МЕТОДЫ АНАЛИЗА органических соединений

Органическая химия - предмет столь же логичный, сколь геометрия

Гриньяр

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

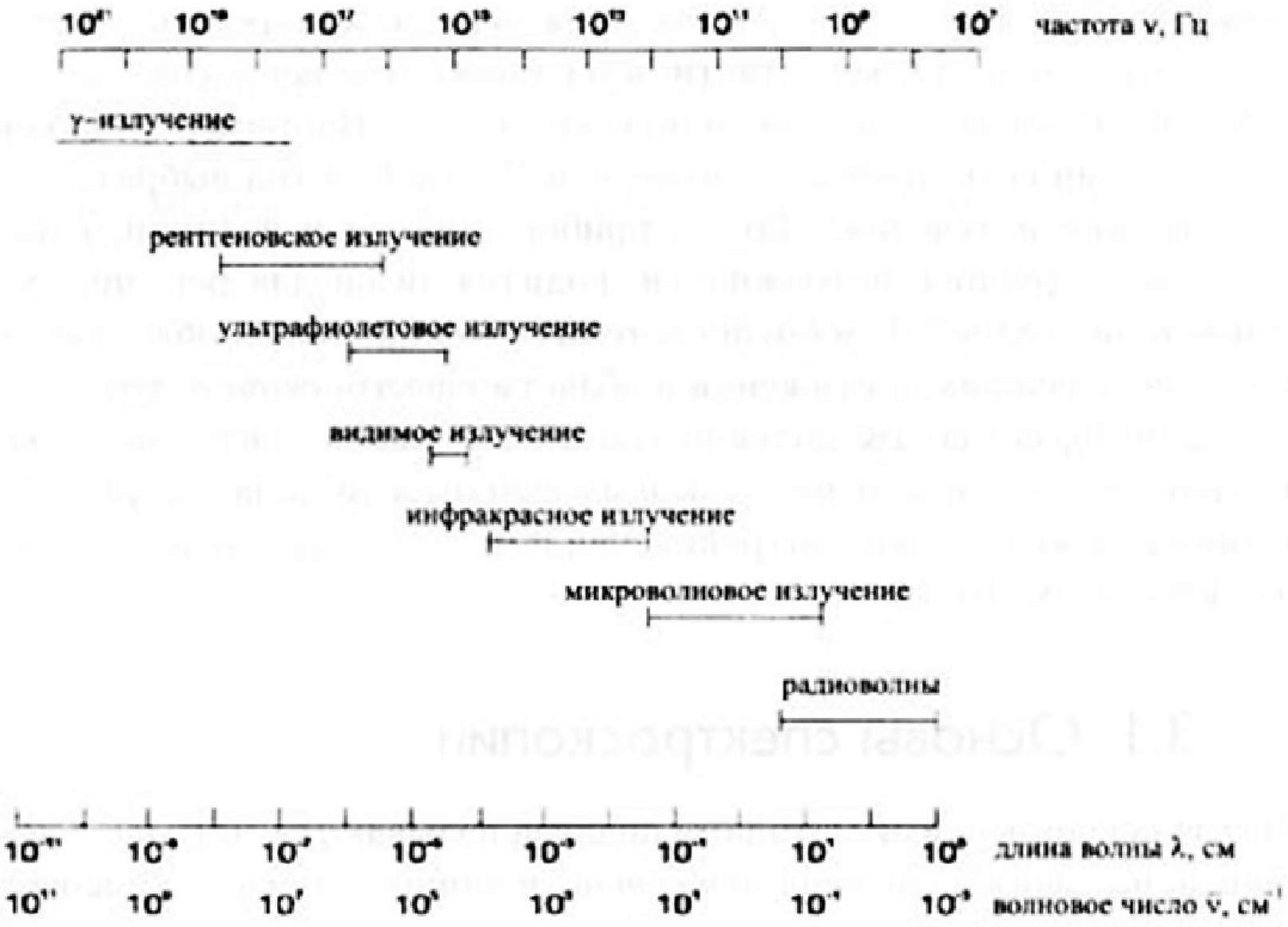
наиболее важные по практическому значению для определения строения органических соединений методы анализа:

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

Спектральные методы

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

Области спектра



Электронная спектроскопия

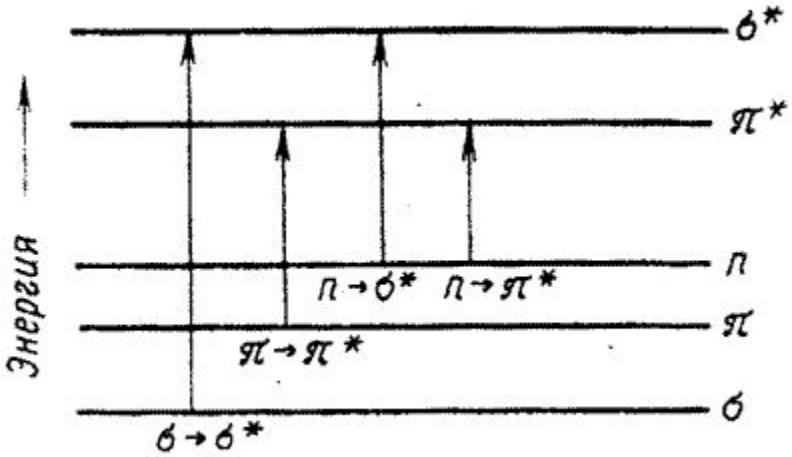
- Можно судить о структуре ***электронных оболочек*** органических молекул

УФ-

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



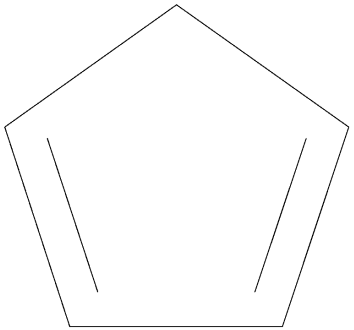
Электронная спектроскопия

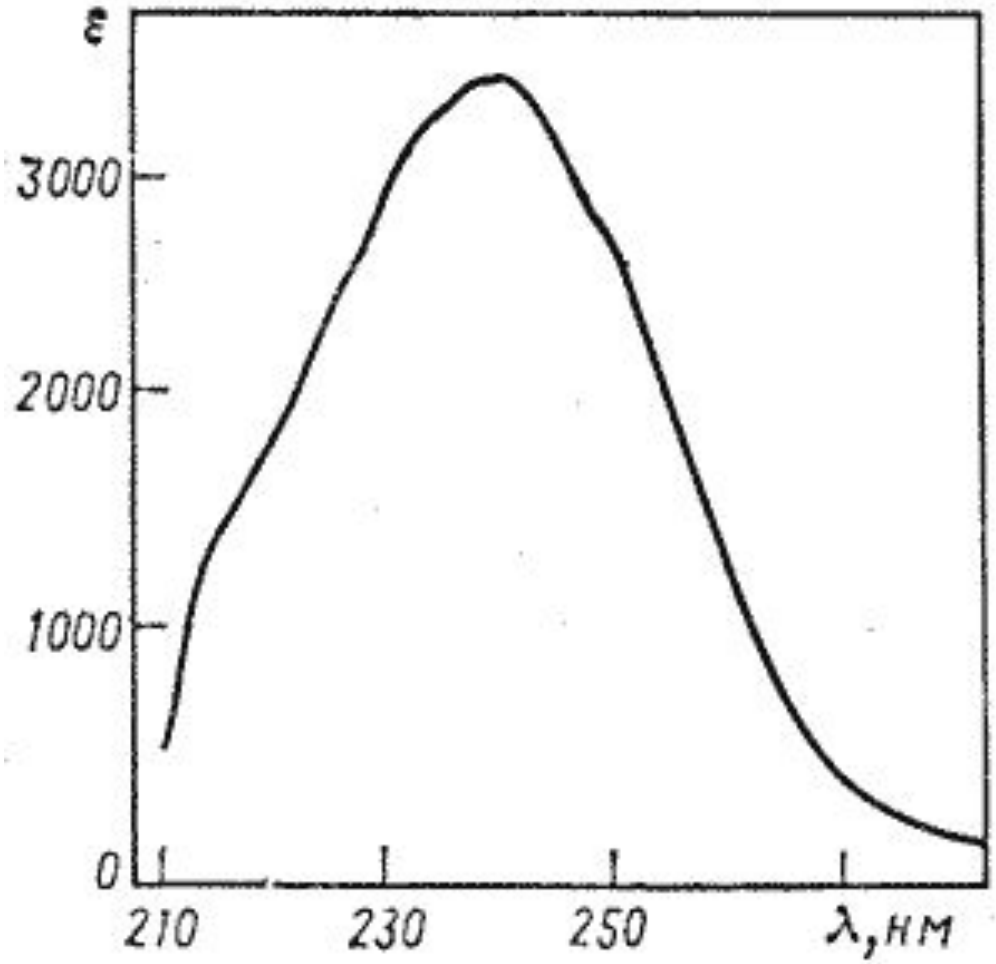
- Практическое значение имеют переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$
- Группировки, вызывающие избирательное поглощение электромагнитного колебания в видимой и ультрафиолетовой части спектра, называются ***хромофорами***

Электронная спектроскопия

Хромофорная группа	$\lambda_{макс}$, нм	$\varepsilon_{макс}$	Переход	Растворитель
Этиленовая $CH_2=CH_2$	165	15 000	$\pi\to\pi^*$	Газ
	193	10 000		
$RCH=CH_2$	177			
$RCH=CHR$-*транс*	180			
-*цис*	183			
Ацетиленовая $HC\equiv CH$	173	6 000	$\pi\to\pi^*$	»
Карбонильная $(CH_3)_2C=O$	190	1 900	$\pi\to\pi^*$	*н*-Гексан
	280	15	$n\to\pi^*$	
$CH_3CH=O$	290	16	$n\to\pi^*$	Гептан
Карбоксильная CH_3COOH	204	60	$n\to\pi^*$	Вода
Азометиновая $>C=N-$ (ацетоксим)	190	5 000	$\pi\to\pi^*$	»
Нитрильная $-C\equiv N$ (ацетонитрил)	<160	—	—	—
Азо $-N=N-$ (азометан)	347	4,5	$n\to\pi^*$	Диоксан
Нитрозо $-N=O$ (нитрозобутан)	300	100		Эфир
	665	20		
Нитратная $-ONO_2$ (этилнитрат)	270	12	$n\to\pi^*$	Диоксан
Нитро $-NO_2$ (нитрометан)	271	19	$n\to\pi^*$	Спирт
Нитритная $-ONO$ (амилнитрит)	218,5	1120 (широкая со структурой)	$\pi\to\pi^*$	Петролейный эфир
	346,5		$n\to\pi^*$	
Сульфоксидная $>S=O$ (циклогексилметилсульфоксид)	210	1500		Спирт
Сульфоновая $>SO_2$ (диметилсульфон)	<180	—	—	—

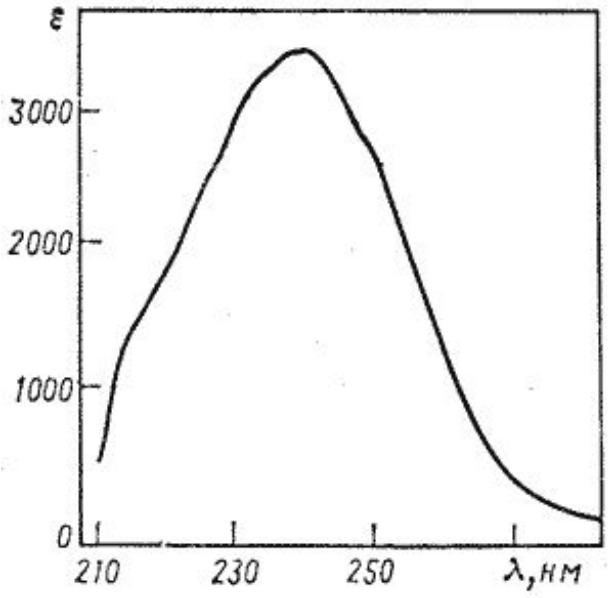
Спектр поглощения *циклопентадиена*

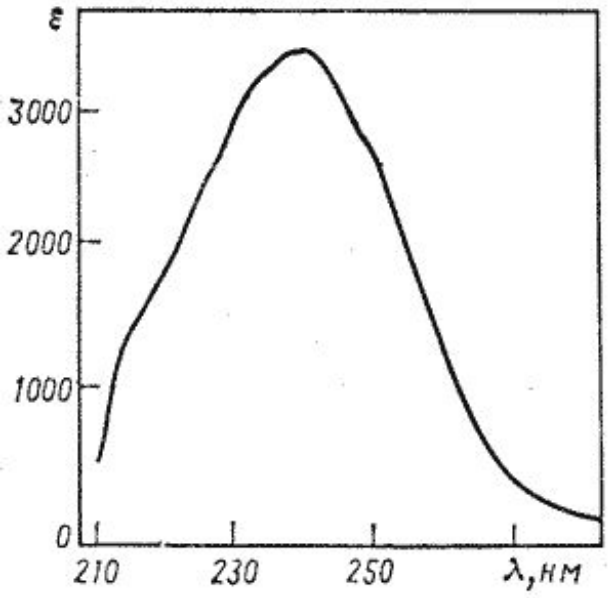




Электронная спектроскопия

- 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

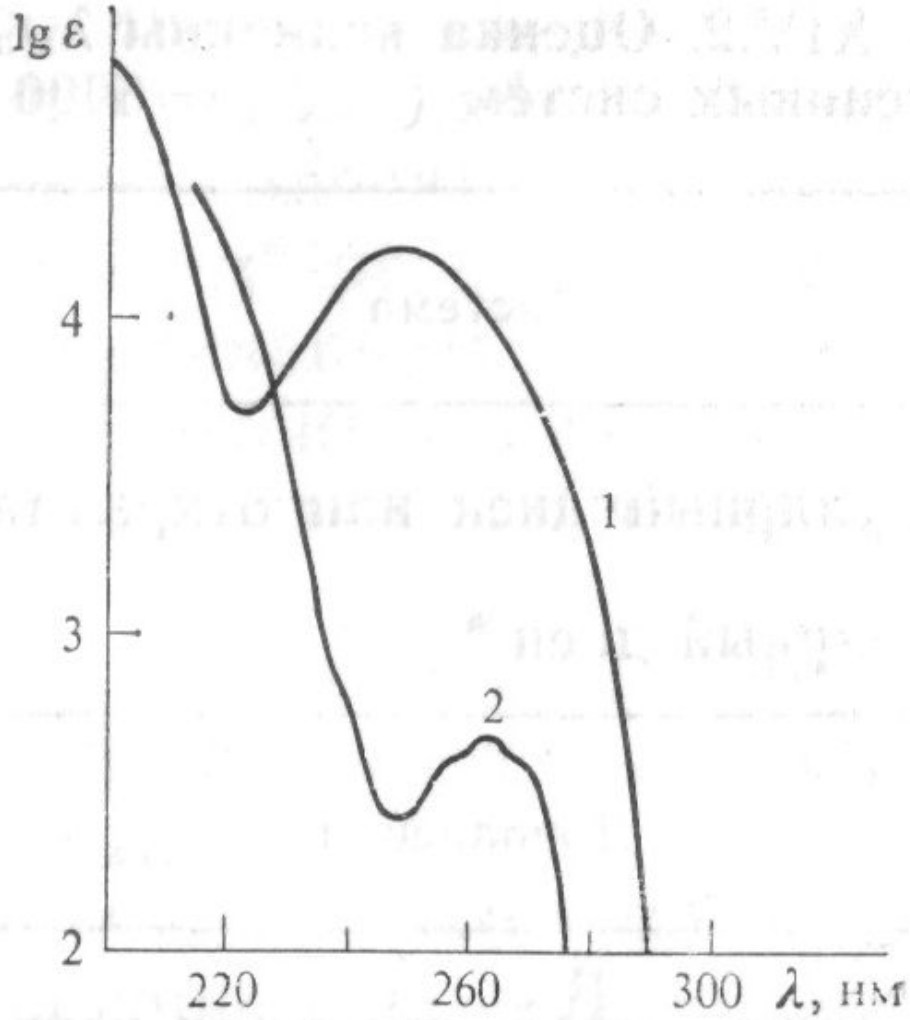
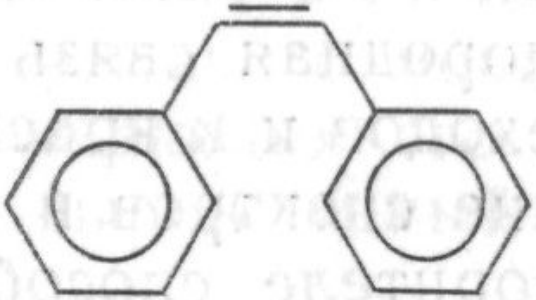
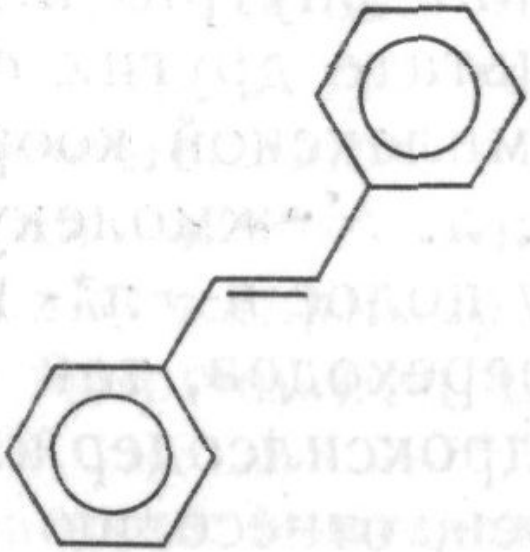


Рис. XIV.2. УФ спектры поглощения незамещенного (*1*) и 2, 6, 2′, 6-тетразамещенного (*2*) дифенила

Определение изомеров





$\lambda_{макс}$ =224 нм (ε=24000)

$\lambda_{макс}$ =280 нм (ε=10500)

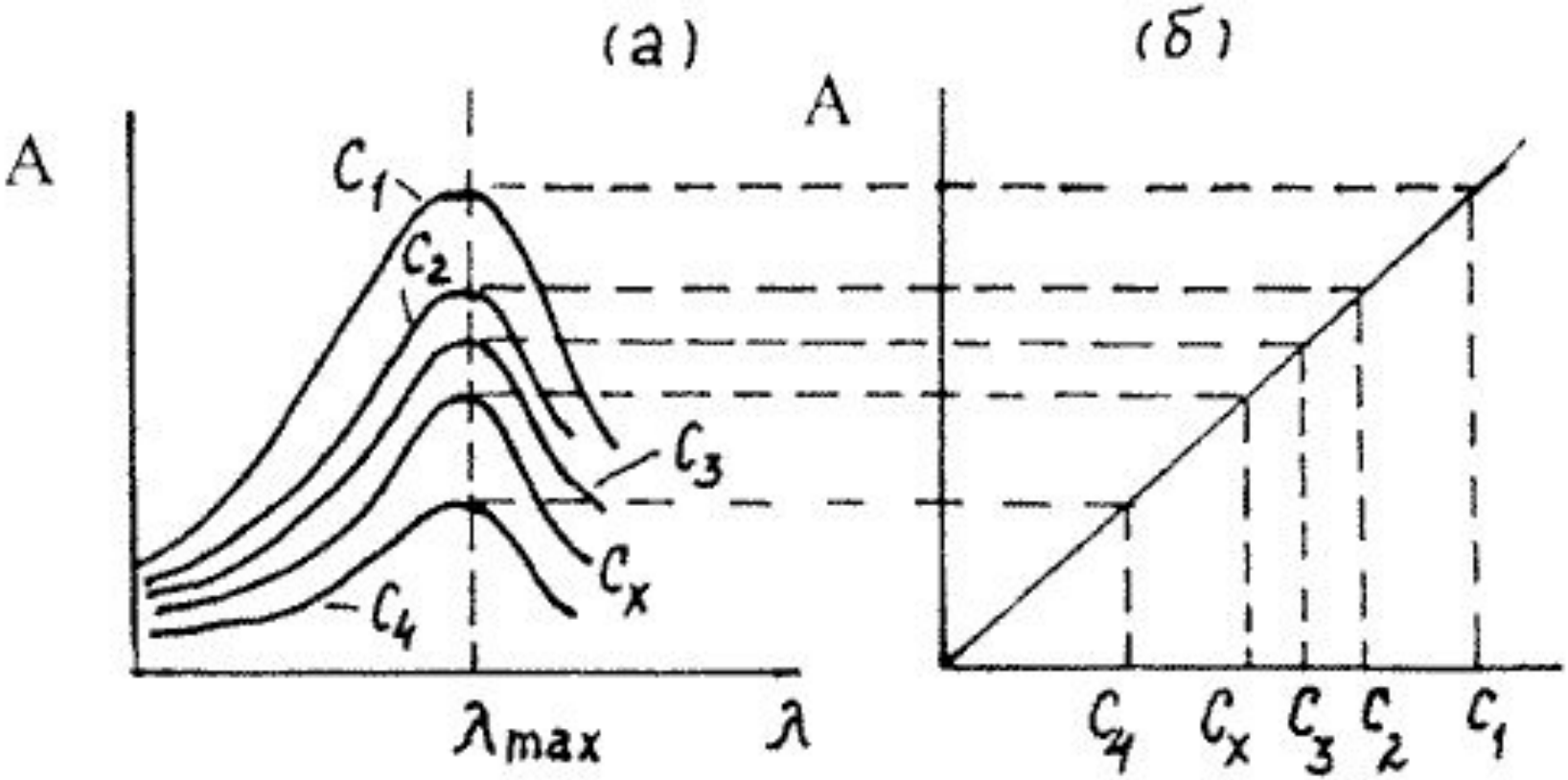
$\lambda_{макс}$ =228 нм (ε=16400)

$\lambda_{макс}$=295,5 нм (ε=29000)

(в спиртовом растворе)

Электронная спектроскопия

- Возможность для ***количественного анализа*** веществ



Электронная спектроскопия

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

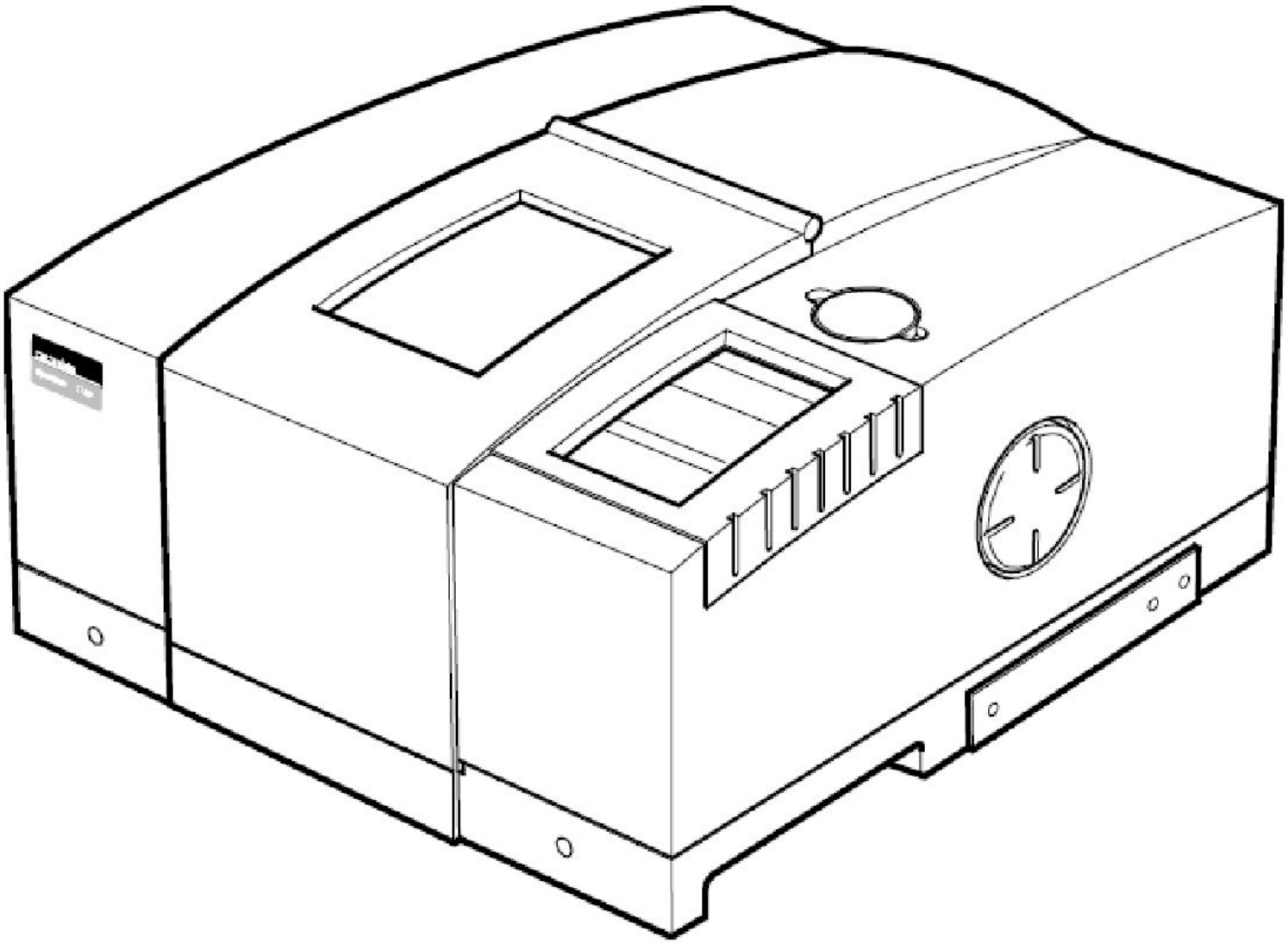
Инфракрасная спектроскопия

- 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

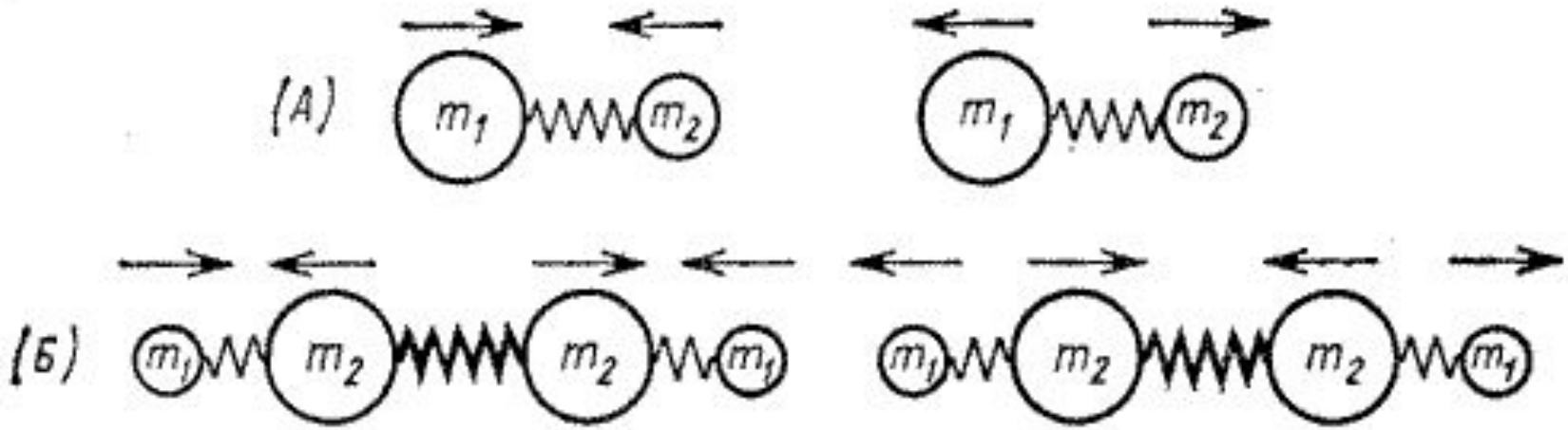


Инфракрасная спектроскопия

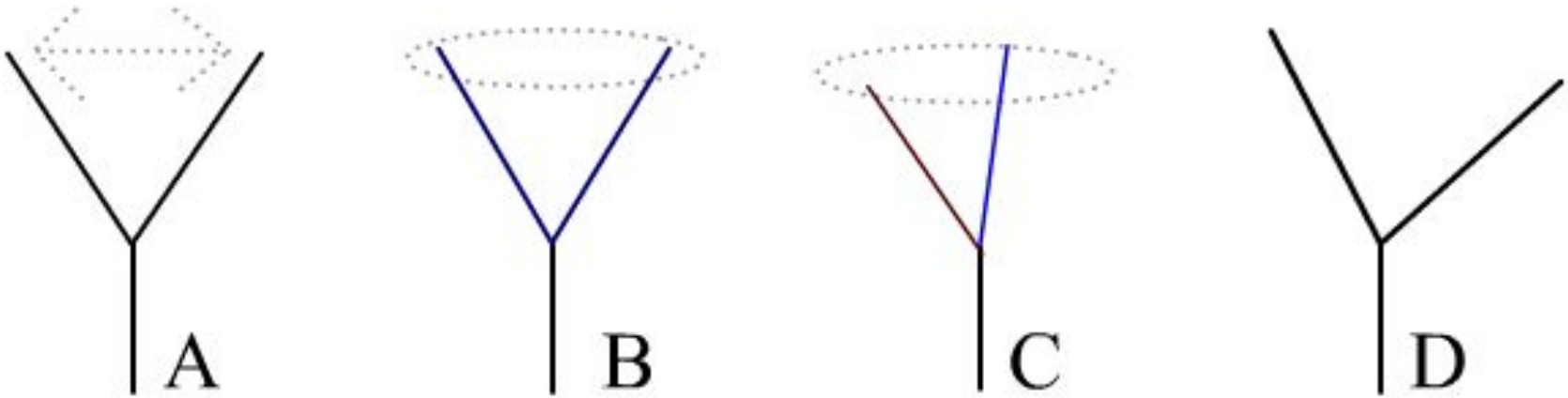
Основные типы колебаний:

- ***Валентные***
- ***Деформационные***

Валентные колебания



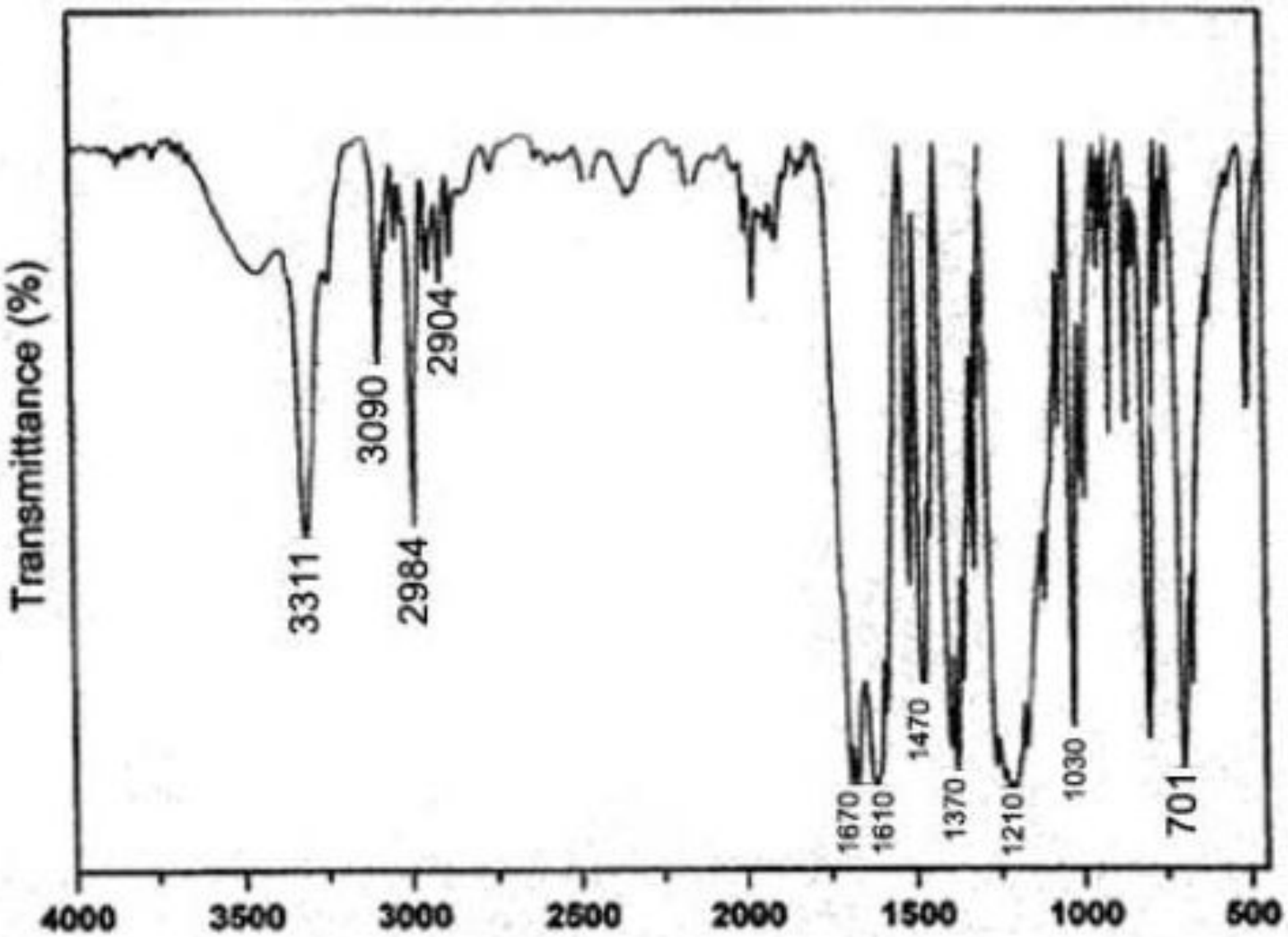
Деформационные колебания



a – ножничное, b – веерное, c – 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***


Transmittance (%)
3311
3090
2984
2904
1670
1610
1470
1370
1210
1030
701
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500

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

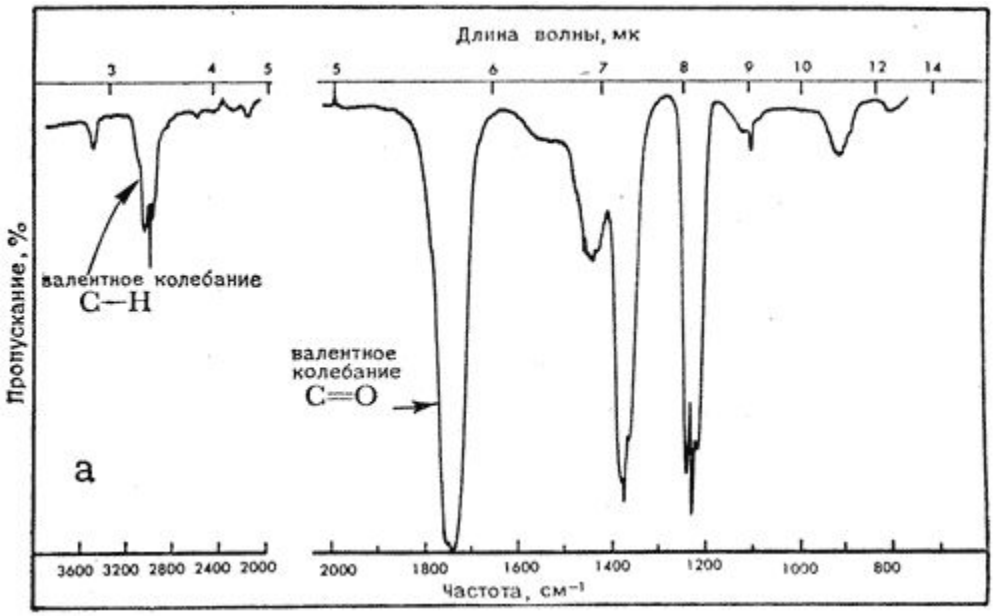
Распределение ***интенсивности*** в спектре определяется:

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

Инфракрасная спектроскопия

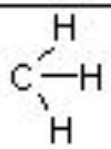
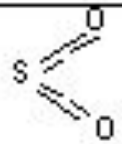
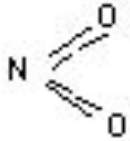
- Идентификация соединений
- Определение симметрии молекул
- ***Наличие функциональных групп***
- Сведения о внутримолекулярных силах
- Межмолекулярные взаимодействия

Спектр поглощения ацетона

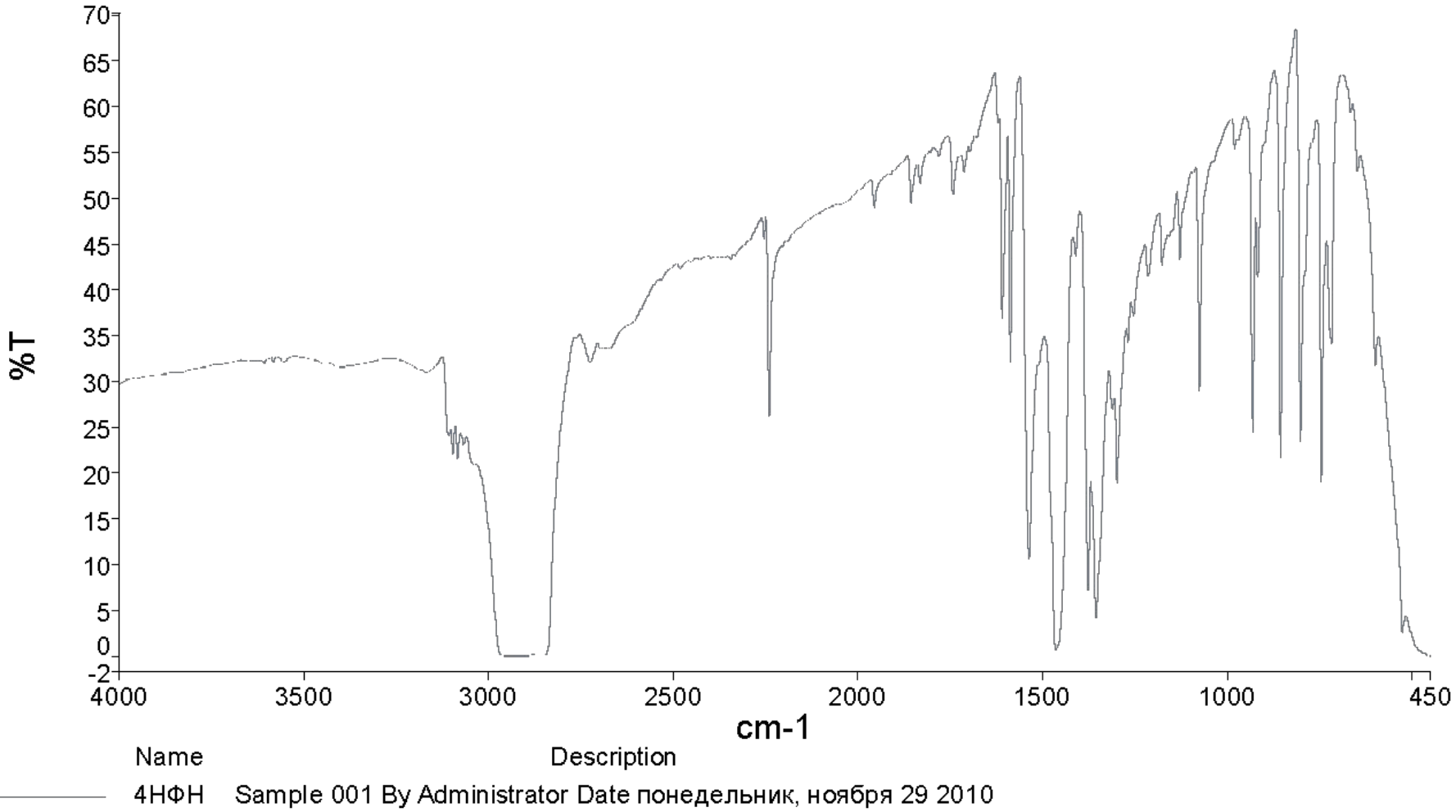


Инфракрасная спектроскопия

- 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		$\frac{I^S(Ph\text{-}X)}{I^S(Alk\text{-}X)}$
		$\bar{\nu}$, см$^{-1}$	I^S	$\bar{\nu}$, см$^{-1}$	I^S	
$-CH_3$		2900	40	2900	50	1.2
$-SO_2R$		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



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***: **^{1}H**, **^{13}C**, **^{15}N**, **^{17}O**, **^{19}F**, **^{31}P** и т. д.

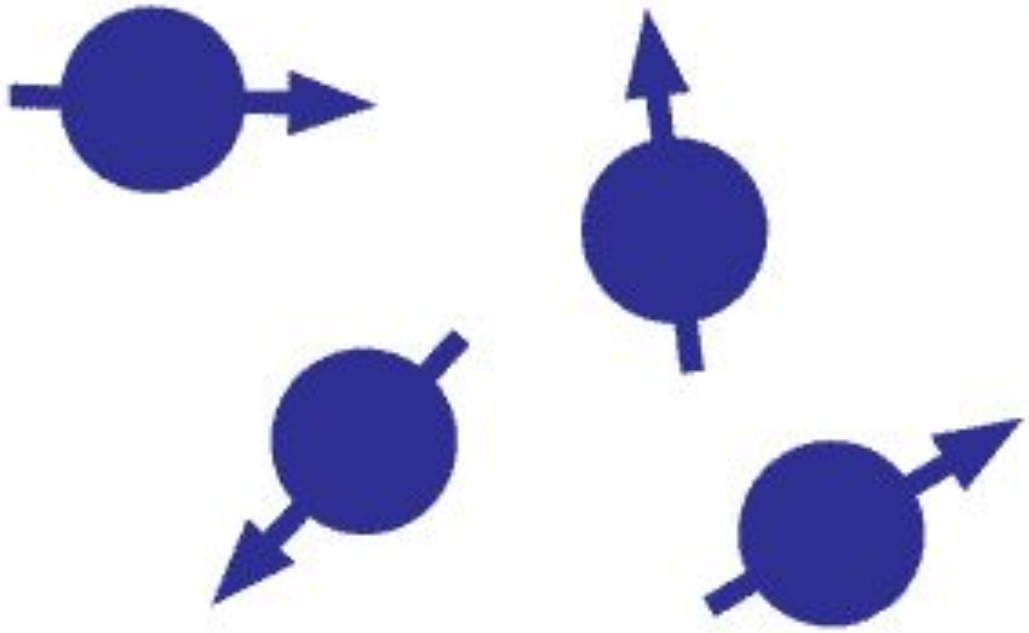
Спектроскопия ЯМР

- ***Ядро ^{1}H*** имеет самый высокий магнитный момент среди всех других ядер (естественное содержание ^{1}H 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

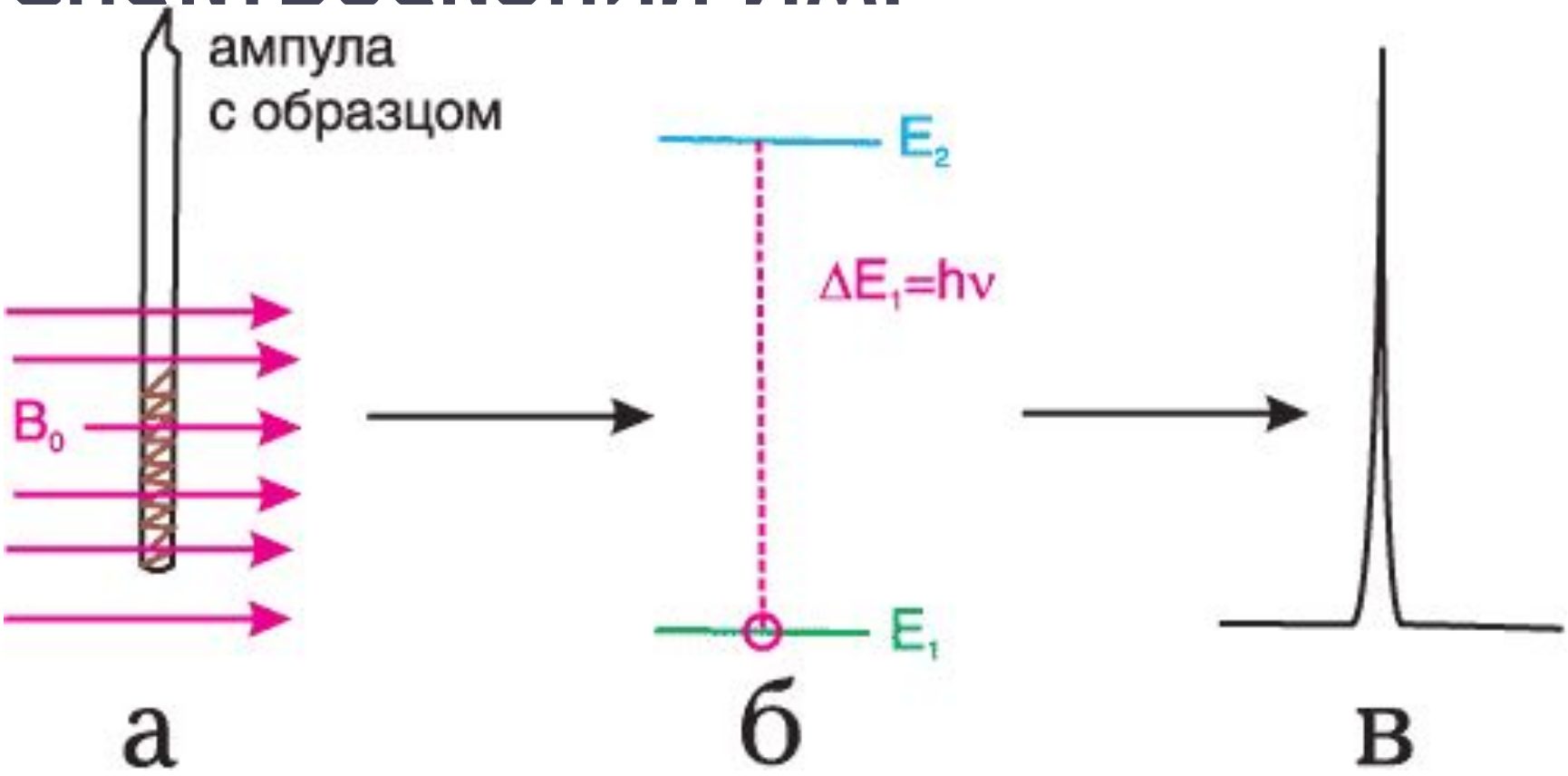
Спектроскопия ЯМР



Спектроскопия ЯМР

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

Спектроскопия ЯМР



Спектроскопия ЯМР

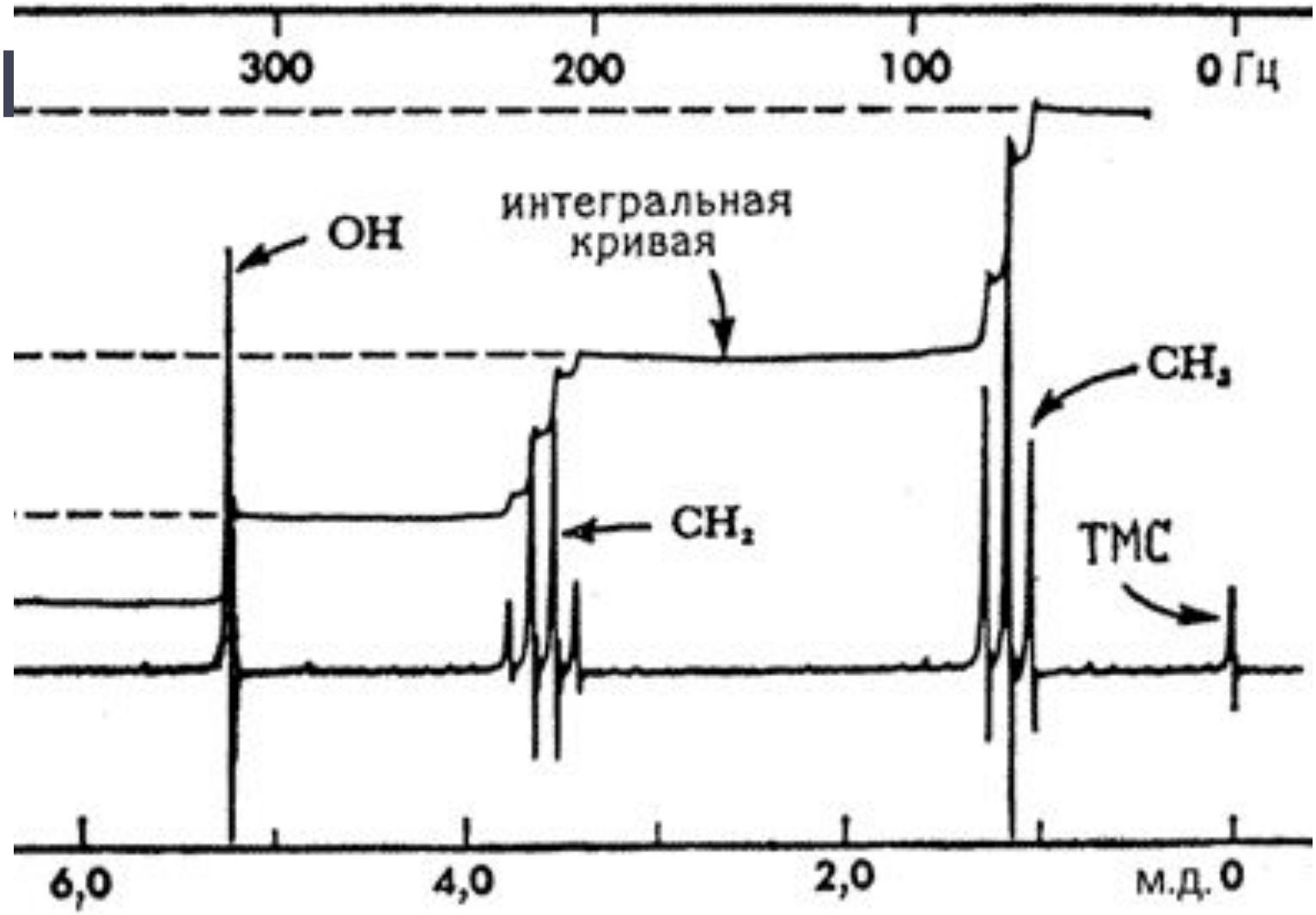
- Сигналы ЯМР отражают влияние целого ряда слабых ***взаимодействий между ядрами*** и ***электронами*** внутри молекулы, между различными ядрами одной молекулы и между ядрами соседних молекул

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


300
200
100
0 Гц
OH
интегральная кривая
CH₃
CH₂
TMC
6,0
4,0
2,0
м.д. 0

Спектроскопия ЯМР

Важнейшие ***характеристики*** :

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

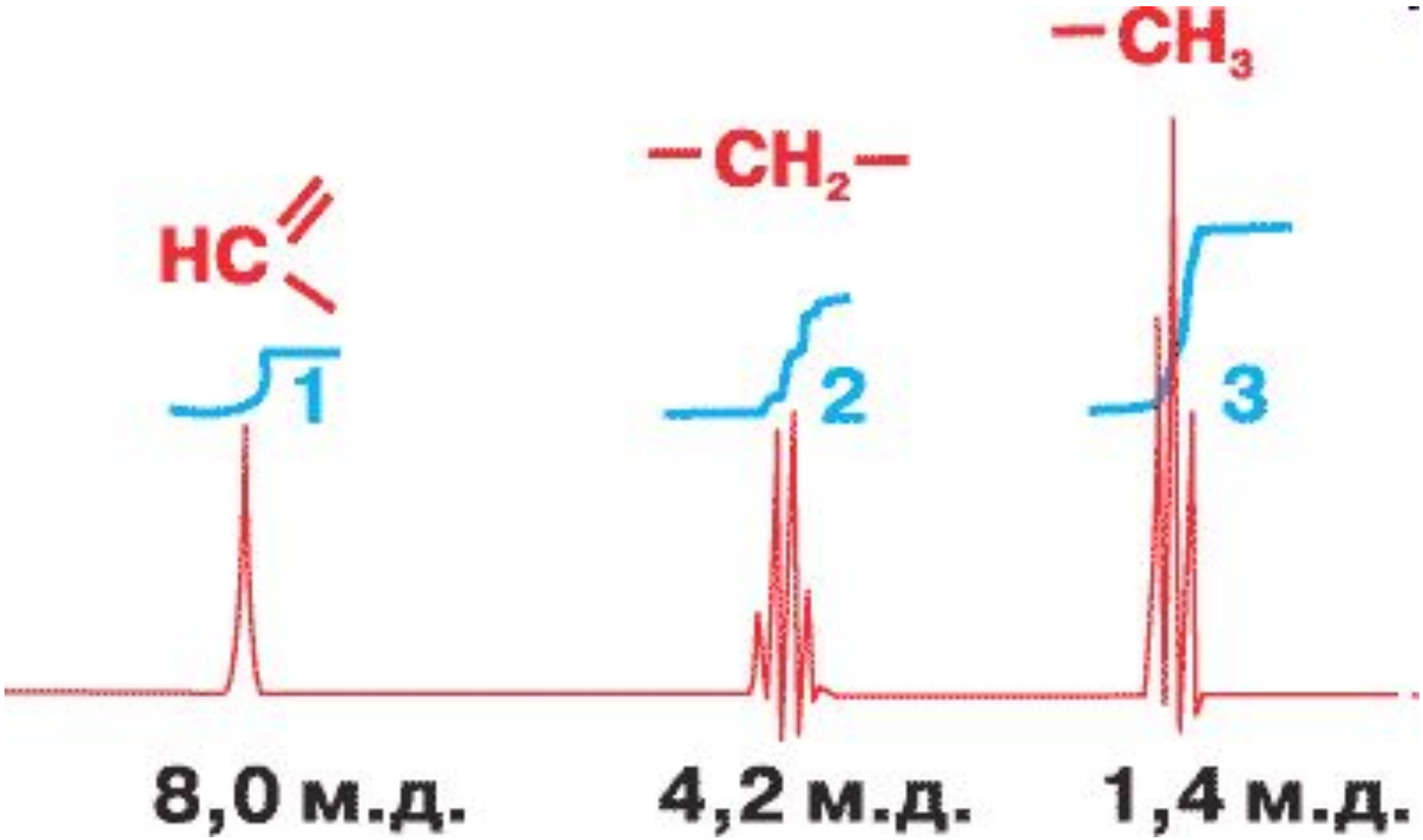
$$\delta = (\Delta\nu/\nu_o)\cdot 10^6 = (\Delta H/H_o)\cdot 10^6,$$

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 ($C\mathbf{H}Cl_3$) **7,27 м.д.**
- Метиленхлорид ($C\mathbf{H}_2Cl_2$) **5,3 м.д.**
- Метилхлорид ($C\mathbf{H}_3Cl$) **3,1 м.д.**
- Бензол ($C_6\mathbf{H}_6$) **7,27 м.д.**

Химический сдвиг

- Зависит от внешних факторов: растворителя, концентрации и температуры образца (для функциональных групп, содержащих гетероатомы N**H**, O**H**, S**H** и др.)

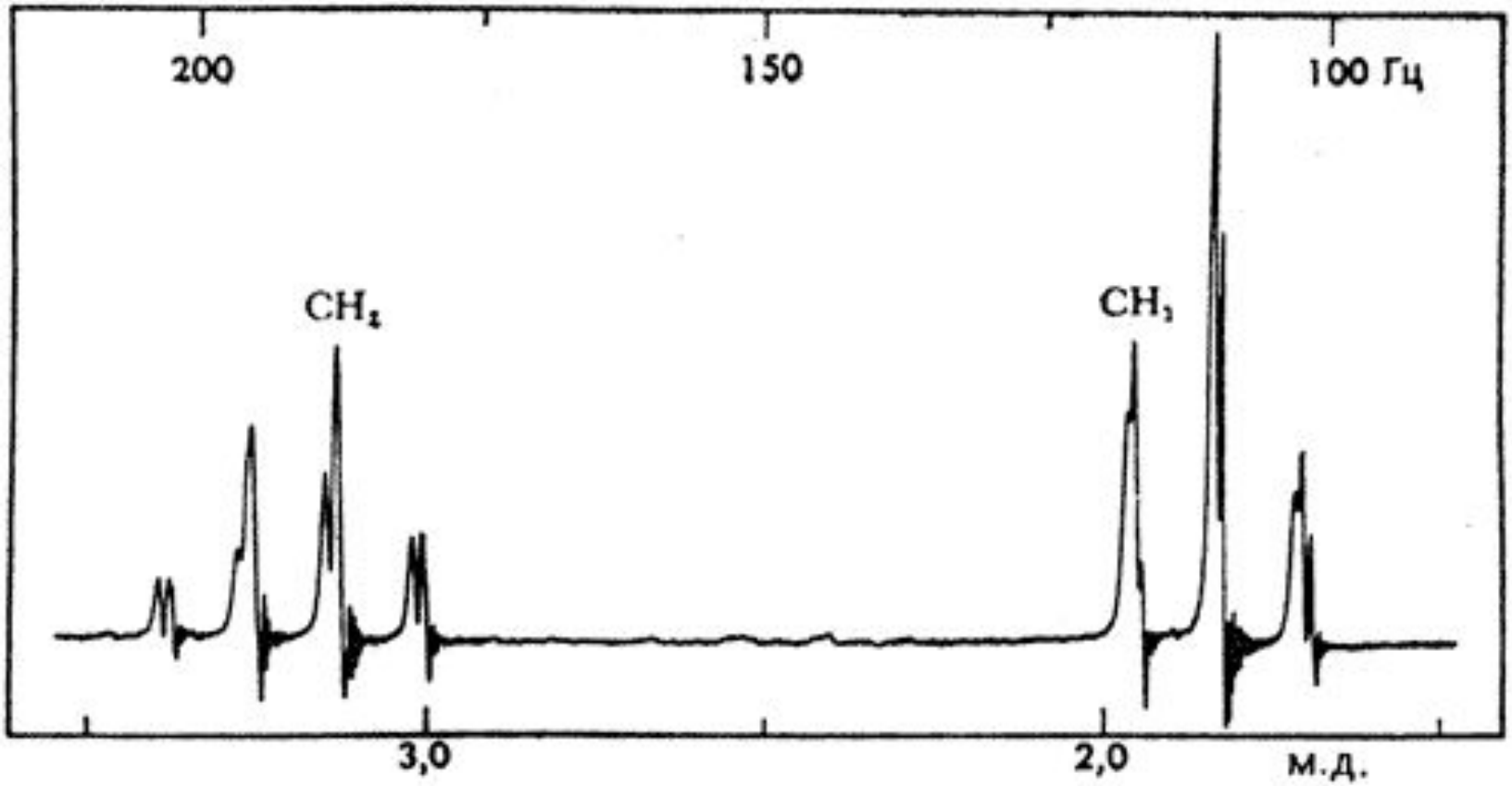
Спектроскопия ЯМР

Важнейшие ***характеристики***:

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

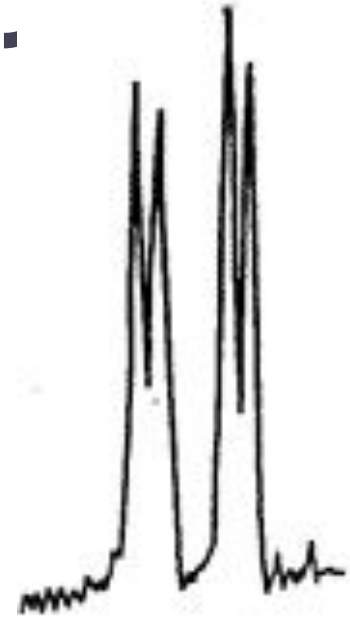
Мультиплетность

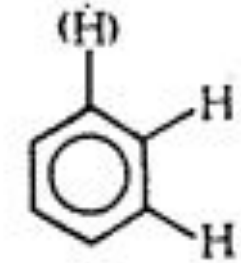
Йодистый этил **CH_3CH_2I**



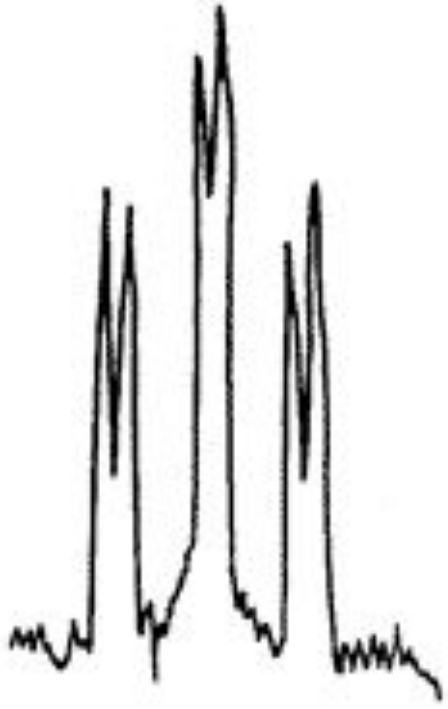
Вид сигнала	Число линий	Распределение интенсивностей
Синглет	1	1
Дублет	2	1 : 1
Триплет	3	1 : 2 : 1
Квартет (квадруплет)	4	1 : 3 : 3 : 1
Квинтет	5	1 : 4 : 6 : 4 : 1
Секстет	6	1 :5 :10 : 10 : 5 : 1
Септет	7	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1

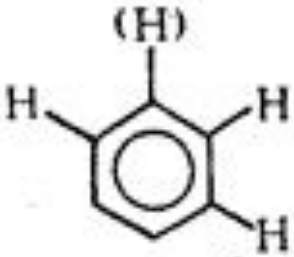
Му



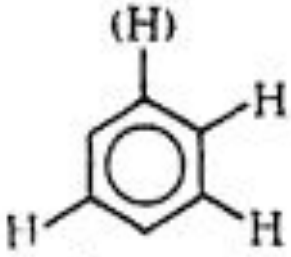


о/м





ди-о/м



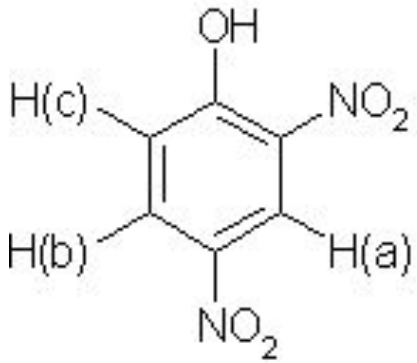
о/ди-м

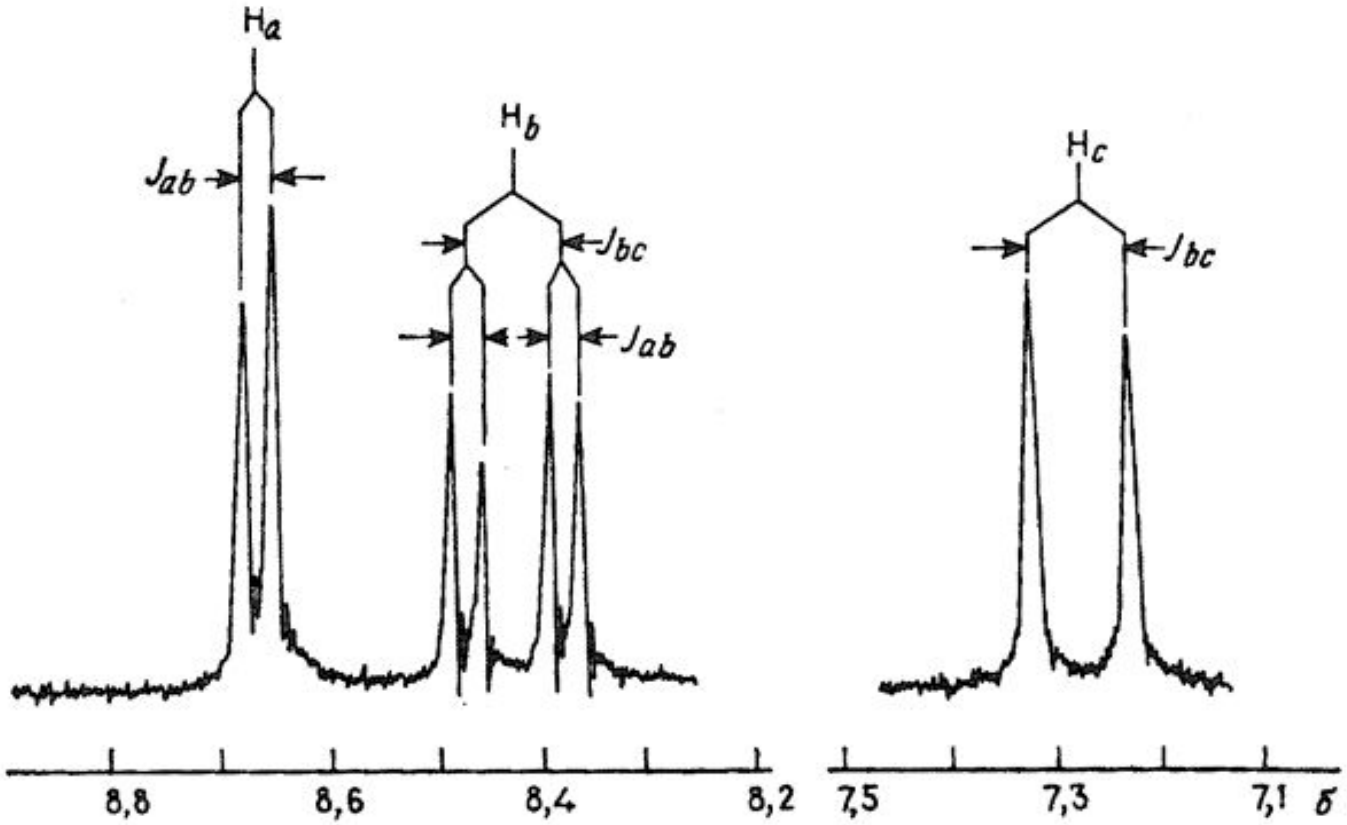
Спектроскопия ЯМР

<u>Важнейшие характеристики</u> :

- Константы ***спин-спинового взаимодействия*** ядер

Константы спин-спинового взаимодействия ядер



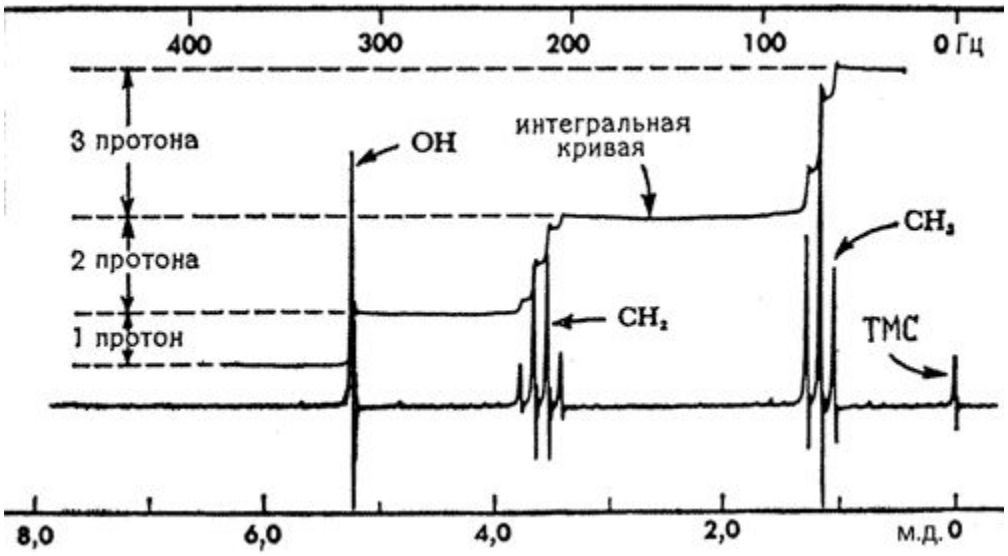


Спектроскопия ЯМР

Важнейшие характеристики :

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

ПМР-спектр этанола



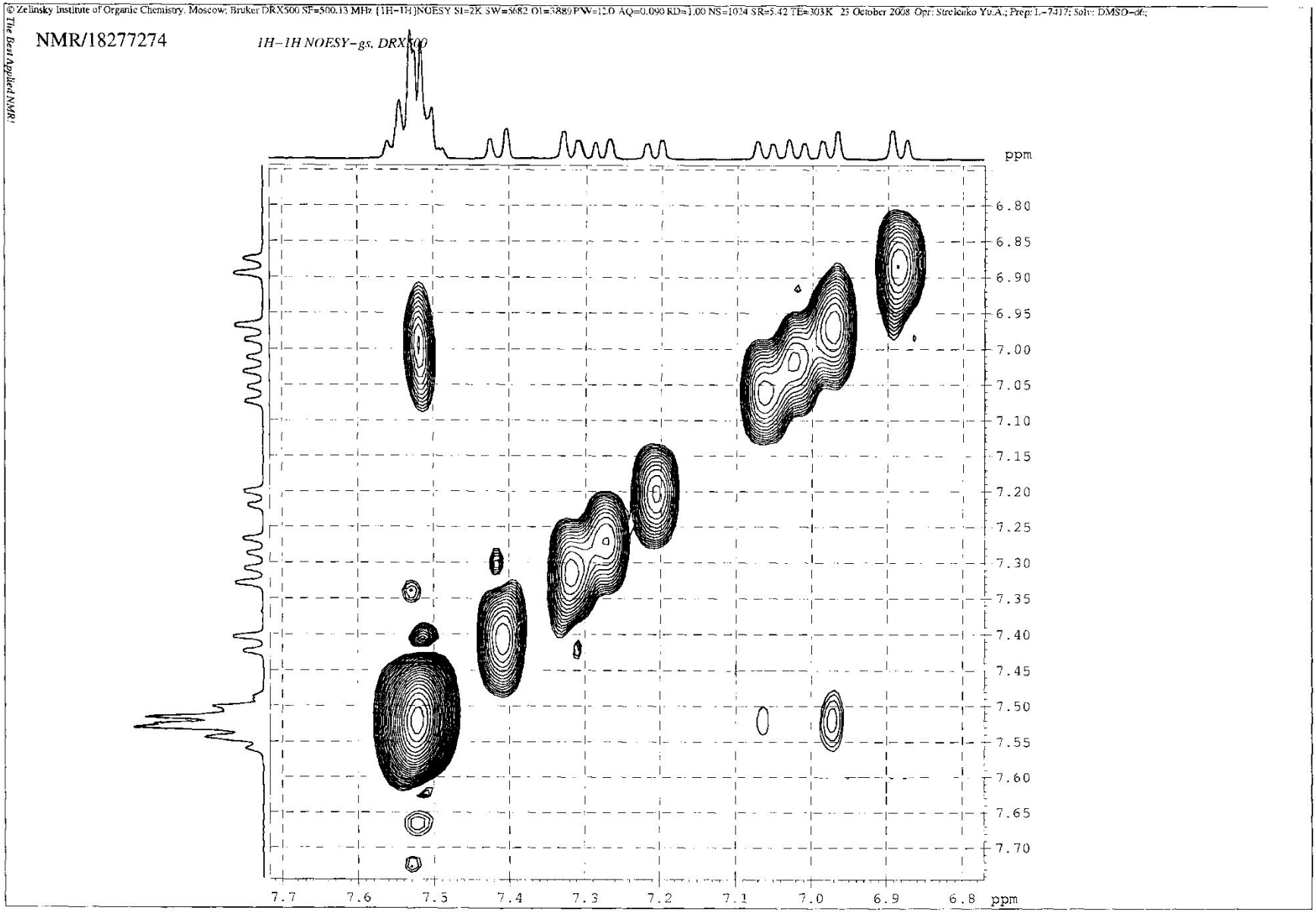
Спектроскопия ЯМР

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

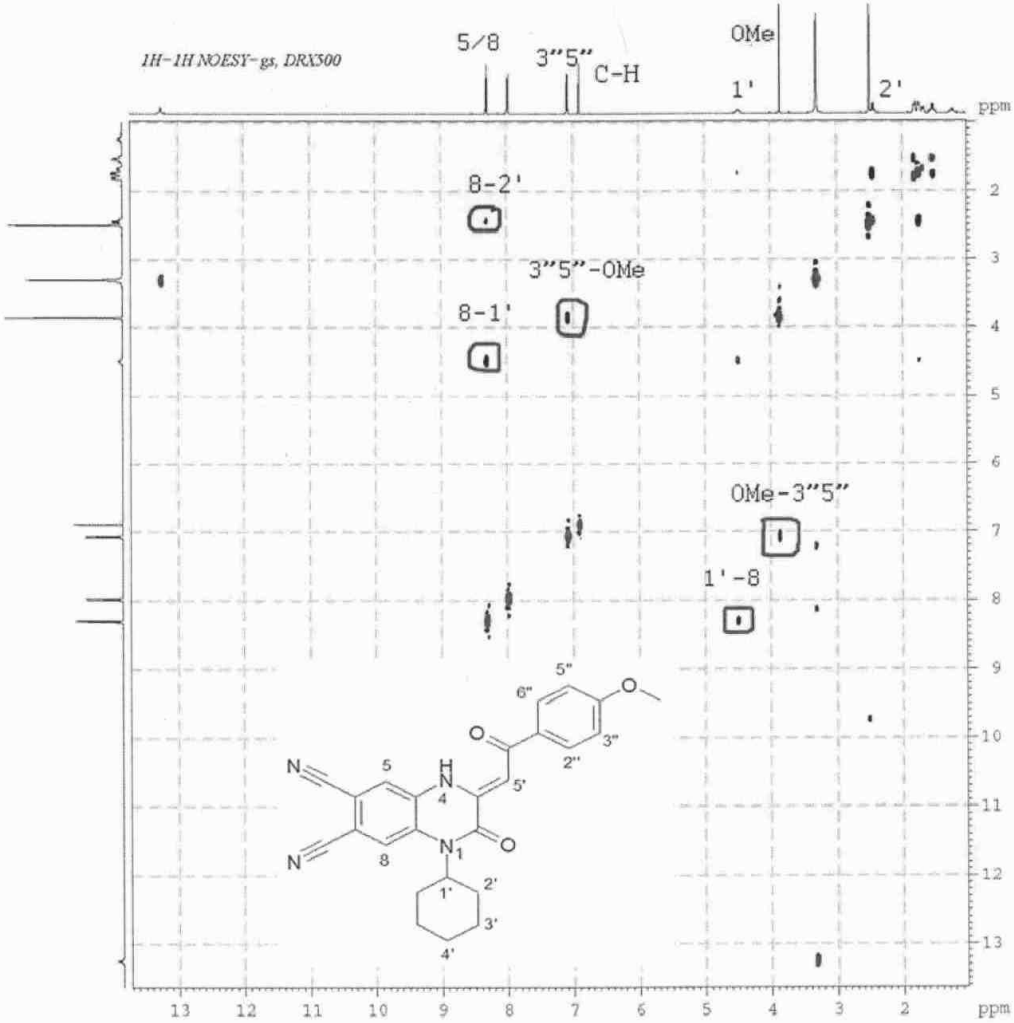
Новые методики ЯМР

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

Пример двумерного спектра



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



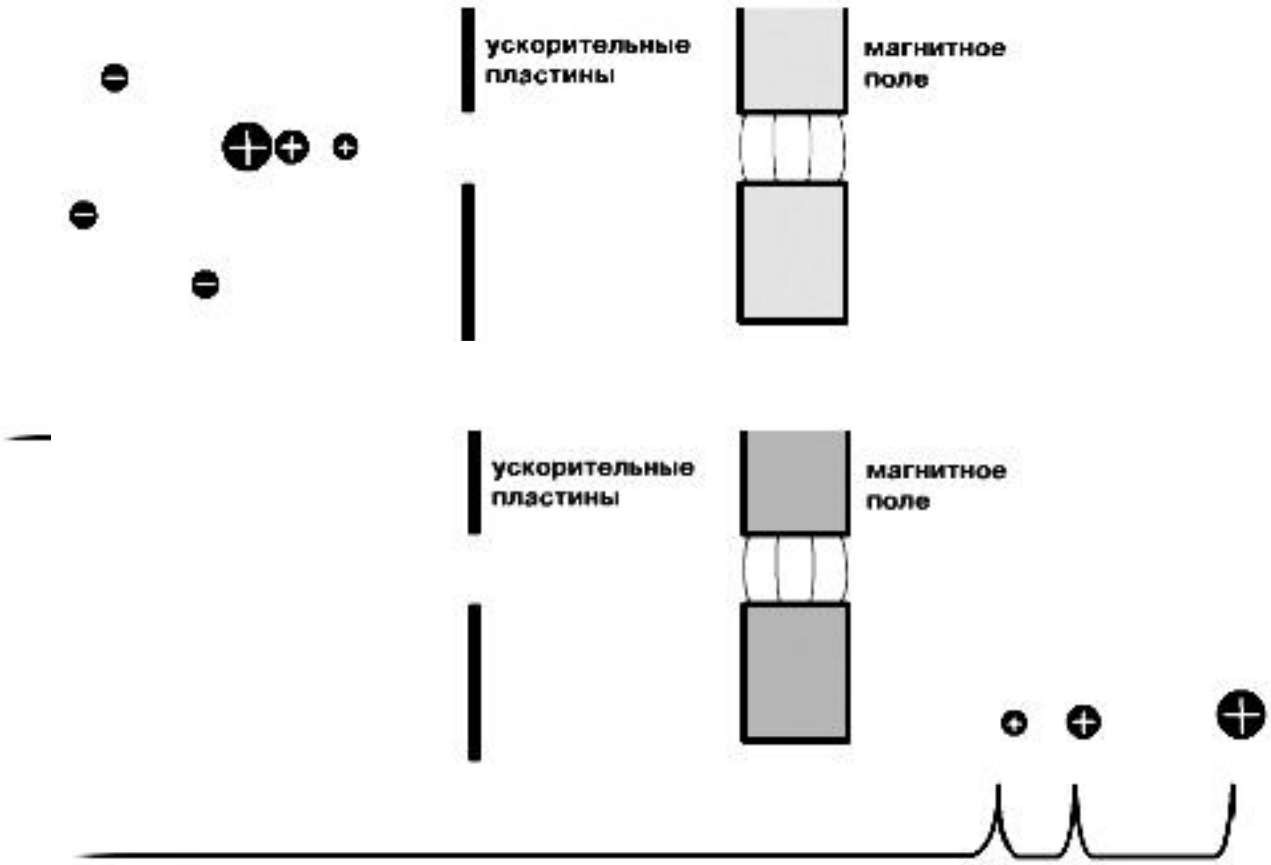
Метод масс-спектрометрии

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

Метод масс-спектрометрии

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

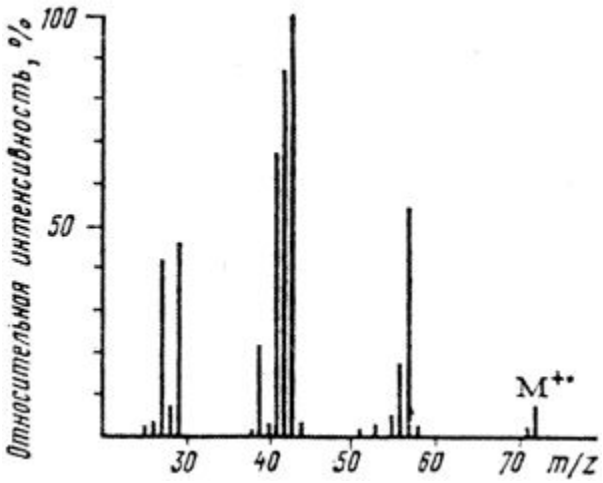
Схема формирования масс-спектра



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

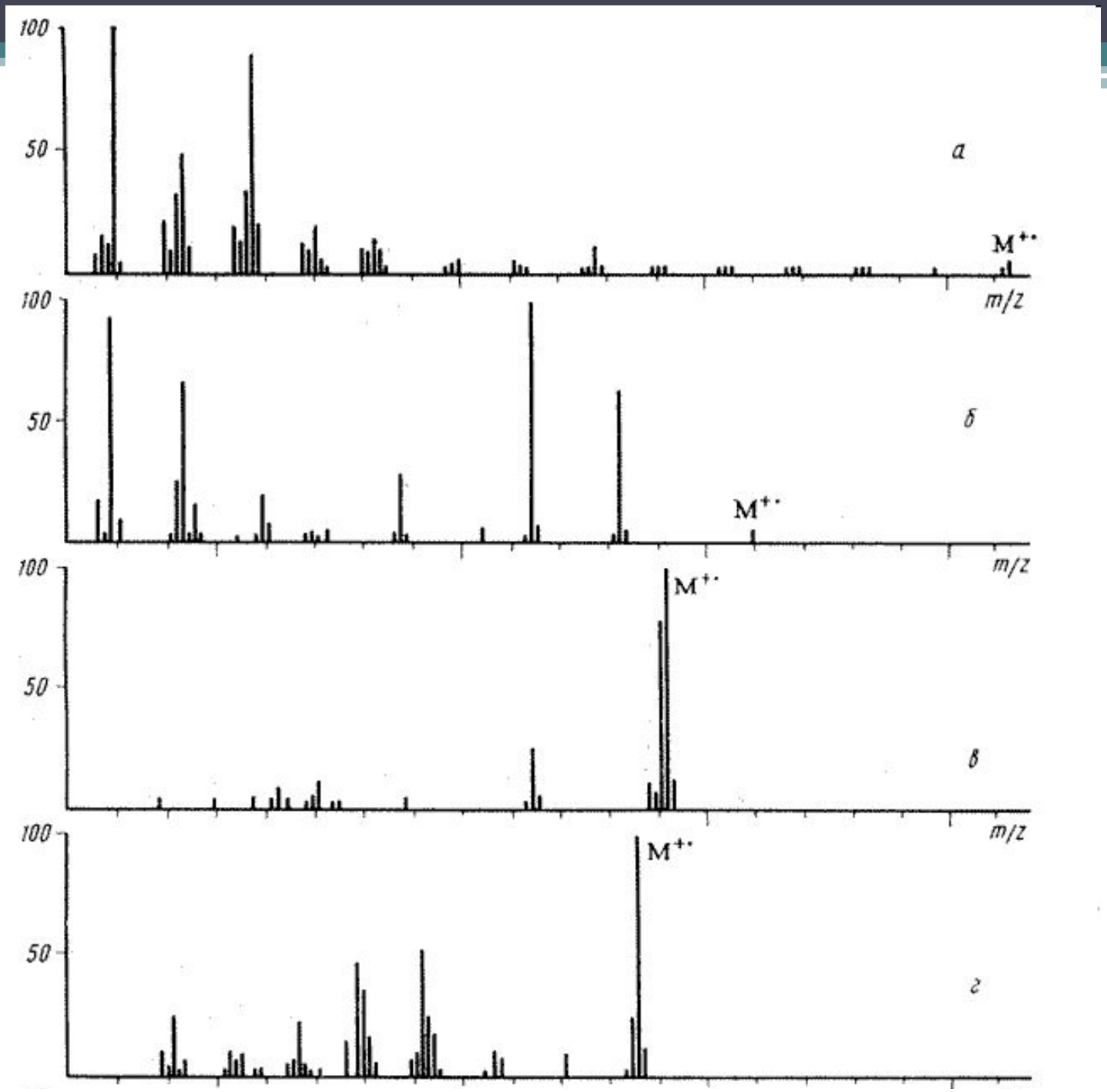
Графическая форма представления масс-спектра



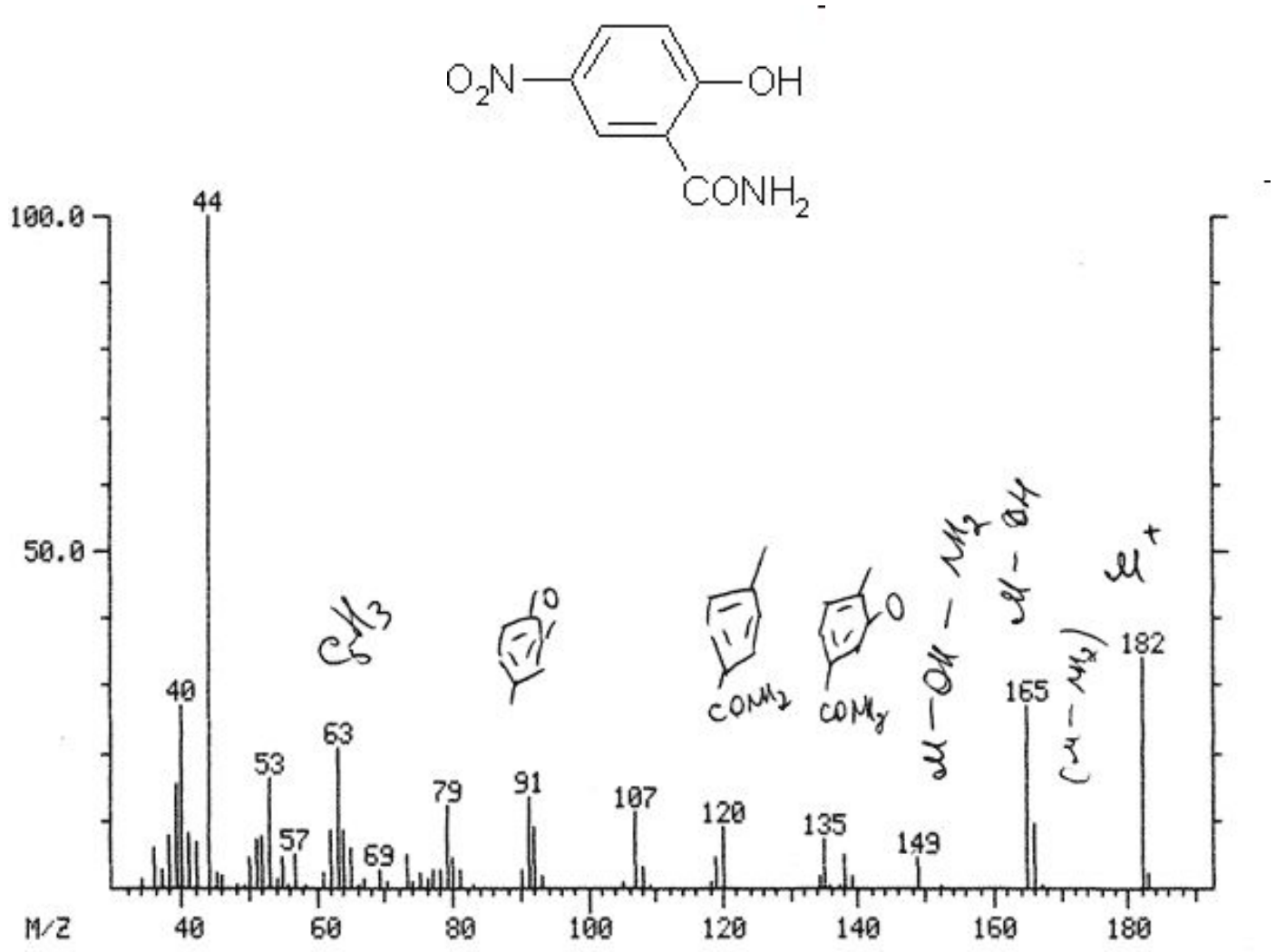
Цифровая форма масс-спектра

<u>Отношение m/z (в скобках - интенсивности):</u>

- 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)


100
50
а
M+·
m/z
100
50
б
M+·
m/z
100
50
в
M+·
m/z
100
50
г
M+·

Пример спектра



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