

Лекция 1

Спектральные методы определения структуры органических соединений

Ad opus – За дело!

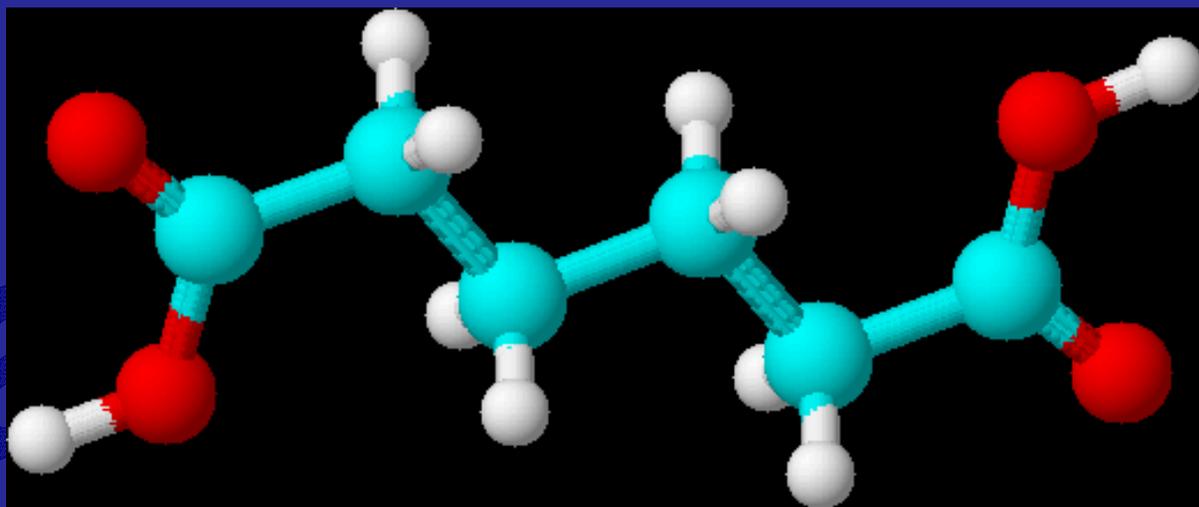
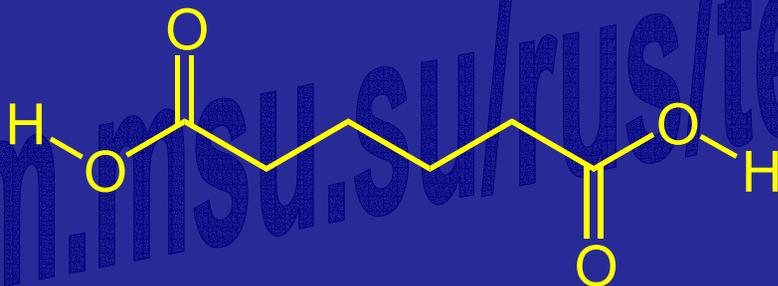
www.chem.msu.su/rus/teaching/nen

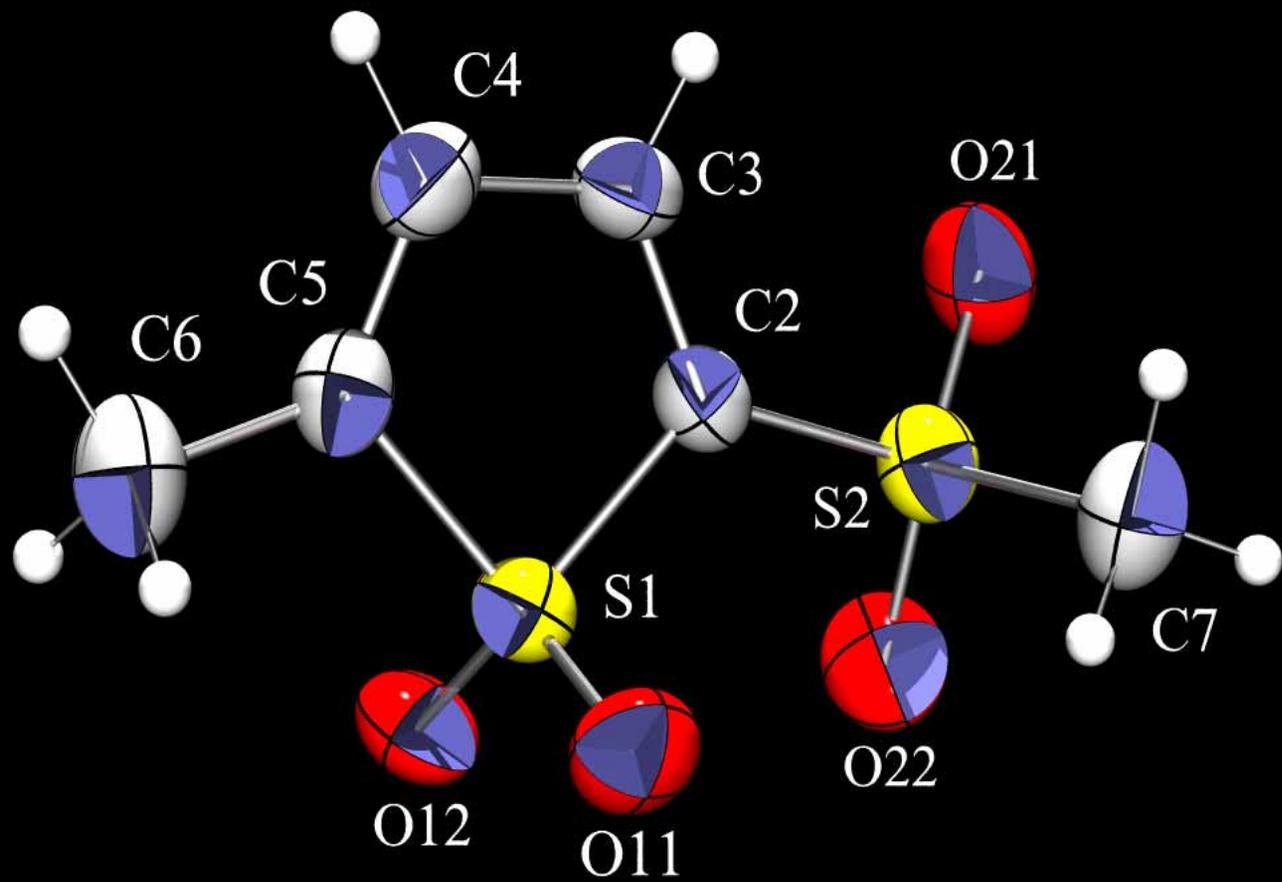
- ◆ Спектральные методы определения структуры
- ◆ Рентгеноструктурный анализ
- ◆ Инфракрасная спектроскопия. Природа ИК спектров, способы их изображения, характеристические частоты поглощения.
- ◆ Масс-спектрометрия. Основные принципы, электронный удар, химическая ионизация, молекулярный ион, азотное правило, число ненасыщенности, изотопный состав ионов, основные пути фрагментации важнейших классов органических соединений.

Рентгеноструктурный анализ дает окончательную структуру молекулы

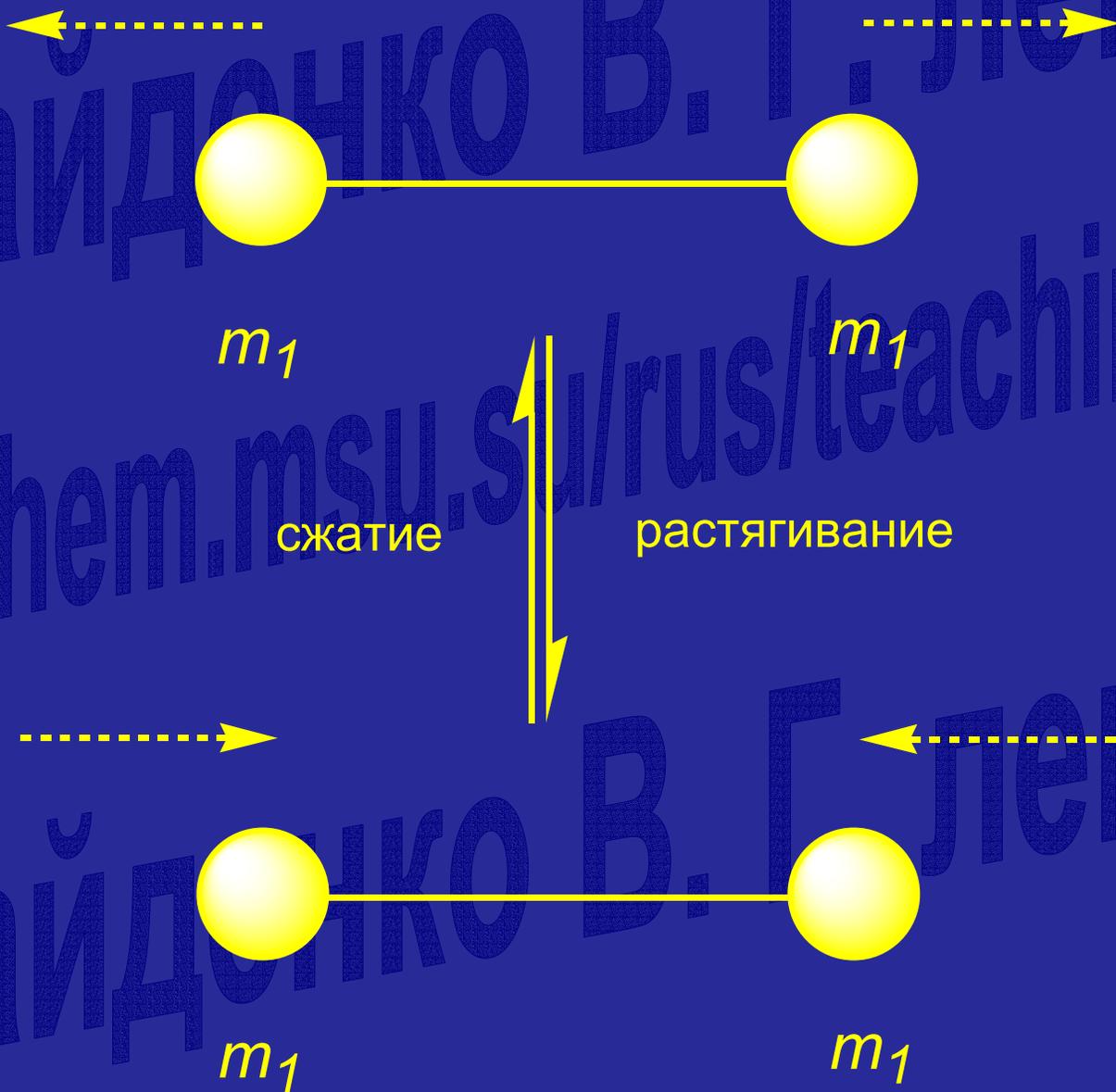


гександионовая кислота





ИК-спектроскопия



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

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

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}

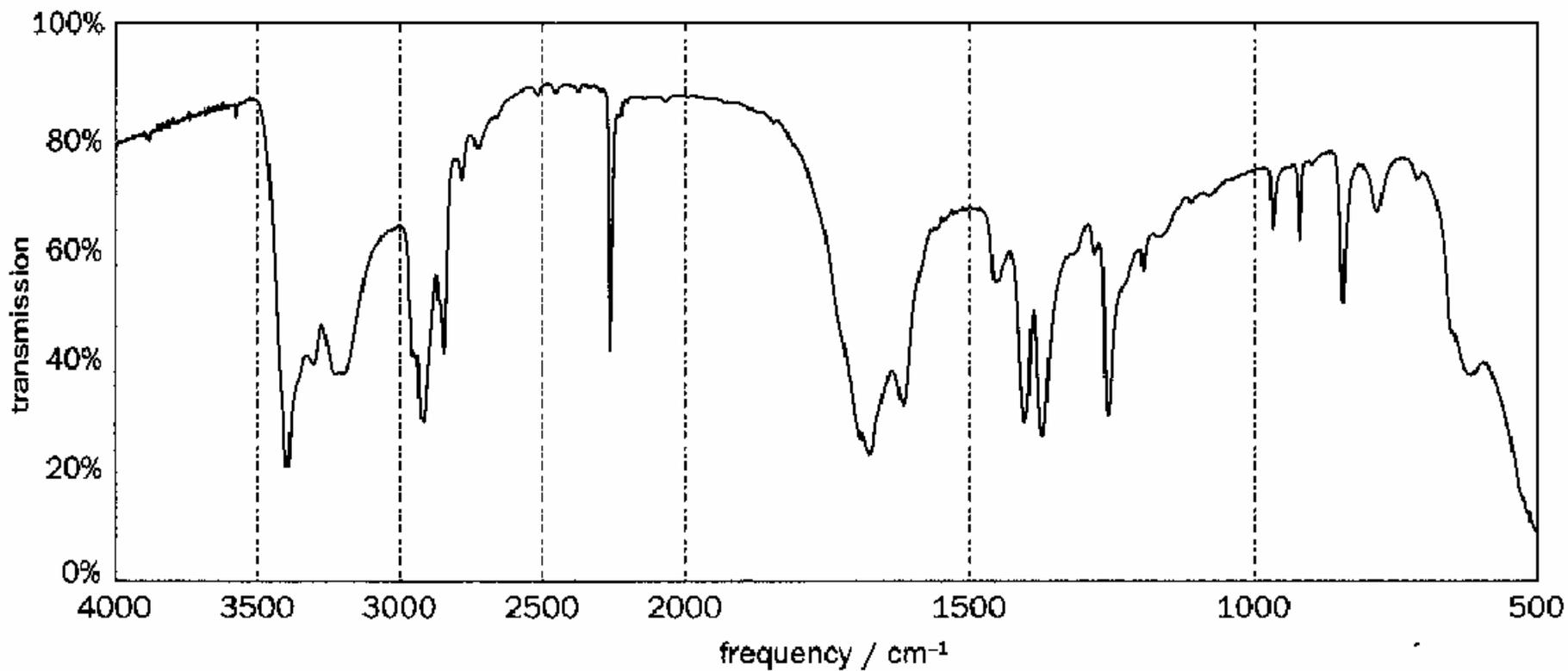
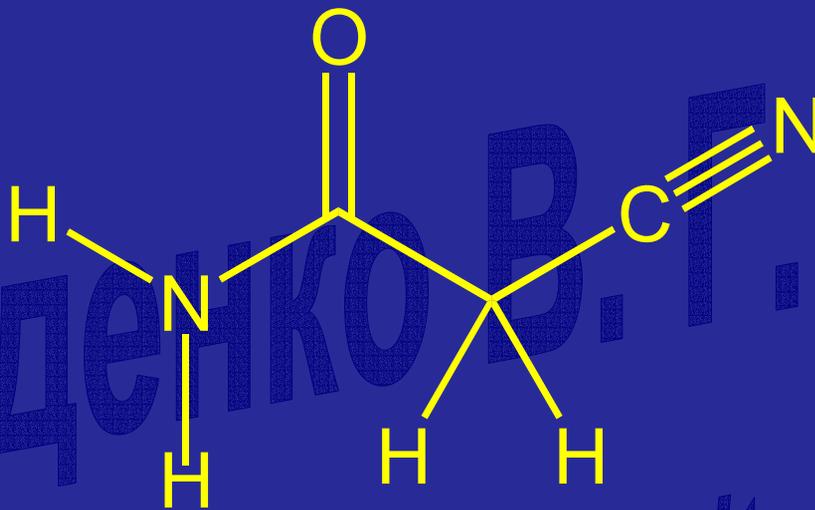


1100 cm^{-1}

← Увеличение энергии для возбуждения связей
← Частота (cm^{-1})

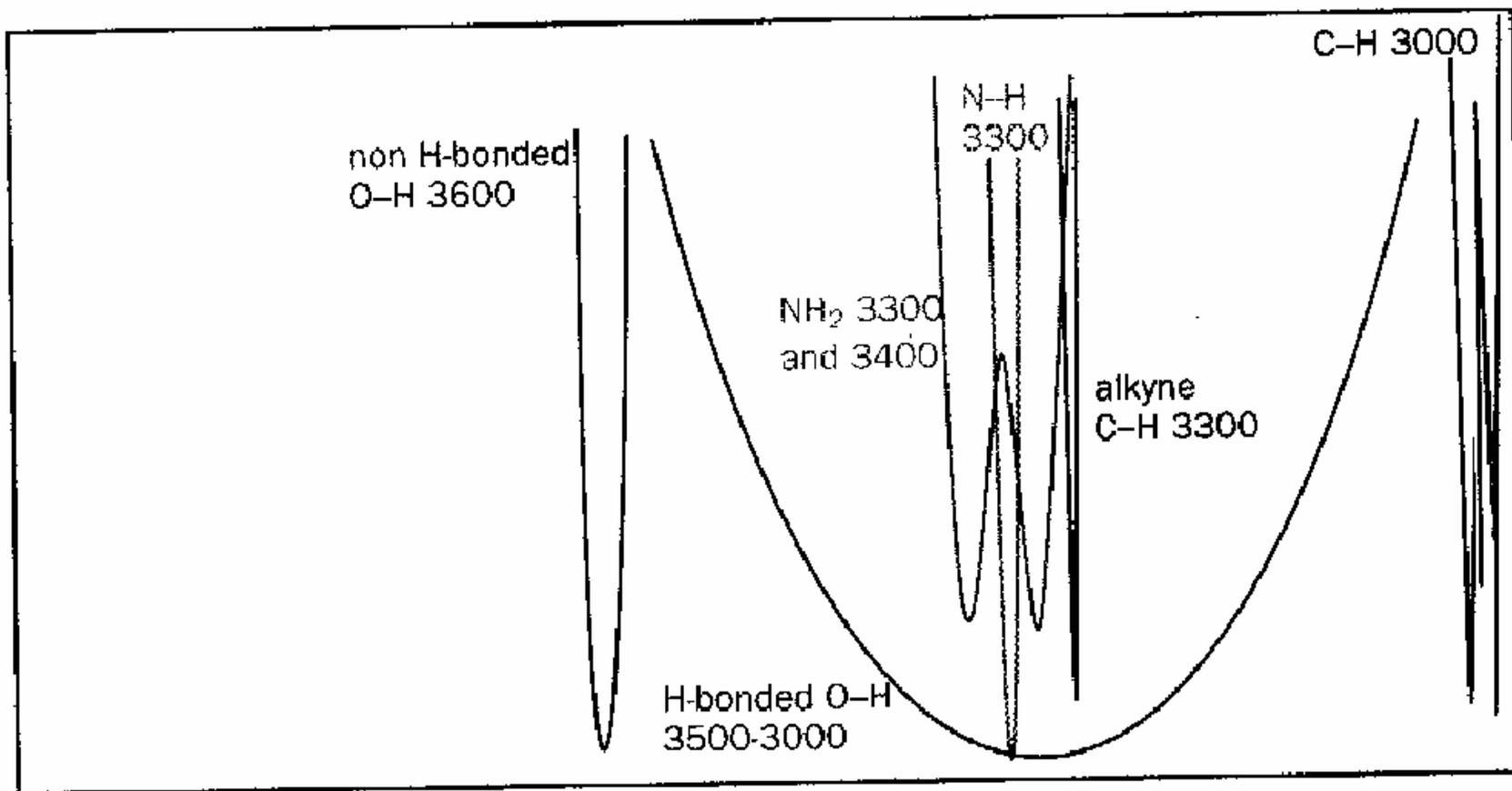
4000 3000 2000 1500 1000

связь X-H (X = C,N,O)	тройная связь	двойная связь	простая связь
O—H	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	C—O
N—H	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$	C—F
C—H			C—Cl

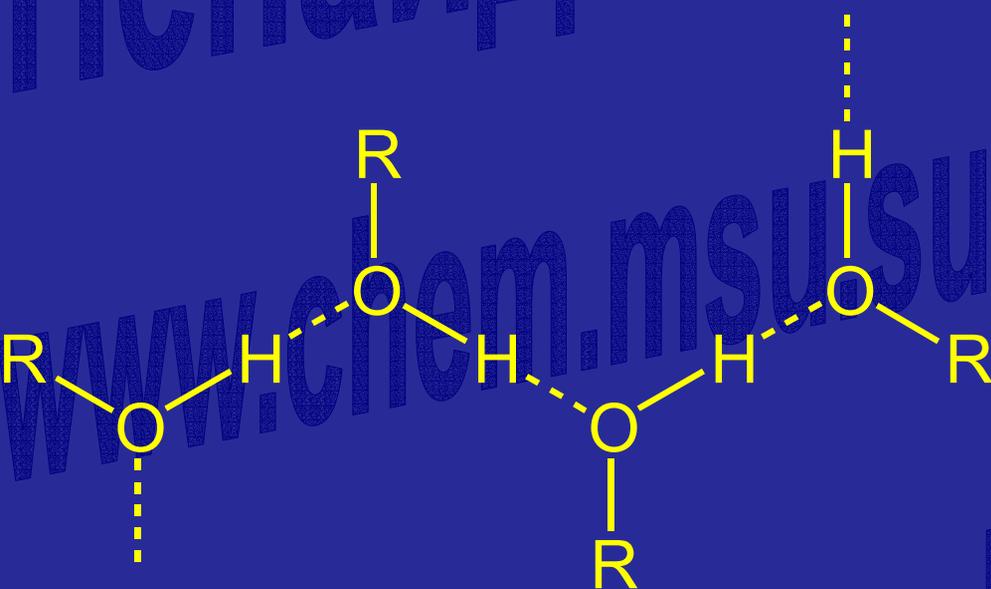


Важный регион 3000-3500 см⁻¹

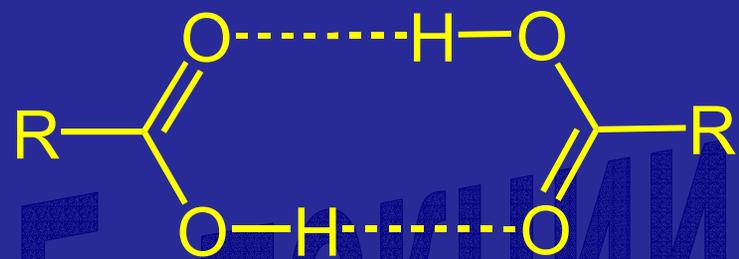
4000 3800 3600 3400 3200 3000



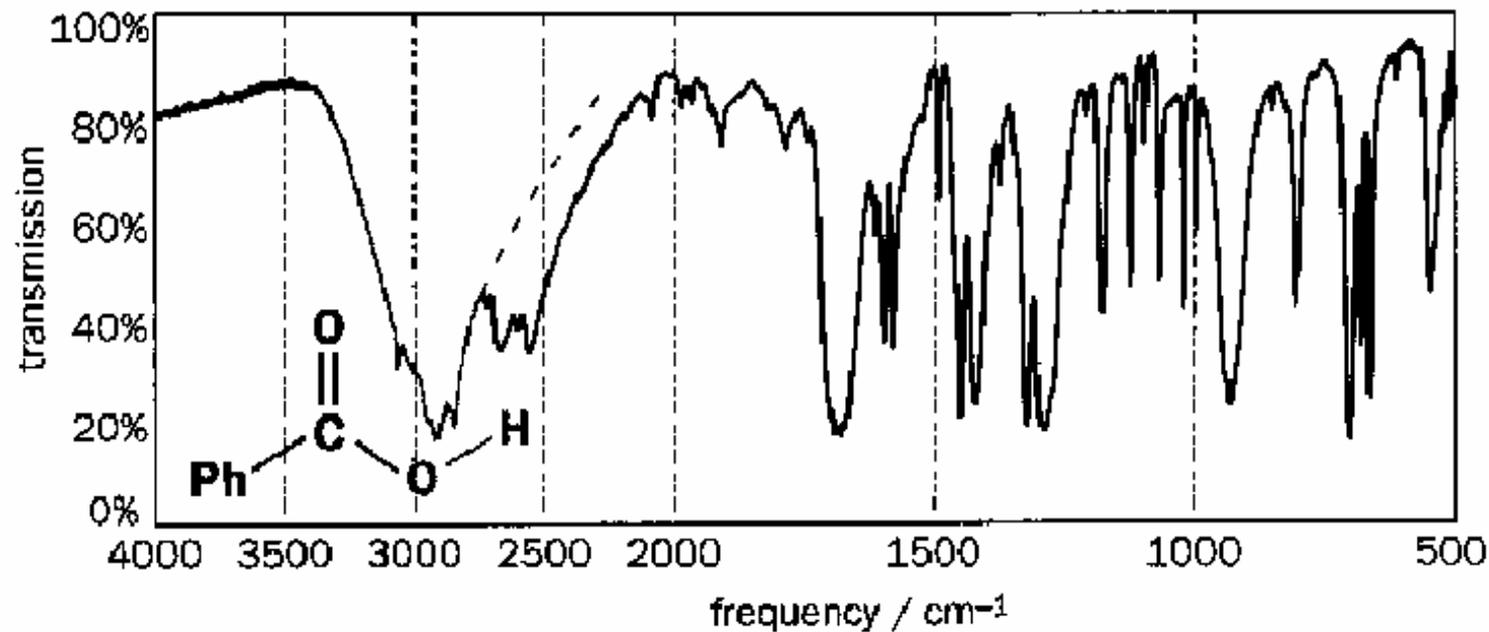
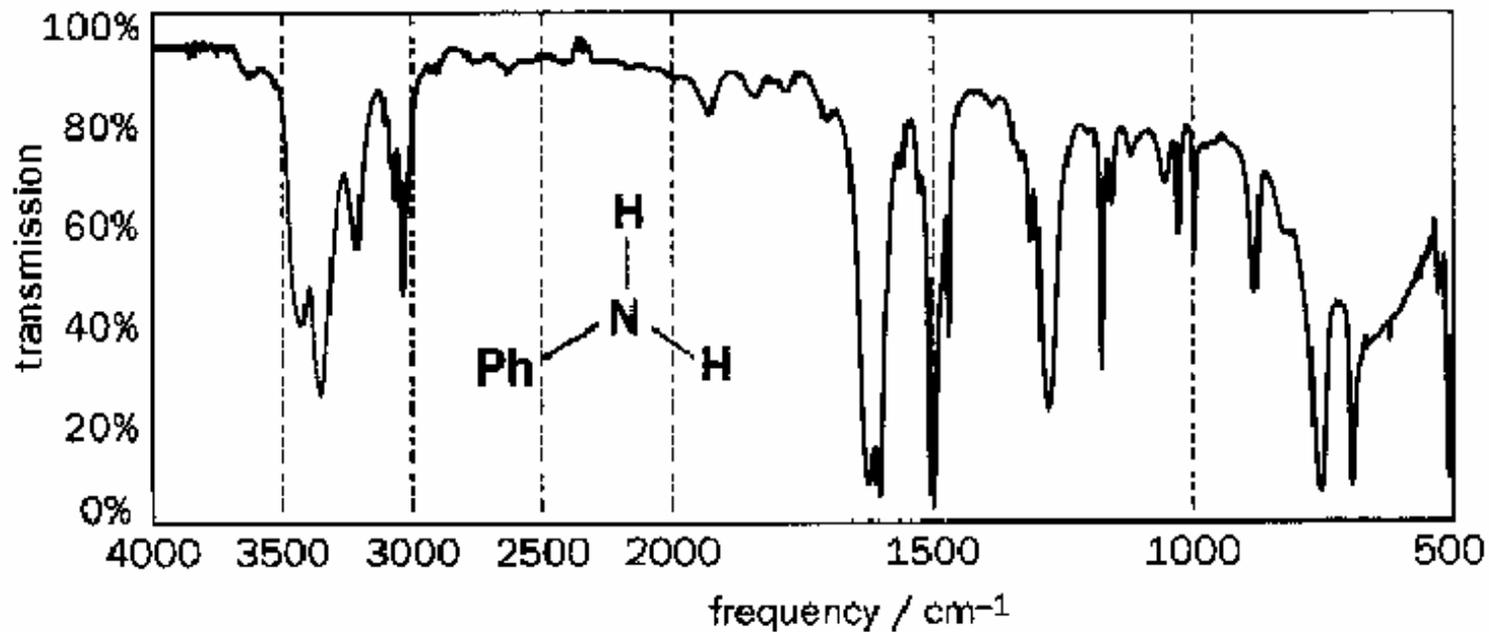
Водородные связи уширяют полосы поглощения

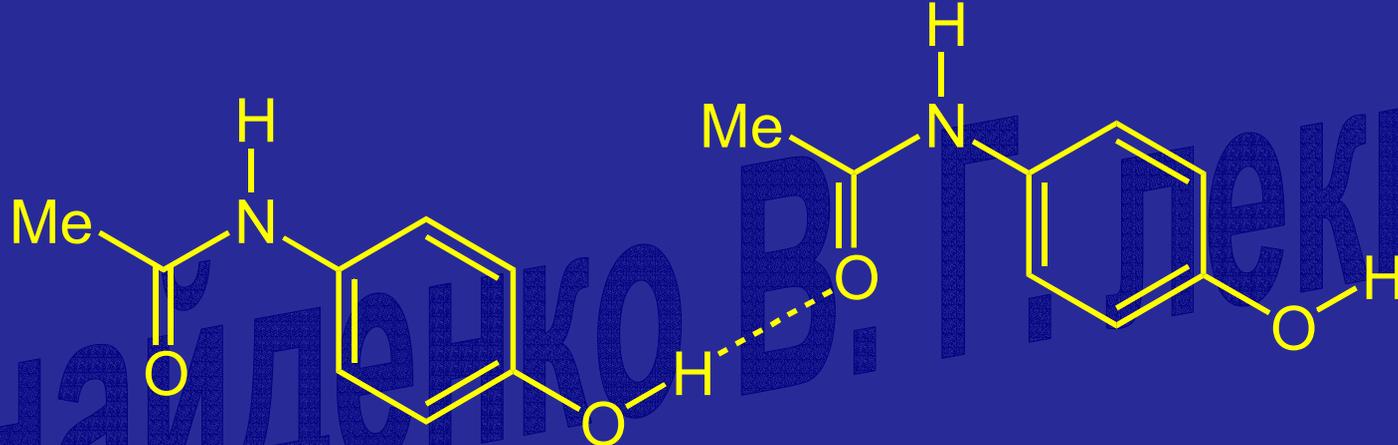


водородные связи в спирте

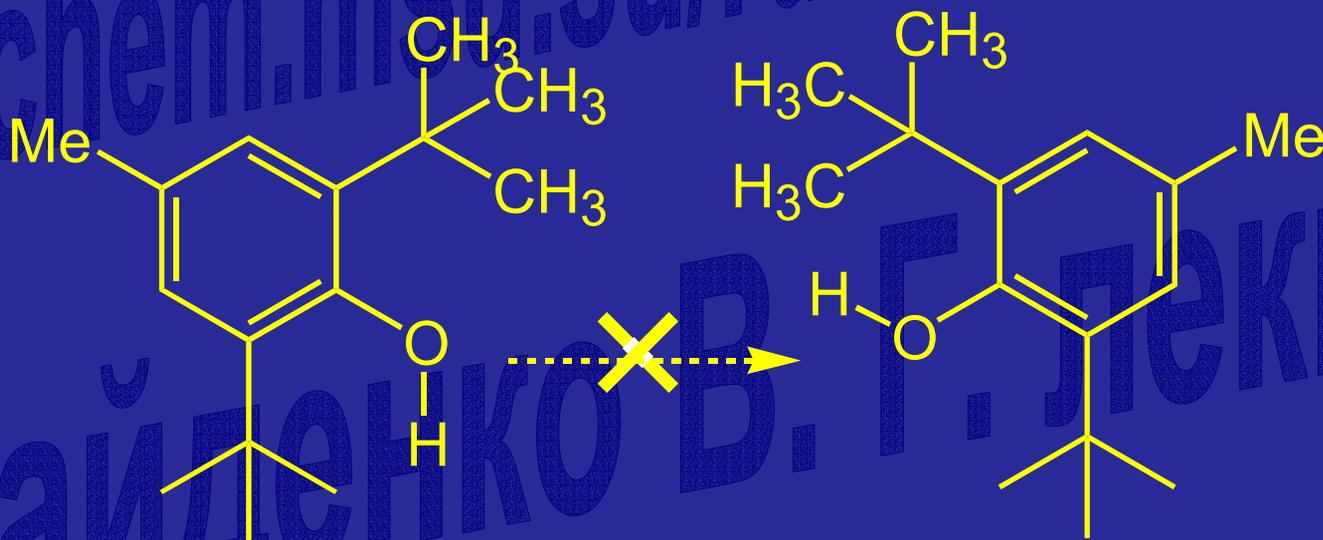


димер карбоновой кислоты

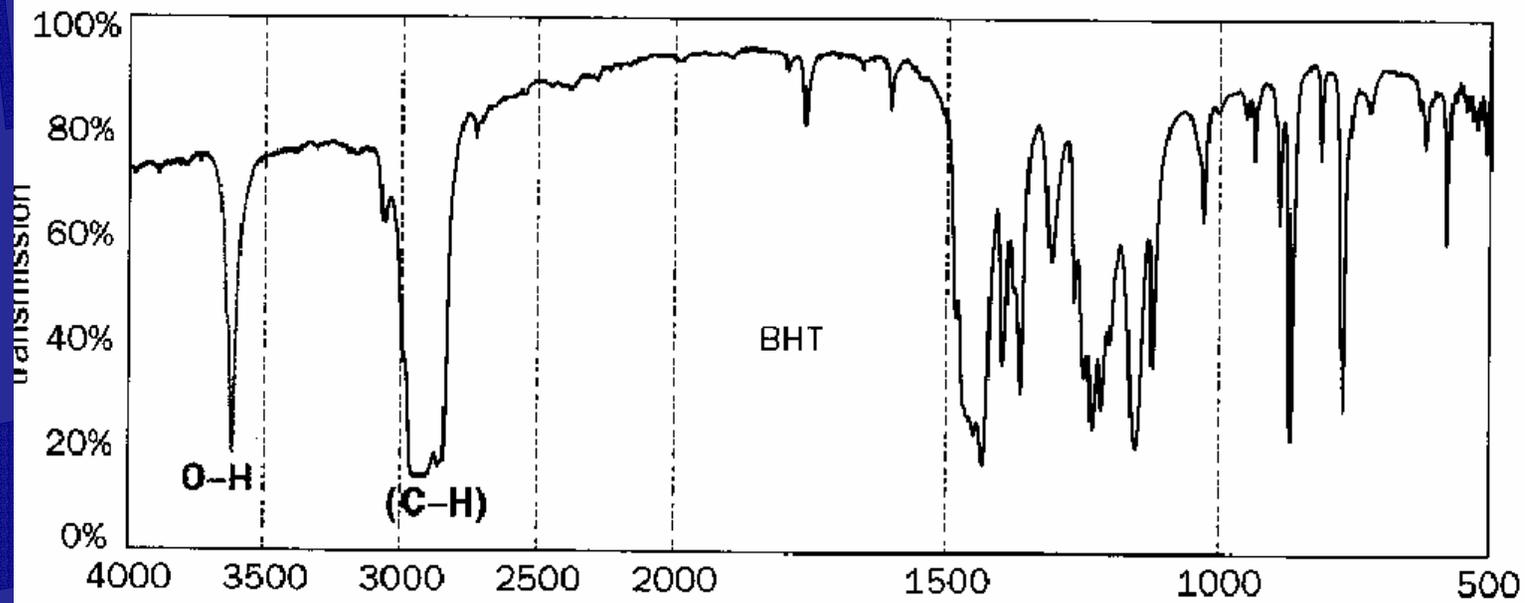
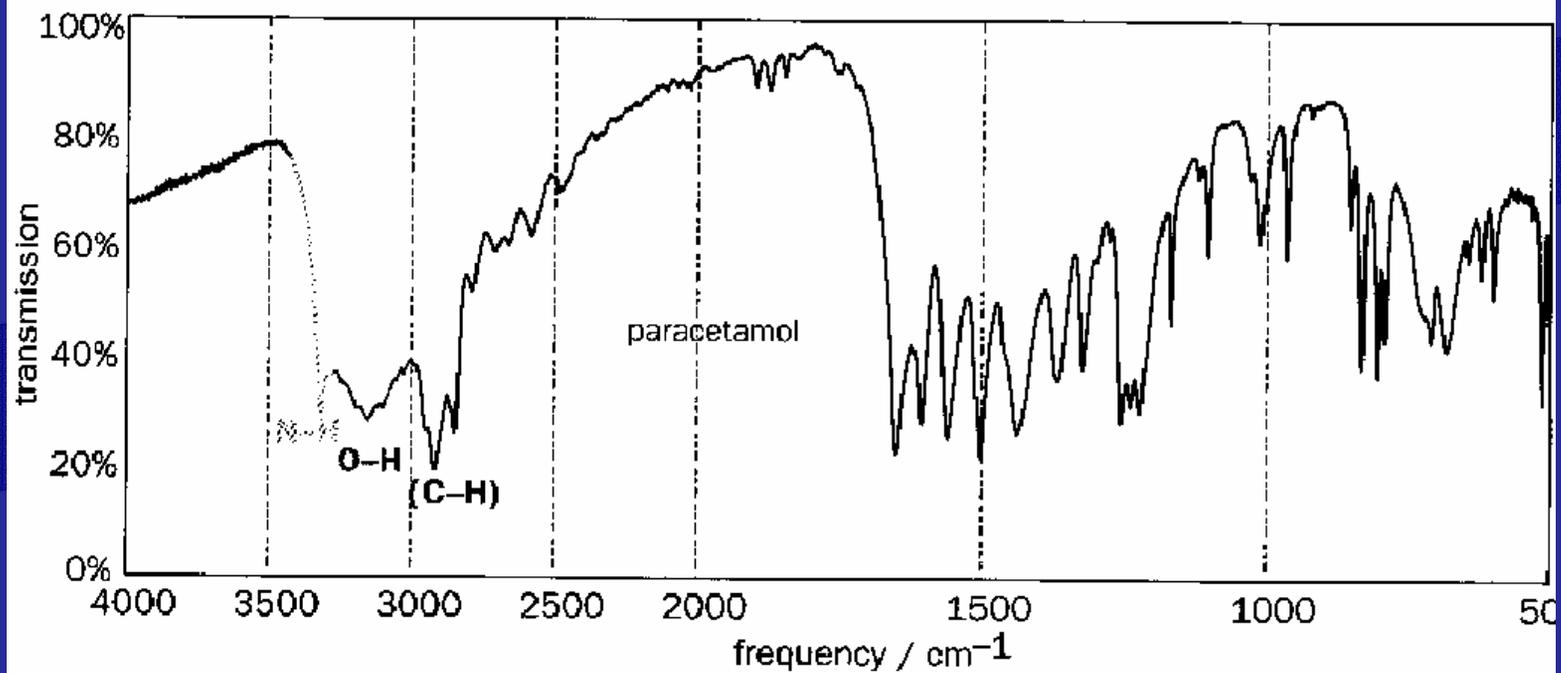




водородные связи в парацетамоле



Водородная-связь не образуется из-за объёмных *tert*-бутильных групп

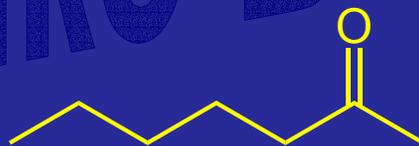


Карбонильная группа хорошо проявляется в ИК



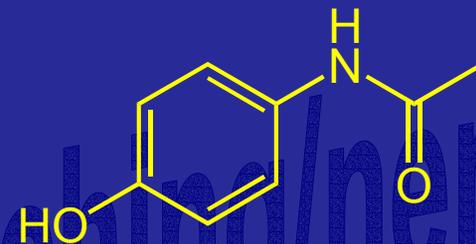
адипиновая кислота

1720 cm^{-1}



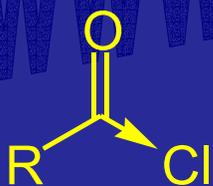
гептан-2-он

1710 cm^{-1}



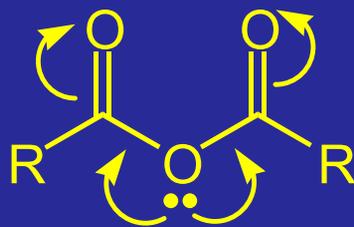
парацетамол

1667 cm^{-1}



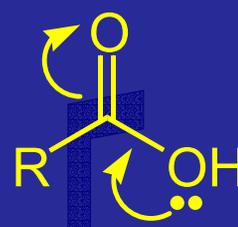
преобладает
индуктивный
эффект

1815 cm^{-1}



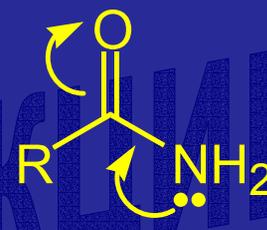
преобладает
индуктивный
эффект

~1790, 1810 cm^{-1}



индуктивный
эффект слабо
преобладает

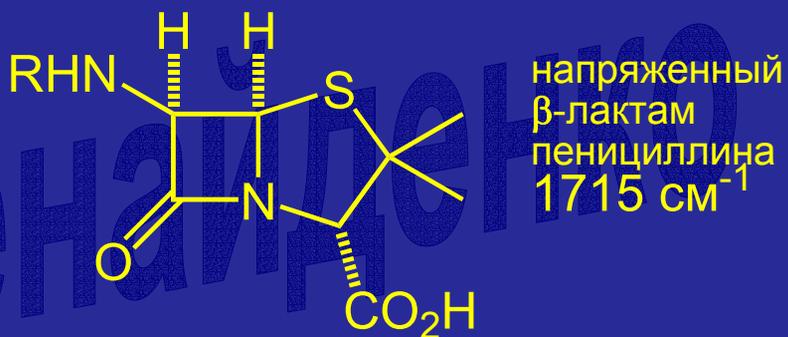
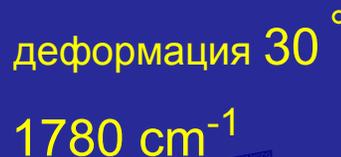
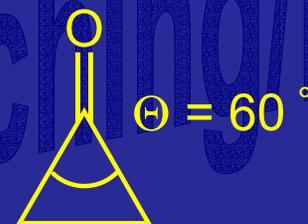
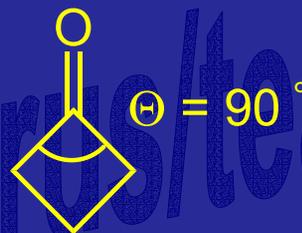
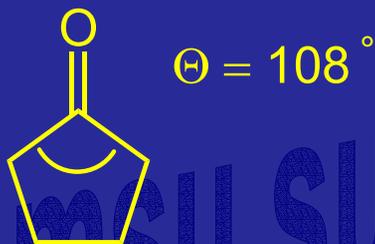
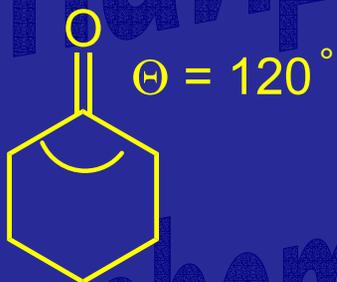
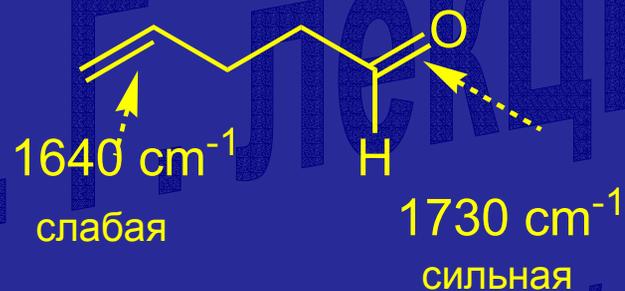
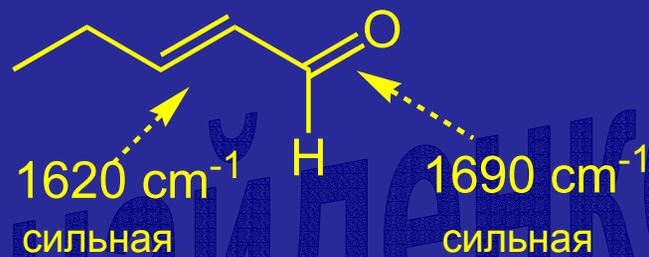
1745 cm^{-1}



сильно
преобладает
сопряжение

~1650 cm^{-1}

ИК-спектры



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

Некоторые полосы поглощения в области $< 1500 \text{ см}^{-1}$

Частота, см^{-1}	Интенсивность	Группа
1440-1470	средняя	CH_2
~ 1380	средняя	CH_3
~ 1350	сильная	NO_2
1250-1300	сильная	$\text{P}=\text{O}$
1310-1350	сильная	SO_2
1120-1160	сильная	SO_2
~ 1100	сильная	$\text{C}-\text{O}$
950-1000	сильная	$\text{C}=\text{CH}$
~ 690 и ~ 750	сильная	$\text{Ar}-\text{H}$
~ 750	сильная	$\text{Ar}-\text{H}$
~ 700	сильная	$\text{C}-\text{Cl}$

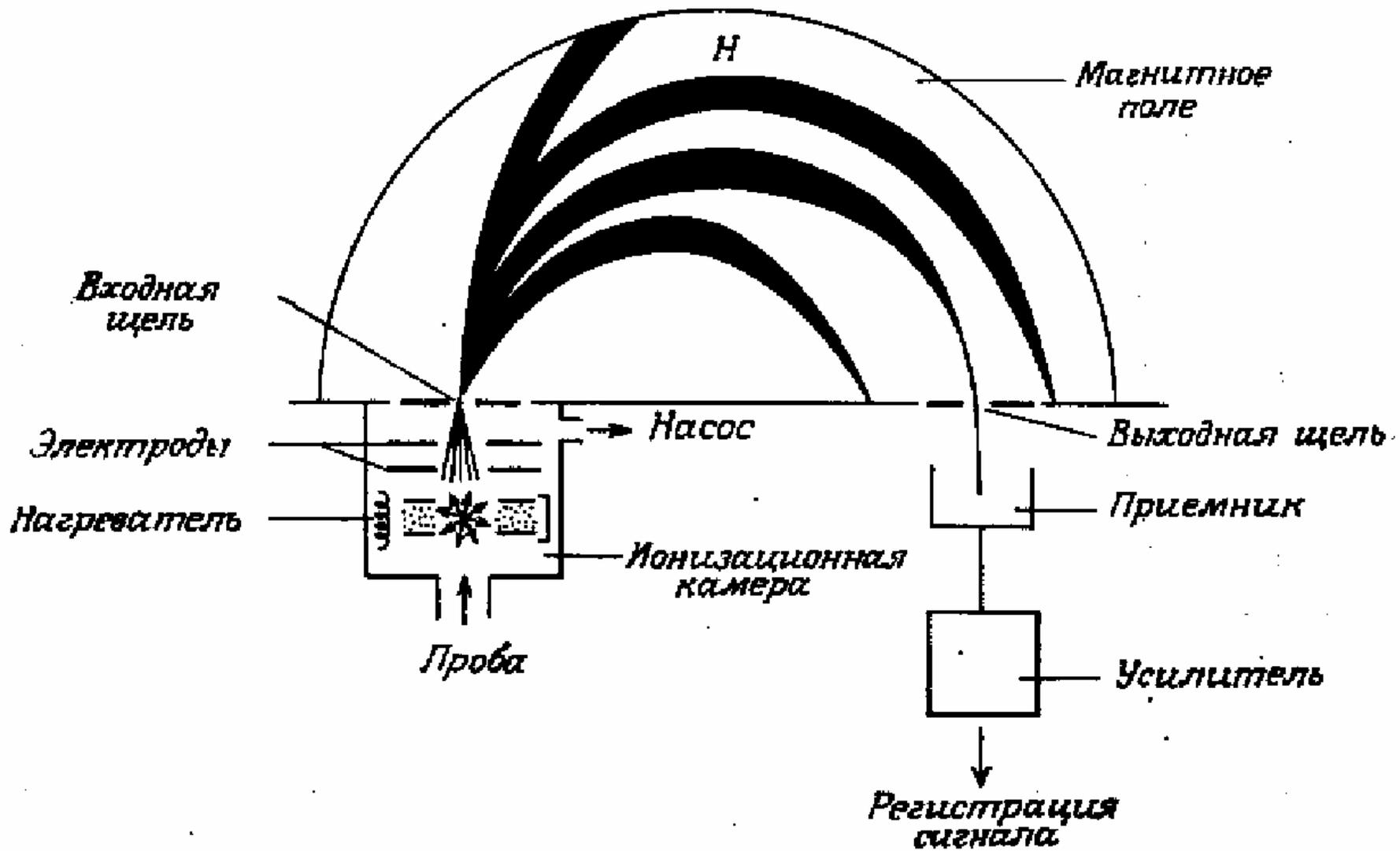
Масс-спектрометрия

Ионизация с использованием электронного удара

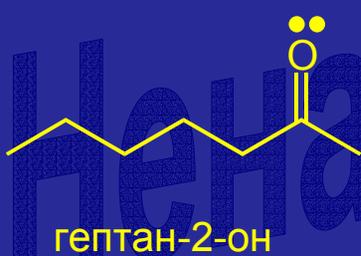
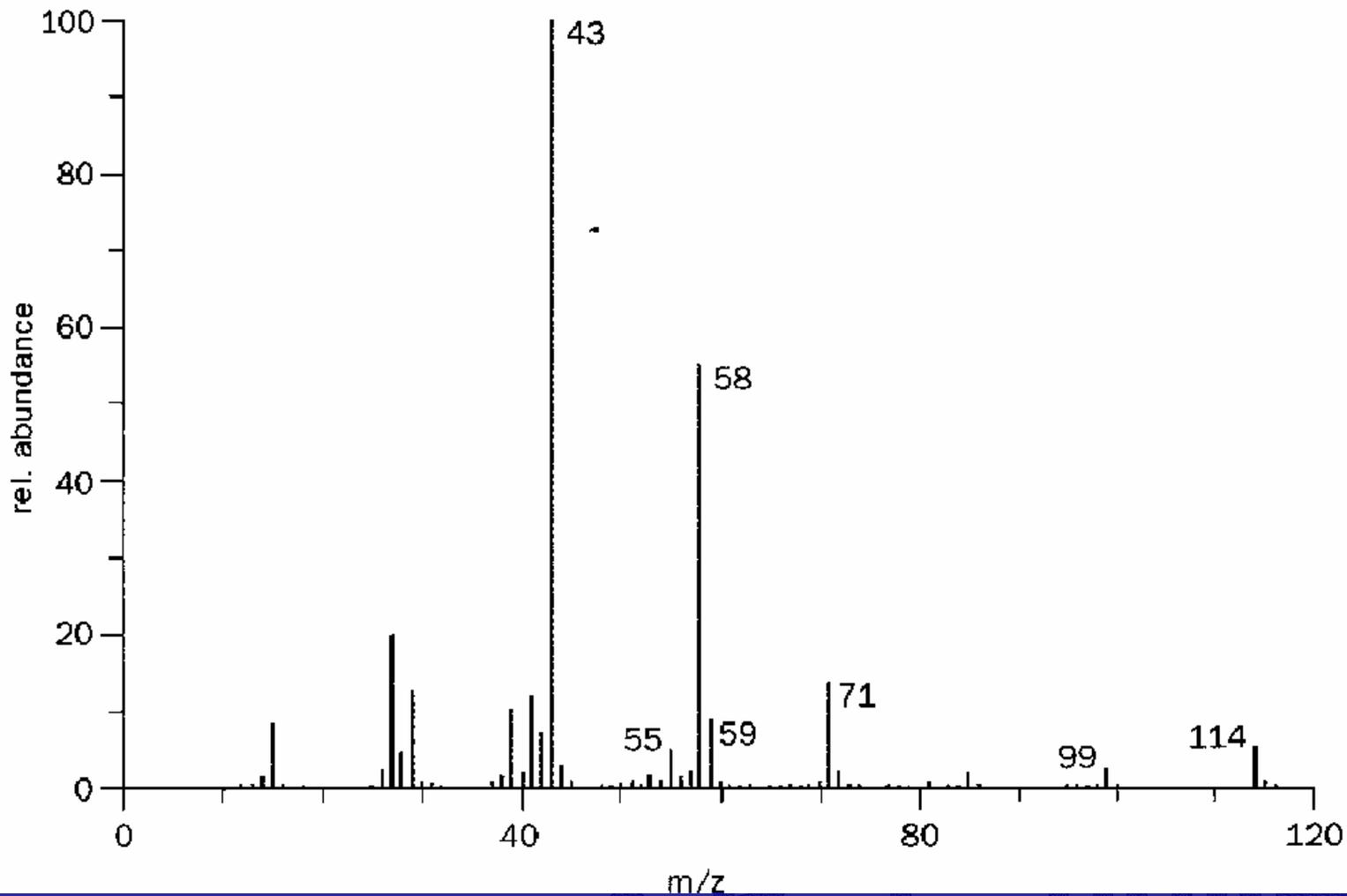


ХИМИЧЕСКАЯ ИОНИЗАЦИЯ

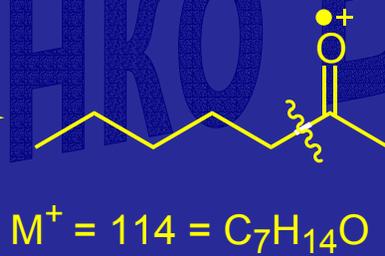




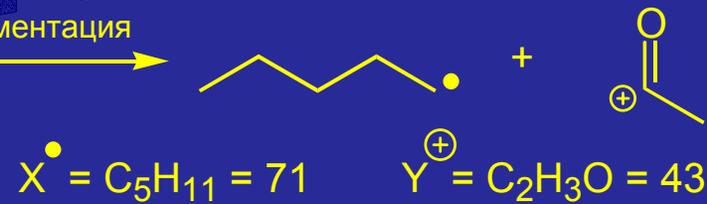
mass spectrum of honey bee alarm pheromone



бомбардировка
электронами



фрагментация

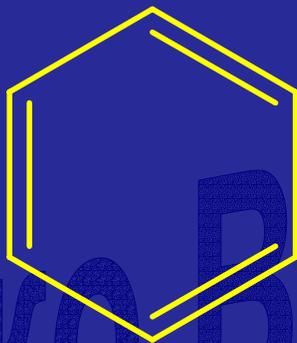


Важную информацию дает пик молекулярного иона

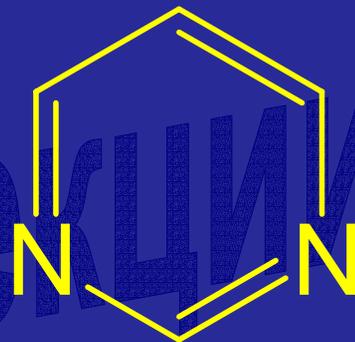
Если вещество содержит нечетное количество атомов азота, то пик молекулярного иона - нечетный



79



78



80

Число ненасыщенности =
количество циклов + количество кратных связей в молекуле

$$U = (2C + 2 + N - X - H) / 2$$

C- количество атомов углерода

N- количество атомов азота (фосфора)

X- количество атомов галогенов

H- количество атомов водорода

Определите число ненасыщенности

Циклогексанола

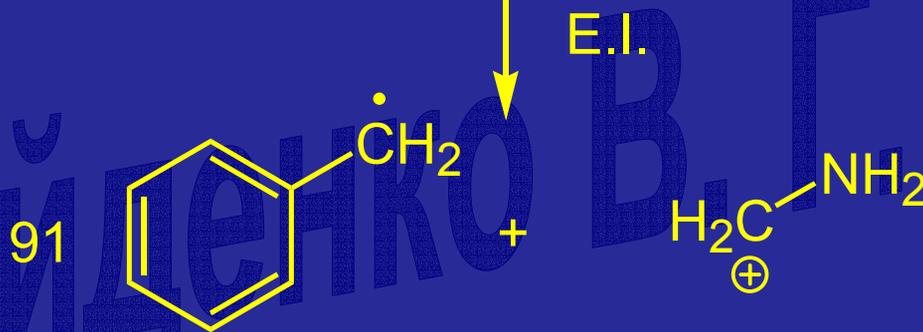
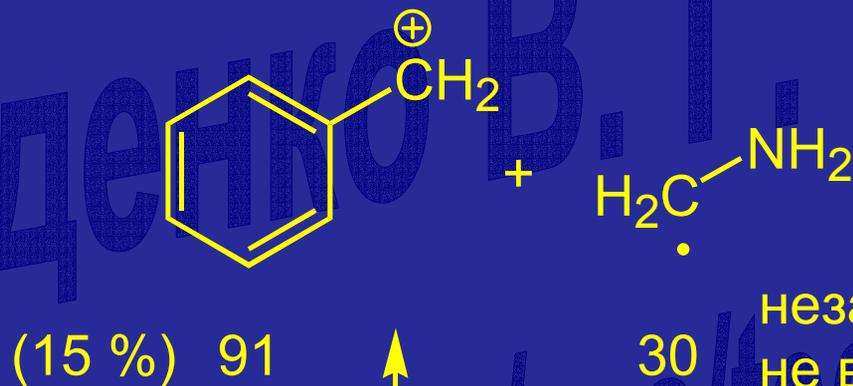
Адамантана

Антрацена

Хинолина

Фрагментация молекулярного иона

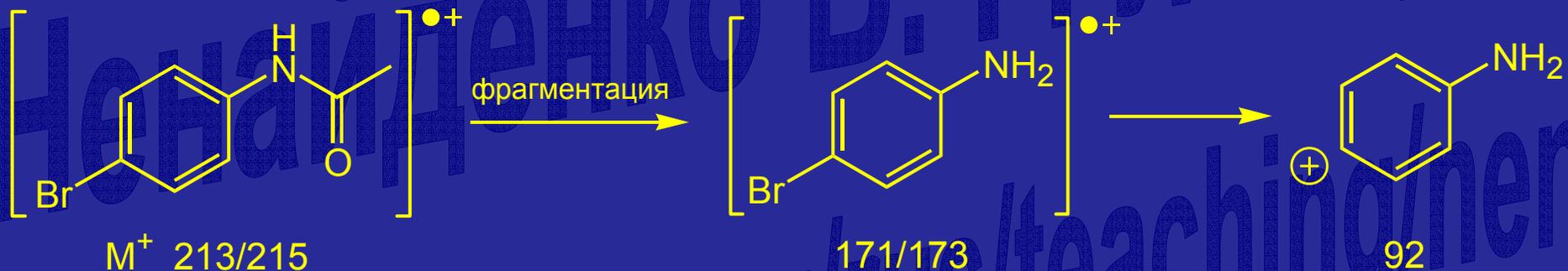
В масс-спектре более устойчивые катионы более интенсивны



незаряженный радикал не виден

30 (100 %)

Масс-спектрометрия чувствительна к изотопному составу

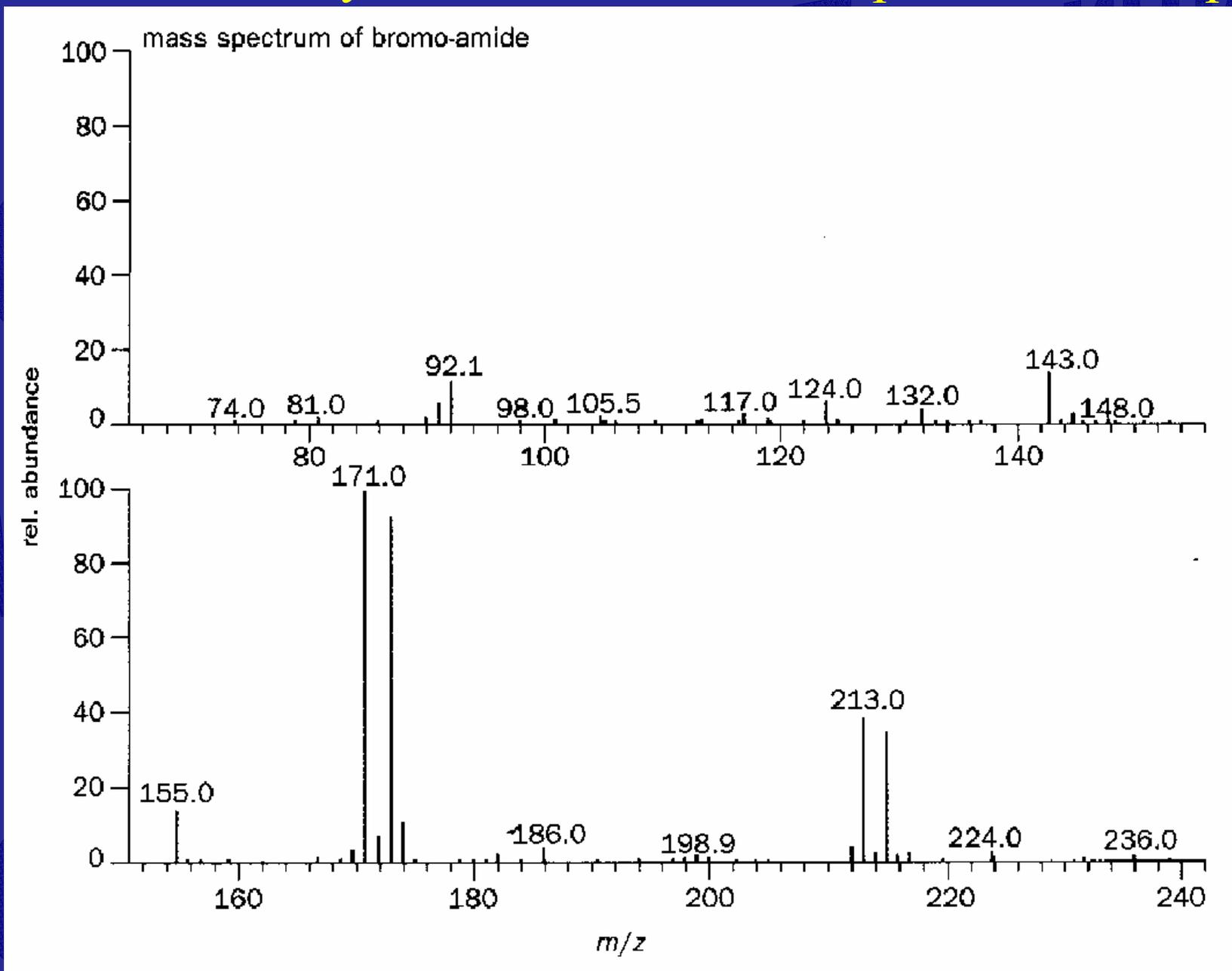


Элемент **Основной изотоп: содержание** **Минорный изотоп: содержание**

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

Если Вы видите дублет – вещество содержит 1 атом брома



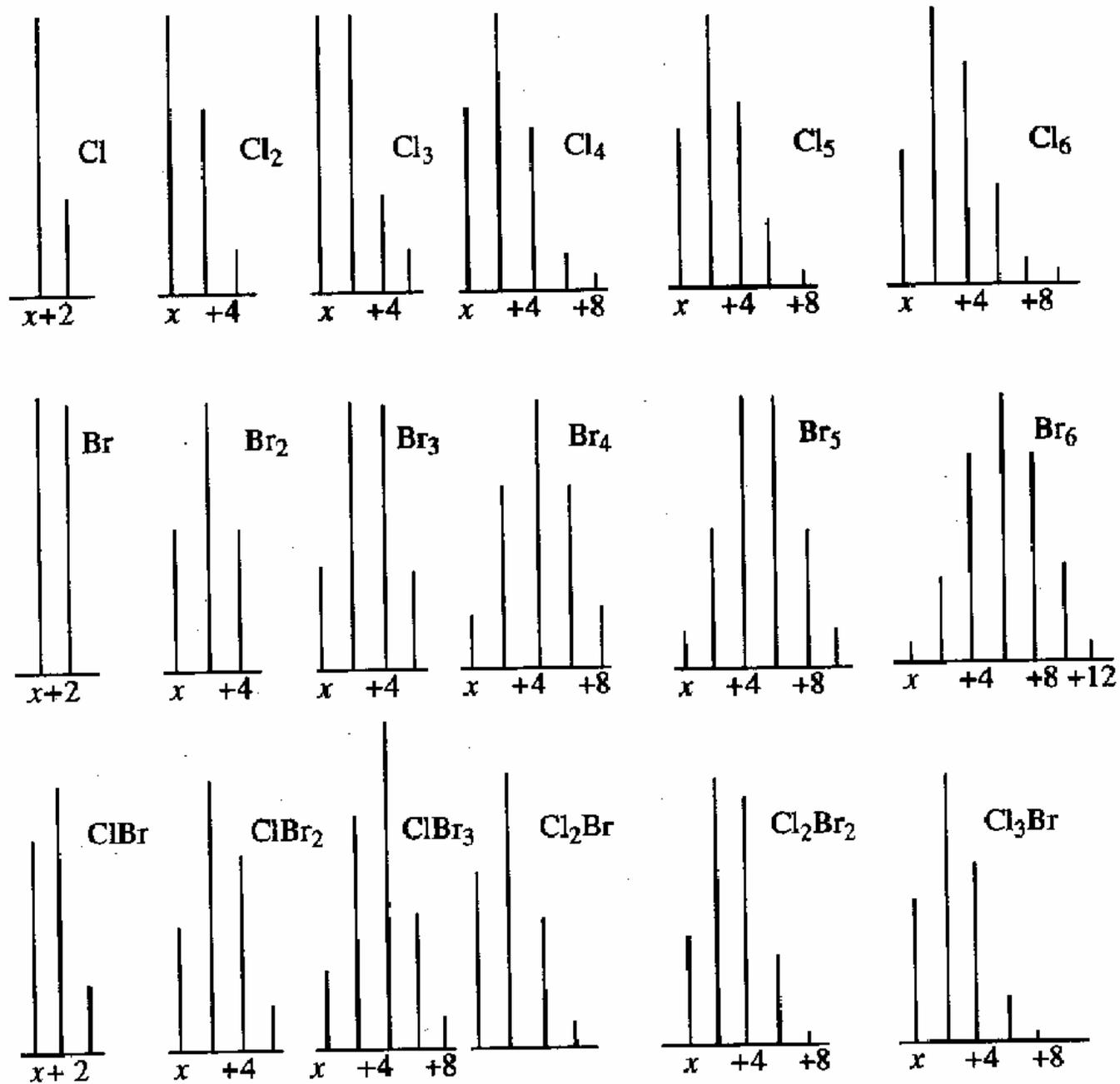
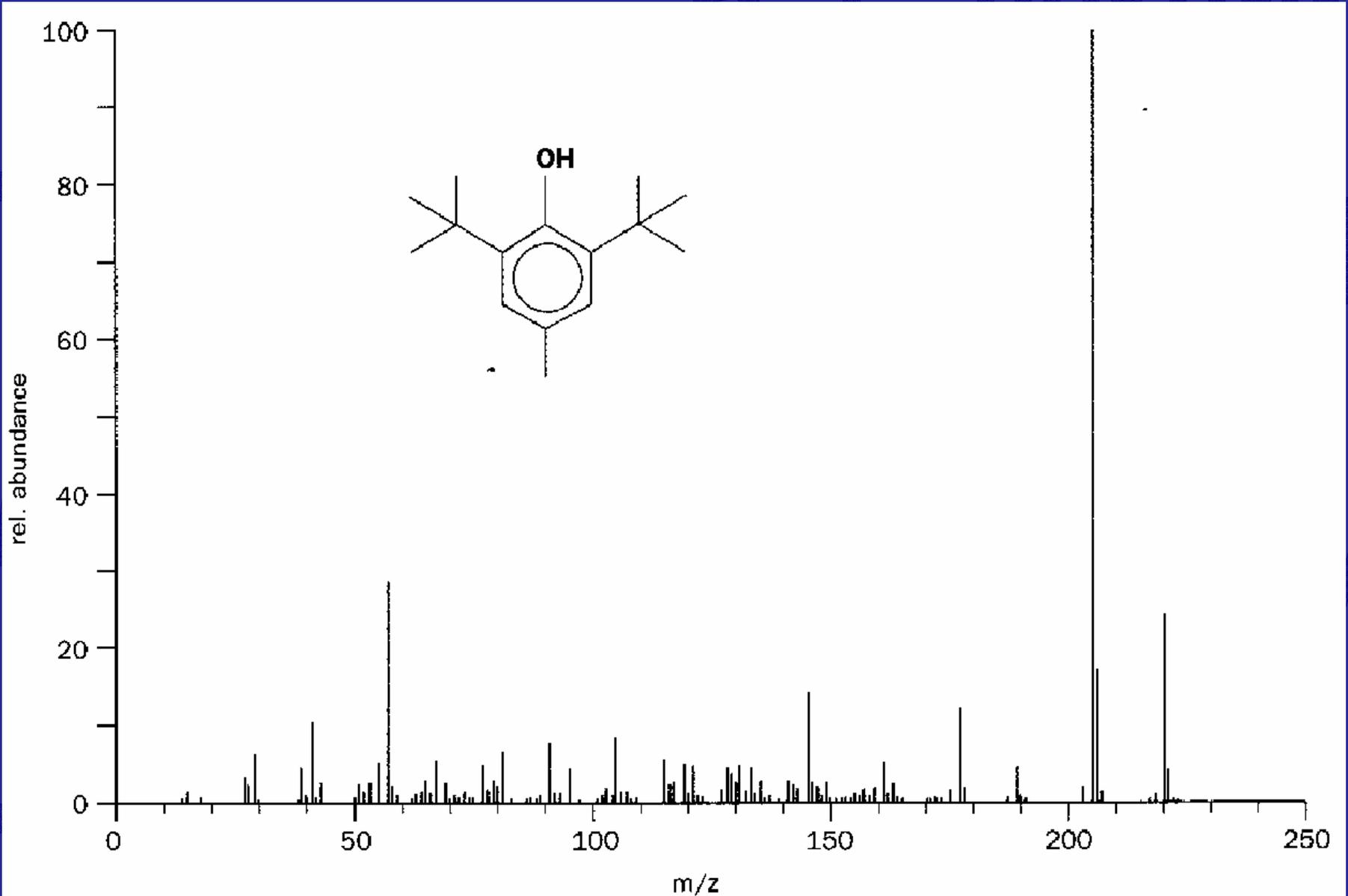
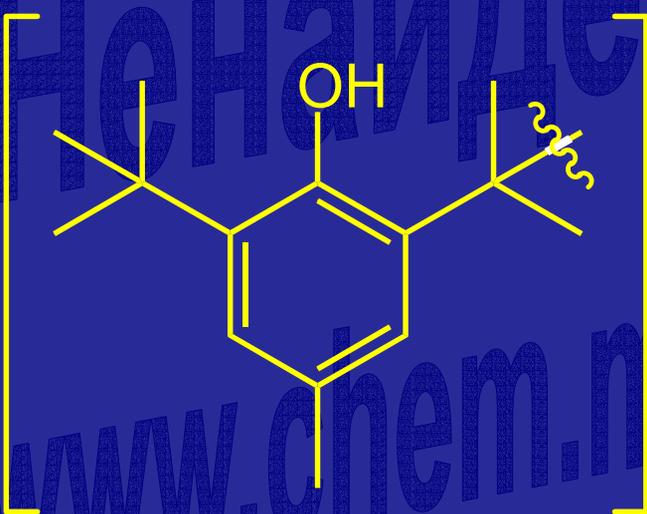


Рис. 6.1. Мультиплеты пиков галогенсодержащих ионов

По интенсивности пика M+1 можно определить количество углеродов



Ненайденко В. Г. лекции



'BHT'
 $C_{15}H_{26}O$

фрагментация
→



$C_{14}H_{23}O$

Масс-спектрометрия высокого разрешения позволяет определить элементный состав

Определение точных масс для ферромона 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

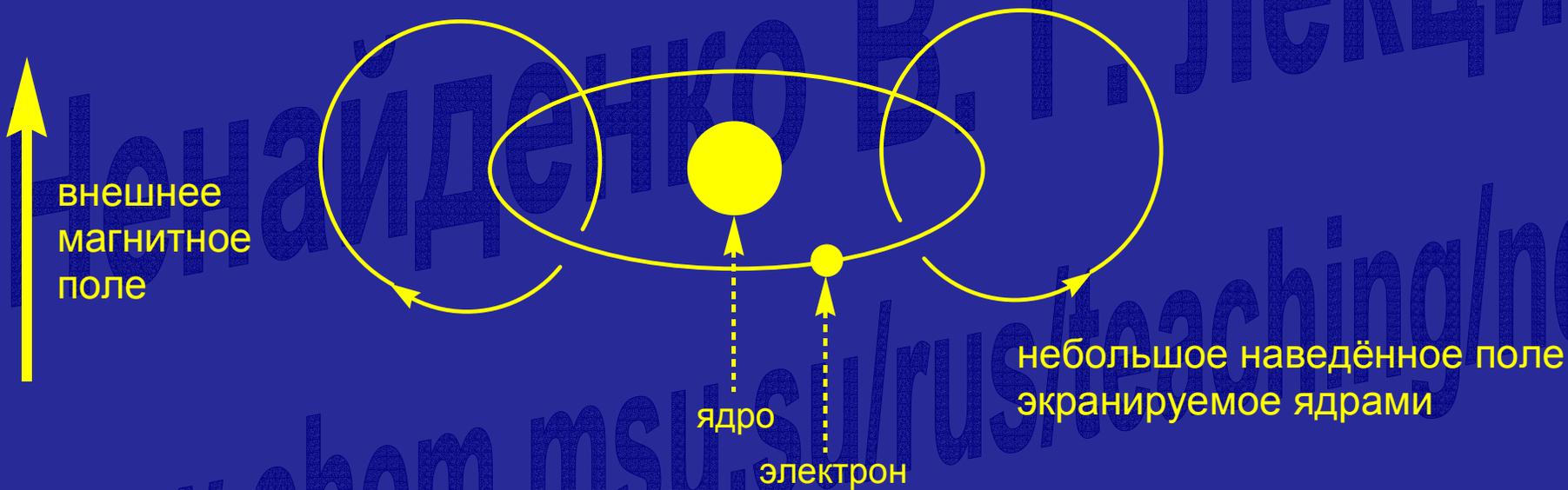
Рекомендуемая литература:

А.Т. Лебедев Масс-спектрометрия в органической химии, БИНОМ, 2003.

В.Г. Заикин, А.В. Варламов, А.И. Микая, Н.С. Простаков Основы масс-спектрометрии органических соединений, МАИК, 2001.

Л. Казицина, Н. Куплетская Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии, М., МГУ, 1974.

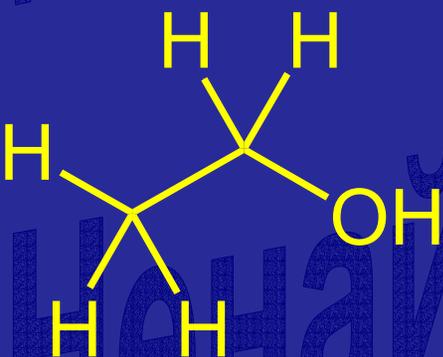
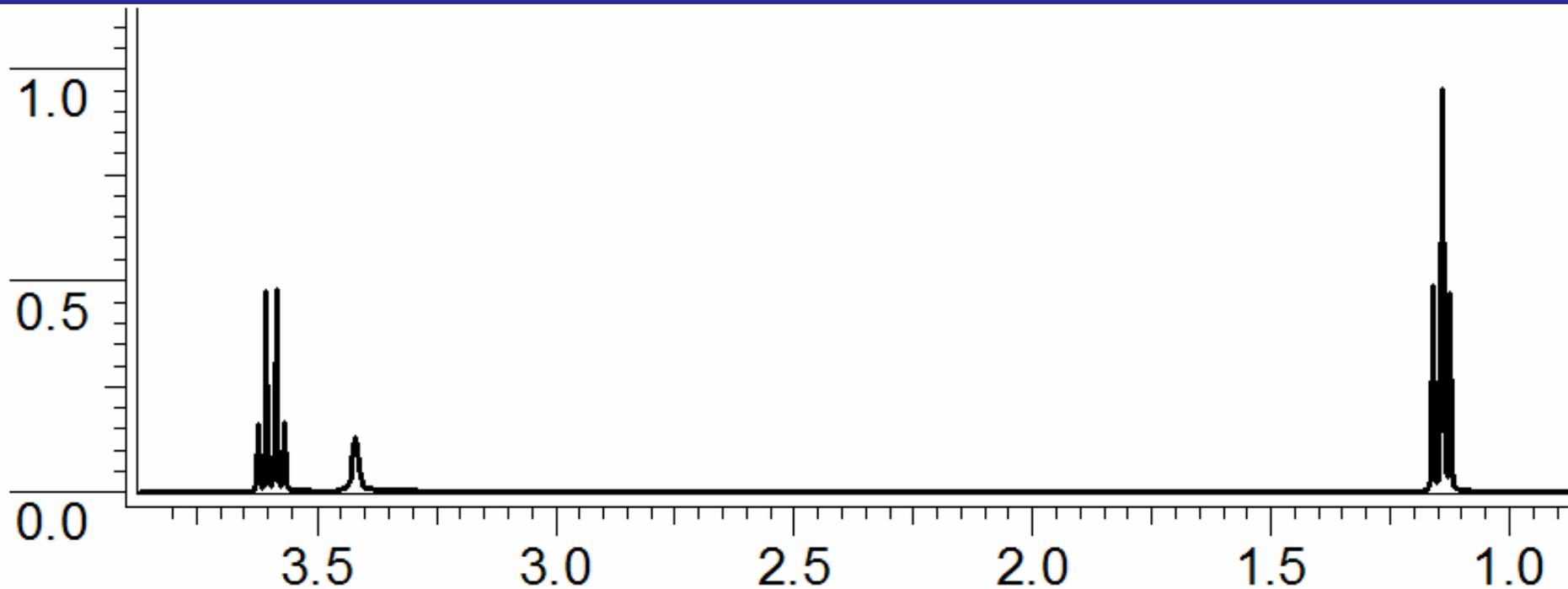
Экранирование магнитного поля электронами



Изменения электронной плотности вокруг ядер влияет на:

- локальное магнитное поле
- частоту резонанса ядер
- химию молекулы

Такие изменения частоты известны как химический сдвиг. δ измеряется в м.д. или ppm



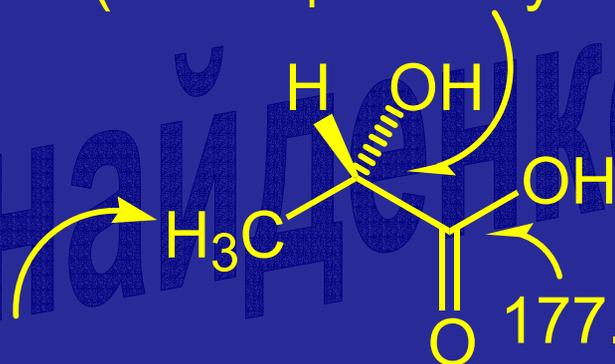
Этанол

стандарт

$$\delta = \frac{\text{частота (Гц)} - \text{частота TMS (Гц)}}{\text{частота TMS (МГц)}}$$

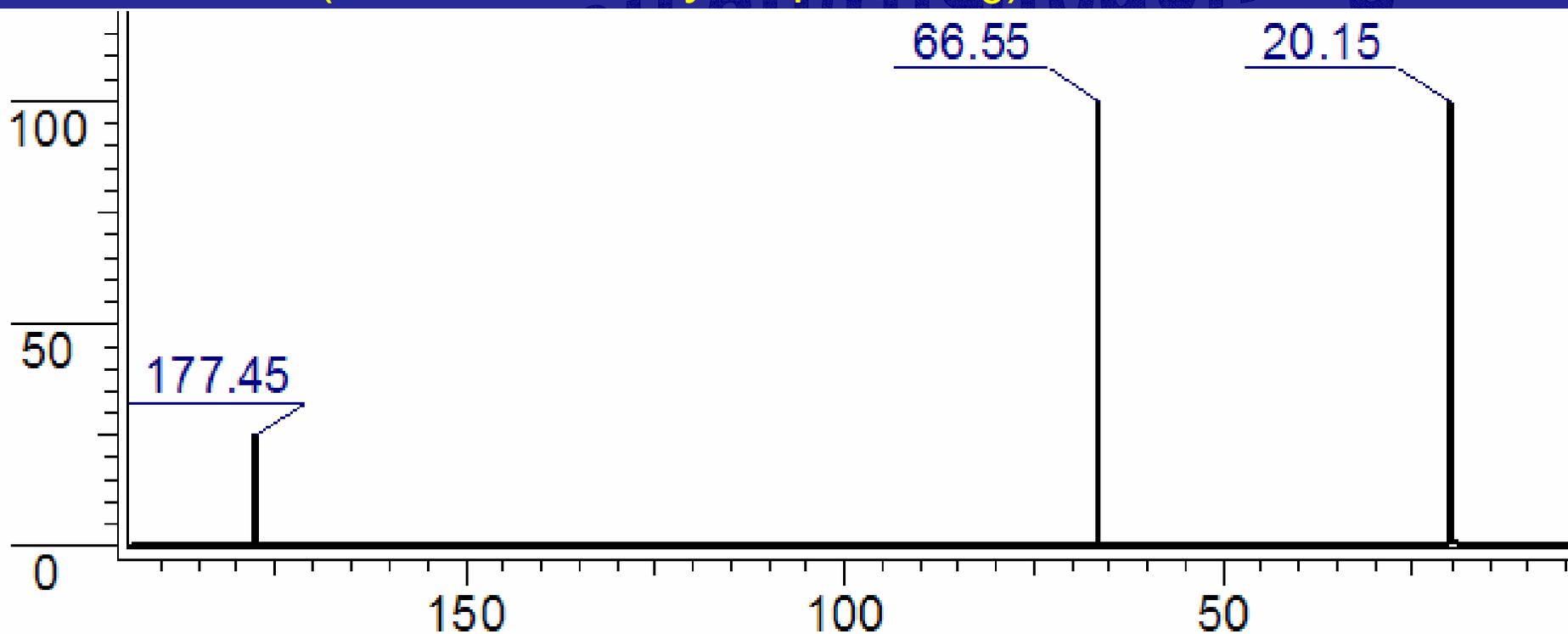
молочная (2-гидроксипропановая) кислота

66.55 (насыщенный углерод рядом с кислородом)



177.45 (карбонильная группа C=O)

20.15 (насыщенный углерод CH₃)



Области ^{13}C ЯМР спектра (ppm)

Карбонильные группы (C=O)
 $\delta = 200 - 150$

Ненасыщенный углерод
(C=C и ароматика)
 $\delta = 150 - 100$

Насыщенный углерод
рядом с кислородом
(CH₃O, CH₂O, и т.д.)
 $\delta = 100 - 50$

Насыщенный углерод
(CH₃, CH₂, CH, и т.д.)
 $\delta = 50 - 0$

