

Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych / Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle. – wyd. 2, dodr. 4. - Warszawa, 2012

Spis treści

ROZDZIAŁ 1 SPEKTROMETRIA MAS	1
1.1 Wstęp	1
1.2 Aparatura	2
1.3 Metody jonizacji	2
1.3.1 Metody jonizacji w fazie gazowej	3
1.3.1.1 Jonizacja elektronami	3
1.3.1.2 Jonizacja chemiczna	3
1.3.2 Desorpcyjne metody jonizacji	4
1.3.2.1 Desorpcja polem	4
1.3.2.2 Bombardowanie szybkimi atomami	4
1.3.2.3 Desorpcja plazmowa	5
1.3.2.4 Desorpcja laserowa	6
1.3.3 Ewaporacyjne metody jonizacji	6
1.3.3.1 Termosprej	6
1.3.3.2 Elektrosprej	6
1.4 Analizatory mas	8
1.4.1 Spektrometry mas z sektorem magnetycznym	9
1.4.2 Kwadrupolowe spektrometry mas	10
1.4.3 Pułapka jonów	10
1.4.4 Spektrometr mas czasu przelotu	12
1.4.5 Spektrometr mas z transformatą Fouriera	12
1.4.6 Tandemowa spektrometria mas	12
1.5 Interpretacja widm mas z jonizacją elektronami	13
1.5.1 Rozpoznawanie piku jonu molekularnego	14
1.5.2 Określanie wzoru cząsteczkowego	14
1.5.2.1 Jon molekularny i jony izotopowe	14
1.5.2.2 Wysokorozdzielczy pomiar masy jonu molekularnego	15
1.5.3 Zastosowanie wzoru cząsteczkowego. Wskaźnik niedoboru wodoru	16
1.5.4 Fragmentacja	17
1.5.5 Przegrupowania	19
1.6 Widma mas niektórych klas związków organicznych	19
1.6.1 Węglowodory	19
1.6.1.1 Węglowodory nasycone	19
1.6.1.2 Alkeny (olefiny)	20
1.6.1.3 Węglowodory aromatyczne i alkiloaromatyczne	21
1.6.2 Związki hydroksylowe	22
1.6.2.1 Alkohole	22

1.6.2.2 Fenole	24
1.6.3 Etery	24
1.6.3.1 Etery alifatyczne (i acetale)	24
1.6.3.2 Etery aromatyczne	25
1.6.4 Ketony	26
1.6.4.1 Ketony alifatyczne	26
1.6.4.2 Ketony cykliczne	27
1.6.4.3 Ketony aromatyczne	27
1.6.5 Aldehydy	27
1.6.5.1 Aldehydy alifatyczne	27
1.6.5.2 Aldehydy aromatyczne	28
1.6.6 Kwasy karboksylowe	28
1.6.6.1 Kwasy alifatyczne	28
1.6.6.2 Kwasy aromatyczne	28
1.6.7 Estry kwasów karboksylowych	29
1.6.7.1 Estry alifatyczne	29
1.6.7.2 Estry benzytowe i fenylowe	30
1.6.7.3 Estry kwasów aromatycznych	30
1.6.8 Laktony	31
1.6.9 Aminy	31
1.6.9.1 Aminy alifatyczne	31
1.6.9.2 Aminy cykliczne	32
1.6.9.3 Aminy aromatyczne (aniliny)	32
1.6.10 Amidy	32
1.6.10.1 Amidy alifatyczne	32
1.6.10.2 Amidy aromatyczne	32
1.6.11 Nityle alifatyczne	32
1.6.12 Związki nitrowe	33
1.6.12.1 Alifatyczne związki nitrowe	33
1.6.12.2 Aromatyczne związki nitrowe	33
1.6.13 Azotyny alifatyczne	33
1.6.14 Azotany alifatyczne	33
1.6.15 Związki siarki	33
1.6.15.1 Tiole alifatyczne	34
1.6.15.2 Sulfidy alifatyczne	34
1.6.15.3 Disulfidy alifatyczne	35
1.6.16 Związki halogenowe	35
1.6.16.1 Chlorki alifatyczne	36
1.6.16.2 Bromki alifatyczne	37
1.6.16.3 Jodki alifatyczne	37
1.6.16.4 Fluorki alifatyczne	37
1.6.16.5 Halogenki benzytowe	37
1.6.16.6 Halogenki aromatyczne	37
1.6.17 Związki heteroaromatyczne	37
Literatura	38

Zadania	39
Uzupełnienia	47
A Masy cząsteczkowe dla różnych kombinacji węgla, wodoru, azotu i tlenu	47
B Często spotykane jony fragmentacyjne	68
C Często odrywane fragmenty	70

ROZDZIAŁ 2 SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI 72

2.1 Wstęp	72
2.2 Teoria	72
2.2.1 Oddziaływania sprzężone	75
2.2.2 Wiązanie wodorowe	76
2.3 Aparatura	78
2.3.1 Dyspersyjne spektrometry do podczerwieni	78
2.3.2 Spektrometry do podczerwieni z transformacją Fouriera	78
2.4 Przygotowanie próbek	79
2.5 Interpretacja widm	80
2.6 Charakterystyczne absorpcje grup związków organicznych	82
2.6.1 Alkany normalne (parafiny)	82
2.6.1.1 Drgania rozciągające C—H	83
2.6.1.2 Drgania zginające C—H	83
2.6.2 Alkany o łańcuchu rozgałęzionym	84
2.6.2.1 Drgania rozciągające C—H w grupach trzeciorzędowych	84
2.6.2.2 Drgania zginające C—H w geminalnych grupach dimetylowych	84
2.6.3 Cykloalkany	85
2.6.3.1 Drgania rozciągające C—H	85
2.6.3.2 Drgania zginające C—H	85
2.6.4 Alkeny	85
2.6.4.1 Drgania rozciągające C=C niesprzężonych alkenów liniowych	85
2.6.4.2 Drgania rozciągające C—H alkenów	86
2.6.4.3 Drgania zginające C—H alkenów	86
2.6.5 Alkiny	86
2.6.5.1 Drgania rozciągające C≡C	86
2.6.5.2 Drgania rozciągające C—H	87
2.6.5.3 Drgania zginające C—H	87
2.6.6 Jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne	87
2.6.6.1 Drgania zginające C—H poza płaszczyznę	87
2.6.7 Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	87
2.6.8 Alkohole i fenole	88
2.6.8.1 Drgania rozciągające O—H	88
2.6.8.2 Drgania rozciągające C—O	89
2.6.8.3 Drgania zginające O—H	90
2.6.9 Etery, epoksydy, nadtlenki	91
2.6.9.1 Drgania rozciągające C—O	91
2.6.10 Ketony	92
2.6.10.1 Drgania rozciągające C=O	92

2.6.10.2 Drgania rozciągające i zginające C—C(=O)—C	94
2.6.11 Aldehydy	94
2.6.11.1 Drgania rozciągające C=O	94
2.6.11.2 Drgania rozciągające C—H	94
2.6.12 Kwasy karboksylowe	95
2.6.12.1 Drgania rozciągające O—H	95
2.6.12.2 Drgania rozciągające C=O	95
2.6.12.3 Drgania rozciągające C—O i zginające O—H	96
2.6.13 Anion karboksylanowy	96
2.6.14 Estry i laktony	96
2.6.14.1 Drgania rozciągające C=O	97
2.6.14.2 Drgania rozciągające C—O	98
2.6.15 Halogenki kwasowe (acylowe)	98
2.6.15.1 Drgania rozciągające C=O	98
2.6.16 Bezwodniki kwasów karboksylowych	98
2.6.16.1 Drgania rozciągające C=O	98
2.6.16.2 Drgania rozciągające C—O	98
2.6.17 Amidy i laktamy	99
2.6.17.1 Drgania rozciągające N—H	99
2.6.17.2 Drgania rozciągające C=O (I pasmo amidowe)	100
2.6.17.3 Drgania zginające N—H (II pasmo amidowe)	100
2.6.17.4 Pasma innych drgań	101
2.6.17.5 Drgania rozciągające C=O laktamów	101
2.6.18 Aminy	101
2.6.18.1 Drgania rozciągające N—H	101
2.6.18.2 Drgania zginające N—H	101
2.6.18.3 Drgania rozciągające C—N	102
2.6.19 Sole amoniowe	102
2.6.19.1 Drgania rozciągające N—H	102
2.6.19.2 Drgania zginające N—H	102
2.6.20 Aminokwasy i ich sole	102
2.6.21 Nitryle	103
2.6.22 Izonitryle (R—N ⁺ ≡C ⁻), cyjaniany (R—O—C=N), izocyjaniany (R—N=C=O), tiocyjaniany (R—S—O≡N) i izotiocyjaniany (R—N=C=S)	103
2.6.23 Związki zawierające grupę —N=N	104
2.6.24 Związki zawierające kowalencyjne wiązania azot-tlen	104
2.6.24.1 Drgania rozciągające N=O związków nitrowych	104
2.6.25 Organiczne związki siarki	105
2.6.25.1 Drgania rozciągające S—H	105
2.6.25.2 Drgania rozciągające C—S i C=S	105
2.6.26 Związki zawierające wiązanie siarka-tlen	106
2.6.26.1 Drgania rozciągające S=O	106
2.6.27 Organiczne związki halogenowe	106
2.6.28 Związki krzemu	107
2.6.28.1 Drgania Si—H	107

2.6.28.2 Drgania SiO—H i Si—O	107
2.6.28.3 Drgania rozciągające krzem-halogen	107
2.6.29 Związki fosforu	107
2.6.29.1 Drgania rozciągające P=O i P—O	107
2.6.30 Związki heteroaromatyczne	107
2.6.30.1 Drgania rozciągające C—H	107
2.6.30.2 Drgania rozciągające N—H	107
2.6.30.3 Drgania rozciągające pierścień (drżania szkieletowe)	108
2.6.30.4 Drgania zginające C—H poza płaszczyznę	108
Literatura	108
Zadania	110
Uzupełnienia	119
A Zakresy przezroczystości rozpuszczalników i olejów do zawiesin	119
B Charakterystyczne absorpcje grup	120
C Absorpcje alkenów	125
D Absorpcje związków fosforoorganicznych	126
E Absorpcje związków heteroaromatycznych	126

ROZDZIAŁ 3 SPEKTROSKOPIA MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO PROTONÓW

	127
3.1 Wprowadzenie	127
3.2 Teoria	127
3.2.1 Magnetyczne właściwości jąder	127
3.2.2 Wzbudzanie jąder o spinie $\frac{1}{2}$	127
3.2.3 Relaksacja	131
3.3 Budowa spektrometru i przygotowanie próbek	135
3.3.1 Budowa spektrometru	135
3.3.2 Czułość eksperymentów NMR	136
3.3.3 Wybór rozpuszczalnika	137
3.4 Przesunięcie chemiczne	138
3.5 Sprzężenie spinowe, multiplety, układy spinowe	144
3.5.1 Proste i złożone multiplety pierwszego rzędu	144
3.5.2 Układy spinowe pierwszego rzędu	147
3.5.3 Notacja Pople'a	147
3.5.4 Kolejne przykłady prostych układów spinowych pierwszego rzędu	148
3.5.5 Analiza układów pierwszego rzędu	149
3.6 Protony połączone z atomami tlenu, azotu lub siarki. Protony podlegające procesom wymiany	151
3.6.1 Protony połączone z atomem tlenu	151
3.6.1.1 Alkohole	151
3.6.1.2 Woda	153
3.6.1.3 Fenole	153
3.6.1.4 Enole	153
3.6.1.5 Kwasy karboksylowe	154
3.6.2 Protony połączone z atomem azotu	154

3.6.3	Protony połączone z atomem siarki	155
3.6.4	Protony bezpośrednio (lub pośrednio) połączone z atomem chloru, bromu lub jodu	156
3.7	Sprzężenia protonu z innymi ważnymi jądrami (^{19}F , D , ^{31}P , ^{29}Si i ^{13}C)	156
3.7.1	Sprzężenie protonu z jądrem ^{19}F	156
3.7.2	Sprzężenie protonów z deuterem	156
3.7.3	Sprzężenie protonu z jądrem ^{31}P	157
3.7.4	Sprzężenie protonów z jądrem ^{29}Si	157
3.7.5	Sprzężenie protonów z jądrem ^{13}C	157
3.8	Równocенność przesunięć chemicznych	157
3.8.1	Ustalenie równocенności przesunięć chemicznych na podstawie kryteriów związanych z operacjami symetrii	157
3.8.1.1	Wymiana w wyniku rotacji wokół zwykłej osi symetrii (C_n)	158
3.8.1.2	Wymiana w wyniku odbicia przez płaszczyznę symetrii (σ)	158
3.8.1.3	Wymiana w wyniku inwersji względem środka symetrii (i)	158
3.8.1.4	Brak wymiany przez operację symetrii	159
3.8.2	Określenie równocенności przesunięcia chemicznego przez znakowanie (lub podstawienie)	160
3.8.3	Równocенność przesunięć chemicznych będąca wynikiem szybkiej interkonwersji struktury	160
3.8.3.1	Interkonwersja keto-enolowa	160
3.8.3.2	Interkonwersja w wyniku rotacji wokół pojedynczego wiązania „o charakterze wiązania podwójnego” (ograniczona rotacja)	161
3.8.3.3	Interkonwersja w wyniku rotacji wokół wiązania pojedynczego w układach pierścieniowych	161
3.8.3.4	Interkonwersja w wyniku rotacji wokół wiązania pojedynczego w układach łańcuchowych (alifatycznych)	161
3.9	Równocенność magnetyczna (równocенność sprzężeń spinowych)	162
3.10	Sztywne układy AMX, ABX i ABC z trzema stałymi sprzężeniami	164
3.11	Układy z otwartym łańcuchem o zmiennej konformacji. Sprzężenia wirtualne	166
3.11.1	Niesymetryczne łańcuchy	166
3.11.1.1	1-Nitropropan	166
3.11.1.2	Heksan-1-ol	166
3.11.2	Łańcuchy symetryczne	167
3.11.2.1	Bursztynian dimetylowy	167
3.11.2.2	Glutaran dimetylowy	167
3.11.2.3	Adypinian dimetylowy	167
3.11.2.4	Pimelinian dimetylowy	168
3.11.3	Łańcuchy o niższej symetrii	168
3.12	Chiralność	169
3.12.1	Jedno centrum stereogeniczne, ipsenol	170
3.12.2	Dwa centra stereogeniczne	171
3.13	Sprzężenia wicynalne i geminalne	172
3.14	Sprzężenia dalekiego zasięgu	173

3.15	Selektywne odsprężanie spinów. Rezonans podwójny	173
3.16	Jądrowy efekt Overhausera, spektroskopia różnicowa, wyznaczanie odległości $^1\text{H} - ^1\text{H}$ przez przestrzeń	175
3.17	Wnioski	176
	Literatura	177
	Zadania	178
	Uzupełnienia	188
A	Karta A. 1 Wartości przesunięć chemicznych protonów węgla sąsiadującymi z różnymi grupami funkcyjnymi (protony α) w związkach alifatycznych (M—Y)	188
	Karta A.2 Wartości przesunięć chemicznych protonów połączonych z atomami węgla sąsiadującymi z różnymi grupami funkcyjnymi (protony β) w związkach alifatycznych (M—C—Y)	190
B	Wpływ dwóch lub trzech bezpośrednio połączonych grup funkcyjnych na przesunięcie chemiczne	191
C	Wartości przesunięć chemicznych dla protonów w pierścieniowych układach alicyklicznych i heterocyklicznych	193
D	Wartości przesunięć chemicznych dla protonów w układach nienasyconych i aromatycznych	194
	Karta D. 1 Wartości przesunięć chemicznych dla protonów w jednopodstawionym pierścieniu benzenowym	196
E	Wpływ wiązania wodorowego na przesunięcie chemiczne protonu (efekt wiązania protonu z heteroatomem)	197
F	Wartości stałych sprzężenia/protonów	198
G	Wartości przesunięć chemicznych i multipletowość sygnałów resztkowych protonów w komercyjnie dostępnych rozpuszczalnikach deuterowanych (Merck)	200
H	Wartości przesunięć chemicznych popularnych rozpuszczalników występujących jako zanieczyszczenia rozpuszczalników deuterowanych	201
I	Wartości przesunięć chemicznych protonów w wodnych roztworach (D_2O) aminokwasów	203
	ROZDZIAŁ 4 SPEKTROSKOPIA ^{13}C NMR	204
4.1	Wstęp	204
4.2	Teoria	204
4.2.1	Techniki odsprężania ^1H	204
4.2.2	Skala i zakres przesunięcia chemicznego	205
4.2.3	Relaksacja T_1	206
4.2.4	Jądrowy efekt Overhausera (NOE)	207
4.2.5	Sprzężenie spinowe $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ (wartości J)	209
4.2.6	Czułość detekcji	210
4.2.7	Rozpuszczalniki	210
4.3	Interpretacja prostego widma ^{13}C : ftalan dietylu	211
4.4	Ilościowa analiza zawartości ^{13}C	213
4.5	Równocześnieść przesunięć chemicznych	214

4.6 DEPT	215
4.7 Przesunięcia chemiczne dla różnych klas związków	217
4.7.1 Alkany	217
4.7.1.1 Alkany liniowe i rozgałęzione	217
4.7.1.2 Efekty podstawników w alkanach	218
4.7.1.3 Cykloalkany i nasycone heterocykle	220
4.7.2 Alkeny	220
4.7.3 Alkiny	221
4.7.4 Związki aromatyczne	222
4.7.5 Związki heteroaromatyczne	223
4.7.6 Alkohole	223
4.7.7 Etery, acetale i epoksydy	225
4.7.8 Halogenki	225
4.7.9 Aminy	226
4.7.10 Tiole, sulfidy i disulfidy	226
4.7.11 Grupy funkcyjne zawierające atom węgla	227
4.7.11.1 Ketony i aldehydy	227
4.7.11.2 Kwasy karboksylowe ich estry, chlorki, bezwodniki, amidy i nityle	227
4.7.11.3 Oksymy	227
Literatura	228
Zadania	229
Uzupełnienia	240
A Przesunięcia chemiczne ^{13}C , stałe sprzężenia i multipletowości rozpuszczalników powszechnie stosowanych w NMR	240
B Przesunięcia chemiczne ^{13}C powszechnie stosowanych rozpuszczalników występujących w próbkach jako śladowe zanieczyszczenia	241
C Zakres przesunięć chemicznych ^{13}C dla różnych klas związków	242
D Wartości przesunięć ^{13}C NMR (δ) dla niektórych związków pochodzenia naturalnego	244
ROZDZIAŁ 5 SPEKTROSKOPIA KORELACYJNA, 2D NMR	245
5.1 Wstęp	245
5.2 Teoria	246
5.3 Spektroskopia korelacyjna	249
5.3.1 Korelacja $^1\text{H}-^1\text{H}$: COSY	250
5.4 Widmo $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY Ipsenolu	250
5.4.1 Ipsenol: widmo $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY z filtrem dwukwantowym	253
5.4.2 Widmo $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ COSY z detekcją węgla: HETCOR	254
5.4.3 Widmo $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ COSY z detekcją protonów: HMQC	254
5.4.4 Ipsenol: widma HETCOR i HMQC	255
5.4.5 Ipsenol: korelacja $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ na podstawie sprzężeń dalekiego zasięgu z detekcją protonów: widmo HMBC	255
5.5 Tlenek kariofilenu	257
5.5.1 Tlenek kariofilenu: widmo DQF-COSY	257
5.5.2 Tlenek kariofilenu: widmo HMQC	260

5.5.3 Tlenek kariofilenu: HMBC	263
5.6 Korelacje ^{11}C — ^{13}C : INADEQUATE	263
5.6.1 INADEQUATE: widmo tlenku kariofilenu	265
5.7 Laktoza	267
5.7.1 Laktoza: widmo DQF—COSY	267
5.7.2 Laktoza: widmo HMQC	267
5.7.3 Laktoza: widmo HMBC	267
5.8 TOCSY: sztafetowe przeniesienie koherencji	270
5.8.1 Laktoza: 2D TOCSY	270
5.8.2 Laktoza: 1D TOCSY	270
5.9 HMQC—TOCSY	273
5.9.1 Laktoza: widmo HMQC—TOCSY	273
5.10 ROESY	275
5.10.1 Laktoza: widmo ROESY	275
5.11 VGSE	275
5.11.1 COSY: VGSE	279
5.11.2 TOCSY: VGSE	279
5.11.3 HMQC: VGSE	279
5.11.4 HMBC: VGSE	280
5.11.5 ROESY: VGSE	281
5.12 Gradient pola w spektroskopii NMR	282
Literatura	285
Zadania	286

ROZDZIAŁ 6 SPEKTROSKOPIA NMR INNYCH WAŻNYCH JĄDER

O SPINIE $\frac{1}{2}$	316
6.1 Wprowadzenie	316
6.2 Spektroskopia ^{15}N NMR	317
6.3 Spektroskopia ^{19}F NMR	323
6.4 Spektroskopia ^{29}Si NMR	326
6.5 Spektroskopia ^{31}P NMR	327
6.6 Podsumowanie	330
Literatura	332
Zadania	333
Uzupełnienia	338
A Właściwości jąder aktywnych magnetycznie	338

ROZDZIAŁ 7 ROZWIĄZYWANIE ZADAŃ

7.1 Wstęp	341
Zadanie 7.1 Dyskusja	345
Zadanie 7.2 Dyskusja	349
Zadanie 7.3 Dyskusja	353
Zadanie 7.4 Dyskusja	360
Zadanie 7.5 Dyskusja	367
Zadanie 7.6 Dyskusja	373

Ćwiczenia	374
ROZDZIAŁ 8 PROBLEMY PRZYPISAŃ STRUKTURALNYCH	381
8.1 Wprowadzenie	381
Problemy	382
SKOROWIDZ	500

oprac. BPK