

Spektriniai analizės metodai

Lektorius:
chemijos mokytojas metodininkas
dr. Romanas Voronovič

Spektrinių analizės metodų suteikiama informacija apie junginio struktūrą

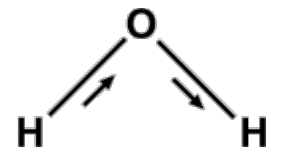
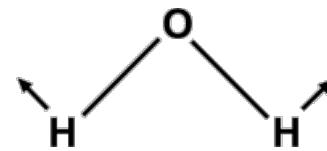
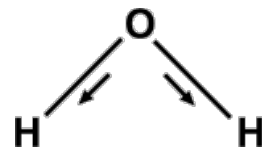
Retu atveju galima nustatyti junginio struktūrą, vadovaujantis tik vieno spektrinio analizės metodo duomenimis. Dažniausiai, reikia visų trijų:

- Infraraudonoji (IR) spektroskopija suteikia informacijos apie junginyje esančias funkcinės grupes ir ryšius tarp atomų.
- Masių spektrometrija (MS) leidžia nustatyti junginio molekulinę masę ir junginio jonų fragmentų molekulinės mases.
- Branduolių magnetiniu rezonansu (^1H BMR) galima nustatyti junginyje esančių skirtingų vandenilio aplinkų skaičių bei numatyti junginio struktūrą.

Infraraudonoji (IR) spektroskopija

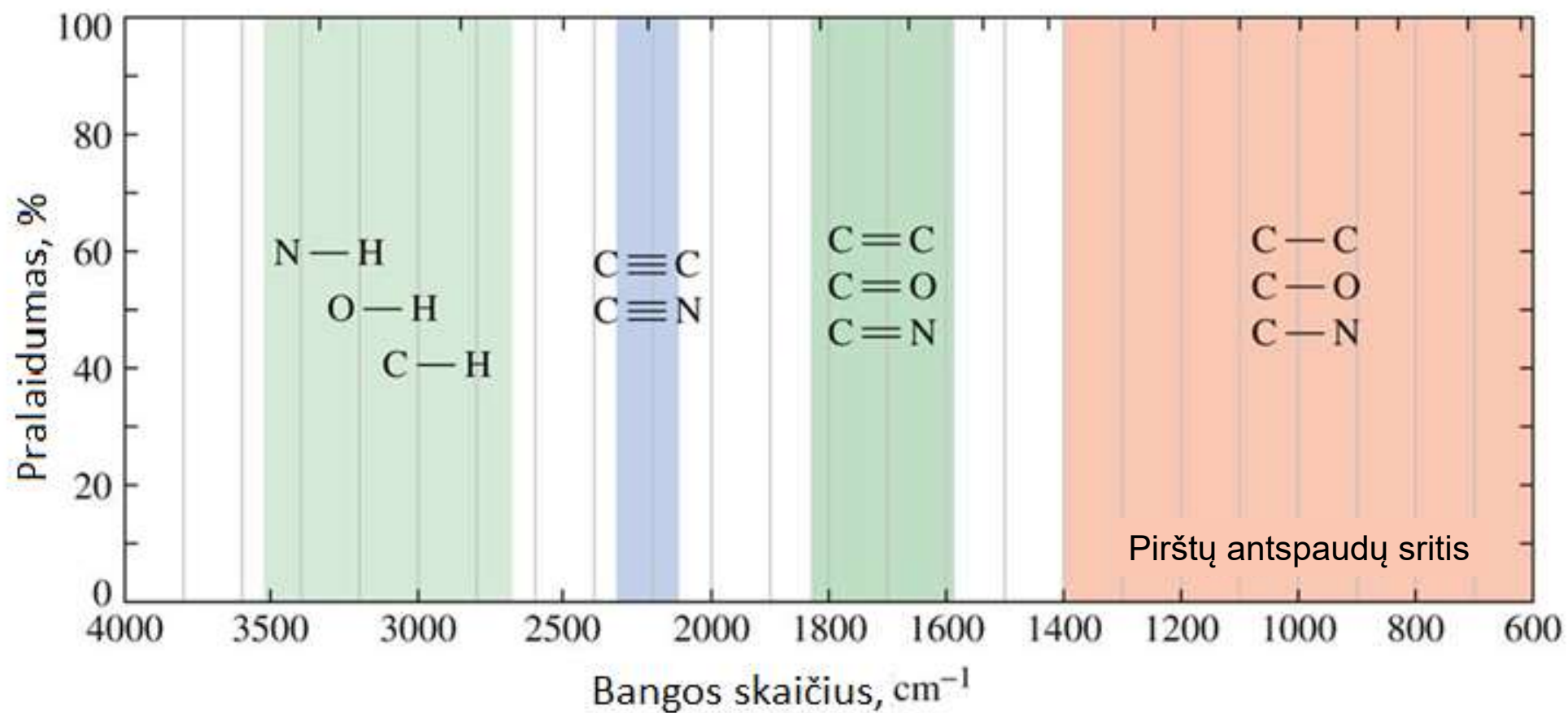
IR spektroskopija

- Skirtingi kovalentiniai ryšiai yra skirtingo stiprumo, todėl ryšiai, veikiami IR spinduliuotės, vibruoja skirtingais dažniais.
- Virpesių dažnį fiksuoja IR spektrometras.
- Galimi įvairūs virpesių tipai: simetriniai ir asimetriniai tempimai, lenkimai, svyravimai ir pan.



Bangos skaičiai

Kai kurių cheminių ryšių absorbcijos juostų bangos skaičiai



IR spektrų bangos skaičiai

Ryšys	Kur aptinkamas	Bangos skaičiai	Intensyvumas
C–Cl	chloralkanai	600-800	intensyvi
C–O	Alkoholiai, karboksirūgštys, esteriai, eteriai	1050-1410	intensyvi
C=C	alkenai	1620-1680	Vidutinė arba silpna, keliagubos smailės
C=O	Aldehidai, ketonai, karboksirūgštys, esteriai	1700-1750	intensyvi
C≡C	alkinai	2100-2260	įvairus
O–H	Vandenilinis ryšys tarp karboksirūgščių	2500-3400	Intensyvi, labai plati
C–H	Alkanai, alkenai, arenai	2850-3100	Intensyvi
O–H	Vandenilinis ryšys tarp alkoholių ir fenolių	3200-3600	Intensyvi, plati
N–H	Pirminiai aminai	3300-3500	Vidutinė, dviguba

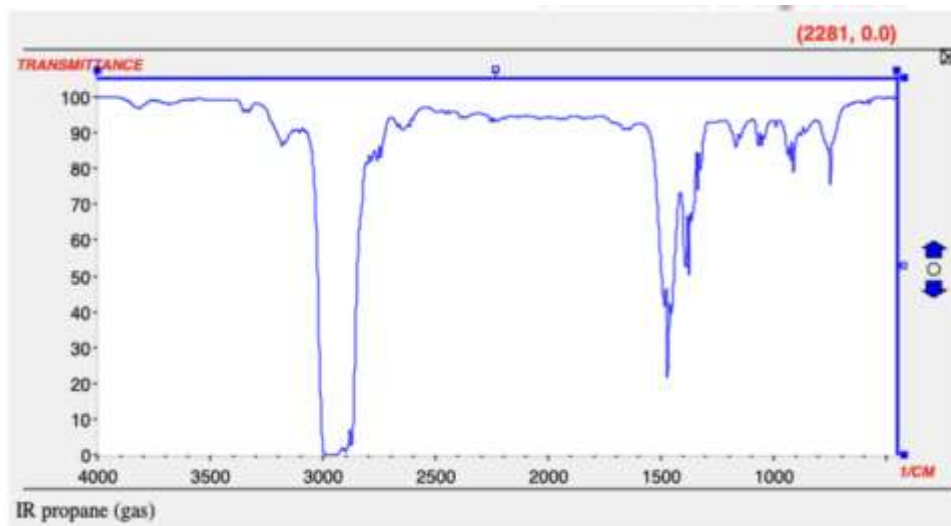
Animated Spectra

https://cbc-uged.asc.ohio-state.edu/anim_spectra/index.html

Puikus įrankis nagrinėjant spektrus – Animated Spectra.

Skirta:

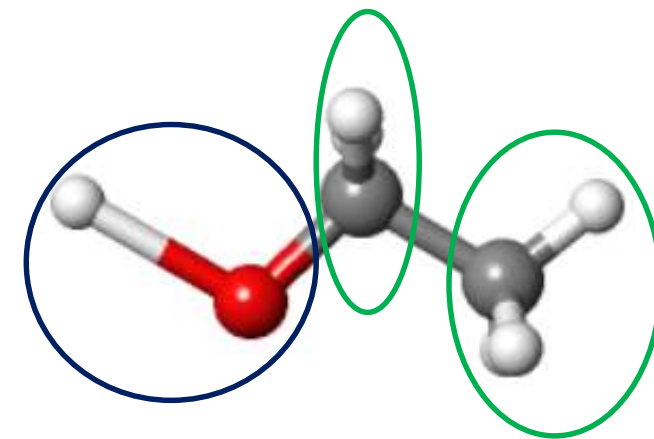
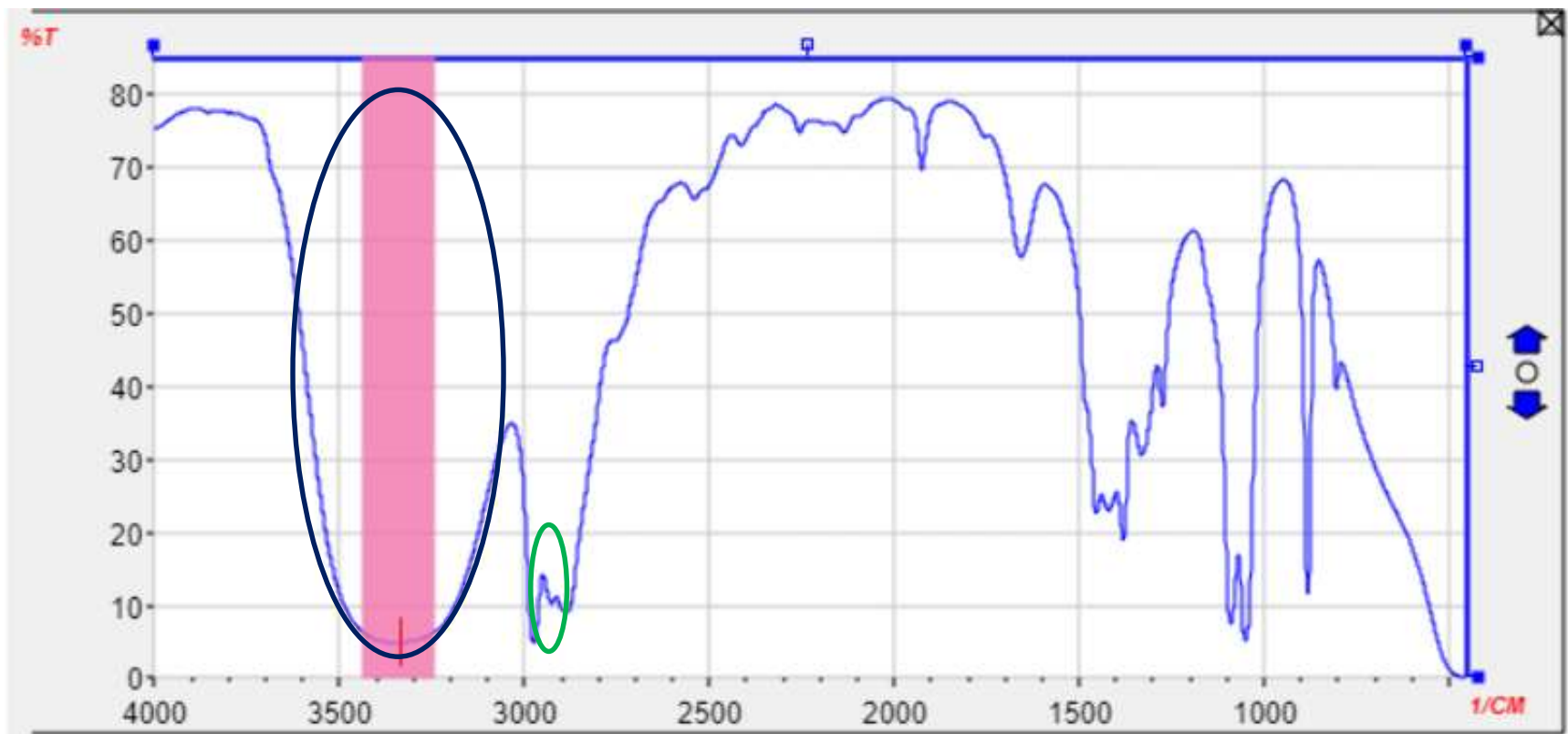
- Analizuojant junginių spektrus.
- Parenkant užduotis mokiniams su konkrečių junginių spektrais.
- Surandant skirtingus to paties junginio spektrus: IR, MS, ^1H BMR, ^{13}C BMR.



Alkoholių būdingosios absorbcijos juostos

Alkoholių spektruose randame būdingas virpesių juostas:

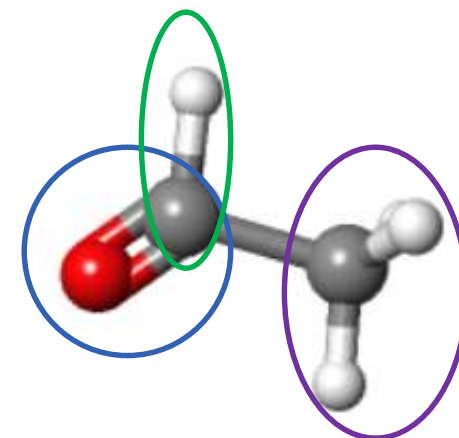
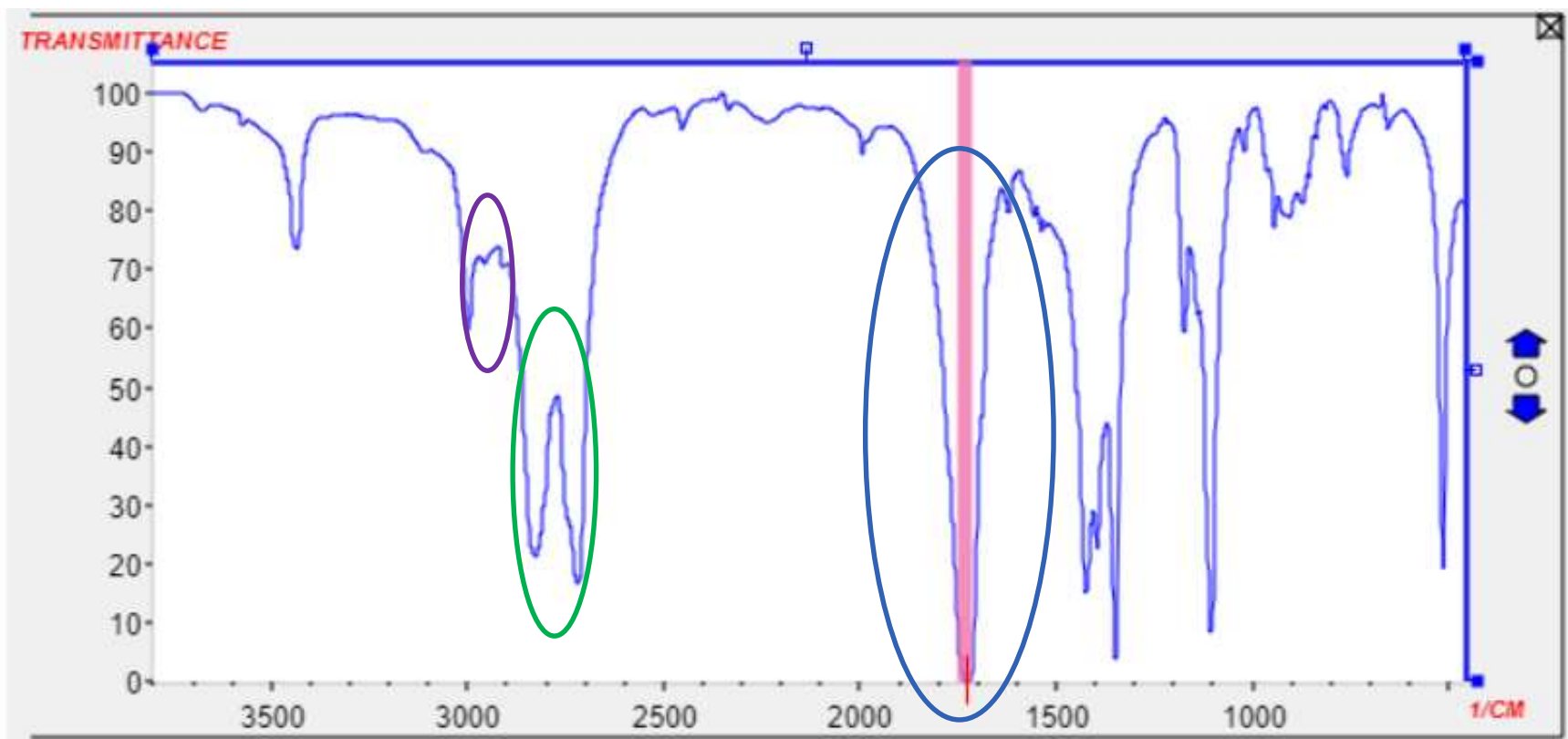
- O-H virpesių absorbcijos juosta yra 3200-3600 1/cm srityje.
- C-O absorbcijos juosta ties 1100 1/cm sritimi.
- Ties 2900 1/cm sritimi fiksuojami C-H ryšiai alkilo grupėse.



Aldehidų būdingosios absorbcijos juostos

Aldehidų spektruose randame būdingas virpesių juostas:

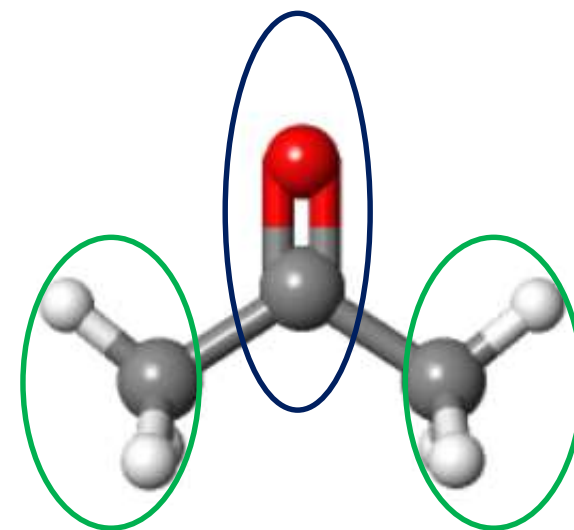
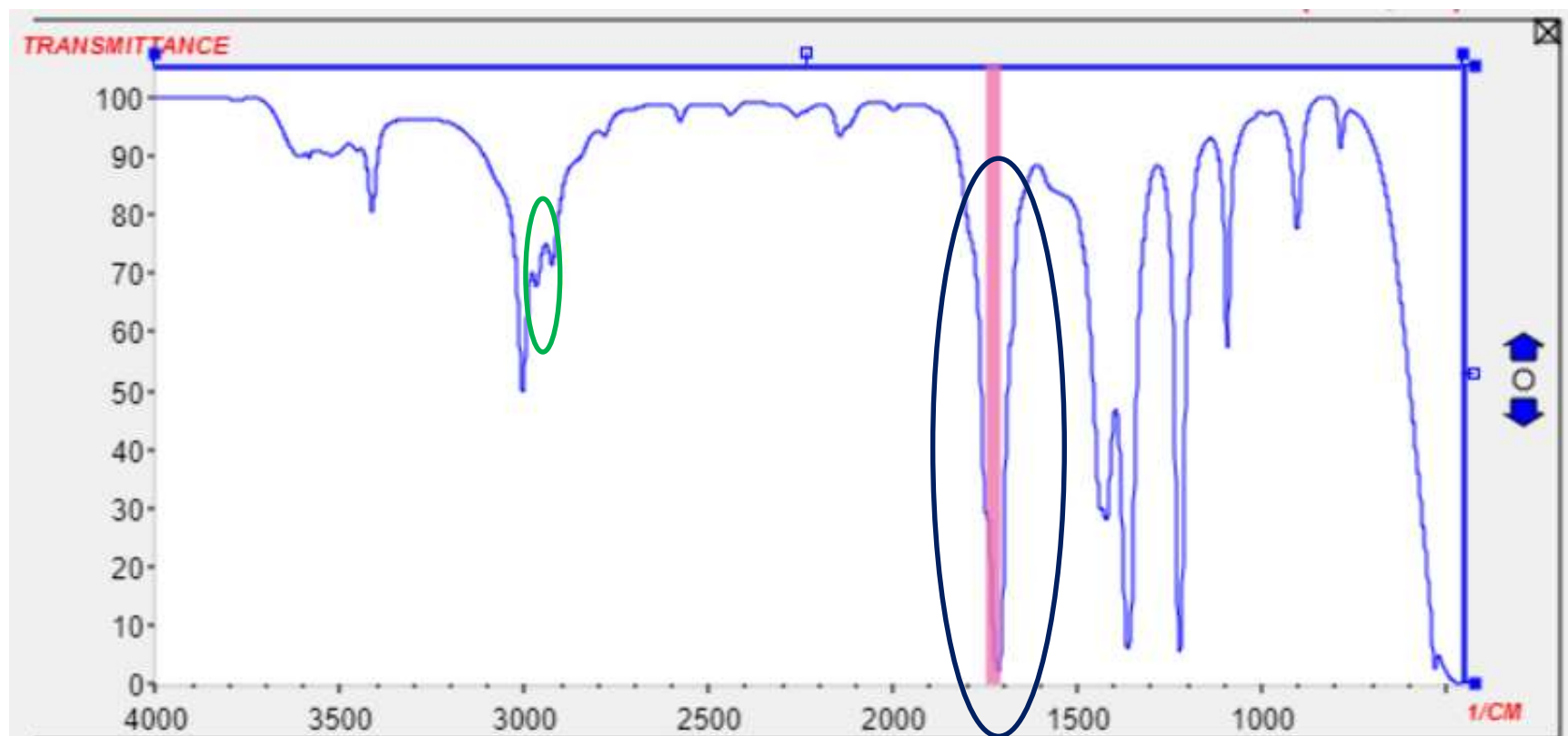
- $>C=O$ virpesių absorbcijos juosta yra 1700-1800 $1/cm$ srityje.
- Aldehiduose 2700-2800 $1/cm$ srityje juosta fiksuoja C-H ryšį -CHO grupėje.
- Ties 2900 $1/cm$ sritimi fiksuojami C-H ryšiai alkilo grupėse.



Ketonams būdingosios absorbcijos juostos

Ketonų spektruose randame būdingas virpesių juostas:

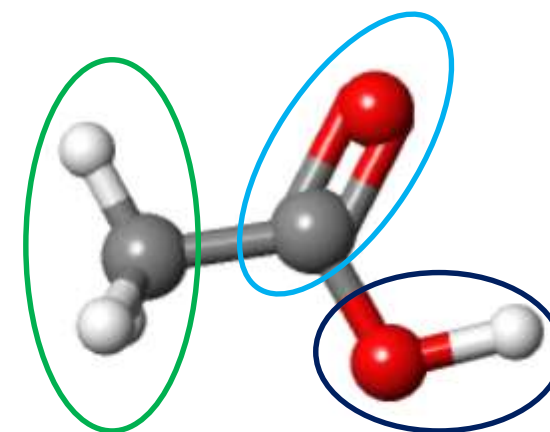
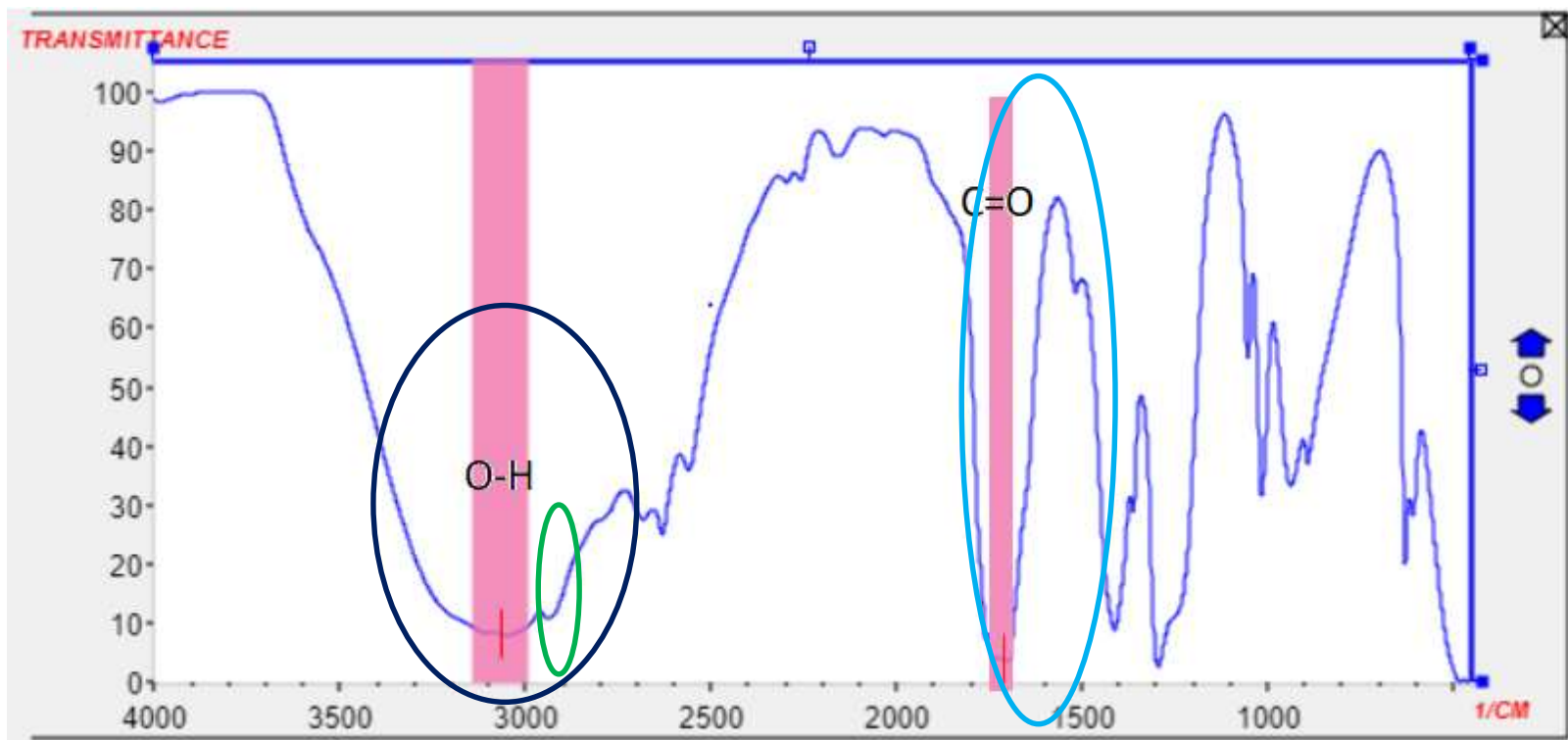
- $>C=O$ virpesių absorbcijos juosta yra 1700-1800 $1/cm$ srityje.
- Ties 2900 $1/cm$ sritimi fiksuojami C-H ryšiai alkilo grupėse.



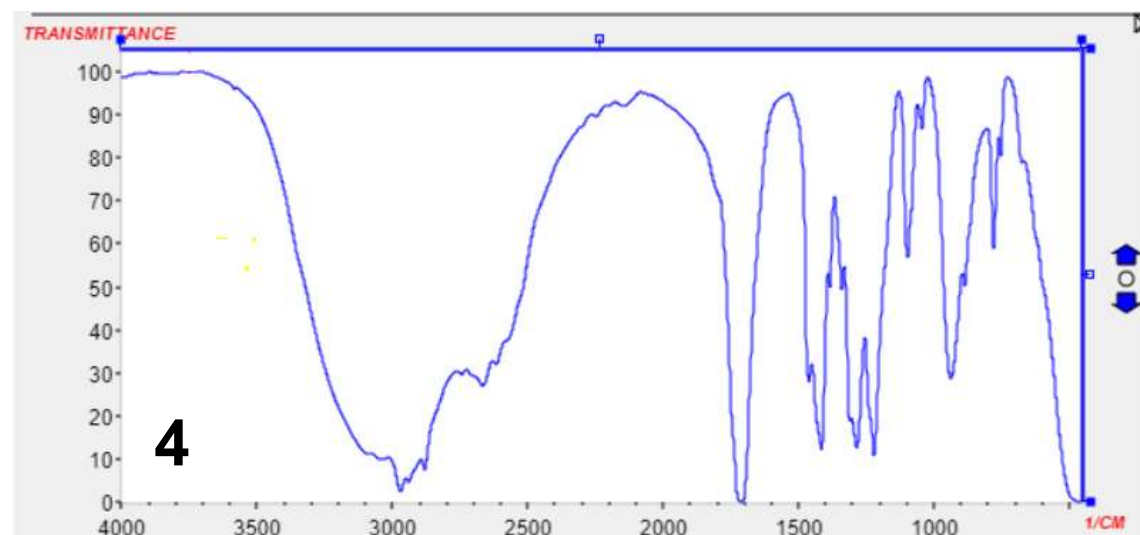
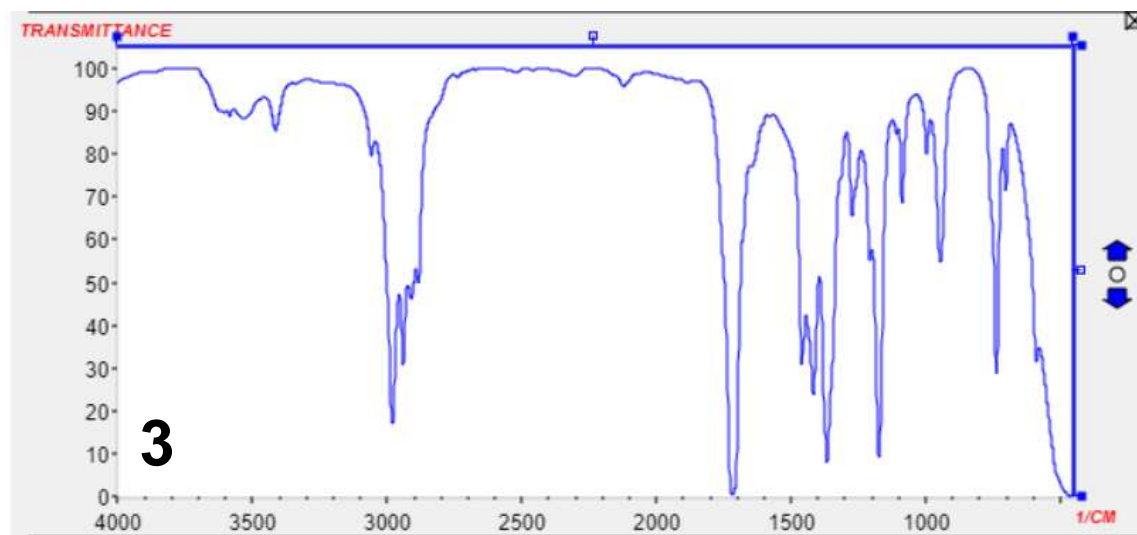
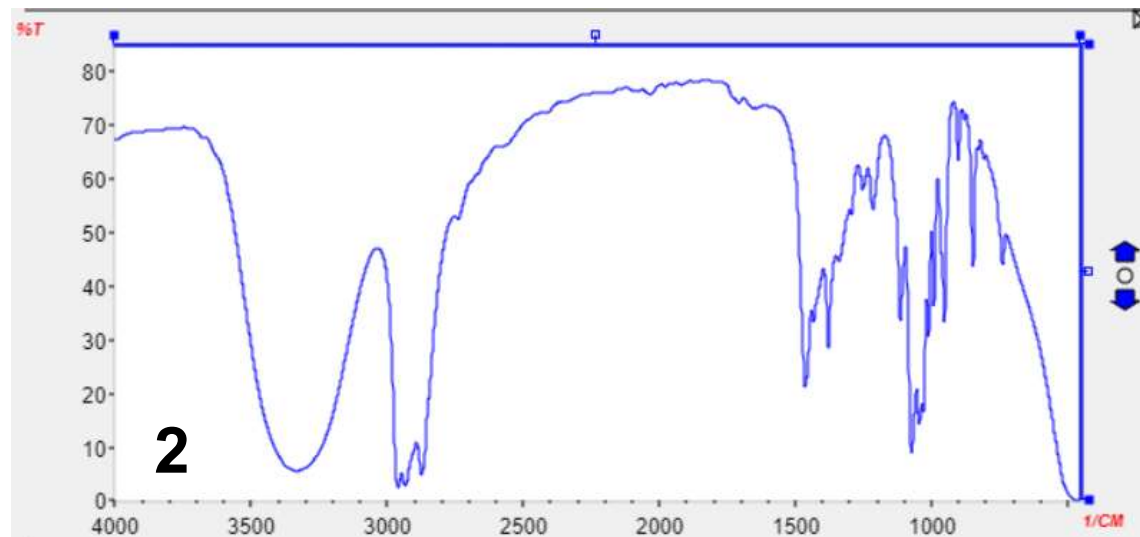
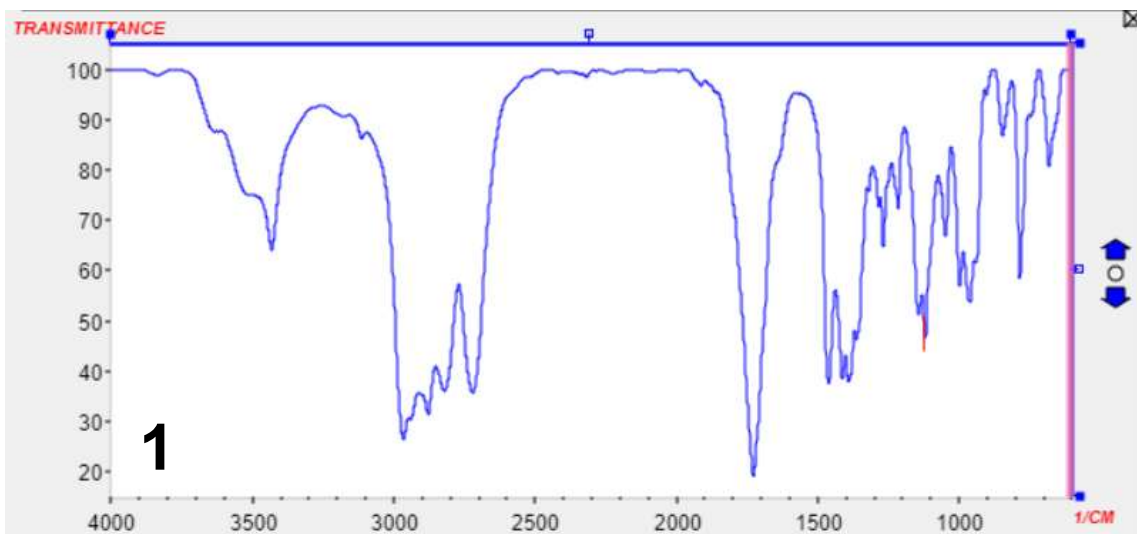
Karboksirūgščių būdingosios absorbcijos juostos

Karboksirūgščių spektruose randame būdingas virpesių juostas:

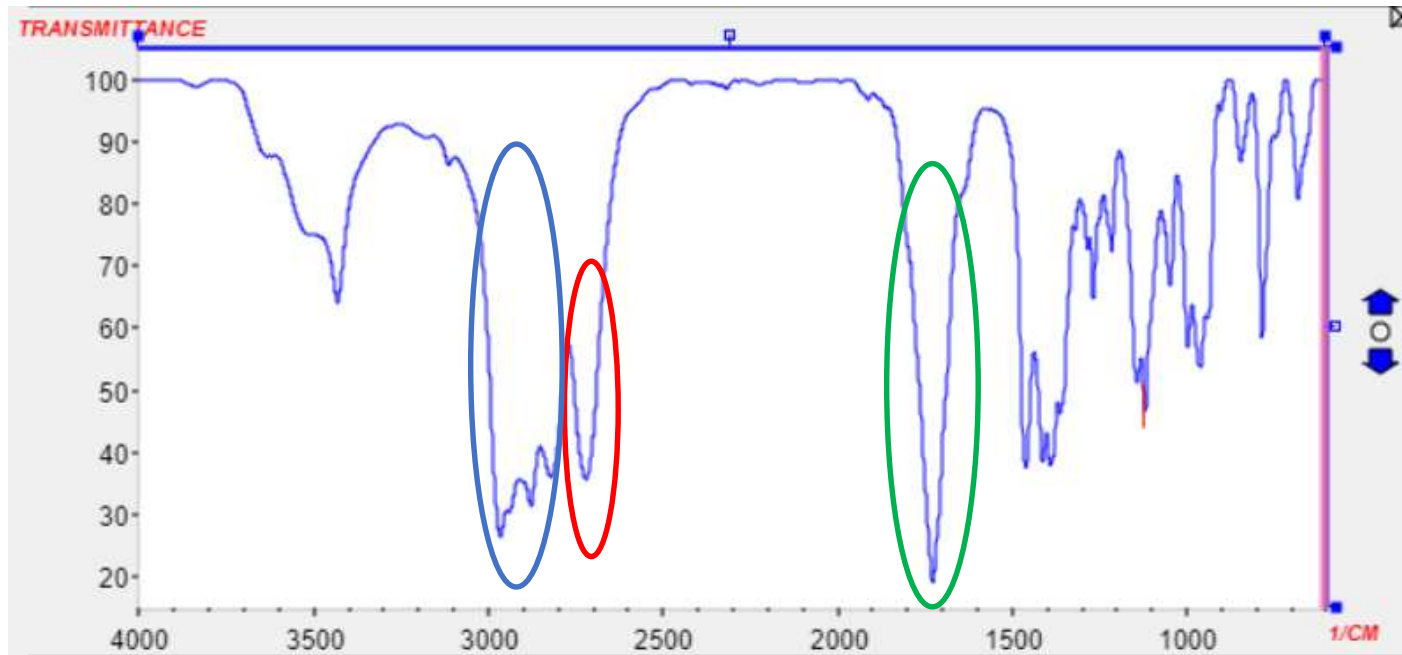
- O-H (3200-3600 1/cm srityje), kuri yra platesnė nei alkoholiuose.
- >C=O virpesių absorbcijos juosta yra 1700-1800 1/cm srityje.
- Ties 2900 1/cm sritimi fiksuojami C-H ryšiai alkilo grupėse.



Nustatykite, kurios funkcinės grupės yra šiuose junginiuose.



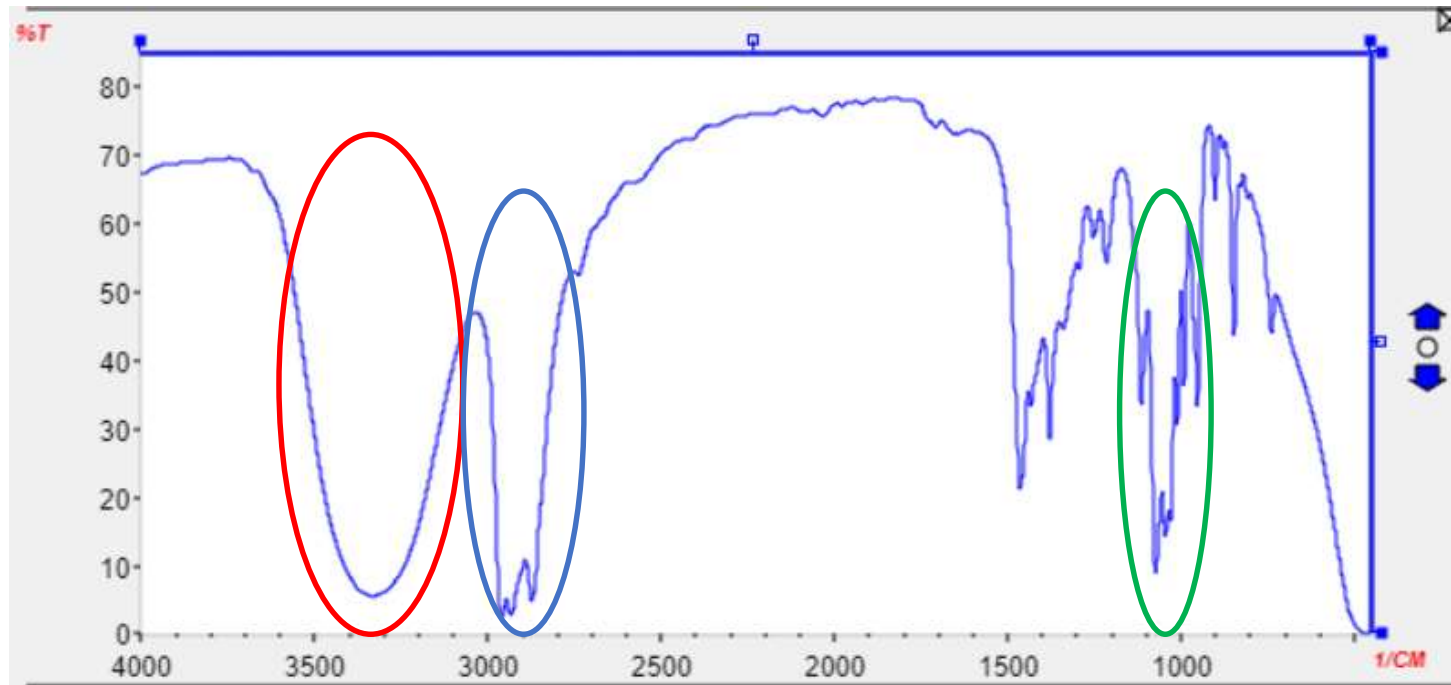
1 atsakymas



- Matome būdingą absorbcijos juosta 1700-1800 1/cm srityje, vadinasi yra $>C=O$ grupė.
- Matome juostą ties 2700-2800 1/cm srityje, C-H ryšis -CHO grupėje.
- Matome signalus ties 2900 1/cm, molekulėje yra alkilo grupės.

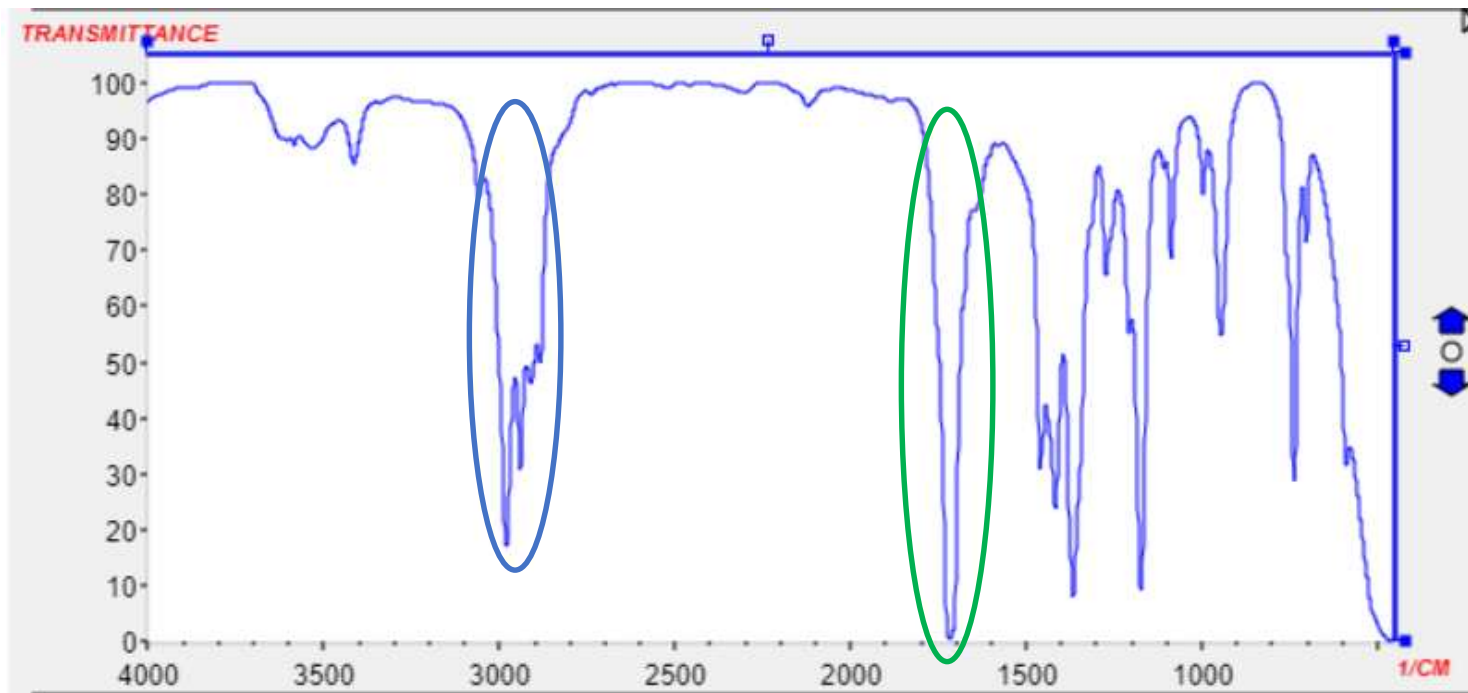
Išvada, tai yra aldehidas.

2 atsakymas



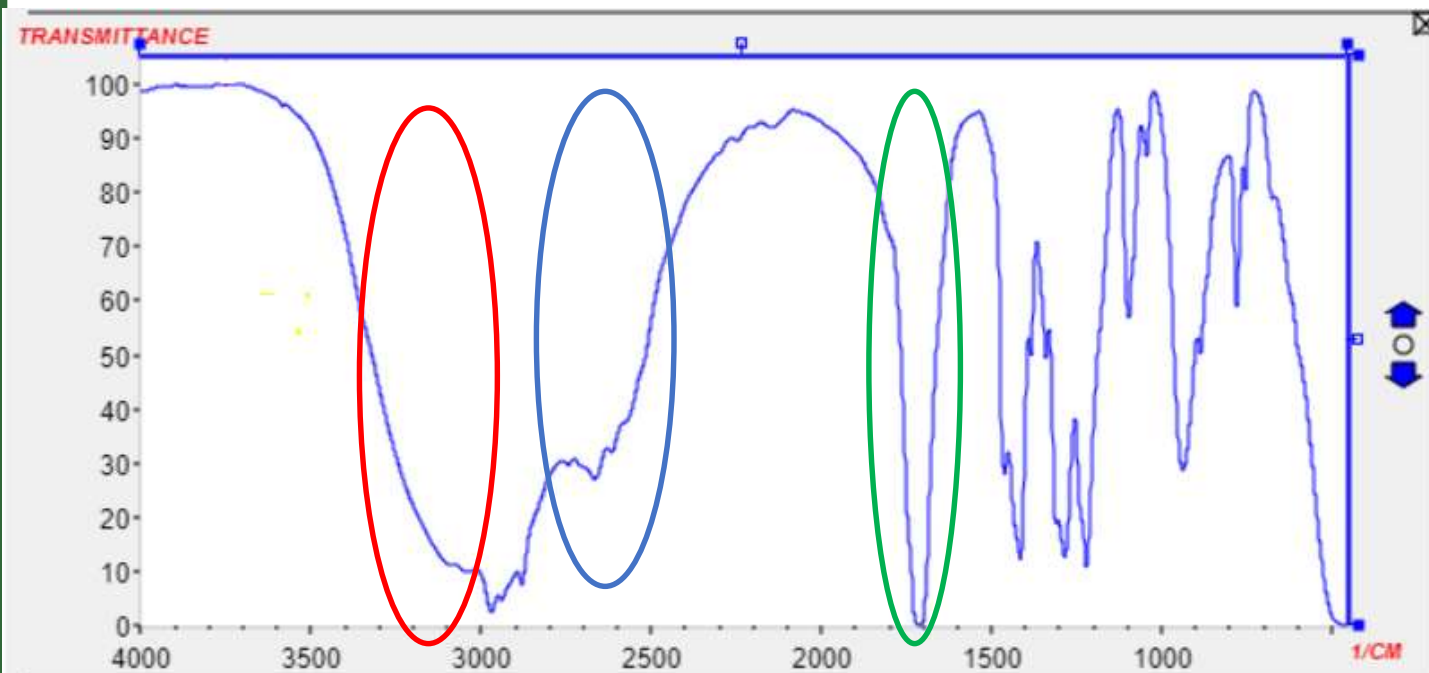
- Matome būdingą absorbcijos juosta 1100 1/cm srityje, vadinasi yra C-O ryšys.
- Matome juostą ties 3200-3600 1/cm srityje, O-H ryšis.
- Matome signalus ties 2900 1/cm, molekulėje yra alkilo grupės.
- **Nematome** būdingosios absorbcijos juosta 1700-1800 1/cm srityje, vadinasi nėra >C=O grupės.
Išvada, tai yra alkoholis

3 atsakymas



- Matome būdingą absorbcijos juosta 1700-1800 1/cm srityje, vadinasi yra $>C=O$ grupė.
- Matome signalus ties 2900 1/cm, molekulėje yra alkilo grupės.
- **Nematome** būdingosios juostos ties 2700-2800 1/cm srityje, C-H ryšio CHO grupėje.
- **Nematome** plačios O-H ryšio būdingosios juostos ties 3200-3600 1/cm srityje.
Išvada, tai yra ketonas.

4 atsakymas



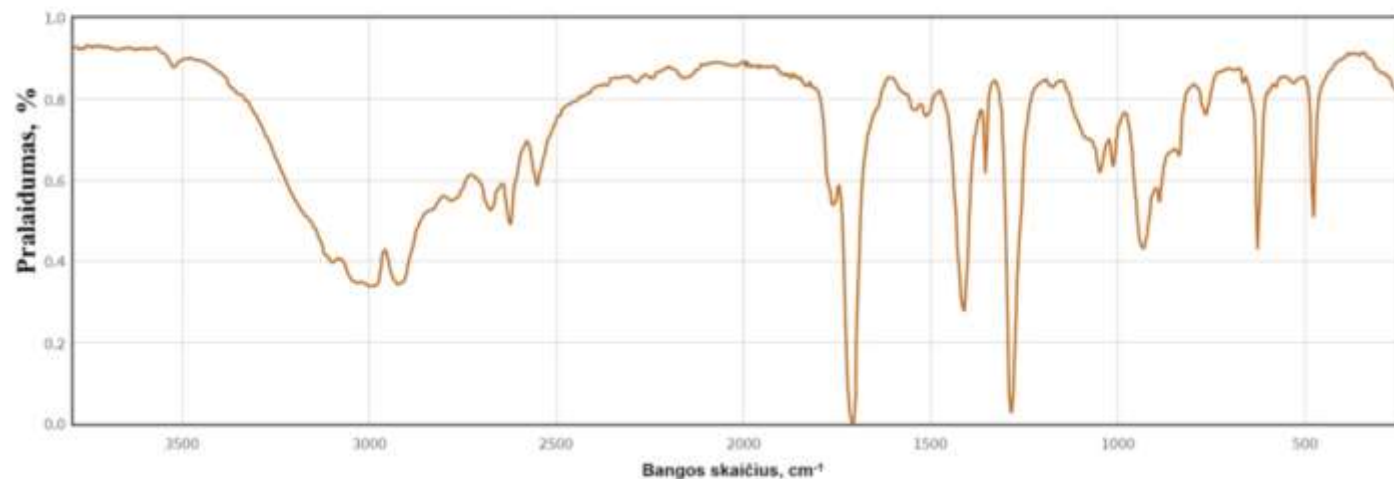
- Matome būdingą absorbcijos juosta 1700-1800 1/cm srityje, vadinasi yra $>C=O$ grupė.
- Matome juostą ties 3200-3600 1/cm srityje, O-H ryšis.
- Matome signalus ties 2900 1/cm, molekulėje yra alkilo grupės.

Išvada, tai yra karboksirūgštis.

2024 m. VBE I užduoties pavyzdžio 13 klausimas

13. Remdamiesi pateikta spektrograma ir būdingomis funkcinių grupių infraraudonųjų spindulių sugerties dažnio vertėmis, nurodykite junginio pavadinimą.

(1 taškas)



Ryšys	Sugerties dažnis / cm^{-1}
O–H (alkoholis)	3200–3600
C–H (alkanas)	2840–3100
C–H (aldehidas)	2700–2900
O–H (karboksirūgštis)	2400–3400
C=O (aldehidas, ketonas, karboksirūgštis, esteris)	1700–1750
C–O (alkoholis, esteris, karboksirūgštis)	1000–1300

2-propanonas

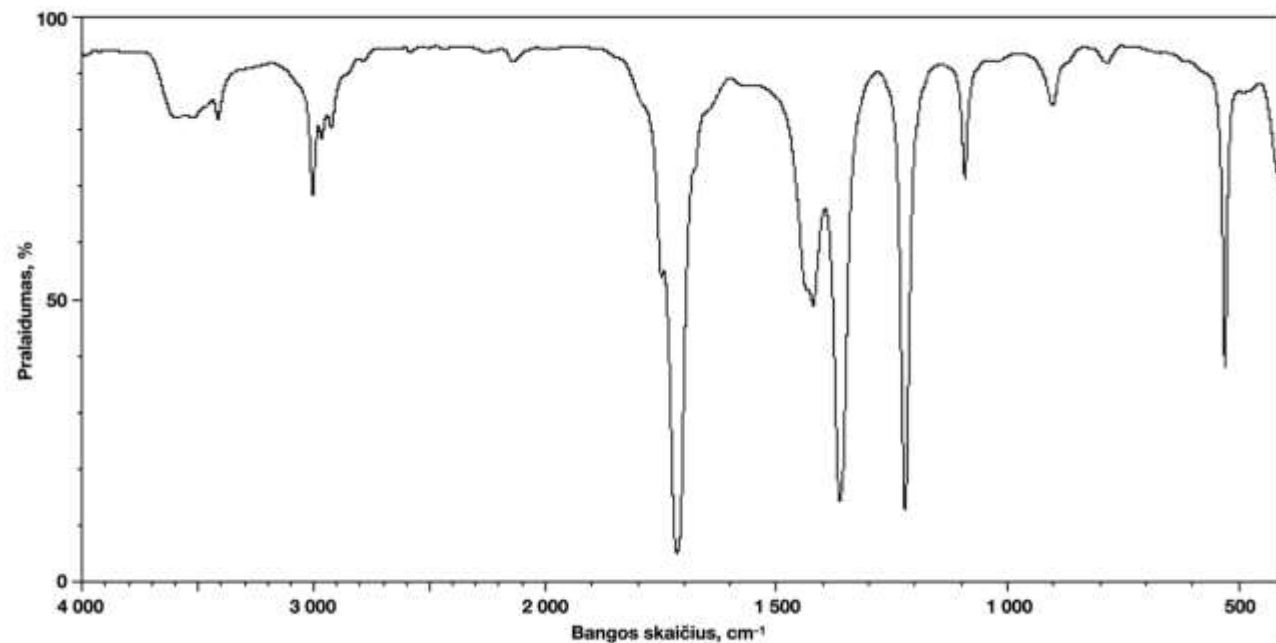
Etiletanoatas

Etano rūgštis

Etanolis

2024 m. VBE I užduoties 4 klausimas

4. Analizuojant organinį junginį, gauta jo infraraudonųjų spindulių spektrograma. Remdamiesi šia spektrograma ir būdingomis funkcinių grupių infraraudonųjų spindulių sugerties¹ dažnių vertėmis, nustatykite, koks tai junginys.



Ryšys	Sugerties dažniai / cm ⁻¹
O-H (alkoholis)	3 750–3 200
C-H (alkanai)	2 962–2 853
C-H (aldehidas)	2 900–2 820 ir 2 775–2 700
C=O (aldehidas arba ketonas)	1 740–1 680

1-propanolis

propanalis

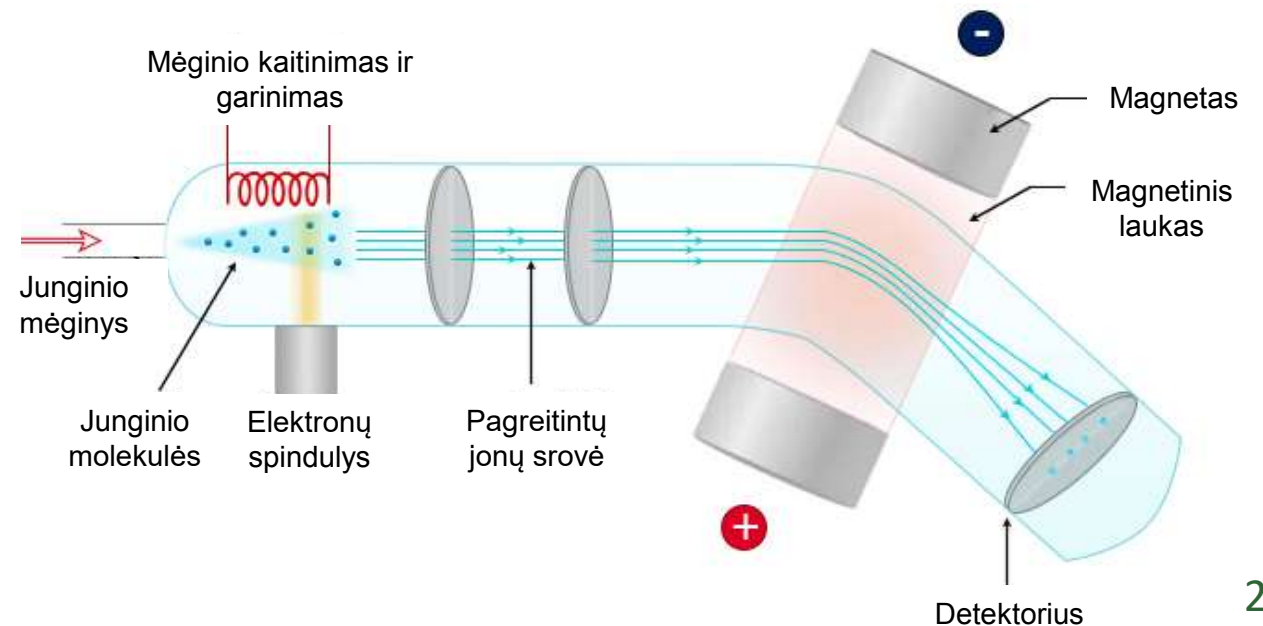
propanonas

2-propanolis

Masių spektrometrija (MS)

Masių spektrometrija (1)

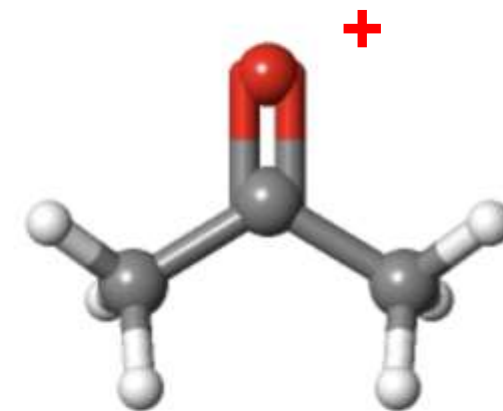
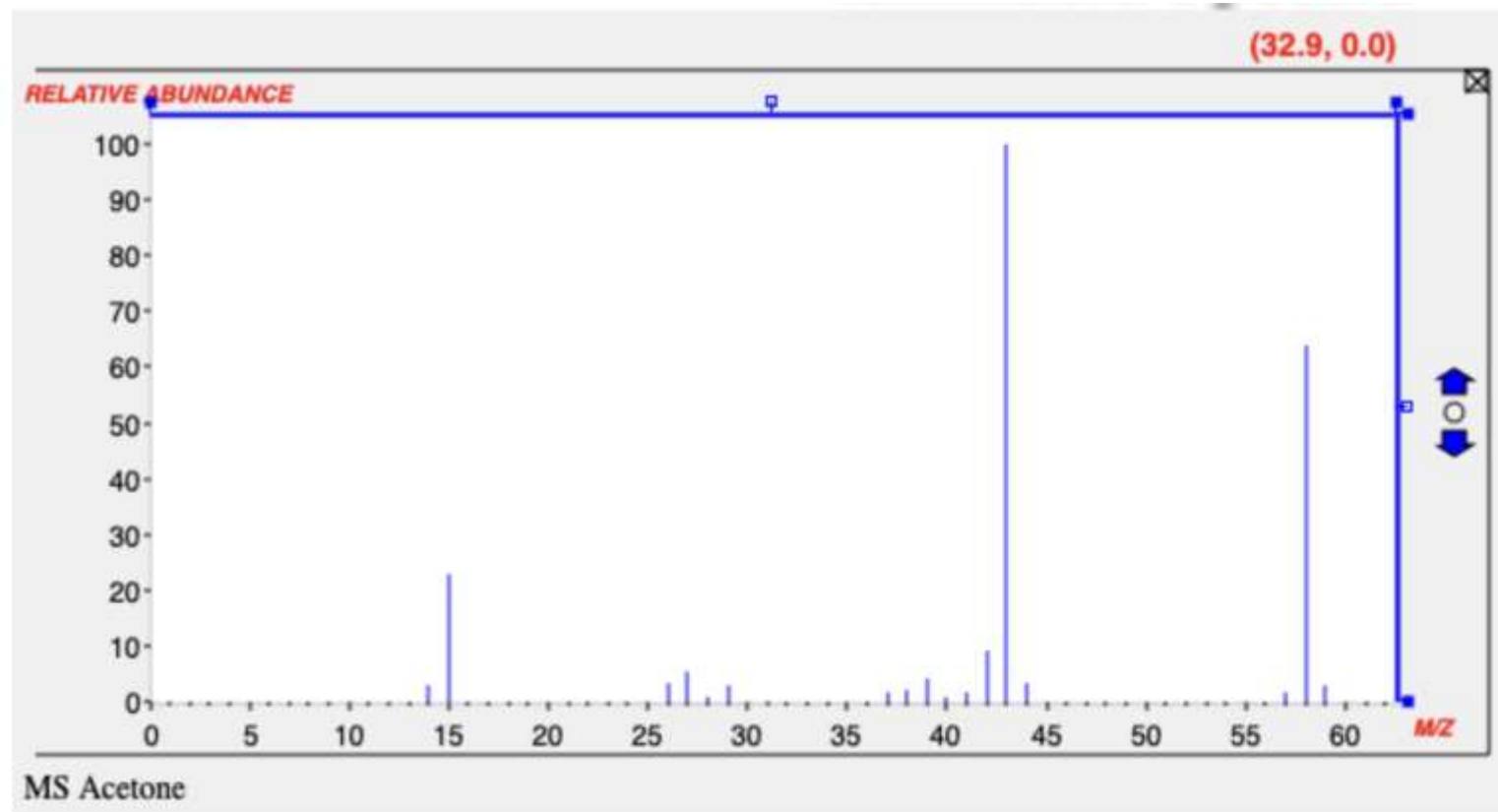
- Masių spektroskopinė analizė – tai medžiagų tyrimo metodas, kuriuo nustatoma medžiagos jonizuotųjų molekulių arba atomų masės santykinis kiekis.
- Tiriamoji medžiaga paverčiama dujomis, jonizuojama ir gauti skirtingos masės jonai, dažniausiai turintys teigiamą krūvį, atskiriami magnetiniu lauku priklausomai nuo jono masės ir jo krūvio santykio m/z dydžio.



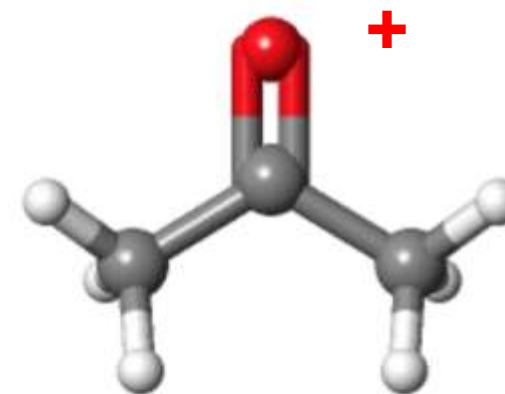
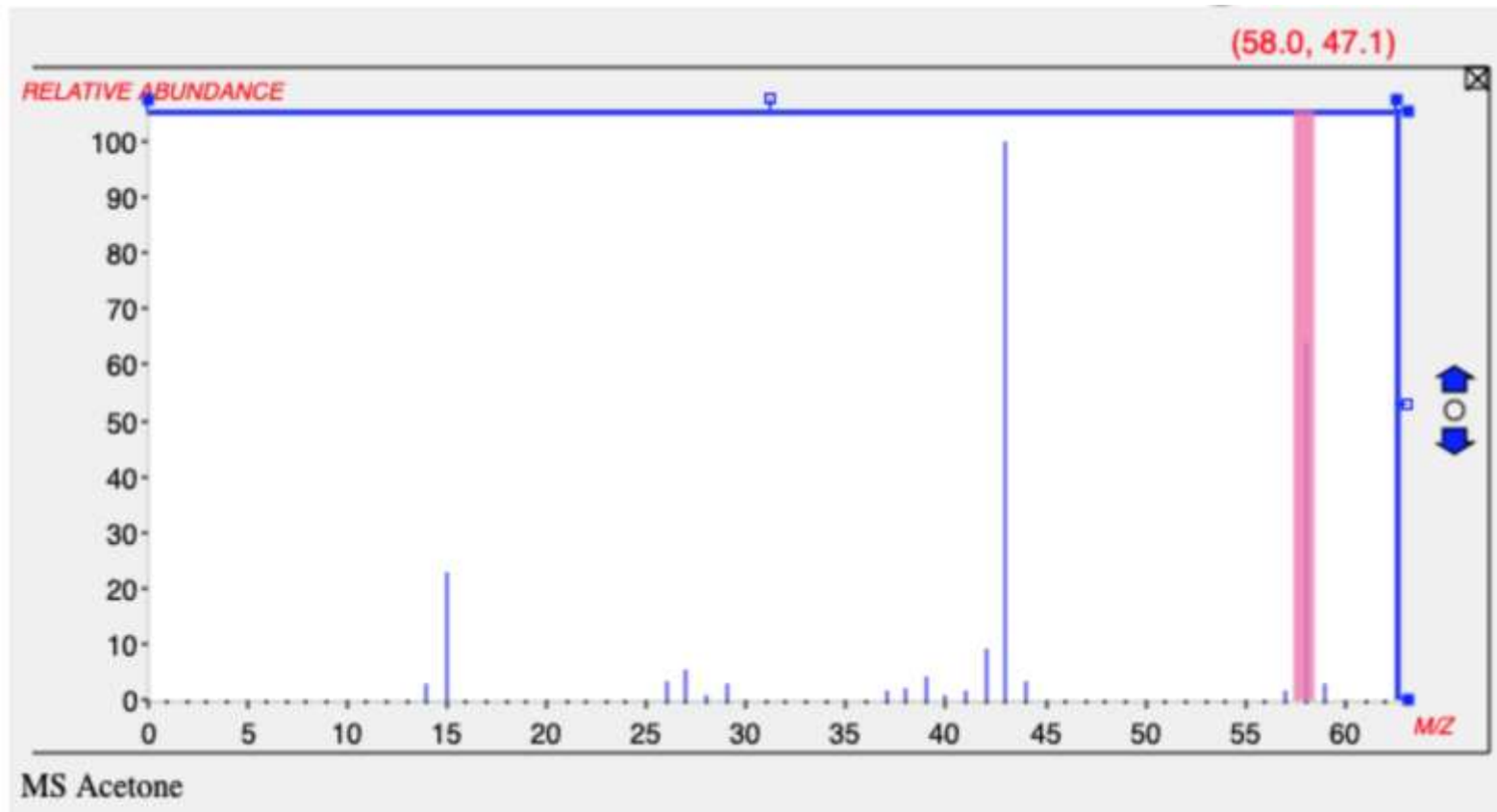
Masių spektrometrija (2)

- Masių spektre didžiausią masės ir krūvio santykio (m/z) vertę turi molekulinis jonas M^+ . Molekulinio jono pikas rodo tiriamojo junginio molekulinę masę.
- Molekulės jonizuotų fragmentų pikai yra tuo didesni, kuo šie jonai patvaresni.
- Kadangi MS metu dažniausiai susidaro jonai, turintys „1+“ krūvj, masės ir krūvio santykis (m/z) lygus jono santykinei molekulinei arba molinei masei.

Propanono masių spektras (1)

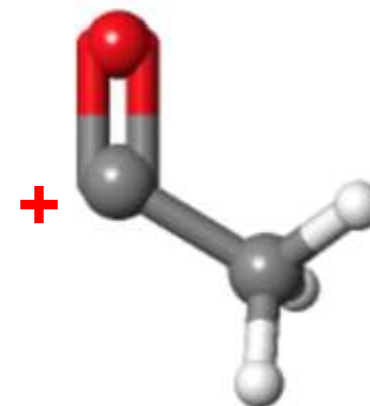
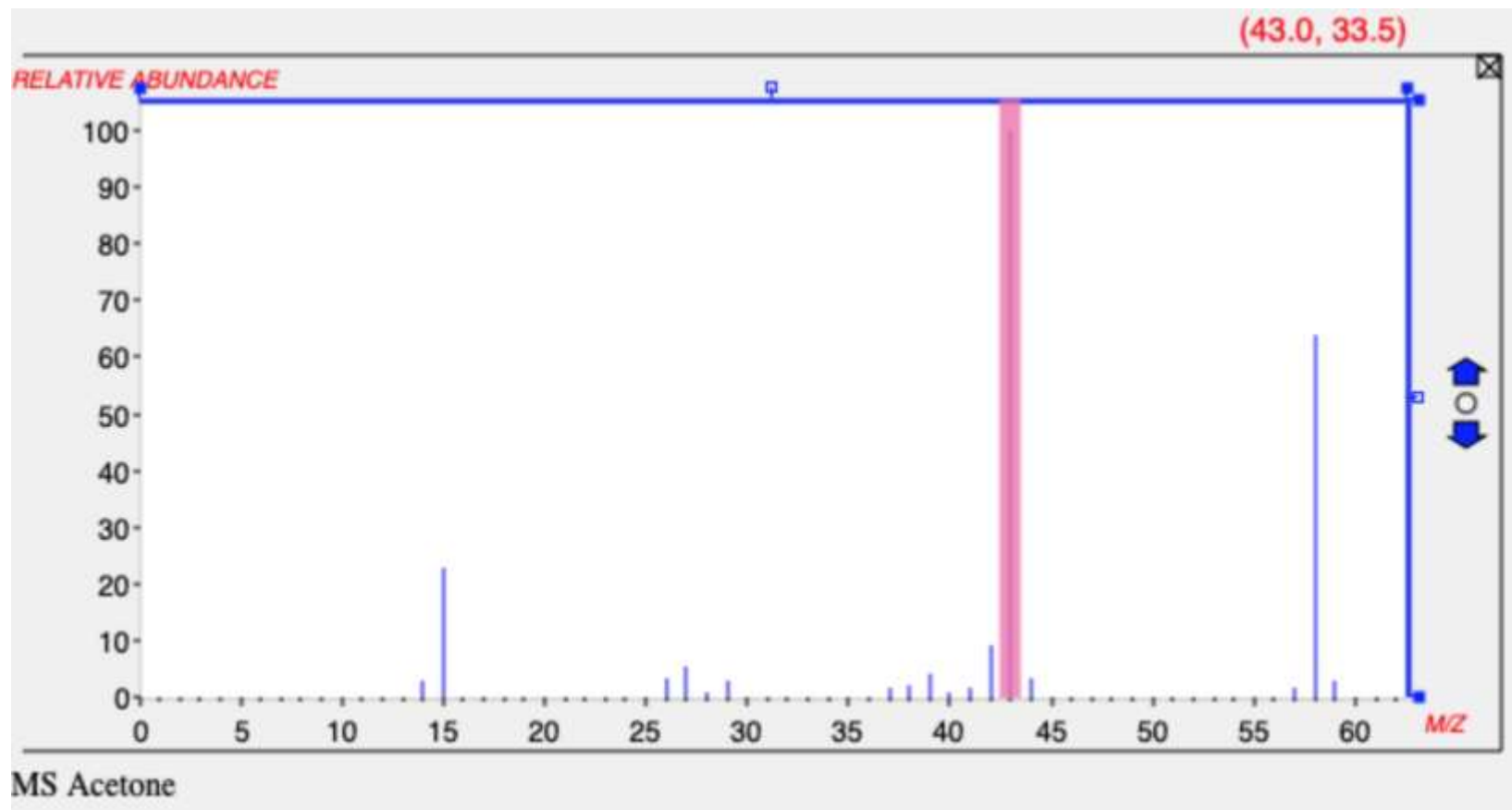


Propanono masių spektras (2)

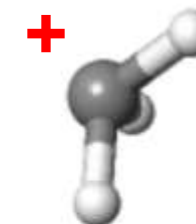
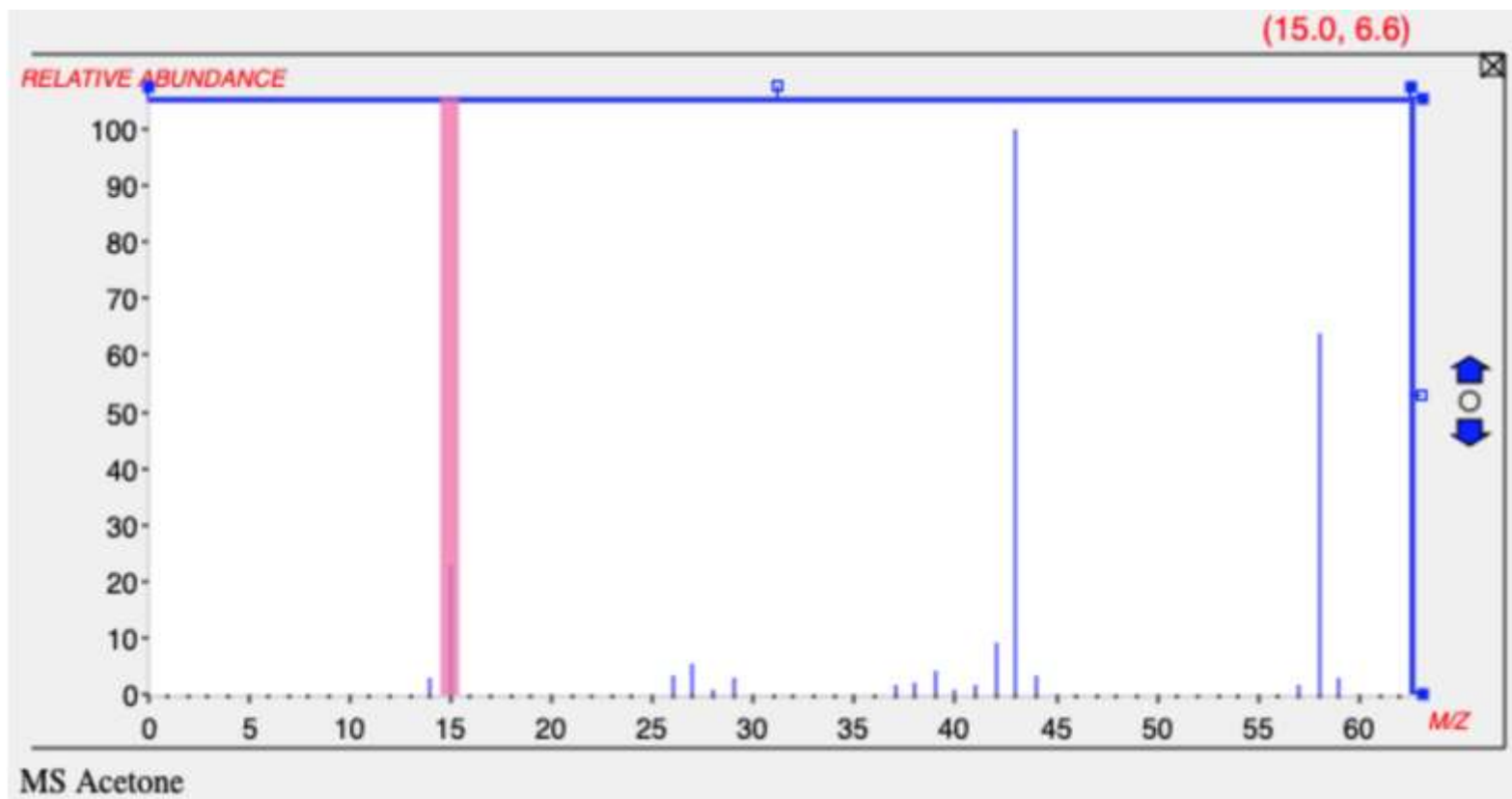


Paskutinis aukštas pikas, kuris nebūtinai turi būti aukščiausias iš visų, rodo junginio molinę masę

Propanono masių spektras (3)



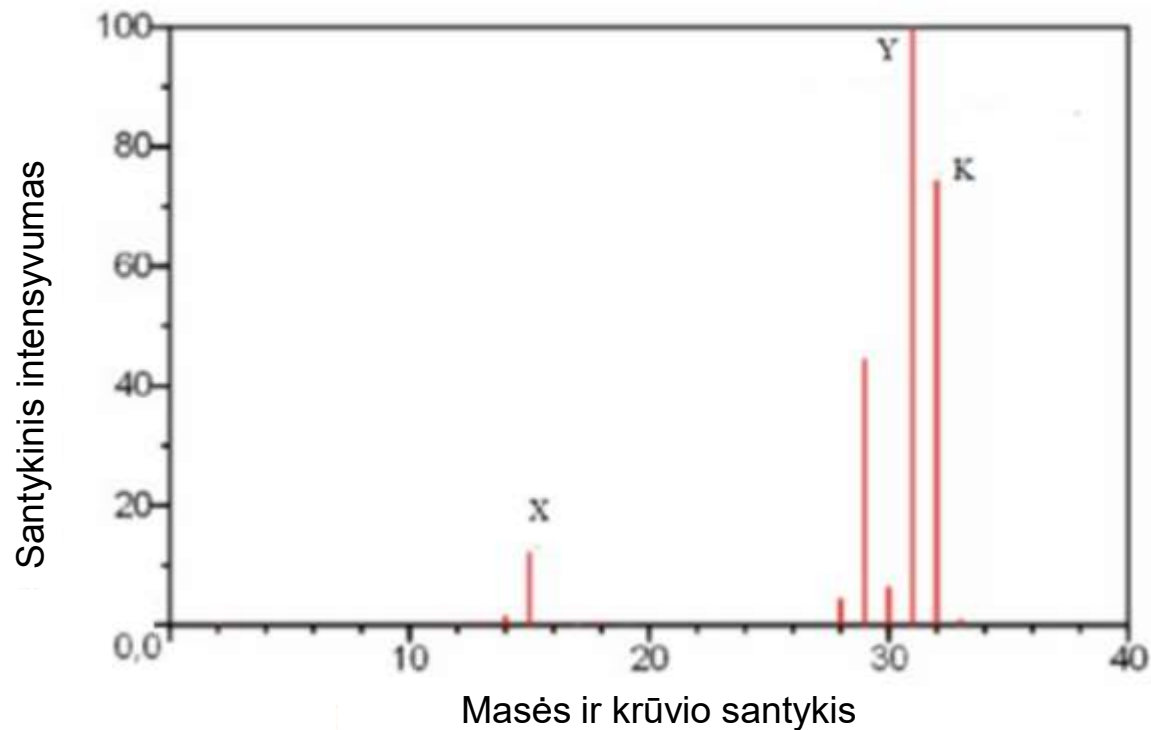
Propanono masių spektras (4)



2023 m. VBE I užduoties pavyzdžio 17.2 klausimas

17.2. Nustatant susidariusį produktą ir jo grynumą, atliekama masės spektrometrija. Remdamiesi pateiktu metanolio masių spektru, pasirinkite X ir K dalelių formules.

(2 taškai)



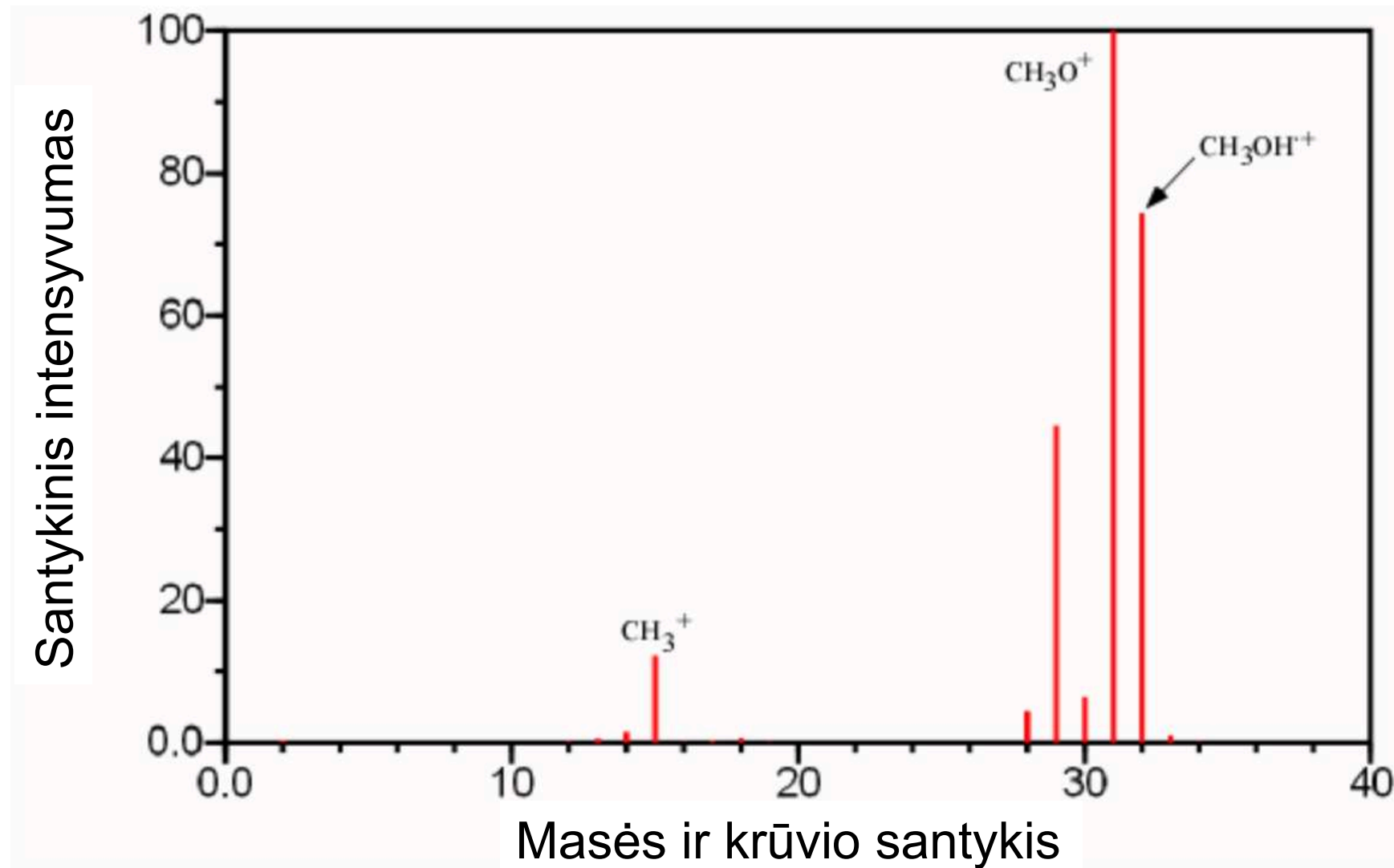
K formulė

- CH₃-OH
- CH₃-OH⁺
- CH₂OH⁺

X formulė

- CH₃⁺
- CH₄⁺
- CH₃[•]

Metanolio masių spektras



Tarptautinio bakalaureato egzamino užduoties pavyzdys

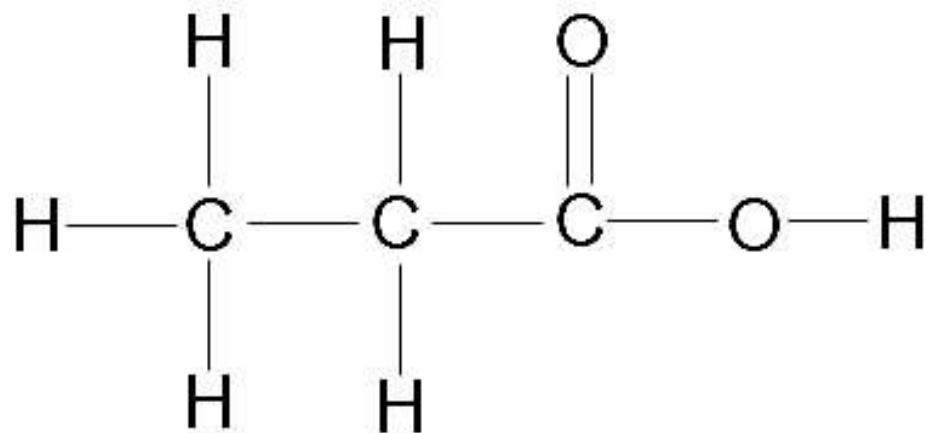
Kuris iš pateiktų pikų **nėra tikėtinas** propano rūgšties masių spektre?

A m/z 45

B m/z 74

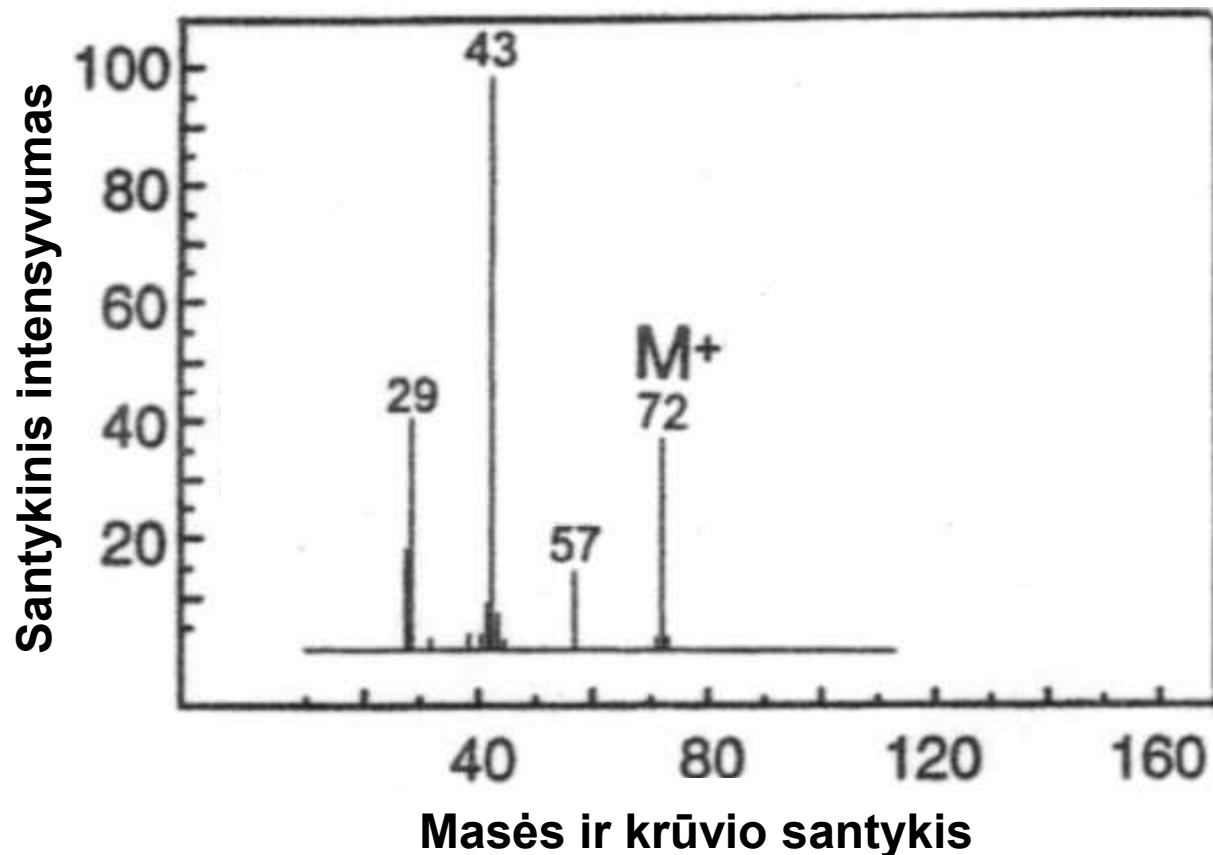
C m/z 15

D m/z 50



Tarptautinio bakalaureato užduoties pavyzdys

Junginyje elementų atomų masių dalys yra: 66,61 % anglies, 11,20 % vandenilio ir 22,19 % deguonies. Naudodamiesi pateikta informacija ir masės spektru, nustatykite junginio molekulinę formulę.



Branduolių magnetinis rezonansas (^1H BMR)

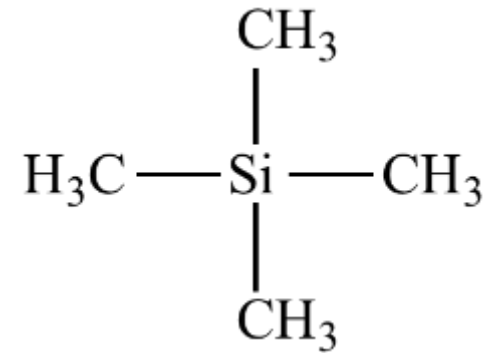
Branduolių magnetinis rezonansas (^1H BMR)

- Labiausiai paplitusi magnetinio branduolių rezonanso spektroskopijos atmaina yra magnetinio protonų rezonanso spektroskopija ^1H BMR.
- Magnetiniu protonų rezonansu galima nustatyti protonų tipų skaičių molekulėje – vandenilio aplinkų skaičių.



Branduolių magnetinis rezonansas (^1H BMR)

- Įdėjus organinio junginio mėginį, matuojamas jo protonų **cheminis poslinkis** milijoninėmis dalimis (ppm) tetrametilsilano (TMS) signalo atžvilgiu. TMS vertė ppm prilyginama nuliui.
- Kuo protonai yra arčiau elektriškai neigiamesnio atomo, tuo didesnis cheminis poslinkis bus stebimas TMS atžvilgiu. Kitaip tariant, signalas bus labiau nutolęs nuo 0 ppm.
- Kuo daugiau protonų yra toje pačioje aplinkoje, tuo intensyvesnis bus jų signalas – aukštesnis pikas.



Tetrametilsilanas (TMS)

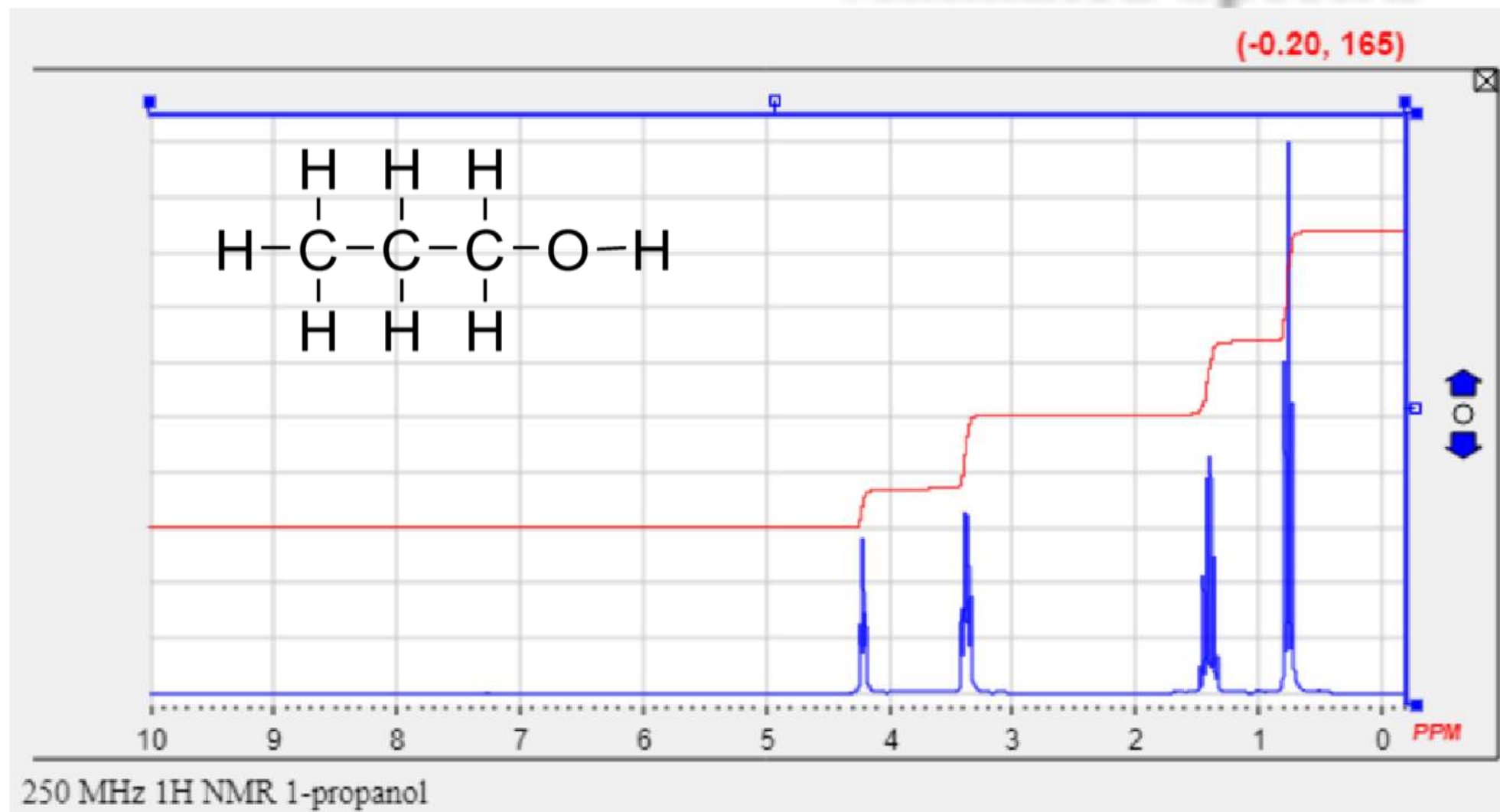
Protonų cheminiai poslinkiai įvairiose grupėse

Protono padėtis molekulėje	Cheminis poslinkis
R-CH ₃	0,7-1,3
R-OH	1,0-5,0
R-CH ₂ -R	1,2-1,4
RCOCH ₃	2,1-2,6
RO-CH ₃	3,2-3,8
R = H arba alkilo grupei	
R-CHO	9,0-10,0
R-COOH	11,0-12,0

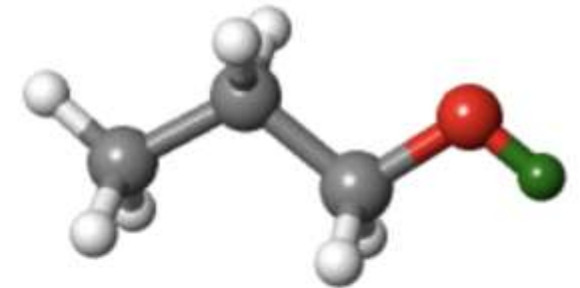
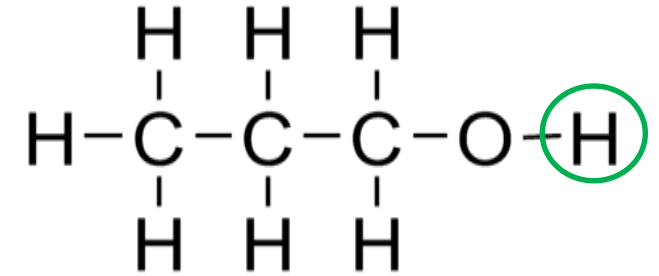
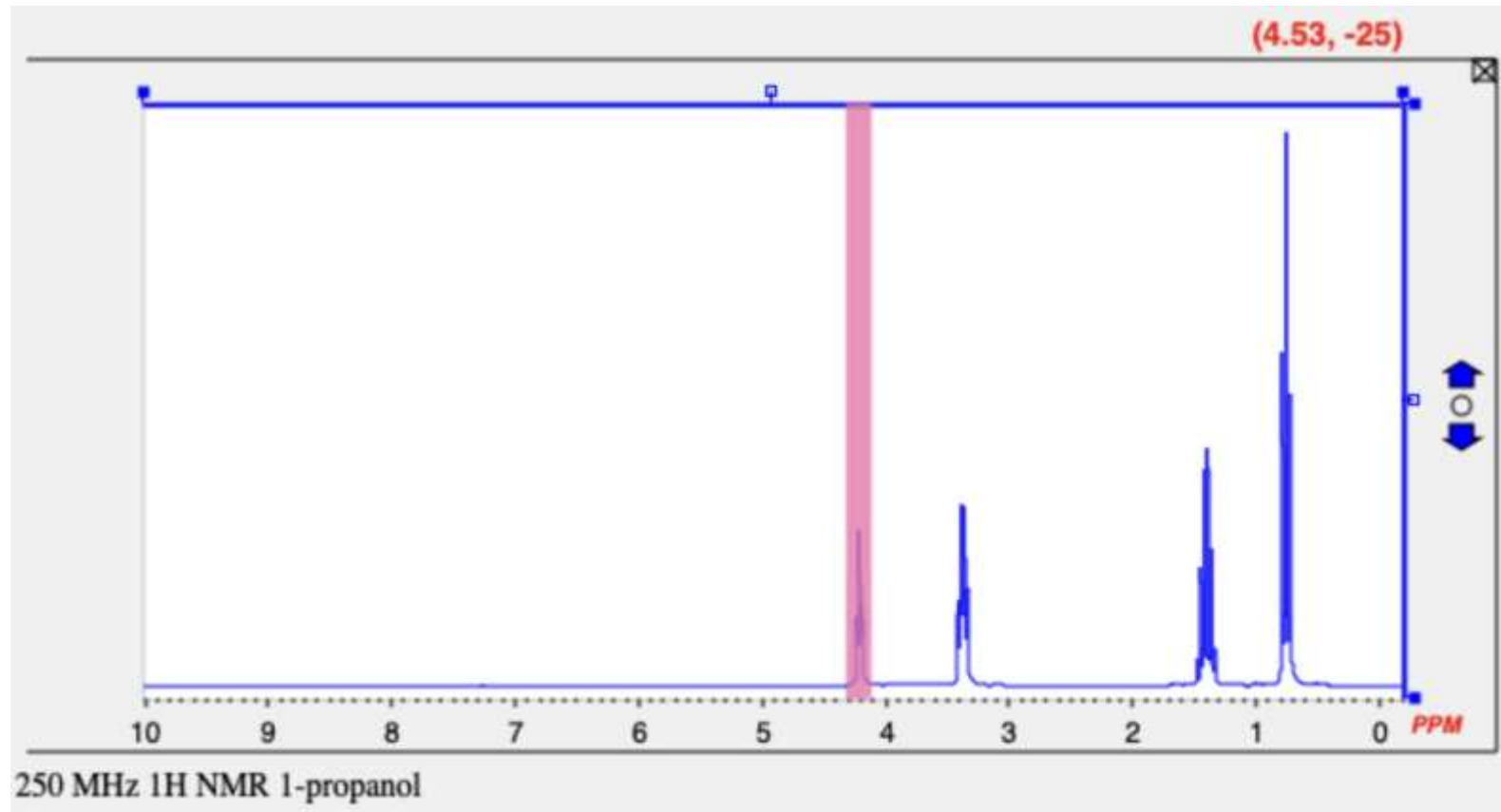
¹H BMR spektroskopija. Protonų cheminiai poslinkiai įvairiose grupėse. R = alkilo grupė

[NMR Chemical Shift Values Table - Chemistry Steps](#)

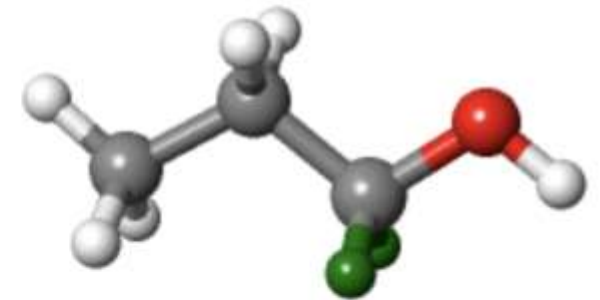
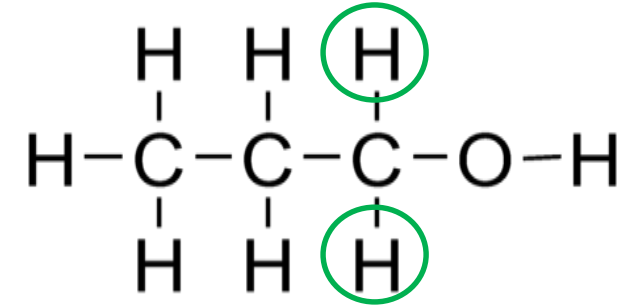
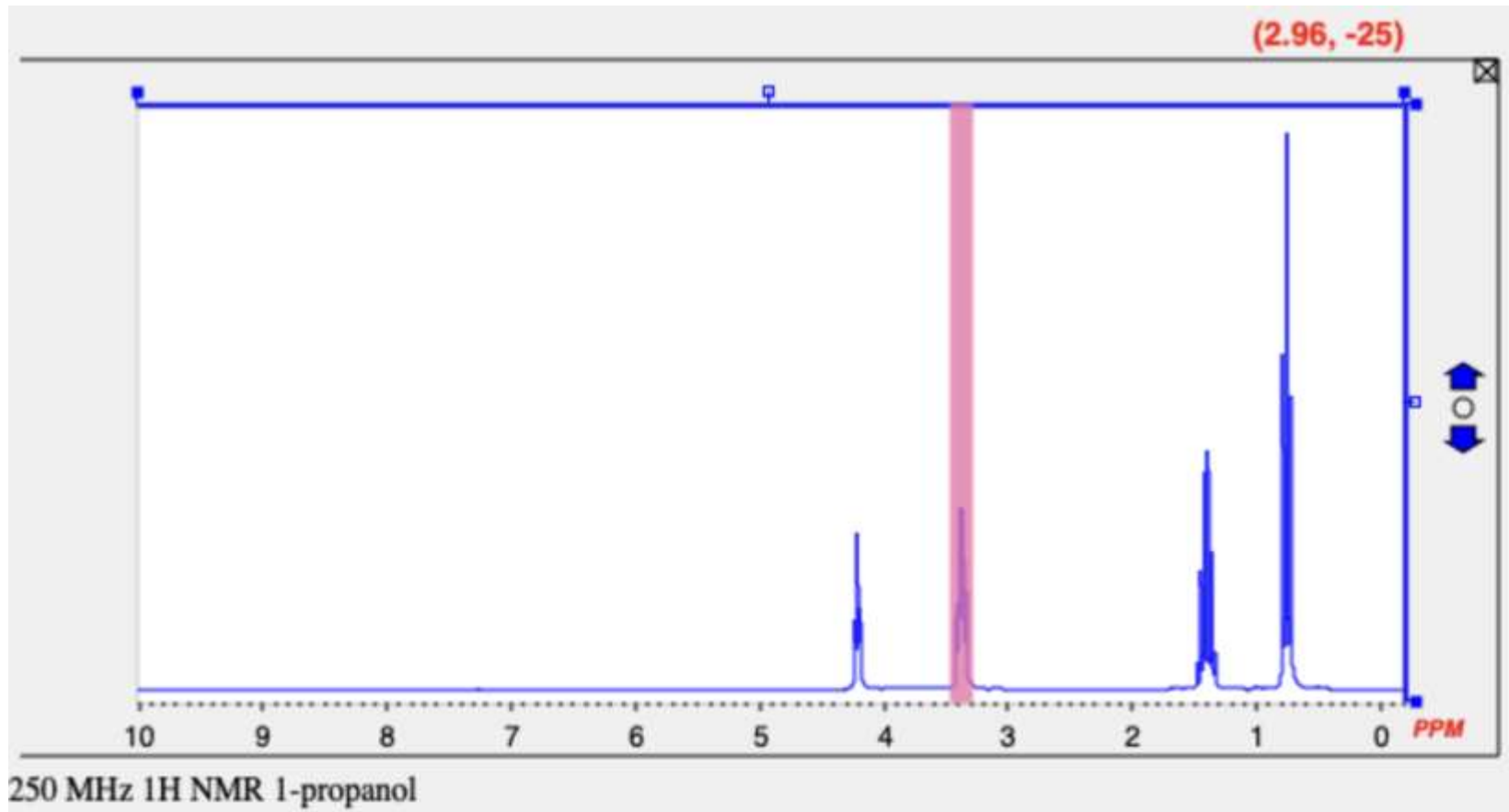
1-propanolio ^1H BMR žemos raiškos spektras (1)



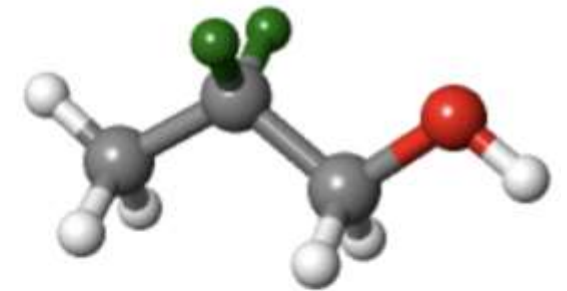
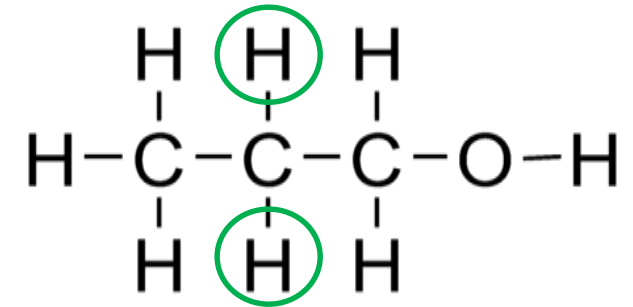
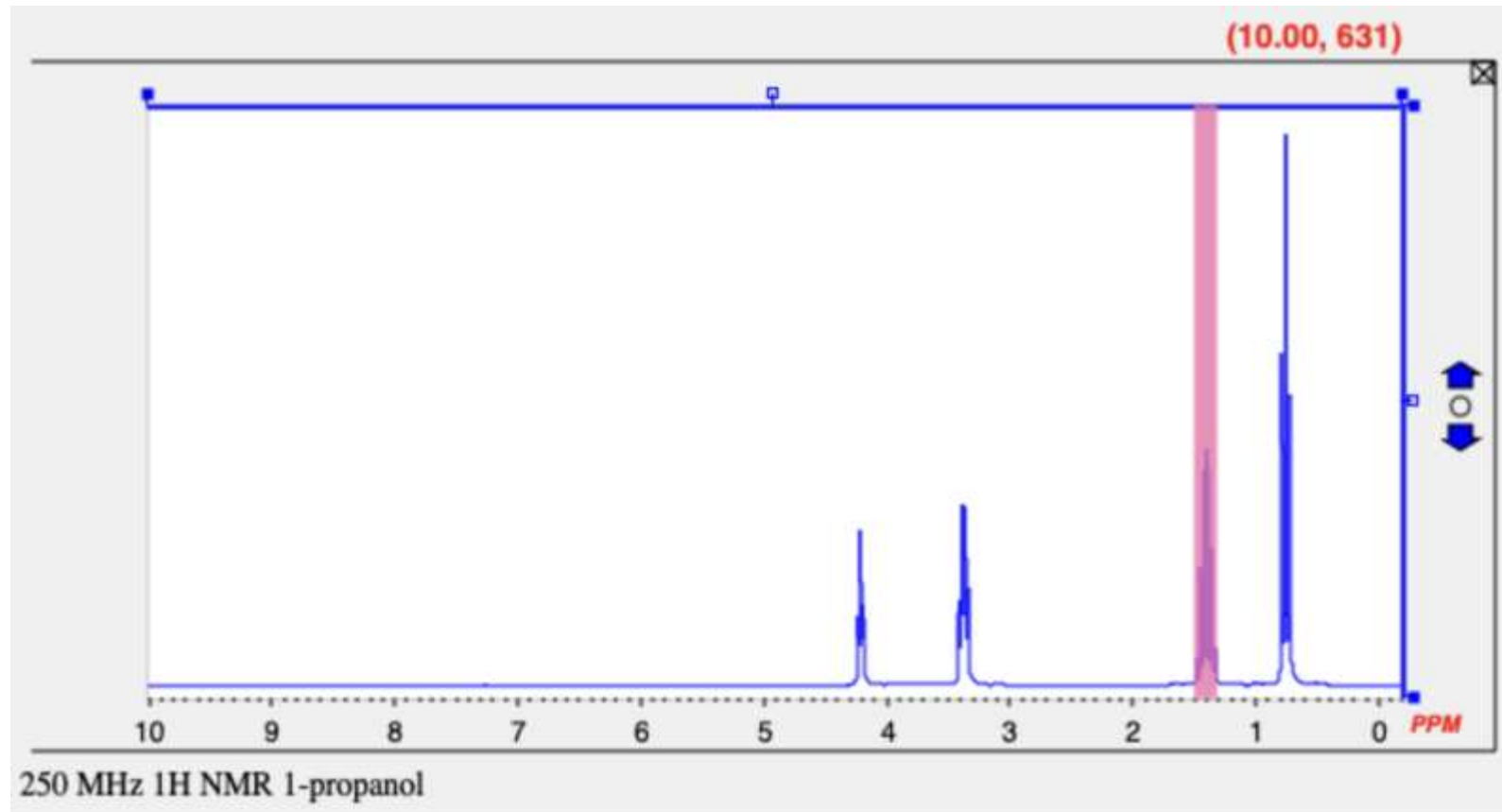
1-propanolio ^1H BMR spektras (2)



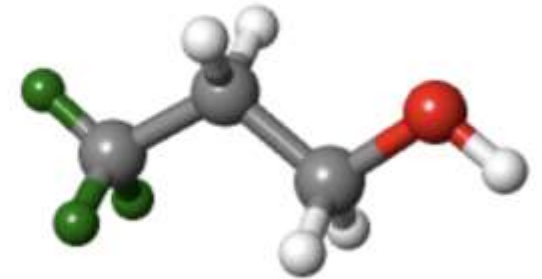
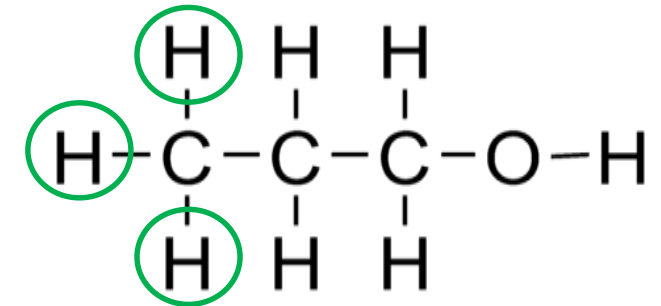
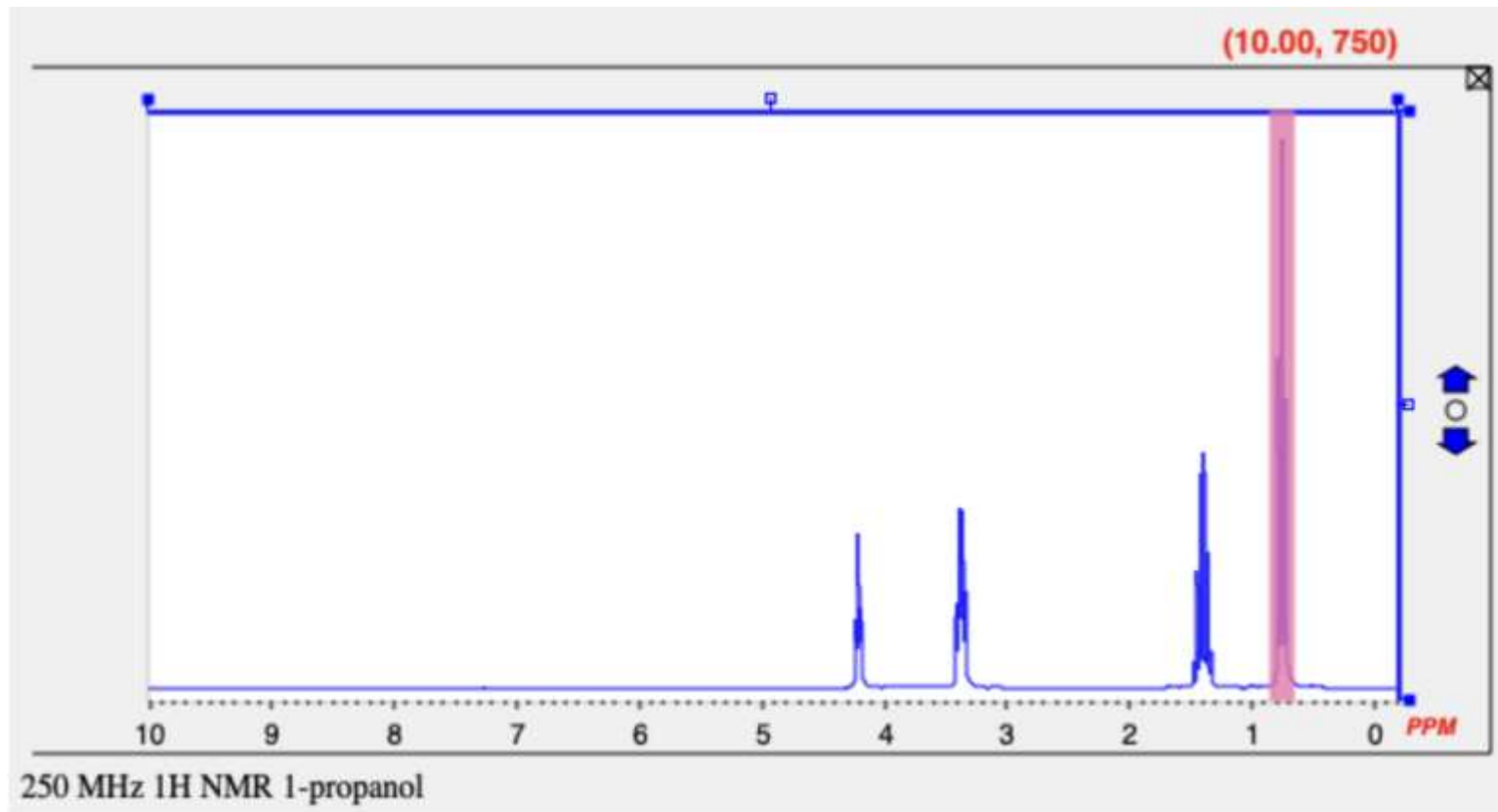
1-propanolio ^1H BMR spektras (3)



1-propanolio ^1H BMR spektras (4)

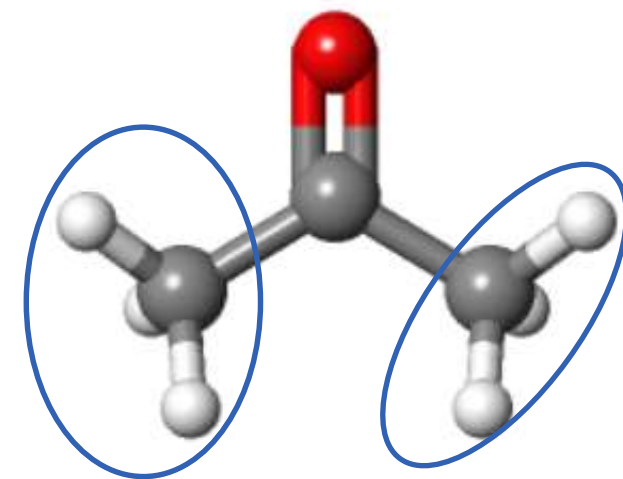
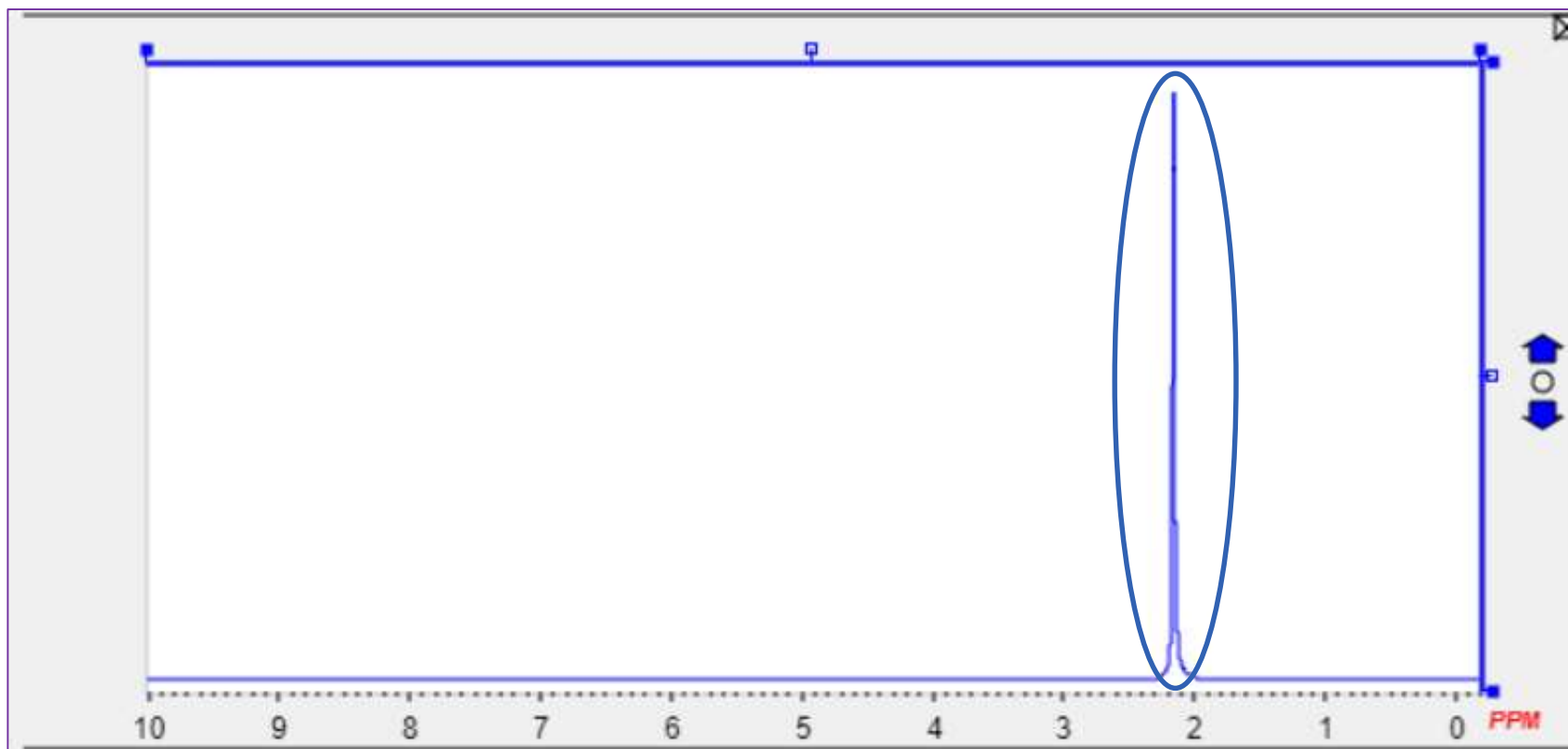


1-propanolio ^1H BMR spektras (5)



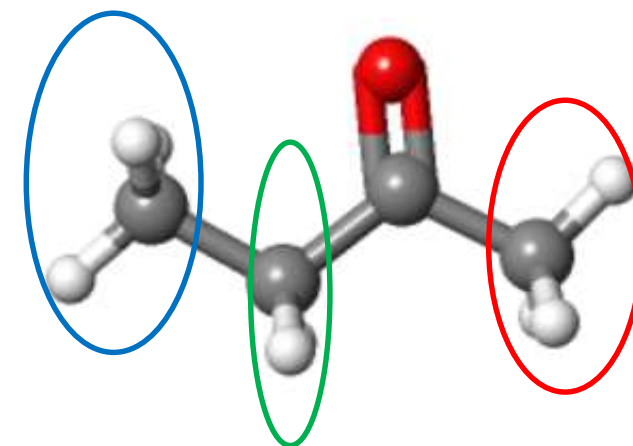
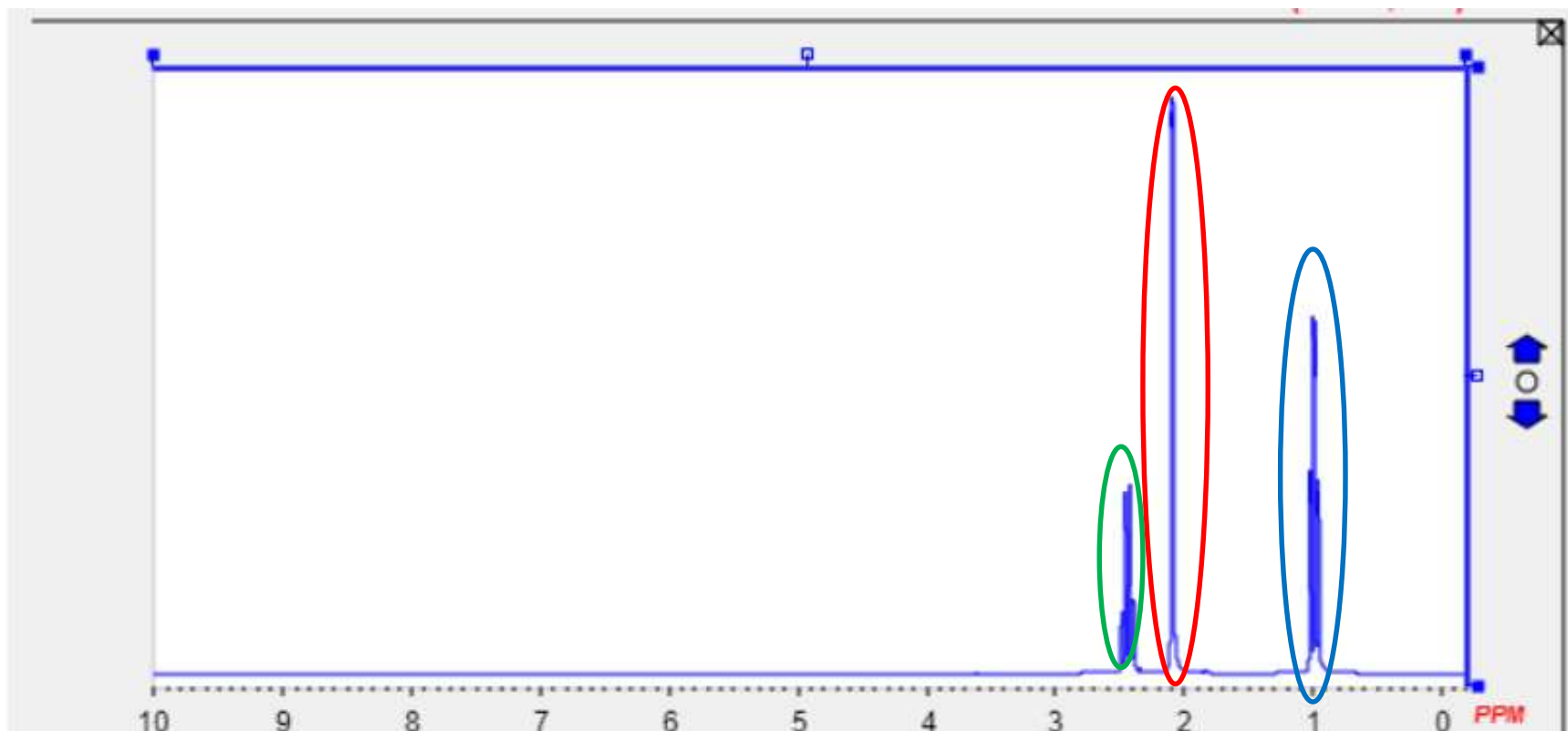
2-propanono ^1H BMR spektras

- Vienas signalas – viena smailė, nes vandeniliai $-\text{CH}_3$ grupėse yra identiškose aplinkose.



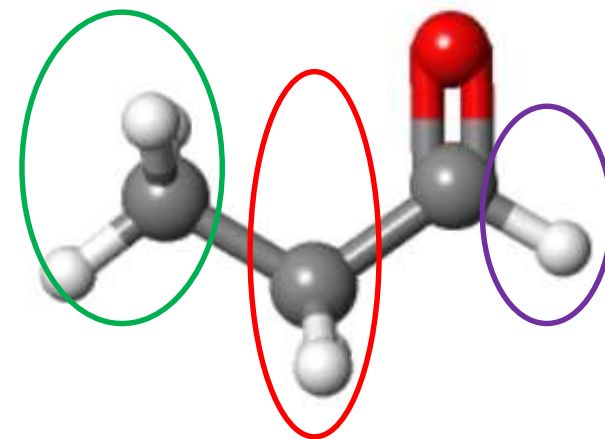
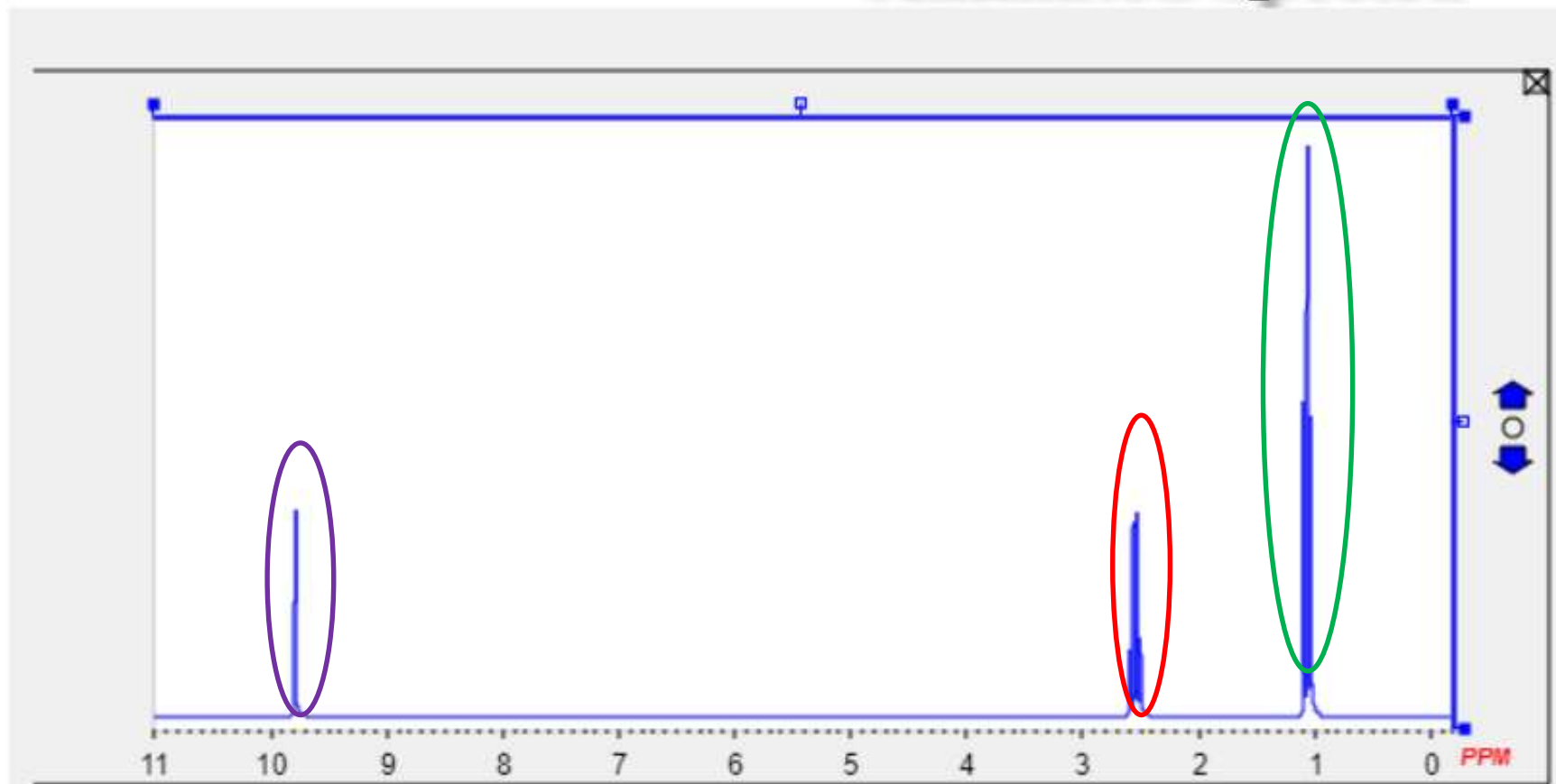
2-butanono ^1H BMR spektro analizė

Trys skirtingos vandenilio aplinkos, todėl trys smailės. Ties 1 ppm vandenilio atomai prie ketvirto anglies atomo, 2,1 ir 2,6 ppm CH_3 ir CH_2 aukštesnė smailė su 3 vandenilio atomais.



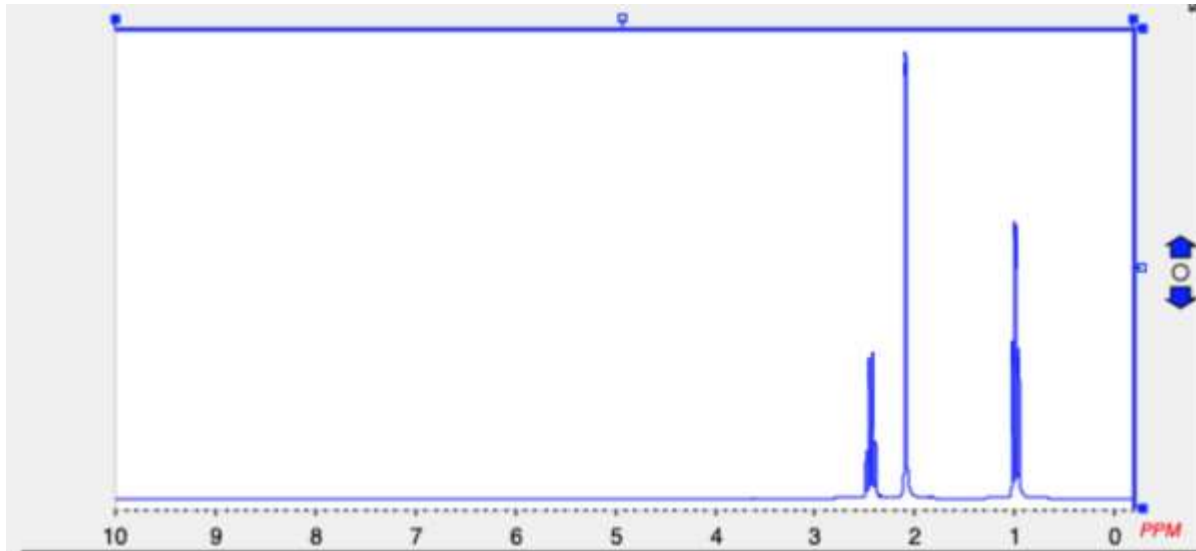
Propanalio ^1H BMR spektro analizė

Trys skirtingos vandenilio aplinkos, todėl trys smailės. Smailė 9-10 ppm vaizduoja H atomą aldehido grupėje. 2,6 ppm – CH_2 prisijungusi prie karbonilo gr, 1,1 ppm – CH_3 grupė.

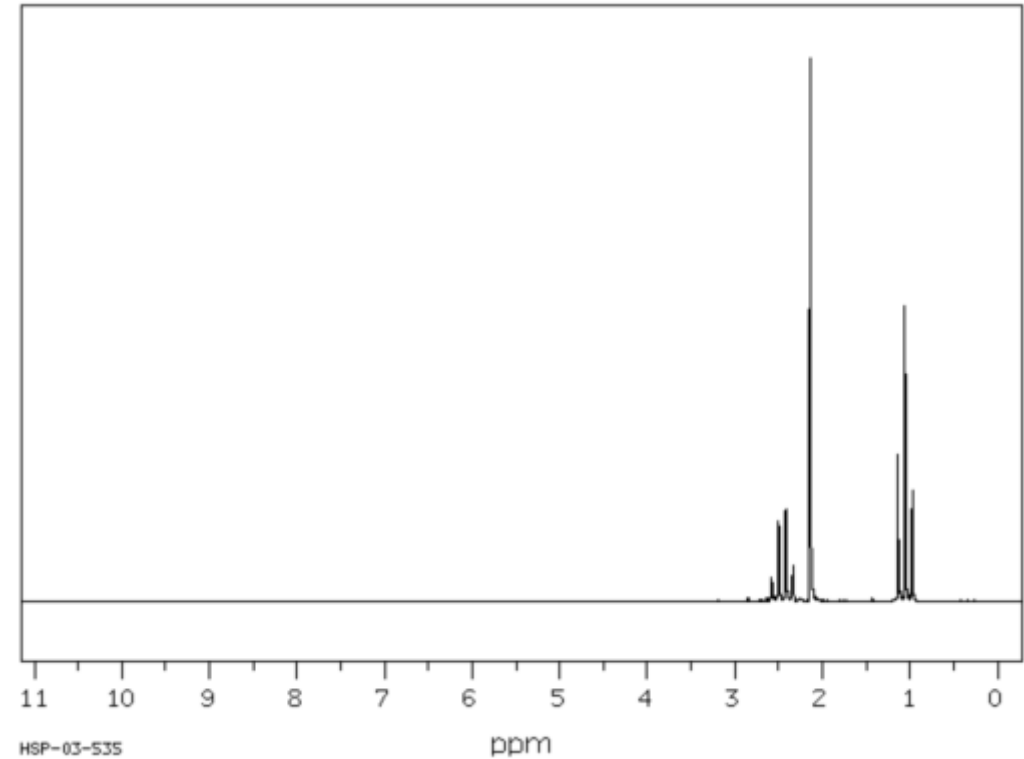


Aukštos raiškos ^1H BMR spektrai

Aukštos ir žemos raiškos ^1H BMR spektrai



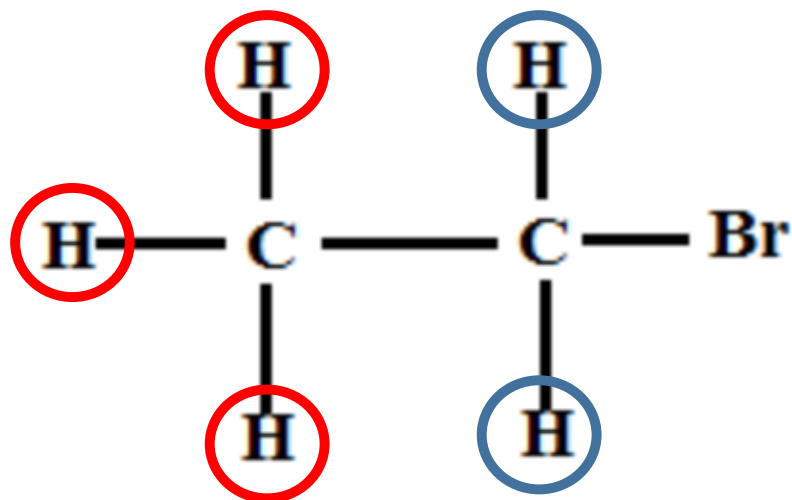
Žemos raiškos ^1H BMR spektras



Aukštos raiškos ^1H BMR spektras

Aukštos raiškos ^1H BMR spektrai

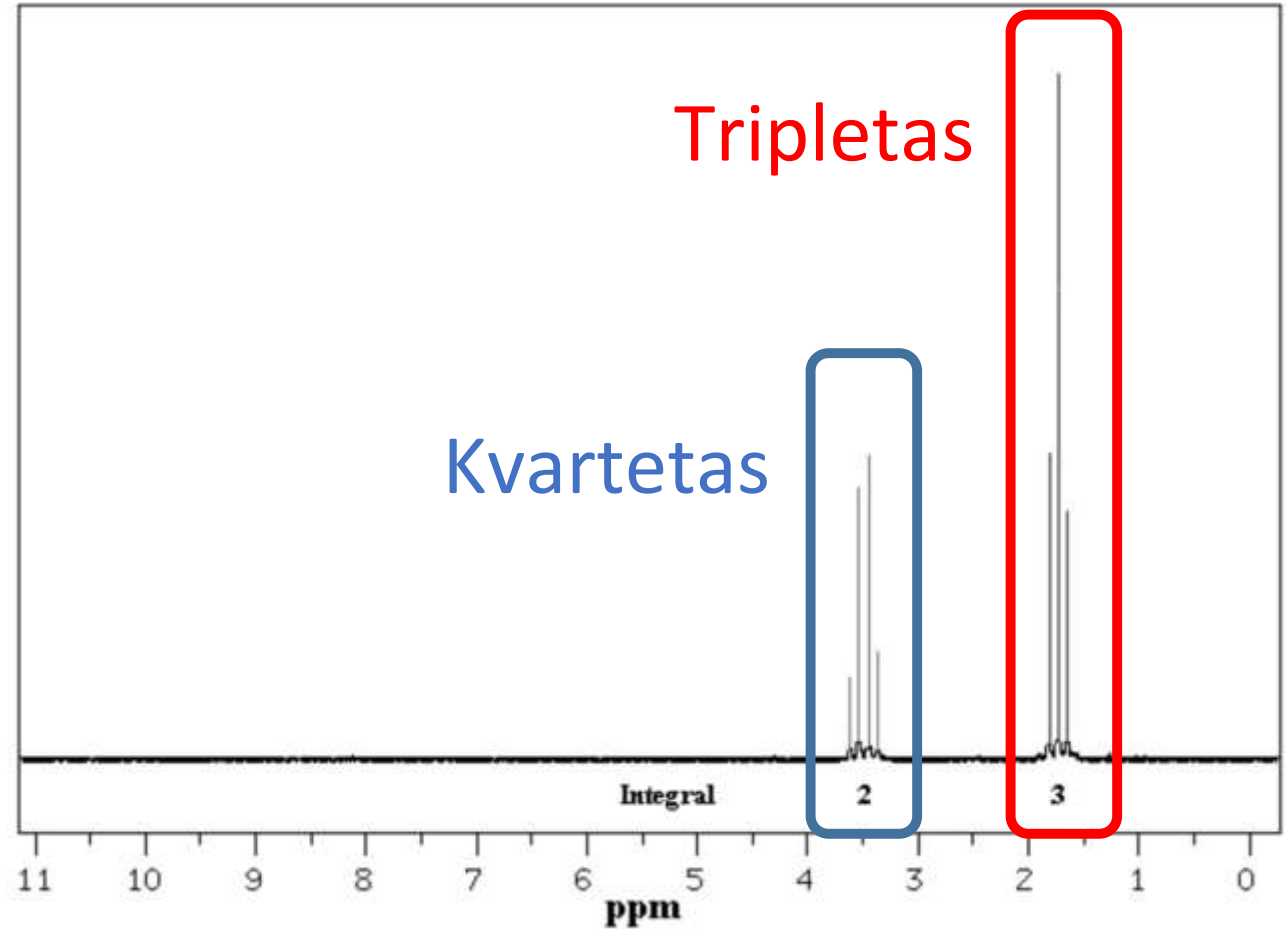
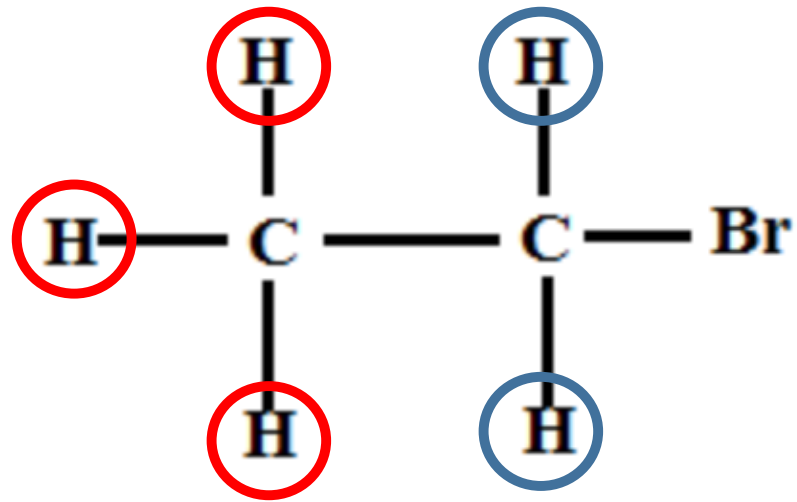
- Žiūrint į aukštos raiškos (rezoliucijos) ^1H BMR spektrą, matysime signalų skilimą, kurio nesimato žemos raiškos spektre. Šis skilimas atsiranda dėl kaimyninių H atomų.
- **N + 1** taisyklė sako, kad vienos aplinkos signalas skyla į tiek dalių, kiek yra kaimyninių H atomų ir dar reikia pridėti vieną.



Raudoni H atomai spektre rodys tripletą (į tris dalis skilusi signalą), nes šalia yra du mėlyni H atomai: $2 + 1 = 3$.

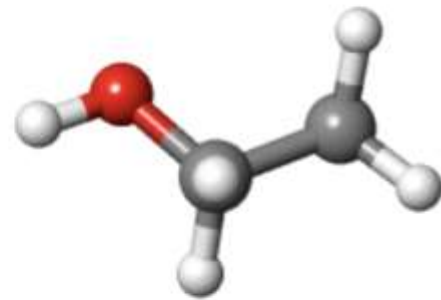
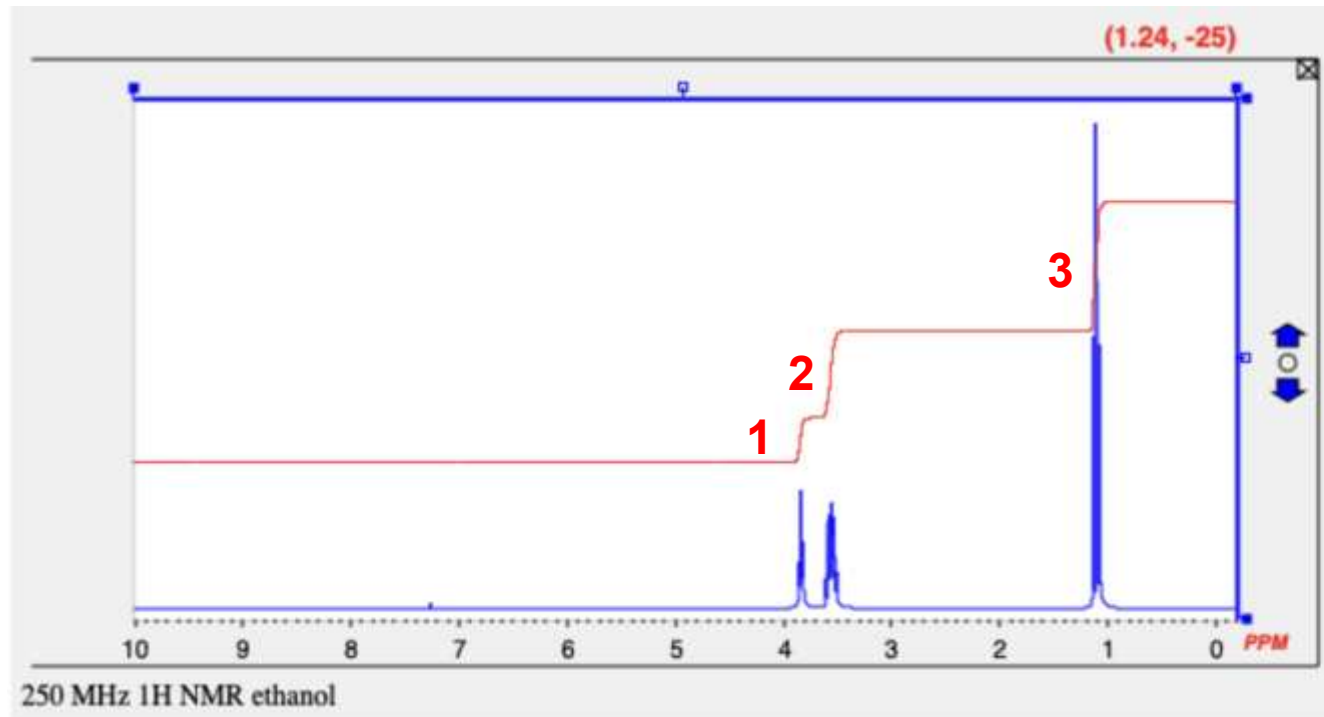
Mėlyni H atomai spektre rodys kvartetą (į keturias dalis skilusi signalą), nes šalia yra trys raudoni H atomai: $3 + 1 = 4$.

Aukštos raiškos ^1H BMR spektro pavyzdys



Aukštos raiškos ^1H BMR spektrų integravimas

- Kuo daugiau protonų toje pačioje aplinkoje – tuo aukštesnis pikas, tačiau dažnu atveju neįmanoma nusakyti, kiek protonų yra toje pačioje aplinkoje, nežinant **integracinio santykio** arba **integravimo**.
- ^1H BMR spektrometras apskaičiuoja kiekvieno protono signalo plotą ir išveda skirtingose aplinkose esančių protonų integracinį santykį.



Aukštos raiškos ^1H BMR spektrų nagrinėjimo gairės

Nagrinėjant aukštos raiškos spektrus, reikia įvertinti 3 kintamuosius:

1. **Cheminis poslinkis** – kuo labiau signalas yra nutolęs nuo 0, tuo arčiau elektriškai neigiamo atomo yra vandenilių aplinka.

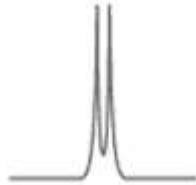
2. **Integravimas** – kuo daugiau protonų yra vienodose aplinkose, tuo aukštesnį piką matysime ^1H BMR spektre.

3. **Skilimas** – į kiek dalių (pikų) suskils signalas, priklausomai nuo kaimyninių aplinkų protonų ($N + 1$):

1 pikas – singletas



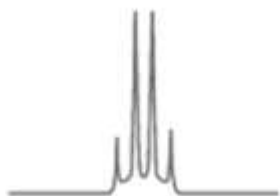
2 pikai – dubletas



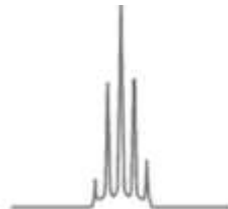
3 pikai – tripletas



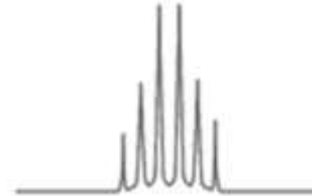
4 pikai – kvartetas



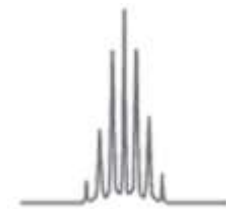
5 pikai – kvintetas



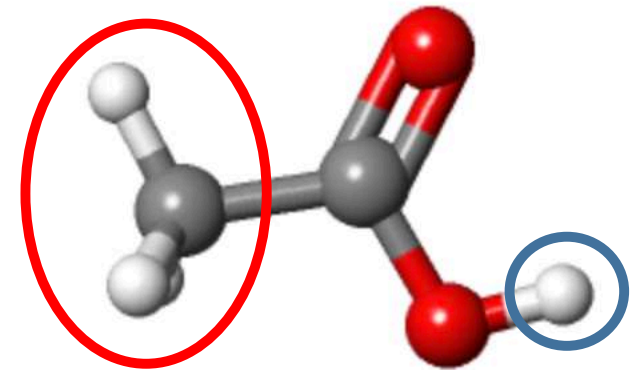
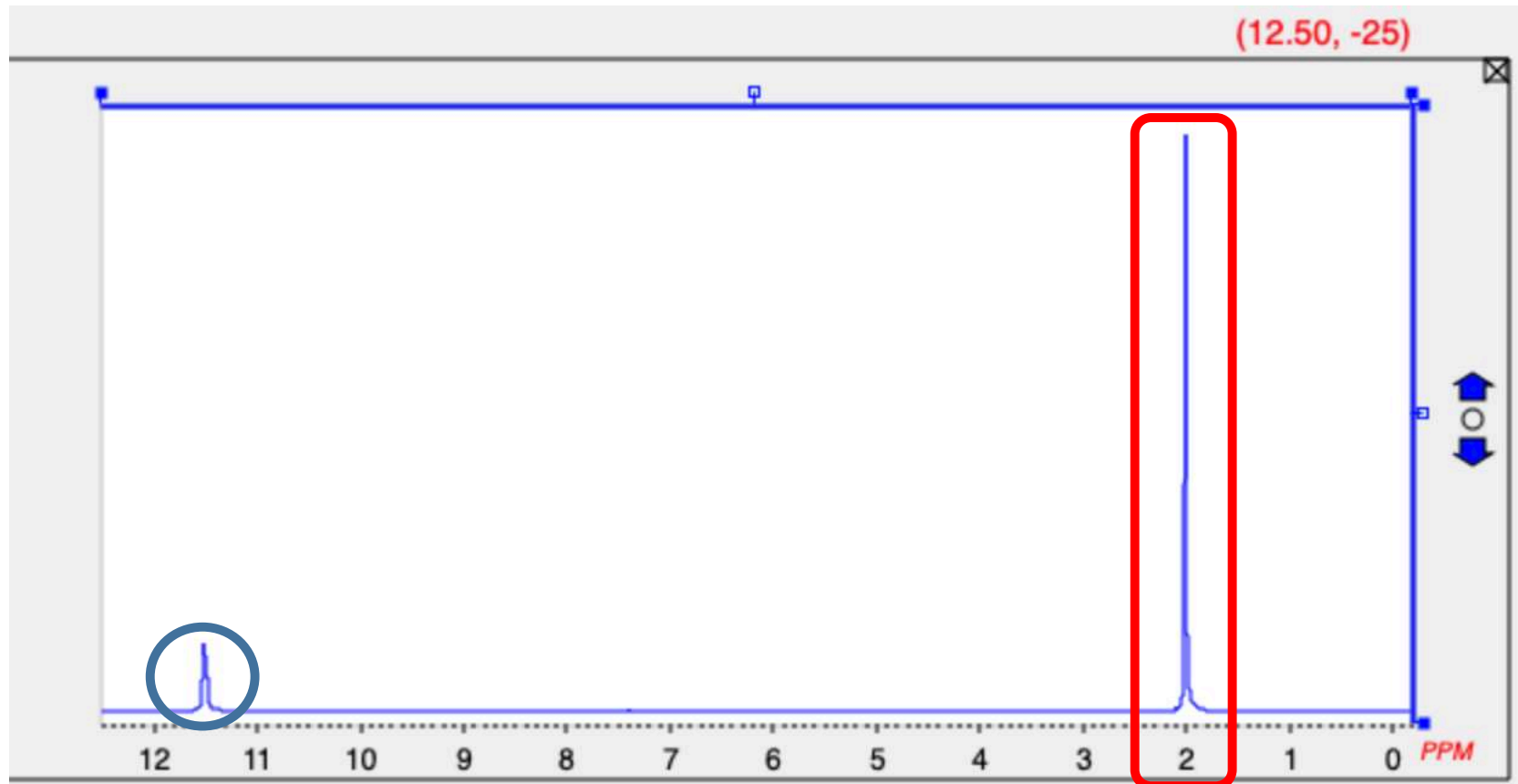
6 pikai – sekstetas



7 pikai – septetas

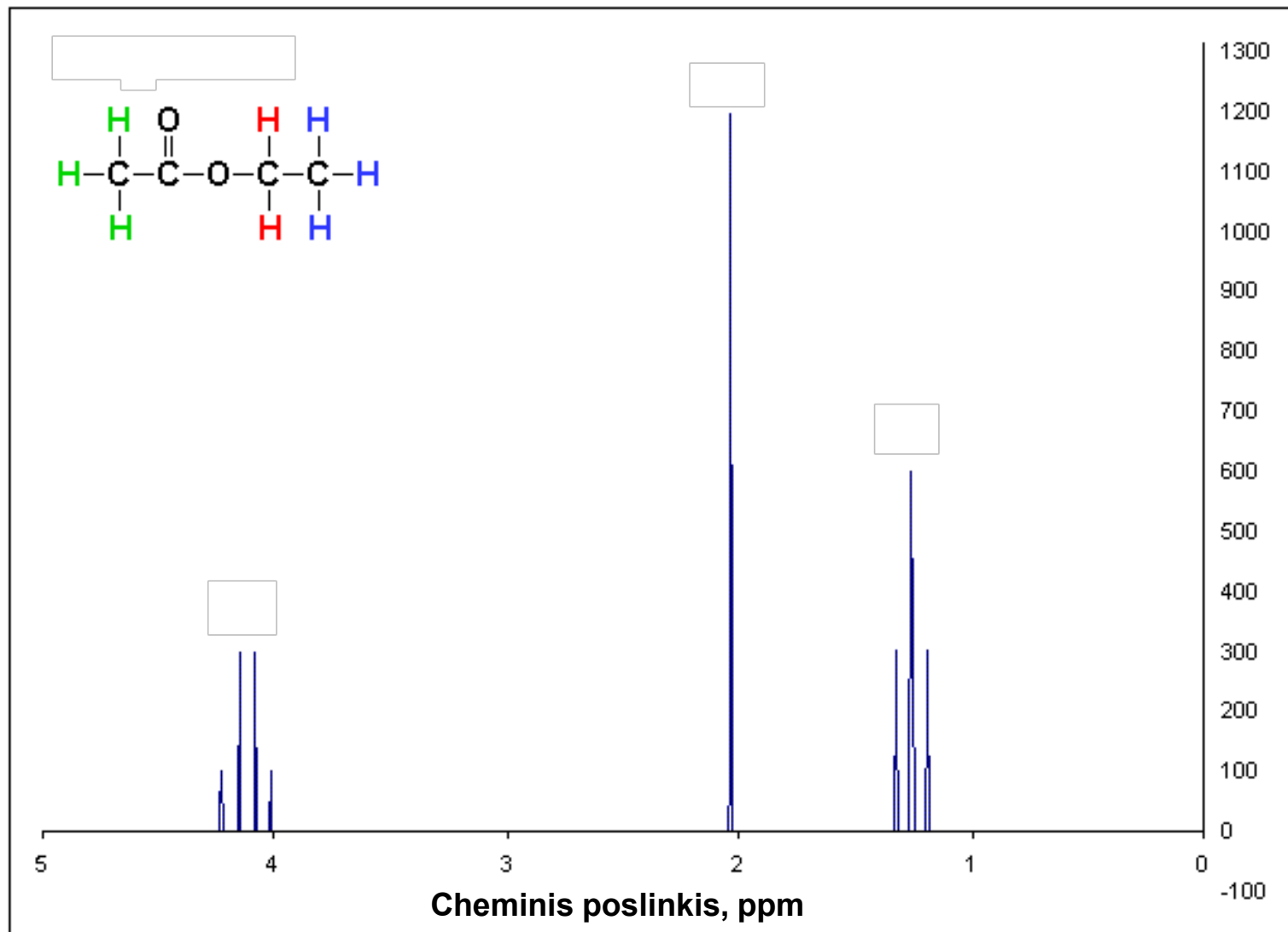


^1H BMR spektro pavyzdžys su singletais

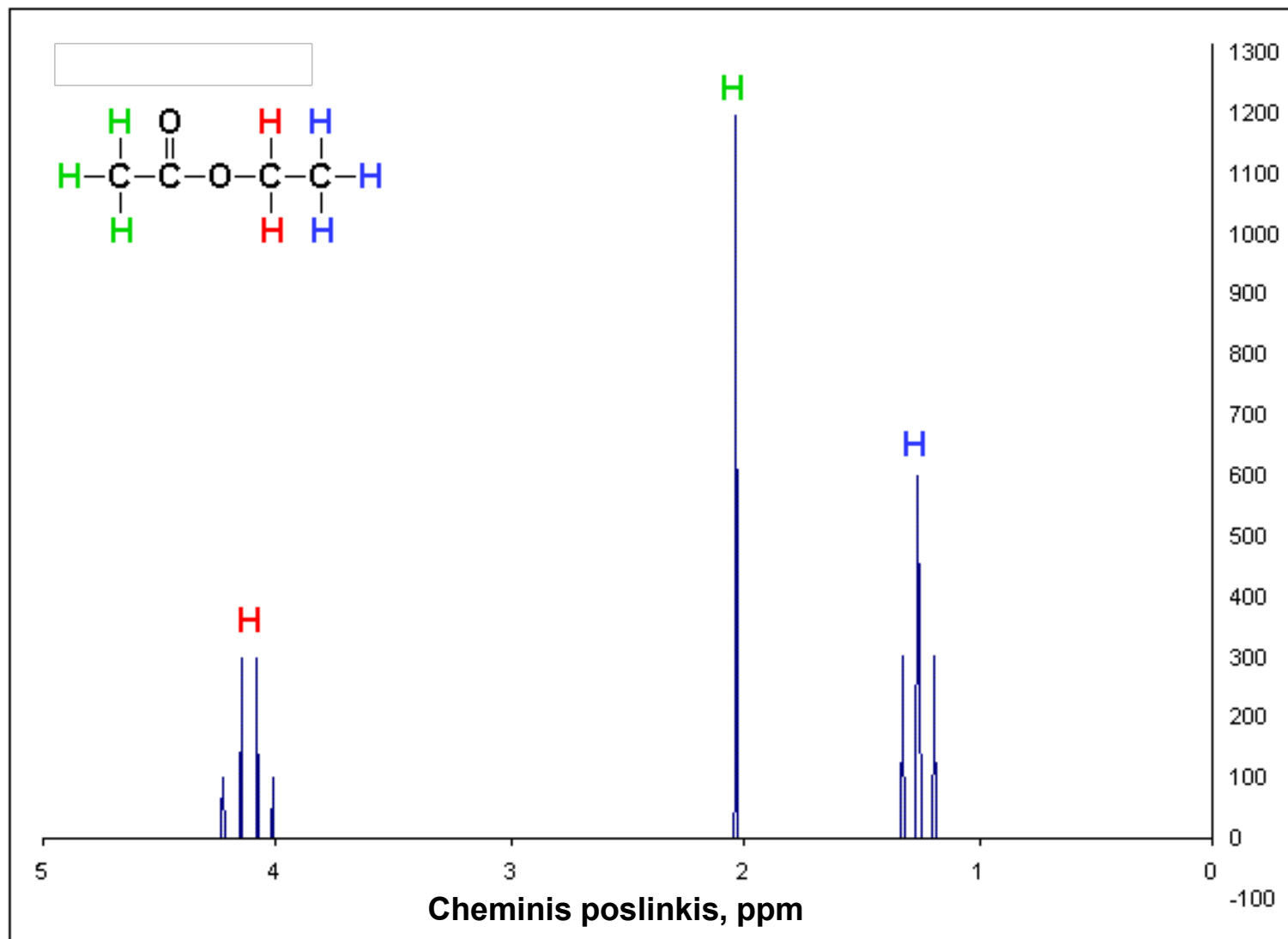


Aukštos raiškos ^1H BMR spektrų pavyzdžiai

Priskirkime etiletanoato ^1H BMR spektro signalus vandenilio atomų aplinkoms.

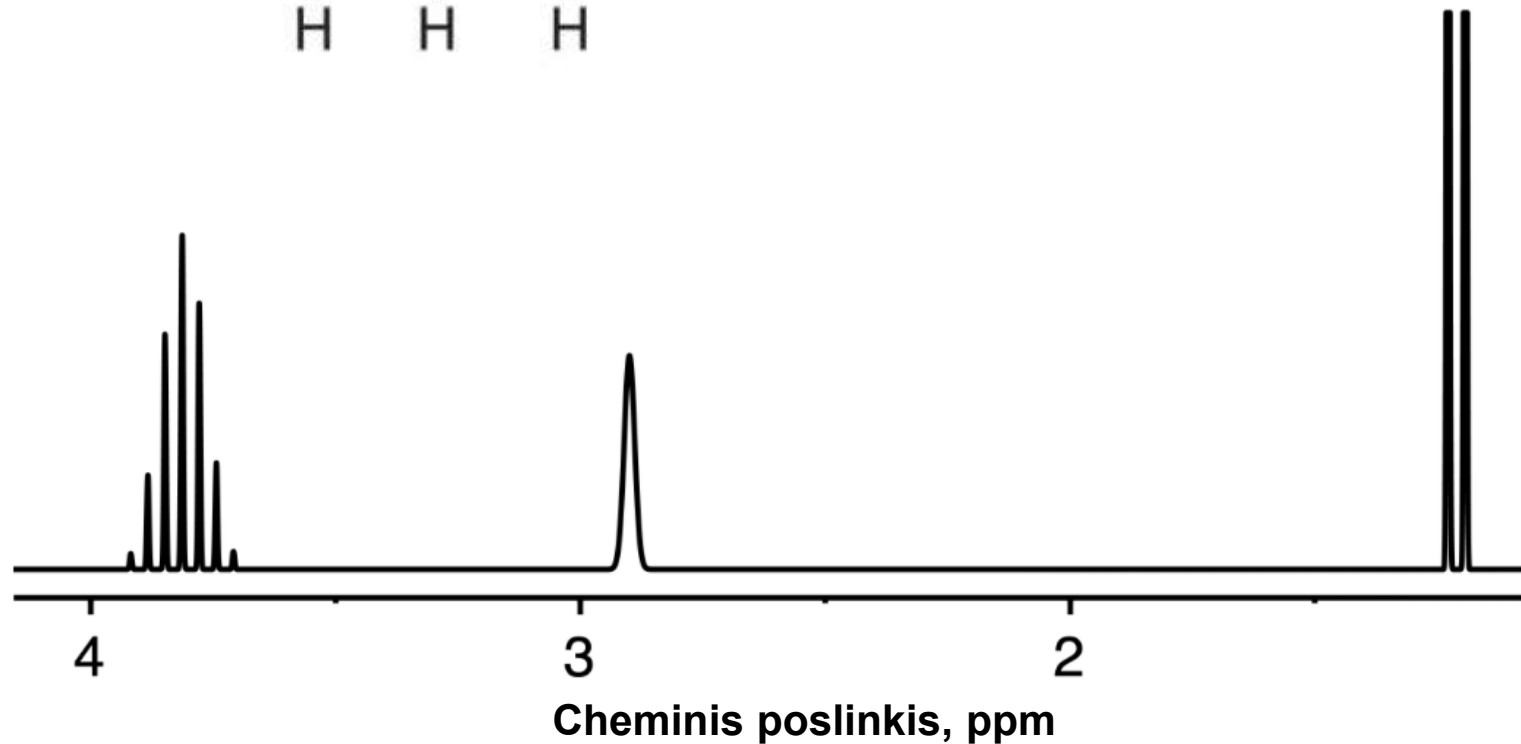
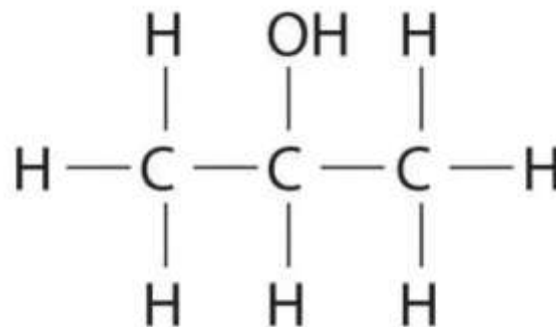


Aukštos raiškos ^1H BMR spektrų pavyzdžiai



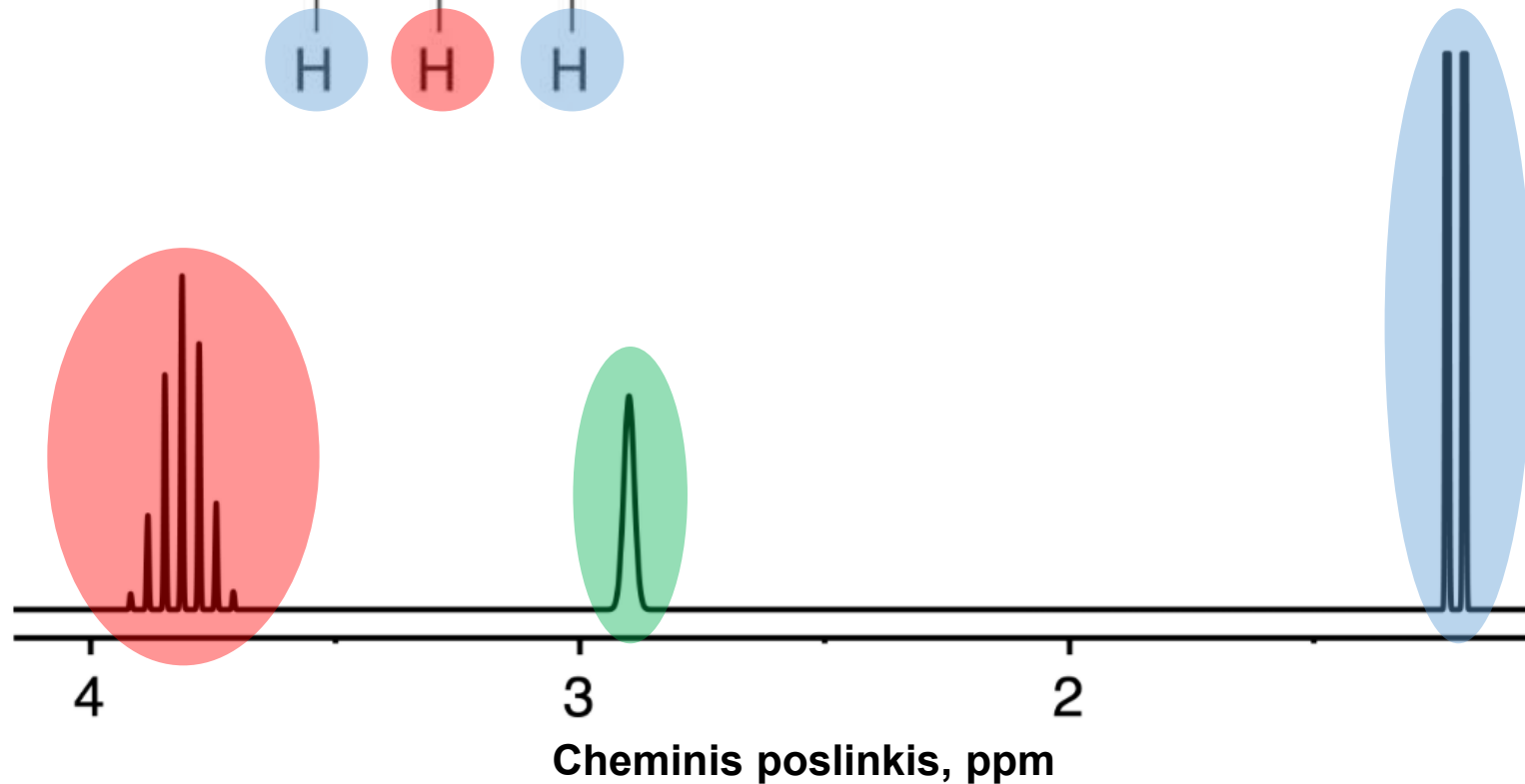
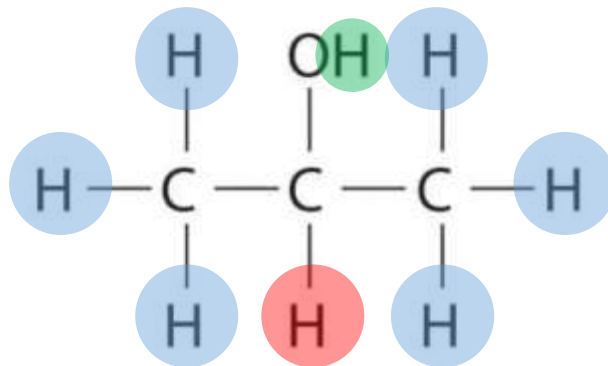
Aukštos raiškos ^1H BMR spektrų pavyzdžiai

Priskirkime 2-propanolio ^1H BMR spektro signalus vandenilio atomų aplinkoms.



Aukštos raiškos ^1H BMR spektrų pavyzdžiai

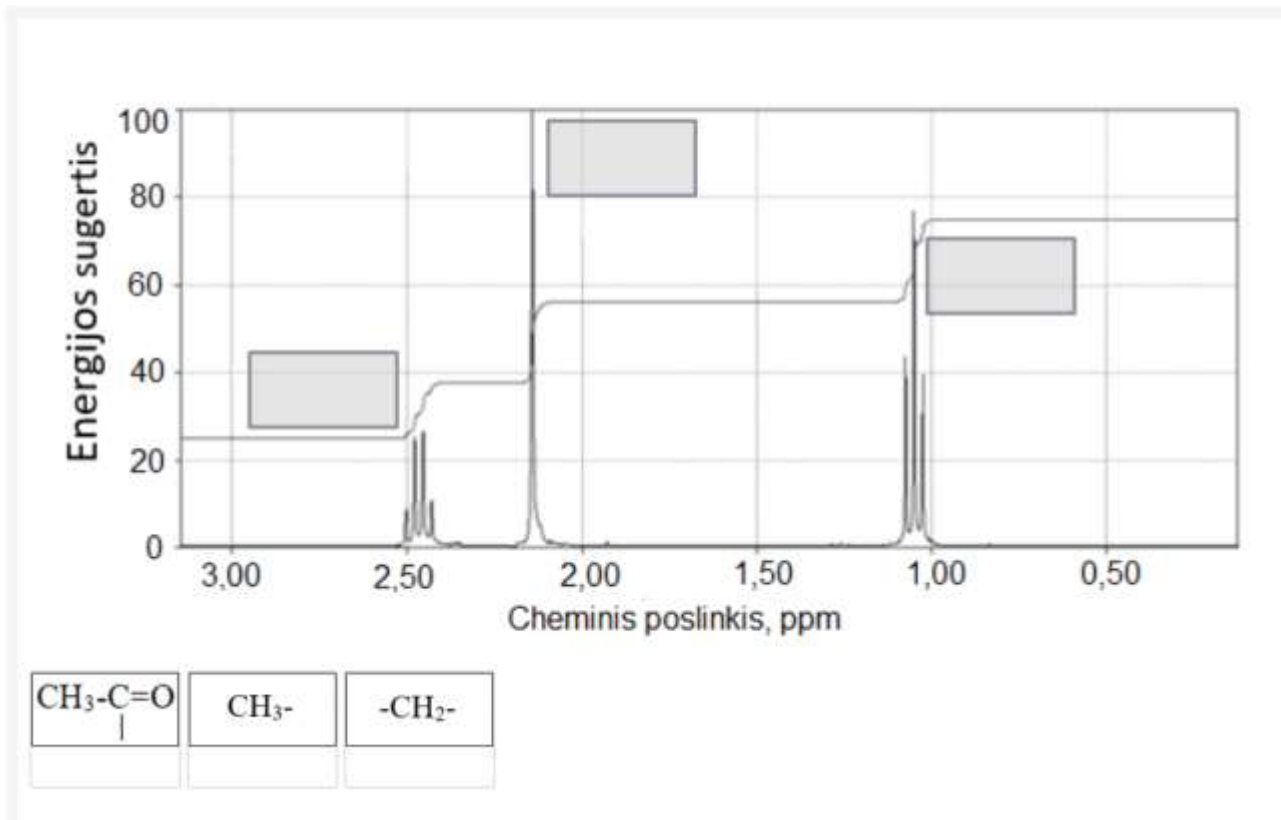
Priskirkime 2-propanolio ^1H BMR spektro signalus vandenilio atomų aplinkoms.



2023 m. VBE I užduoties pavyzdžio 10 klausimas

10. Butanono ^1H BMR spektre šalia signalų įkelkite tinkamas korteles su molekulių fragmentais.

(1 taškas)



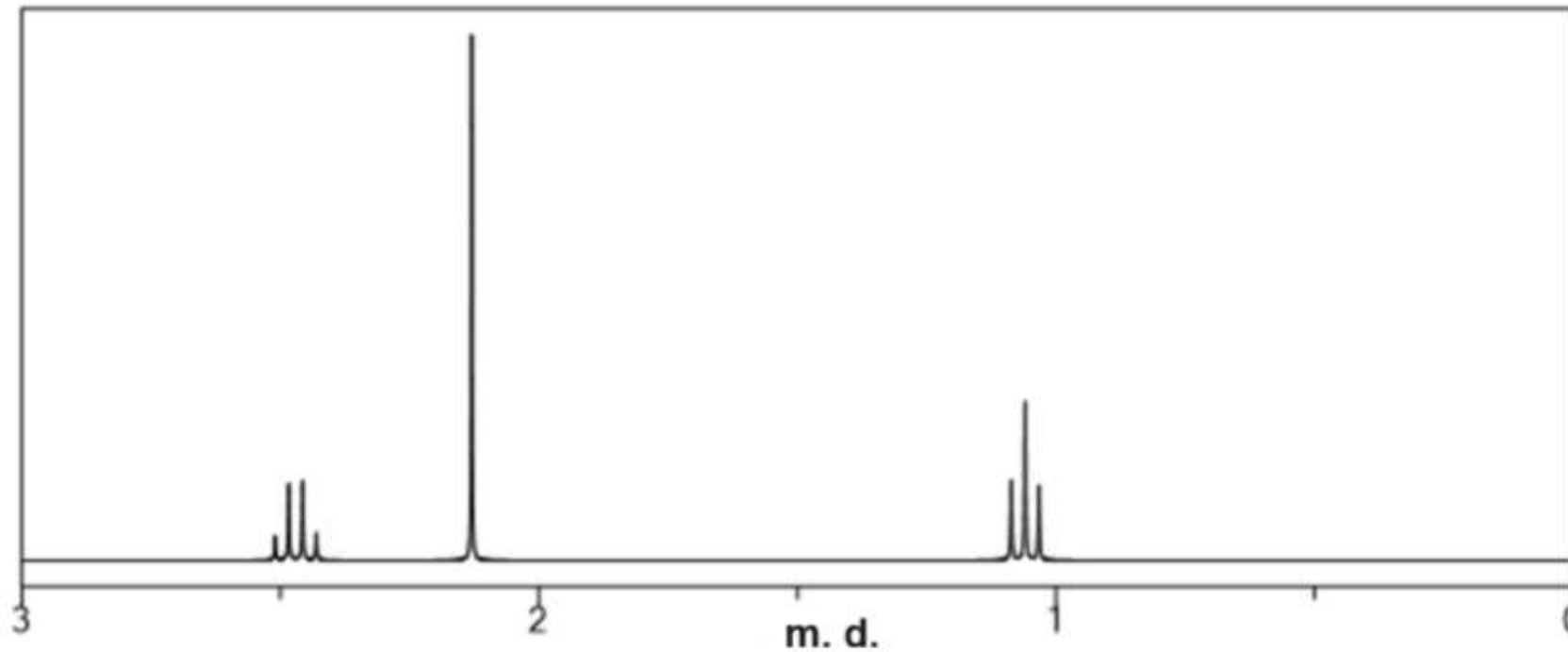
Protonų BMR poslinkio duomenys

Protono tipas	δ / ppm
RCH_3	0,7–1,2
R_2CH_2	1,2–1,4
R_3CH	1,4–1,6
RCOCH_3	2,1–2,6
ROCH_3	3,1–3,9
RCOOCH_3	3,7–4,1
ROH	0,5–5,0

2024 m. VBE I užduoties pavyzdžio 12 klausimas

12. Išanalizavę ^1H BMR spektrą, nurodykite junginio, kurio molekulinė formulė $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, pavadinimą.

(1 taškas)



2-butanonas

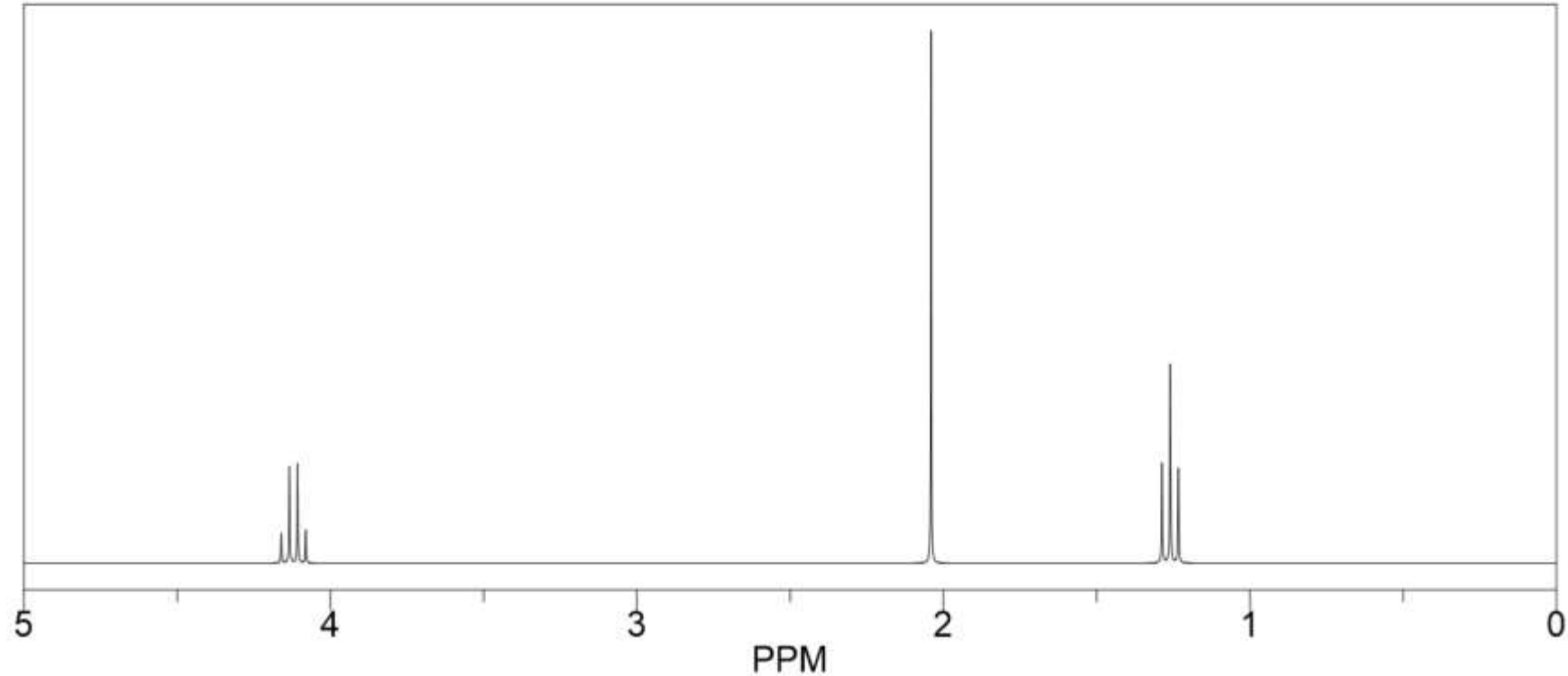
2-butanolis

Butanolis

2-metil-2-propanolis

2025 m. VBE I užduoties 5 klausimas

5. Paveiksle pavaizduotas tam tikros organinės medžiagos vandenilio branduolių magnetinio rezonanso (^1H BMR) spektras; tirpiklio signalas nėra pavaizduotas.



Kurios organinės medžiagos yra šis spektras? Pažymėkite teisingą atsakymą.

(1 taškas)

CH_3OH

$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

CH_3COCH_3

CH_3OCH_3