

Spis treści

Przedmowa do wydania drugiego / 11

I. Elementarne wprowadzenie w zagadnienia spektroskopii związków organicznych / 13

1.1.	Metody spektroskopowe i pokrewne stosowane w analizie identyfikacyjnej związków organicznych	13
1.2.	Widma absorpcyjne	17
1.2.1.	Wiadomości ogólne	17
1.2.2.	Ilościowa ocena zjawiska absorpcji. Prawo Lamberta–Beera i prawo addytywności absorpcji	19
1.3.	Energia w oddziaływaniach promieniowania i materii	20
1.4.	Formy energii wewnętrznej cząsteczek i podział metod spektroskopowych	23
1.5.	Typy przejść cząsteczkowych i odpowiadające im widma cząsteczkowe	24
1.6.	Obsadzenie poziomów energetycznych cząsteczek	27
1.7.	Szerokość i kształt linii oraz pasm absorpcyjnych	28
1.8.	Klasyczna i fourierowska metoda rejestracji widm cząsteczkowych	31
1.9.	Rola różnych metod spektroskopowych w analizie identyfikacyjnej substancji organicznych	35
	Literatura	37

2. Podstawy fizyczne metody magnetycznego rezonansu jądrowego i interpretacji widm NMR / 38

2.1.	Wiadomości ogólne	38
2.2.	Poziomy energetyczne jąder magnetycznych w polu magnetycznym. Zjawisko jądrowego rezonansu magnetycznego	39
2.3.	Częstości rezonansowe jąder magnetycznych	42
2.4.	Precesja jąder magnetycznych w polu magnetycznym, częstość precesji, przesunięcie chemiczne	43
2.5.	Próbka — zbiorowisko jąder magnetycznych. Magnetyzacja próbki	45

2.6.	Zjawiska relaksacji	47
2.7.	Rejestracja widm magnetycznego rezonansu jądrowego	49
2.8.	Elementy widma	56
2.9.	Widmo NMR i zawarte w nim informacje strukturalne	63
	Literatura	65

3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu protonowego / 67

3.1.	Wprowadzenie	67
3.2.	Grupy sygnałów oraz czynniki określające ich liczbę	68
3.2.1.	Wiadomości ogólne	68
3.2.2.	Symetria związku	71
3.2.3.	Procesy dynamiczne zachodzące w cząsteczce	89
3.2.4.	Sąsiedztwo heteroatomu	98
3.2.5.	Przypadkowa zbieżność przesunięć chemicznych grup sygnałów	100
3.3.	Intensywność integralna sygnałów	100
3.4.	Przesunięcia chemiczne oraz czynniki wpływające na jego wielkość i zmiany wartości ..	106
3.4.1.	Wiadomości ogólne	106
3.4.2.	Gęstość elektronowa wokół protonu	111
3.4.3.	Pole magnetyczne indukowane przez wiązania	114
3.4.4.	Obecność wiązania wodorowego	119
3.4.5.	Wartość indukcji B_0 zewnętrznego pola magnetycznego	122
3.4.6.	Temperatura analizowanej próbki	122
3.4.7.	Stężenie analizowanego roztworu	122
3.4.8.	Rodzaj rozpuszczalnika	122
3.4.9.	Obecność substancji paramagnetycznych	124
3.5.	Wykorzystywanie przesunięć chemicznych do interpretacji widm ^1H NMR	124
3.6.	Sprężenie spinowo-spinowe	128
3.7.	Wartość stałej sprężenia	132
3.7.1.	Wiadomości ogólne	132
3.7.2.	Geminalna stała sprężenia 2J	133
3.7.3.	Wicynalna stała sprężenia 3J	136
3.7.4.	Sprężenie poprzez cztery i więcej wiązań	140
3.8.	Układy spinowe a multipletowość (krotność) sygnału oraz czynniki określające liczbę linii w multipiecie	141
3.8.1.	Wiadomości ogólne	141
3.8.2.	Kwantowa liczba spinowa sprzęgających się jąder	142
3.8.3.	Liczba sprzęgających się jąder (protonów)	142
3.8.4.	Liczba stałych sprzężeń między sprzęgającymi się protonami	145
3.8.5.	Stosunek $\Delta\nu/J$	147
3.9.	Wykorzystanie sprzężenia spinowo-spinowego do określania struktury związku	156
3.10.	Sposoby ułatwiające interpretację widm ^1H NMR	158
3.10.1.	Wiadomości ogólne	158
3.10.2.	Zmiana częstości podstawowej	158
3.10.3.	Zmiana rozpuszczalnika	158
3.10.4.	Wprowadzenie odczynnika przesunięcia chemicznego	158
3.10.5.	Zmiana innych czynników środowiskowych	160
3.10.6.	Wymiana izotopowa	160
3.10.7.	Rezonans wielokrotny	160
3.11.	Jądrowy efekt Overhausera (NOE)	168
3.12.	Określanie przesunięć chemicznych protonów w związkach organicznych na podstawie doświadczalnie wyznaczonych zależności	175

3.13.	Przykłady interpretacji widm ^1H NMR	182
3.14.	Zadania z zakresu ^1H NMR	191
	Literatura	201

4. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego węgla ^{13}C / 203

4.1.	Specyfika widm ^{13}C NMR	203
4.1.1.	Warunki rejestracji widm ^{13}C NMR	203
4.1.2.	Odsprężanie oddziaływań spinowo-spinowych ^1H – ^{13}C	205
4.1.3.	Wzmocnienie sygnałów poprzez efekt Overhausera	206
4.2.	Widmo ^{13}C NMR a struktura cząsteczek	207
4.2.1.	Wpływ symetrii na liczbę sygnałów węglowych. Określanie liczby nierównocennych pozycji atomów węgla	207
4.2.2.	Procesy dynamiczne jako przyczyna uśrednienia sygnałów grup nierównocennych	212
4.3.	Przesunięcia chemiczne a struktura cząsteczki	218
4.3.1.	Czynniki wewnątrzcząsteczkowe wpływające na przesunięcie chemiczne atomów węgla	220
4.3.2.	Czynniki środowiskowe wpływające na wartość przesunięcia chemicznego	231
4.4.	Określanie otoczenia chemicznego atomów węgla na podstawie przesunięcia chemicznego ich sygnałów	233
4.5.	Przewidywanie przesunięć chemicznych atomów węgla na podstawie korelacji empirycznych	235
4.5.1.	Wiadomości ogólne	235
4.5.2.	Obliczanie wartości przesunięć chemicznych węgli alifatycznych w związkach z różnymi grupami funkcyjnymi	236
4.5.3.	Obliczanie wartości przesunięć chemicznych węgli alkenowych	239
4.5.4.	Obliczanie wartości przesunięć chemicznych węgli alkinowych	241
4.5.5.	Obliczanie wartości przesunięć chemicznych atomów węgla w monopodstawionych pochodnych benzenu	243
4.5.6.	Porównywanie przesunięć chemicznych	243
4.6.	Specjalne techniki pozwalające na uzyskiwanie dodatkowych informacji o atomach węgla	244
4.6.1.	Określanie liczby atomów wodoru związanych z atomami węgla. Metoda DEPT	244
4.6.2.	Analiza ilościowa w spektrometrii ^{13}C NMR	248
4.6.3.	Metoda selektywnego odsprężania i metoda „off resonance”	251
4.6.4.	Informacje strukturalne przenoszone przez strukturę multipletową sygnałów	254
4.6.5.	Informacje strukturalne przenoszone przez wartości stałych sprzężenia spinowo-spinowego	258
4.6.6.	Wykrywanie atomów węgla odległych o dwa lub trzy wiązania od wybranych atomów wodoru. Heterojądrowy efekt Overhausera	262
4.6.7.	Wymiana izotopowa	264
4.7.	Rozwiązywanie problemów strukturalnych z wykorzystaniem widm ^{13}C NMR	265
4.8.	Zadania	267
	Literatura	269

5. Podstawowe informacje dotyczące spektrometrii magnetycznego rezonansu jąder ^{14}N i ^{15}N , ^{31}P , ^{19}F , ^{17}O , ^{29}Si / 271

5.1.	Spektrometria magnetycznego rezonansu jąder azotu ^{14}N i ^{15}N	271
5.1.1.	Uwagi dotyczące sposobu rejestracji widm ^{14}N i ^{15}N NMR	271
5.1.2.	Przesunięcia chemiczne w spektrometrii azotu	273
5.1.3.	Stałe sprzężenia spinowo-spinowego w spektrometrii ^{15}N NMR i ^{14}N NMR	278

5.2.	Spektrometria magnetycznego rezonansu jąder fosforu ^{31}P	279
5.2.1.	Uwagi dotyczące rejestracji widm ^{31}P NMR	279
5.2.2.	Przesunięcia chemiczne w spektrometrii ^{31}P NMR	279
5.2.3.	Multipletowość sygnałów oraz wartości stałych sprzężeń w spektrometrii ^{31}P NMR	280
5.3.	Spektrometria magnetycznego rezonansu jąder fluoru ^{19}F	282
5.3.1.	Uwagi dotyczące rejestracji widm ^{19}F NMR	282
5.3.2.	Przesunięcia chemiczne w spektrometrii ^{19}F NMR	283
5.3.3.	Multipletowość sygnałów oraz wartości stałych sprzężeń spinowo-spinowych w spektrometrii ^{19}F NMR	285
5.4.	Inne jądra magnetyczne ważne z punktu widzenia chemii organicznej	286
	Literatura	288

6. Dwuwymiarowa spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego 2D NMR / 289

6.1.	Zasada rejestracji widm 2D NMR	289
6.2.	Widma ^1H , ^1H COSY. Identyfikacja sąsiadujących protonów	295
6.3.	Widma ^{13}C , ^1H COSY (^{13}C , ^1H HETCOR). Wykrywanie protonów związanych bezpośrednio z atomami węgla	298
6.4.	^{13}C , ^1H COSY (^{13}C , ^1H HETCOR) z detekcją na widmie protonowym	301
6.5.	Widma ^{13}C , ^1H HETCOR dalekiego zasięgu	301
6.6.	Metody Relayed. Wykrywanie jąder należących do wspólnych układów spinowych	304
6.7.	Widma 1D oraz 2D INADEQUATE. Wykrywanie par sąsiadujących węgli ^{13}C	306
6.8.	Widma NOESY. Rozpoznawanie bliskości przestrzennej	309
6.9.	Dwuwymiarowe widma J -rozdzielcze	312
6.10.	NMR z gradientem pola PFG NMR (Pulsed Field Gradient NMR)	313
6.11.	Widma NMR próbek stałych	314
6.12.	Zadania	321
	Literatura	322

7. Spektroskopia w podczerwieni / 323

7.1.	Wstęp	323
7.2.	Podstawy spektroskopii oscylacyjnej, spektroskopii Ramana i spektroskopii oscylacyjno-rotacyjnej	324
7.2.1.	Model oscylatora harmonicznego i anharmonicznego, prawdopodobieństwo przejścia, reguły wyboru	324
7.2.2.	Drgania normalne, częstości grupowe, sprzężenie mechaniczne oscylatorów	327
7.2.3.	Rodzaje przejść między poziomami energetycznymi oscylatorów, pasma kombinacyjne, rezonans Fermiego	331
7.2.4.	Spektroskopia Ramana	331
7.2.5.	Symetria cząsteczki a jej widmo oscylacyjne	335
7.2.6.	Spektroskopia oscylacyjno-rotacyjna	336
7.3.	Rejestracja widm IR	338
7.3.1.	Wstęp	338
7.3.2.	Dwuwiązkowy dyspersyjny spektrofotometr IR	339
7.3.3.	Spektrometr Fouriera	340
7.3.4.	Metodyka przygotowania próbek	344
7.4.	Interpretacja widma absorpcyjnego w podczerwieni	347

7.4.1.	Regiony absorpcji	347
7.4.2.	Uwagi o metodyce interpretacji widma	349
7.4.3.	Absorpcja w podczerwieni węglowodorów	351
7.4.4.	Absorpcja w podczerwieni tlenowych związków organicznych	357
7.4.5.	Absorpcja w podczerwieni azotowych związków organicznych	363
7.4.6.	Wiązania wodorowe w spektroskopii IR	367
7.4.7.	Przykłady rozwiązywania problemów z zakresu spektroskopii w podczerwieni	371
	Literatura	387

8. Spektroskopia elektronowa oraz metody chiralooptyczne / 389

8.1.	Pojęcia podstawowe	389
8.2.	Budowa spektrofotometrów i wykonywanie widm	391
8.3.	Zależność widma elektronowego od budowy cząsteczki	395
8.3.1.	Widma elektronowe związków niesprzężonych	395
8.3.2.	Widma elektronowe związków mających sprzężone układy wiązań wielokrotnych	398
8.4.	Przewidywanie widma elektronowego na podstawie reguł addytywności	406
8.5.	Przykłady zastosowań spektroskopii UV-VIS	409
8.5.1.	Wstęp	409
8.5.2.	Identyfikacja związków organicznych przez porównanie i analizę ich widm elektronowych	409
8.5.3.	Określenie oddziaływań sterycznych w cząsteczce	411
8.5.4.	Badanie stanów równowagi	413
8.5.5.	Wykrywanie nietrwałych produktów pośrednich	417
8.6.	Metody chiralooptyczne	420
8.6.1.	Wstęp	420
8.6.2.	Charakterystyka światła spolaryzowanego	420
8.6.3.	Oddziaływanie światła spolaryzowanego ze związkami chiralnymi	422
8.6.4.	Reguły oktantów i ich zastosowanie do badań stereochemicznych metodami ORD i CD	427
8.7.	Metody emisyjne — fluorescencja i fosforescencja	432
8.8.	Zadania	433
	Literatura	435

9. Spektrometria masowa / 436

9.1.	Wstęp	436
9.2.	Pomiar widma masowego	438
9.2.1.	Podstawy fizyczne pomiaru widma masowego	438
9.2.2.	Układy wprowadzania próbki; GC-MS i LC-MS	441
9.2.3.	Metody jonizacji próbki	443
9.2.4.	Analizatory stosowane w spektrometrach masowych	448
9.2.5.	Detektor i rejestrator	454
9.3.	Rodzaje jonów w spektrometrii masowej	454
9.4.	Spektrometria masowa w badaniach struktury związków organicznych	458
9.4.1.	Wstęp	458
9.4.2.	Określenie masy cząsteczkowej i wzoru sumarycznego związku	459
9.4.3.	Proces fragmentacji — ogólne zasady	463
9.4.4.	Główne drogi fragmentacji związków organicznych	468
9.4.5.	Fragmentacja głównych klas związków	471
9.4.6.	Interpretacja widma masowego	500
	Literatura	503

10. Analiza rentgenostrukturalna monokryształów / 505

10.1. Wstęp	505
10.2. Przykładowe wyniki analizy rentgenostrukturalnej prostych substancji organicznych	506
10.3. Monokryształy i dyfraktometri	510
10.3.1. Wiadomości ogólne	510
10.3.2. Monokryształy	511
10.3.3. Dyfraktometri	512
10.3.4. Dyfraktometr kołowy, pomiar refleksów, sterowanie pomiarami	514
10.4. Budowa wewnętrzna kryształu, komórka elementarna, układ krystalograficzny	515
10.5. Dyfrakcja promieni rentgenowskich w kryształach. Kąt Bragga θ	516
10.6. Wewnętrzna symetria kryształów. Sieci, grupy punktowe i przestrzenne	519
10.7. Pomiar i analiza nateżeń refleksów	520
10.8. Problem fazowy i jego rozwiązanie	522
10.9. Udokładnianie i wskaźnik rozbieżności	526
10.10. Parametry pozycyjne atomów, długości wiązań, kąty walencyjne i torsyjne	527
10.11. Graficzne przedstawienie wyników	529
10.12. Określanie konfiguracji bezwzględnej związków chiralnych	534
10.13. Zadania	535
Literatura	537

11. Łączne użycie metod spektroskopowych w celu ustalenia struktury związku / 538

11.1. Współczesna metodyka identyfikacji struktury związków organicznych	538
11.2. Porównanie przydatności różnych metod spektroskopowych do rozwiązywania problemów strukturalnych	543
11.3. Identyfikacja elementów struktury nieznanego związku	545
11.3.1. Czystość i jednorodność próbki	545
11.3.2. Określanie układu macierzystego i szkieletu węglowego	547
11.3.3. Określanie grup funkcyjnych i ich krotności w związku	548
11.3.4. Określanie stereochemii izomerów konformacyjnych i konformacyjnych	549
11.4. Przykłady identyfikacji substancji organicznych	550
Literatura	569

Załącznik: Tabele korelacyjne / 571

Rozwiązania zadań / 649

Skorowidz / 651