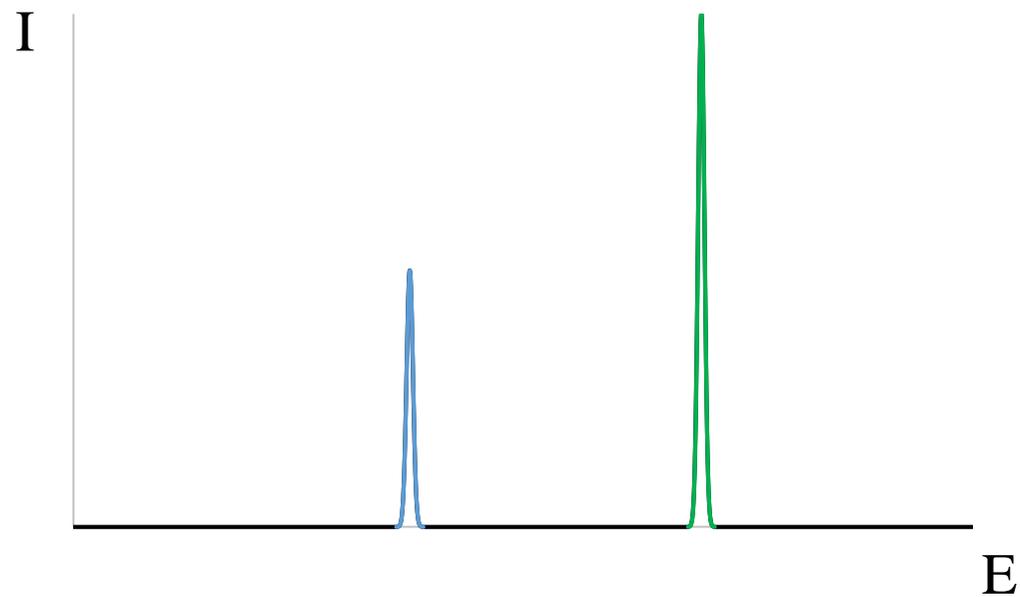
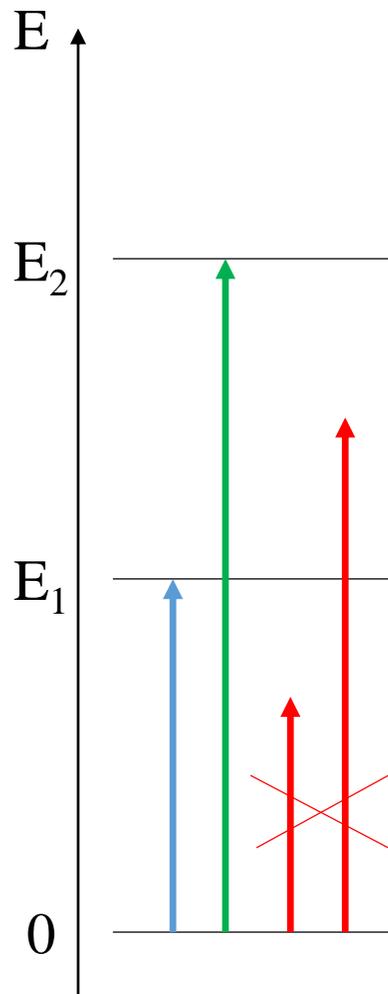


Спектроскопические методы в органической химии

Козлов Максим Игоревич

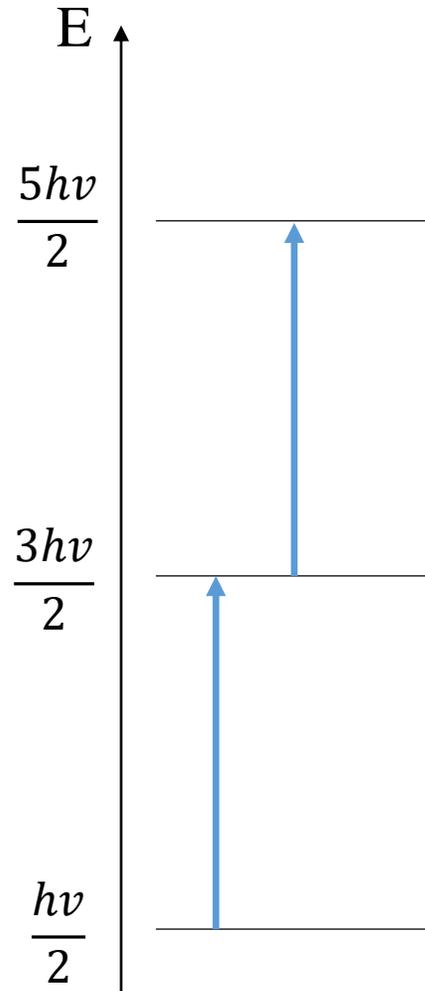
Москва, 2020

Квантование энергии



Каждая молекула имеет дискретный набор энергетических уровней, поэтому молекулы способны поглощать только электромагнитное излучение с определенной энергией

Колебательные уровни энергии



Энергия колебательного уровня

$$E_n = hv \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

В ИК спектроскопии возможны переходы между соседними уровнями (с n на $n + 1$), энергия такого перехода составляет:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = hv \left(n + 1 + \frac{1}{2} \right) - hv \left(n + \frac{1}{2} \right) = hv$$

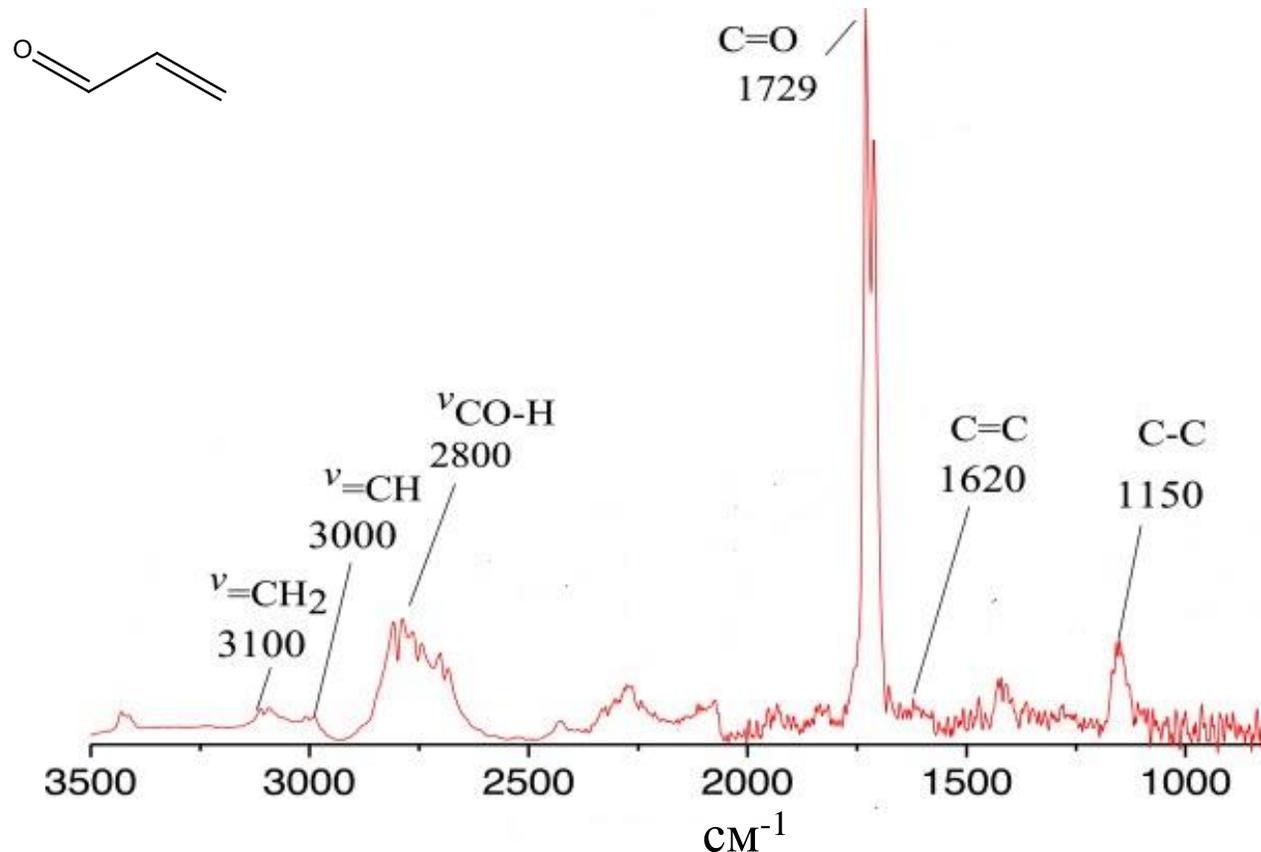
Таким образом, в спектре наблюдаются линии, частоты которых соответствуют частотам колебаний молекулы.

В случае колебания связи частоту можно найти следующим образом:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

k – константа жёсткости связи, μ – приведённая масса.

ИК спектр



Если в молекуле N атомов, то всего возможно $3N-6$ колебаний для нелинейной молекулы и $3N-5$ для линейной молекулы.

Поскольку энергия излучения, частота и длина волны связаны соотношением $E = h\nu = hc/\lambda$ в спектроскопии для измерения энергии и частоты зачастую используют обратные сантиметры: $1 \text{ cm}^{-1} = hc \text{ Дж} = 1,987 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$. Частоты колебаний органических молекул имеют величину от 200 cm^{-1} до 3500 cm^{-1} .

Частоты колебаний различных групп

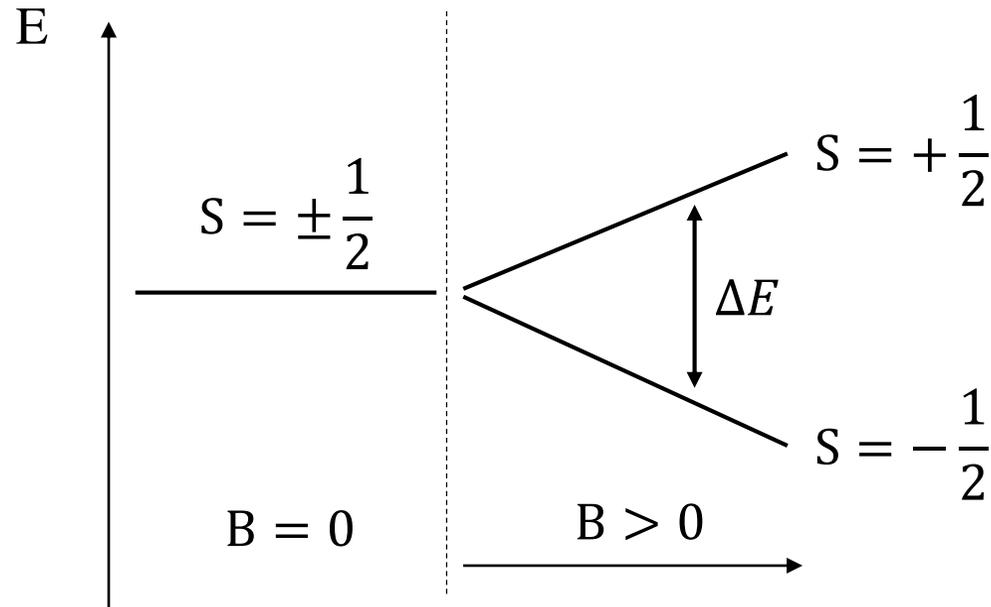
Класс соединения	Группа	Частота сигнала, см ⁻¹
Алканы	C-H	2840 - 3000
	C-C	1200 - 1250
Алкены	C=C	1620 - 1670
Алкины	C≡C	2100 - 2260
Спирты и фенолы	C-O	1000 - 1260
	O-H	3200 - 3650
Карбонильные соединения	C=O	1700 - 1750
Кислоты	C=O	1650 - 1800
	O-H	3500 - 3550
Простые эфиры	C-O	1060 - 1250
Амины	C-N	1020 - 1410
	N-H	3100 - 3500
Амиды	C-N	1250 - 1330
	N-H	3300 - 3500
Галогенопроизводные	C-I	450 - 650
	C-Br	500 - 700
	C-Cl	600 - 830
	C-F	1000 - 1400

Эффект Зеемана

Частицы, обладающие ненулевым спином, взаимодействуют с внешним магнитным полем, энергия этого взаимодействия составляет:

$$E = \gamma S \frac{hB}{2\pi}$$

S – спин частицы; γ – гиромагнитная постоянная, индивидуальная для каждой частицы; B – напряженность магнитного поля



Возникает расщепление уровней с разными спинами: $\Delta E = \gamma \frac{hB}{2\pi}$

Магнитноактивные ядра

Ядро	Спин, S	Гиромагнитное отношение, $\gamma \cdot 10^{-8} \frac{\text{Гц}}{\text{Тл}}$	Содержание в природе, %
^1H	1/2	2,675	99,98
^2H	1	0,411	0,0156
^{10}B	3	0,288	18,83
^{11}B	3/2	0,858	81,17
^{13}C	1/2	0,673	1,108
^{14}N	1	0,193	99,635
^{15}N	1/2	-0,271	0,365
^{17}O	5/2	-0,363	0,037
^{19}F	1/2	2,517	~100
^{29}Si	1/2	-0,531	4,70
^{31}P	1/2	1,083	~100

Экранирование ядра

Гироманнитное отношение ядра – величина постоянная для каждого типа ядер, поэтому в идеальном случае при регистрации спектров ПМР наблюдался бы только один сигнал. Однако в молекулах действуют различные электромагнитные поля, кроме внешнего поля, и возникает так называемое диамагнитное экранирование.

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

При больших σ говорят, что ядро экранировано и сигнал находится в области сильного поля. Соответствующая частота излучения ν , называется химическим сдвигом:

$$h\nu = \Delta E = \gamma \frac{hB}{2\pi} (1 - \sigma)$$

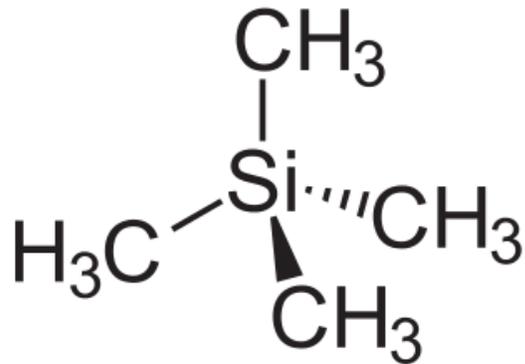
Относительный химический сдвиг

Величина химического сдвига ν зависит от магнитного поля B , создаваемого прибором.

$$\nu = \gamma \frac{B}{2\pi} (1 - \sigma)$$

Чтобы сравнивать результаты, полученные в разных экспериментах, используют относительный химический сдвиг.

$$\delta = \frac{\nu_{\text{образец}} - \nu_{\text{эталон}}}{\nu_{\text{прибор}}} \cdot 10^6$$

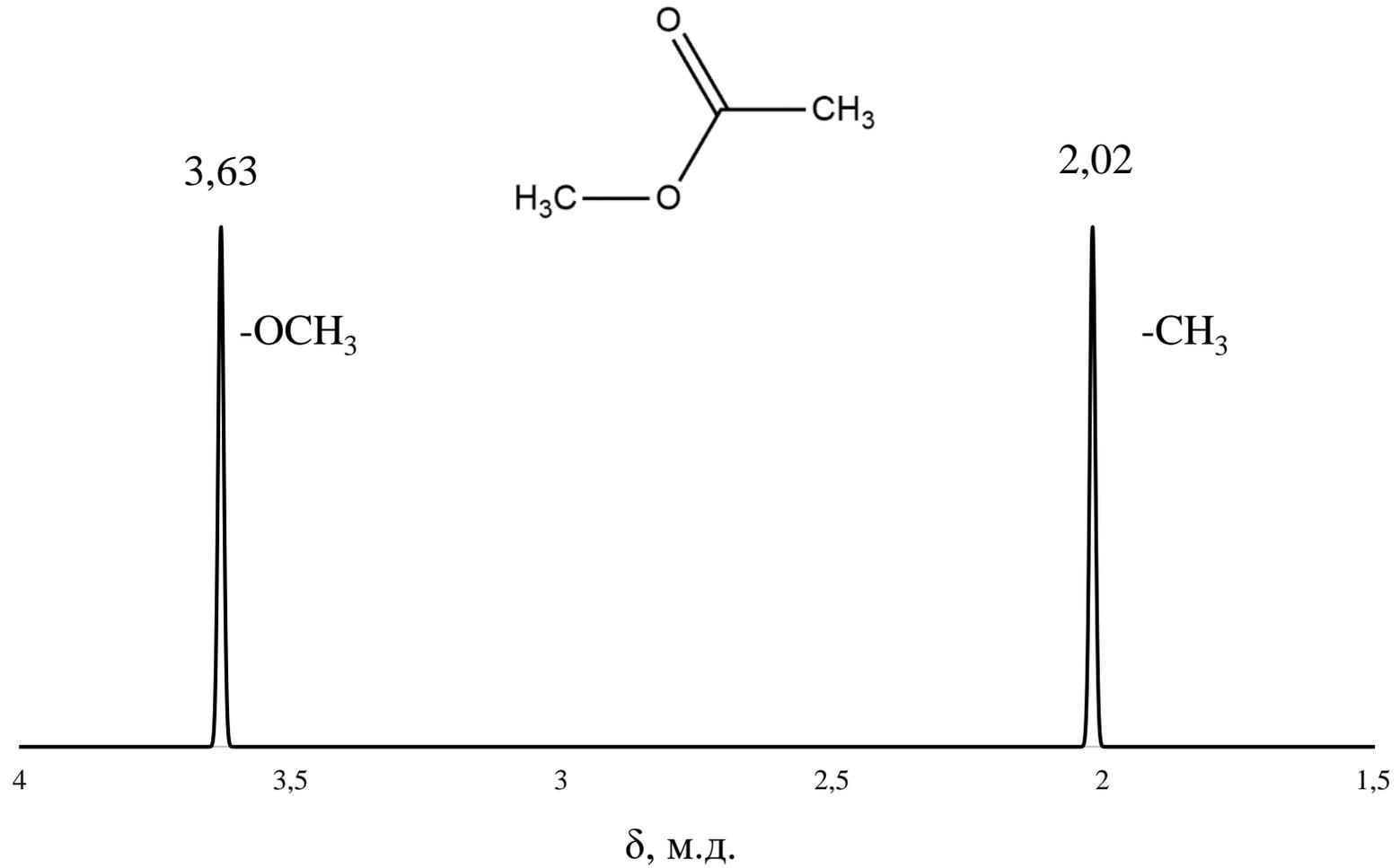


Для углерода и водорода в качестве эталона выбран тетраметилсилан. Таким образом, сигналы большинства соединений в ¹H спектрах находятся в области 0-17 м.д. и в ¹³C спектрах в области от 0 до 200 м.д.

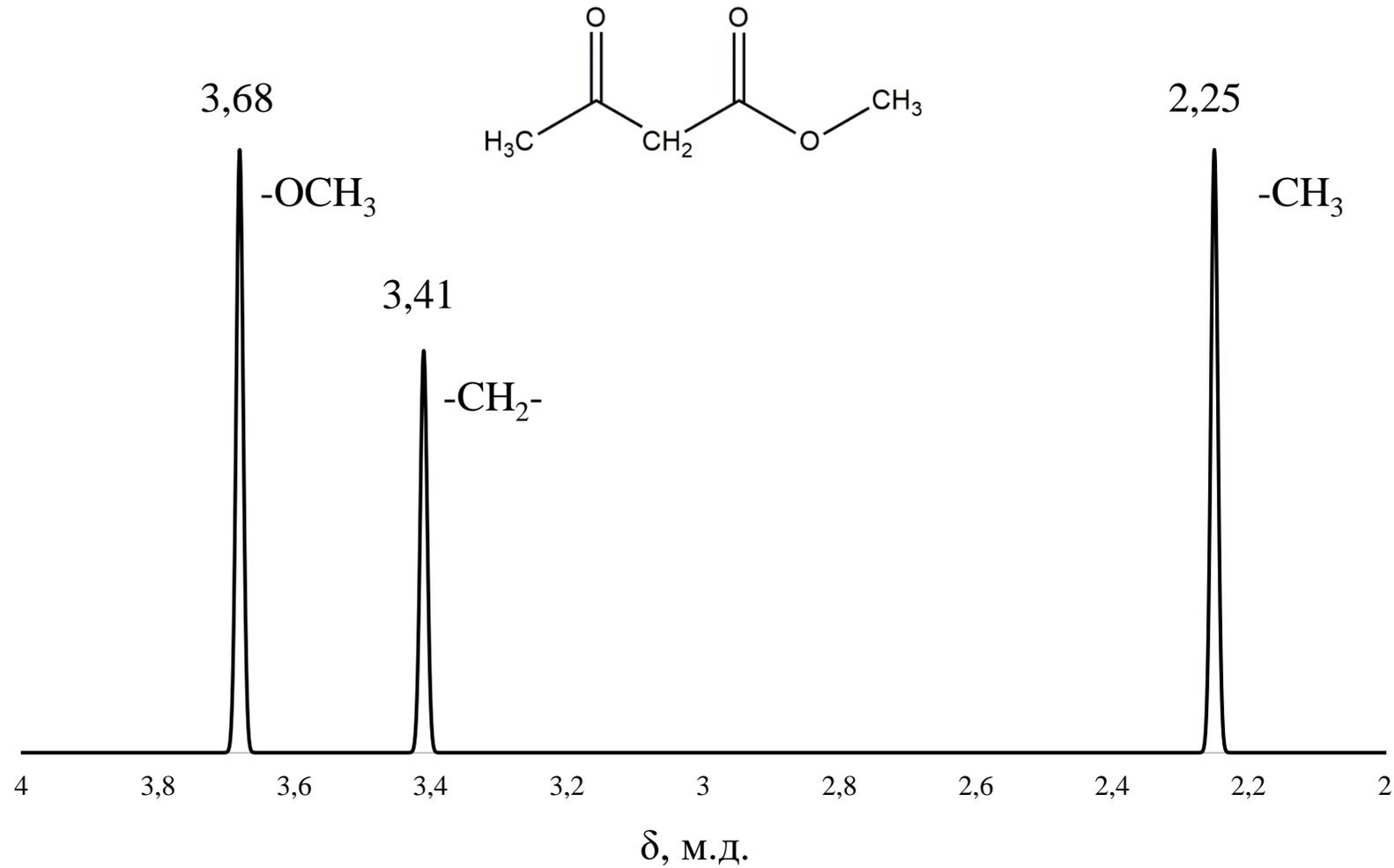
Индуктивный эффект в ЯМР

Соединение X-CH ₃	I-CH ₃	Br-CH ₃	HO-CH ₃	F-CH ₃
Электроотрицательность X	2,5	2,8	3,5	4,0
Химический сдвиг Н	2,2	2,7	3,4	4,3

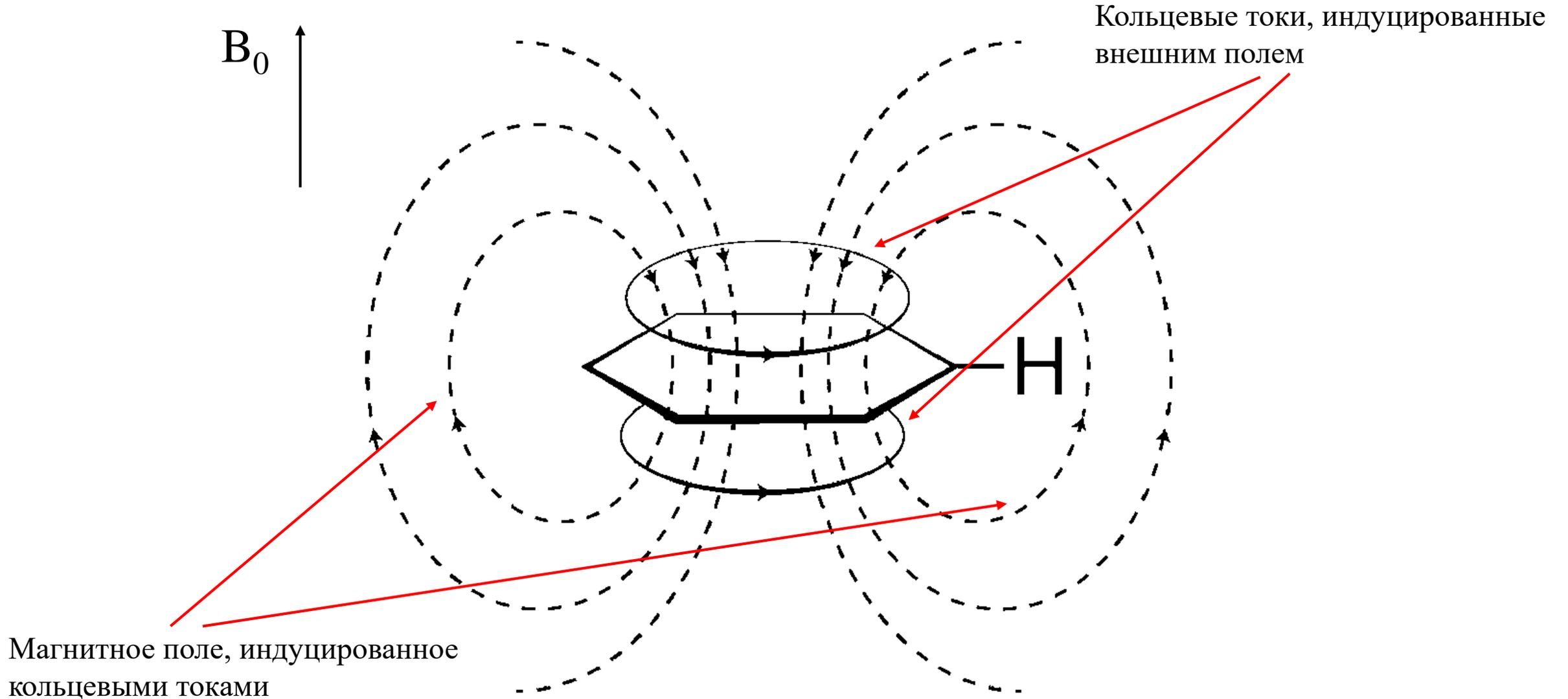
Спектр метилацетата



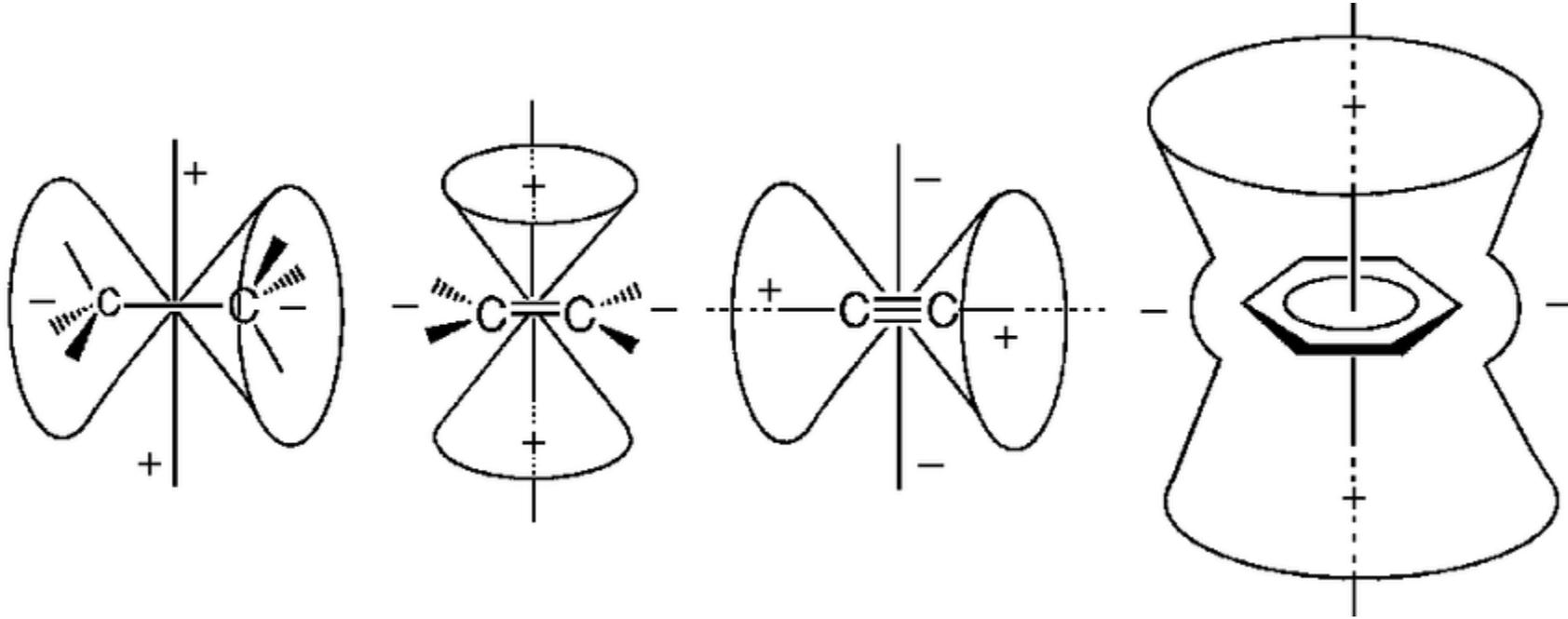
Спектр ацетоуксусного эфира



Анизотропный эффект в ЯМР



Анизотропный эффект в ЯМР

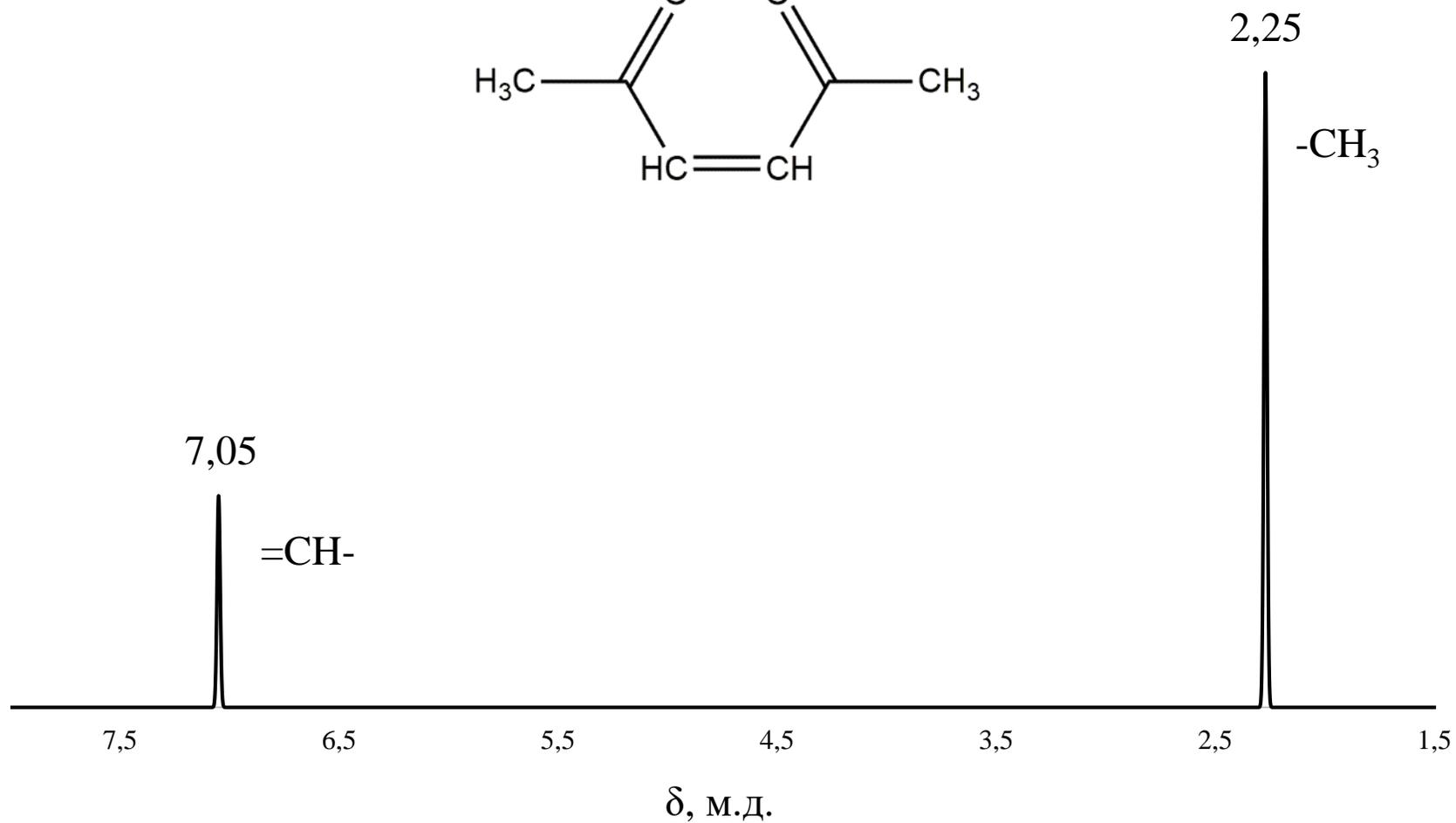
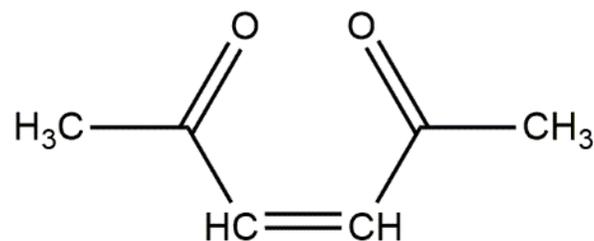


Область экранирования (пониженных химических сдвигов) обозначена плюсом. Область дезэкранирования (повышенных химических сдвигов) обозначена минусом.

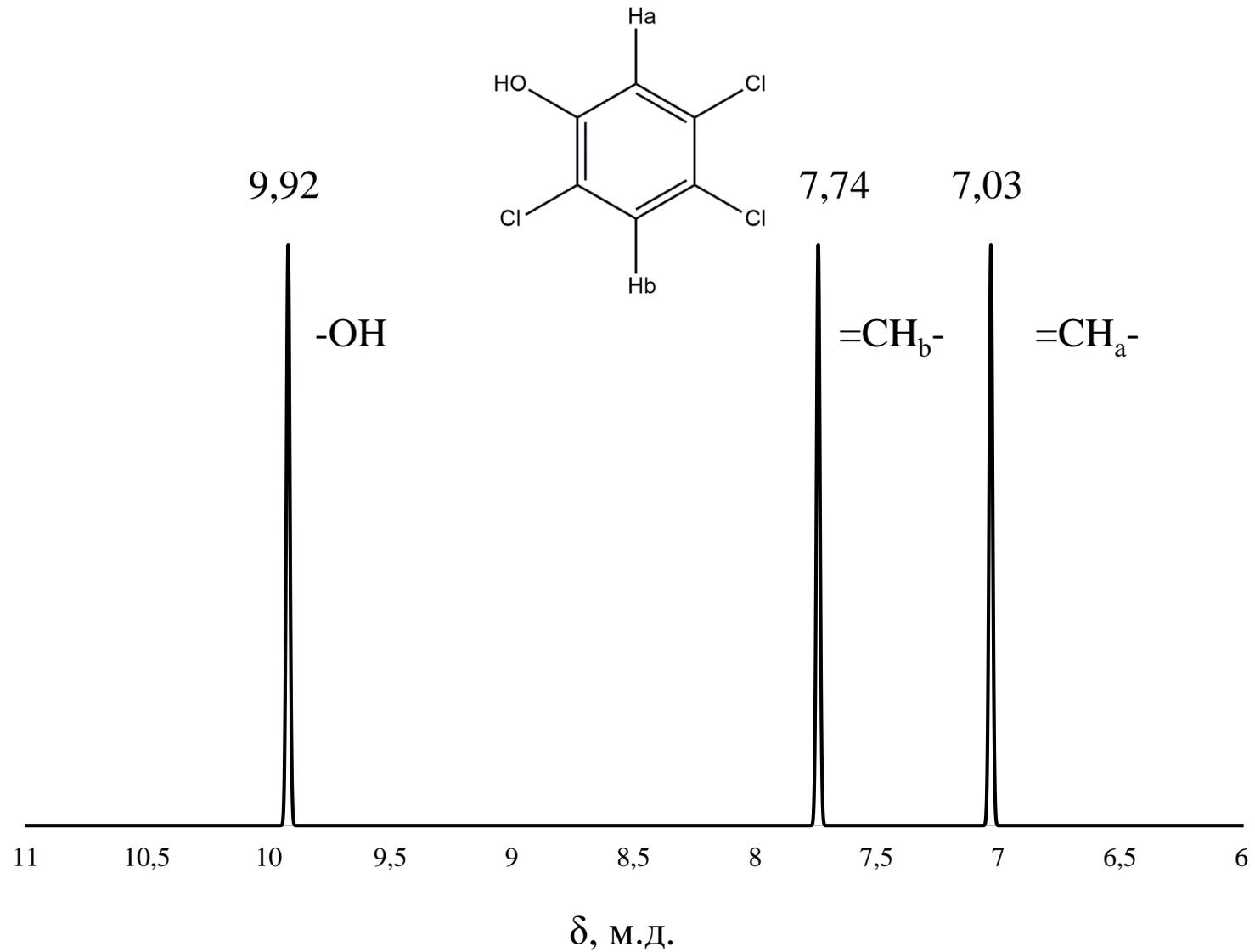
Химические сдвиги различных групп

Группа	Химический сдвиг, м.д.
-CH ₃	0,0 - 1,5
-CH ₂ - -CH<	1,0 - 1,8
>C=CH-	4,5 - 6,2
Ph-H	6,5 - 9,0
-C≡CH	2,8 - 3,2
>C=C-CH ₃	1,5 - 1,0
-C(O)-CH ₂ -	2,0 - 2,7
-O-CH ₂ -	3,2 - 4,0
>N-CH ₂ -	2,3 - 3,8
-C(O)-H	9,5 - 10,5
-COOH	10,2 - 11,5
ROH	2,0 - 4,0
ArOH	4,8 - 9,5
R-NH ₂	0,0 - 4,0
R-CO-NH ₂	5,8 - 7,5

Спектр гексен-3-диона



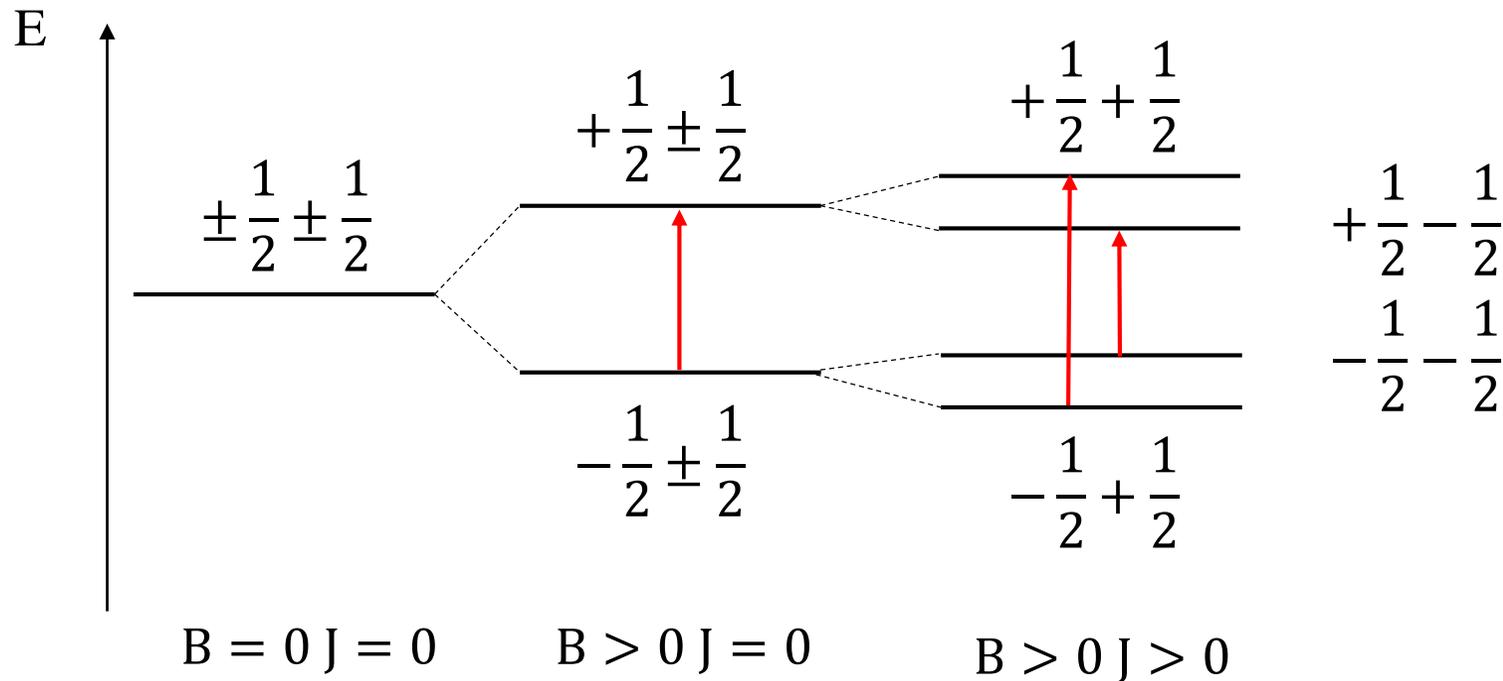
Спектр 2,4,5-трихлорфенола



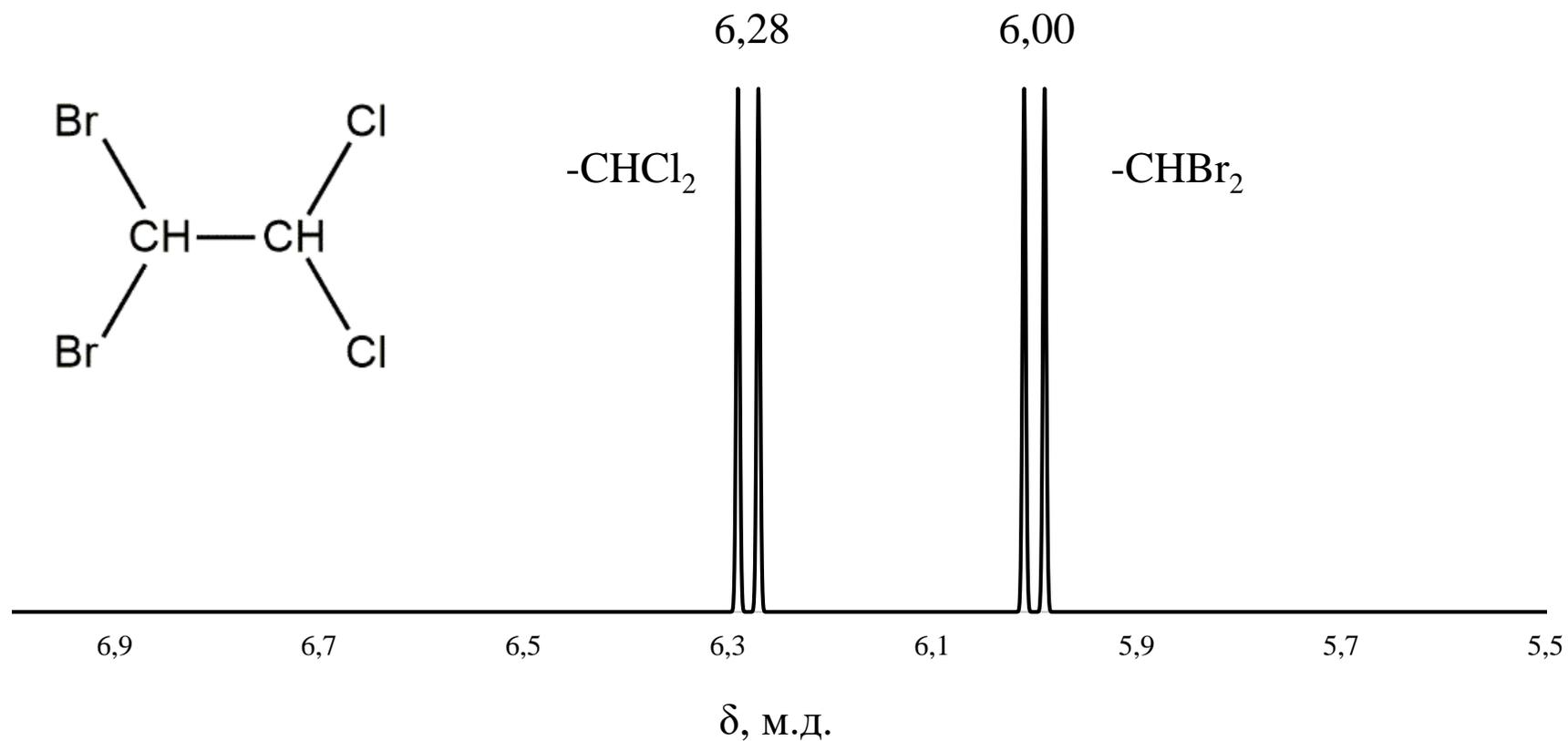
Спин-спиновое взаимодействие

Если в молекуле имеется несколько различных магнитно активных ядер, то спин частицы будет взаимодействовать не только с внешним полем, но и со спинами других частиц:

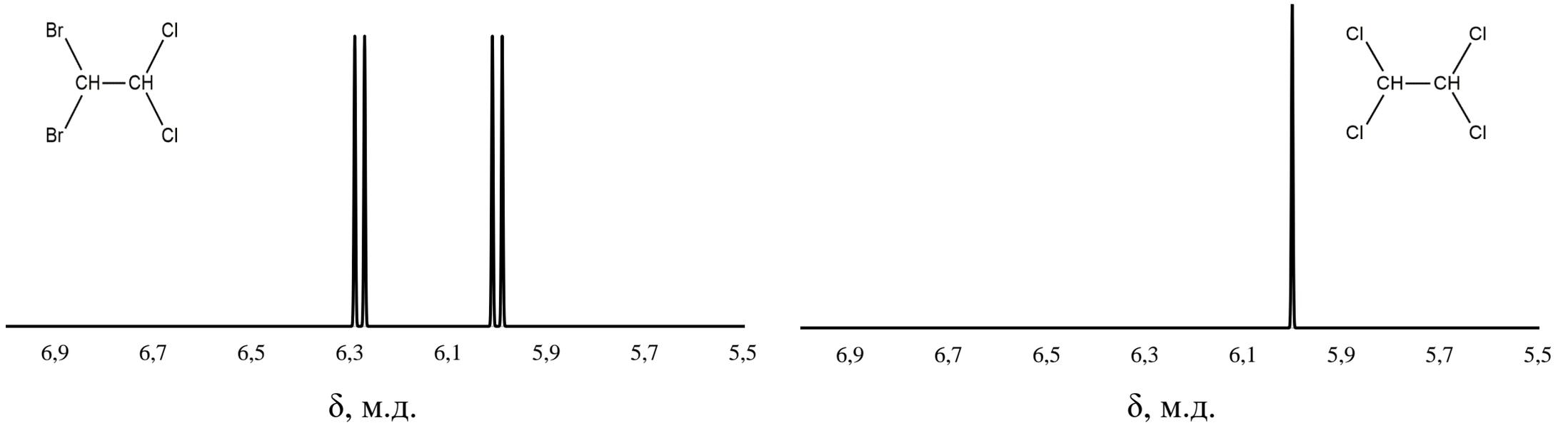
$$E = \gamma S_1 \frac{h\nu}{2\pi} + JS_1 S_2 \quad J - \text{константа спин-спинового взаимодействия.}$$



Спектр 1,1-дибром-2,2-дихлорэтана



Спектр 1,1,2,2-тетрахлорэтана



Расщепление сигнала в ЯМР наблюдается только в случае, если рядом находятся два неэквивалентных протона. Если протоны магнитно эквивалентны, то сигнал расщепляться не будет.

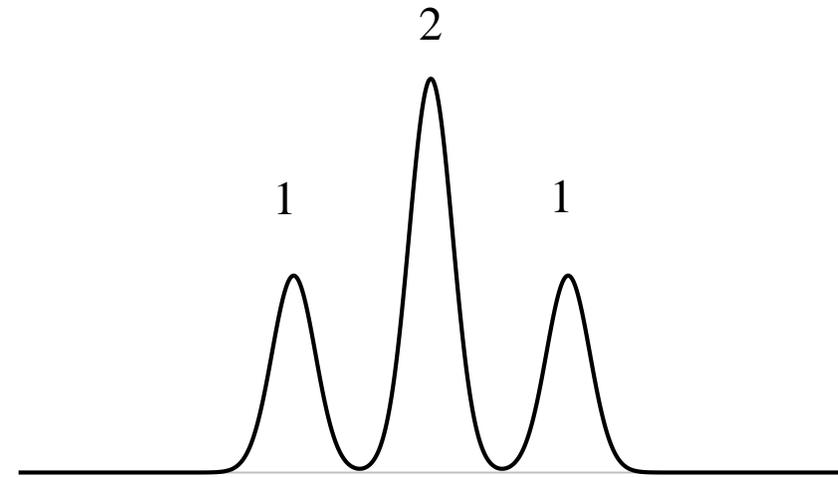
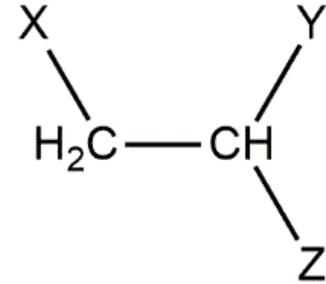
Спин-спиновое взаимодействие

Если имеются два магнитно эквивалентных ядра (XCH_2 -), то суммарный спин такой системы может варьироваться от -1 до 1:

$$S = +1 \quad \left(+\frac{1}{2}; +\frac{1}{2} \right)$$

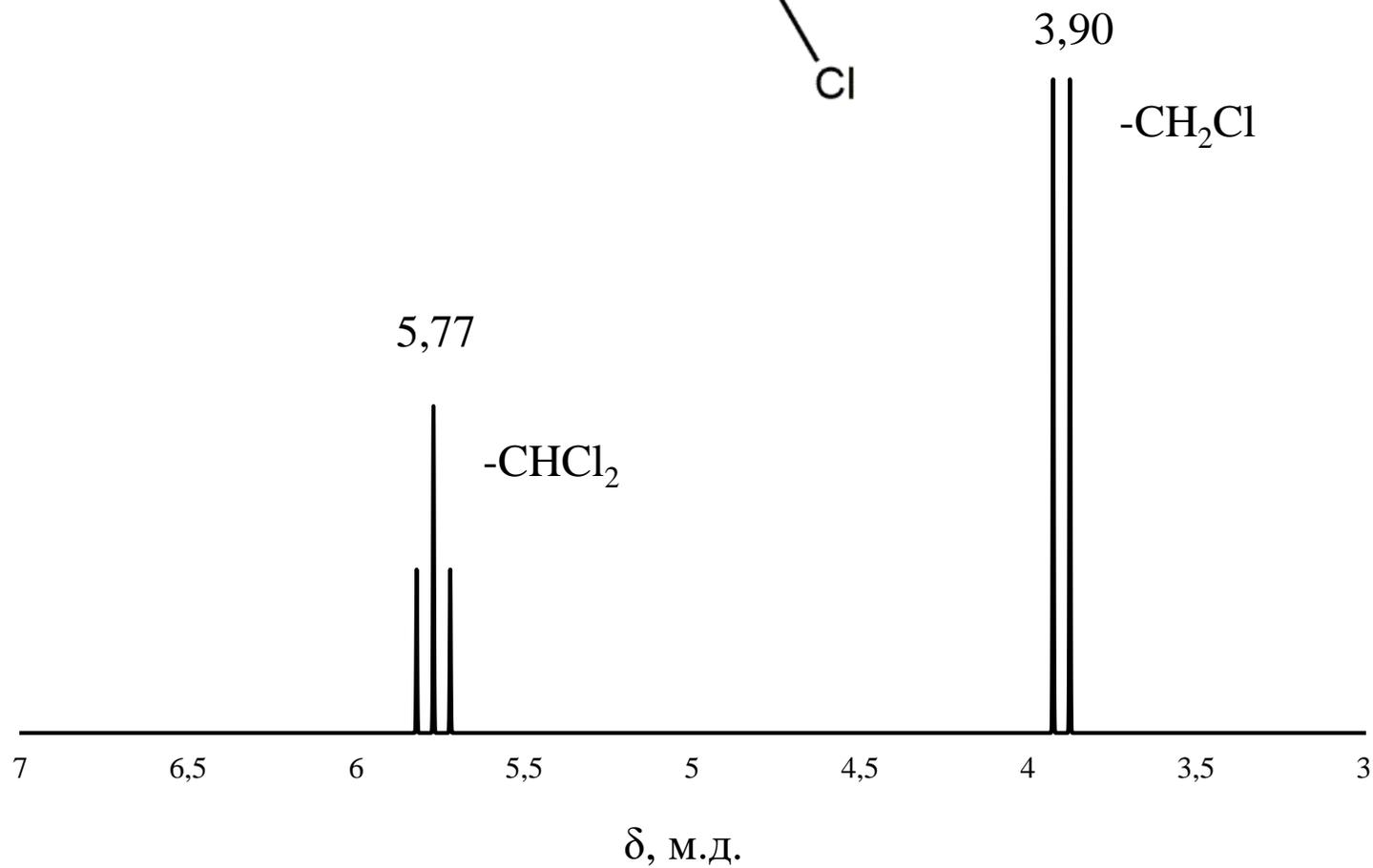
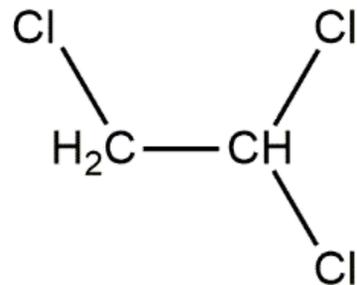
$$S = 0 \quad \left(+\frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right) \left(-\frac{1}{2}; +\frac{1}{2} \right)$$

$$S = -1 \quad \left(-\frac{1}{2}; -\frac{1}{2} \right)$$

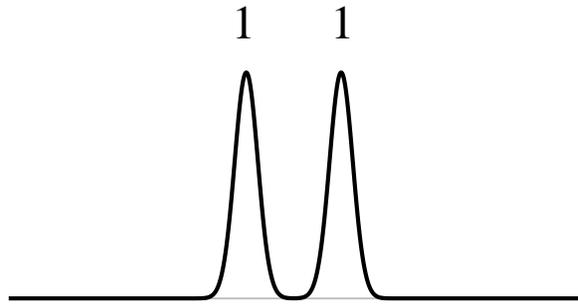


Сигнал соседнего протона ($-\text{CHYZ}$) в этом случае расщепляется на три пика с разной интенсивностью

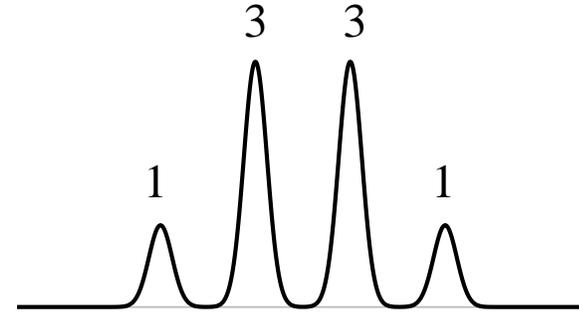
Спектр 1,1,2-трихлорэтана



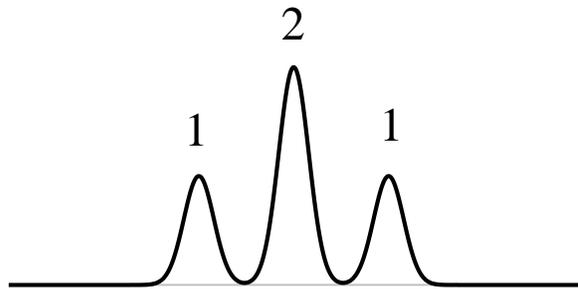
Мультиплетность сигнала



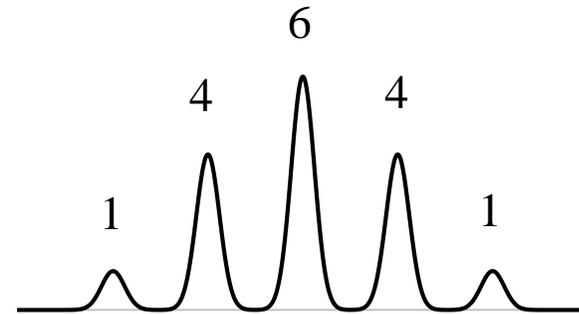
Один сосед – два сигнала - дублет



Три соседа – четыре сигнала - квадруплет



Два соседа – три сигнала - триплет

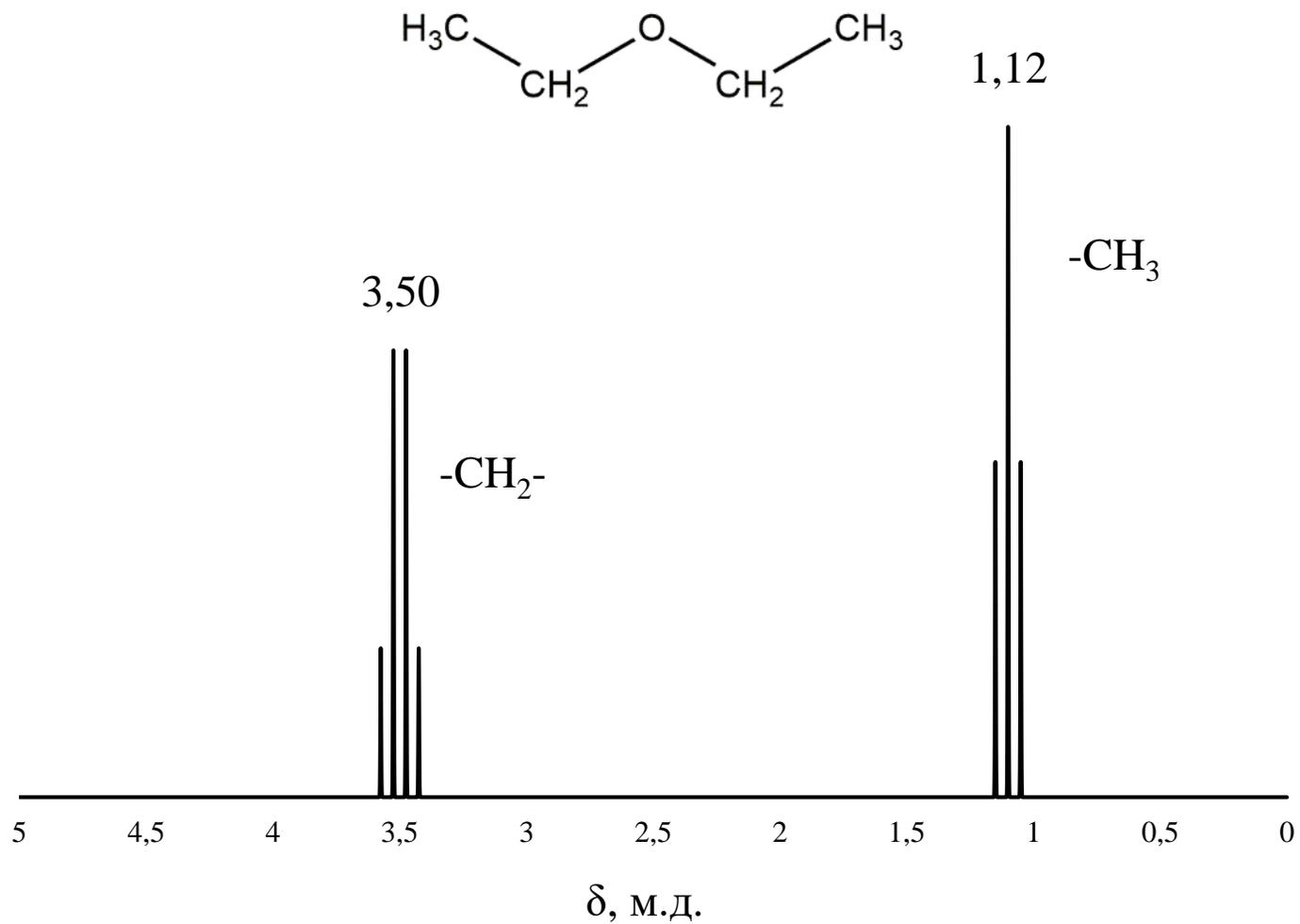


Четыре соседа – пять сигналов - квинтет

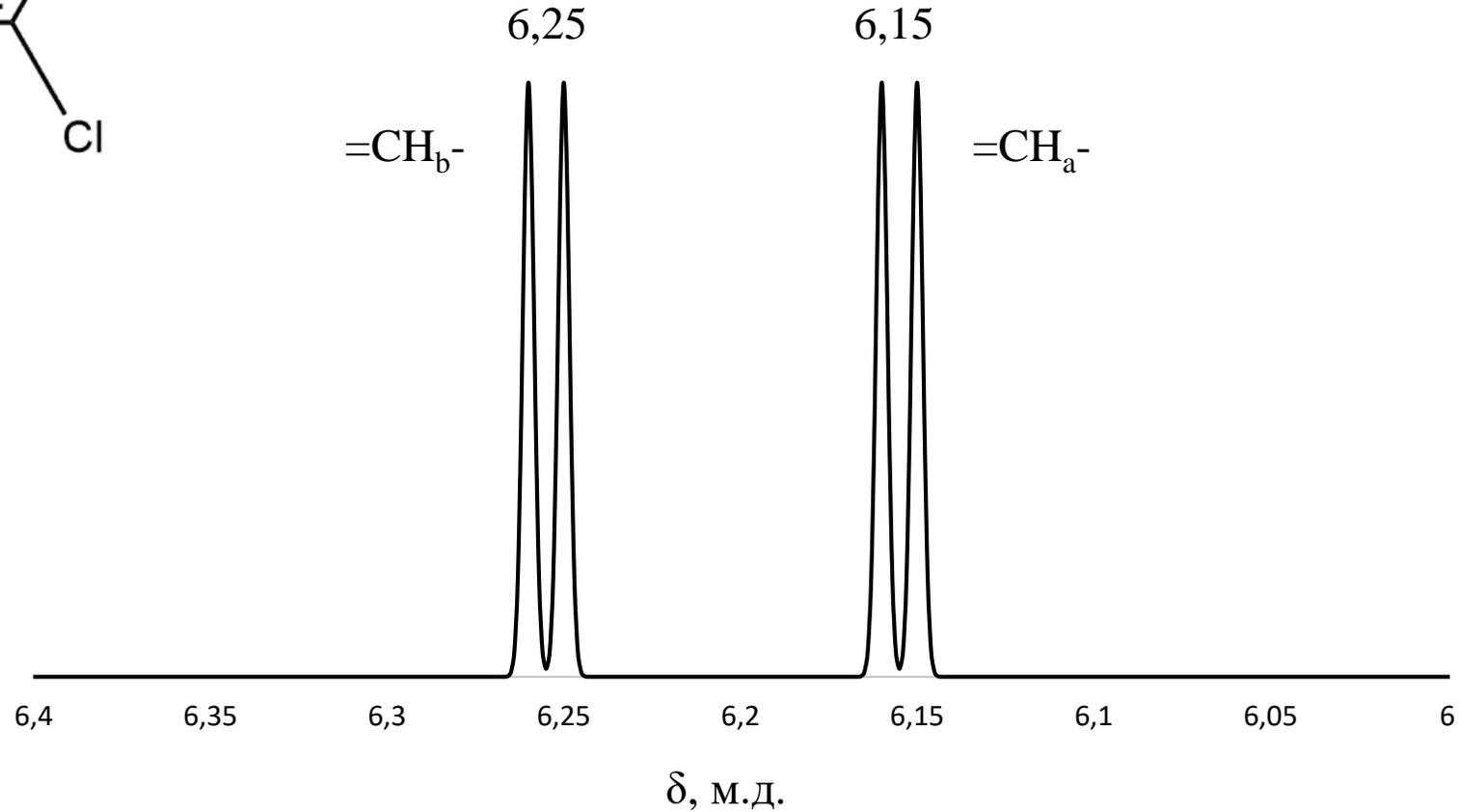
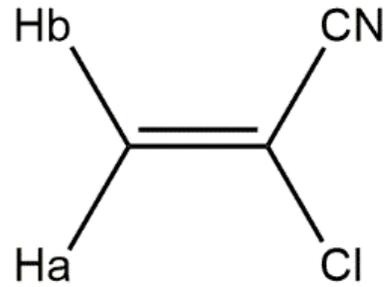
Мультиплетность (количество пиков) на один больше, чем количество соседей;

Из-за плохого разрешения спектров зачастую сигналы с мультиплетностью четыре и выше называют мультиплетами.

Спектр диэтилового эфира

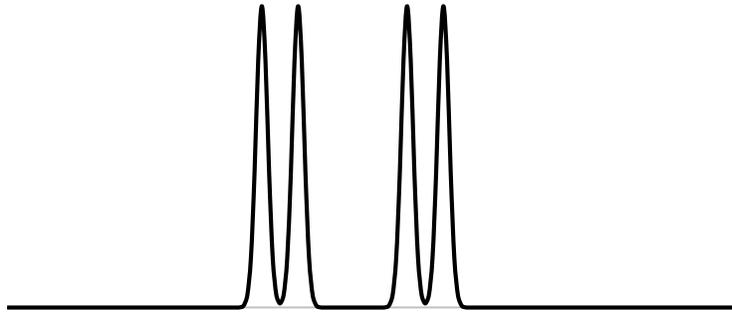


Спектр хлороакрилонитрила

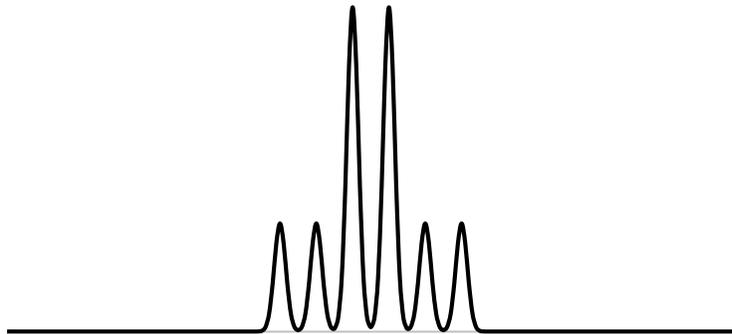


Спин-спиновое взаимодействие

Если есть несколько различных типов соседей, то сигнал будет последовательно расщепляться на каждом из них.



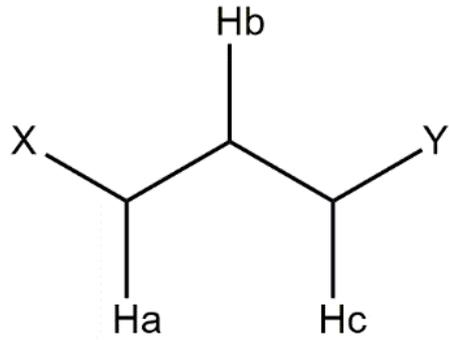
Есть два разных соседа – сигнал расщепился на два, затем ещё на два – дублет дублетов.



Есть два соседа одного типа и ещё один сосед другого типа – сигнал расщепился на три, затем ещё на два – триплет дублетов.

Правило трех связей

Константа спин-спинового взаимодействия J сильно зависит от расстояния, поэтому расщепление может возникать, если расстояние между двумя протонами не более трех связей.

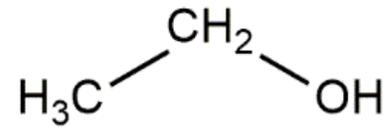


Сигнал протона H_a будет расщепляться из-за взаимодействия с H_b .

Сигнал протона H_b будет расщепляться из-за взаимодействий с H_a и H_c .

Сигнал протона H_c будет расщепляться из-за взаимодействия с H_b .

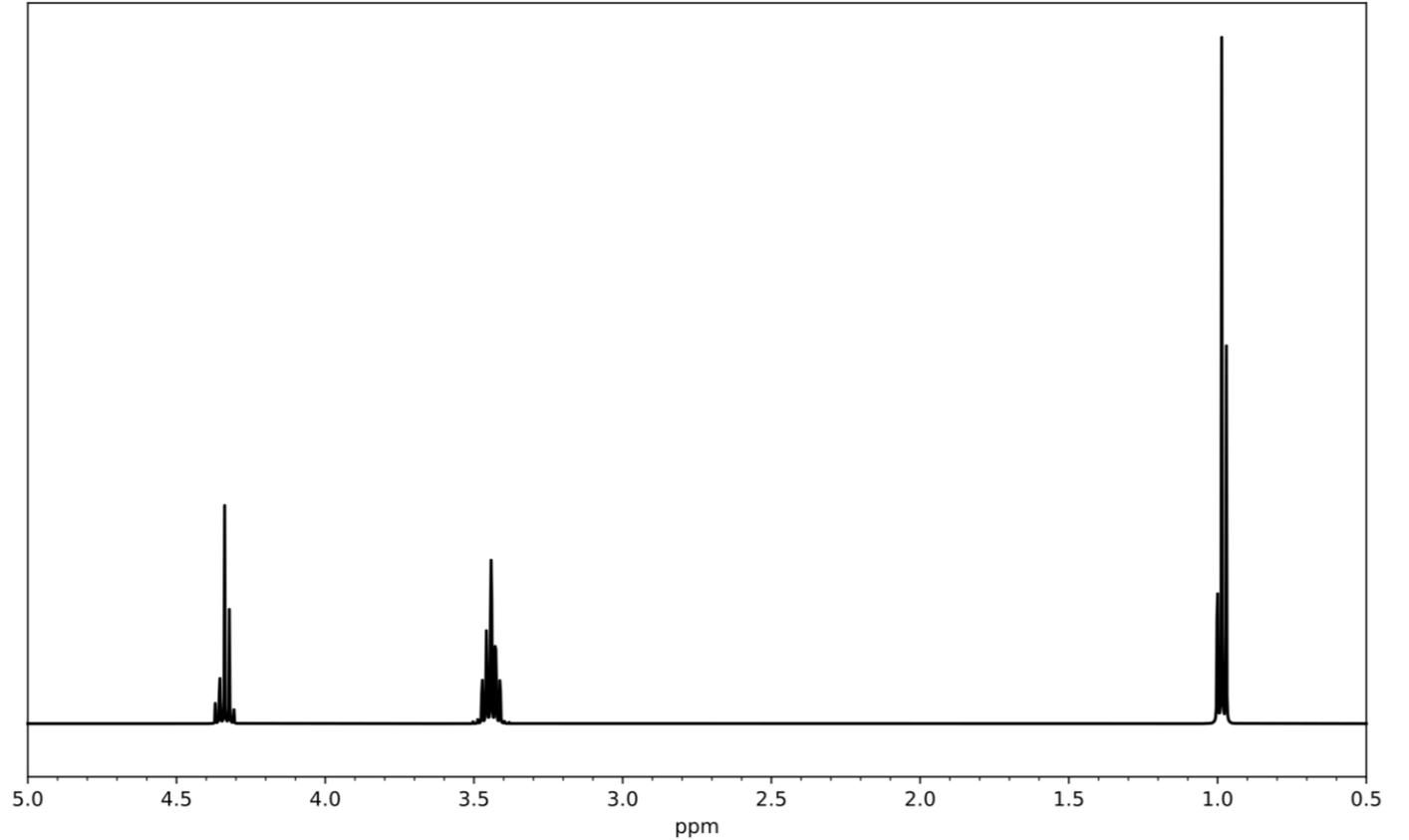
Спектр этанола



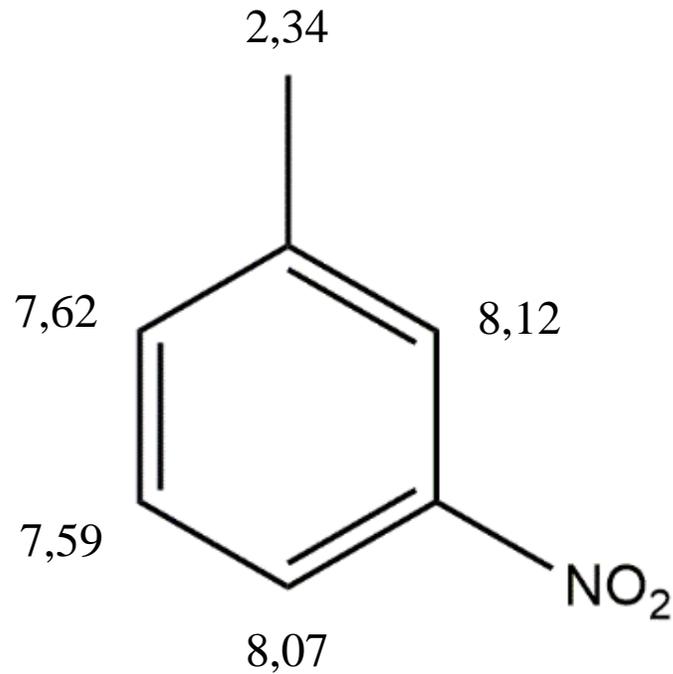
$\delta = 1,10$ (триплет; 3H)

$\delta = 3,44$ (мультиплет; 2H)

$\delta = 4,40$ (триплет; 1H)



Спектр мета-нитротолуола



$\delta = 2,34$ (синглет; 3H)

$\delta = 7,59$ (дублет дублетов; 1H)

$\delta = 7,62$ (дублет; 1H)

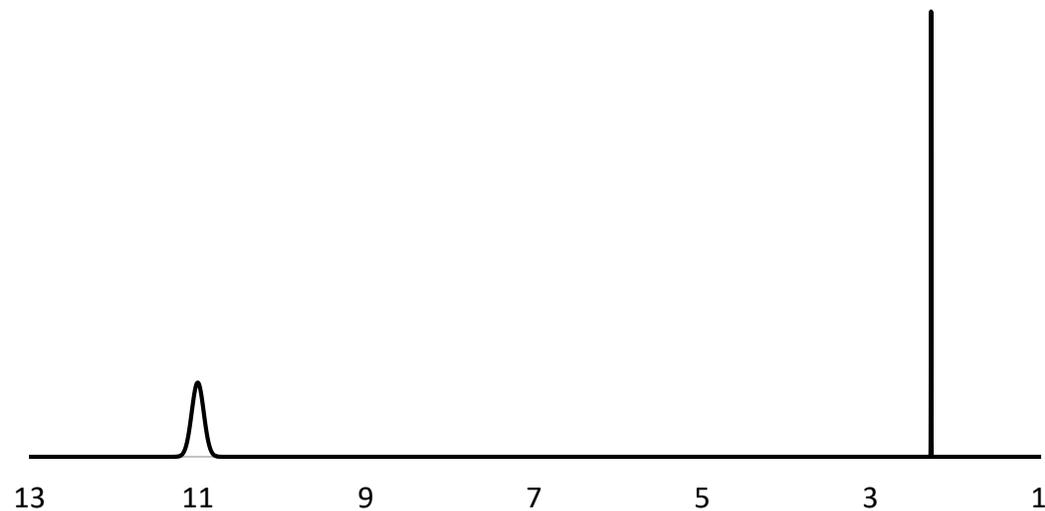
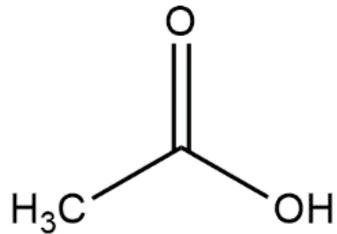
$\delta = 8,07$ (дублет; 1H)

$\delta = 8,12$ (синглет; 1H)

Основные положения ЯМР ^1H

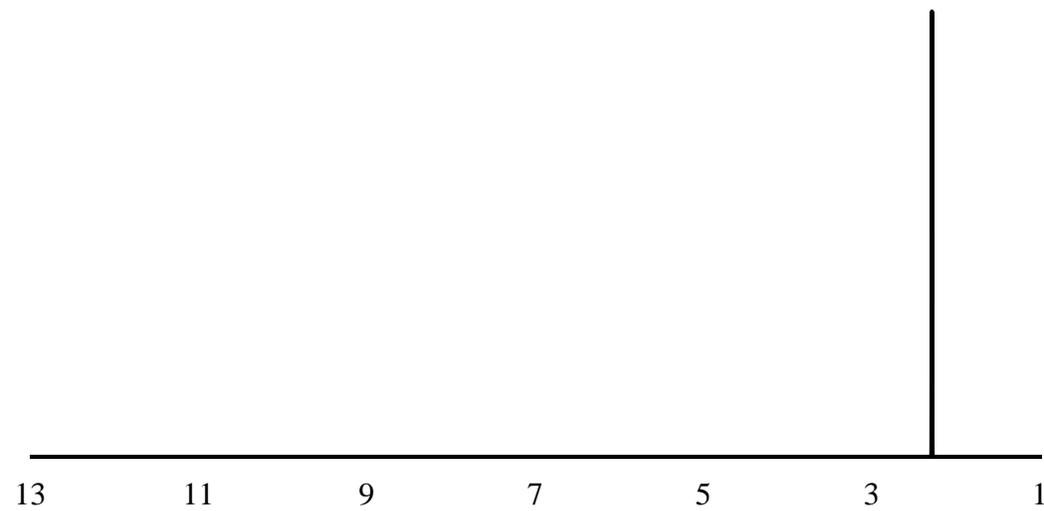
- В ЯМР спектре можно увидеть количество неэквивалентных протонов в молекуле. Химический сдвиг протона определяется индуктивным и анизотропным эффектами.
- Интенсивность сигнала пропорциональна количеству протонов данного типа.
- Сигнал протона может расщепляться из-за спин-спинового взаимодействия с соседними протонами. Мультиплетность сигнала при этом на единицу больше, чем количество соседей.

Влияние растворителя



δ, м.д.

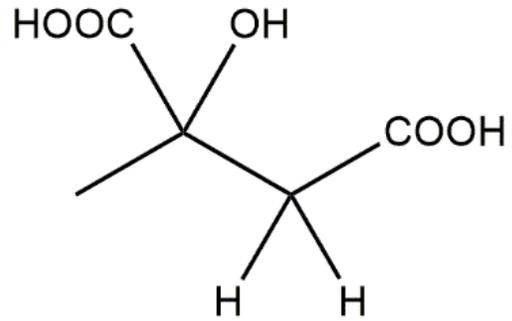
Спектр в CDCl₃



δ, м.д.

Спектр в D₂O

Диастереотопные атомы



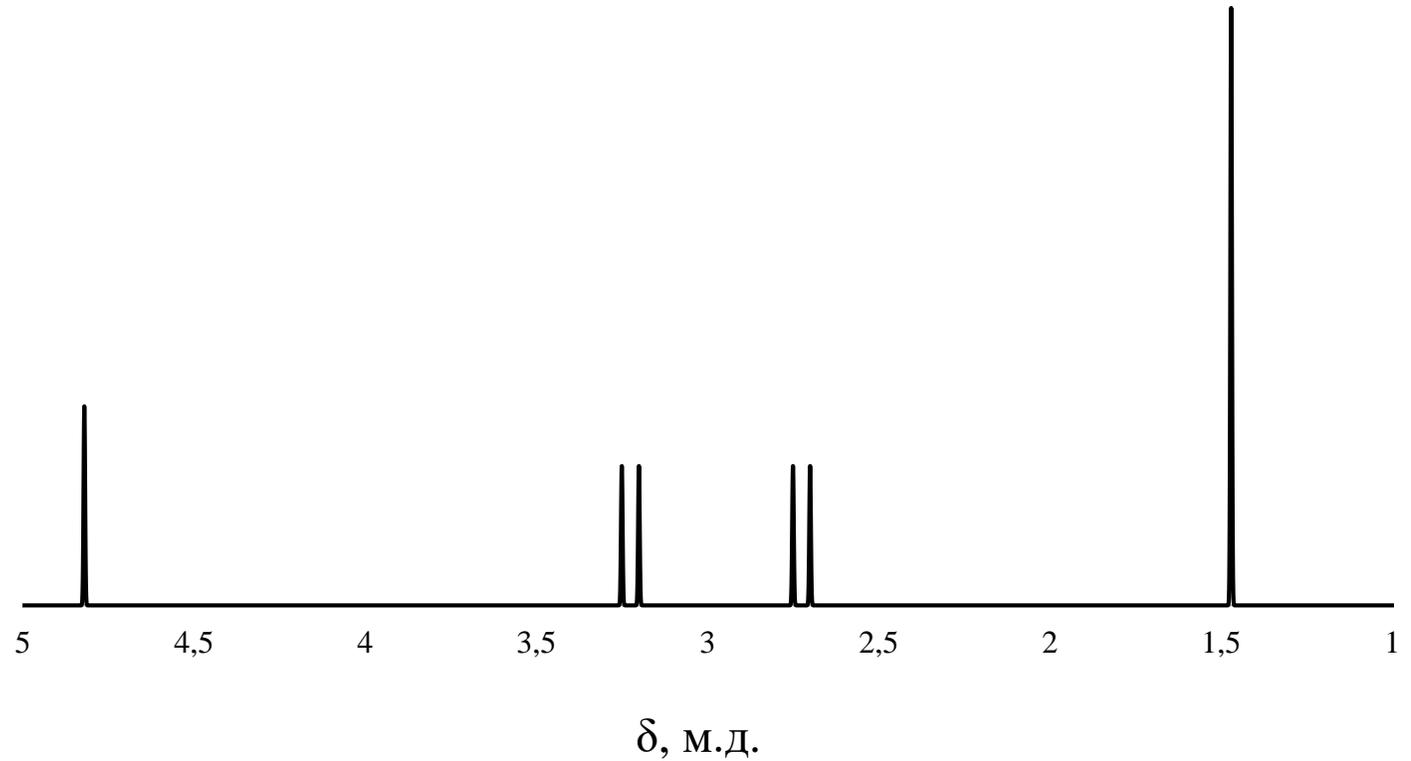
$\delta = 1,44$ (синглет; 3H)

$\delta = 2,72$ (дублет; 1H)

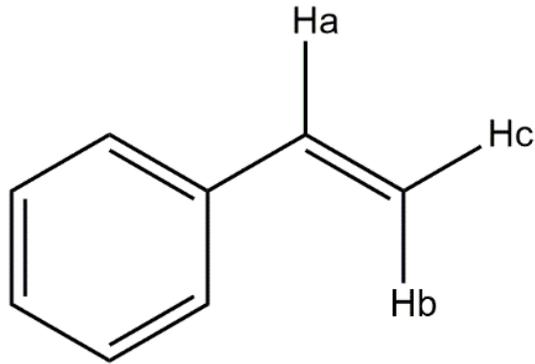
$\delta = 3,34$ (дублет; 1H)

$\delta = 4,81$ (синглет; 1H)

$\delta = \sim 11$ (уширенный)



Спектр стирола

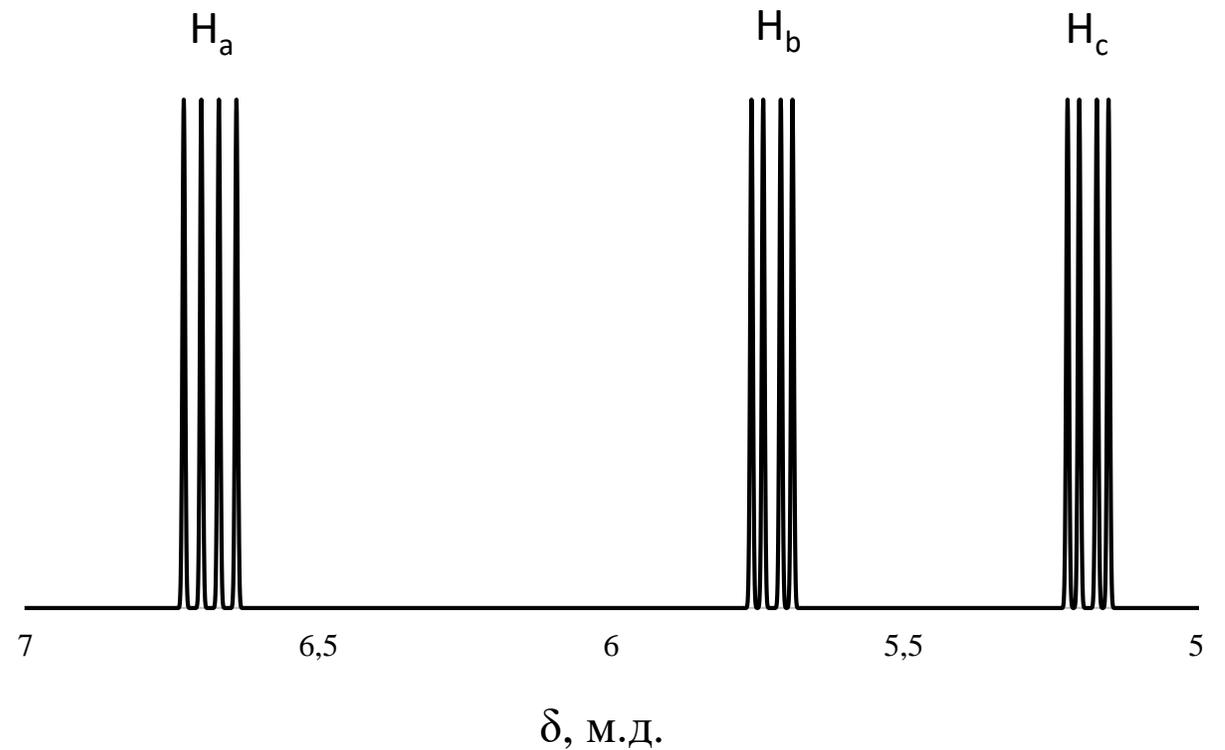


$\delta = 5,18$ (дублет дублетов; 1H)

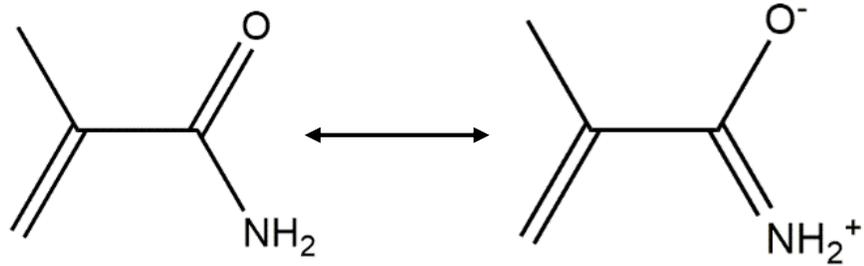
$\delta = 5,73$ (дублет дублетов; 1H)

$\delta = 6,71$ (дублет дублетов; 1H)

$\delta = 7,1-7,5$ (мультиплет; 5H)



Заторможенное вращение амидов



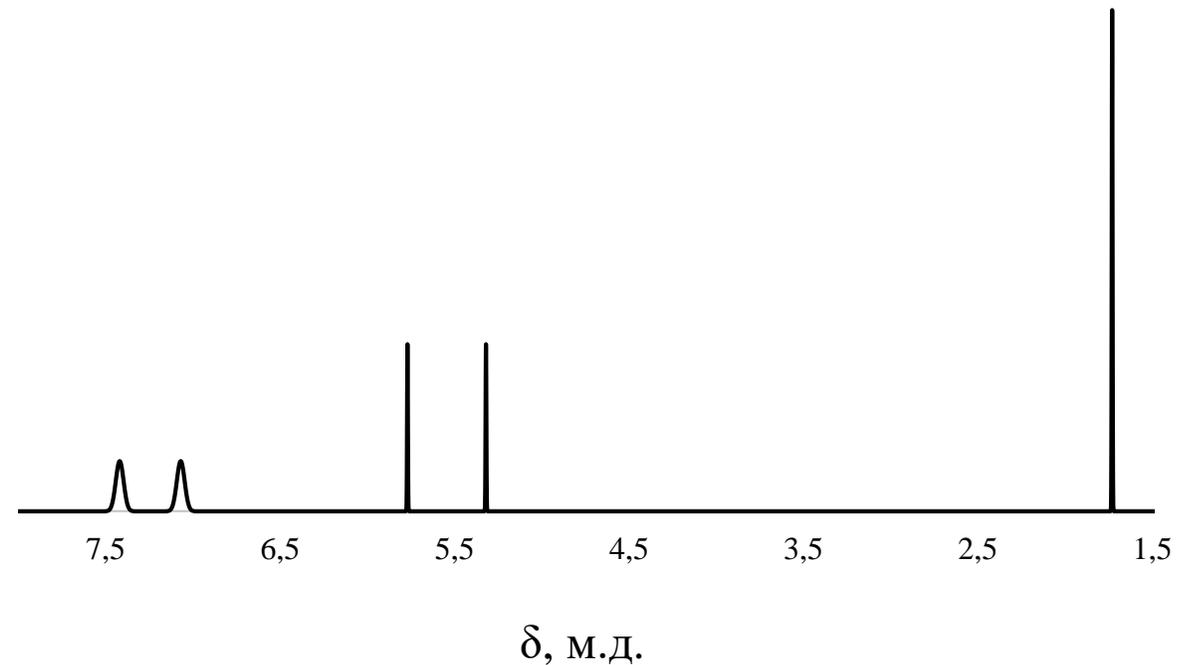
$\delta = 1,73$ (синглет; 3H)

$\delta = 5,32$ (дублет; 1H)

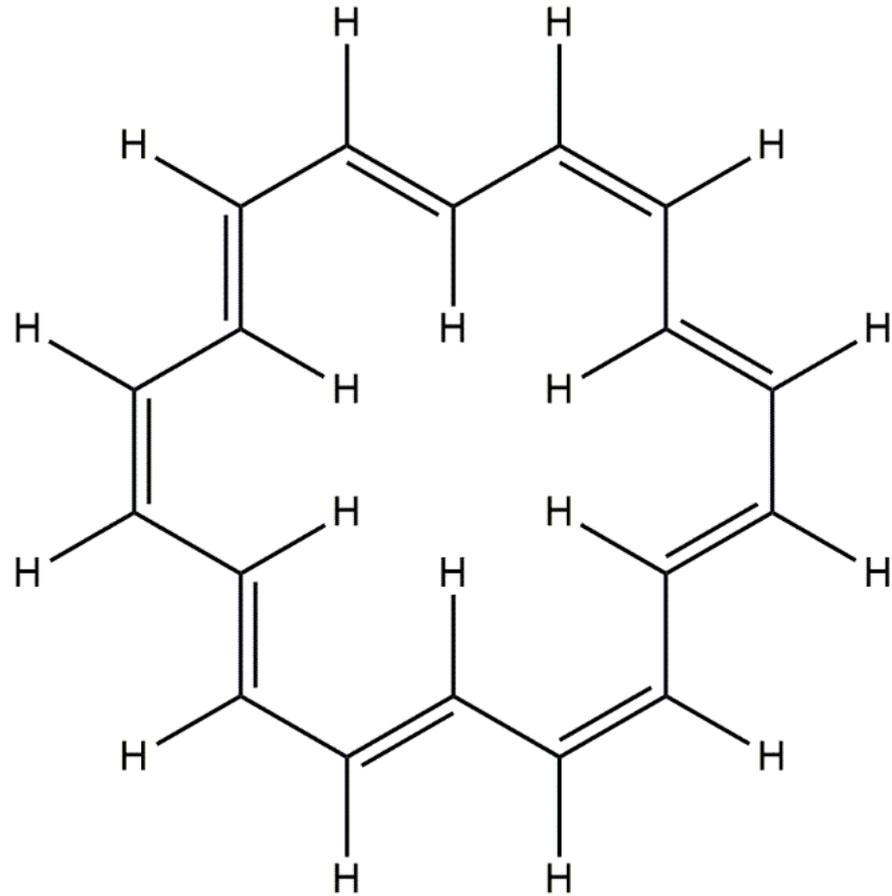
$\delta = 5,77$ (дублет; 1H)

$\delta = \sim 7$ (уширенный)

$\delta = \sim 7,5$ (уширенный)



Анизотропный эффект



Анизотропный эффект имеет разный знак для внешних и внутренних протонов. При низкой температуре в ЯМР наблюдаются два сигнала.

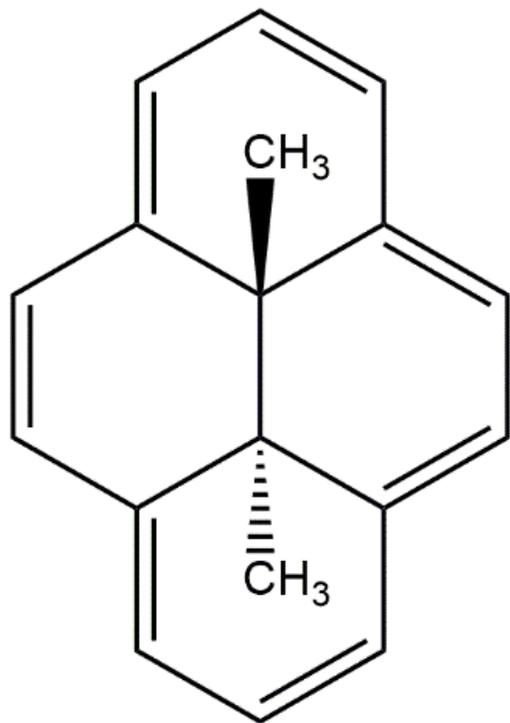
$$\delta = 9,28 \text{ (синглет; 12H)}$$

$$\delta = -2,99 \text{ (синглет; 6H)}$$

При комнатной температуре из-за конформационных переходов молекулы остаётся один усредненный сигнал.

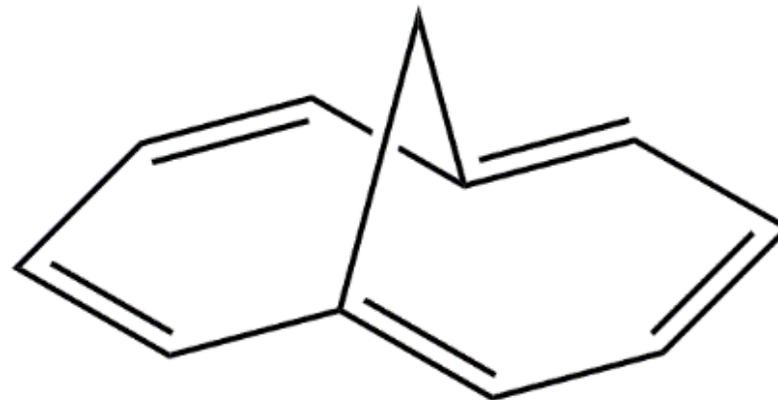
$$\delta = \frac{9,28 \cdot 12 - 2,99 \cdot 6}{18} = 5,19$$

Анизотропный эффект



$$\delta = 8,14 - 8,67$$

$$\delta = -4,25$$

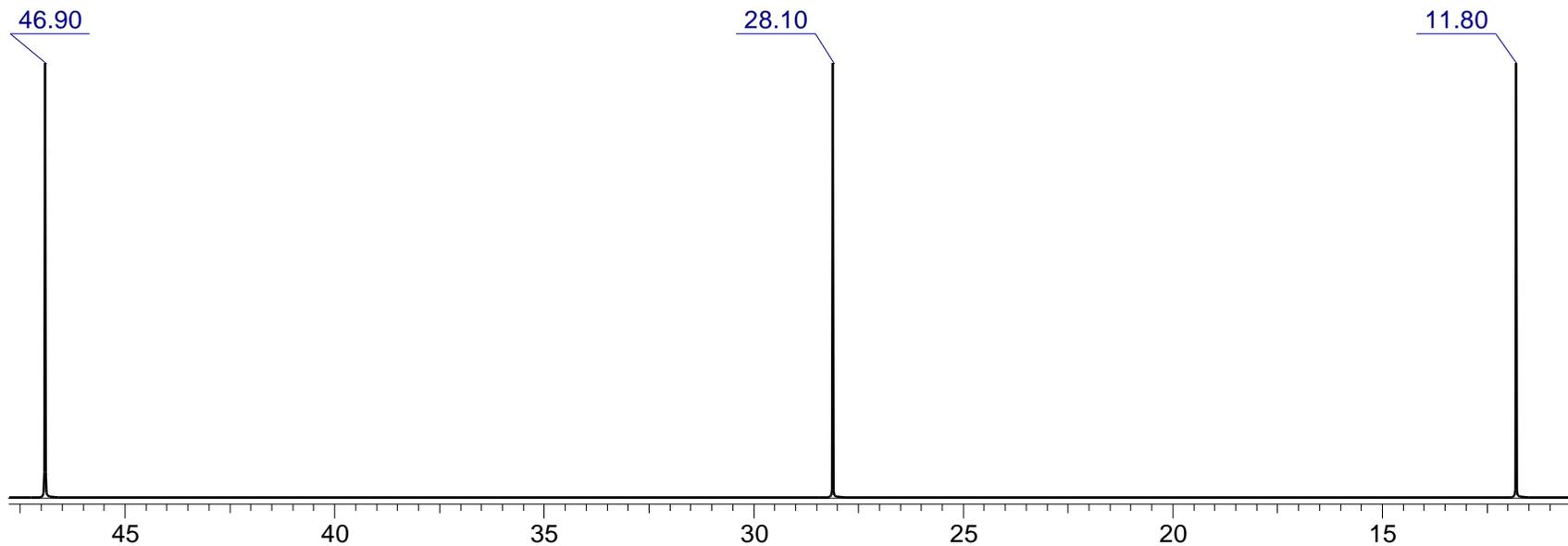
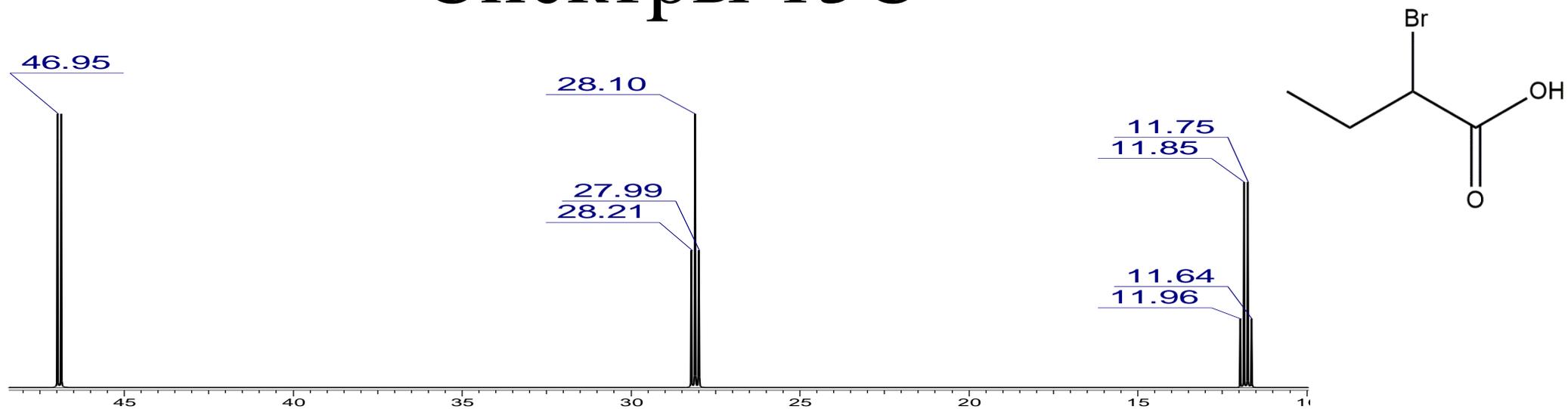


$$\delta = 7,27$$

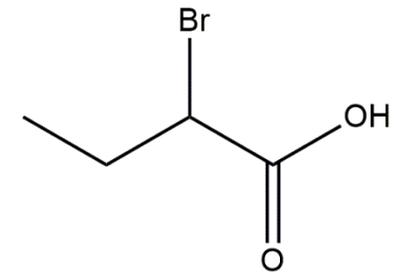
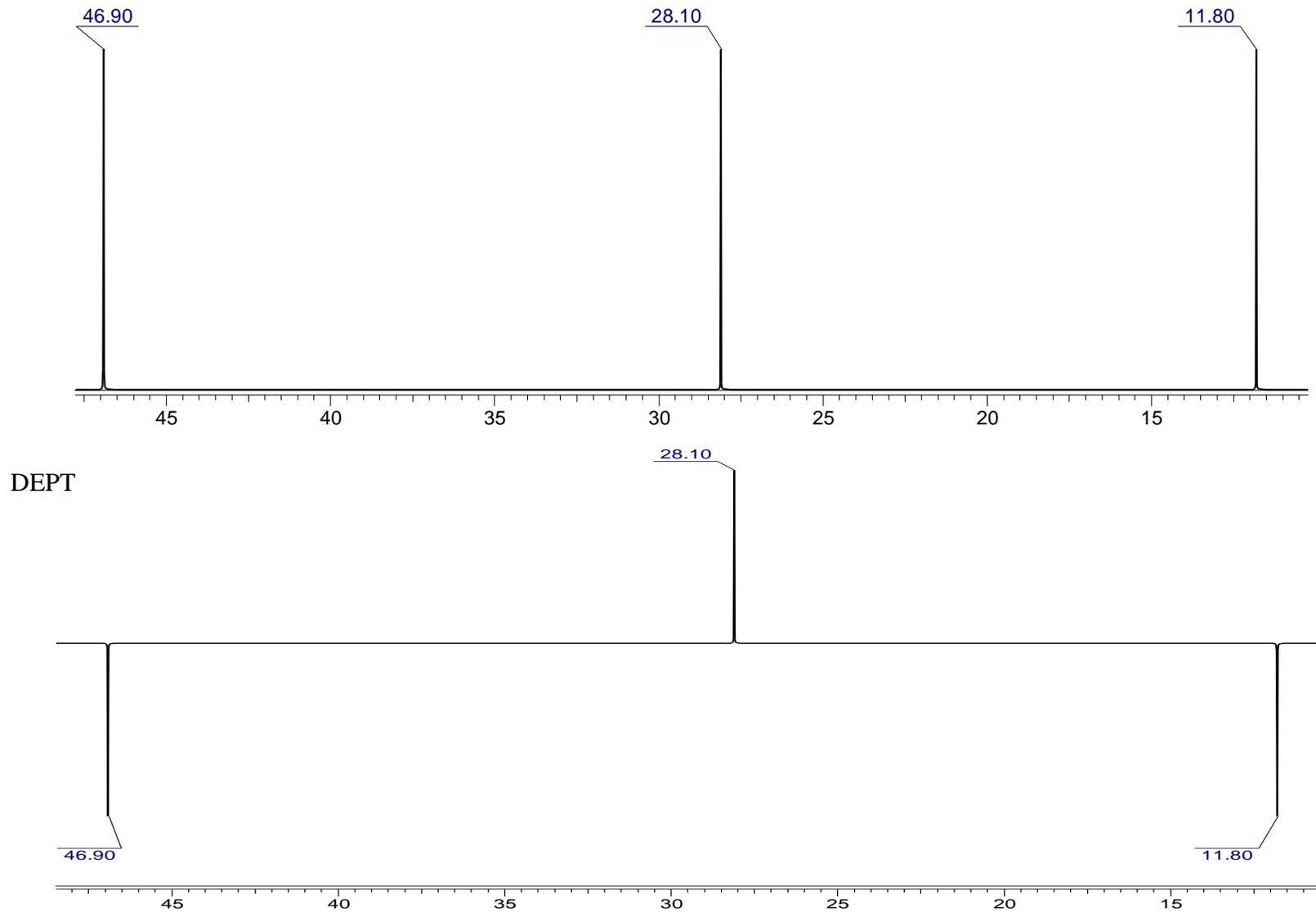
$$\delta = 6,95$$

$$\delta = -0,51$$

Спектры ^{13}C



Четность сигнала



Группы CH и CH₃ имеют отрицательную интенсивность, CH₂ – положительную. Углероды без водорода в спектрах DEPT не отображаются.