Министерство образования и науки Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

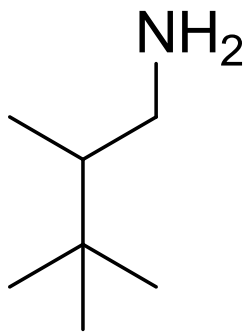
ИДЕНТИФИКАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ, СОДЕРЖАЩИХ АМИНОГРУППУ, МЕТОДАМИ ИК- , ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

Выполнила студент гр. 4Д00 Станкевич К.С.

Томск – 2013 г.

Амины

- органические соединения, имеющие общую формулу RNH_2, R_2NH или R_3N, где R – арильная или алкильная группа.[1]

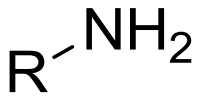


2,3,3 – триметилбутан – 1 – амин

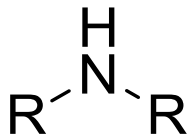
[1] – *R.T. Morrison, R.N. Boyd. Organic chemistry. – Allyn and Bacon Ink., Boston, 1979. – 1133 p.*

Классификация

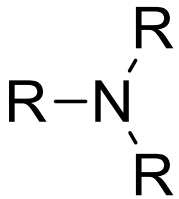
- *В зависимости от числа групп, связанных с атомом азота:*



первичные амины

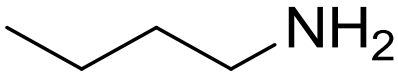


вторичные амины

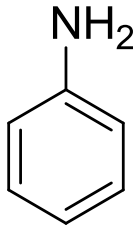


третичные амины

- *В зависимости от характера заместителя:*



алифатические амины



ароматические амины

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Аминогруппа характеризуется специфическими полосами поглощения, обусловленными **валентными и деформационными колебаниями связи N-H и валентными колебаниями связи C-N**[2]

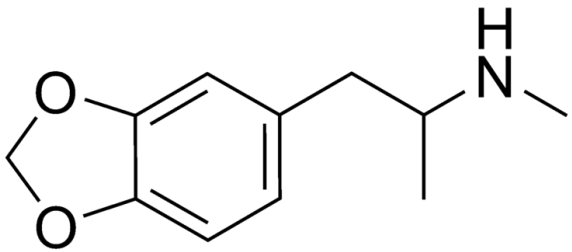
Характеристические полосы поглощения в области основных частот колебаний связей органических молекул, содержащих аминогруппу[2,3]

[2] - *Е.А. Краснокутская, Физико-химические методы анализа биологически активных веществ: Учебное пособие. // Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 208 с.*

[3] – *Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. //М.:Мир, БИНОМ. Лаборатория знаний. – 438 с.*

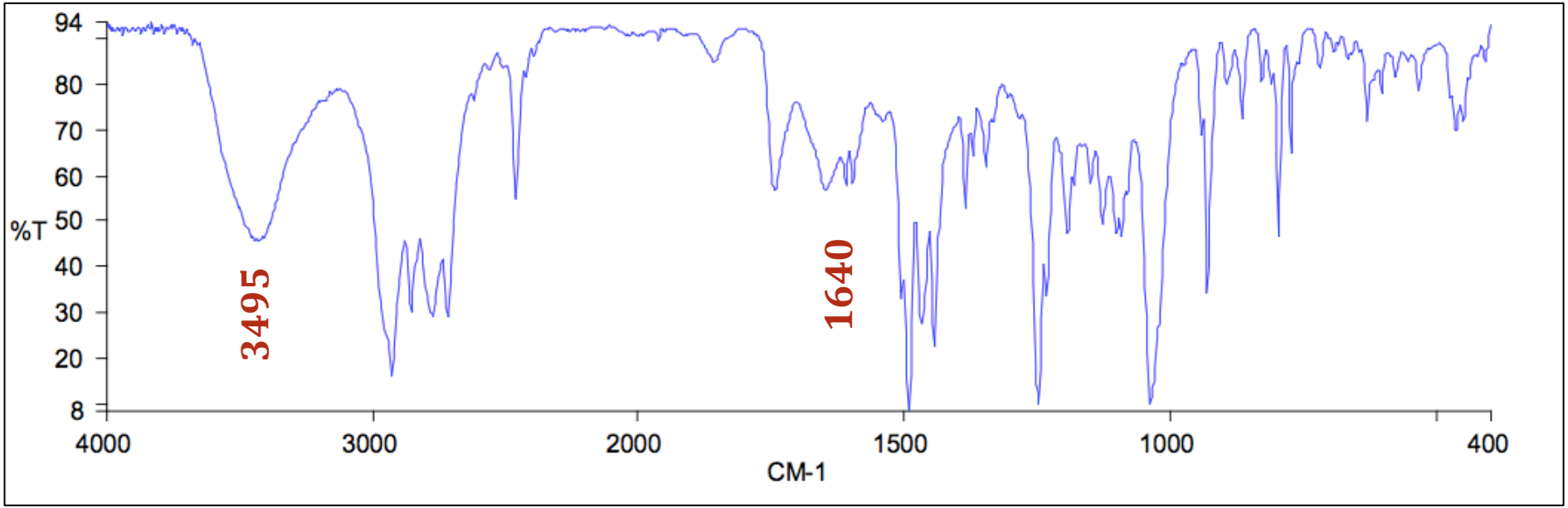
Алифатические амины	
Первичные амины	
N-H	ν_{as} (**3500** см$^{-1}$); ν_{s} (**3400** см$^{-1}$) 2 узкие полосы (резонанс Ферми)
	δ (**1650-1580** см$^{-1}$), ср., сл. $\delta_{веерные}$ (**909 – 666** см$^{-1}$), ср., сл. (2 полосы)
C-N	ν (**1250 – 1020** см$^{-1}$), ср. (практического значения не имеет)
Вторичные амины	
N-H	ν (**3350 – 3310** см$^{-1}$) , сл.
	δ - трудно зафиксировать $\delta_{веерные}$ (**909 – 666** см$^{-1}$), ср.-сл.
C-N	ν (**1250 – 1020** см$^{-1}$), ср. (практического значения не имеет)
Третичные амины	
C-N	ν (**1250 – 1020** см$^{-1}$), ср. (практического значения не имеет)

Ароматические амины	
Первичные амины	
N-H	ν_{as} (**3500** см$^{-1}$); ν_{s} (**3400** см$^{-1}$) 2 узкие полосы (резонанс Ферми)
	δ (**1650-1580** см$^{-1}$), ср.-сл. $\delta_{веерные}$ (**909 – 666** см$^{-1}$), ср.-сл. (2 полосы)
C-N	ν (**1340 – 1250** см$^{-1}$), ср. (практического значения не имеет)
Вторичные амины	
N-H	ν (**3350 – 3310** см$^{-1}$), ср.
	δ (**1515** см$^{-1}$); $\delta_{веерные}$ (**909 – 666** см$^{-1}$), ср.-сл.
C-N	ν (**1350 – 1280** см$^{-1}$), ср. (практического значения не имеет)
Третичные амины	
C-N	ν (**1360 – 1310** см$^{-1}$), ср. (практического значения не имеет)

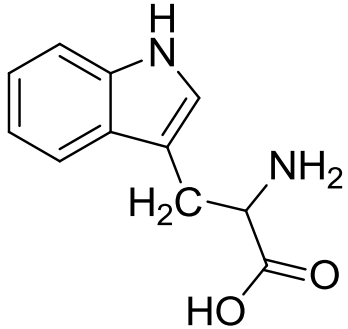


$\nu_{N\text{-}H}$ – 3495 см$^{-1}$
$\delta_{N\text{-}H}$ – 1640 см$^{-1}$

Метилендиоксиметамфетамин («Экстази»)

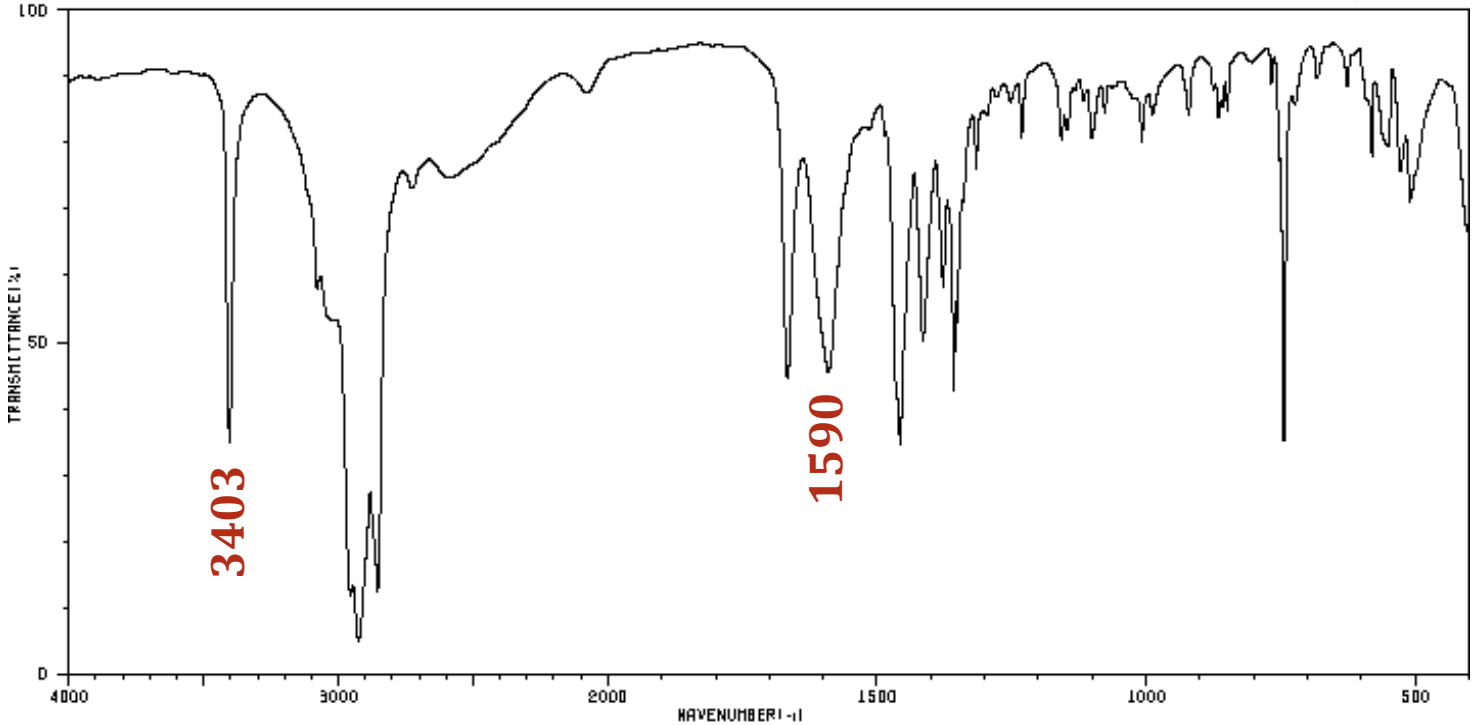


Экспертное исследование производных амфетамина: Методические рекомендации/ Алексеев И.Г. и др. -М.: ЭКЦ МВД России, 1997. - 47 с.



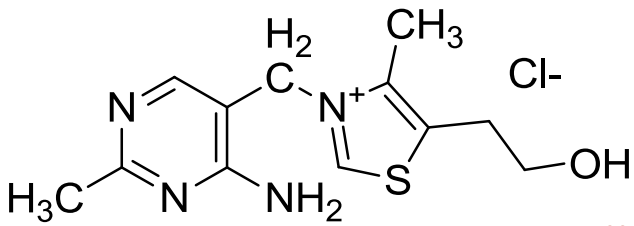
L-триптофан

$\nu_{N\text{-}H}$ – 3403 см$^{-1}$
$\delta_{N\text{-}H}$ – 1590 см$^{-1}$



- *Относится к числу незаменимых аминокислот*
- *Содержится в бобовых, мясе, молоке*
- *Недостаток триптофана вызывает пеллагру [1]*

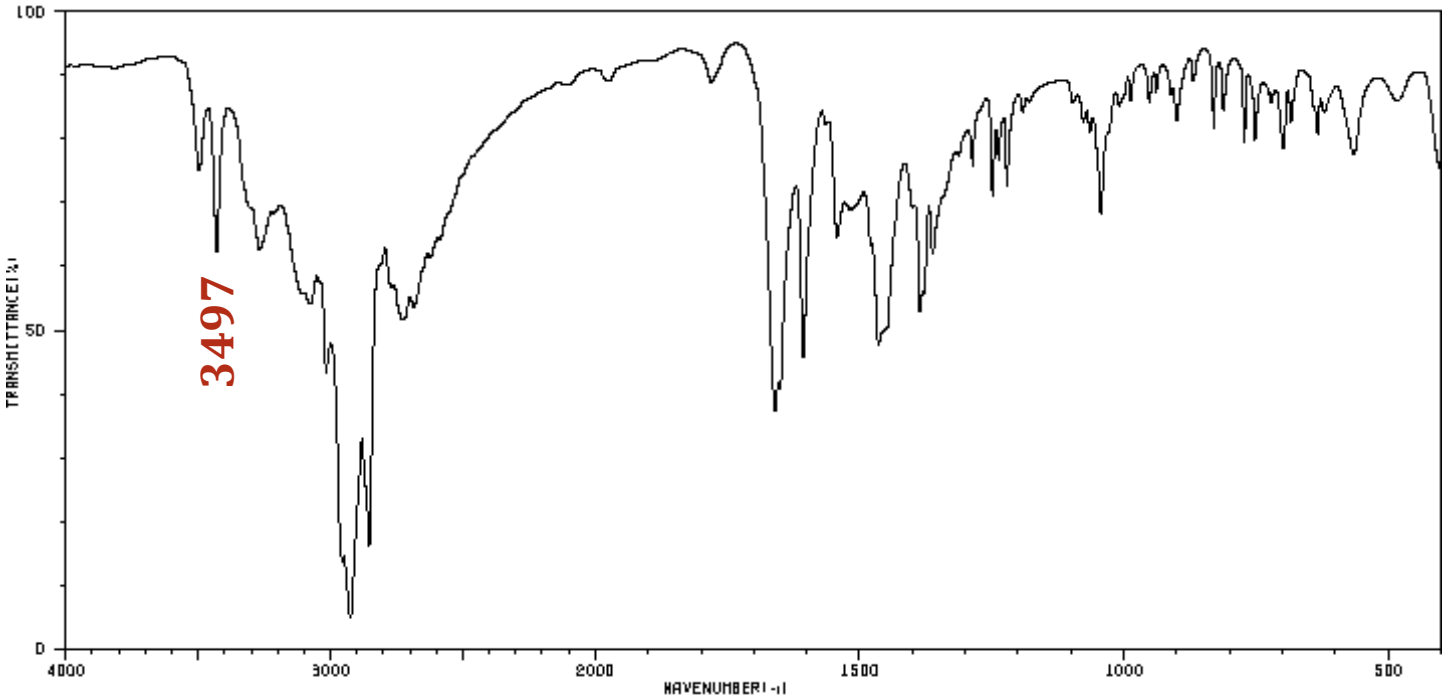
Spectral Database for Organic Compounds SDBS , http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi



HCl

$\nu_{N\text{-}H}$ – 3497 см$^{-1}$

тиамина гидрохлорид



- *Витамин B_1*
- *Содержится в пшеничном хлебе, шпинате*
- *Системный дефицит тиамина вызывает болезнь бери-бери [2]*

Spectral Database for Organic Compounds SDBS , http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ЯДЕР ^{13}C

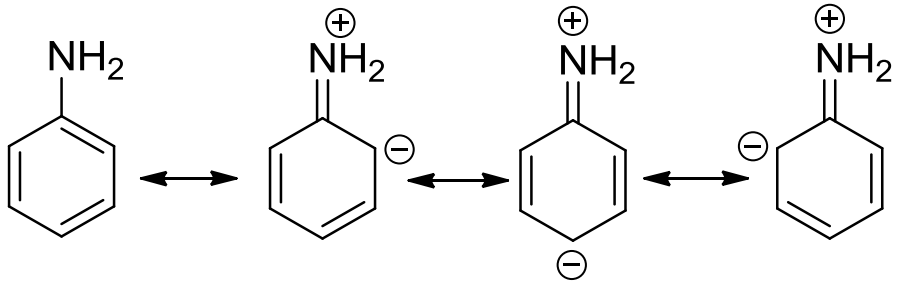
	Отнесение	Спектральный диапазон	Комментарии
ЯМР ^{13}C	al C–N	25–80 м. д.	Смещение по сравнению с сигналом C–H от ≈+20 м. д. до ≈+30 м. д.
	al C–(C–N)	10–60 м. д.	Смещение по сравнению с сигналом C–(C–C) ≈+2 м. д.
	al C–(C–C–N)	10–60 м. д.	Смещение по сравнению с сигналом C–(C–C–C) ≈–2 м. д.
	(C)=C–N	120–170 м. д.	Смещение по сравнению с сигналом (C)=C–C ≈+20 м. д.
	C=(C–N)	75–125 м. д.	Смещение по сравнению с сигналом C=(C–C) ≈–25 м. д.

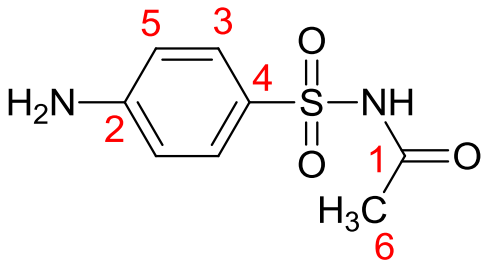
Химические сдвиги ядер углерода, связанных с азотом.[3] Алифатические амины.

Отнесение	Спектральный диапазон	Комментарии
ar C–N	130–150 м. д.	Смещение по сравнению с сигналом C–H ≈+20 м. д.
ar C–(C–N)	100–130 м. д.	Смещение по сравнению с сигналом C–(C–H): *орто* ≈–15 м. д., *мета* ≈+1 м. д., *пара* ≈–10 м. д.

Химические сдвиги ядер углерода, связанных с азотом.[3]
Ароматические амины.

- В ариламинах аминогруппа оказывает +М-эффект за счет наличия неподеленной электронной пары:

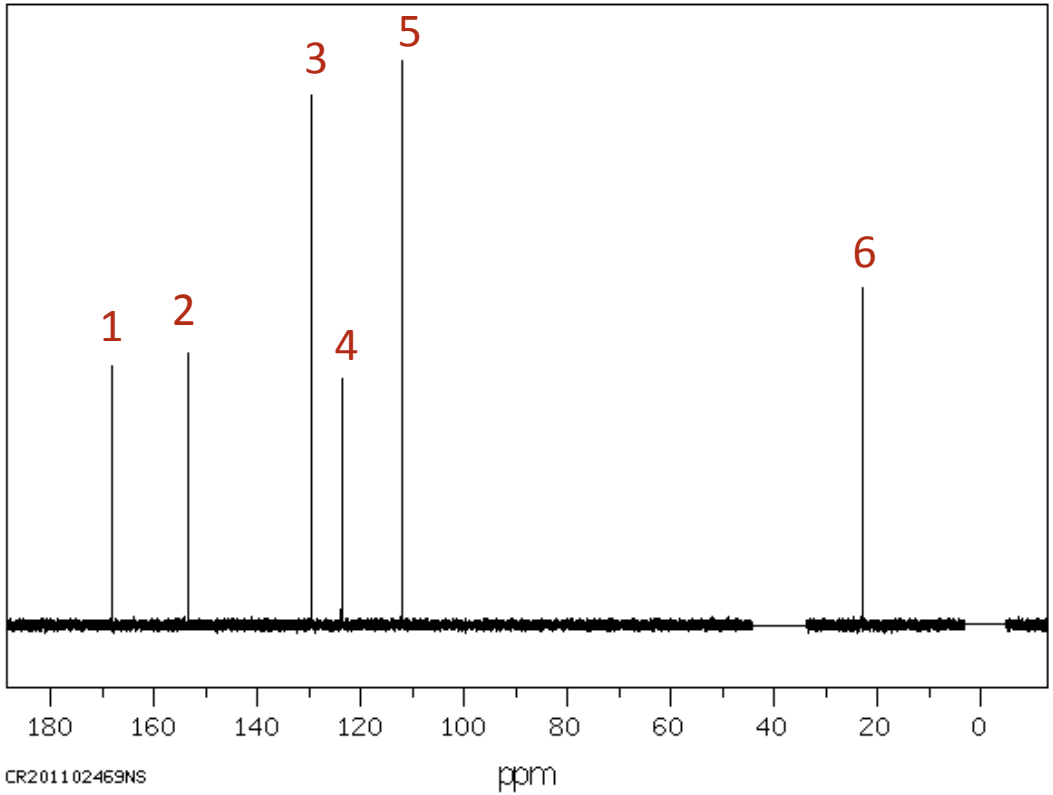




100.40 MHz

0.024 g : 0.5 ml DMSO-d_6

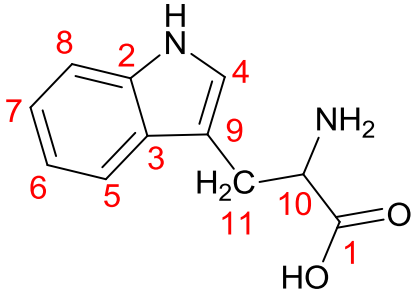
N-(п-аминофенилсульфонил)ацетамид



Номер атома C	ppm
1	168.21
2	153.50
3	129.63
4	123.82
5	112.18
6	23.05

- *Относится к группе сульфаниламидов*
- *Сульфаниламиды – антибактериальные препараты [2]*

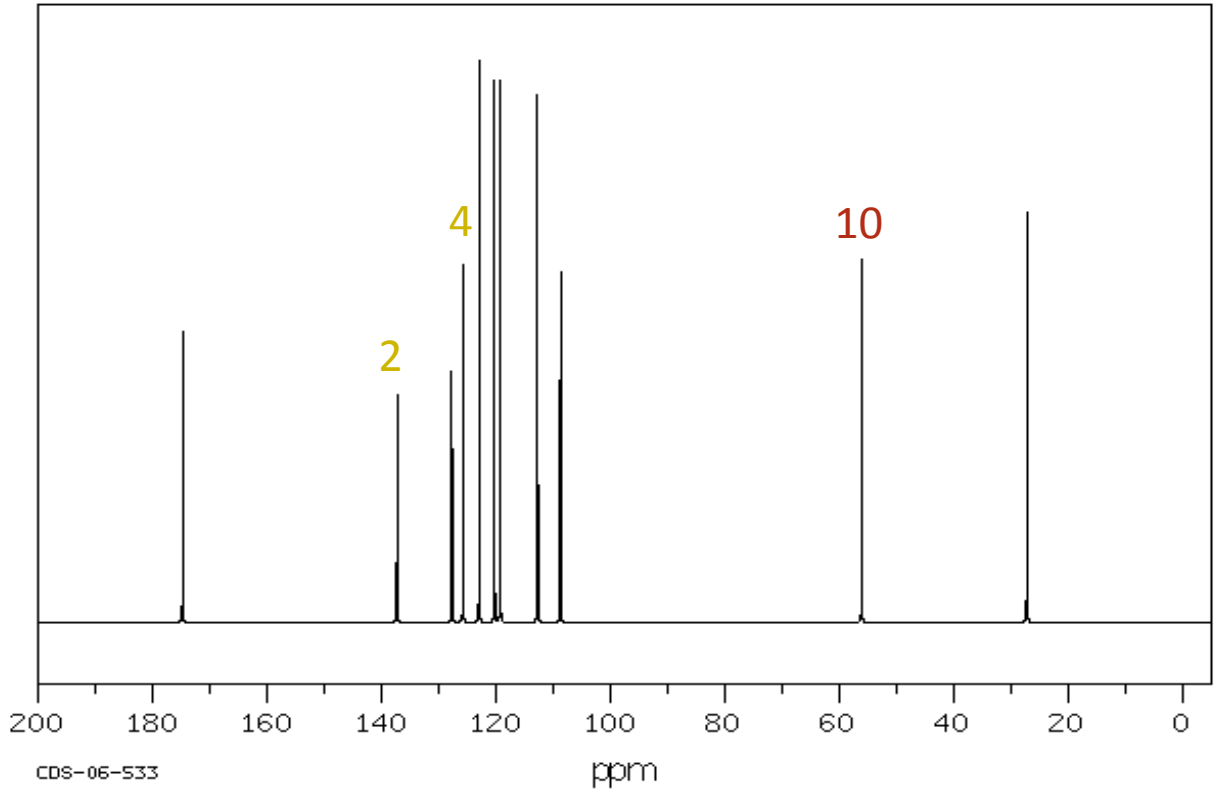
Spectral Database for Organic Compounds SDBS , http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi



L-триптофан

25.16 MHz

saturated in D_2O at 80C



Номер атома C	ppm
1	174.75
2	137.28
3	127.69
4	125.76
5	122.93
6	120.27
7	119.27
8	112.74
9	108.74
10	56.10
11	27.21

Spectral Database for Organic Compounds SDBS , http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

СПЕКТРОСКОПИЯ ПРОТОННОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Химические сдвиги протонов аминогруппы в зависимости от растворителя, концентрации и образования водородной связи находятся в интервале от 0,5 до 5 м.д. Сигналы аммониевых протонов появляются в интервале от 6-9 м.д.[3]

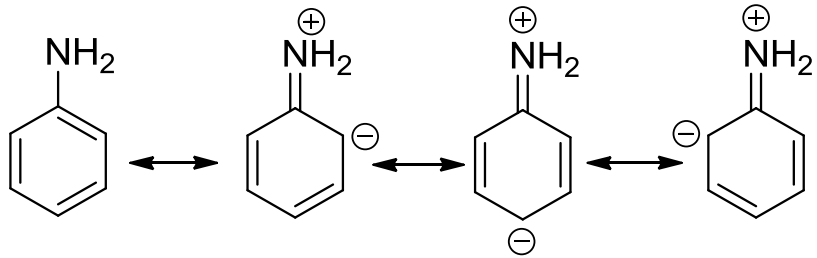
	Отнесение	Спектральный диапазон	Комментарии
ЯМР ^{1}H	al C–NH	0,5–4,0 м. д.	
	ar C–NH	2,5–5,0 м. д.	
	al или ar N^+H	6,0–9,0 м. д.	Часто широкий
	CH_3–N	2,3–3,1 м. д.	Синглет
	CH_2–N	2,5–3,5 м. д.	
	CH–N	3,0–3,7 м. д.	
	CH–N^+	3,2–4,0 м. д.	

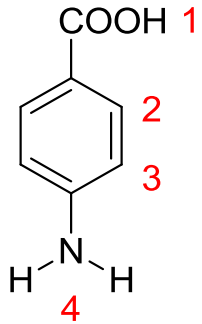
Химические сдвиги ядер водорода, связанных с азотом.[3] Алифатические амины.

Отнесение	Спектральный диапазон	Комментарии
ar CH–(C–N)	6,0–7,5 м. д.	Для С-ароматических соединений смещение по сравнению с сигналом CH–(C–H): *орто* ≈–0,8 м. д., *мета* ≈–0,2 м. д., *пара* ≈–0,7 м. д.
ar CH–(C–N⁺)	7,5–8,0 м. д.	Для С-ароматических соединений смещение по сравнению с сигналом CH–(C–H): *орто* ≈+0,7 м. д., *мета* ≈+0,4 м. д., *пара* ≈+0,3 м. д.

Химические сдвиги ядер водорода, связанных с азотом.[3] Ароматические амины.

- В ариламинах аминогруппа оказывает +М-эффект за счет наличия неподеленной электронной пары:



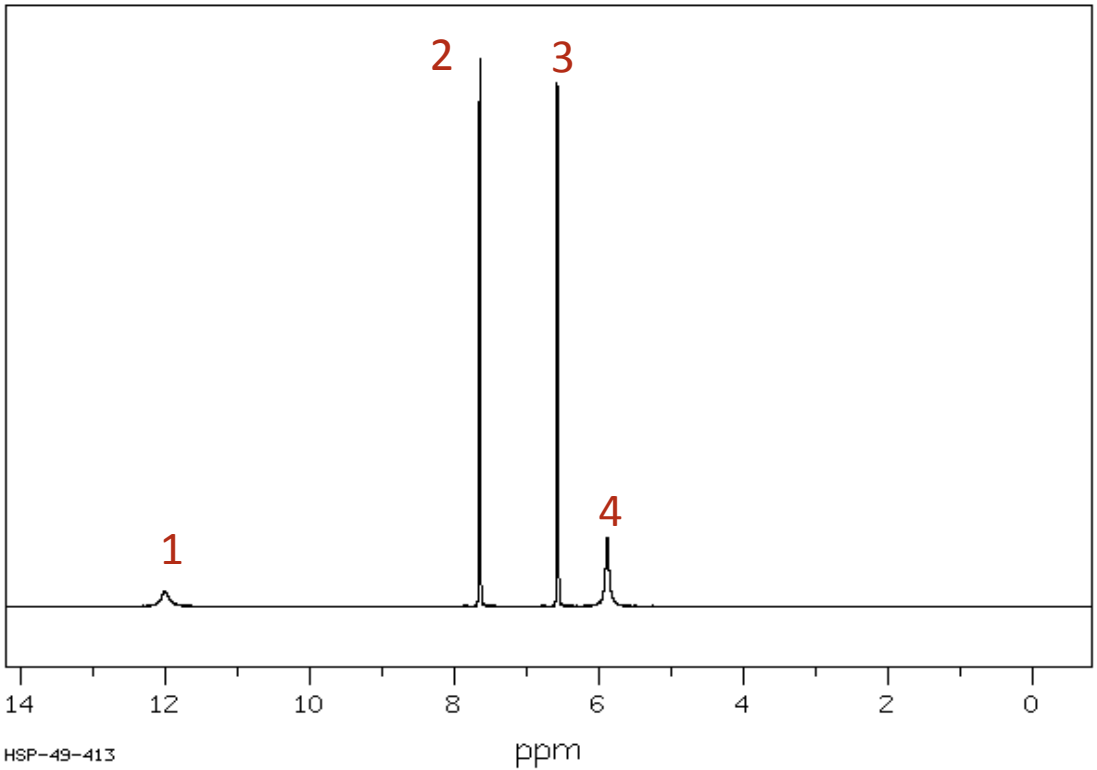


399,65 MHz

0.032 g : 0.5 ml DMSO-d_6

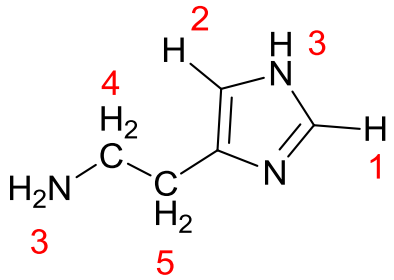
n-аминобензойная кислота

Номер протона	ppm
1	12.0
2	7.650
3	6.573
4	5.89



- *Витамин B_{10} или H_1*
- *Участвует в синтезе пуринов и пиримидинов в составе кофакторов*
- *Сбалансированное питание удовлетворяет суточную потребность [1]*

Spectral Database for Organic Compounds SDBS , http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

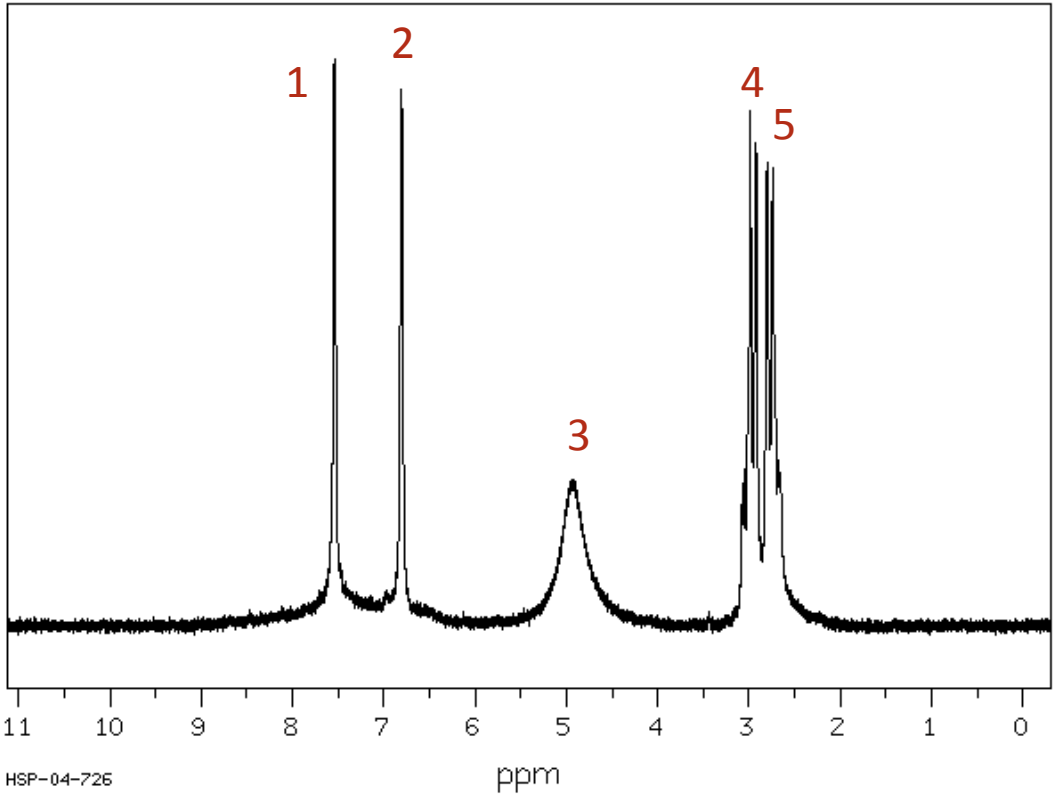


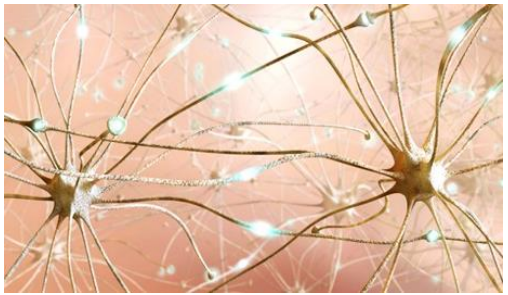
Гистамин

89,56 MHz

0.034 g : 0.5 ml $CDCl_3$

Номер протона	ppm
1	7.538
2	6.804
3	4.9
4	2.97
5	2.75





- *Является нейромедиатором*
- *Используется как лекарственное средство*
- *Широко используется для диагностики [2]*

Spectral Database for Organic Compounds SDBS , http://sdbs.riodb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

Литература (комментарии к соединениям)

1. Ю.А. Овчинников. Биоорганическая химия. // М.:Просвещение, 1987. – 815 с.
2. В.В. Племенков. Введение в химию природных соединений. //Казань, 2001. – 376 с.

Спасибо за внимание