

Instrumentinės analizės metodai organinėje chemijoje

Joana Solovjova
Kaunas, 2016

Šiuolaikinis chemikas naudoja įvairius metodus, norėdamas išanalizuoti ir identifikuoti cheminius junginius.

Analizei naudojama daug prietaisų, suteikiančių skirtingą informaciją apie:

- ✓ junginyje esančias funkcines grupes,
- ✓ atomų išsidėstymą molekulėje,
- ✓ ryšių rūšis junginyje,
- ✓ junginio grynumą,
- ✓ junginio molinę masę.



Kodėl instrumentinė analizė?



Instrumentinės analizės metodai labai galingi ir yra gerokai pranašesni už senuosius cheminės analizės metodus, nes yra:

- saugūs - tyrimo metu tiriamas junginys dažniausiai nesuardomas,
- jautrūs - tyrimo metodai žymiai jautresni, nei cheminės analizės metodai, analizei atlikti reikalingas mažas tiriamo junginio kiekis, galima identifikuoti visus mišinyje esančius junginius,
- tikslūs - rezultatai yra patikimi ir tikslūs,
- greitai – analizė atliekama greitai.

Trūkumas - rezultatas interpretuoti reikalingos žinios.

Kokie tyrimai atliekami norint identifikuoti organinį junginį?

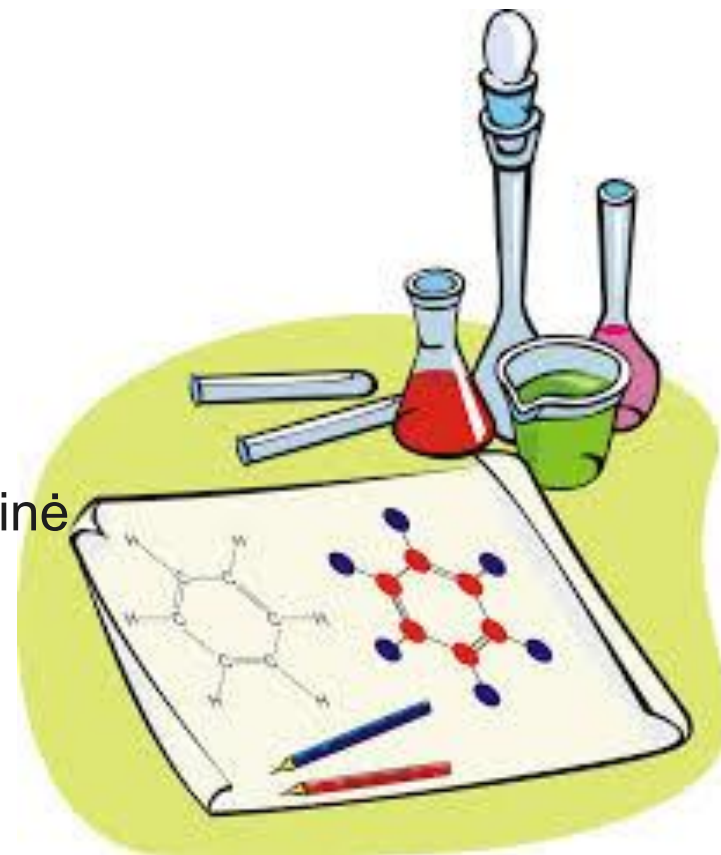
Masių spektrometrija (**Ms**)

Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (**BMR**)

Infraraudonosios srities molekulinė absorbcinė spektroskopija (**IR**)

Ultravioletinės ir regimosios srities molekulinė absorbcinė spektroskopija (**UV/RŠ**)

Rentgenodrafinė analizė (**X-ray**)



Masių spektrometrija

Ms naudojama molekulių apibūdinimui, pradedant nuo mažų neorganinių ir organinių molekulių ir baigiant polimerais bei baltymais.

Šiuo metodu galima nustatyti molekulinio jono masę, elementinę sudėtį, tam tikrų grupių buvimą.

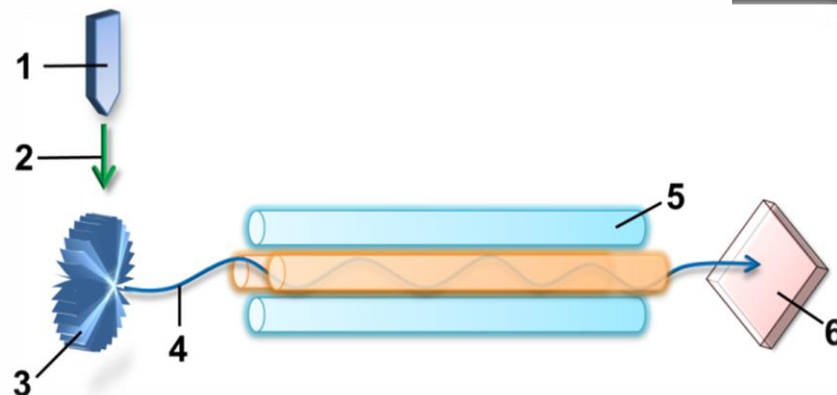
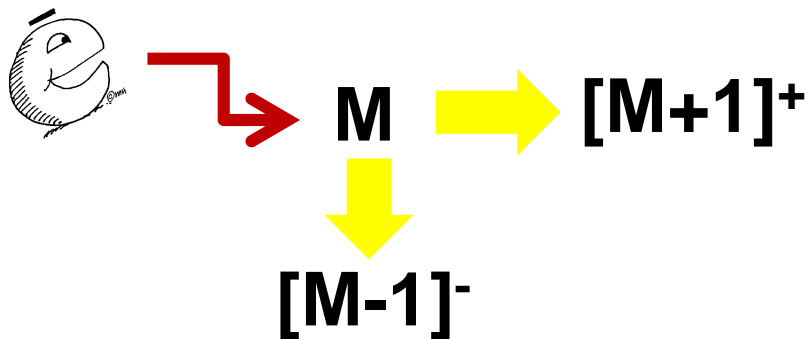
Metodas yra labai jautrus, o spektrui registruoti užtenka mažo kiekio (1 mg) tiriamo junginio.

Mėginio paruošimas:

- ✓ tiriamas junginys dažniausiai tirpinamas labai gryname metanolyje arba acetonitrile,
- ✓ 1 mg junginio tirpinamas 1 ml tirpiklio.
- ✓ gautas tirpalas filtruojamas į Ms analizei skirtus buteliukus.



Masių spektrometrija



Masių spektrometrą sudaro šios pagrindinės dalys:

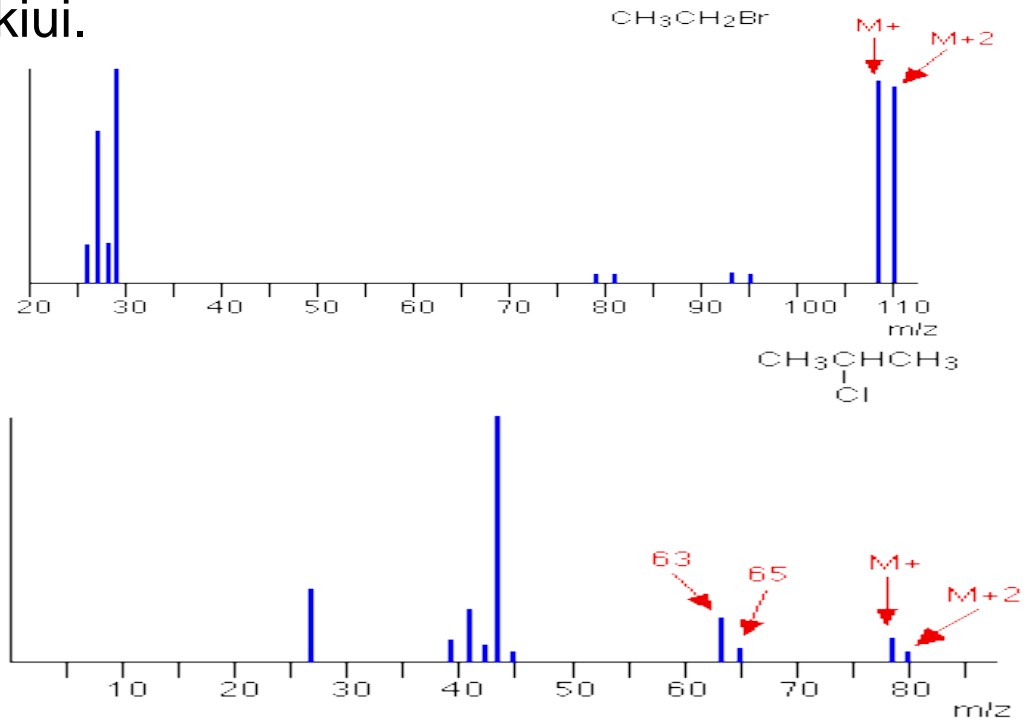
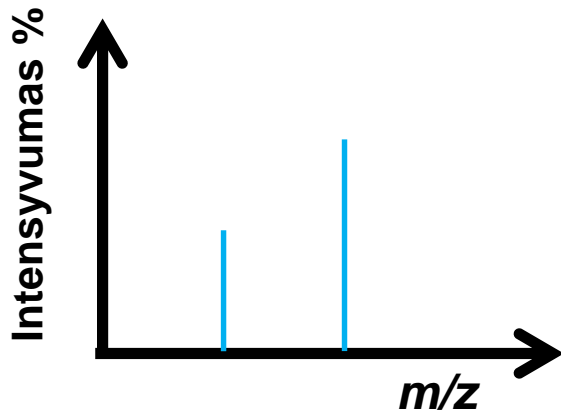
1. Bandinio paėmimas iš buteliuko;
2. Bandinio įpurškimas į masių spektrometrą;
3. Jonizatorius;
4. Jonų srautas;
5. Jonų analizatorius;
6. Jonų detektorius.



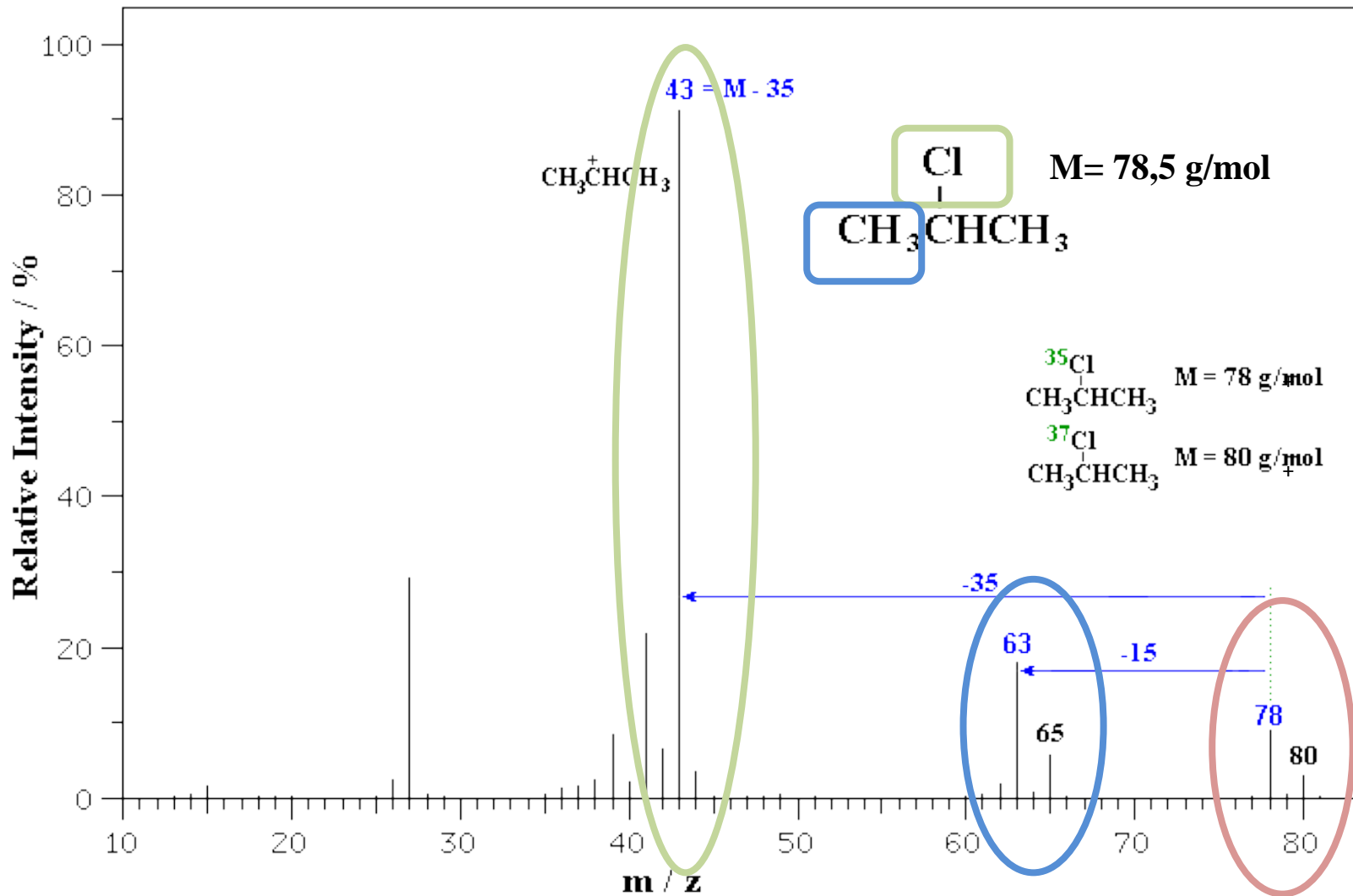
Masių spektrometrija

Masių spektruose fiksuojami tik molekuliniai jonai ar jų jonizuoti fragmentai, kurių masė m , o krūvis z .

Gauti signalai sudaro spektrą, kuriame jų padėtis atitinka m/z (jono molinės masės ir jono krūvio santykis) dydį, o signalo stipris proporcingas m/z vertę atitinkančiam jonų kiekiui.



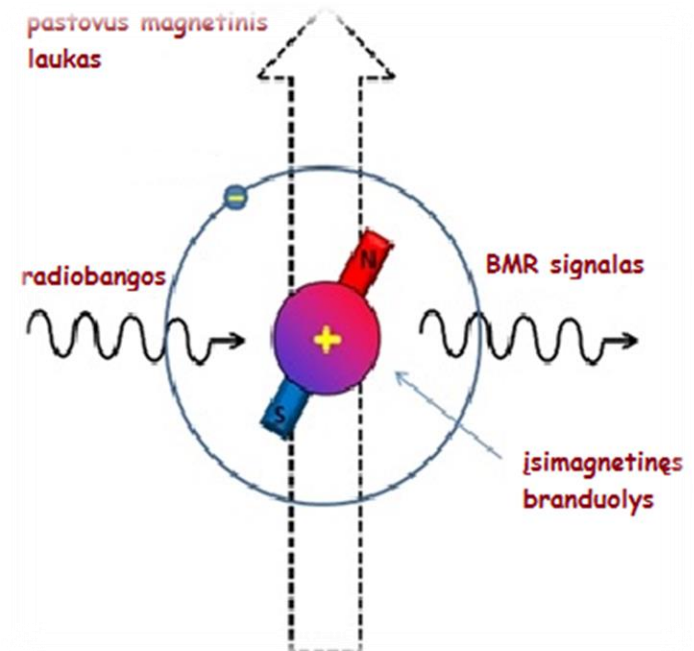
Masių spektrometrija



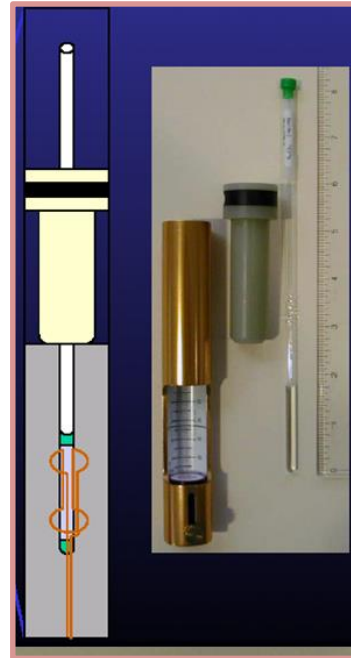
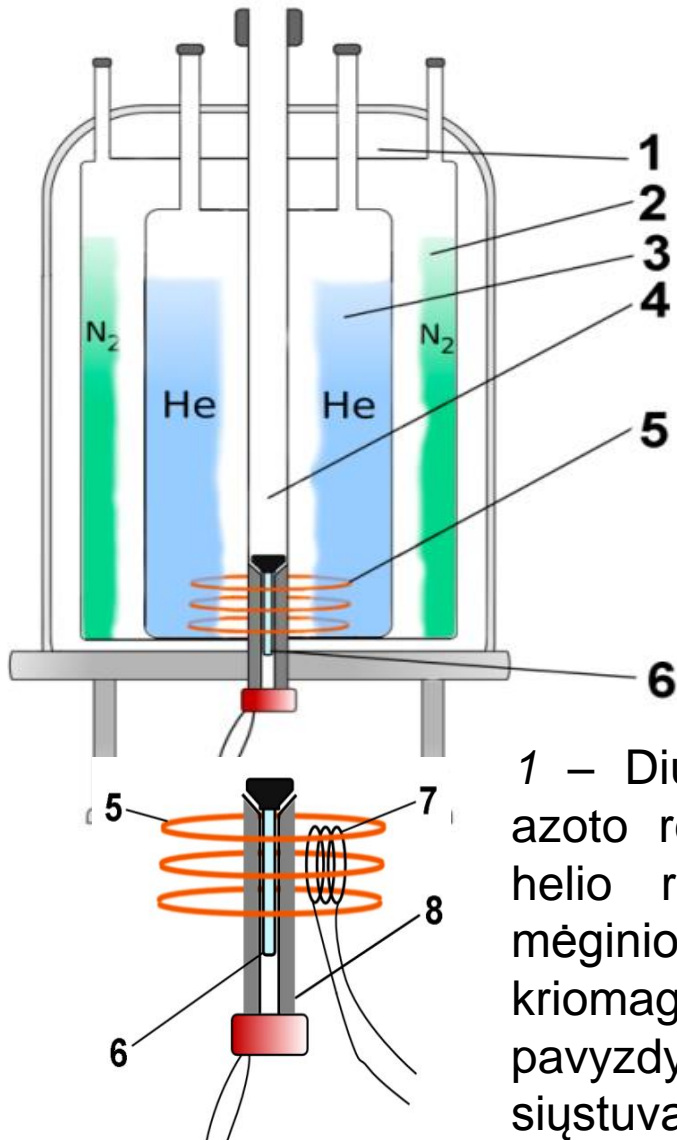
Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

Metodo esmė yra atomų branduolių magnetinių savybių lemiamą elektromagnetinių bangų energijos absorbcija.

Magnetinis rezonansas gali vykti kiekviename branduolyje, turinčiame nelyginį masės skaičių (protonų ir neutronų sumą), pvz.: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O ir kt.



Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)



*Mėginio paruošimas:
Tiriamas junginys ištirpinamas
deuteriuotame tirpiklyje
(chloroforme, metanolyje ar
kt.)
Gautas tirpalas supilamas į
ampulę.
Tirpalo turi būti 4 cm (0,7 ml)*

1 – Diuaro indas; 2 – suskystinto azoto rezervuaras; 3 – suskystinto helio rezervuaras; 4 – tiriamojo mėginio įleidimo kanalas; 5 – kriomagneto apvijos; 6 – tiriamasis pavyzdys; 7 – radio dažnių siųstuvas; 8 – imtuvas.



Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

BMR analizė suteikia informaciją apie atomų, esančių molekulėje, skaičių ir tipą.

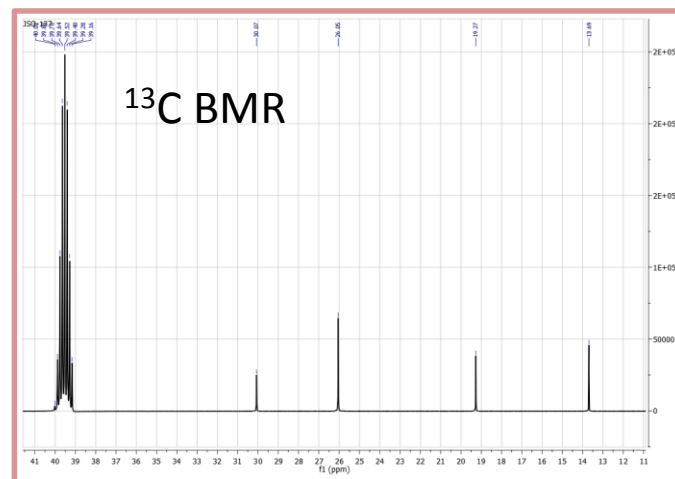
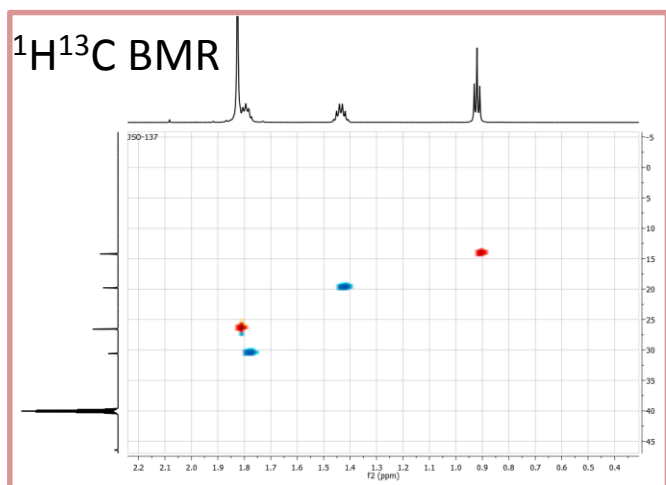
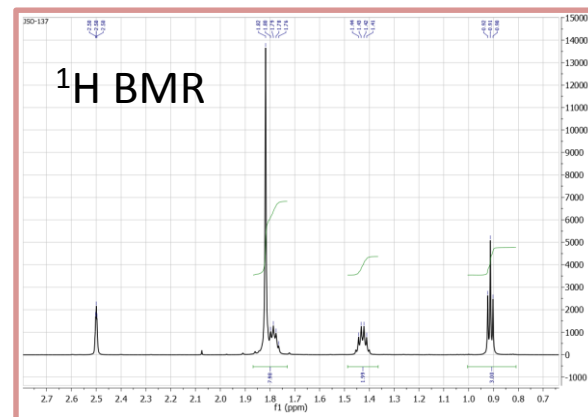
BMR spektroskopijos rūšys:

Vienadimensinė:

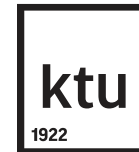
^1H BMR – parodo vandenilio atomų skaičių ir tipą;

^{13}C BMR – parodo anglies atomų skaičių ir tipą.

Dvidimensinė – parodo sąveiką tarp skirtingų atomų.



Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

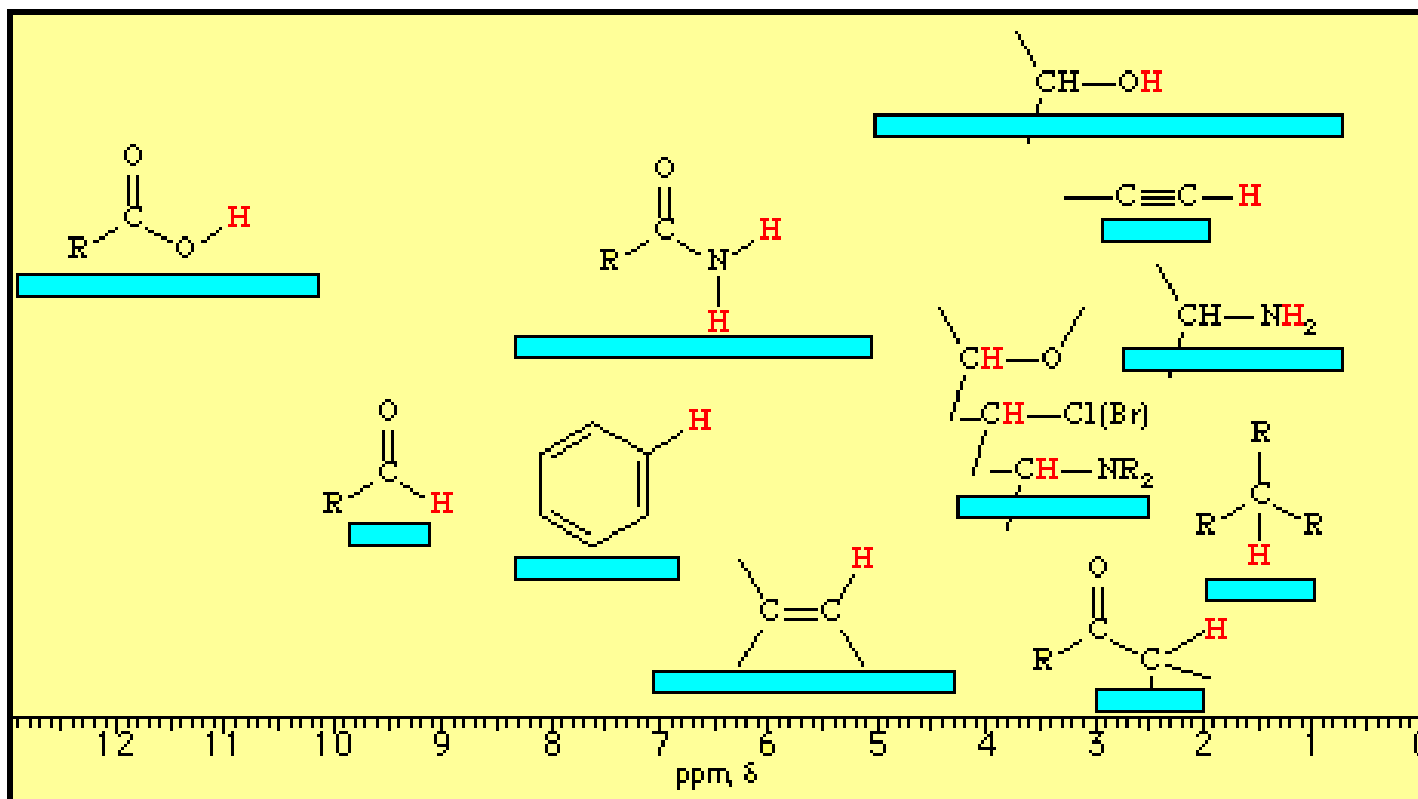


^1H BMR spektras patikimai naudojamas:

- ✓ vandenilio atomų (protonų) padėties molekulėje nustatymui = cheminis poslinkis (m.d.);
- ✓ protonų skaičiaus molekulėje nustatymui = piko plotas;
- ✓ protonų kiekio prie gretimų anglies atomų nustatymui = piko multiplietiškumas;
- ✓ kiekybinei žinomų junginių mišinių analizei;
- ✓ reakcijų tarpinių produktų susidarymo stebėjimui;
- ✓ organinių junginių izomerų identifikavimui.

Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

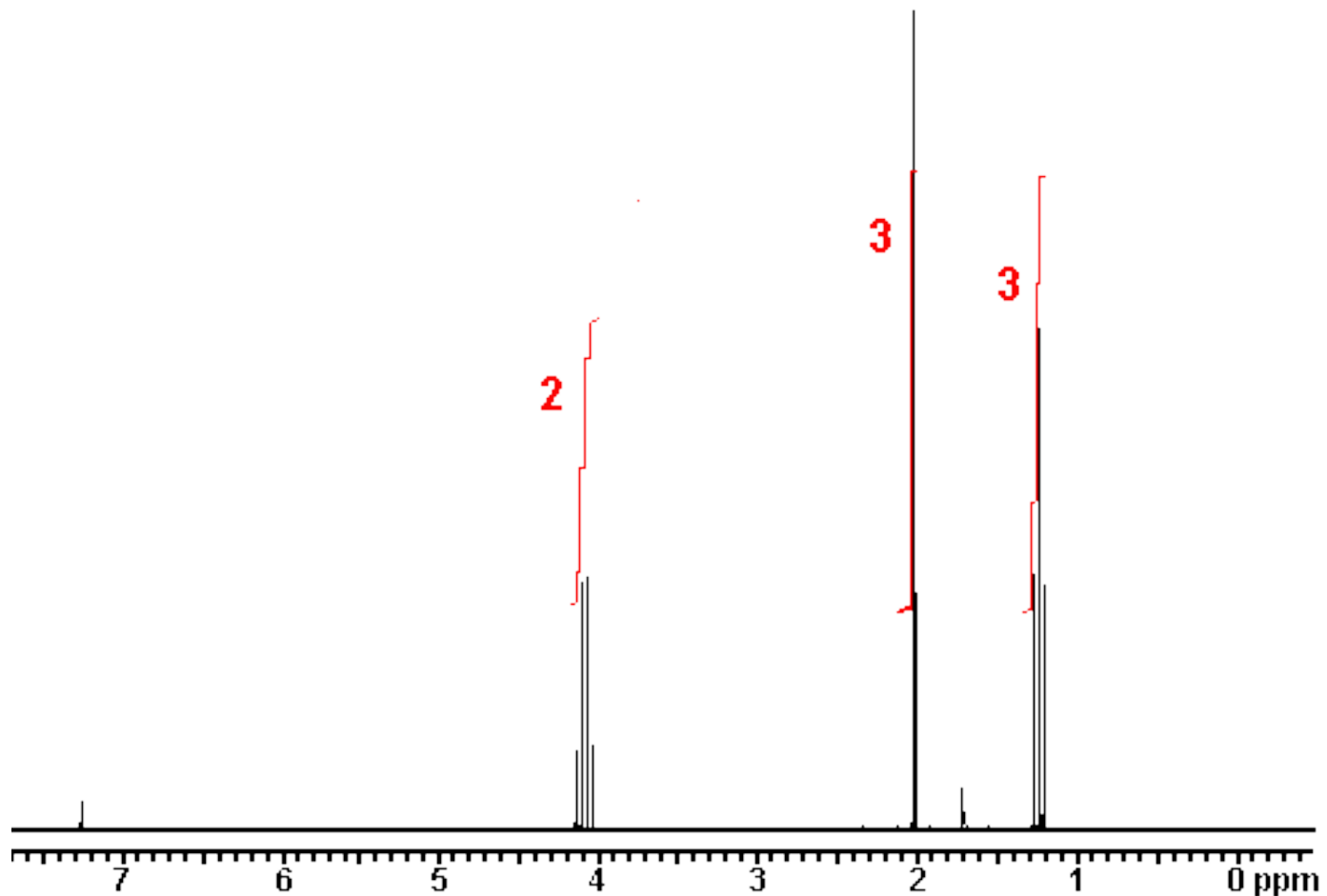
Pagal piko vietą galima preliminariai nusakyti, kokiai vandenilių grupei jis priklauso.



Jeigu molekulė yra simetriška, tai vienodoj aplinkoj esantys protonai duos signalą identišku poslinkiu. 13

Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

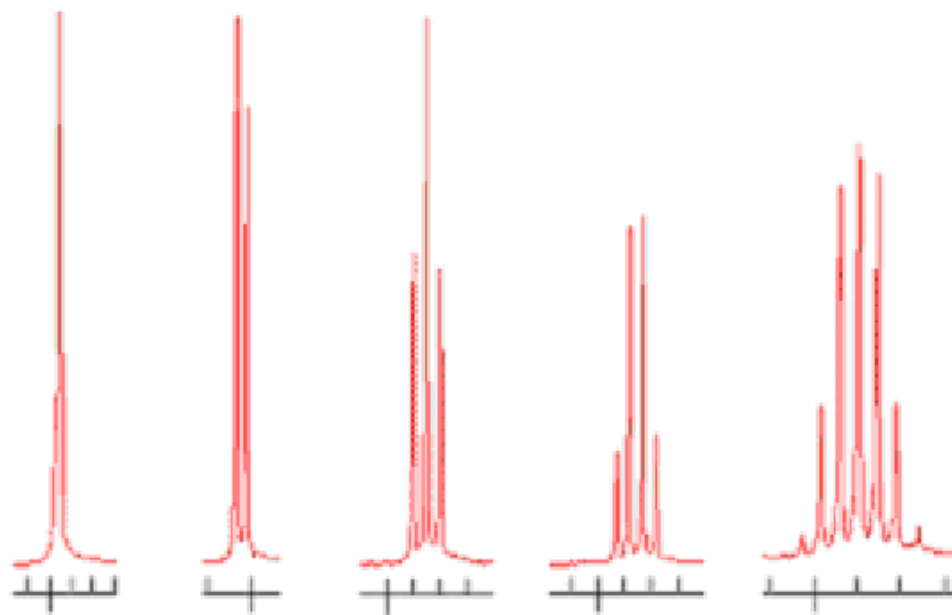
Protonų skaičių molekulėje ar tam tikroje grupėje galime nustatyti naudodamiesi piko plotu



Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

Multipliškumas parodo, kiek protonų yra prie gretimų anglies atomų.

Tipiniai pikai

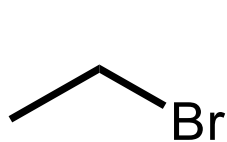


Multipliškumas:	s	d	t	kv	heptet
H skaičius prie gretimų C atomų:	0	1	2	3	6

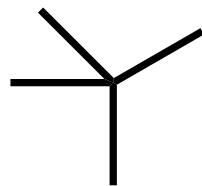
Taisyklė: $m = n + 1$, m - multipliškumas, n - H skaičius prie gretimų anglies atomų.

Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

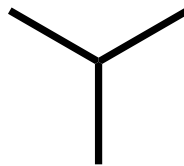
Kiek signalų matysime pavaizduotų junginių ^1H BMR spektruose?



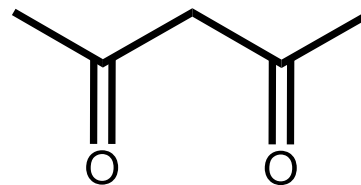
2



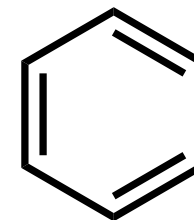
1



2

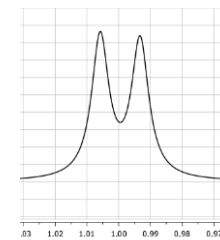
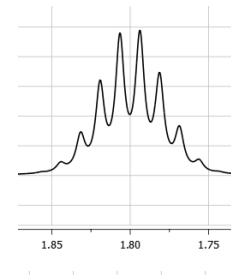
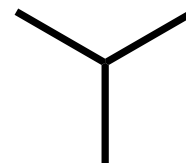
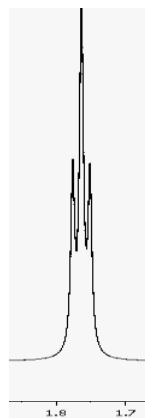
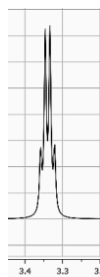
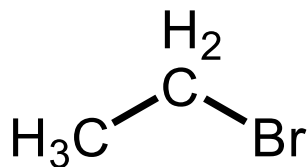


2

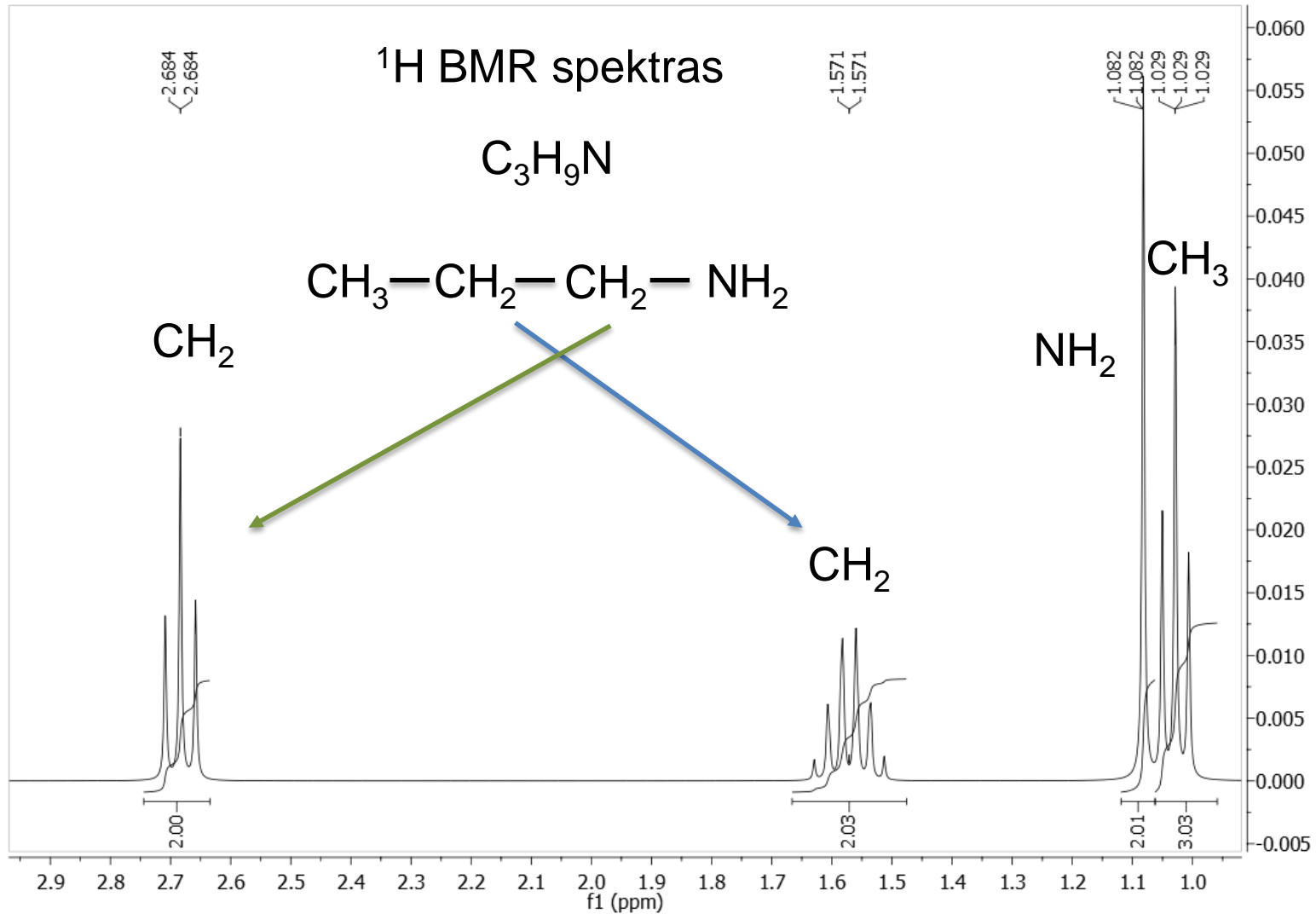


1

Koks bus signalų multiplietiškumas?



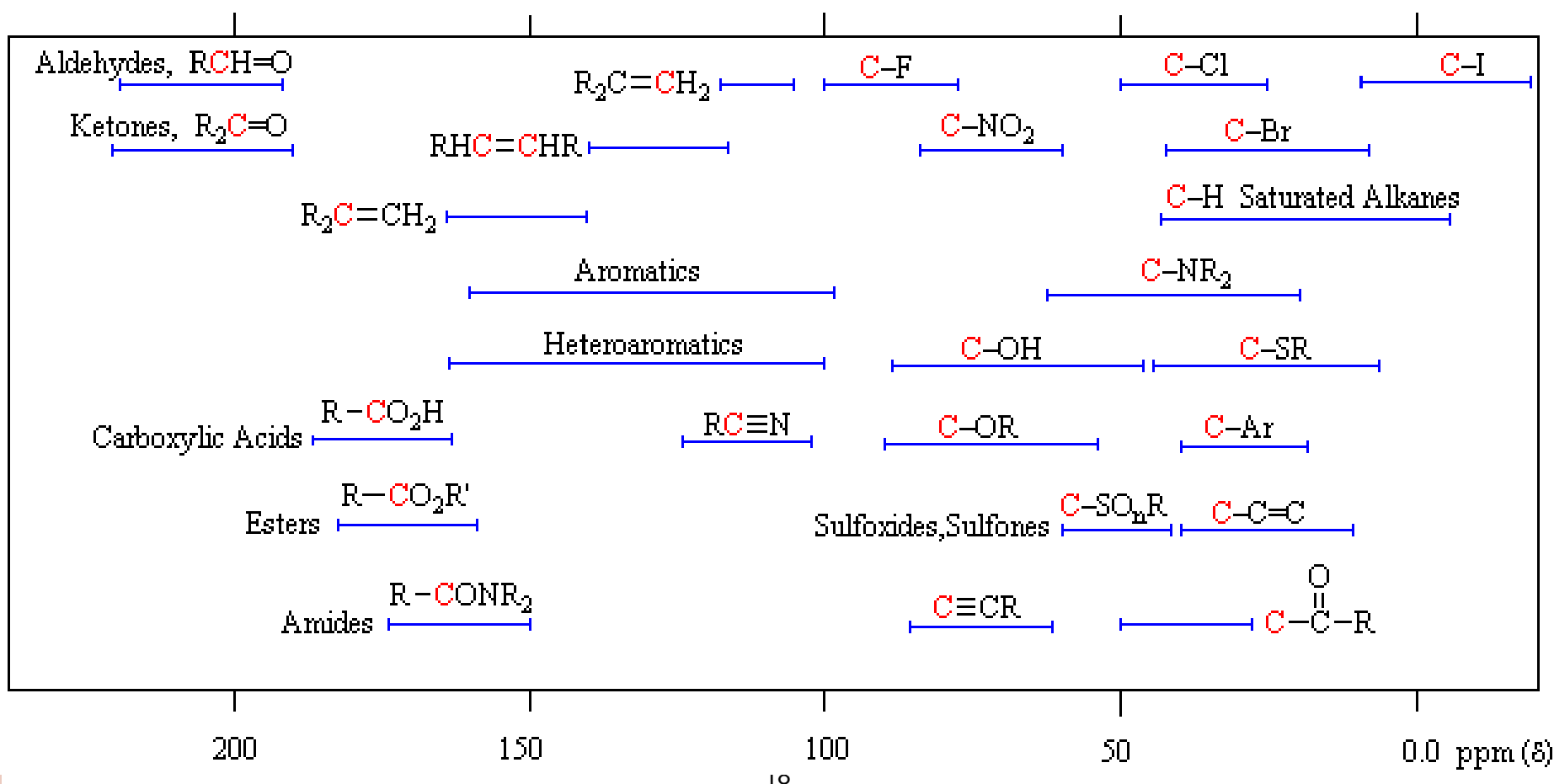
Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)



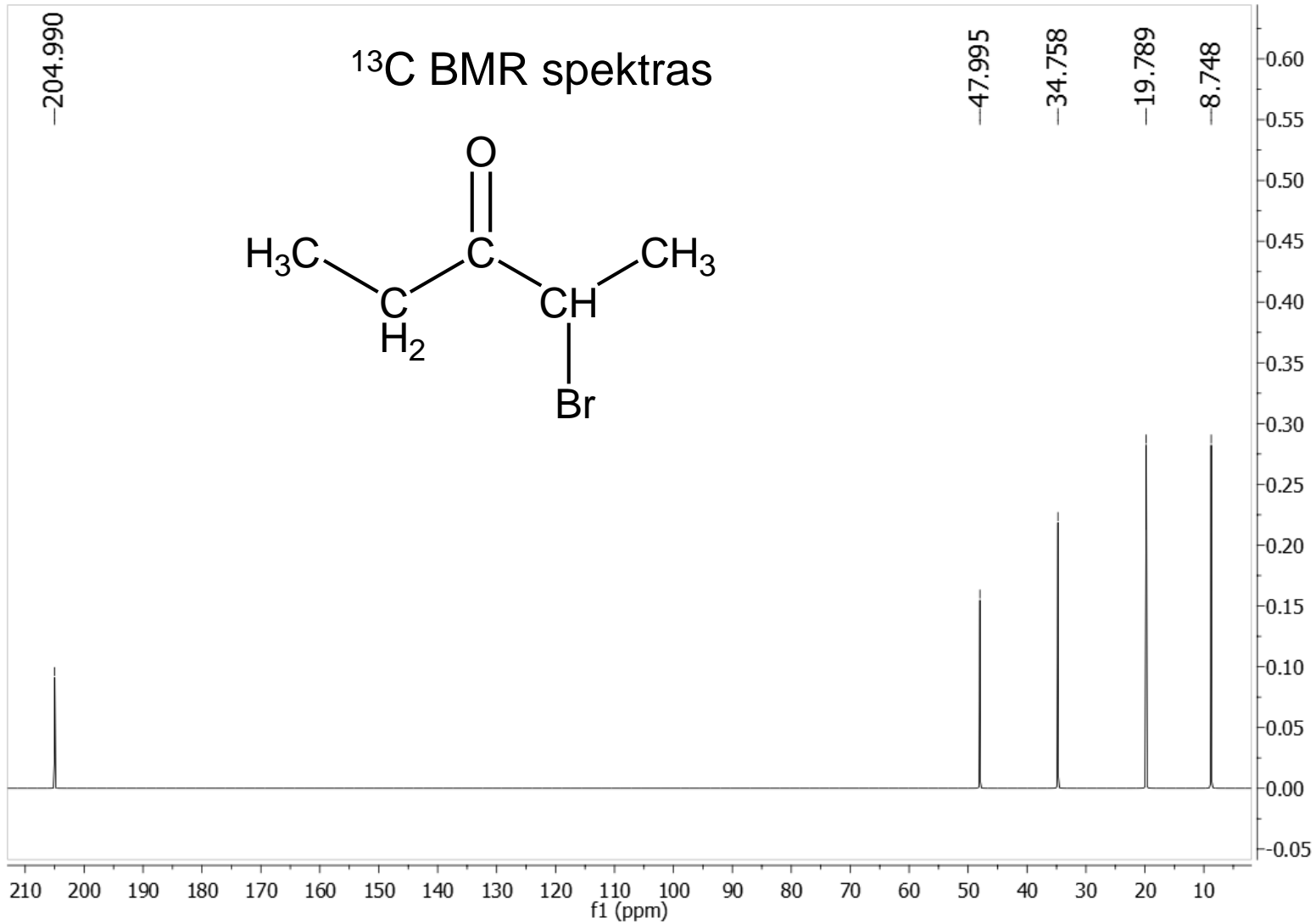
Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

^{13}C BMR spektras

^{13}C BMR spektruose registruojami anglies atomų signalai.
Dažniausiai signalai registruojami kaip singletai.



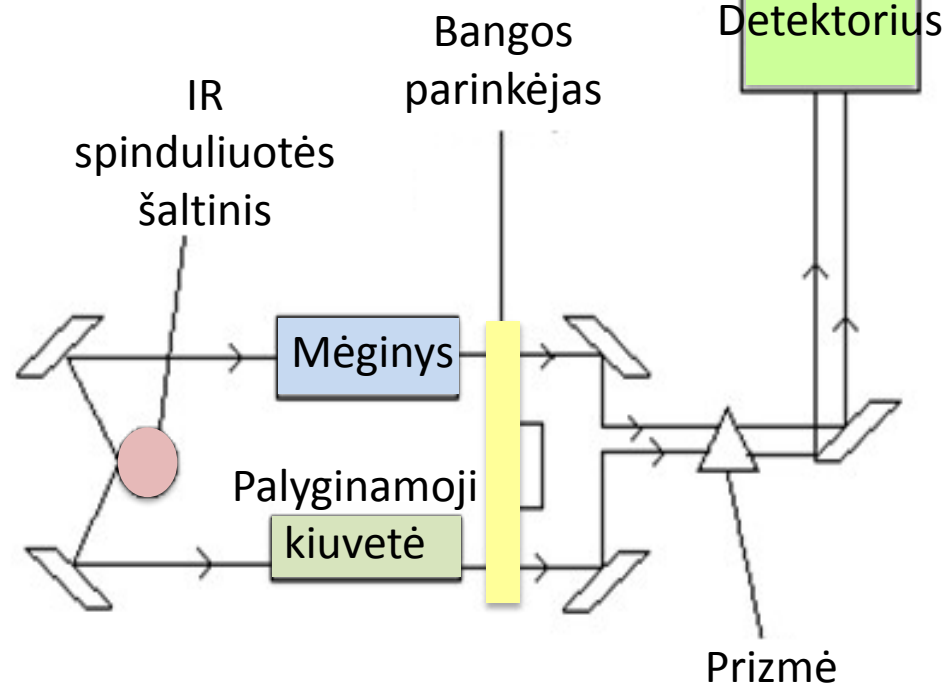
Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)



Infraraudonosios srities molekulinė absorbcinė spektroskopija (IR)

IR spektroskopija naudojama funkcinių grupių, esančių (arba ne) junginyje, nustatymui.

IR spektroskopas naudojamas energijos kiekio, absorbuoto prie kiekvieno bangos ilgio, išmatavimui.

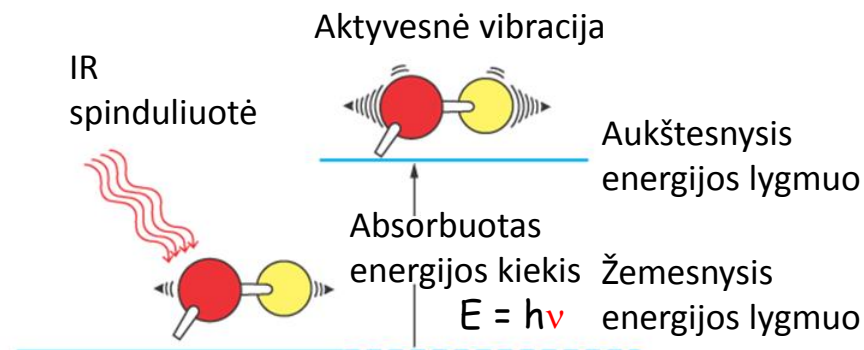


Infraraudonosios srities molekulinė absorbcinė spektroskopija (IR)

Kas vyksta su junginiu jį paveikus IR spinduliuote?

Organinių junginių atomai ar jų grupės priverčiami judėti padidinta amplitude apie kovalentinius ryšius, kuriais jie yra sujungti.

IR spinduliuotė atitinka valentinių ir deformacijos kovalentinių molekulių ryšių virpesių dažnius.



Dėl valentinių virpesių keičiasi cheminio ryšio ilgis tarp atomų.

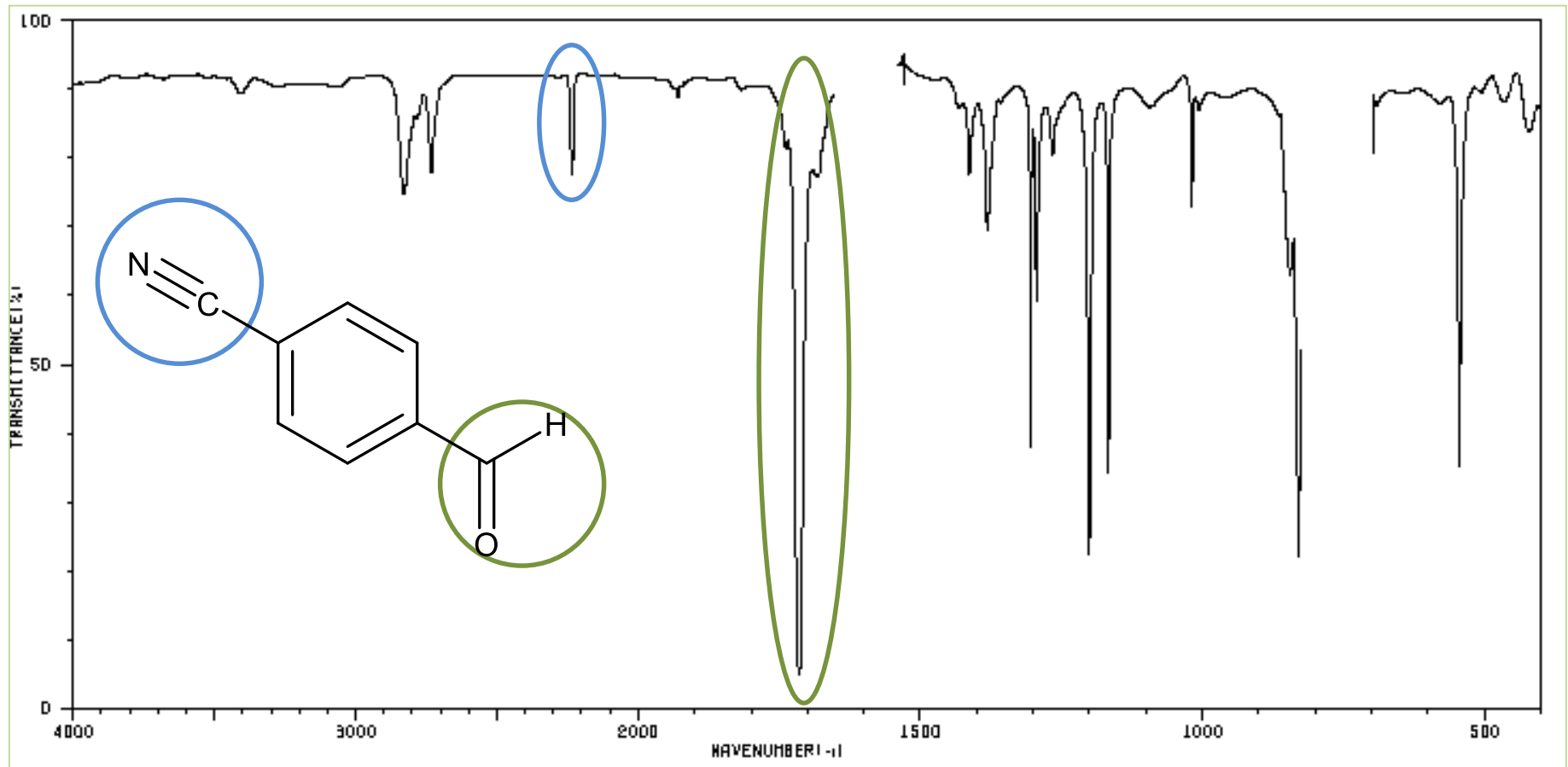
Dėl deformacijos virpesių - kampas tarp ryšių, nesikeičiant ryšio ilgiui.

Infraraudonosios srities molekulinė absorbcinė spektroskopija (IR)

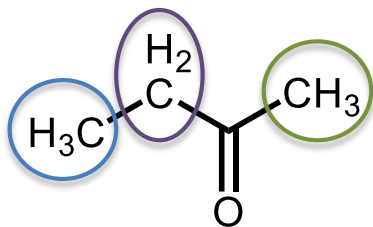
IR spektrą galima suskirstyti į keturias dalis

Sritis (cm ⁻¹)	Apibūdinimas
400 – 1500	<ul style="list-style-type: none">• Fiksuojama daug <u>absorbcijos juostų</u>.• Šioje srityje yra „<u>Pirštų antspaudo</u>“ sritis, unikali kiekvienam junginiui.• <u>Nenaudojama funkcinių grupių identifikavimui</u>.
1500 – 2000	<u>Dvigubų ryšių</u> absorbcija, C = C, C = O
2000 – 2500	<u>Trigubų ryšių</u> absorbcija, C ≡ C, C ≡ N
2500 – 4000	<u>Viengubų ryšių absorbcija</u> C—H, O—H, N—H

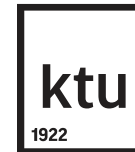
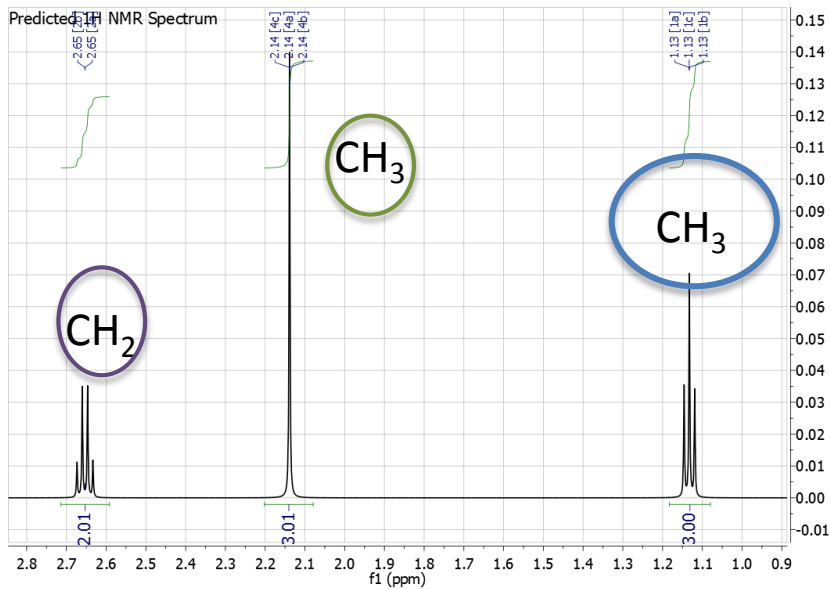
Infraraudonosios srities molekulinė absorbcinė spektroskopija (IR)



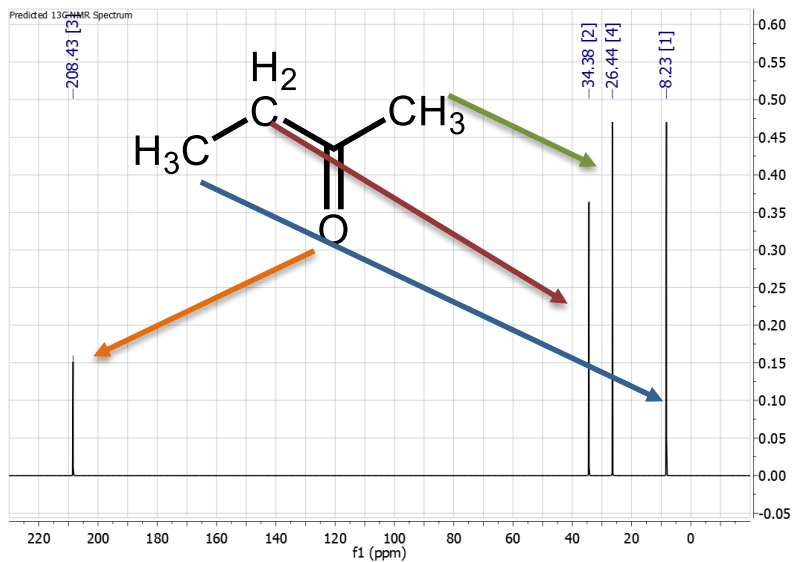
Uždavinys



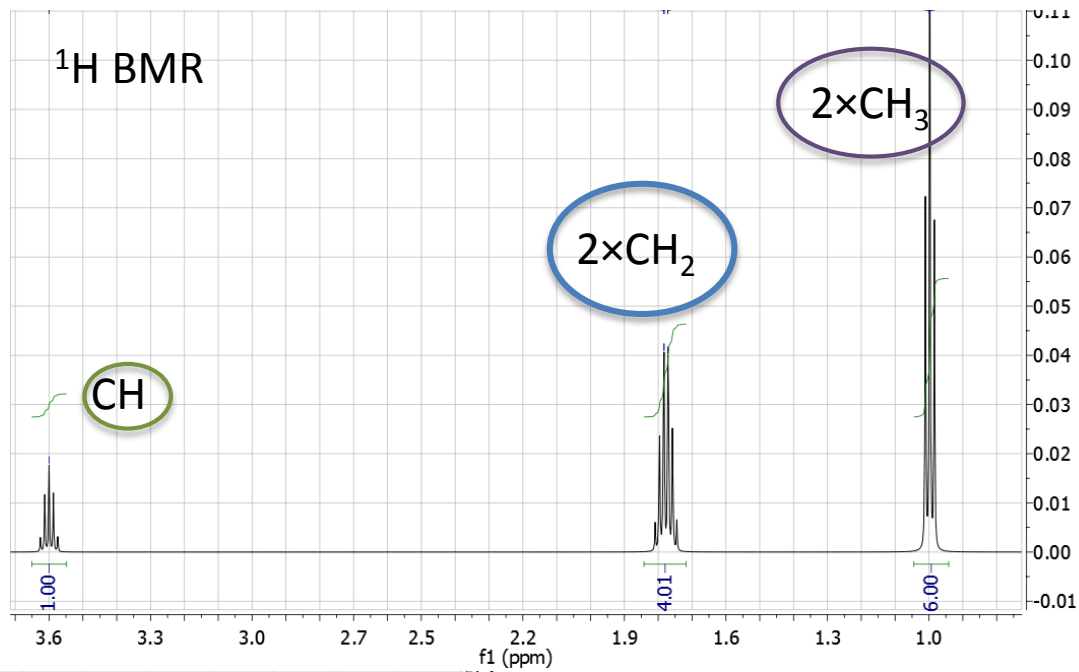
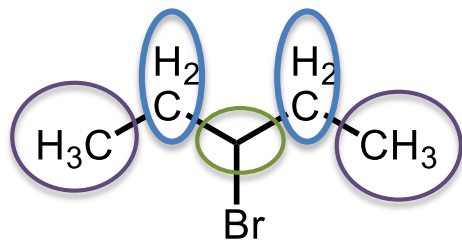
^1H BMR



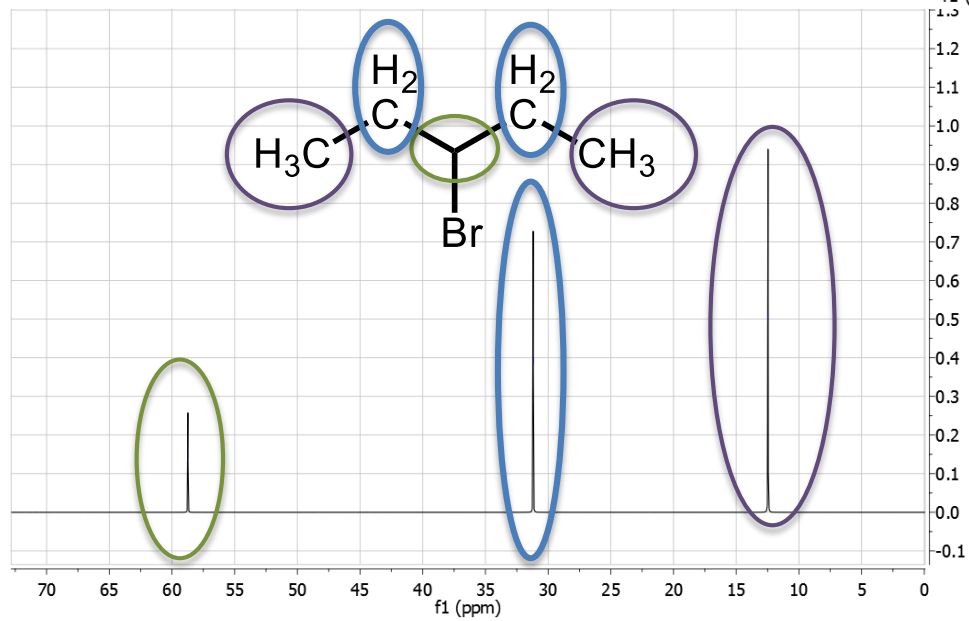
^{13}C BMR

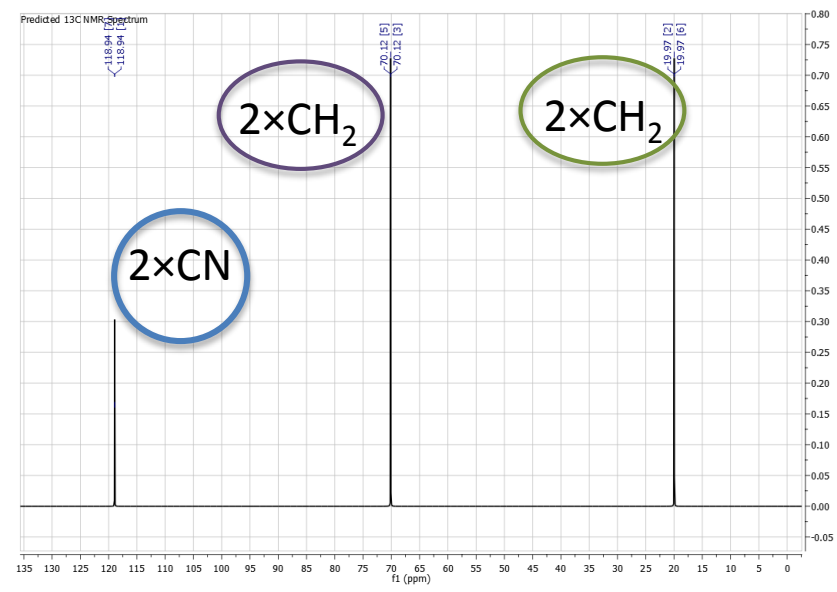
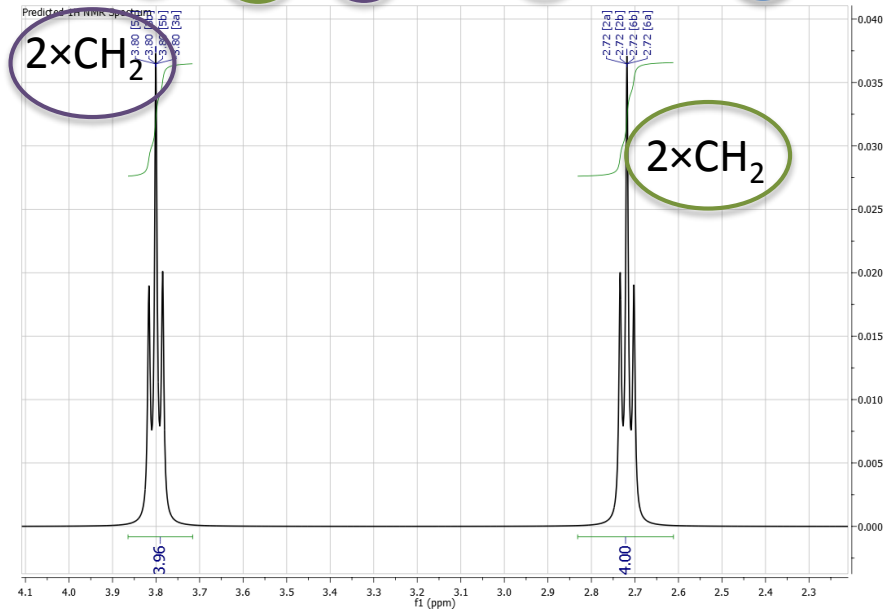
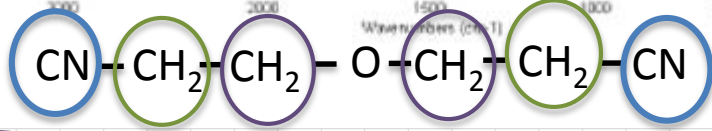
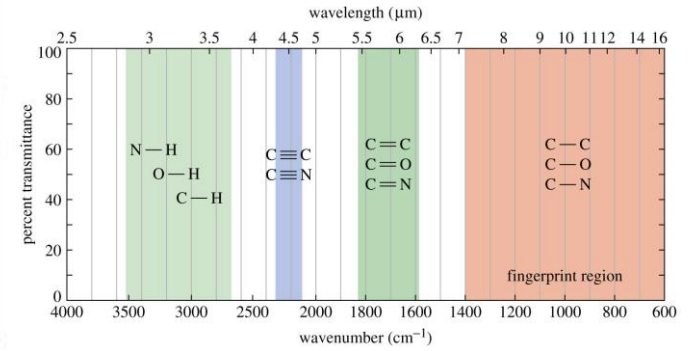
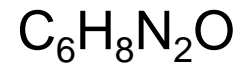
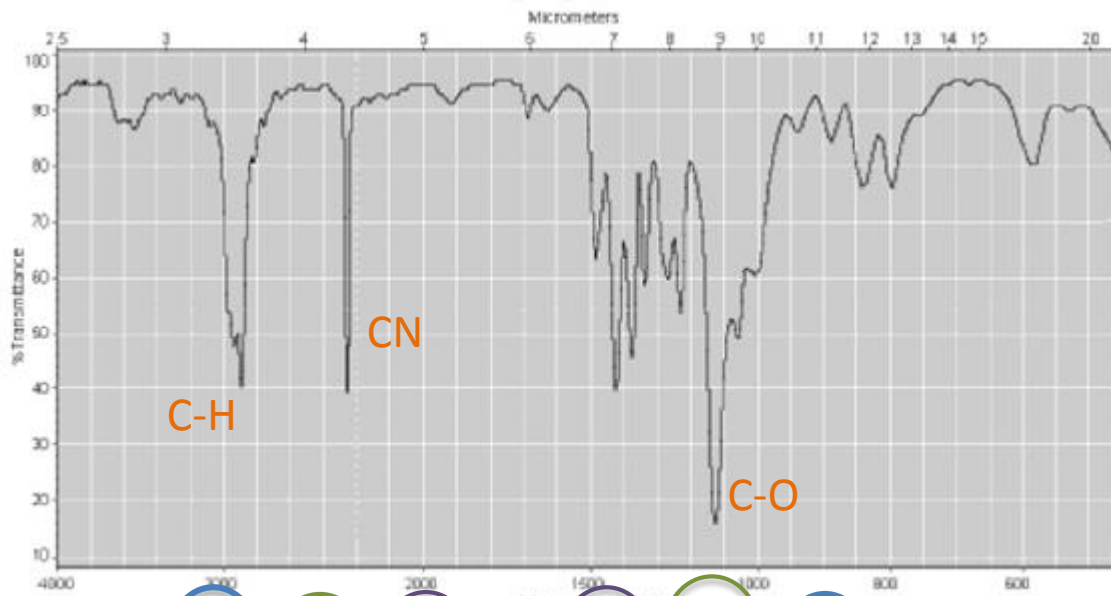


Uždavinys



^{13}C BMR



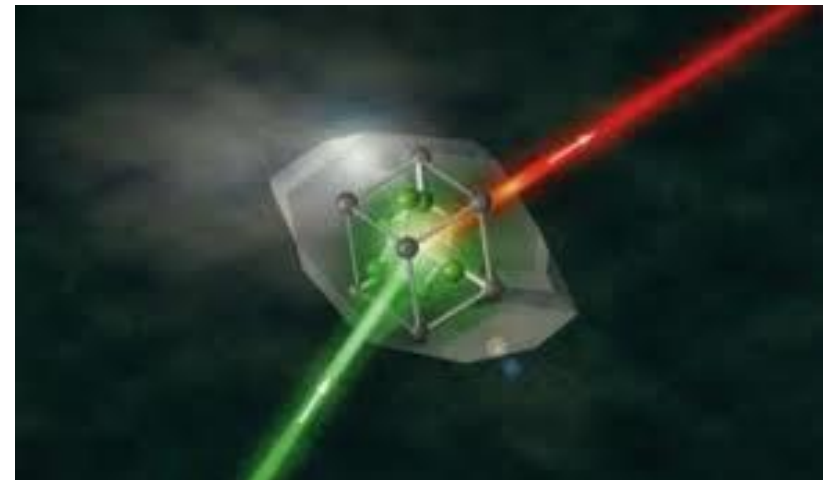


Rentgenografinė analizė (X-ray)

Kristalinių medžiagų tyrimui rentgeno spinduliais būdinga tai, kad atstumai tarp atomų kristalinėse gardelėse ir rentgeno spindulių bangų ilgis yra tokio pat dydžio.

Krentant į kristalą rentgeno spindulių pluoštui, vyksta jų difrakcija, t.y. kiekvienas gardelės atomas, į kurį patenka spindulys, tampa antrinės sferinės bangos šaltiniu.

Rentgenografinės analizės esmė – difrakcinio vaizdo, gaunamo atomo plokštumoms atspindint rentgeno spindulius, tyrimas.



Rentgenografine analizē (X-ray)

