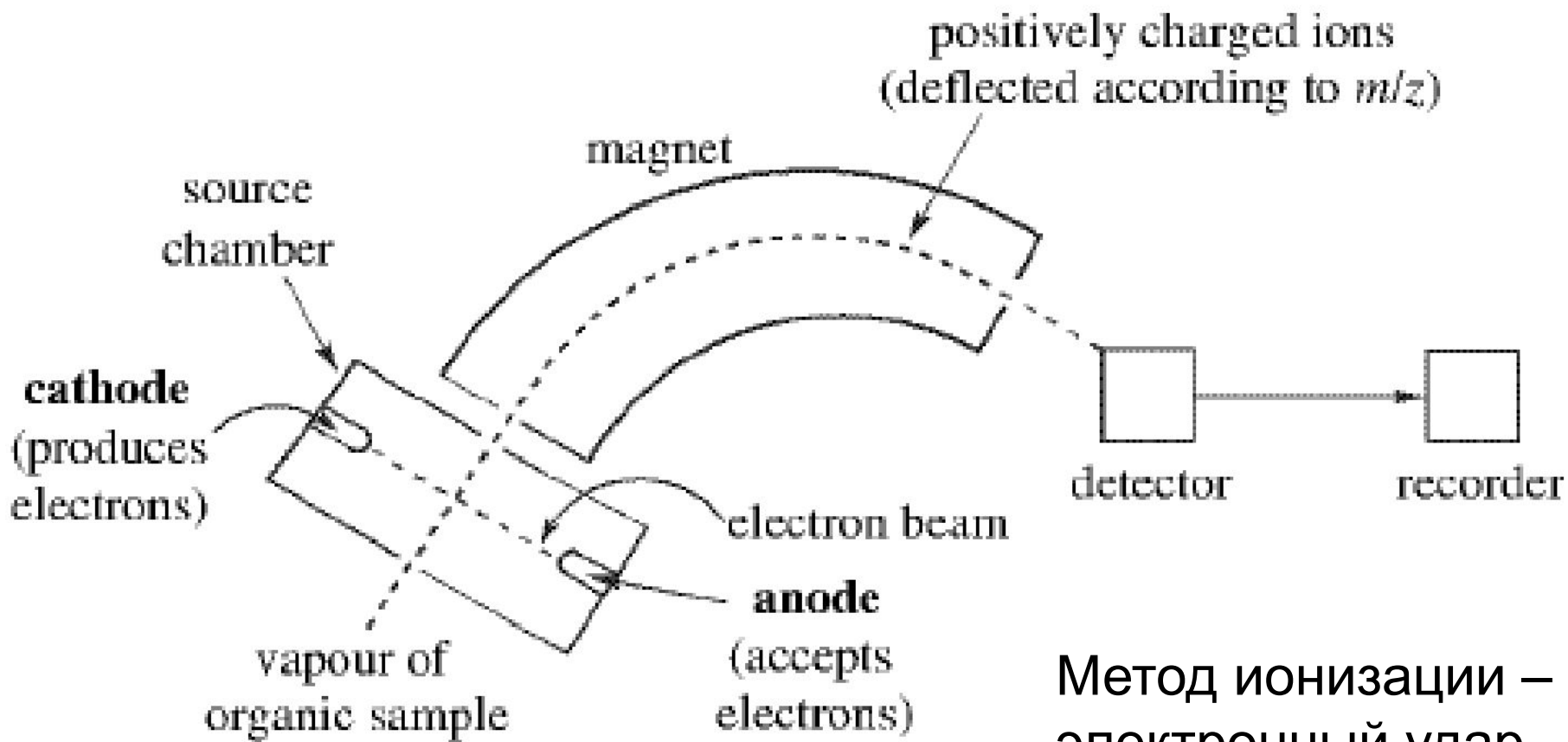
C₆H₅OH – 270 нм

C₆H₅NH₂ – 280 нм

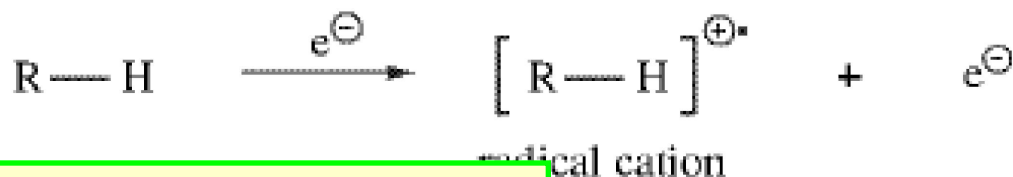
«красный» сдвиг



Масс-спектрометрия



Метод ионизации –
электронный удар



Масс-спектрометрия

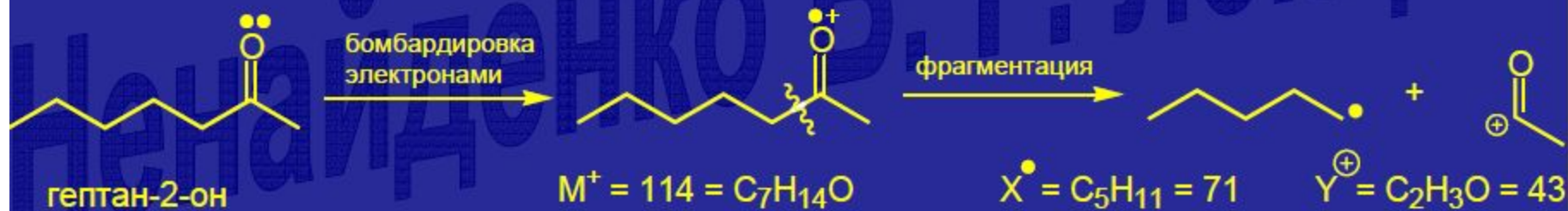
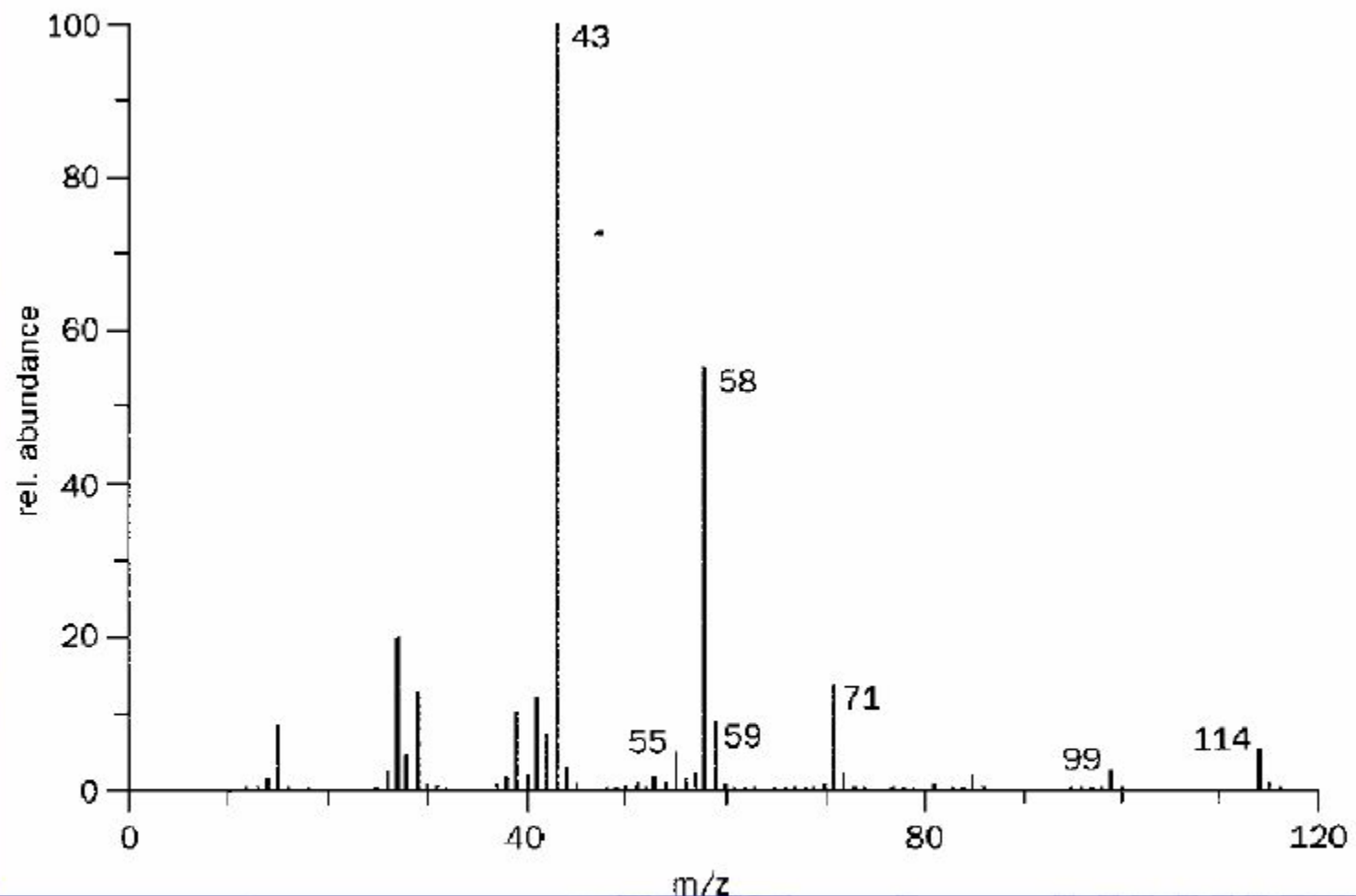
Ионизация с использованием электронного удара



химическая ионизация



mass spectrum of honey bee alarm pheromone



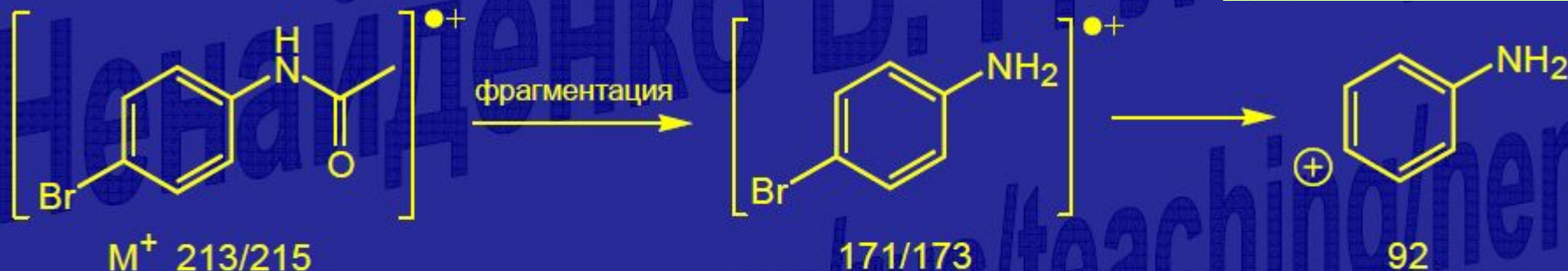
Масс-спектрометрия высокого разрешения позволяет определить элементный состав

Определение точных масс для феромона тревоги пчелы

Состав	рассчитанная M^+	наблюдаемая M^+	Погрешность м.д.
$C_6H_{10}O_2$	114.068075	114.1039	358
$C_6H_{14}N_2$	114.115693	114.1039	118
$C_7H_{14}O$	114.104457	114.1039	5
C_8H_{18}	114.140844	114.1039	369

Масс-спектрометрия чувствительна к изотопному составу

Спектроскопия ЯМР



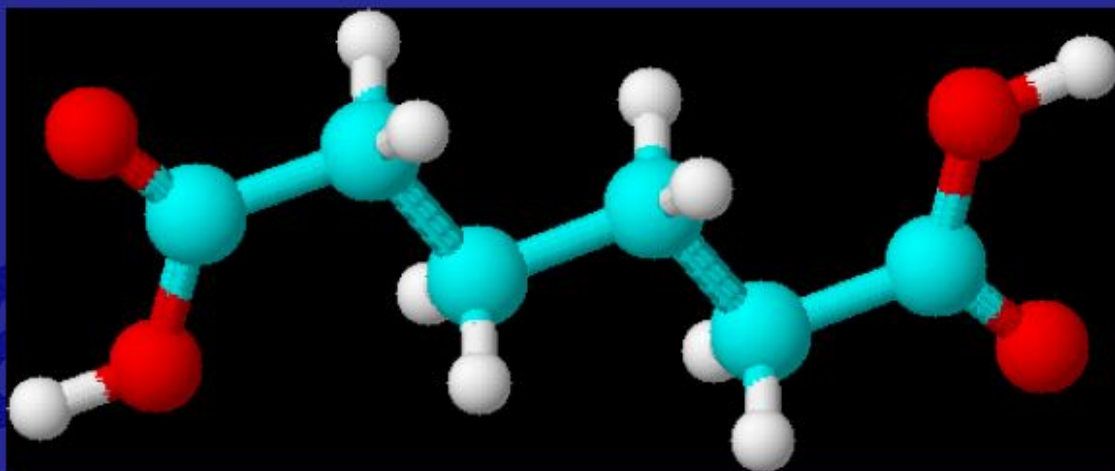
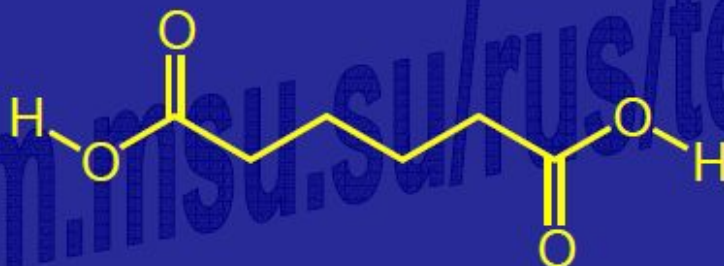
Элемент	Основной изотоп: содержание	Минорный изотоп: содержание
Углерод	^{12}C ; 98.9 %	^{13}C ; 1.1 %
Хлор	^{35}Cl ; 75.8 %	^{37}Cl ; 24.2 %
Бром	^{79}Br ; 50.5 %	^{81}Br ; 49.5 %

Элемент	Углерод	Хлор	Бром
изотопы	^{12}C , ^{13}C	^{35}Cl , ^{37}Cl	^{79}Br , ^{81}Br
соотношение	1.1% ^{13}C (90:1)	3:1	1:1

Рентгеноструктурный анализ дает окончательную структуру молекулы



гександионовая кислота



Спектроскопия ЯМР