

## ТЕМА 8. СТРАТЕГІЯ КОМБІНОВАНОГО ВИКОРИСТАННЯ ФІЗИЧНИХ МЕТОДІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ БУДОВИ МОЛЕКУЛ

**Мета:** поглибити, розширити і закріпити знання з теорії комбінованого використання фізичних методів для визначення будови молекул, навчитися коректно обирати фізичні методи для вирішення конкретних задач з ідентифікації будови молекул на практиці.

### План

1. Зв'язок складу та будови органічних сполук з фізичними властивостями.
2. Ідентифікація органічних сполук.



**Основні терміни та поняття:** комбіноване використання ФМД, ідентифікація будови молекул.

### 1. Зв'язок складу та будови органічних сполук з фізичними властивостями



Вуглеводні складу  $C_1$ - $C_4$  – гази;  $C_5$ - $C_{13}$  – рідини;  $C_{14}$  та вище – тверді речовини, парафіни. При додаванні до вуглецевого ланцюга метиленової різниці  $CH_2$ , температура кипіння підвищується на 25-30  $^{\circ}C$ . Найбільш високі температури кипіння та щільність спостерігається в ряду ізомерів, які мають нормальну будову вуглецевого радикалу. Це пояснюється більш щільним “пакуванням” молекул. Із розгалуженою будовою нормальні вуглеводні кристалізуються з сечовиною зі спиртів та ацетону. Починаючи з пентену та бутилу ненасичені вуглеводні – рідини. Введення в вуглеводневі ланцюги замісників, які містять гетероатоми, значно змінює фізичні властивості речовин.

*Температури кипіння органічних речовин різної будови:*

Формула	Назва речовини	$t$ кип.,
$C_2H_6$	етан	-88
$C_2H_5 - O - CH_3$	диметилловий ефір	-24
$H_3C - CH_2 - O - CH_2 - CH_2$	диетилловий ефір	35
$CH_3COH$	ацетальдегід	21
$C_2H_5OH$	етанол	79
$CH_3 - COOH$	оцтова кислота	118
$C_2H_5NH_2$	етиламін	17
$C_2H_5S$	етантіол	35
$H_3C - CN$	ацетонітрил	-

Міжмолекулярну взаємодію посилює підвищення полярності зв'язків і молекул. Особливо це спостерігається під час утворення міжмолекулярних водневих зв'язків, введенні карбоксильних, гідроксильних і аміногруп.

*Дипольні моменти деяких органічних сполук:*

диетиловий естер:  $\mu = 4.2 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$

оцтовий альдегід:  $\mu = 5.6 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$

етанол:  $\mu = 8.9 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$

Меркаптани – малоасоційовані сполуки, киплять при більш низьких температурах. Висока полярність та можливість утворювати водневі зв'язки обумовлені доброю розчинністю речовин у більшості розчинників. Особливо це стосується тих сполук, які можуть утворювати водневі зв'язки: вода, спирти, кислоти.

Розгалуження карбонового скелету в ряду ізомерних похідних вуглеводнів знижує температуру кипіння.

*Температура кипіння спиртів різної будови:*

<b>Формула</b>	<b>Назва спирту</b>	<b><math>t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}</math></b>
$\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$	первинний бутиловий	117
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$	вторинний бутиловий	100
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	третинний бутиловий	83
$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$	етиленгліколь	197
$\text{CH}_2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$	гліцерин	290

Розгалуження алкільного радикалу молекули спирту екранує гідроксильну групу та зменшує ступінь можливості утворення водневих зв'язків.

Нижчі представники спиртів, кислот, альдегідів, кетонів, амінів, розчинні у воді завдяки своїм функціональним групам. Зі збільшенням алкільного радикалу розчинність зменшується.

Високомолекулярні похідні близькі за своїми властивостями до відповідних алканів: нерозчинні у воді та багатьох органічних розчинниках. Уведення в алкани та алкени галогенів призводить до різкого підвищення щільності та температур кипіння.

Хлороформ і тетрахлоркарбон – важкі рідини, їх щільність – 1,498 та 1,595 відповідно. Температура кипіння галогеналканів підвищується зі збільшенням карбонового ланцюга та накопичення в молекулі атомів галогену. Наприклад, бромформ важчий від хлороформу.

## 2. Ідентифікація органічних сполук

Найчастіше дана речовина вже відома. Якщо синтезуємо сполуку, її треба ідентифікувати за трьома параметрами:

- 1) температурою кипіння
- 2) коефіцієнтом заломлення
- 3) щільністю ( $\rho$  або  $D$ ).

У деяких випадках, особливо стосовно нових сполук, визначають молекулярну масу. Для твердої речовини достатньо ідентифікувати через  $t_{пл}^0$  яка не змінюється після повторної кристалізації, при відсутності депресії (змінюється  $t_{пл}^0$ ), проби змішування синтезованої речовини з уже відомими продуктами.

Для встановлення будови також можна використовувати хід самого синтезу, зустрічний синтез (незалежний) та хімічні перетворення отриманої речовини.

Перед тим, як приступати до ідентифікації хімічної речовини, необхідно її ретельно почистити. Для рідинних продуктів використовують перегонку (звичайний тиск або вакуум). Використання вакууму дозволяє знизити  $t_{кип}$  висококиплячої речовини ( $t_{кип} \approx 100^\circ C$ ), щоб зменшити ступінь розкладання. Тверді речовини очищують під час кристалізації екстракцією або воронкою.

У лабораторній практиці для розділення й очищення речовин часто використовують колоночну хроматографію, газорідинну, рідинну хроматографію на папері або на пластині.

Молекулярну масу визначають за методом мас-спектрометрії: здійснюють елементарний аналіз речовин на основі даних про масову частку карбону, кисню, сірки, галогену та виводять брутто-формулу. З метою визначення будови речовин проводять функціональний аналіз. Існує багато різноманітних хімічних методів якісного та кількісного аналізу різних функціональних груп: гідроксильної, карбоксильної, епоксидної, аміної, кратних зв'язків. На сьогоднішній день для встановлення кількісного складу та структури речовини (це стосується тонких стереохімічних особливостей) найбільш важливими є спектроскопічні методи: ІЧ- та УФ-спектроскопії, спектроскопія ядерного магнітного резонансу (ЯМР), спектроскопія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), мас-спектрологія. Однак всі методи мають обмеження. Результати, отримані кожним з методів, доповнюють і уточнюють один одного.

Оптична спектроскопія. ІЧ-спектроскопія використовується в діапазоні  $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . ІЧ-спектроскопію використовують для ідентифікації, встановлення будови та кількісного визначення речовини, оскільки ІЧ-спектри мають багато смуг поглинання, які характеризують кожний тип зв'язку або функціональну групу. Метод ґрунтується на вивченні коливальних та обертальних спектрів поглинання в ІЧ-ділянці спектра. Виникнення спектру поглинання в ІЧ-ділянці  $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$  ( $\lambda=2,5\text{--}167\text{ мкм}$ ) пов'язане з коливаннями атомів у молекулі, тобто ІЧ-спектри зумовлені переходом між двома

коливальними рівнями молекул. У спектрі виявляють коливання, що супроводжуються зміною моменту молекули.

Експериментальні дослідження значної кількості речовин, молекули яких містять однакові хімічні групи, показують, що вони поглинають ІЧ-промені у вузькому інтервалі частот (називається характеристичними або груповими: ОН, NH, C=O, C=C, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>). Зокрема, характеристичними є коливання груп, що містять легкий атом гідрогену або кратні зв'язки.

Групи, що складаються з атомів, близьких за масою або містять хімічні зв'язки, що мають однакові силові коефіцієнти, не містять характерних смуг поглинання в ІЧ-ділянці спектра.

Коливання, за яких змінюється довжина зв'язків, є валентними коливаннями і позначаються  $\nu_{(c-e)}$ . Якщо під дією ІЧ-випромінювання змінюються кути між зв'язками, такі коливання називають деформуючими і позначають літерою  $\delta$ . Кожна хімічна сполука має свій характерний спектр поглинання.

*Характеристичні частоти поглинання*

<b>Функціональна група</b>	<b>Клас сполуки</b>	<b><math>\nu</math>, см<sup>-1</sup></b>	<b>Інтенсивність</b>
C – H	Алкани	2850-2960	сильна
C – C		600-1500	слабка
C = C	Алкени	1620-1680	змінна
C ≡ C	Алкіни	2100-2260	змінна
C – O	Оксирани, ефіри, спирти	2000-1300	сильна
C = O	Альдегіди, кислоти	1705-1740 1700-1750	сильна сильна
ОН	Спирти, феноли, кислоти	3590-3650 асоційовані 3200-3400 3500-3000 асоційовані	змінна вузька сильна широка змінна широка
NH <sub>2</sub>	Аміни	3400-350	сильна, подвійний пік
CONH <sub>2</sub>	Аміди, N-заміщені аміди, вторинні	3300-3400 3280-3500	сильна, одинарний пік
C – Hal	Алкілхлориди Алкілброміди	550-850 500	середня середня
C – S	Меркаптани	650-750	
S – H	Меркапто	2550+50	

Частоти базових коливань органічних молекул звичайно припадають на ділянку  $1400-1700\text{ см}^{-1}$ , і часто важко приписати окремі частоти якому-небудь із можливих для молекул коливань, хоча сукупність смуг досить однозначно вказує на приналежність до певної молекулярної структури. У таких випадках смуги називають «відбитками пальців» молекули в спектрі.

ІЧ-спектри дозволяють визначити присутність або відсутність у молекулі тих або інших груп і функціональних угруповань, про особливості їх розташування у просторі, а також, у деяких випадках, про екзо- та ендомолекулярну взаємодію.

Додатковим методом є спектроскопія комбінаційного розсіювання (КР). КР-спектри дають можливість ідентифікувати сполуки за інформацією про симетричні валентні коливання в симетричній молекулі (етилен, циклогексан).

Спектроскопія ЯМР заснована на можливості деяких ядер атомів, які мають спіновий магнітний елемент, поглинати кванти випромінювання радіохвильового діапазону. Такі властивості мають ядра атомів з масою, яка виражена непарним числом:  ${}^1_1\text{H}$ ,  ${}^{13}_6\text{C}$ ,  ${}^{17}_8\text{O}$ ,  ${}^{31}_{15}\text{P}$ , ядра з непарними порядковими номерами і масою, що виражена парним числом:  ${}^2_1\text{H}$ ,  ${}^{14}_7\text{N}$ .

Найбільш широке застосування отримала спектроскопія ПМР ( ${}^1\text{H}$ , часто використовують  ${}^{13}\text{C}$ ).

#### Мас-спектрометрія.

У газовому стані молекула починає атакуватися пучком електронів середніх енергій (30 еВ). Атака може бути (70 еВ) з боку швидколетючих електронів. Молекула стає позитивно зарядженою –  $\text{M}^+$  (молекулярний йон).

При високому бомбардуванні молекула розкладається. Це єдиний метод, що призводить до деструкції молекул.

Спільне використання методів УФ-, ІЧ-, КР-спектроскопії, спектроскопії ЯМР та мас-спектрометрії у більшості випадків дозволяє вирішити багато дослідницьких завдань. Безсумнівно, що більш інформативними є методи, які з'явилися в результаті глибокого взаємного проникнення. Такі методи називаються комбінованими або гібридними.

До гібридних методів можна віднести, наприклад, метод хромато-мас-спектрометрії. У результаті поєднання хроматографічного методу та методу мас-спектрометрії вдалося значно покращити метрологічні характеристики методу мас-спектрометрії, розширити об'єм отриманої інформації, перелік та складність об'єктів, що вивчаються.

Незалежно від того, який чи які методи використовуються для дослідження, важливою є обробка первинної інформації та стадія пробопідготовки.