

ЗАНЯТИЕ № 7

Тема: Методы исследования органических соединений

Учебно-целевые задачи: Ознакомиться с методами исследования строения органических соединений.

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Важнейшей способностью современной органической химии (и других областей химии) является использование физико-химических методов исследования. Наряду с классическими характеристиками веществ: элементный состав, плотность, температура плавления и кипения, показатель преломления, растворимость, активно используются структурные (рентгеноструктурный анализ, электронография, нейтронография) и спектроскопические методы в широком диапазоне, а также масс-спектропия и другие методы.

В основе определения химических свойств находится молекулярная и структурная формулы веществ и реакционная способность. Многие из химических свойств прямо или косвенно связаны с физическими свойствами. Физические величины имеют определенные числовые характеристики. Поэтому в плане определения химического строения можно говорить о соответствии или корреляции физических величин и характеристик химического строения. Особое значение физические методы имеют для целей определения состава веществ (в аналитических целях). Итак, физико-химические методы исследований основаны на измерении физических (главным образом ядерные, атомных, молекулярных) характеристик, обуславливающих химические индивидуальности определяемых компонентов. Такими характеристиками могут быть спектры испускания или поглощения электронного излучения, начиная с радиоволн и кончая γ -лучами, т.е. по всему электромагнитному спектру. Наиболее широкое распространение при исследовании органических веществ получили методы спектрального анализа: электронной, инфракрасной и ЯМР-спектроскопии.

Общая характеристика физических методов исследования веществ

Строгого разграничения физико-химических и физических методов исследования нет. Однако под физическими методами обычно понимают методы, особенно современные, разработанные физиками и используемые в химии. Эти методы, естественно, не включают такие, как разделение перегонкой, перекристаллизацией, взвешивание, определение температур плавления и кипения, термохимические и электрохимические методы и т.п.

§1. Классификация спектроскопических методов

В большинстве спектроскопических методах измеряют зависимость интенсивности излучения I , прошедшее через вещество или рассеянное веществом, от частоты ν , т.е. определяют функцию $I(\nu)$. Каждое вещество поглощает электромагнитное излучение, колебания которого имеют строго определенные частоты. При этом происходит изменение энергии молекулы, которое определяется соотношением:

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{н}} = h\nu,$$

где ΔE – изменение энергии системы;

$E_{\text{к}}$ и $E_{\text{н}}$ – энергии системы в начальном и конечном состояниях;

h – постоянная Планка;

ν – частота излучения.

Если энергия конечного состояния $E_{\text{к}}$ выше энергии начального состояния $E_{\text{н}}$ – ($\Delta E > 0$), то происходит поглощение энергии, и, наоборот, при $E_{\text{к}} < E_{\text{н}}$ ($\Delta E < 0$) – энергия излучается. Первый случай соответствует **спектрам поглощения**, второй – **спектрам излучения**. В таблице 1 приведены основные характеристики спектроскопических методов. Поглощение электромагнитного излучения связано с определенными изменениями в молекуле вещества, точнее, с ее переходом на более высокий энергетический уровень. Внутренняя энергия молекулы квантована. В связи с этим количество поглощаемой энергии может иметь только строго определенные значения, т.е. поглощается излучение только определенной частоты. Поглощение излучения, а, следовательно, и энергии происходит в том случае, если квант излучения соответствует разности между двумя энергетическими уровнями облучаемого вещества. Переходами между уровнями энергии $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{н}}$ «управляют» правила отбора. Это означает, что не все переходы возможны.

Таблица 1 – Основные характеристики спектроскопических методов

Излучение	λ , см	Длина волны λ , см	Частота ν , Гц	Энергия перехода E , эВ	Процессы, происходящие с частицами (метод)
Гамма-лучи	10^{-10}	$10^{-10} - 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{20} - 3 \cdot 10^{18}$	$\sim 10^7$	Изменение в энергетическом состоянии ядер (γ -резонанс)
Рентгеновское	10^{-8}	$10^{-8} - 10^{-6}$	$10^{18} - 10^{16}$	$10^2 - 10^5$	Изменение в энергетическом состоянии внутренних электронов атомов (рентгенокопия)
Ультрафиолетовое дальнее	10^{-5}	$10^{-6} - 2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{16} - 1,5 \cdot 10^{15}$	$\sim 10^2$	Изменение энергетического состояния внешних электронов (УФ)
Видимое ближнее		$2 \cdot 10^{-5} - 3,8 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{15} - 8 \cdot 10^{14}$	~ 10	—//— внешних электронов (УФ)
Видимое дальнее		$3,8 \cdot 10^{-5} - 7,8 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{14} - 4 \cdot 10^{14}$	~ 10	
Инфракрасное ближнее	10^{-4}	$7,8 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{13}$	$\sim 10^{-1}$	Колебание атомов в молекуле (ИК и КР)
Инфракрасное дальнее		$3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{13} - 3 \cdot 10^{11}$	$\sim 10^{-2}$	
Микроволновое	0	$3 \cdot 10^{-2} - 10^2$	$9 \cdot 10^{14} - 9 \cdot 10^{10}$	$\sim 10^{-5} - 10^{-3}$	Колебание атомов в кристаллической решетке (вращательные спектры молекул)
Короткие радиоволны	10^2	$10^2 - 3 \cdot 10^4$	$9 \cdot 10^8 - 9 \cdot 10^6$	$10^{-7} - 10^{-5}$	Изменение энергетического состояния спинов ядер и электронов (ЯМР, ЭПР, ЯКР)

Область интенсивного поглощения излучения называется **полосой**. Совокупность полос представляет собой **спектр поглощения**.

Каждый тип изменений энергетических уровней молекулы происходит в определенной области частот колебаний. В органической химии для исследования строения молекул чаще всего используются следующие области, различающиеся энергией квантов:

а) наибольшая энергия требуется для возбуждения электронов эта энергия соответствует излучению в *ультрафиолетовой и видимой области (электронная спектроскопия)*;

б) меньшие затраты энергии необходимы для изменения колебательных уровней молекулы, связанных с изменением длин связей и углов между атомами; такие изменения вызывают поглощение в *инфракрасной области (колебательная спектроскопия)*;

в) еще меньшая энергия необходима для переориентации спинов ядер, которая может вызываться квантами *радиочастотного излучения (спектроскопия ядерного магнитного резонанса)*.

С точки зрения энергии переходов в молекуле принципиальной разницы между ультрафиолетовой и видимой областью нет. Выделение видимой части спектра в самостоятельную область обусловлено субъективными причинами – границами восприятия электромагнитного излучения человеческим глазом. Электромагнитное излучение имеет двойную природу – оно обладает волновыми и корпускулярными

свойствами. Излучение и поглощение энергии происходит квантами, энергия которых описывается уравнением:

$$\Delta E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda},$$

где c – скорость света в вакууме;

λ – длина волны.

Чем меньше длина волны λ , тем больше энергия электромагнитного излучения E , и наоборот. Из уравнения следует, что энергия кванта пропорциональна частоте ν и обратно пропорциональна длине волны λ . Частота имеет размерность Гц или с^{-1} , длина волны выражается в см, мкм (10^{-4} см, 10^{-6} м), нм (10^{-7} см, 10^{-9} м). Часто употребляют волновое число (также называемое частотой) $\bar{\nu}$ (см^{-1}):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \left(\frac{1}{c} \right) \cdot \nu,$$

т.е. число волн, приходящихся на 1 см длины светового луча. Волновое число прямо пропорционально частоте; шкала волновых чисел прямо пропорциональна энергии квантов излучения. С помощью специальных устройств может быть получено излучение, имеющее определенную длину волны, и, соответственно, одинаковую энергию квантов. Такое излучение называют монохроматическим.

Таким образом, наиболее широко используемыми в органической химии и технологии спектральными методами являются УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия и спектроскопия ЯМР.

§1. Ультрафиолетовая (электронная) Спектроскопия

1.1. Основные принципы и законы

1.1.1. Поглощение электромагнитного излучения

Энергия фотонов ультрафиолетового и видимого диапазонов спектра достаточно высока (10 – 100 эВ или 120 – 1000 кДж/моль), чтобы перевести электроны органических молекул из основного состояния в возбужденное – со связывающей на разрыхляющие орбитали. Разность энергий между этими состояниями квантована, поэтому молекулы поглощают фотоны только строго определенной энергии. В УФ-области поглощают все органические вещества. Как правило, «рабочая» область составляет интервал 190 – 800 нм, главным образом от 200 до 380 нм. В этих областях прозрачен оптический материал для изготовления призм и кювет. Длины волн менее 190 нм (дальняя область УФ-спектра) малопригодна для работы, так как в этой области поглощают компоненты воздуха – кислород и азот. Поэтому используются специальные вакуумные камеры, что обычно усложняет лабораторную практику. Необходимые для исследования количества вещества невелики – около $0,1$ мг. В связи с этим УФ-спектроскопия является одним из наиболее распространенных ФХМИ органических

соединений. Электроны в атомах и молекулах занимают орбитали со строго определенной энергией. Уровень энергии атомных орбиталей определяется соответствующим набором квантовых чисел. Молекулярные орбитали могут рассматриваться как линейные комбинации атомных. Такая комбинация дает связывающую орбиталь ($\uparrow\downarrow$, электроны с антипараллельными спинами, нормальное состояние) и разрыхляющую орбиталь ($\uparrow\uparrow$, электроны с параллельными спинами, возбужденное состояние). В обычных органических молекулах присутствуют электроны σ - и π -связей, а также электроны неподеленных пар гетероатомов, или n -электроны. Их относительные энергетические уровни и сравнительные энергии возможных переходов в возбужденное состояние (*) представлены на рисунке 1, из которого следует, что наибольшая энергия кванта необходима для осуществления перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$, т.е. для возбуждения электронов наиболее прочной связи необходимы кванты света минимальной длины (менее 190 нм), при этом происходит разрыв связи. Энергия переходов $n \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ меньше, и, следовательно, длина волны света, возбуждающего такой переход, соответственно больше (> 190 нм). Энергия n -уровня электронов выше энергий π -уровней, поэтому возбуждение вызывается квантами света еще большей длины волны. Наиболее информативными являются переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$, поскольку им соответствуют длины волн, попадающие в рабочий диапазон прибора. Исключения составляют переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ изолированных двойных связей $C=C$ и $C=N$, а также тройных связей

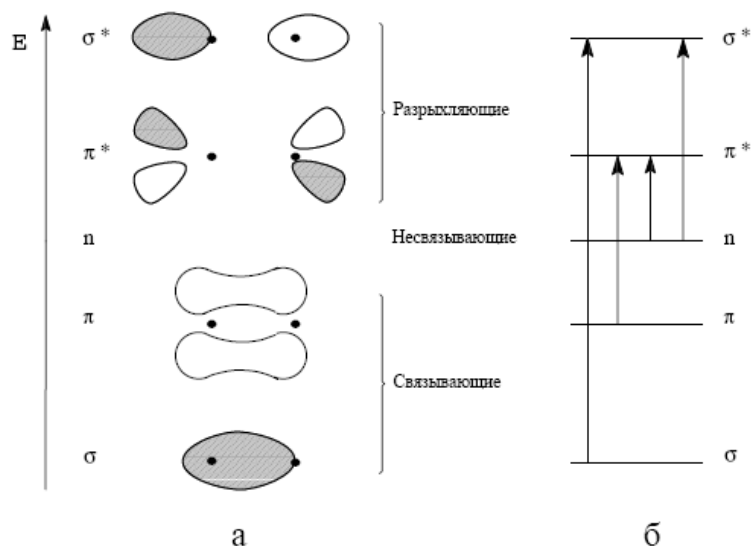


Рис. 1. а) Схематическое представление относительных энергий σ -, π -, π^* и σ^* -орбиталей; б) диаграмма возможных энергетических переходов.

1.1.2. Законы поглощения света

Основными характеристиками электронной полосы поглощения являются ее положение и интенсивность, связанную с количеством квантов, проходящих в единицу времени через единицу площади. Интенсивность поглощения монохроматического излучения, проходящего через вещество, определяется законом Бугера–Ламберта

$$I = I_0 \cdot \exp^{-k \cdot l}, \quad (4)$$

где I_0 – интенсивность падающего монохроматического излучения;

I – интенсивность прошедшего монохроматического излучения;

l – толщина поглощающего слоя;

k – коэффициент поглощения, являющийся индивидуальной характеристикой вещества для каждой длины волны.

Обычно используют логарифмическую запись закона:

$$\lg \frac{I_0}{I} = k \cdot l, \quad (5)$$

где $k = 0,4343 \cdot k^*$;

$\lg \frac{I_0}{I}$ – оптическая плотность, обозначаемая D :

$$D = k \cdot l \quad (6)$$

Второй закон, сформулированный Бером (1862 г.), выражает связь между интенсивностью прошедшего излучения и концентрацией поглощающего вещества в растворе: поток параллельных лучей монохроматического излучения при прохождении через раствор поглощающего вещества концентрации c , ослабляется по закону:

$$I = I_0 \cdot \exp^{-k \cdot c \cdot l} \quad (7)$$

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot l, \quad (8)$$

где $k = 0,4343k^*$, k^* и k – коэффициенты, характеризующие вещество.

Если c выражается в моль/л, а l – в см, то коэффициент поглощения k называется молярным (коэффициент экстинкции), л/(моль·см) и обозначается ε .

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (9)$$

В УФ-спектроскопии ε принят как мера интенсивности поглощения данным веществом монохроматического света, фактор вероятности, отражающий степень «разрешенности» или «запрещенности» данного электронного перехода. Величина ε зависит от природы вещества и длины волны поглощающего света.

1.1.3. Изображение спектров поглощения

Область интенсивного поглощения излучения называется полосой. Совокупность полос представляет собой спектр поглощения.

Спектральные данные записываются в виде кривой, где на оси абсцисс (x) откладывается фактор длины волны, а на оси ординат (y) фактор интенсивности. Обычно электронный спектр изображают в виде графика зависимости пропускания ($ID = \lg I_0$) от длины волны λ (нм) или ν (см⁻¹). Также в качестве величины поглощения может быть использованы:

коэффициент экстинкции ϵ или $\lg \epsilon$, процент поглощения $(\%) 10000 - \cdot D I$, процент пропускания $0 \cdot 100 D$ (см. рис. 24.2).

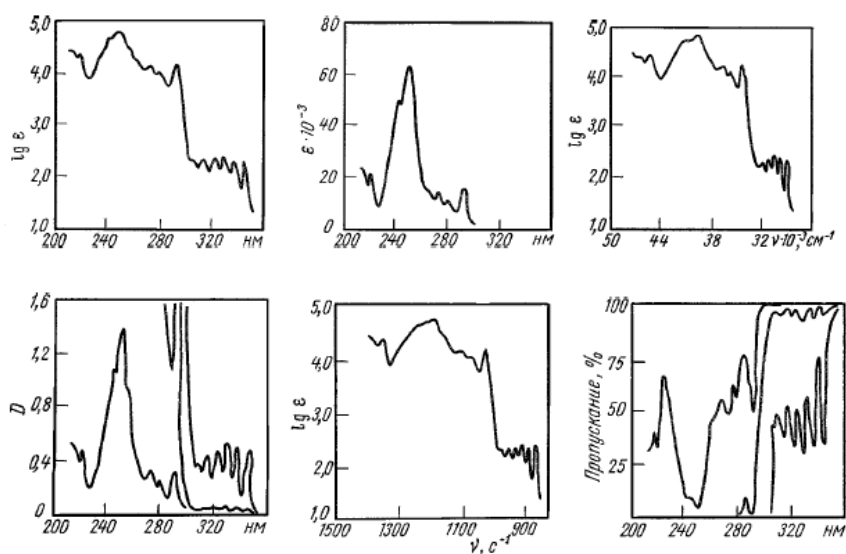


Рис. 2. Электронный спектр поглощения фенантрена в различных ко-
оплинентах

Электронные спектры поглощения обычно состоят из нескольких широких полос и не имеют узких пиков, так как любой электронный переход сопровождается изменениями во вращательных или колебательных состояниях молекул. В неполярных растворителях часто удается наблюдать тонкую структуру полос, тогда как в полярных средах в силу различных взаимодействий между растворителем и растворенным веществом детали тонкой структуры утрачиваются и наблюдается уширение полосы. Важной характеристикой полос является длина волны, при которой наблюдается максимум поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$). При перекрывании полос измеряют длину волны, соответствующую точке перегиба.

Тема: Итоговая работа №8

Учебно-целевые задачи: Контроль знаний по материалу части раздела 3

Перечень практических навыков.

- ✓ самостоятельно работать со справочной и учебной литературой, превращать прочитанное в средство для решения типовых задач;
- ✓ активно использовать номенклатурные правила по органической и неорганической химии и номенклатуру органических и неорганических соединений;
- ✓ на основании периодического закона и строения электронных оболочек атомов прогнозировать свойства и взаимодействие химических элементов и их соединений, применяемых в фармации, и решать соответствующие этим превращениям количественные задачи;
- ✓ проводить простой учебно-исследовательский эксперимент на основе овладения основными приемами техники работ в лаборатории, выполнять расчеты, оформлять результаты, формулировать выводы
- ✓ методикой планирования и проведения эксперимента, включающего синтез и способы идентификации полученных веществ,

Основные вопросы, предлагаемые для обсуждения.

1. Моносахариды и их классификация. D- и L-стереохимические ряды. Формулы Фишера и Хёуорса. Фуранозы и пиранозы; α - и β -формы. Циклооксотаутомерия. Конформации пиранозных форм.
2. Строение наиболее важных пентоз (рибоза, ксилоза), гексоз (глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза), аминсахаров (глюкозамин, маннозамин), дезоксисахаров (2-дезоксирибоза). Их биороль.
3. O- и N-глюкозиды. Гидролиз глюкозидов. Фосфаты моносахаридов. Ацилирование аминсахаров. Окисление моносахаридов. Получение озаонов глюкозы. Восстановительные свойства альдоз. Ксилит, сорбит. Аскорбиновая кислота.
4. Олигосахариды. Дисахариды: мальтоза, лактоза, целлобиоза, сахароза. Строение, циклооксотаутомерия. Восстановительные свойства, гидролиз, биологическая роль.
5. Гомополисахариды: крахмал, гликоген, целлюлоза. Первичная структура, гидролиз. Амилоза, амилопектин. Понятие о гетерополисахаридах.
6. Гетероциклы с одним гетероатомом. Пиррол, индол, пиридин, холин. Понятие о строении тетрапиррольных соединений (порфин, гем). Производные пиридина (никотинамид, пиридоксаль). Производные 8-оксихинолина: антибактериальные средства комплексообразующего действия.
7. Гетероциклы с несколькими гетероатомами. Пиразол, имидазол, пиразин, пиримидин, тиазол, пурин. Барбитуровая кислота и её производные. Гидроксипурины (ксантин, мочева кислота, витамин B1).
8. Алкалоиды. Метилированные ксантины (теобромин, теофиллин, кофеин). Строение никотина, анабазина, эфедрина, морфина, хинина.

9. Нуклеиновые кислоты. Пиримидиновые и пуриновые основания. Лактим-лактаминная таутомерия. Комплементарность нуклеиновых оснований. Водородные связи в комплементарных парах.
10. Нуклеозиды и их гидролиз. Строение и гидролиз мононуклеотидов. Первичная структура нуклеиновых кислот. Фосфодиэфирная связь. ДНК и РНК: состав и гидролиз. Вторичная структура РНК и ДНК.
11. Строение АТФ, АДФ, АМФ. Строение НАД⁺ и его фосфата НАДФ⁺.
12. Неомыляемые липиды. Понятие о терпенах (мирцен, гераниол, цитраль, лимонен, ментол, пинены, камфора). Сопряжённые полиены (витамин А). Их биороль.
13. Стероиды и их биологическая роль (эстран, холан, холестерин). Стероидные гормоны: эстрогены, андрогены, кортикостероиды.
14. Методы выделения и очистки: экстракция, перекристаллизация, перегонка, хроматография. Критерии чистоты вещества: температура плавления, температура кипения, плотность, показатель преломления, хроматографические данные. Химический функциональный анализ.
15. Электронная спектроскопия (УФ и видимая области): типы электронных переходов и их энергия; основные параметры полос поглощения, смещение полос (батохромный и гипсохромный сдвиги) и их причины.
16. Инфракрасная (ИК) спектроскопия: типы колебаний атомов в молекуле (валентные, деформационные); характеристические частоты.
17. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Протонный магнитный резонанс (ПМР): химический сдвиг, спин-спиновое расщепление.
18. Масс-спектрометрия: виды ионов (молекулярные, осколочные, перегруппировочные). Изотопный состав. Установление молекулярной формулы. Основные типы фрагментации. Установление молекулярной формулы. Основные типы фрагментации. Масс-спектральные серии ионов основных классов органических соединений.
19. Рентгенография.