

**VILNIAUS UNIVERSITETAS**  
**CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS**

INGA ČIKOTIENĖ

**SPEKTROSKOPIJOS UŽDAVINYNAS**

**Mokomoji knyga**

Vilnius

2017

Apsvarstė ir rekomendavo spausdinti Vilniaus universiteto Chemijos ir Geomokslų fakulteto taryba

(2016 m. gruodžio 21 d.; protokolas Nr. 23)

Recenzavo:

Prof. dr. Albinas Žilinkas (Vilniaus universitetas)

Doc. dr. Algirdas Brukštus (Vilniaus universitetas)

ISBN: 978-609-459-804-3

© Inga Čikotienė, 2017

© Vilniaus Universitetas, 2017

# Turinys

<b>Pratarmė .....</b>	<b>4</b>
<b>Spektroskopijos kurso turinys arba ką reikėtų žinoti išklausius kursą .....</b>	<b>5</b>
<b>Elektroninė absorbcinė spektroskopija.....</b>	<b>8</b>
<i>Skaičiavimo uždaviniai.....</i>	<i>9</i>
<i>Kokybinės analizės uždaviniai .....</i>	<i>11</i>
<b>Vibracinė spektroskopija.....</b>	<b>16</b>
<i>Skaičiavimo uždaviniai.....</i>	<i>17</i>
<i>Kokybinės analizės uždaviniai .....</i>	<i>19</i>
<b>Mikrobangų spektroskopija .....</b>	<b>31</b>
<i>Pratimai ir uždaviniai .....</i>	<i>32</i>
<b>Branduolių magnetinio ir elektronų paramagnetinio rezonanso spektroskopija .....</b>	<b>33</b>
<i>Organinių junginių struktūrų nustatymas iš viendimensinių <math>^1\text{H}</math> ir <math>^{13}\text{C}</math> BMR spektrų.....</i>	<i>36</i>
<i><math>^1\text{H}</math> ir <math>^{13}\text{C}</math> BMR spektroskopijos uždaviniai, kurių sprendimas reikalauja išsamios multiplietų analizės</i>	<i>64</i>
<i>Elementų organinių junginių ir neorganinių junginių struktūrų nustatymas iš viendimensinių BMR spektrų.....</i>	<i>83</i>
<i>Dinaminės BMR spektroskopijos uždaviniai.....</i>	<i>93</i>
<i>Organinių junginių struktūros nustatymas iš viendimensinių ir dvidimensinių BMR spektrų.....</i>	<i>96</i>
<i>Elektronų paramagnetinio rezonanso spektroskopija.....</i>	<i>144</i>
<b>Masių spektrometrija.....</b>	<b>145</b>
<i>Pratimai ir uždaviniai .....</i>	<i>146</i>
<b>Rekomenduojamos literatūros sąrašas.....</b>	<b>153</b>

## Pratarmė

Chemiko darbas yra dažnai susijęs su įvairių junginių struktūrine analize. Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto Chemijos instituto studentams yra dėstomi keli spektroskopijos kursai, per kuriuos yra išaiškinami įvairių metodų teoriniai pagrindai. Norint išmokti taikyti teorines žinias praktikoje, yra būtina nagrinėti užduotis ir realius spektrus.

Ši mokomoji knyga skirta chemijos, biochemijos, nanomedžiagų chemijos studentams. Yra pateikta du šimtai kiekybinės ir kokybinės analizės uždavinių, skirtų sprendimams pratybų metu ar savarankiškam nagrinėjimui. Uždaviniai yra skirtingo lygio, tad juos gali spręsti tiek bendro spektroskopijos kurso klausytojai, tiek labiau pažengę, organinės chemijos specializaciją pasirinkę studentai. Knygos pradžioje yra trumpas bendro spektroskopijos kurso turinys ir klausimai, į kuriuos reikėtų atkreipti dėmesį, ruošiantis egzaminui. Visi uždaviniai yra suskirstyti pagal spektroskopijos rūšį į atitinkamus skyrius, kurių kiekvienas prasideda trumpa teorine atmintine. Ypatingas dėmesys yra skiriamas BMR spektroskopijos užduotims, šiame skyriuje yra pateikti realūs spektrai, užrašyti Chemijos ir geomokslų fakultete veikiančiu Bruker BMR spektrometru.

## Spektroskopijos kurso turinys arba ką reikėtų žinoti išklausius kursą

Kas yra spektroskopija ir spektrometrija?

Kas yra elektromagnetinė spinduliuotė, koks yra energijos, bangos ilgio ir dažnio sąryšis?

Molekulių energetiniai lygmenys.

Kas vyksta registruojant ultravioletinius (UV), regimosios šviesos (RŠ), fluorescencijos, infraraudonuosius (IR), Ramano, rotacinius, branduolių magnetinio rezonanso (BMR), elektronų paramagnetinio rezonanso (EPR) ir masių spektrus? Kokią informaciją galime gauti iš kiekvienos rūšies spektro?

**Elektroninė absorbcinė spektroskopija (EAS).** Metodo fizikiniai pagrindai, aparatūra. Absorbcijos juostų prigimtis, elektronų šuoliai. Elektronų šuolių atrankos taisyklės. EAS tyrimo objektai. Organinių junginių UV/RŠ spektrai, jų struktūra, informacija, gaunama iš spektrų. Tirpiklio, konjugacijos, struktūros pokyčių įtaka absorbcijos juostų intensyvumui ir padėčiai. Kompleksinių neorganinių junginių UV/RŠ spektrai. Ligandų įtaka. Krūvio pernaša. EAS praktinis taikymas. Kiekybinė analizė.

**Elektroninė emisinė spektroskopija.** Fluorescencija ir fosforescencija. Kvantinė išėiga.

**Virpesių spektroskopija.** Metodo principas. Molekulių ryšių virpesiai, jų matematinis aprašymas.

**Infraraudonoji (IR) spektroskopija.** Artimoji, tolimoji, pagrindinė IR spinduliavimo sritys. IR spektrų interpretacija, valentinių, deformacinių virpesių sritys. Būdingi funkcinių grupių svyravimų dažniai. Neorganinių junginių IR spektrai. Veiksniai, turintys įtakos sugerties smailių padėčiai, pločiui, intensyvumui. Reikia mokėti nustatyti nesudėtingų junginių struktūras iš pateiktų IR spektrų; žinoti, kuo skirsis dviejų panašių arba izomerinių junginių IR spektrai; mokėti apskaičiuoti elektromagnetinės spinduliuotės energiją, dažnį ar bangos ilgį, kurių reikia konkretaus ryšio virpesiui sužadinti.

**Ramano spektroskopija.** Metodo esmė, tyrimo objektas. Informacija, gaunama iš Ramano spektrų. Paviršiaus sustiprinta Ramano spektroskopija.

**Mikrobangų spektroskopija**, rotaciniai spektrai, informacija, gaunama iš rotacinių spektrų. Metodo taikymas ir apribojimai. Iš rotacinių spektrų mokėti apskaičiuoti nesudėtingų molekulių geometrinius parametrus (ryšių ilgius, kampus).

**Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektroskopija**, jos principai, spektro registravimo būdai. Informacija, gaunama iš BMR spektrų. Reikia žinoti:

Kas yra branduolių rezonansas?

Kas yra cheminis poslinkis ir nuo ko jis priklauso?

Kas yra anizotropija, ekranavimas ir deekranavimas?

Sukinių sąveika ir signalų multipletumas.

Kaip skaičiuojama sąveikos konstanta ir ką ji parodo?

Kas lemia sąveikos stiprumą?

Kas yra vicinalinė, geminalinė, tolimoji sąveikos?

Kokie branduoliai yra chemiškai ekvivalentūs?

Kokie branduoliai yra magnetiškai ekvivalentūs?

Kaip žymimos sukinių sistemos?

Kas tai yra — pirmos bei aukštesnės eilės spektrai?

Nelygiaverčių sukinių sąveikos aprašymas, „medžio“ diagramos.

Dinaminiai procesai BMR spektroskopijoje.

Reikia mokėti nustatyti iš BMR spektrų nesudėtingų junginių struktūras, paaiškinti lygiavertes ir nelygiavertes sąveikas, dinامينius mainus.

**Elektronų paramagnetinio rezonanso (EPR) spektroskopija**. Metodo principas, teoriniai pagrindai. EPR spektrų parametrai, g—faktorius. EPR spektrų smulkioji struktūra, spektrų interpretavimas. EPR spektroskopijos taikymas nustatant laisvuosius radikalus, pereinamųjų metalų jonus, tiriant polimerizacijos reakcijas. Mokėti apskaičiuoti g-faktorių arba magnetinio lauko stiprį (elektromagnetinės spinduliuotės dažnį), kuriems esant įvyksta elektrono rezonansas.

***Masių spektrometrija***, jos technika ir principai. Molekulinio jono gavimo būdai. Fragmentacijos taisyklės ir mechanizmai, informacija, gaunama iš masių spektrų. Mokėti parinkti molekulinę formulę ir pasiūlyti nesudėtingų junginių struktūras iš masių spektro duomenų.

# Elektroninė absorbcinė spektroskopija

## *Atmintinė*

EAS tyrimo objektai — *d* ir *f* elementų junginiai ir konjuguotieji organiniai junginiai.

Spektrų registravimo metu yra nagrinėjama ultravioletinės ir regimosios spindulių sugertis, matuojamas tirpalo *pralaidumas*  $T = I/I_0$ , čia *I* – šviesos intensyvumas už bandinio, *I*<sub>0</sub> – kritusios šviesos intensyvumas.

Optinis tankis *A* apskaičiuojamas pagal formulę:  $A = \lg(1/T)$ .

Tiriant praskiestus tirpalus, galioja Bugerio, Lamberto ir Bero dėsnis:  $A = \epsilon cl$ , kur *A* – optinis tankis,  $\epsilon$  – molinė sugertis, *c* – tiriamo junginio koncentracija (mol/dm<sup>3</sup>), *l* – tirpalo sluoksnio storis (cm).

Jei šviesą sugeria kelių rūšių molekules, tai sugerčiai galioja adityvumo principas:  $A = \epsilon_1 c_1 l + \epsilon_2 c_2 l + \epsilon_3 c_3 l \dots$



## Skaičiavimo uždaviniai

1. Citochromo C tirpalas, kurio koncentracija yra  $5 \mu\text{M}$ , buvo supiltas į 1 cm ilgio kiuvetę. Išmatuota tokio tirpalo sugertis ties 410 nm buvo 0,53. a) Apskaičiuokite citochromo C molinę sugertį. b) Nežinomos koncentracijos citochromo C tirpalo optinis tankis ties 410 nm buvo 0,455. Nustatykite šio tirpalo koncentraciją.
2. Junginio X tirpalas, supiltas į 7,5 mm ilgio kiuvetę, sugeria 52,3 % 440 nm ilgio šviesos. Apskaičiuokite tokio tirpalo koncentraciją, jei yra žinoma, kad junginio X molinė sugertis, kai banga yra to paties ilgio, yra  $323 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ .
3. Nežinomo junginio tirpalas, supiltas į 1 cm ilgio kiuvetę, praleidžia 20,1 % 340 nm ilgio UV spinduliuotės. Apskaičiuokite šio junginio molinę sugertį, jei junginio koncentracija tirpale yra  $0,111 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ .
4. Organinio dažo  $15,5 \text{ mmol}/\text{dm}^3$  koncentracijos tirpalas buvo supiltas į 2,5 mm ilgio kiuvetę ir užrašytas UV/RŠ spektras. Nustatyta, kad tirpalo pralaidumas, esant  $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$ , yra 32 %. Koks būtų šio tirpalo pralaidumas, jei UV/RŠ spektrą užrašytume 4,5 mm ilgio kiuvetėje?
5. Apskaičiuokite spinduliuotės intensyvumo sumažėjimą (%), jei ši spinduliuotė yra praleidžiama per 2,5 mm storio organinio junginio tirpalą. Tiriama organinio junginio molinė sugertis yra  $855 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ , koncentracija –  $3,25 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ .
6. Žinoma, kad medžiagos molinė sugertis, kai  $\lambda_{\text{max}} = 280 \text{ nm}$ , lygi  $30 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ . Koks turi būti tirpalo sluoksnio storis, kad spinduliuotės intensyvumas sumažėtų: a) dvigubai, b) 10 kartų (tirpalo koncentracija  $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ )?
7. Kai 400 nm ilgio elektromagnetinė spinduliuotė praleidžiama per 3,5 mm storio tirpalą, kuriame ištirpintos medžiagos koncentracija yra  $0,667 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ , spinduliuotės intensyvumas sumažėja tris kartus. Apskaičiuokite tokios medžiagos molinę sugertį ir išreikškite ją  $\text{cm}^2/\text{mol}$ .
8. Tirpale yra dviejų šviesą absorbuojančių jonų: dichromato ir chromato. Spektrofotometriškai tiriant 1 cm kiuvetėje, gauti tokie duomenys: kai bangos ilgis 320 nm, mišinio optinis tankis yra 0,342, o kai bangos ilgis 360 nm, mišinio optinis tankis yra 0,482. Komponentų molinės sugertys lygios: dichromato – 765 (ties 320 nm) ir 1050 (ties 360 nm)  $\text{l}/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ; chromato – 180 (ties 320 nm) ir 4467 (ties 360 nm)  $\text{l}/\text{mol}\cdot\text{cm}$ . Raskite dichromato ir chromato koncentracijas.
9. Dviejų junginių A ir B tirpalo UV/RŠ spektre yra du sugerties maksimumai ties 350 nm ( $A = 0,7$ ) ir ties 400 nm ( $A = 0,79$ ). Nustatykite junginių A ir B koncentracijas tirpale, remdamiesi duomenimis:

### Junginys A:

$$\lambda = 350 \text{ nm}, \varepsilon = 10^4 \text{ l}/\text{mol}\cdot\text{cm};$$

$$\lambda = 400 \text{ nm}, \varepsilon = 5 \cdot 10^3 \text{ l}/\text{mol}\cdot\text{cm}.$$

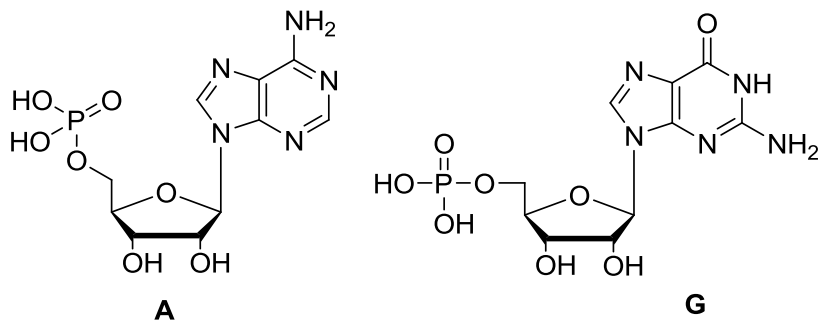
### Junginys B:

$$\lambda = 350 \text{ nm}, \varepsilon = 7,5 \cdot 10^3 \text{ l}/\text{mol}\cdot\text{cm};$$

$\lambda = 400 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 1,3 \cdot 10^4 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ .

(Pastaba. Kiuvetės ilgis yra 1 cm)

10. Ribonukleorūgštis (RNR) mėginys buvo hidrolizuotas ir gautas mišinys chromatografiškai išskirstytas į tris frakcijas. Dviejose frakcijose buvo rasta grynų nukleotidų, o trečioje – adenilo (A) ir guanilo (G) rūgščių mišinio:



Šio tirpalo optinis tankis ties 280 nm yra lygi 0,305, o ties 250 nm – 0,655 (matavimai atlikti esant neutraliai terpei, tirpalo sluoksnio storis 1 cm). Apskaičiuokite adenino ir guanino molekulių santykį RNR. Komponentų molinės sugerties:

**Adenilo rūgštis:**

$\lambda = 280 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 2300 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ ;

$\lambda = 250 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 12300 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ .

**Guanilo rūgštis:**

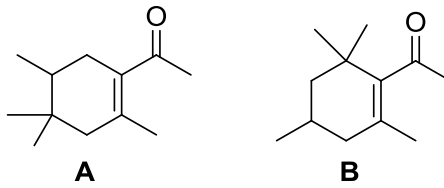
$\lambda = 280 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 9300 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ ;

$\lambda = 250 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 15700 \text{ l/mol} \cdot \text{cm}$ .

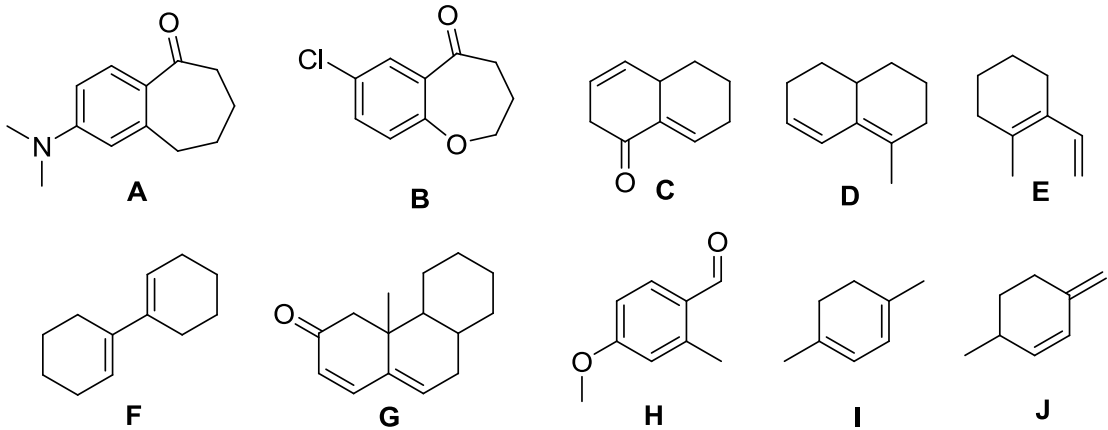
11. Nustatykite baltymo albumino koncentraciją (mg/100 ml) tirpale, jei yra žinoma, kad šio tirpalo, supilto į 1 cm ilgio kiuvetę, optinis tankis yra 0,89 ( $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$ ). Albumino standartinių tirpalų sugerties duomenys:

Tirpalas	Albumino koncentracija (mg/100 ml)	$A_{260}$
1 standartas	1	0,17
2 standartas	3	0,51
3 standartas	6	1,03

12. Apskaičiuokite pavaizduotų junginių sugeriamos UV spinduliuotės bangos ilgį ( $\lambda_{\text{max}}$ ) ir palyginkite gautus rezultatus. Ar skirsis pavaizduotų junginių realūs UV spektrai, užrašyti metanolyje? Atsakymą argumentuokite.

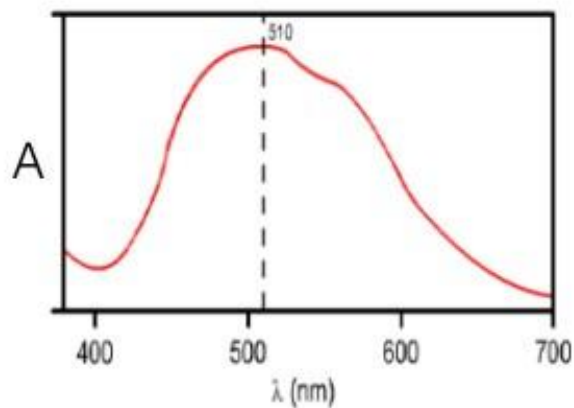


13. Apskaičiuokite žemiau pavaizduotų junginių  $\lambda_{\max}$  reikšmes UV spektruose:

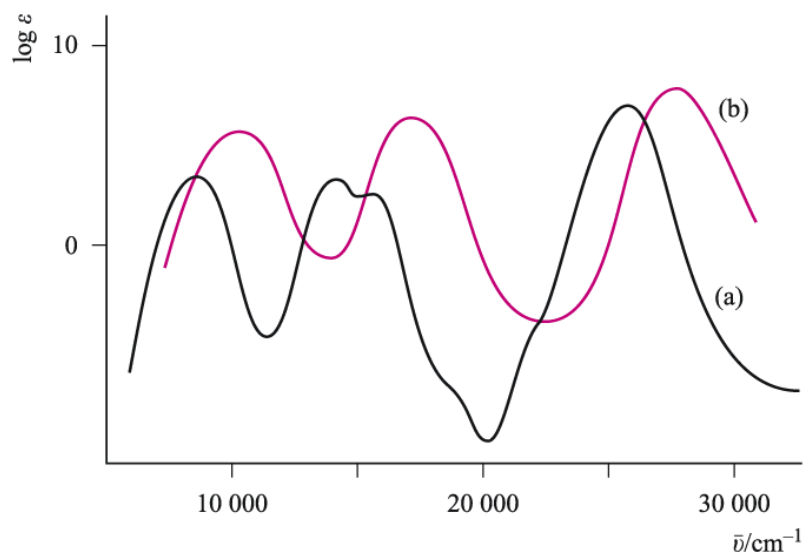


### Kokybinės analizės uždaviniai

14. Nubraižykite  $[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  ir  $[\text{FeBr}_6]^{3-}$  kompleksinių jonų kristalinio lauko diagramas ir paaiškinkite skirtumus. Kuo skirsis  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{NO}_2)_6]$  ir  $\text{K}_3[\text{FeBr}_6]$  tirpalų UV/RŠ spektrai?
15. Pavaizduokite kompleksinio jono  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  d orbitalių išsidėstymą ir apskaičiuokite jų energijų skirtumą ( $\Delta_0$ ) iš pateikto  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$  vandeninio tirpalo UV/RŠ spektro. Kokia bus  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$  molinė sugertis, jei užrašius 0,1 M tirpalo UV/RŠ spektrą 1 cm ilgio kiuvetėje buvo nustatytas 0,45 optinis tankis?



16. Pavaizduokite  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  ir  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  jonų kristalinio lauko diagramas ir paaiškinkite skirtumus. Kaip skirsis  $\text{Na}_2[\text{CoCl}_4]$  ir  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  tirpalų UV/RŠ spektrai ir molinės sugertys?
17.  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$  ir  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  jonų ekstinkcijos koeficientai skiriasi apie 100 kartų. Pavaizduokite šių jonų kristalinio lauko diagramas ir nurodykite, kurio iš kompleksinių jonų molinė sugertis yra didesnė. Kuo dar skirsis tokių tirpalų UV/RŠ spektrai?
18.  $\text{NiCl}_2$  vandeninis tirpalas, supiltas į 7,5 mm ilgio kiuvetę, absorbuoja 22,3 % 714 nm ilgio šviesos. a) Apskaičiuokite tokio tirpalo koncentraciją, jei yra žinoma, kad  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  jonų molinė sugertis esant tam pačiam bangos ilgiui yra  $312 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ . b) Pavaizduokite  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  jono kristalinio lauko diagramą ir apskaičiuokite d orbitalių energijų skirtumą. c) Jei tokiam tirpale ištirpintume 2,2'-bipiridino perteklių ir paskui užrašytume UV/RŠ spektrą, pastebėtume, kad sugerties maksimumas pasislenka į trumpesnių bangų pusę ( $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$ ), o pats tirpalas įgauna ryškiai raudoną spalvą (molinė tokio tirpalo sugertis padidėja iki  $9349 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ ). Paaiškinkite šį reiškinį. d) Apskaičiuokite mažiausią nustatomą  $\text{Ni}^{2+}$  koncentraciją ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) 7,5 mm ilgio kiuvetėje nenaudojant 2,2'-bipiridino ir naudojant jį, jei mažiausia optinio tankio vertė, nustatoma UV/RŠ spektrometru, yra 0,01.
19. Norint nustatyti  $\text{Fe}^{3+}$  jonų koncentraciją pramoninėse nuotekose, 100 ml šių nuotekų pirmiausia nugarinama iki 10 ml, tuomet pridedama *o*-fenantrolino ir, praskiedus distiliuotu vandeniu, gaunama 25 ml spalvoto tirpalo. Kai šio tirpalo sluoksnis yra 1 cm storio, jis absorbuoja 33,2 % spinduliuotės. a) Apskaičiuokite geležies jonų koncentraciją pramoninėse nuotekose ( $\text{mg}/\text{l}$ ), jei yra žinoma, kad spalvoto junginio molinė sugertis yra lygi  $1100 \text{ l}/\text{cm}\cdot\text{mol}$ . b) Koks būtų tokios pat koncentracijos spalvoto tirpalo pralaidumas, jei UV/RŠ spektrą rašytume 15 mm ilgio kiuvetėje? c) Paaiškinkite, kam reikėjo į nuotekų vandenį pridėti *o*-fenantrolino ( $\text{Fe}^{3+}$  jonai yra linke sudaryti oktaedrinės simetrijos kompleksus)?
20.  $\text{KMnO}_4$  vandeninis tirpalas sugeria regimąją šviesą ties 524 nm, molinė sugertis yra lygi  $2500 \text{ dm}^3/\text{mol}\cdot\text{cm}$ . Išmatuotas nežinomos koncentracijos tirpalo (1 cm ilgio kiuvetėje) pralaidumas ties 524 nm yra lygus 70 %. a) Apskaičiuokite  $\text{KMnO}_4$  koncentraciją. b) Koks būtų tokios pat koncentracijos tirpalo pralaidumas, jei RŠ spektrą rašytume 4 mm ilgio kiuvetėje? c) Kodėl  $\text{KMnO}_4$  vandeniniai tirpalai pasižymi stipria sugertimi, o  $\text{MnCl}_2$  vandeniniai tirpalai yra vos rausvi?
21. Nubraižykite  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ir  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  kompleksinių jonų kristalinio lauko diagramas ir paaiškinkite skirtumus. Kuris UV spektras priklauso  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ , o kuris –  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  tirpalui?



22. Kodėl anilino UV spektre vandenyje yra pakankamai intensyvi sugertis ties 280 nm, o parūgštinus ši sugerties juosta išnyksta?

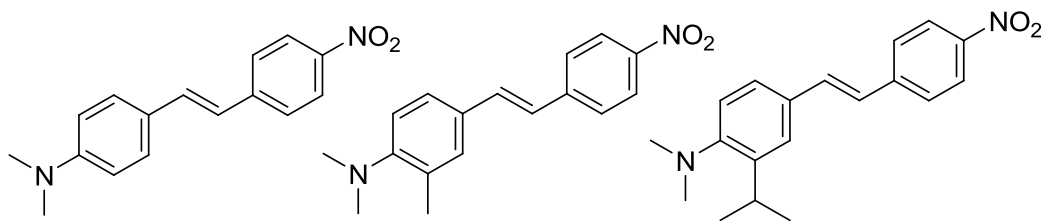
23. Paaiškinkite 4-dimetilaminobenzenkarboksirūgšties UV spektrų skirtumus įvairiuose tirpikliuose:

Eteryje:  $\lambda_{\max} = 277 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 20600$ .

Etanolyje:  $\lambda_{\max} = 288 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 19000$ .

Parūgštintame vandenyje:  $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 970$ .

Paaiškinkite šių junginių UV/RŠ spektrų skirtumus:



$\lambda_{\max} = 475 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 32000$ ;

$\lambda_{\max} = 438 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 22000$ ;

$\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 18600$ .

24. Paaiškinkite acetilacto rūgšties etilesterio UV spektrų skirtumus įvairiuose tirpikliuose:

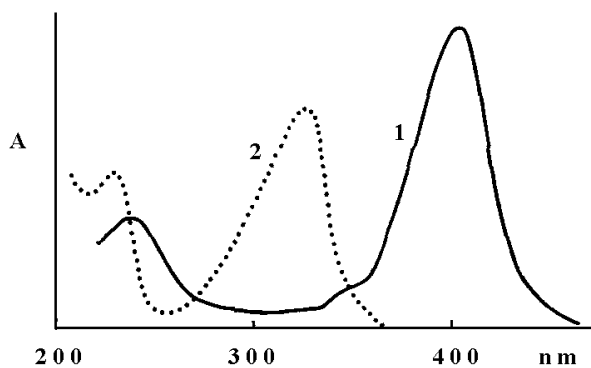
Heksane:  $\lambda_{\max} = 244 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 8100$ .

Eteryje:  $\lambda_{\max} = 244 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 5100$ .

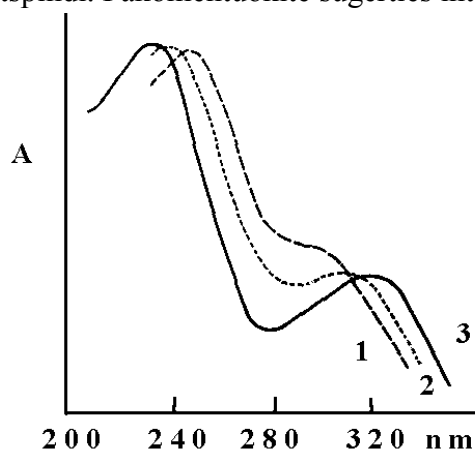
Etanolyje:  $\lambda_{\max} = 246 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 1900$ .

Vandenyje:  $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$ ;  $\epsilon = 120$ .

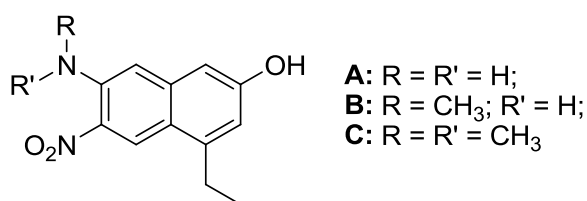
25. Kuris UV/RŠ spektras priklauso 1-(*N*-metil)amino-2,4-dinitronaftalenui, o kuris - 1-(*N,N*-dimetil)amino-2,4-dinitronaftalenui? Kodėl skiriasi šių junginių sugeriamos spinduliuotės bangos ilgiai? Kaip pasikeistų šių junginių UV/RŠ spektrai, jei juos rašytume a) parūgštintame vandenyje, b) pašarmintame vandenyje, c) dietileteryje, d) heksane?



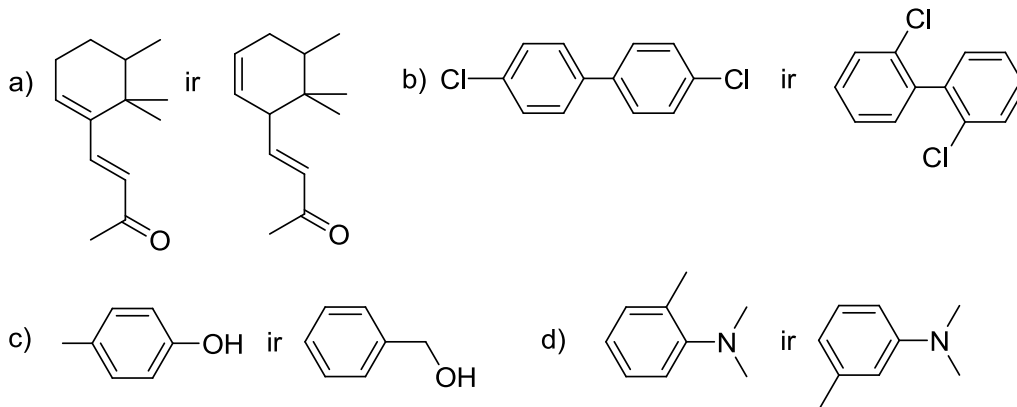
26. a) Kuris 4-metil-3-penten-2-ono UV spektras užrašytas i) vandens, ii) heksano ir iii) etanolio tirpaluose? b) Pažymėkite sugerties maksimumus ir nurodykite kokius elektronų šuolius jie atspindi. Pakomentuokite sugerties intensyvumų skirtumus.



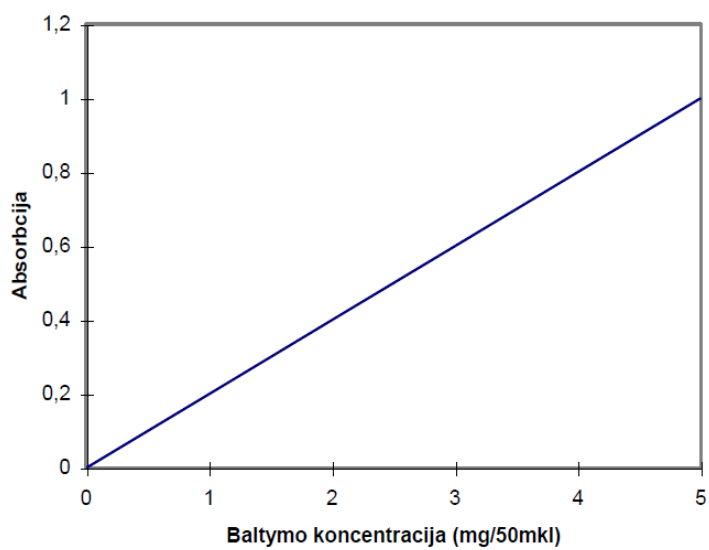
27. Kuo skirsis A–C junginių UV spektrai etanolio tirpaluose? Kodėl? Pažymėkite chromoforus ir auksochromus A–C junginių molekulėse. Kaip pasikeistų šių junginių UV spektrai, jei juos rašytume: i) parūgštintame vandenyje, ii) pašarmintame vandenyje?



28. Kuo skirsis pavaizduotų junginių porų UV spektrai etanolyje? Kaip pasikeistų šių junginių UV spektrai, jei juos rašytume: i) parūgštintame vandenyje, ii) pašarmintame vandenyje, iii) dietilteryje, iv) heksane? Atsakymus argumentuokite. Pažymėkite šiose molekulėse chromoforus ir auksochromus.



29. Baltymų kiekiui nustatyti gali būti taikomas biureto metodas, kurio esmė yra baltymo sąveika su  $\text{Cu}^{2+}$  jonais šarminėje terpėje ir gauto tirpalo regimosios šviesos ( $\lambda_{\text{max}} = 540$  nm) sugerties matavimas. a) Kas lemia intensyvią gauto tirpalo sugertį regimosios šviesos srityje? b) Raskite baltymo koncentraciją (mg/50  $\mu\text{l}$ ) tirpale, jei yra žinoma, kad toks tirpalas, supiltas į 1 cm ilgio kiuvetę, sugeria 64,5 % 540 nm ilgio spindulių.



# Vibracinė spektroskopija

## *Atmintinė*

Registruojant infraraudonuosius spektrus vyksta ryšių valentiniai ir deformaciniai virpesiai, nagrinėjama elektromagnetinės spinduliuotės sugertis.

Iš IR spektrų galima nustatyti polinių kovalentinių ryšių buvimą.

Sugeriamos elektromagnetinės spinduliuotės bangos skaičius priklauso nuo atomų, sudarančių ryšį, masės ir ryšio stiprio:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k/\mu};$$

čia  $\tilde{\nu}$  – bangos skaičius ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $c$  – šviesos greitis vakuume ( $\text{cm/s}$ ),  $k$  – ryšio jėgos konstanta ( $\text{dyn/cm}$  arba  $\text{g/s}^2$ ),  $\mu$  – ryšio redukuota masė ( $\text{g}$ ).

$$\Delta E = h\nu = h \tilde{\nu}c.$$

Planko konstanta (**h**):  $6,626 \cdot 10^{-34}$  Js.

Šviesos greitis vakuume (**c**):  $2,998 \cdot 10^8$  m/s.

1 a. m. v.:  $1,661 \cdot 10^{-27}$  kg.

Ramano spektroskopija nagrinėja elektromagnetinės spinduliuotės sklaidą.

Ramano spektre matysime ryšių, kurių virpesio metu kinta poliarizuojamumas, smailes.



## Skaičiavimo uždaviniai

30. Apskaičiuokite  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  molekulių galimų virpesių skaičius.
31. C–H ryšio virpesiai  $\text{CHCl}_3$  yra sužadunami, kai bangos skaičius lygus  $2915 \text{ cm}^{-1}$ . Kaip pasikeis šio ryšio absorbcijos juosta, jei vandenilį pakeisime deuteriu? *Pastaba.* Ryšio jėgos konstanta izotopų mainų metu nekinta.
32. Kurios iš pateiktų molekulių ryšių virpesiai yra sužadunami didesnio dažnio spinduliuotės: a)  $\text{BrCl}$  ar  $\text{ICl}$ ; b)  $\text{NH}_3$  ar  $\text{PH}_3$ ; c)  $\text{CO}$  ar  $\text{CO}_2$ ?
33. Pavaizduokite visus įmanomus  $\text{BF}_3$  molekulės virpesius ir nurodykite, kurie iš jų bus „IR aktyvūs“. Apskaičiuokite elektromagnetinės spinduliuotės energiją, reikalingą B–F ryšio valentiniams virpesiams sužadinti, jei yra žinoma, kad B–F ryšio jėgos konstanta lygi  $8,67 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$  ( $1 \text{ dyn} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm/s}^2$ ).
34.  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  virpesiai sužadunami, kai molekulė absorbuoja  $5,94 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  energiją. a) Apskaičiuokite  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  ryšio jėgos konstantą. b) Kokio bangos ilgio spinduliuotės reikia, kad būtų sužadinti  $\text{D}^{35}\text{Cl}$  ryšio virpesiai?
35. Nubraižykite etandinitrilo ( $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ ) pagrindinių tipų virpesius ir numatykite, kurie iš jų bus aktyvūs IR spektre, o kurie – Ramano sklaidos spektre. Atsakymą pagrįskite. Kokio dažnio ir kokio bangos ilgio elektromagnetinės spinduliuotės reikia, kad būtų sužadinti  $\text{C}\equiv\text{N}$  ir C–C ryšio virpesiai, jei yra žinoma, kad  $\text{C}\equiv\text{N}$  ryšio jėgos konstanta lygi  $17,7 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ , o C–C ryšio –  $5,2 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ .
36. Kiek smailių matysime sieros dioksido  $\text{SO}_2$  IR ir Ramano spektruose? Pavaizduokite visus įmanomus virpesius ir atsakymą motyvuokite. Apskaičiuokite, kokio elektromagnetinės spinduliuotės energijos ir dažnio reikia, kad būtų sužadinti valentiniai S=O ryšio virpesiai, jei ryšio jėgos konstanta lygi  $9,6 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ .
37. Viengubojo, dvigubojo ir trigubojo ryšio jėgos konstantos atitinkamai lygios:  $5 \cdot 10^5$ ,  $10 \cdot 10^5$ ,  $15 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ . Apskaičiuokite, kokio elektromagnetinės spinduliuotės dažnio reikia, kad būtų sužadinti C–C, C=C ir  $\text{C}\equiv\text{C}$  virpesiai.
38. Valentiniai  $\text{C}^{35}\text{Cl}$  ryšio virpesiai paprastai būna IR spektruose ties  $790 \text{ cm}^{-1}$ . a) Apskaičiuokite, kokio elektromagnetinės spinduliuotės energijos ir dažnio reikia, kad šie virpesiai būtų sužadinti. b) Kaip pasikeis absorbcijos smailės padėtis IR spektre, jei  $^{35}\text{Cl}$  pakeisime  $^{37}\text{Cl}$ ? *Pastabos.* 1. Nurodykite konkretų bangos skaičių. 2. Ryšio jėgos konstanta izotopų mainų metu nekinta.
39. Apskaičiuokite, kokių elektromagnetinės spinduliuotės energijos ir dažnio reikia, kad būtų sužadinti  $^{12}\text{C}-\text{I}$  ir  $^{13}\text{C}-\text{I}$  ryšių virpesiai, jei C–I ryšio jėgos konstanta lygi  $1,5 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ . Ar C–I virpesių smailės yra lengvai identifikuojamos IR spektruose? Atsakymą pagrįskite.
40. Etileno ir vinilacetato kopolimero IR spektre yra būdingos smailės ties  $1020 \text{ cm}^{-1}$  (C–O, valentiniai virpesiai) ir  $720 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ , deformaciniai, sukamieji virpesiai). Išmatuota absorbcija ties  $1020$  ir  $720 \text{ cm}^{-1}$  buvo lygi atitinkamai  $0,301$  ir  $0,197$ . Naudodamiesi žemiau pateikta lentele, nustatykite kopolimero procentinę sudėtį.

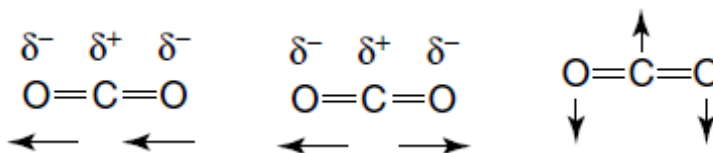
<b>Vinilacetato koncentracija (%)</b>	<b>A<sup>1020</sup></b>	<b>A<sup>720</sup></b>
10	0,204	0,234
20	0,253	0,138
30	0,388	0,142
40	0,278	0,0757
50	0,301	0,0654

41. Stireno ir akrilnitrilo kopolimero IR spektre yra būdingos smailės ties 2250 ir 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Kokiems ryšiams jos priskiriamos? Išmatuota absorbcija ties 2250 ir 1600  $\text{cm}^{-1}$  buvo lygi atitinkamai 0,205 ir 0,121. Naudodamiesi toliau pateiktos lentelės duomenimis, nustatykite kopolimero procentinę sudėtį.

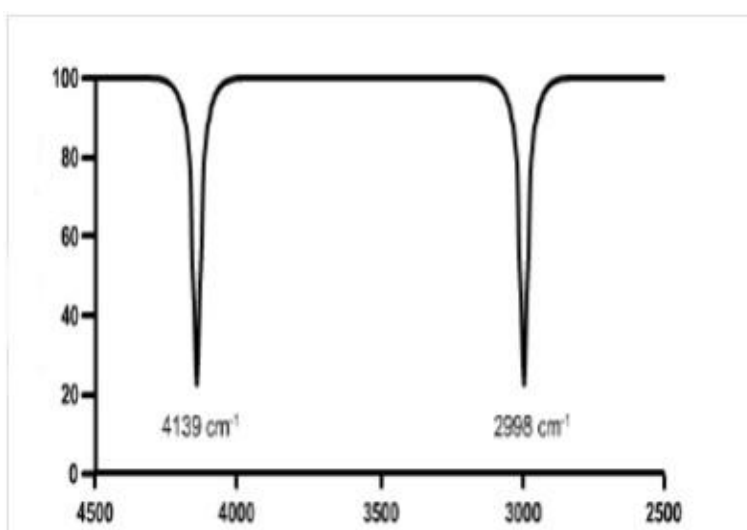
<b>Akrilnitrilo koncentracija (%)</b>	<b>A<sup>2250</sup></b>	<b>A<sup>1600</sup></b>
10	0,230	0,383
20	0,223	0,177
30	0,230	0,120
40	0,235	0,0909
50	0,227	0,0701
60	0,231	0,0592

## Kokybinės analizės uždaviniai

42. Kurie CO<sub>2</sub> molekulos virpesiai yra „IR aktyvūs“? Kodėl? Kiek smailių matysime CO<sub>2</sub> IR spektre?

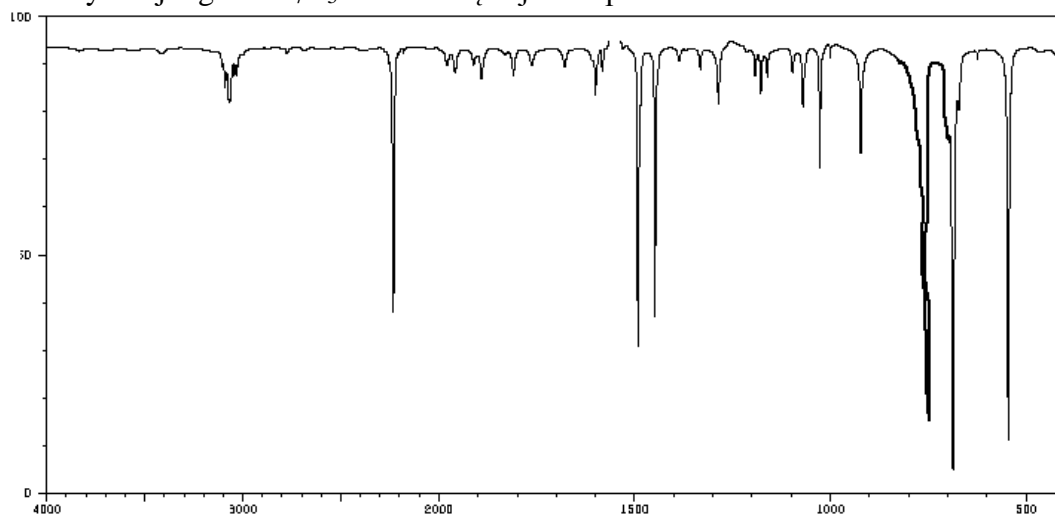


43. Toliau yra pateiktas HF ir DF mišinio IR spektras. Kurio ryšio (H–F ar D–F) svyravimas yra sužadinas mažesnės energijos spinduliuotės?

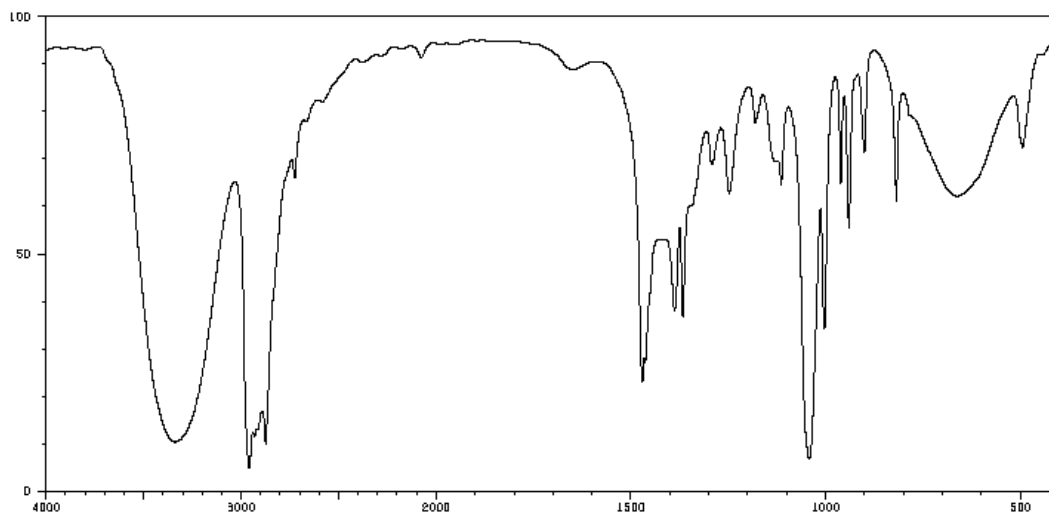


44. Pavaizduokite visus galimus CO<sub>2</sub>, COS, SO<sub>2</sub> molekulių virpesius, įvardykite juos. Kiek smailių matysime šių junginių IR spektruose? Kiek smailių matysime šių junginių Ramano sklaidos spektruose? Koks bus santykinis smailių intensyvumas?

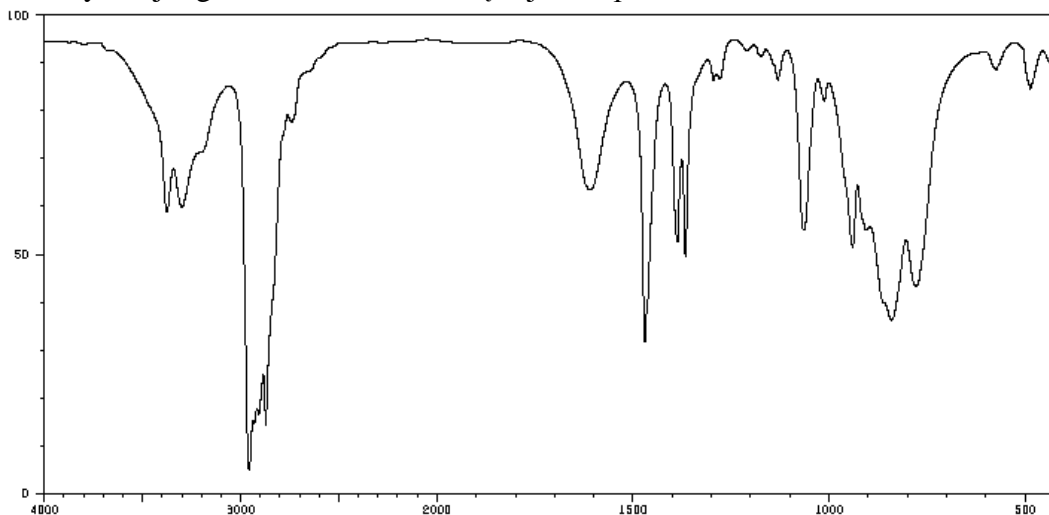
45. Nustatykite junginio C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N struktūrą iš jo IR spektro.



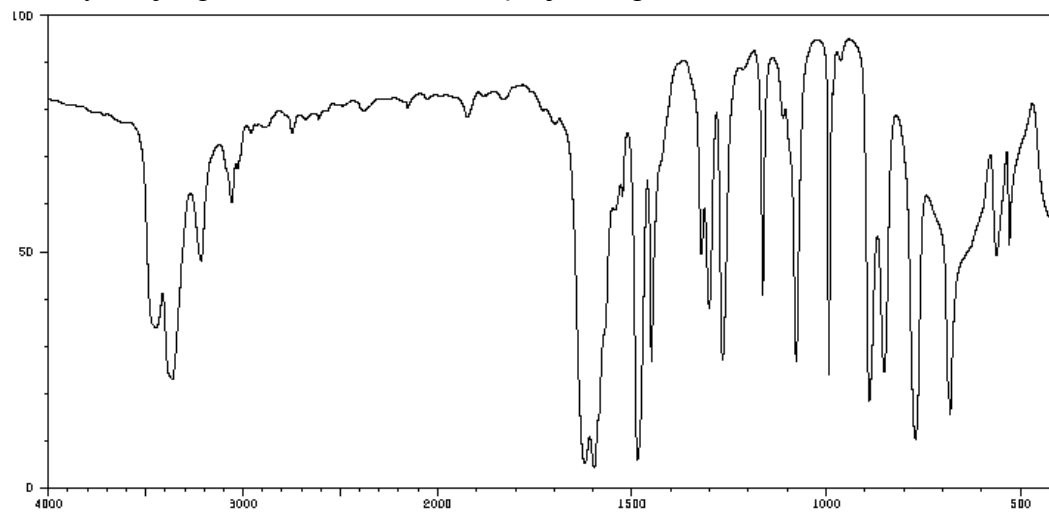
46. Nustatykite junginio  $C_4H_{10}O$  struktūrą iš jo IR spektro.



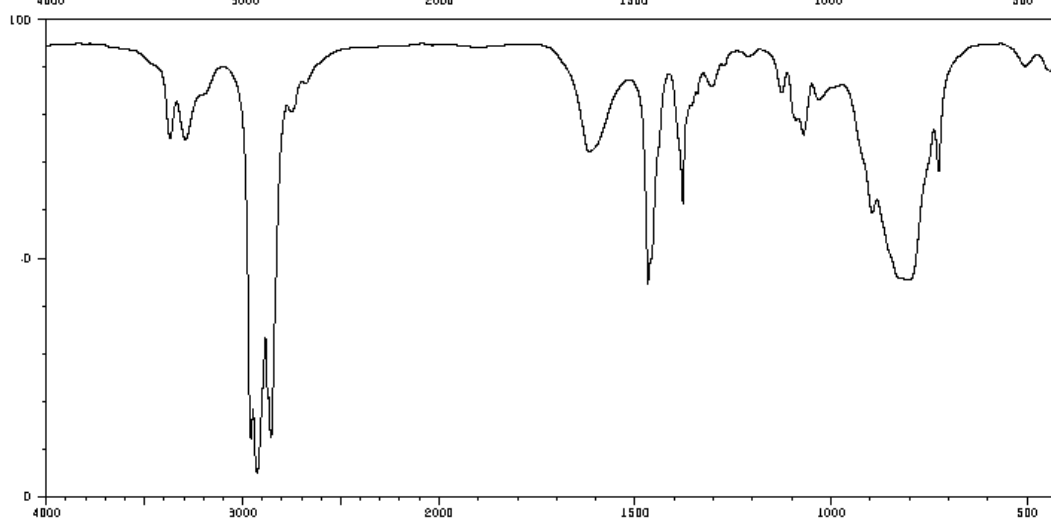
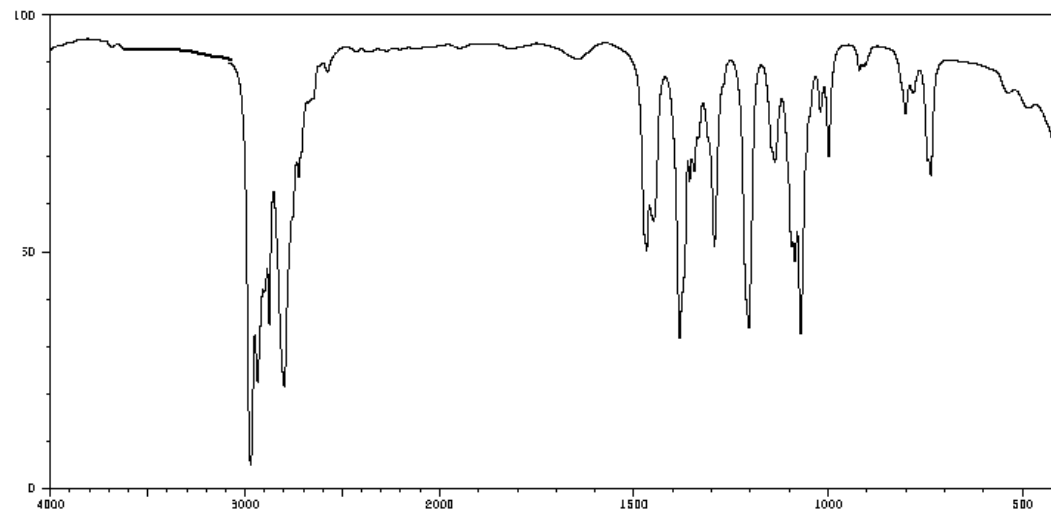
47. Nustatykite junginio  $C_4H_{11}N$  struktūrą iš jo IR spektro.



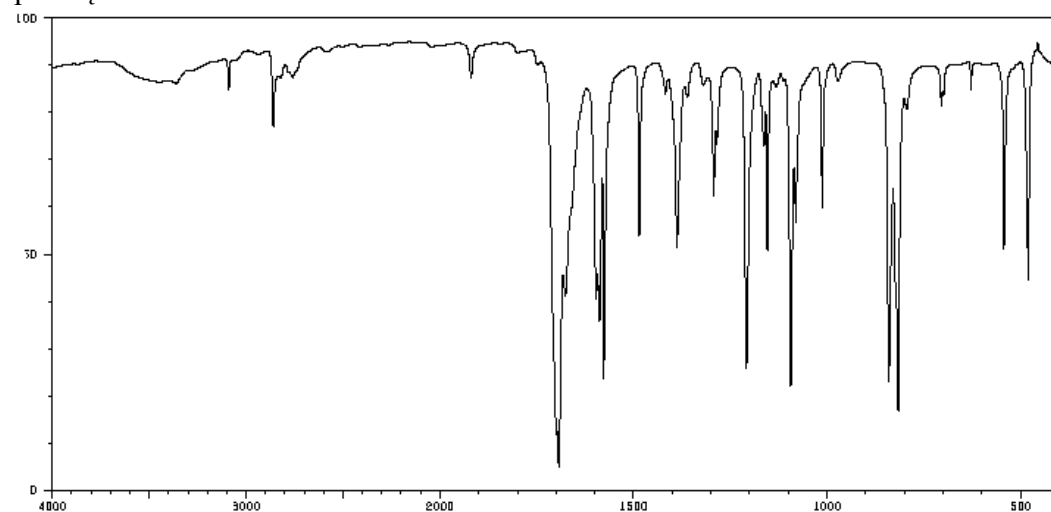
48. Nustatykite junginio  $C_6H_6ClN$  struktūrą iš jo IR spektro.

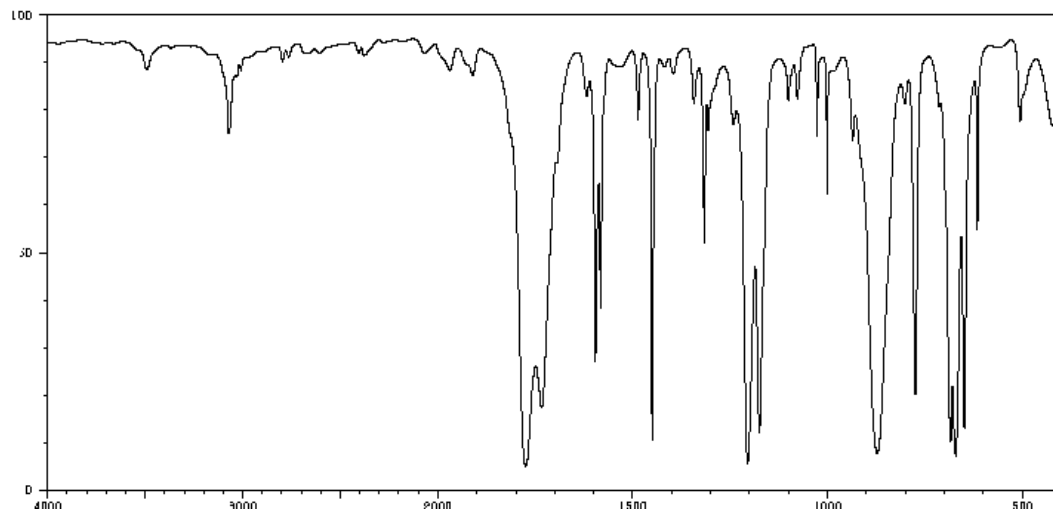


49. Nustatykite dviejų izomerinių junginių, turinčių formulę  $C_6H_{15}N$  struktūras iš jų IR spektrų.

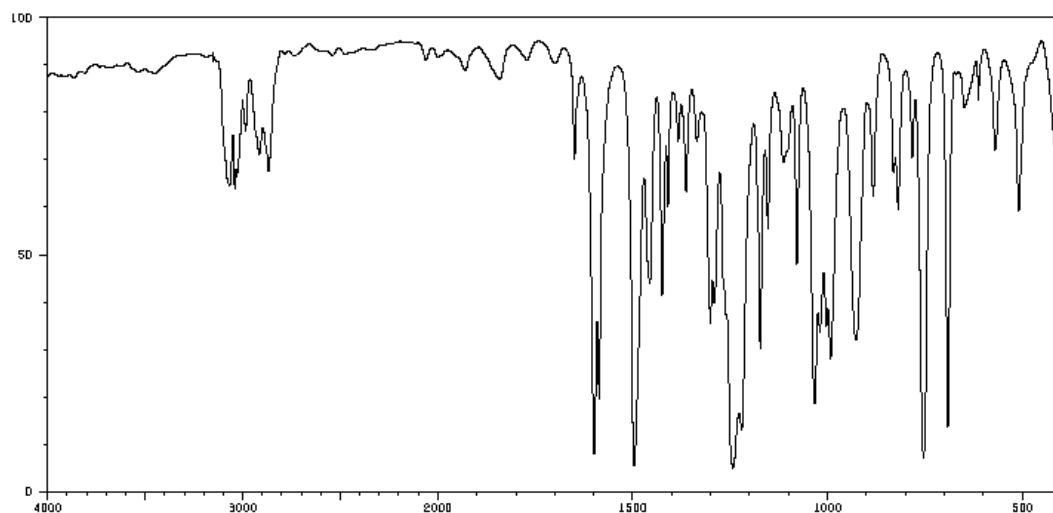
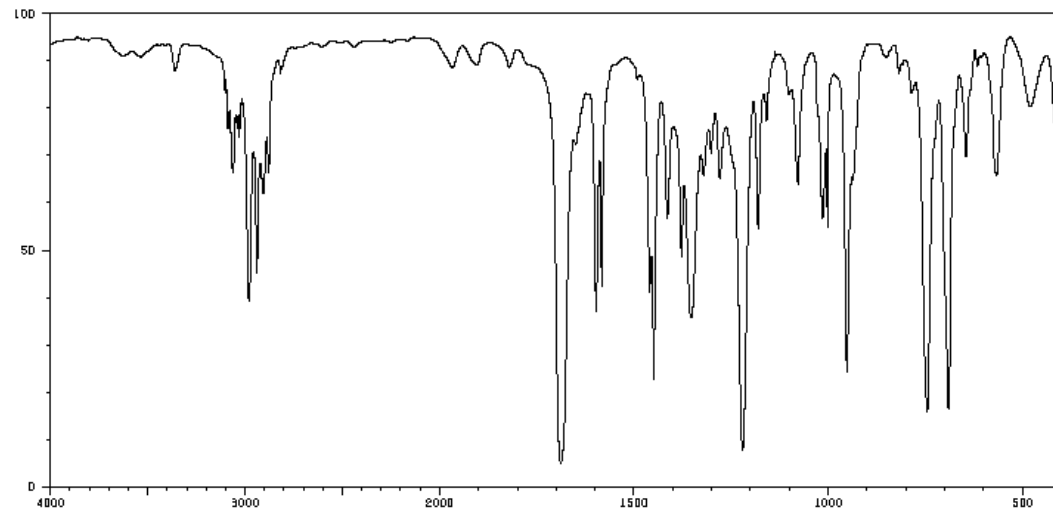


50. Nustatykite dviejų izomerinių junginių, turinčių formulę  $C_7H_5ClO$  struktūras iš jų IR spektrų.

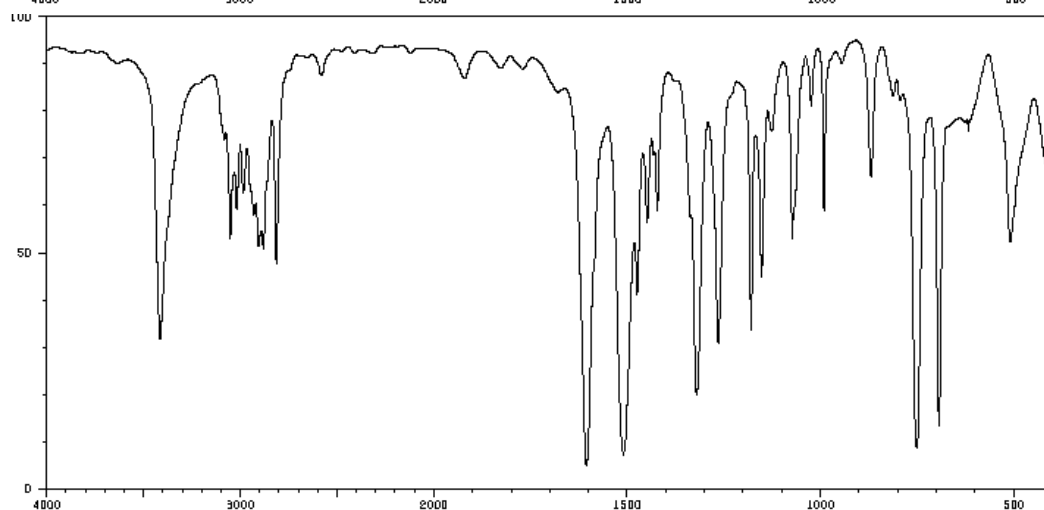
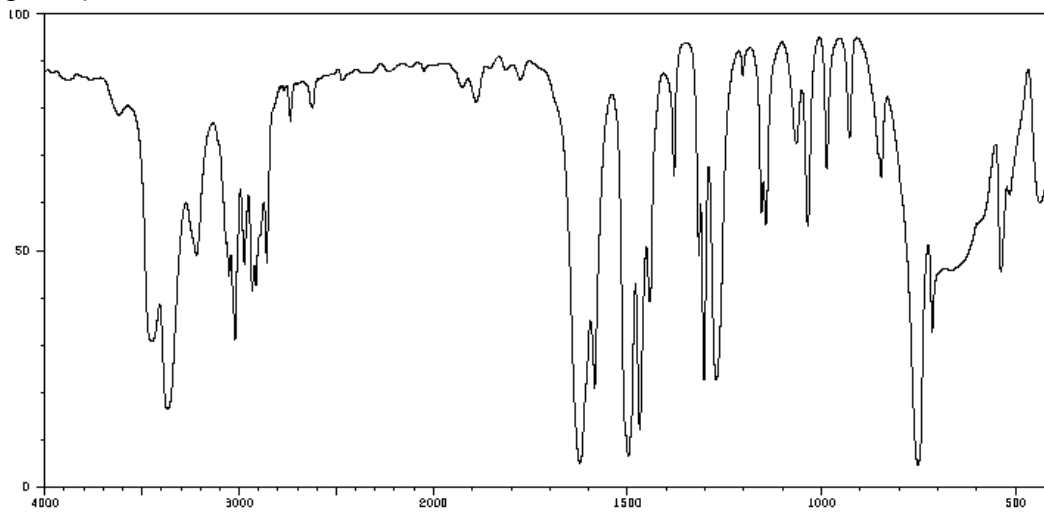




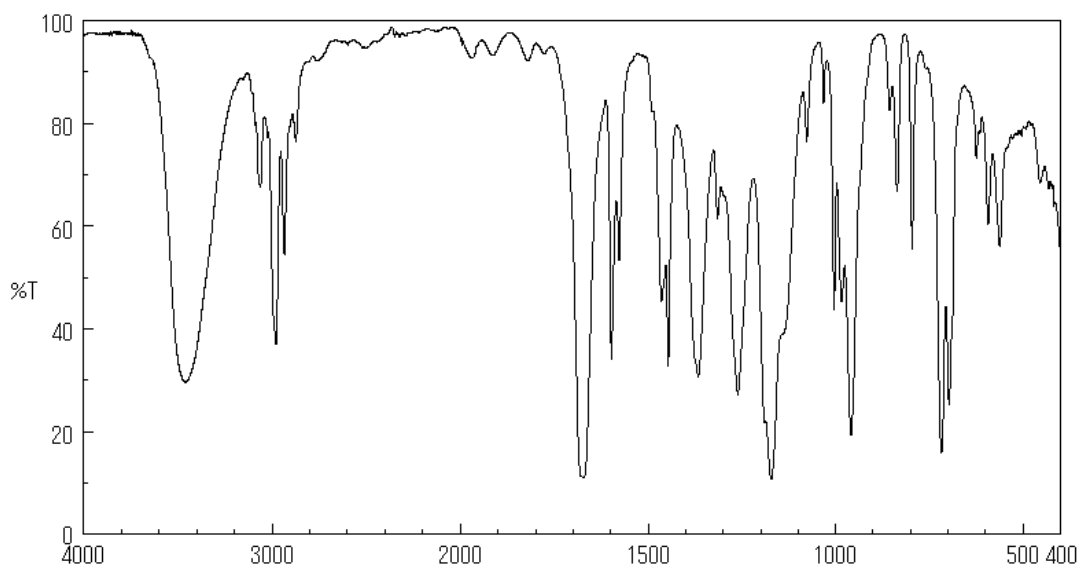
51. Nustatykite dviejų izomerinių junginių, turinčių formulę  $C_9H_{10}O$  struktūras iš jų IR spektrų.

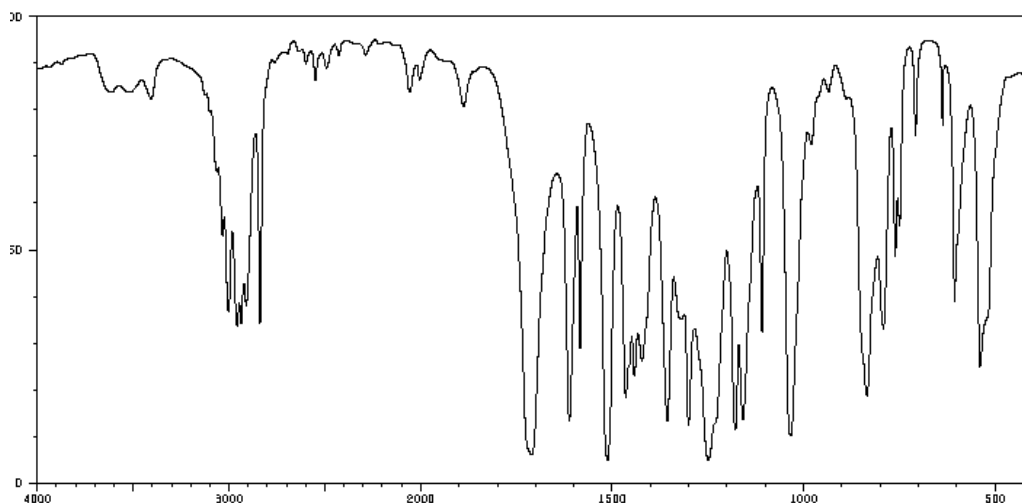


52. Nustatykite dviejų izomerinių junginių, turinčių formulę  $C_7H_9N$  struktūras iš jų IR spektrų.

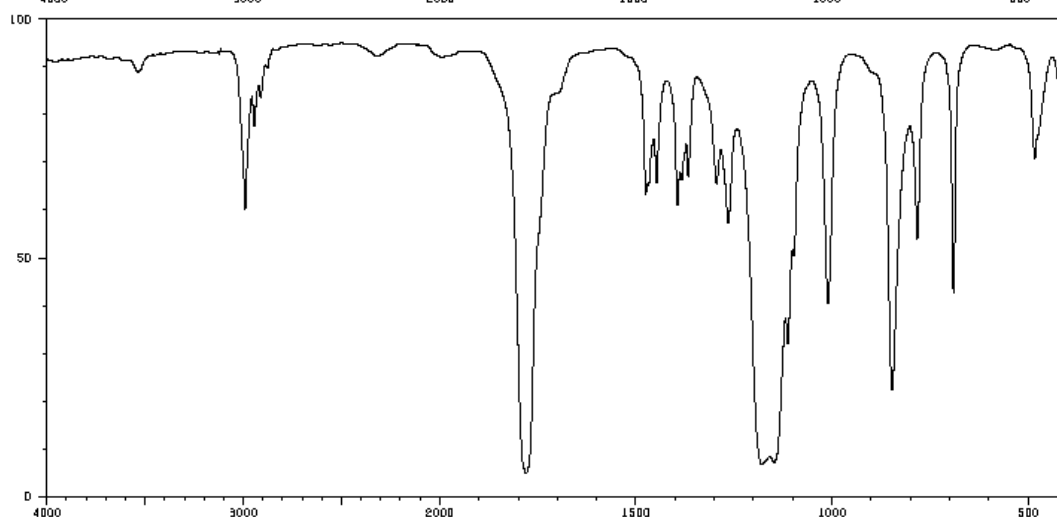
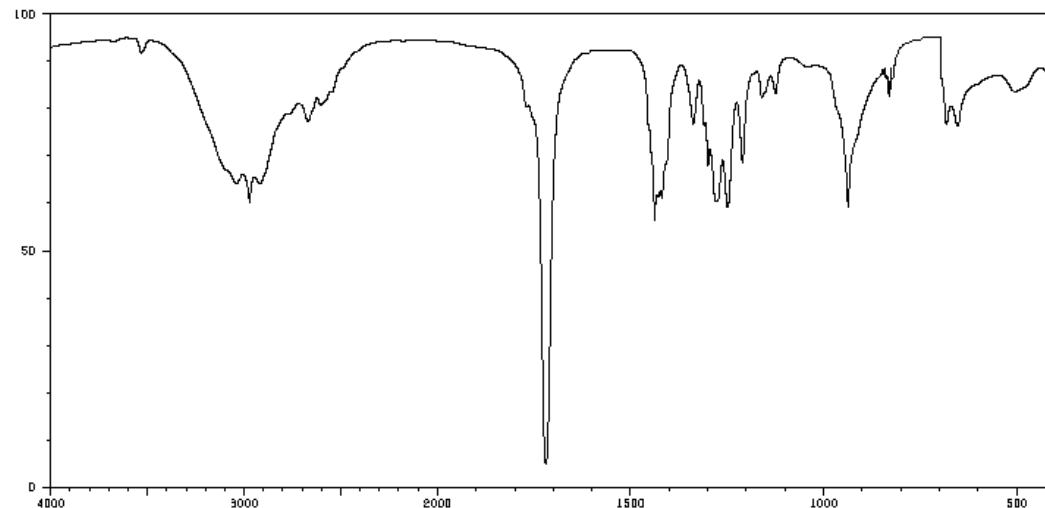


53. Pasiūlykite dviejų izomerinių organinių junginių  $C_{10}H_{12}O_2$  struktūras iš jų IR spektrų.

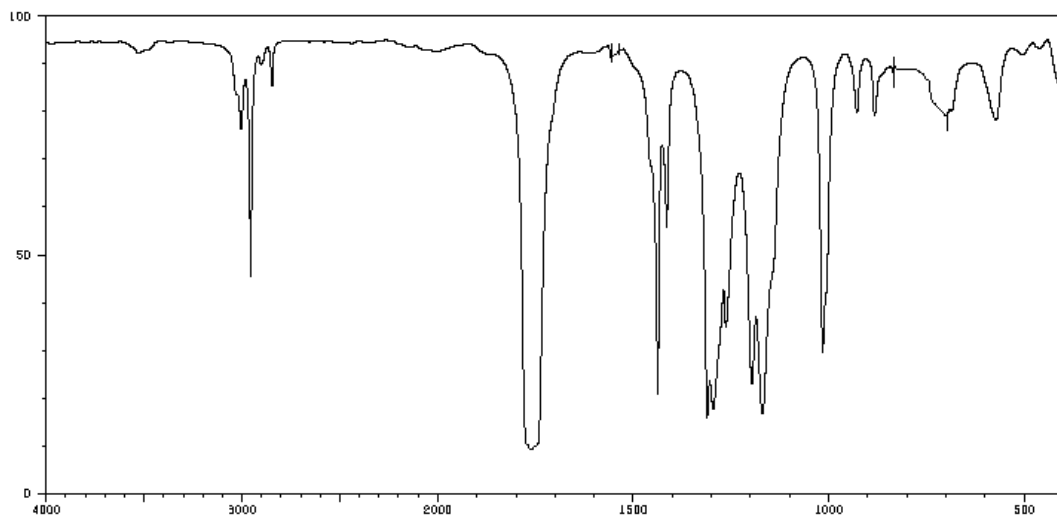




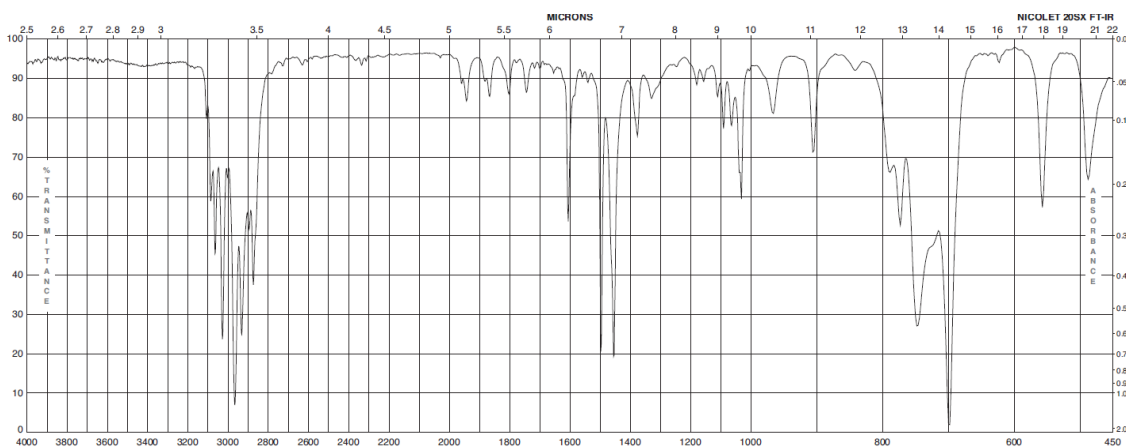
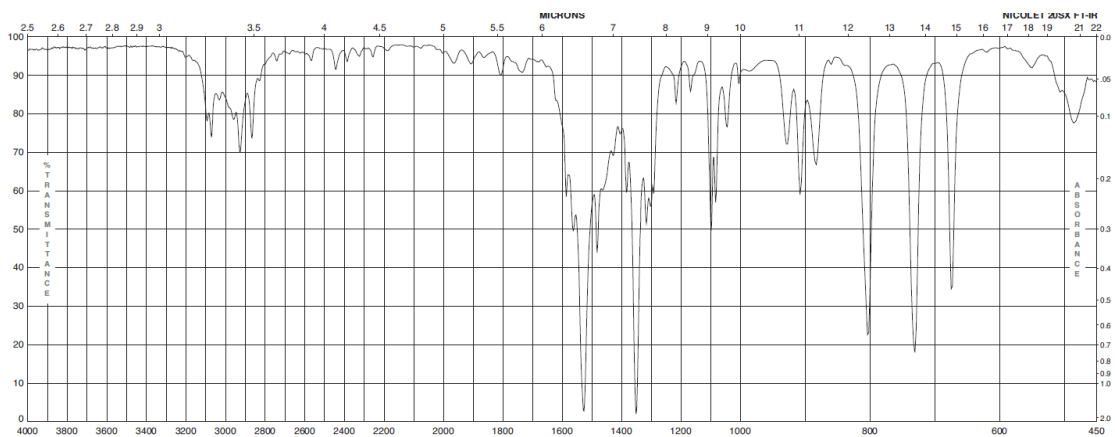
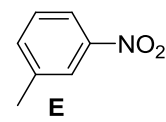
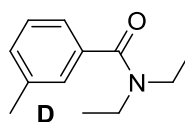
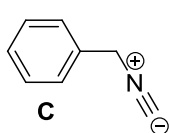
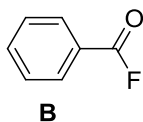
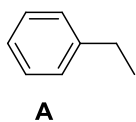
54. Pasiūlykite trijų izomerinių organinių junginių, turinčių molekulinę formulę  $C_3H_5ClO_2$ , galimas struktūras, remiantis jų IR spektrais. Nurodykite būdingas sugerties smailes.

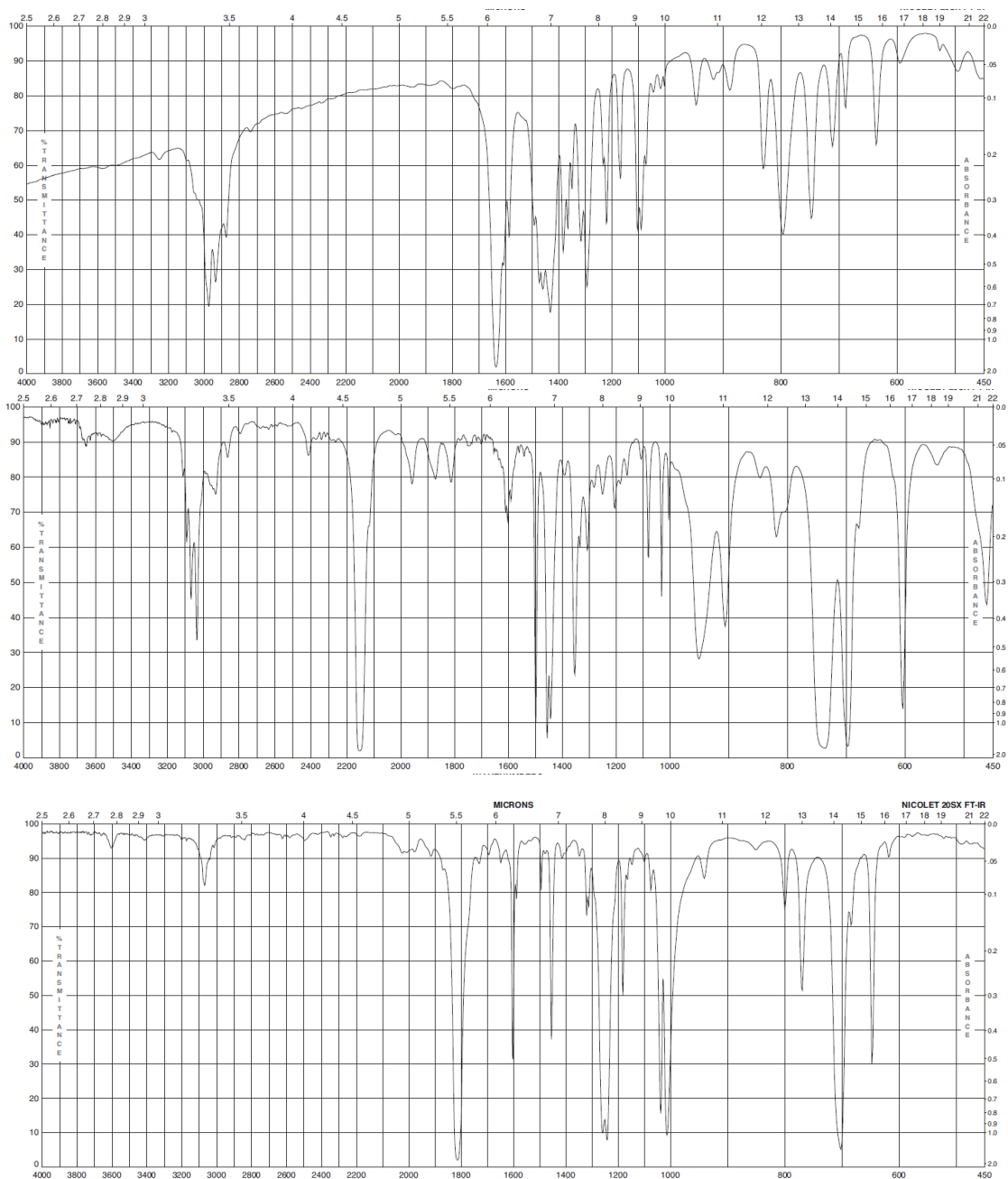




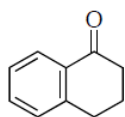


55. a) Priskirkite pateiktus IR spektrus pavaizduotiems junginiams b) Spektuose pažymėkite charakteringas junginių smailes ir įvardinkite, kokio tipo virpesiui jos priklauso.

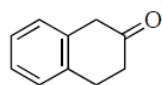




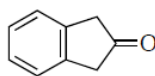
56. Priskirkite pateiktus IR spektrus pavaizduotiems junginiams. **b)** Spektuose pažymėkite charakteringas junginių smailes ir įvardinkite, kokio tipo virpesiui jos priklauso. **c)**  $\beta$ -Tetralono IR spektre pažymėkite karbonilgrupės valentinio virpesio obertoną. **d)** Paaiškinkite, kaip atskyrėte panašių junginių ( $\alpha$ -tetralono,  $\beta$ -tetralono ir 2-indanono) IR spektrus. **e)** Apskaičiuokite NH ryšio *N*-metilbenzamide jėgos konstantą.



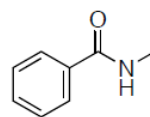
$\alpha$ -tetralonas



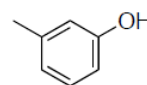
$\beta$ -tetralonas



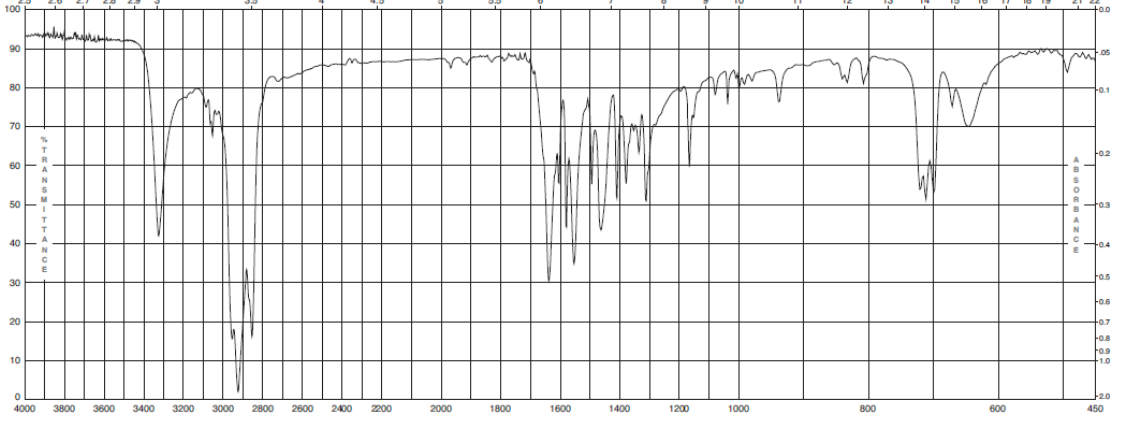
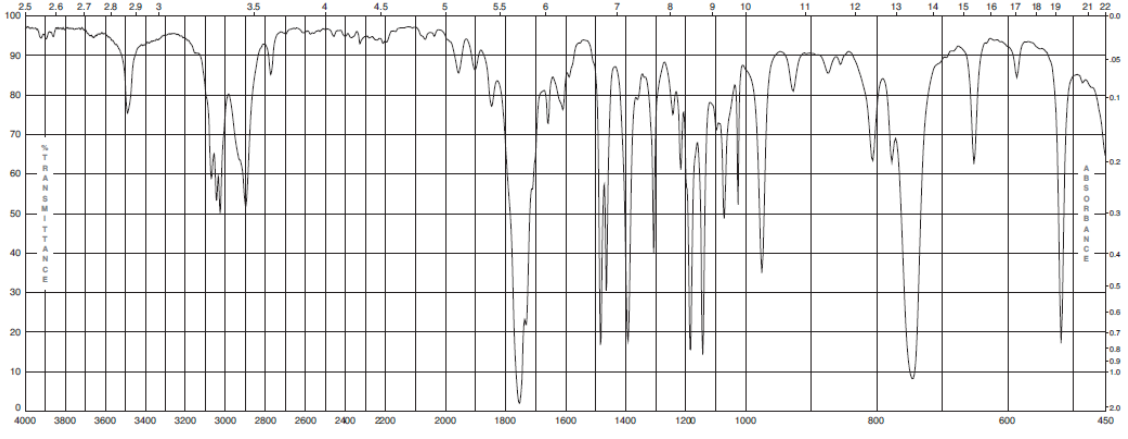
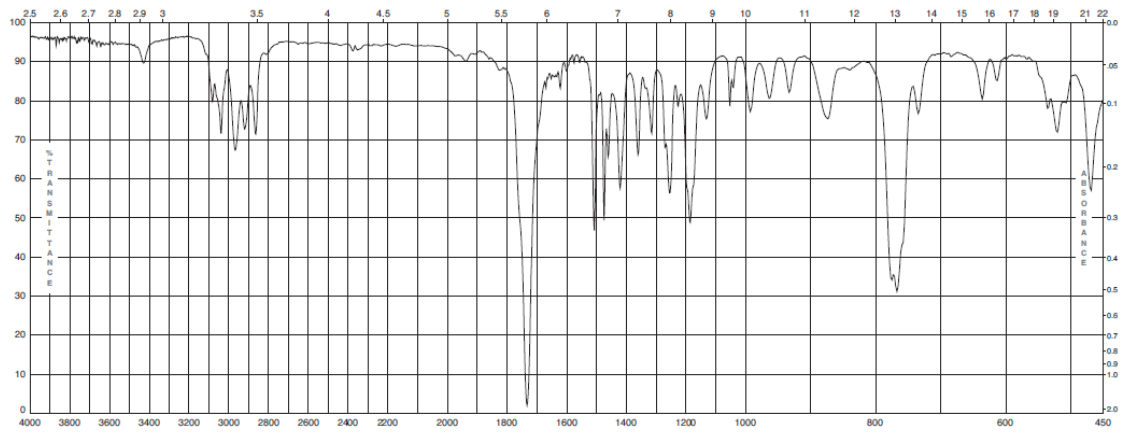
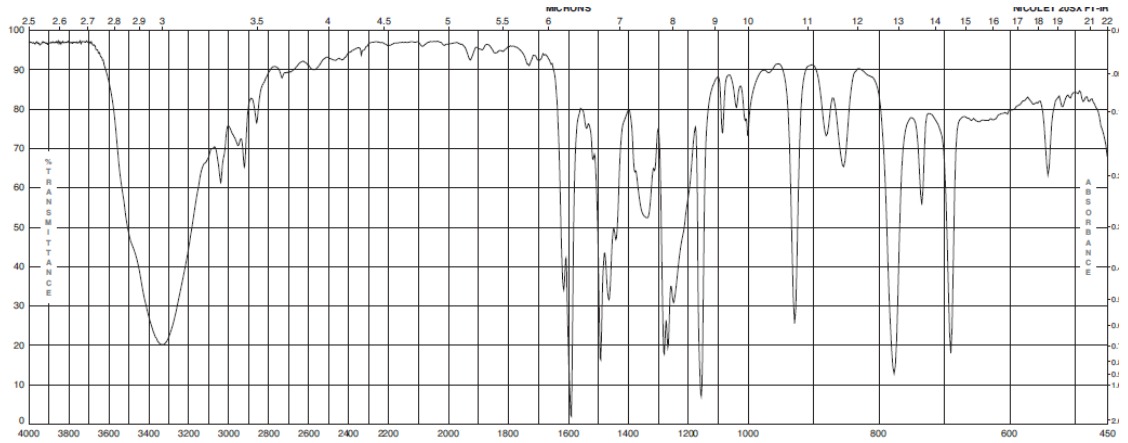
2-indanonas

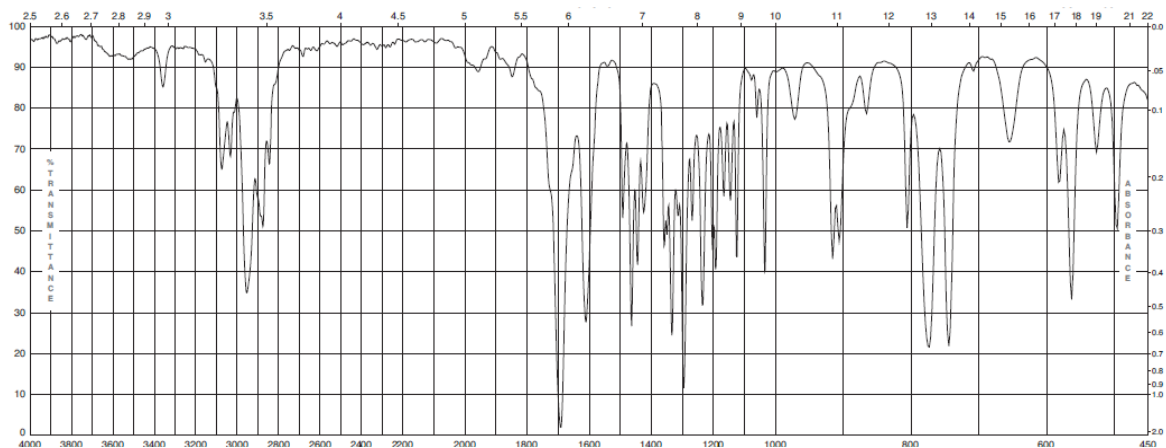


*N*-metilbenzamidaz

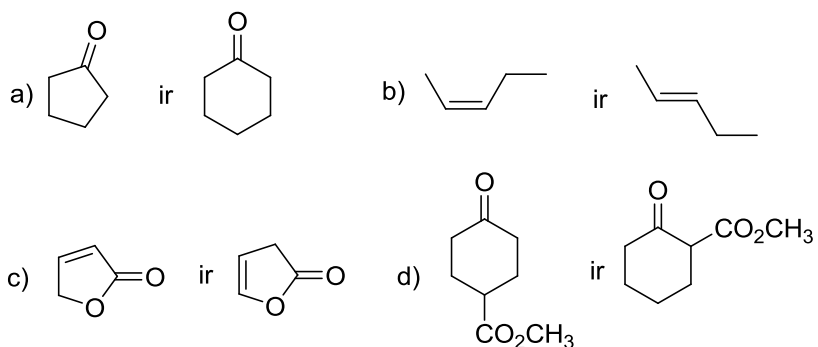


*m*-krezolis

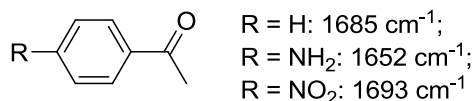




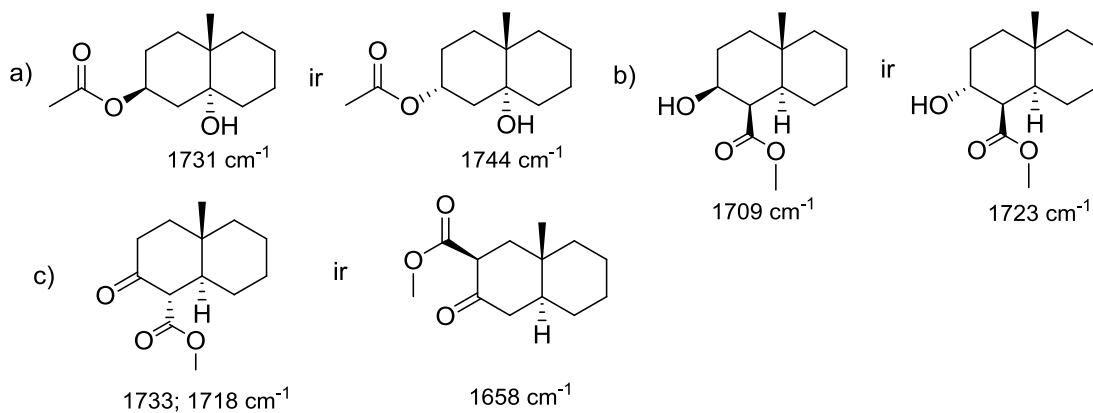
57. Kaip iš IR spektrų galima būtų atskirti pavaizduotų junginių poras?



58. Paaiškinkite, kodėl skiriasi C=O grupių smailių padėtys pavaizduotų junginių IR spektruose:



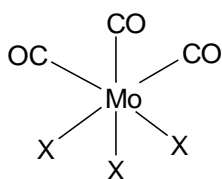
59. Paaiškinkite, kodėl skiriasi karbonilgrupių smailių padėtys pavaizduotų izomerų porų IR spektruose:



60. Cinkas sudaro koordinacinius junginius su etilendiaminu (en). Būdingosios etilendiamino ir  $Zn(en)Cl_2$  IR spektro smailės yra surašytos žemiau. Ką būtų galima pasakyti apie Zn ir etilendiamino ryšių prigimtį?

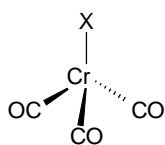
Virpesiai	en	$Zn(en)Cl_2$
N–H valent. asim.	3440, 3550	3290, 3230
N–H valent. sim.	3260	3140
N–H deformaciniai	1585	1570
C–N valentiniai	1090, 1040	1050, 1025

61. Reaguojant  $Cl_3SnCH_2CH_2COOCH_3$  ir 2,2'-bipiridinui gali susidaryti du izomeriniai kompleksiniai junginiai. Vieno jų IR spektre, be kitų smailių, matyti intensyvi juosta ties  $1713\text{ cm}^{-1}$ , kito – ties  $1651\text{ cm}^{-1}$ . Pavaizduokite susidariusių kompleksinių junginių struktūras ir paaiškinkite, kodėl skiriasi jų IR spektrai.
62.  $K_4[Ni(NO_2)_6]$  IR spektre yra intensyvios smailės ties  $1387$ ,  $1347$ ,  $1325$  ir  $1206\text{ cm}^{-1}$ . Ką būtų galima pasakyti apie kompleksinio anijono struktūrą?
63. Kiek M–Cl ryšio virpesių smailių matysime *trans*- $MCl_2(PR_3)_2$  ir *fac*- $MCl_3(PR_3)_3$  IR spektruose (M – metalas)?
64.  $Ru_3(CO)_{12}$  IR spektre stebimos karbonilgrupių smailės yra ties  $2060$ ,  $2030$  ir  $2010\text{ cm}^{-1}$ , o  $Fe_3(CO)_{12}$  – ties  $2043$ ,  $2020$ ,  $1997$  ir  $1840\text{ cm}^{-1}$ . Pavaizduokite šių kompleksinių junginių galimas struktūras formules.
65. Kompleksinio junginio  $Ru(H)(CO)(Cl)(PPh_3)_3$  IR spektre matomos dvi intensyvios smailės ties  $2020$  ir  $1922\text{ cm}^{-1}$ . Kaip būtų galima eksperimentiškai įrodyti, kuri smailė atspindi Ru–H, o kuri C=O ryšių virpesius?
66.  $Os(CO)_2H_2(PPh_3)_2$  IR spektre yra dvi karbonilgrupių smailės ties  $2020$  ir  $1990\text{ cm}^{-1}$  ir dvi Os–H smailės ties  $1926$  ir  $1871\text{ cm}^{-1}$ . Ką galima būtų pasakyti apie komplekso struktūrą?
67.  $Rh_2(CO)_4SO_4$  IR spektre yra intensyvios smailės ties  $2093$ ,  $2035$  ir  $2014\text{ cm}^{-1}$ . Ką galima būtų pasakyti apie kompleksinio junginio struktūrą?
68. Kaip skirsis CO smailių padėtys  $Ni(CO)_4$  ir  $[Co(CO)_4]^-$  IR spektruose? Atsakymą argumentuokite.
69. Paaiškinkite, kodėl skiriasi CO ligando sugerties padėtis šių kompleksinių junginių IR spektruose:



- X =  $PF_3$ :  $2090$ ;  $2055\text{ cm}^{-1}$   
 X =  $P(CH_3)_3$ :  $1945$ ;  $1854\text{ cm}^{-1}$   
 X =  $CH_3CN$ :  $1915$ ;  $1783\text{ cm}^{-1}$

70. Paašškinkite, kodėl skiriasi CO ligandų smailių padėtys šių kompleksinių junginių IR spektruose:

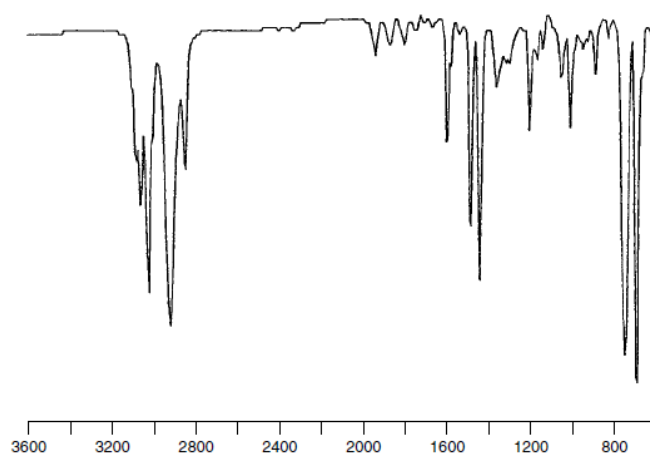


X = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: 1984; 1917 cm<sup>-1</sup>

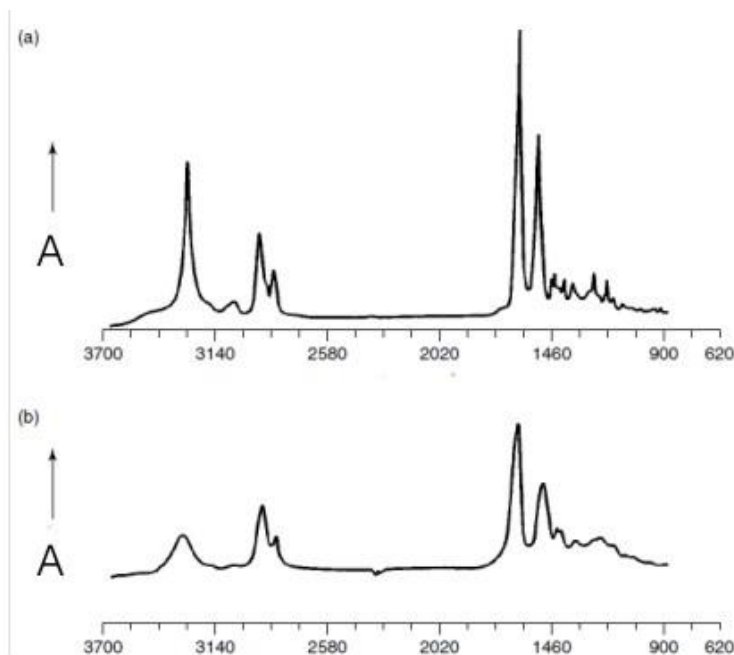
X = 1,3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>: 1971, 1903 cm<sup>-1</sup>

71. Kriptono difluorido IR spektre yra dvi smailės ties 233 ir 588 cm<sup>-1</sup>, o Ramano sklaidos spektre – viena smailė ties 449 cm<sup>-1</sup>. Kokia yra kriptono difluorido molekūlės geometrija? Atsakymą argumentuokite ir priskirkite smailes konkreitiems virpesiams.

72. Kokio tipo polimerui priklauso pavaizduotas IR spektras?



73. Kodėl skiriasi nailono (poliamido) IR spektrai, užrašyti (a) kambario ir (b) 235 °C temperatūrose?



## Mikrobangų spektroskopija

*Atmintinė:*

Rotacijos energija ( $J$  – rotacinis kvantinis skaičius):

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$
$$J = 0, 1, 2, \dots$$

Rotacinė konstanta ( $\text{cm}^{-1}$ ):

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$$

Dviatomės molekulės inercijos momentas ( $\text{kg}\cdot\text{m}^2$ ):<sup>1</sup>

$$I = \frac{h}{8\pi^2 c B} = \mu R^2$$

Dviatomės molekulės ryšio ilgis (m):

$$R = \sqrt{\frac{I}{\mu}}$$

---

<sup>1</sup> Sudėtingesnės struktūros molekulių inercijos momentų išraiškos surašytos P. Atkins ir J. de Paula vadovėlyje „Atkin’s Physical Chemistry“ [2]

## Pratimai ir uždaviniai

74. Kokio tipo rotoriams priklauso molekulės:  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ? Ar turės kiekviena jų būdingą rotacinį spektrą?
75. Kurios iš šių molekulių –  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$  turės būdingus a) rotacinius; b) rotacinius Ramano spektrus?
76. Apskaičiuokite vandens molekulės inercijos momentą (rotacija vyksta aplink  $\text{C}_2$  simetrijos ašį), jei yra žinoma, kad O–H ryšio ilgis lygus 95,7 pm, o H–O–H kampas –  $104,5^\circ$ .
77. Yra žinoma, kad  $^{35}\text{Cl}^{19}\text{F}$  molekulės rotaciniame spektre skirtumas tarp linijų yra lygus  $1,033 \text{ cm}^{-1}$ . Apskaičiuokite molekulės inercijos momentą ir ryšio Cl–F ilgį.  $m(^{35}\text{Cl}) = 34,9688 \text{ a. m. v.}$ ;  $m(^{19}\text{F}) = 18,9984 \text{ a. m. v.}$
78.  $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$  molekulės rotacinė konstanta yra lygi  $0,1142 \text{ cm}^{-1}$ . Apskaičiuokite I–Cl ryšio ilgį.  $m(^{35}\text{Cl}) = 34,9688 \text{ a. m. v.}$ ;  $m(^{127}\text{I}) = 126,9045 \text{ a. m. v.}$
79.  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  molekulės rotacinė konstanta lygi  $1,923 \text{ cm}^{-1}$  (nustatyta iš rotacinio Ramano spektro). Apskaičiuokite  $^{14}\text{N}$ – $^{15}\text{N}$  ryšio ilgį.
80.  $^{35}\text{Cl}_2$  molekulės rotaciniame Ramano spektre yra Stokso linijos, skirtumas tarp kurių lygus  $0,9752 \text{ cm}^{-1}$ . Raskite Cl–Cl ryšio ilgį.
81. DF molekulės rotacinė konstanta yra lygi  $11,007 \text{ cm}^{-1}$ . Apskaičiuokite molekulės inercijos momentą ir D–F ryšio ilgį.  $m(\text{D}) = 2,014 \text{ a. m. v.}$ ;  $m(^{19}\text{F}) = 18,998 \text{ a.m.v.}$
82.  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  molekulės rotacinė konstanta yra lygi  $0,39021 \text{ cm}^{-1}$ . Apskaičiuokite C–O ryšio ilgį.  $m(^{16}\text{O}) = 15,9949 \text{ a. m. v.}$
83. Apskaičiuokite C–S ir C–O ryšių ilgius COS molekulėje, jei yra žinoma, kad  $B(^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{32}\text{S}) = 6081,5 \text{ MHz}$ ,  $B(^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{34}\text{S}) = 5932,8 \text{ MHz}$ .
84. Apskaičiuokite H–C ir C–N ryšių ilgius HCN molekulėje, jei yra žinoma, kad  $B(^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}) = 44,316 \text{ GHz}$ ,  $B(^2\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}) = 36,208 \text{ GHz}$ .



# Branduolių magnetinio ir elektronų paramagnetinio rezonanso spektroskopija

## Atmintinė

Pagrindinė BMR spektroskopijos lygtis:

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi};$$

čia  $\gamma$  – branduolio giromagnetinis santykis (būdingas kiekvienai branduolių rūšiai),  $H_0$  – išorinio magnetinio lauko stiprumas, o  $\nu$  – elektromagnetinės bangos dažnis

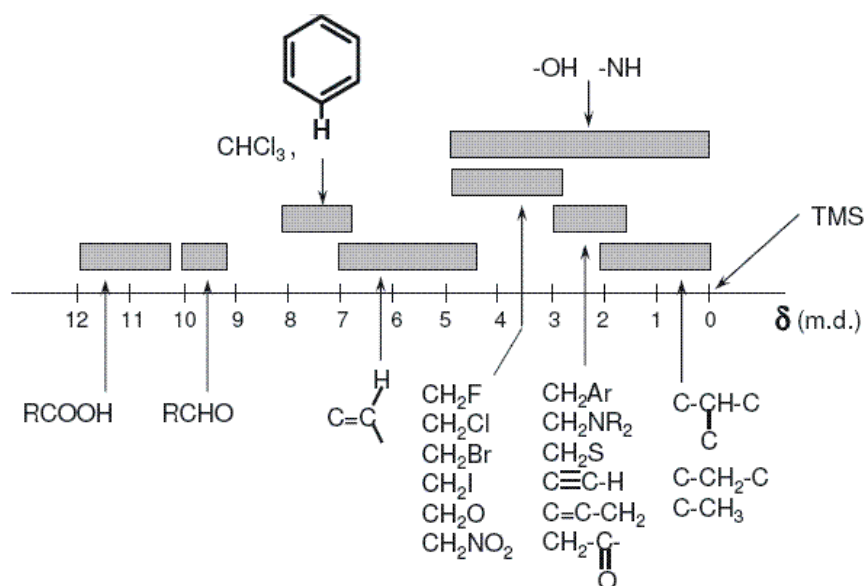
Cheminis poslinkis (m.d.):

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu} \times 10^6$$

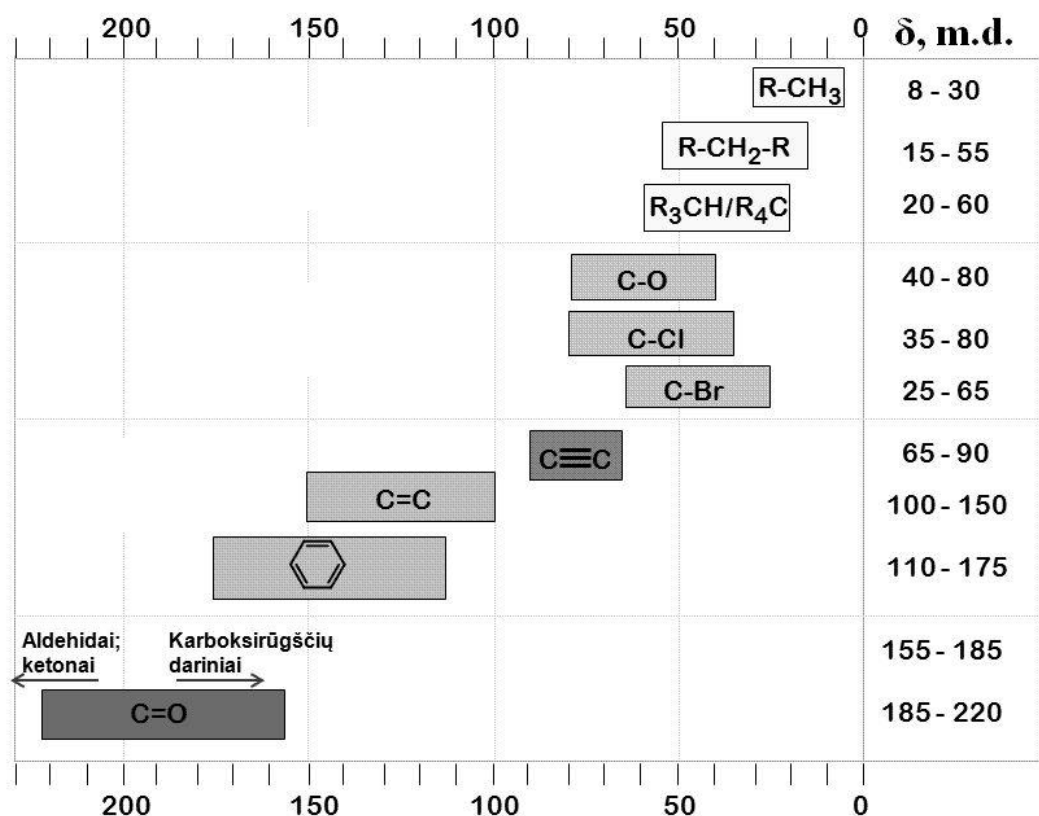
### Cheminių poslinkių lemia:

branduolio deekranavimas elektroneigiamais elementais,  
 anizotropija,  
 deekranavimas dėl vandenilinių ryšių,  
 komplekso geometrija,  
 elektroneigiamumas, krūvis ir oksidacijos laipsnis,  
 koordinacijos skaičius,  
 ligandai.

### Protonų cheminių poslinkių diagrama:



<sup>13</sup>C branduolių cheminių poslinkių diagrama:



Uždaviniuose naudotų tirpiklių likutiniai signalai:

Tirpiklis	<sup>1</sup> H BMR	<sup>13</sup> C BMR	H <sub>2</sub> O chem. poslinkis
CDCl <sub>3</sub>	7,26 m.d.	77,16 (t)	1,56 m.d.
DMSO	2,50 m.d.	39,52 (sept).	3,33 m.d.
D <sub>2</sub> O	4,79 m.d.	-	-

Branduolio signalo multiplietumas priklauso nuo gretimų branduolių skaičiaus ir jų sukinio kvantinio skaičiaus:  $2nI + 1$ ; čia – n – gretimų branduolių skaičius, I – gretimio branduolio sukinio kvantinis skaičius.

Sąveikos konstanta – tai atstumas (Hz) tarp dviejų gretimų vieno multiplieto smailių:

$$J \text{ (Hz)} = \Delta\delta \text{ (m. d.)} \cdot \text{BMR spektrometro darbinis dažnis (MHz)}.$$

Sąveikos konstanta apibūdina sąveikos stiprumą.

Sąveikos stiprumą lemia:

- branduolių tarpusavio išsidėstymas,
- giromagnetinis santykis;
- hibridizacija;
- koordinacijos skaičius;
- elektroneigiamumas;

oksidacijos laipsnis;  
laisvos elektronų poros.

*Dviejų signalų koalescencija* įvyksta, kai galioja:

$$\tau = \frac{\sqrt{2}}{\pi \Delta\nu}$$

Pagrindinė elektronų paramagnetinio rezonanso spektroskopijos lygtis:

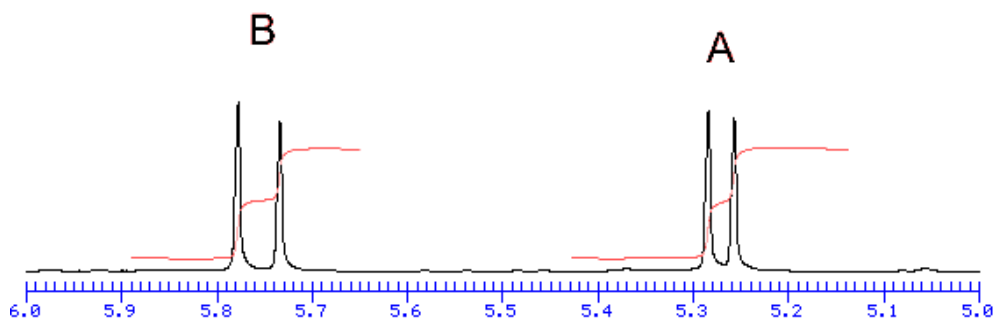
$$\Delta E = g\mu_B B_0;$$

čia  $g$  – tam tikras cheminio poslinkio analogas; Lande sklaidos energija ( $g$  faktorius) (laisvo elektrono  $g = 2,0023$ ),  $\mu_B$  – Boro magnetonas,  $B_0$  – magnetinio lauko stipris.

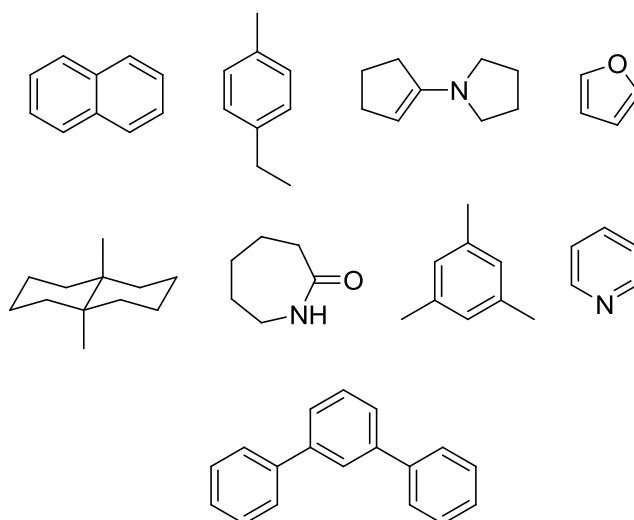
$$\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T.}$$

## Organinių junginių struktūrų nustatymas iš viendimensinių $^1\text{H}$ ir $^{13}\text{C}$ BMR spektrų

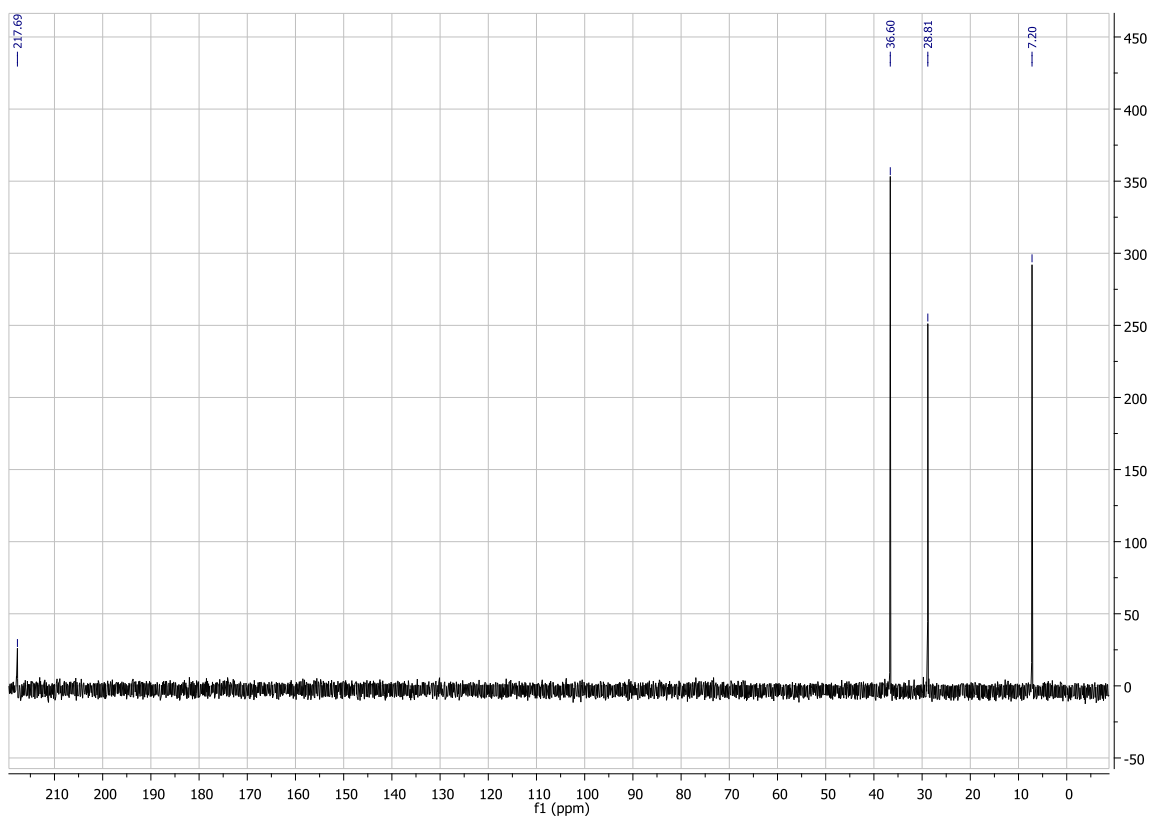
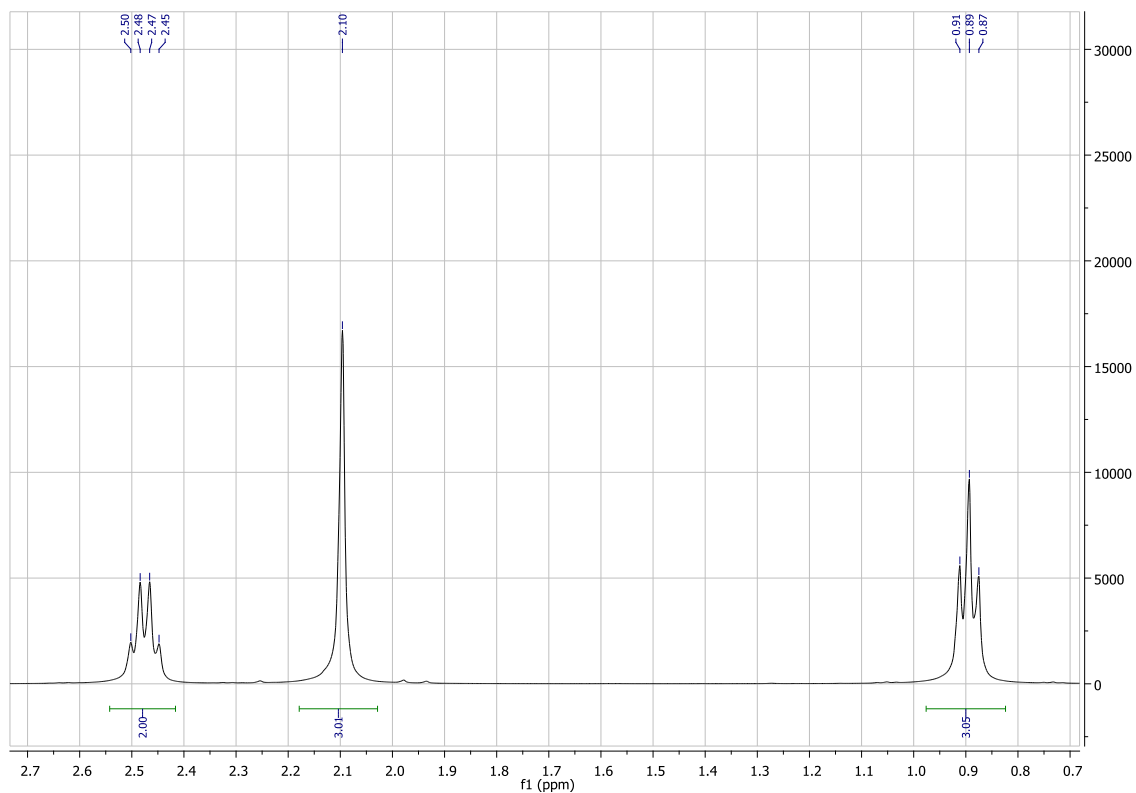
85. Naudojant 100 MHz BMR spektrometrą buvo rašomas  $\text{CHCl}_3$   $^1\text{H}$  BMR spektras. Nustatytas chloroformo protono rezonansinis dažnis lygus 730 Hz (lyginant su tetrametilsilano protonų dažniu). Koks yra chloroformo protono cheminis poslinkis (m. d.)? Koks bus jo rezonansinis dažnis ir cheminis poslinkis, spektrą rašant 300 MHz BMR spektrometru?
86.  $^1\text{H}$  BMR spektre, užrašytame 100 MHz BMR spektrometru, yra du signalai ties 4,1 ir 4,2 m. d. Apskaičiuokite šių dviejų signalų skirtumą hercais (Hz).
87. Toliau yra pavaizduotas nežinomo junginio  $^1\text{H}$  BMR spektro fragmentas, kuriame yra dviejų protonų **A** ir **B** dubletai. a) Ar protonas **A** sąveikauja su protonu **B**? *Pastaba.* Spektras užrašytas BMR spektrometru, kurio darbinis dažnis yra 300 MHz. Atsakymą motyvuokite. b) Kokį BMR eksperimentą pasirinktumėte, norėdami įrodyti arba paneigti protonų **A** ir **B** sąveiką?



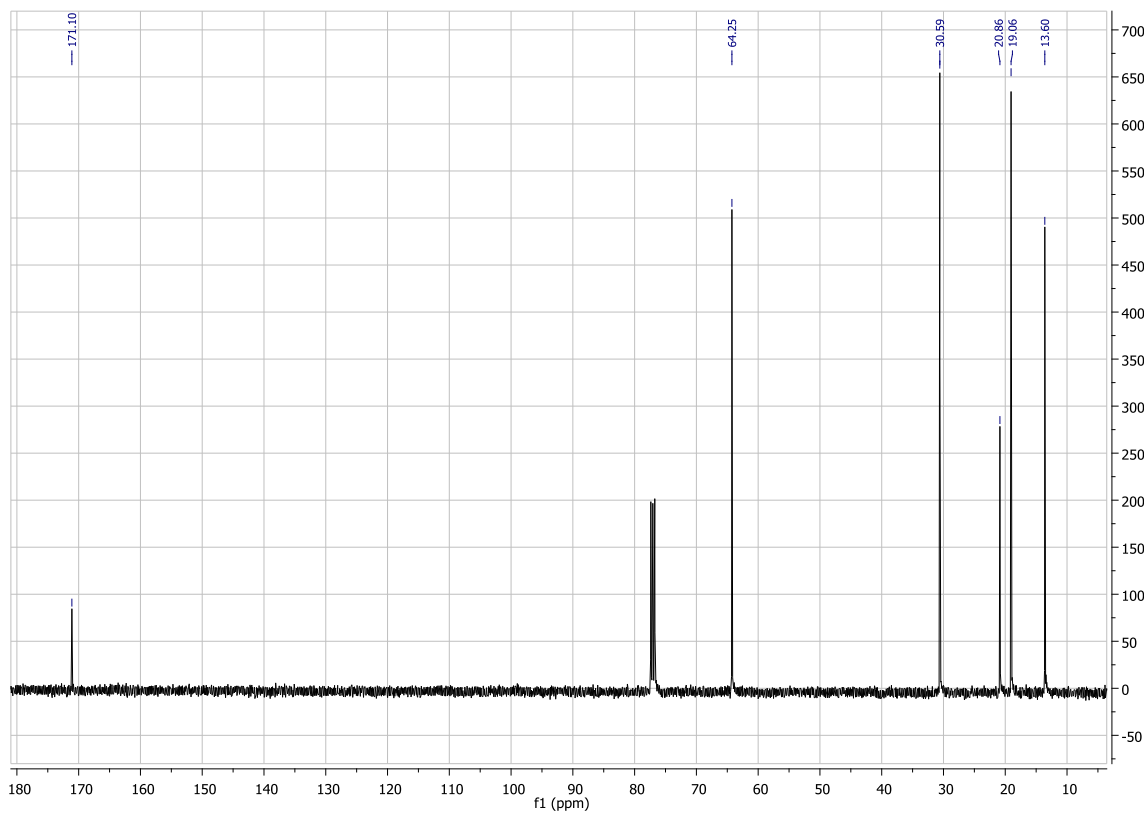
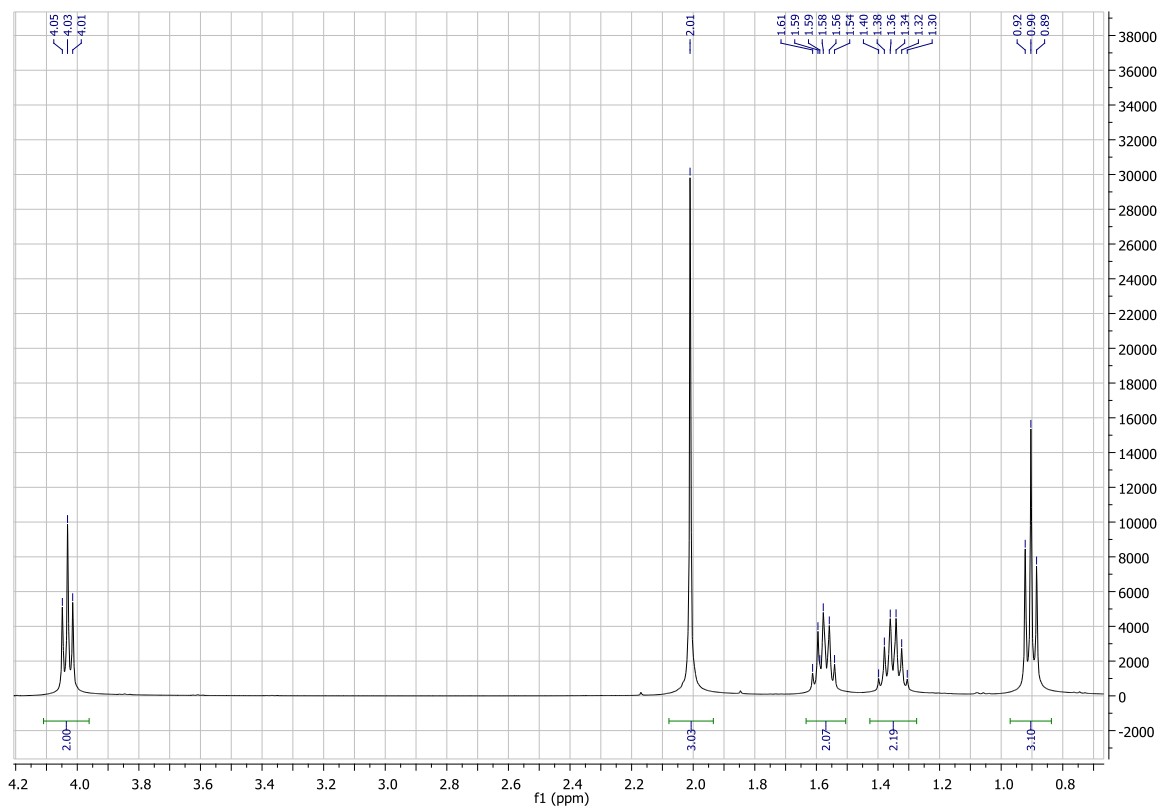
88. Kiek signalų matysime pavaizduotų junginių  $^1\text{H}$  BMR ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektruose?



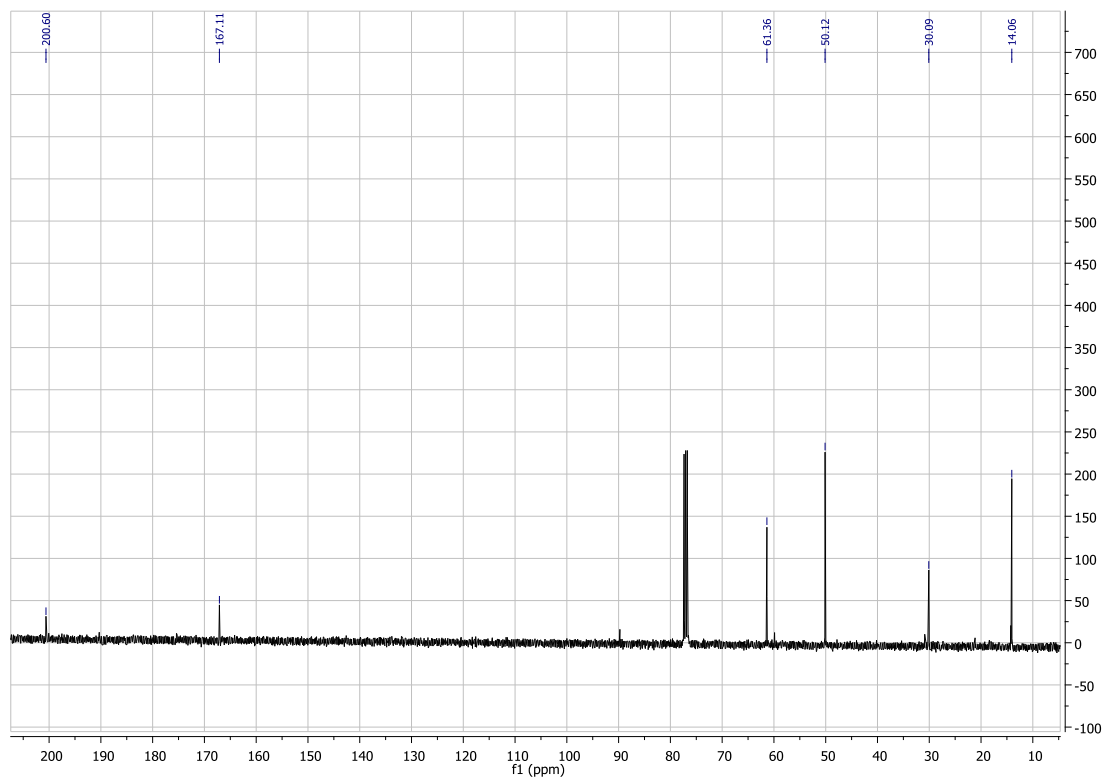
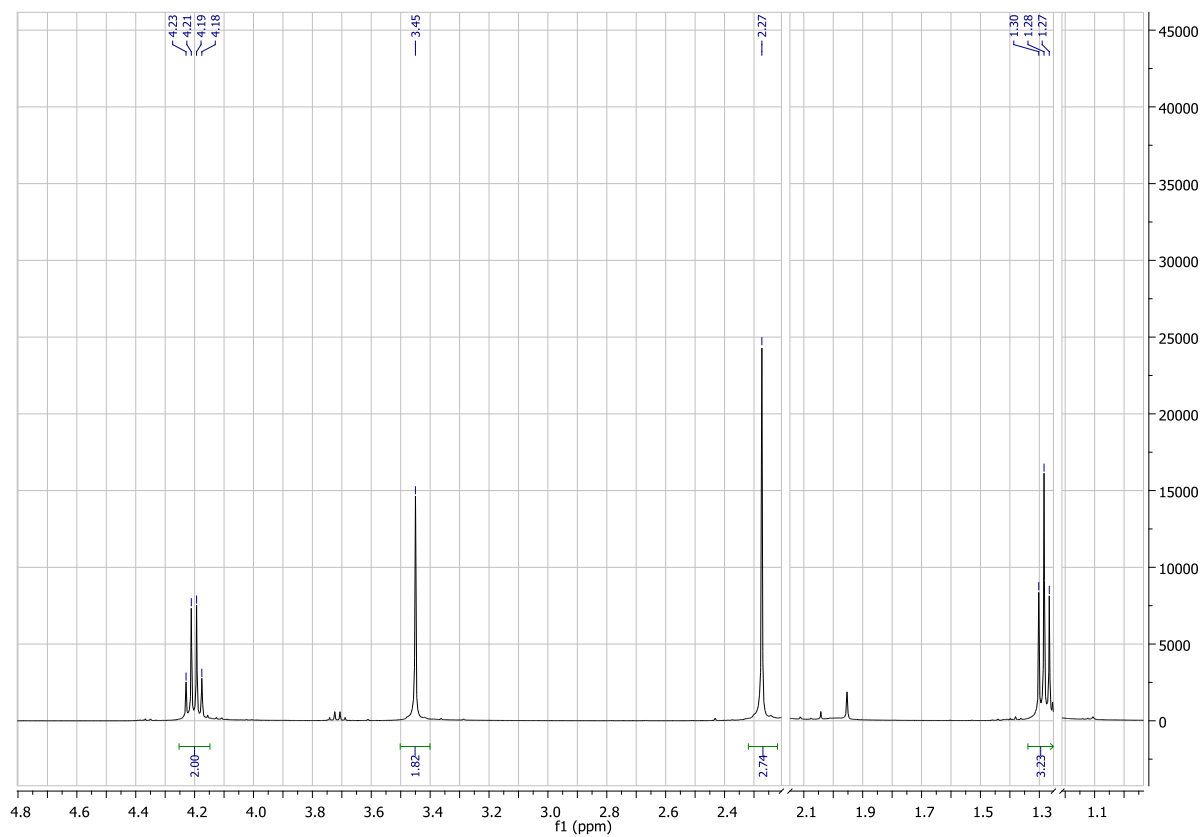
89. Nustatykite junginio  $C_4H_8O$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



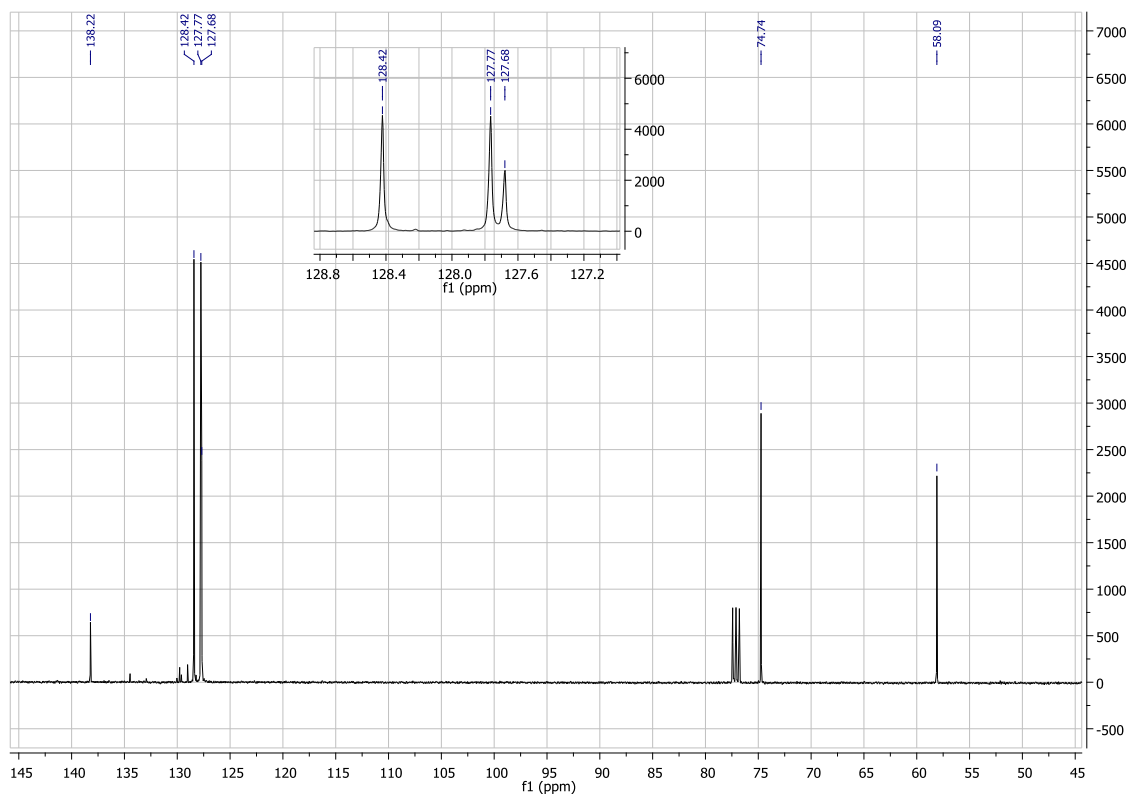
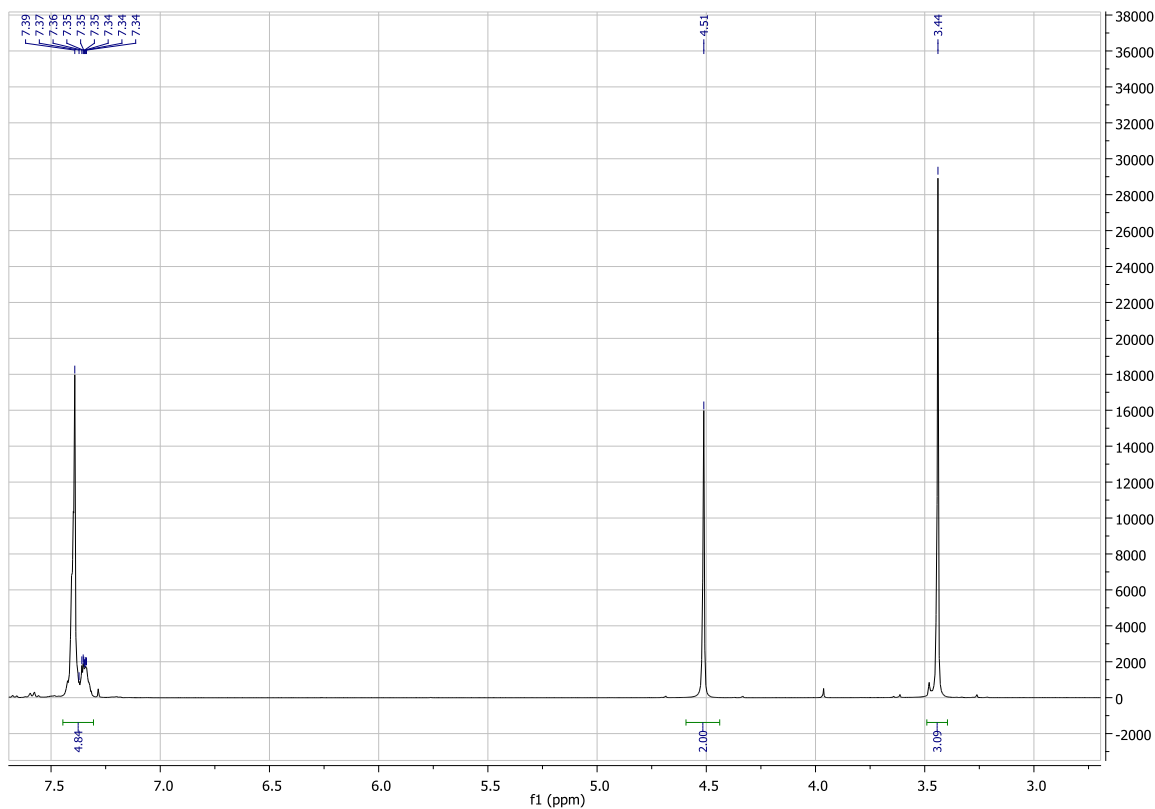
90. Nustatykite junginio  $C_6H_{12}O_2$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



91. Nustatykite junginio  $C_6H_{10}O_3$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:

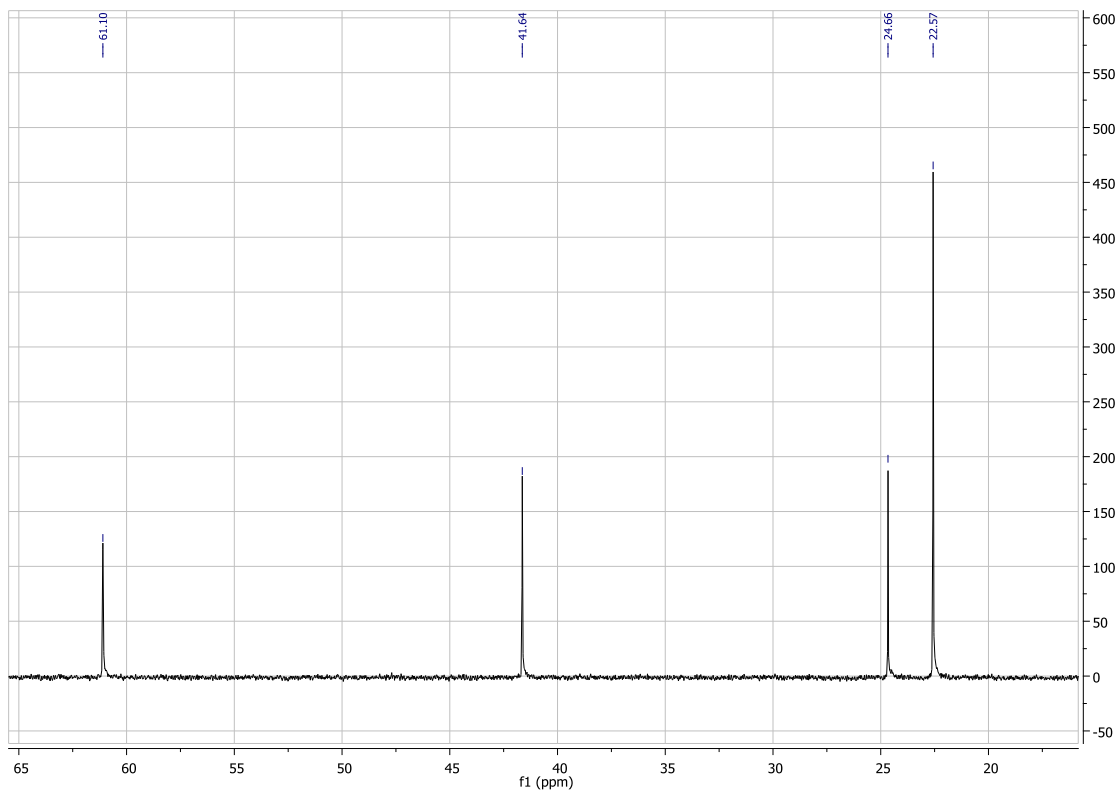
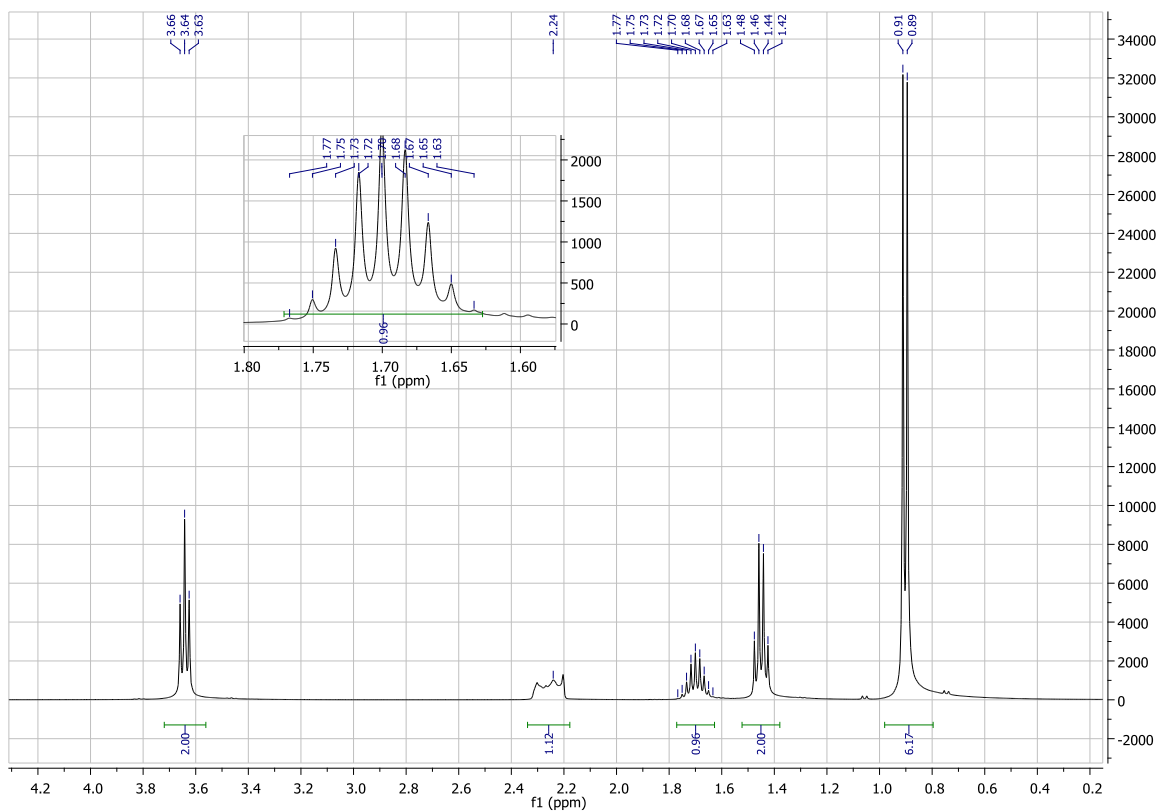


92. Nustatykite junginio  $C_8H_{10}O$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:

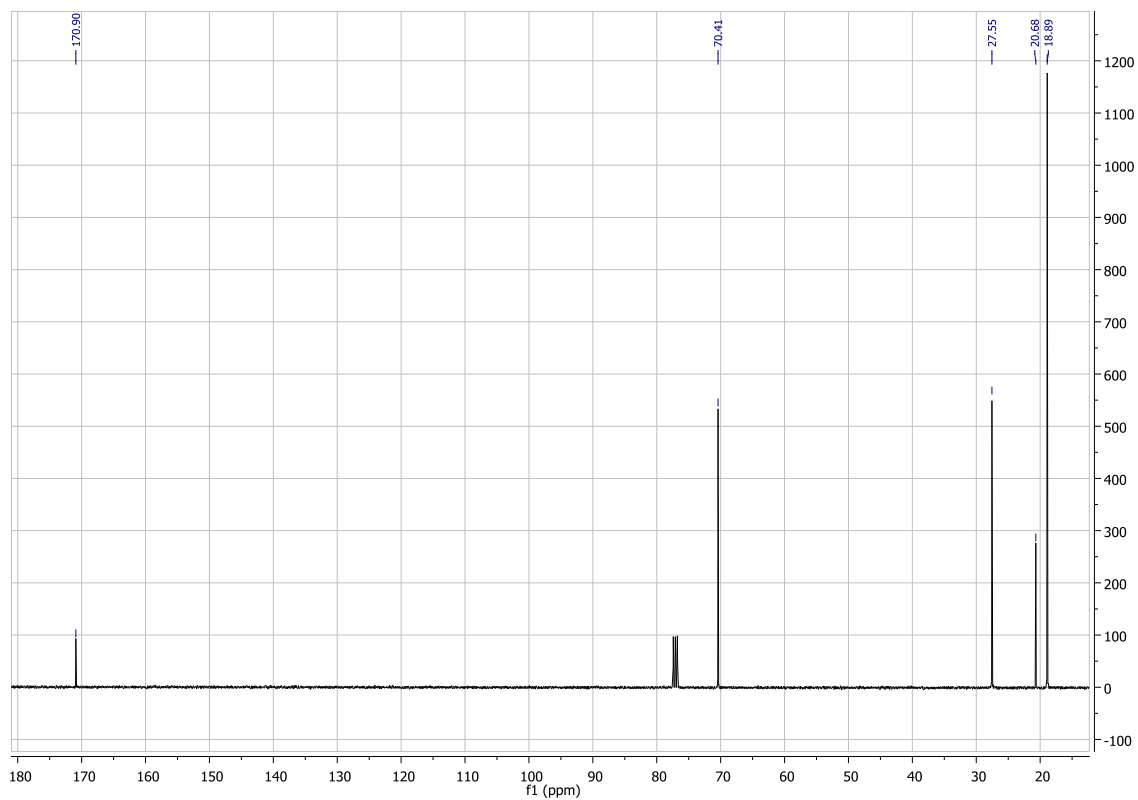
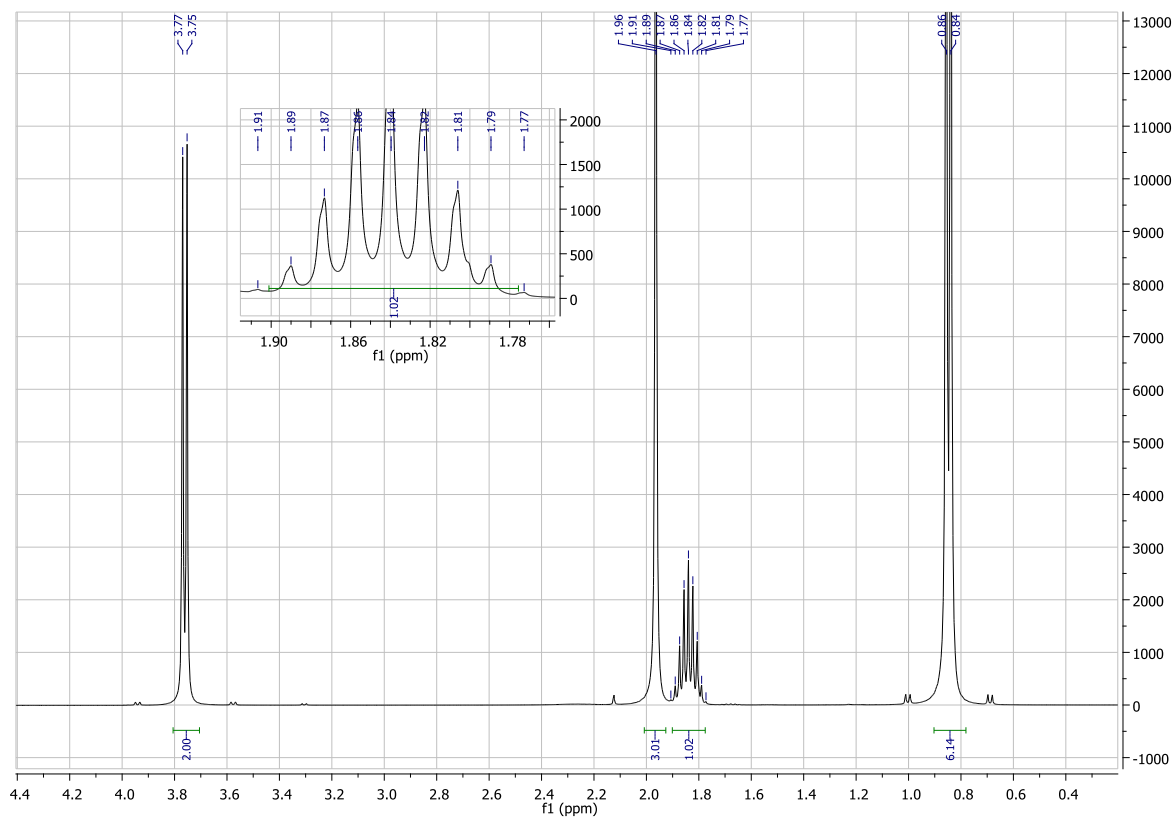




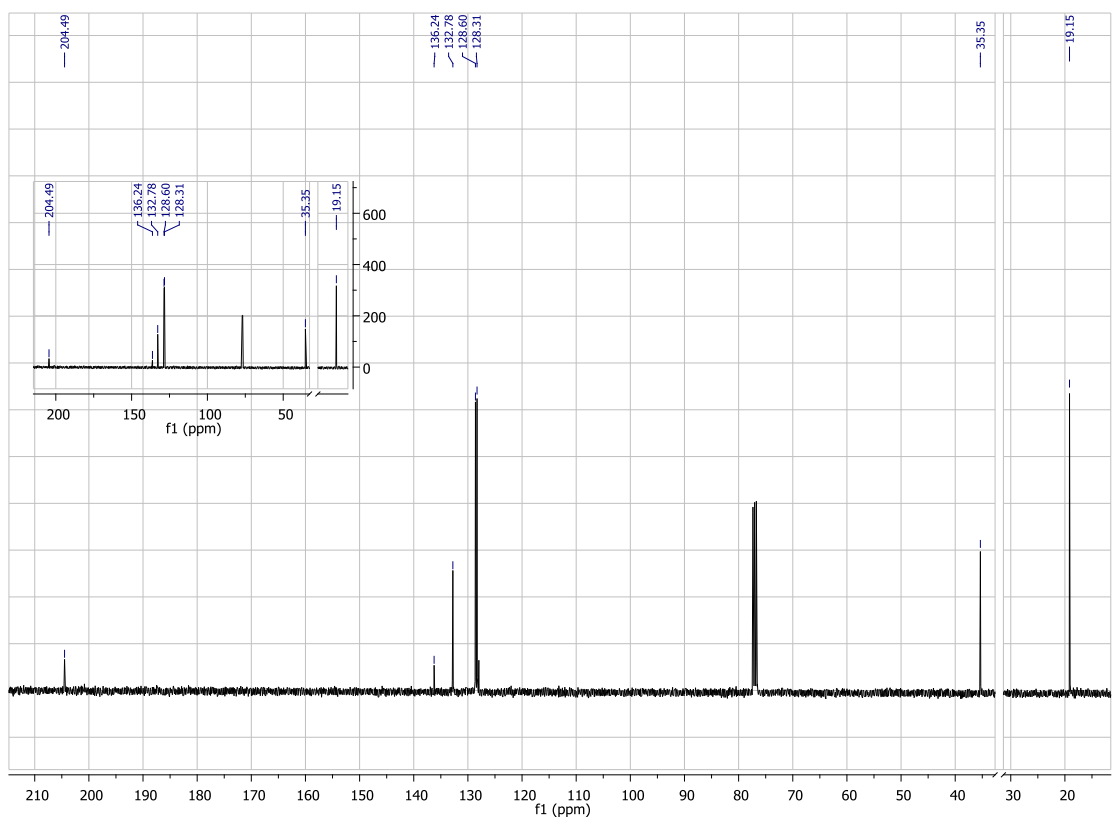
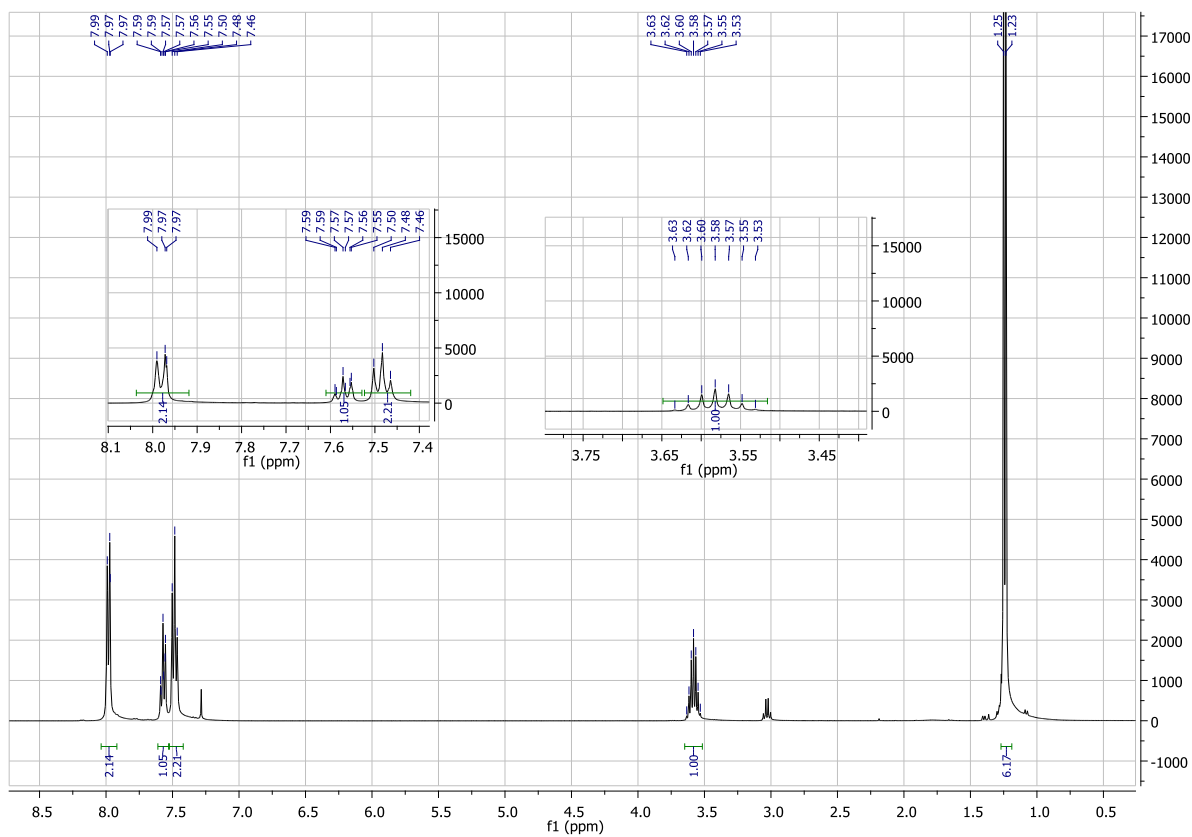
93. Nustatykite junginio  $C_5H_{12}O$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



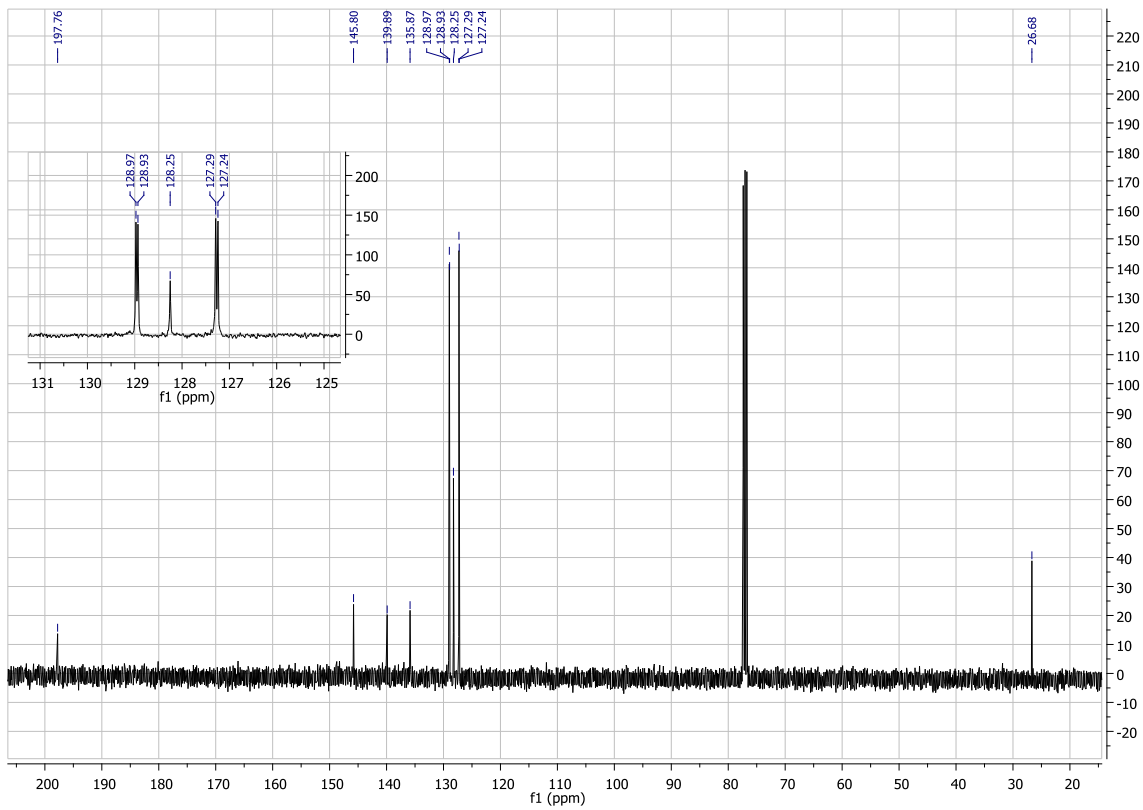
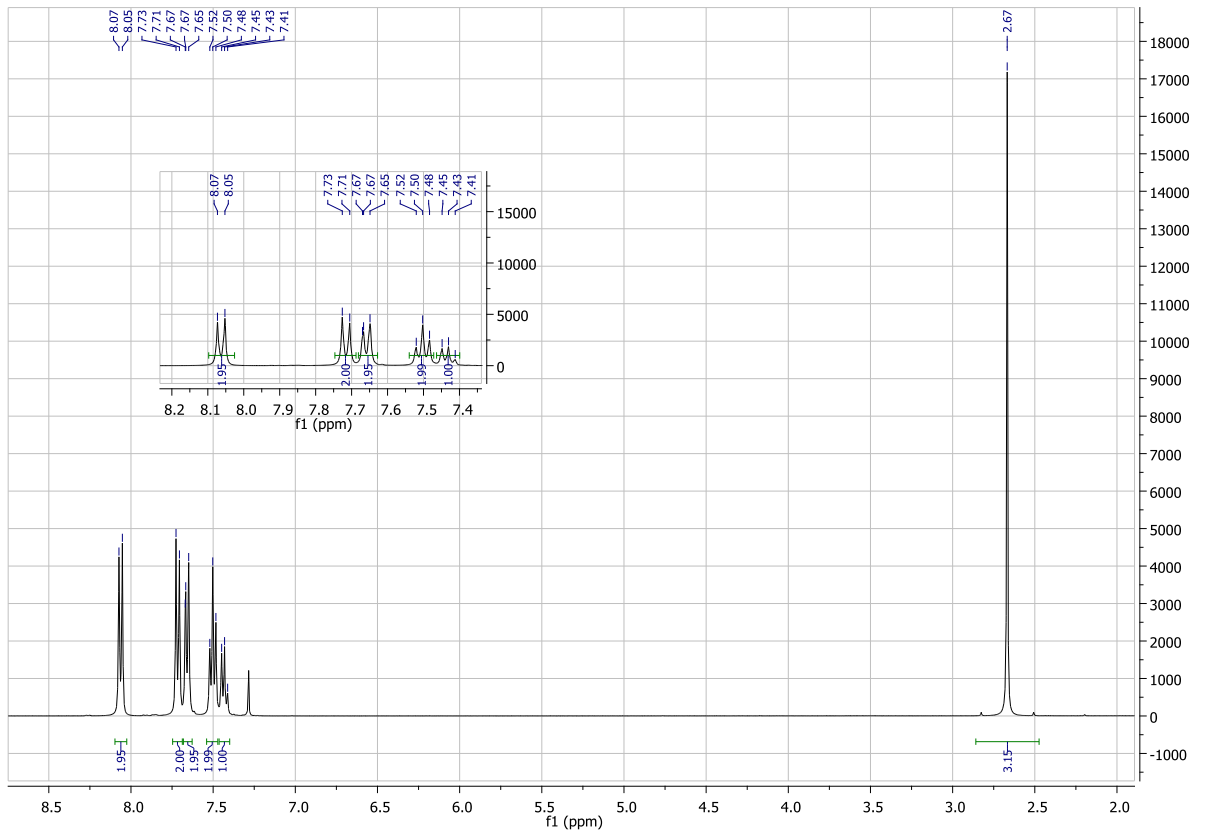
94. Nustatykite junginio  $C_6H_{12}O_2$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



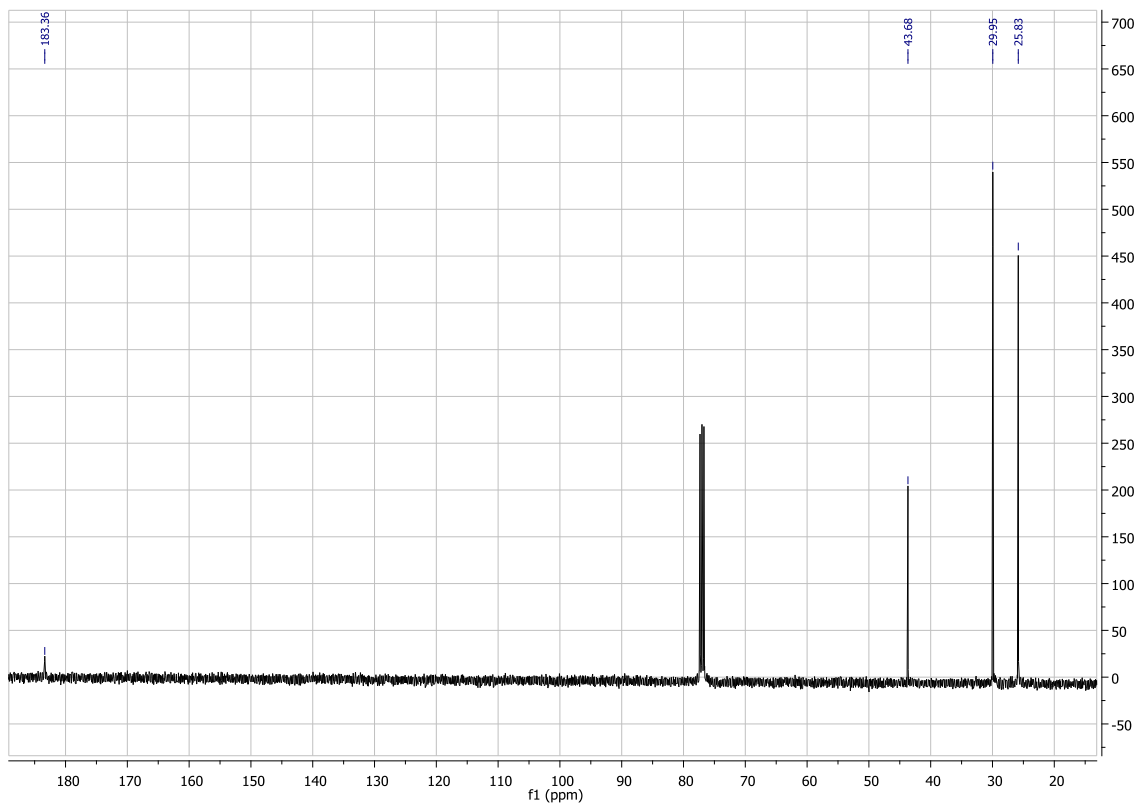
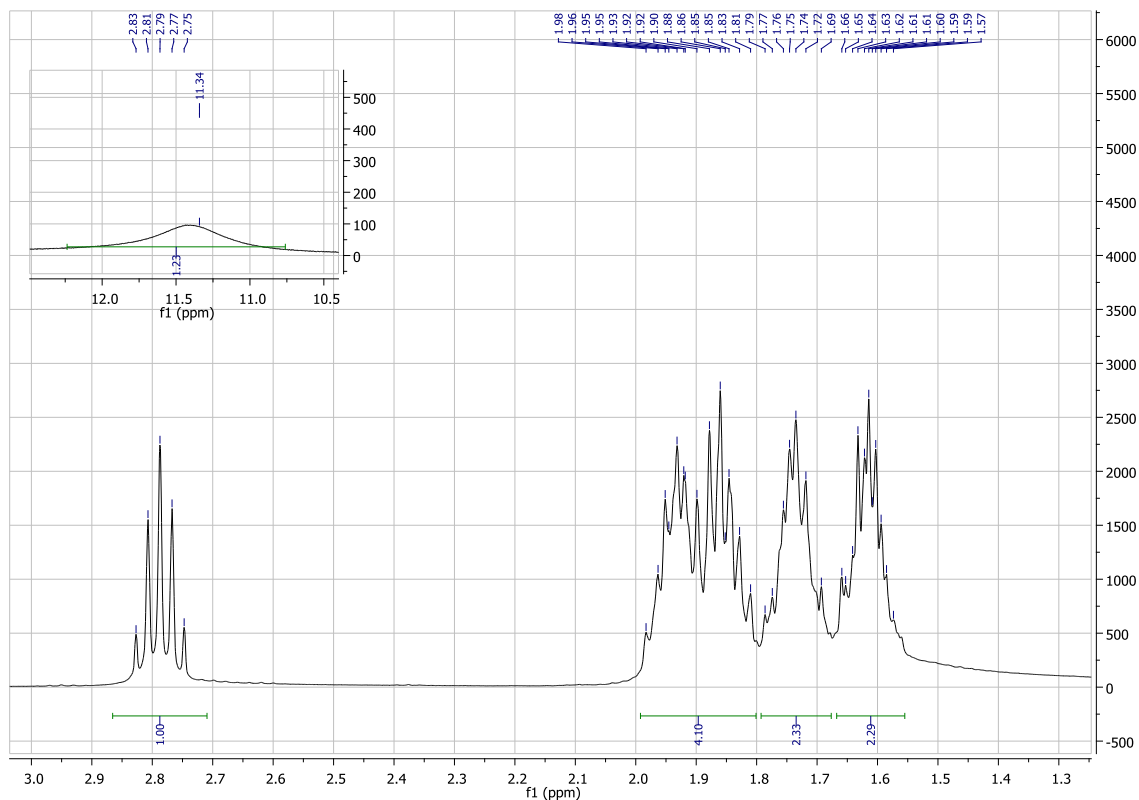
95. Nustatykite junginio  $C_{10}H_{12}O$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



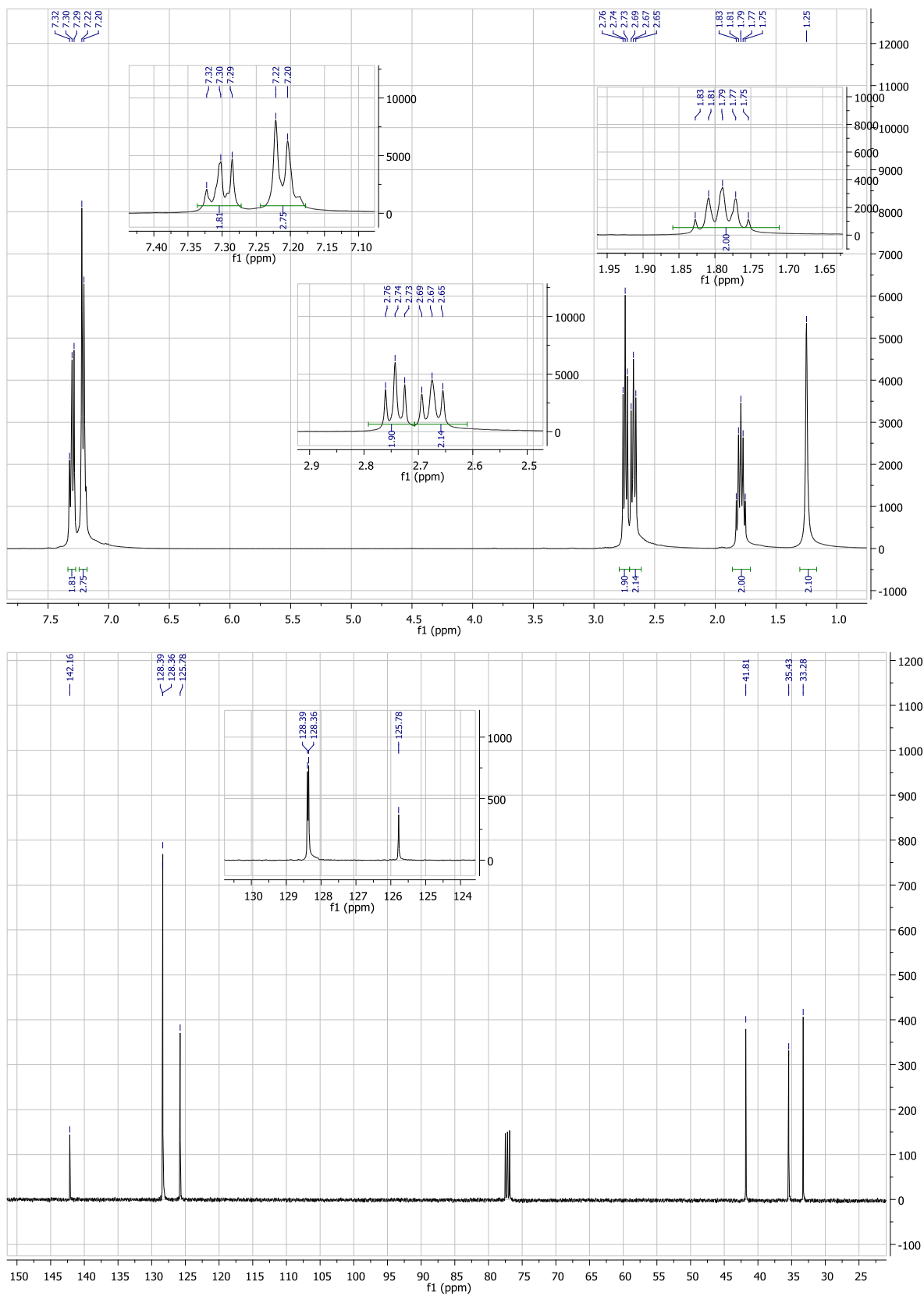
96. Nustatykite organinio junginio, savo sudėtyje turinčio C, H ir O atomus, struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų:



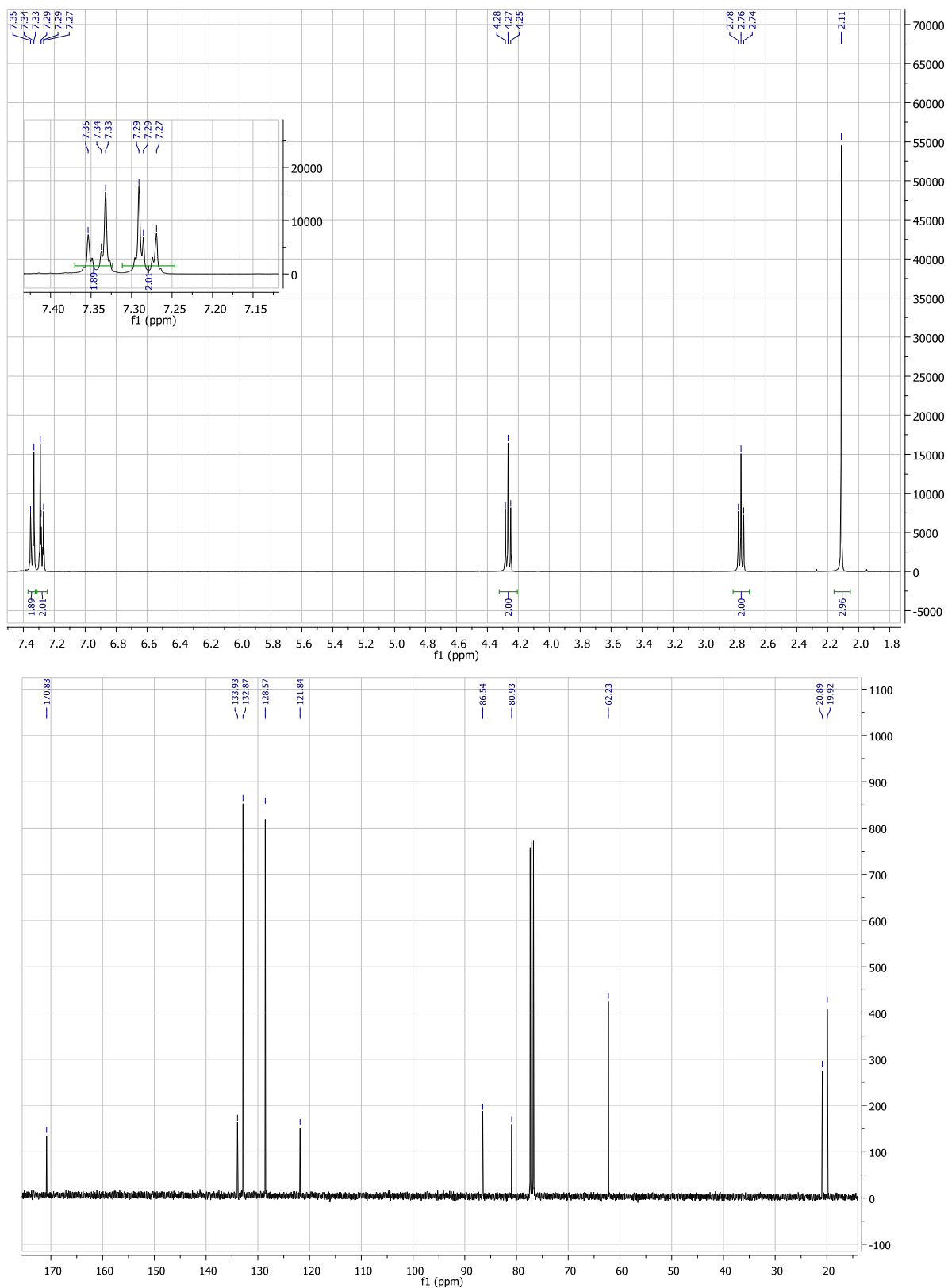
97. Nustatykite organinio junginio  $C_6H_{10}O_2$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



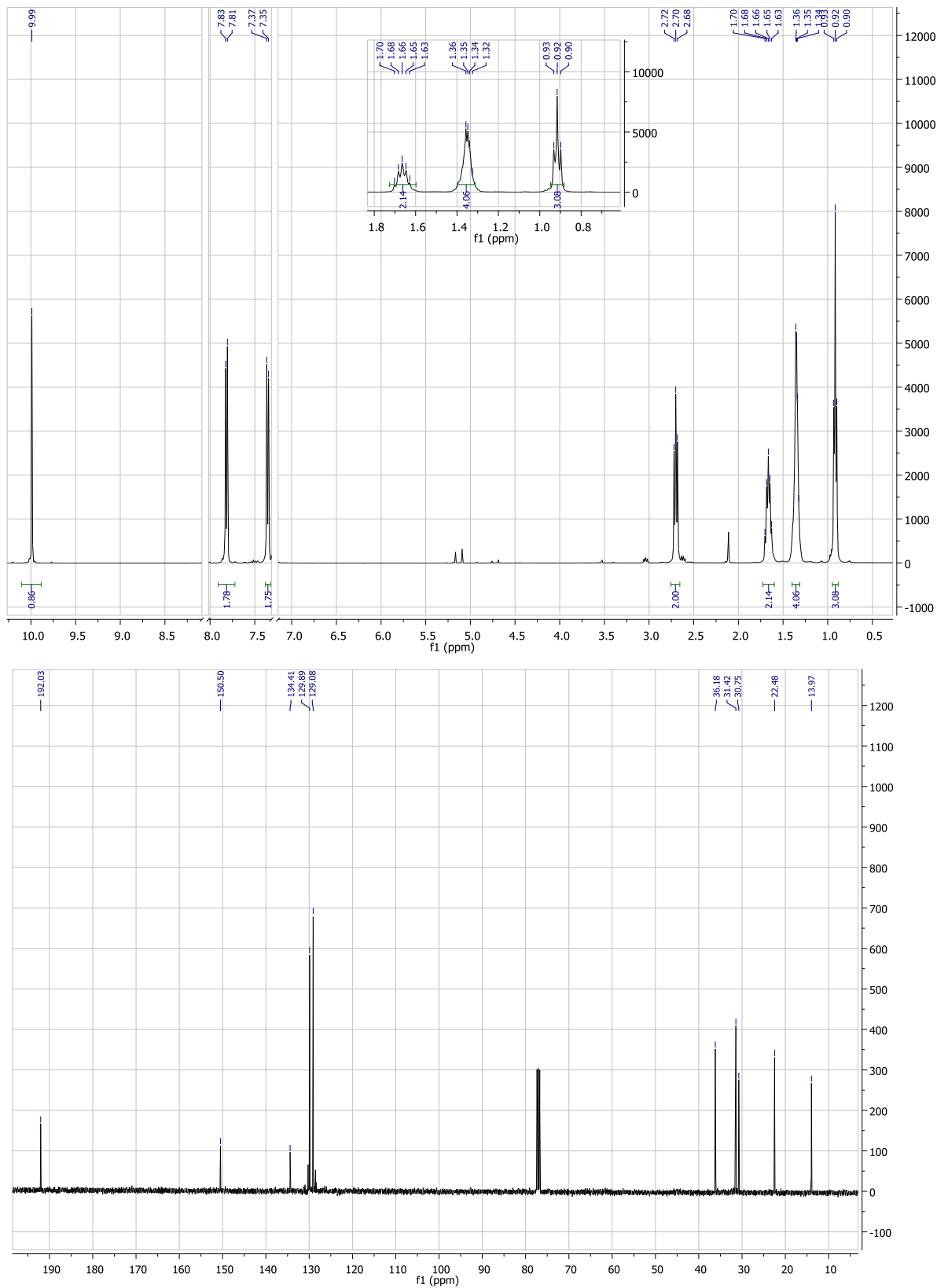
98. Nustatykite organinio junginio, turinčio savo sudėtyje azoto atomą, struktūrą iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų:



99. Nustatykite organinio junginio  $C_{12}H_{11}ClO_2$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:

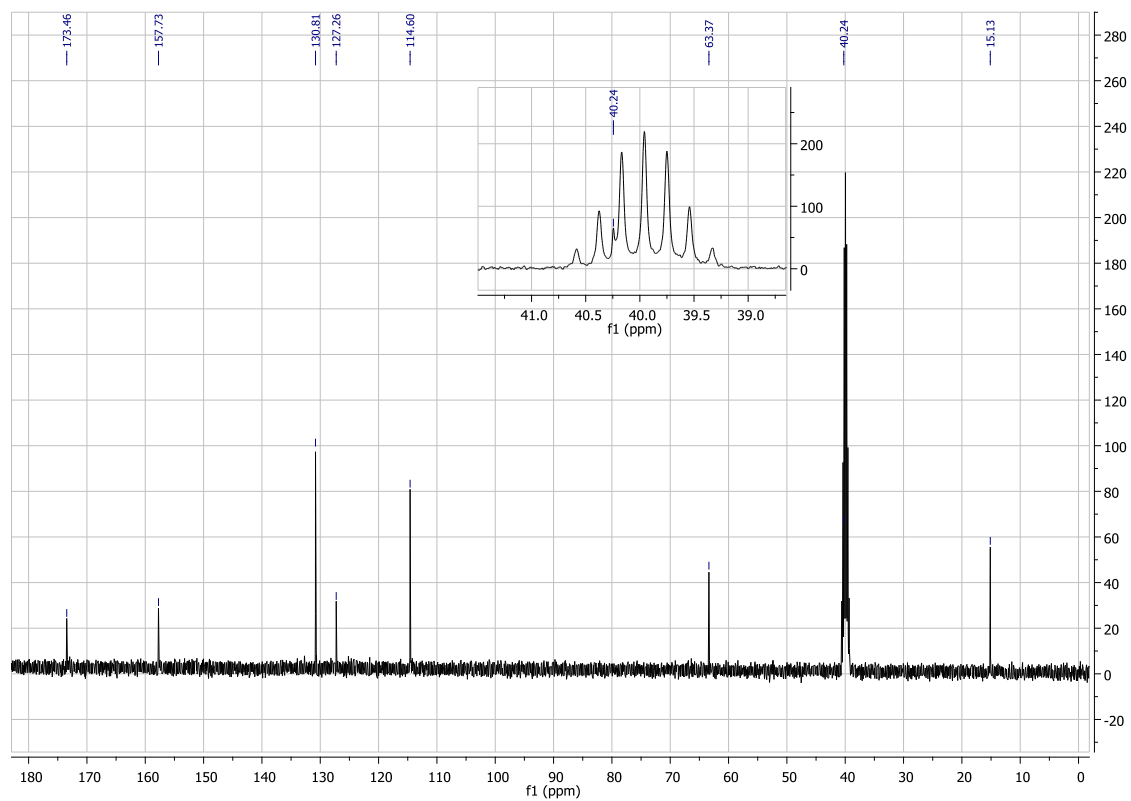
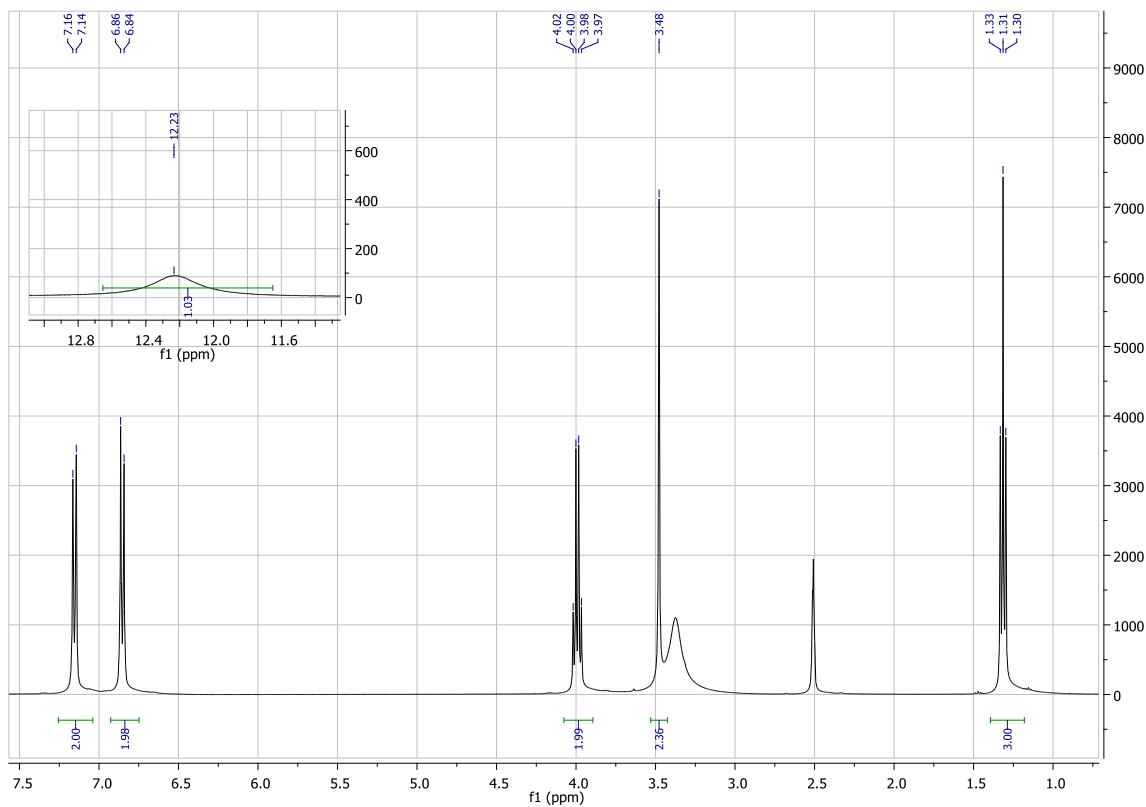


100. Nustatykite organinio junginio, savo sudėtyje turinčio C, H ir O atomus, struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų:

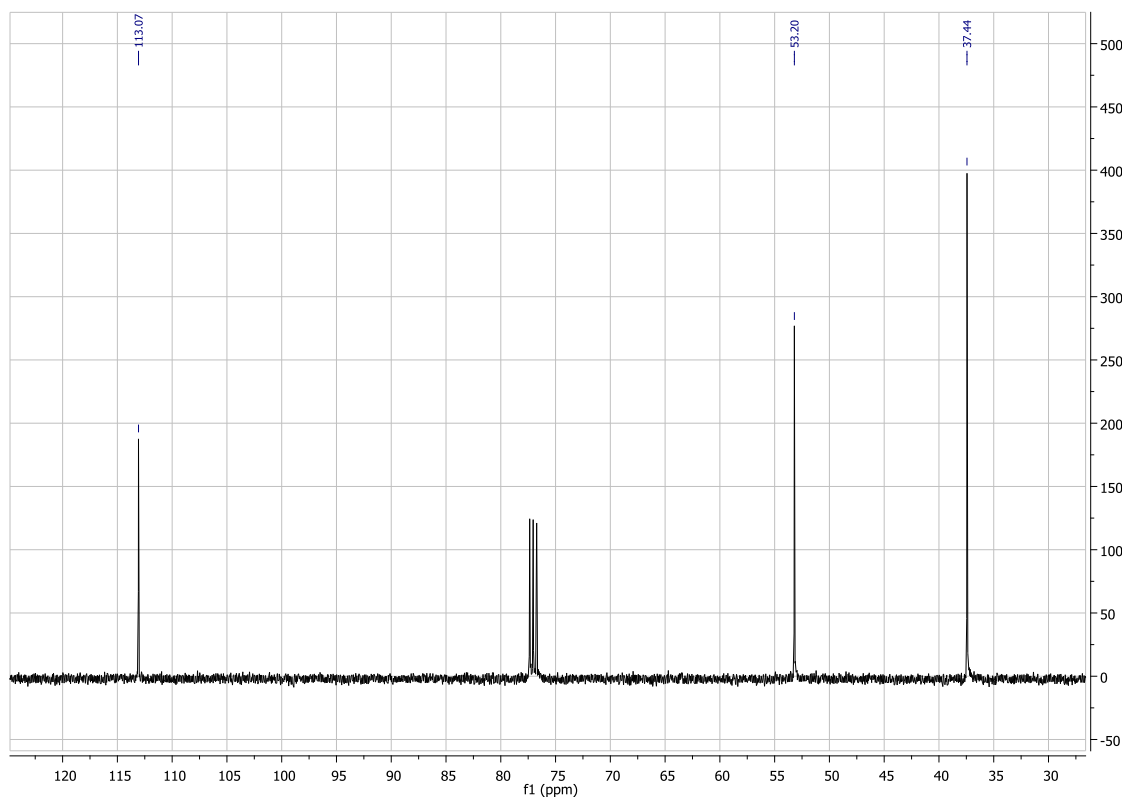
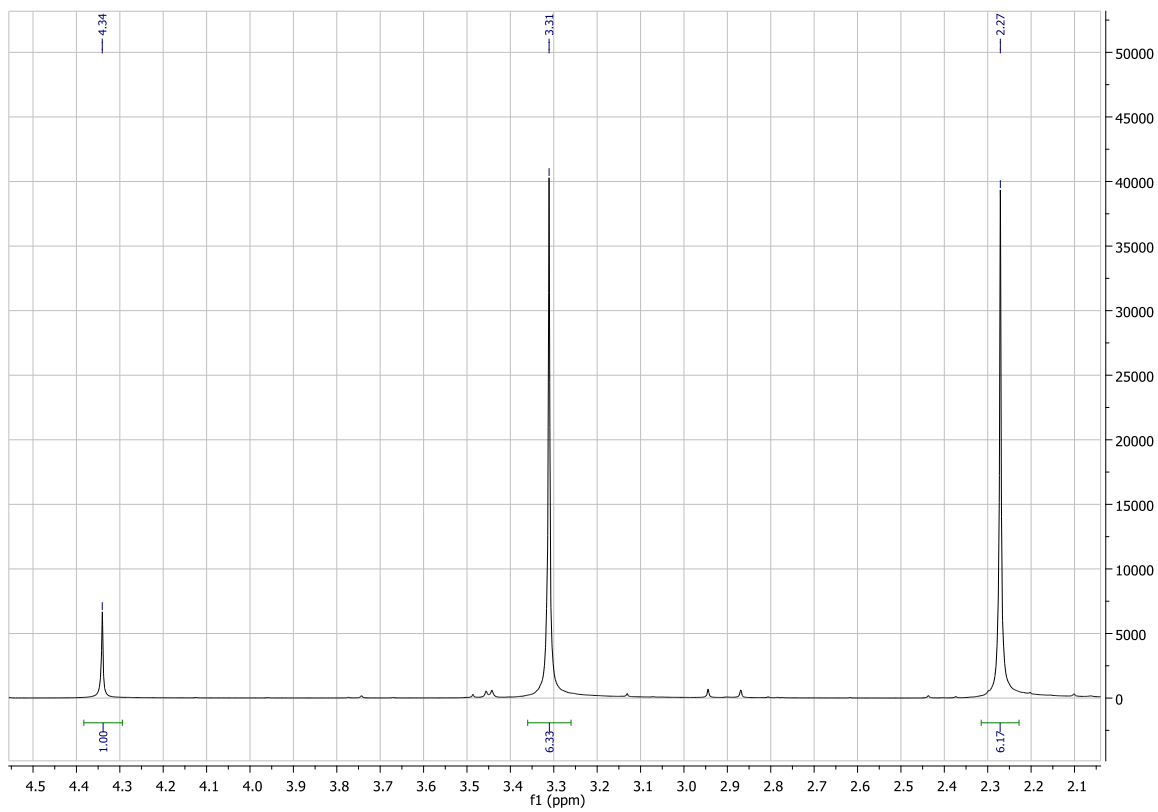




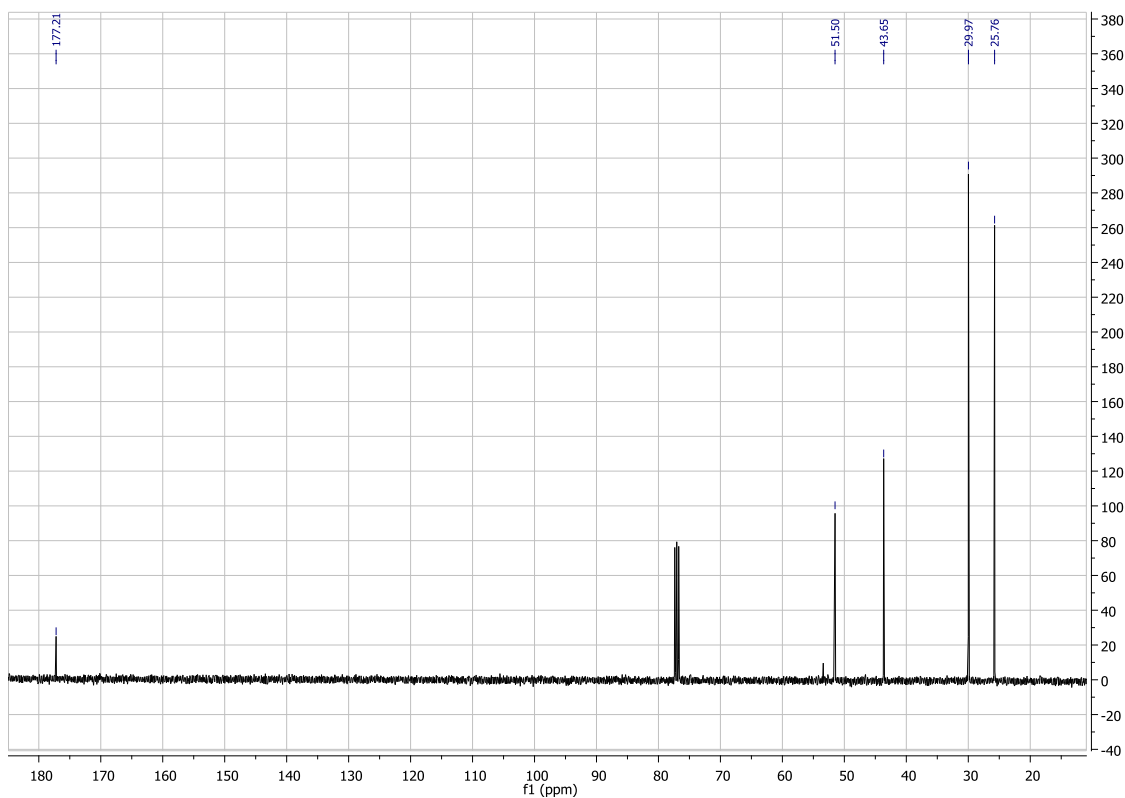
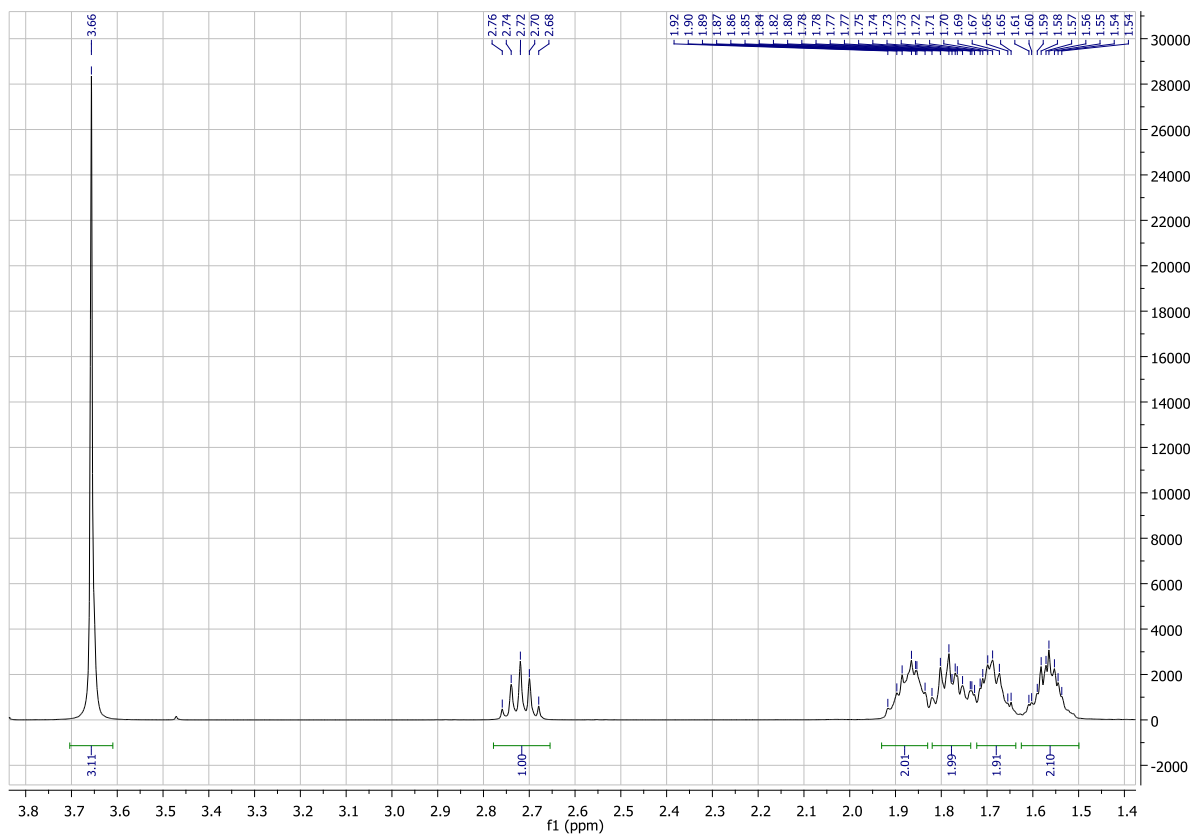
101. Nustatykite organinio junginio, savo sudėtyje turinčio C, H ir O atomus, struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų:



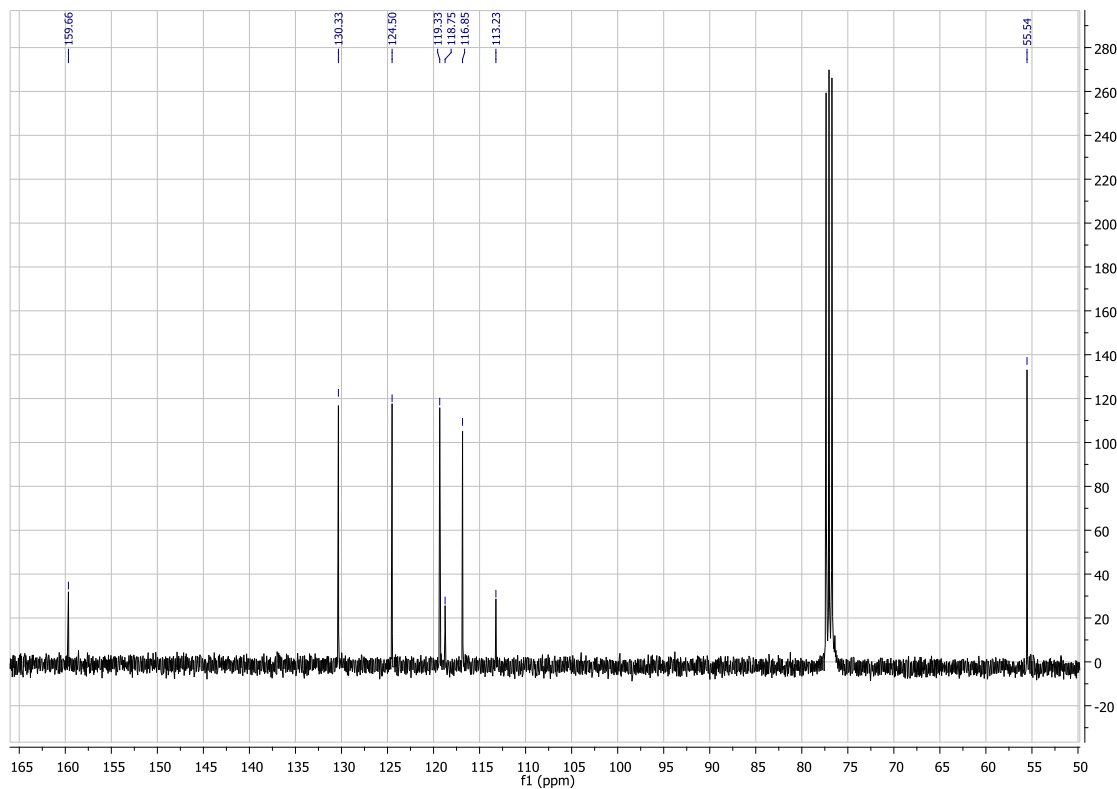
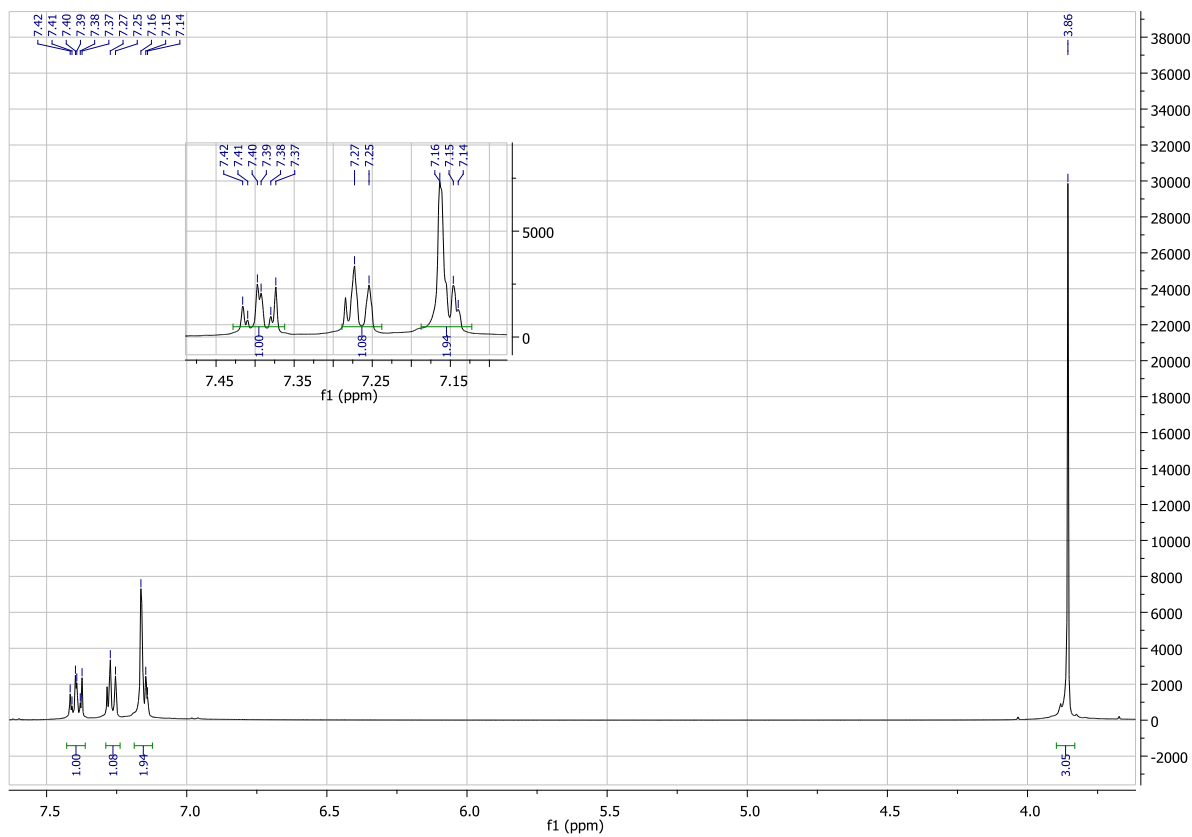
102. Nustatykite organinio junginio  $C_5H_{13}NO_2$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



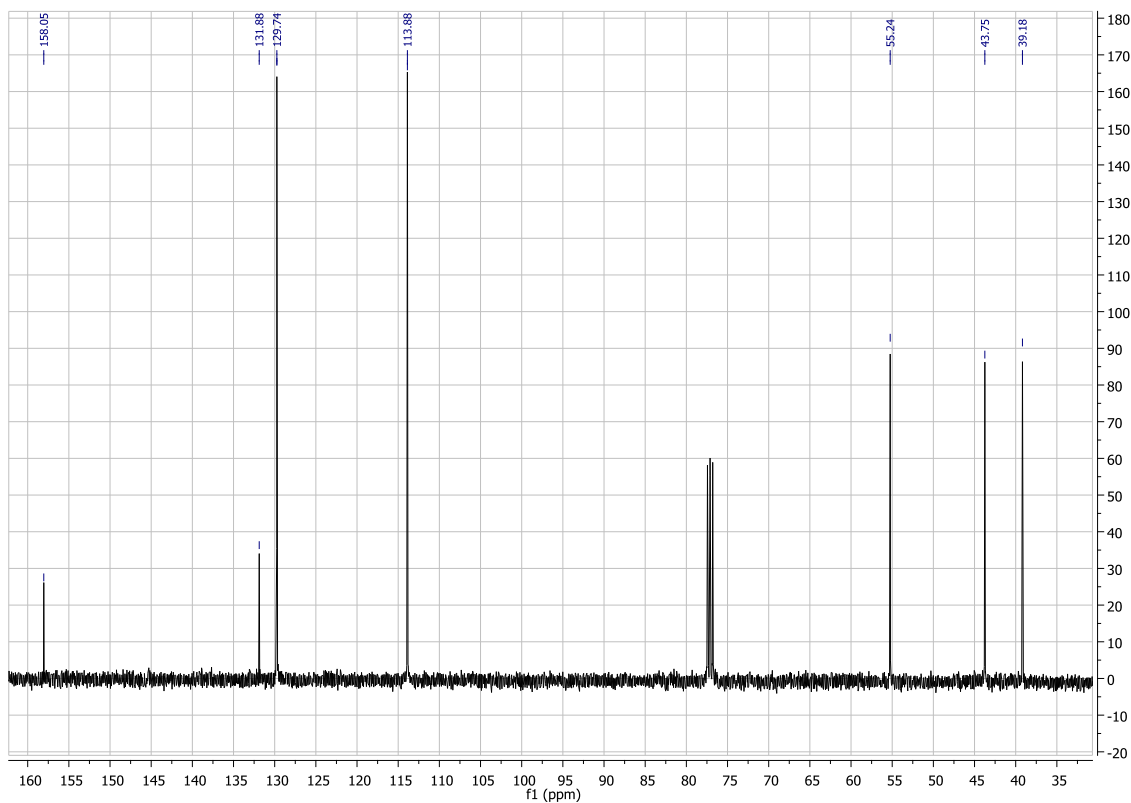
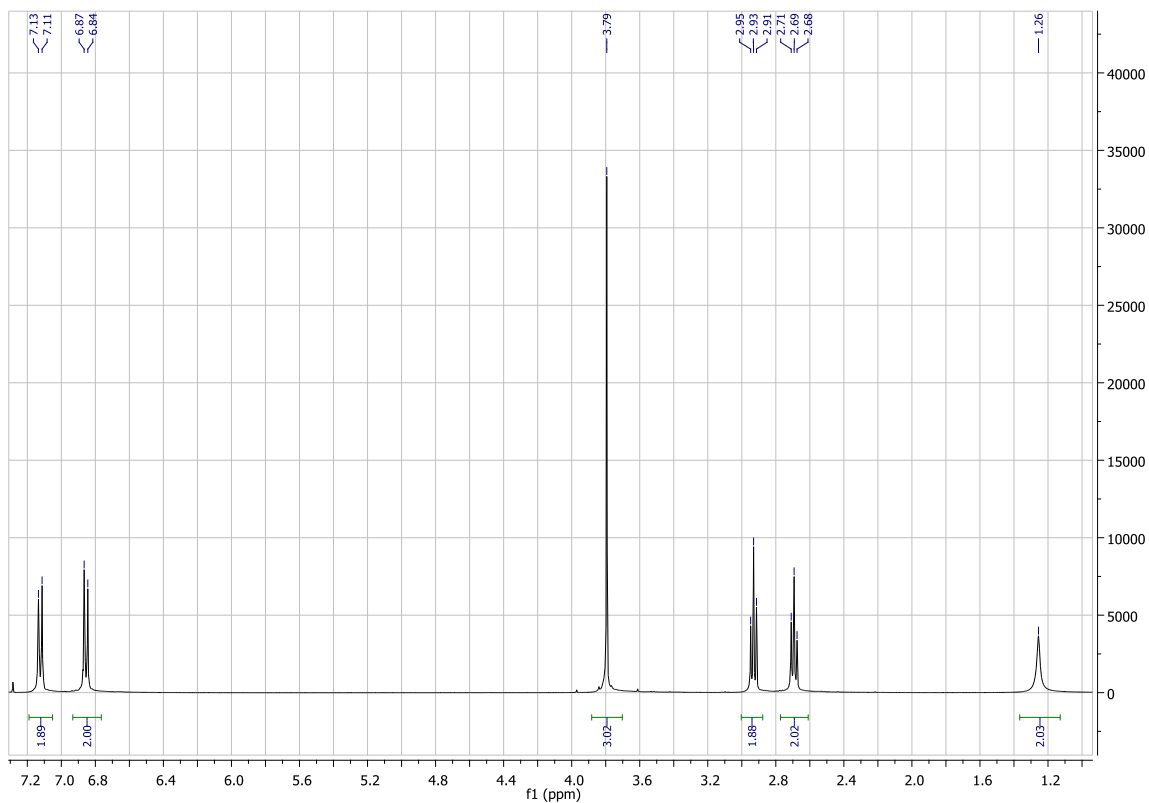
103. Nustatykite organinio junginio, savo sudėtyje turinčio C, H ir O atomus, struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų:



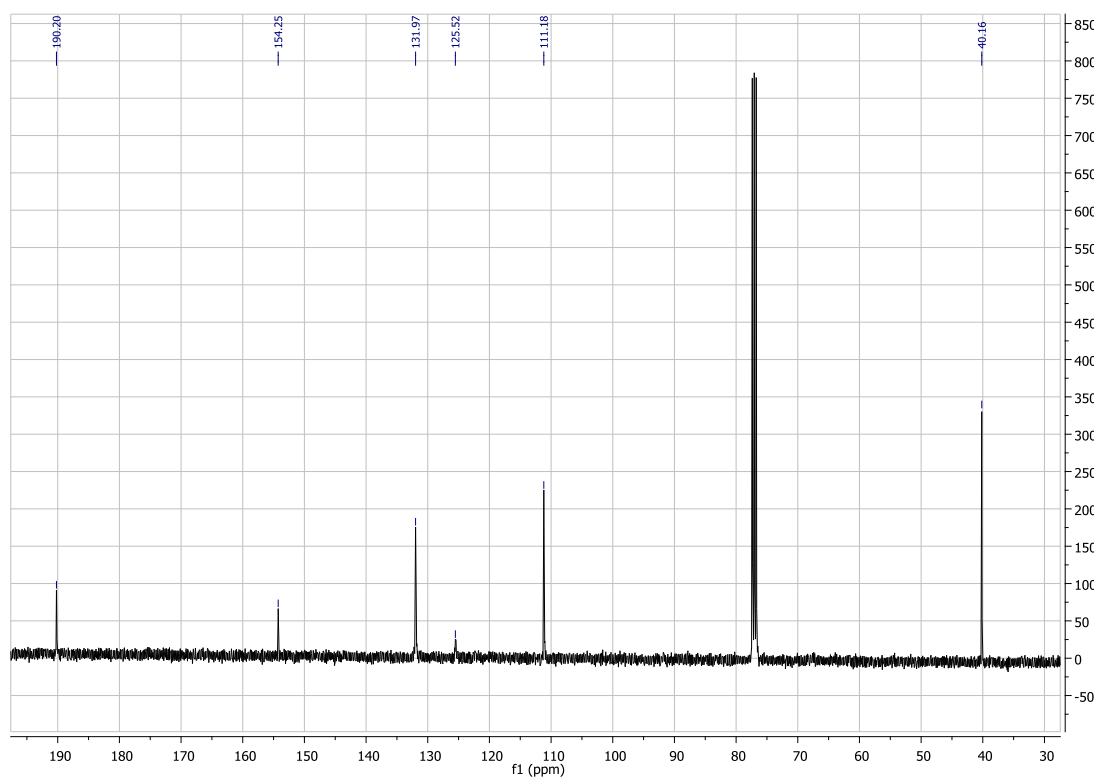
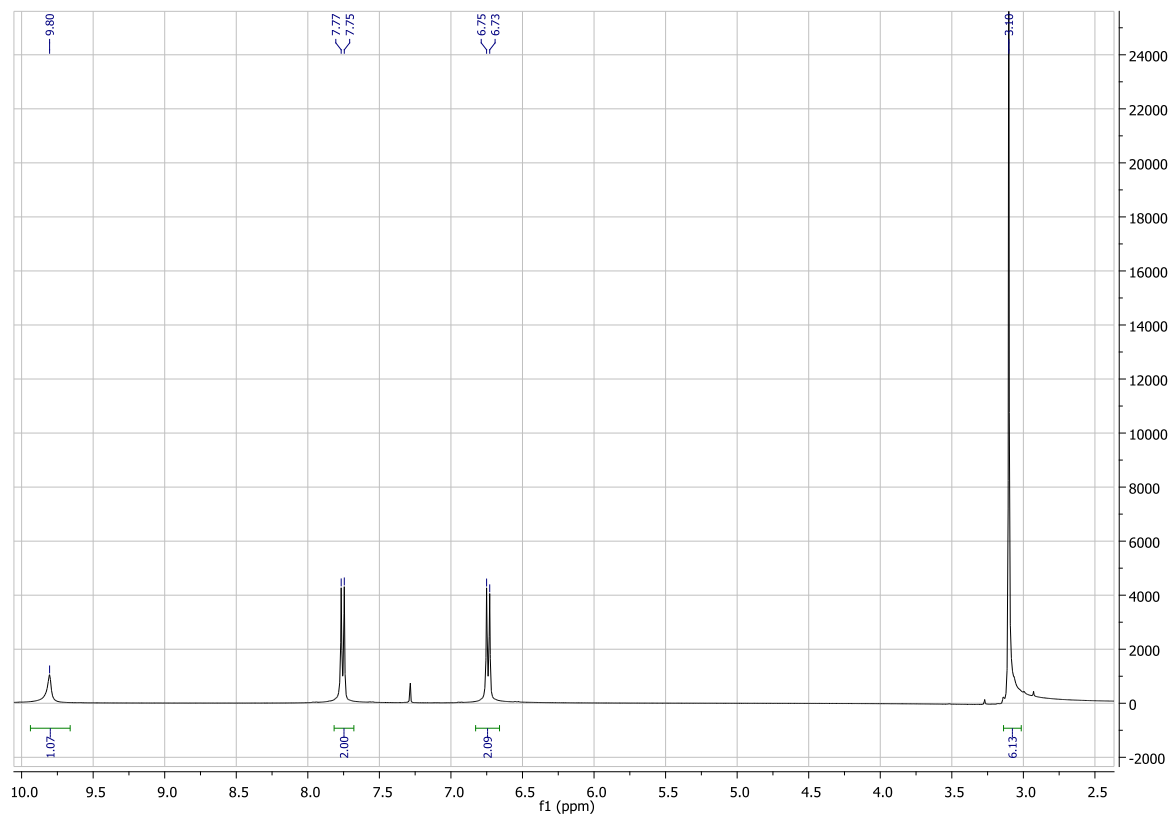
104. Nustatykite organinio junginio  $C_8H_7NO$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



105. Nustatykite organinio junginio  $C_9H_{13}NO$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:

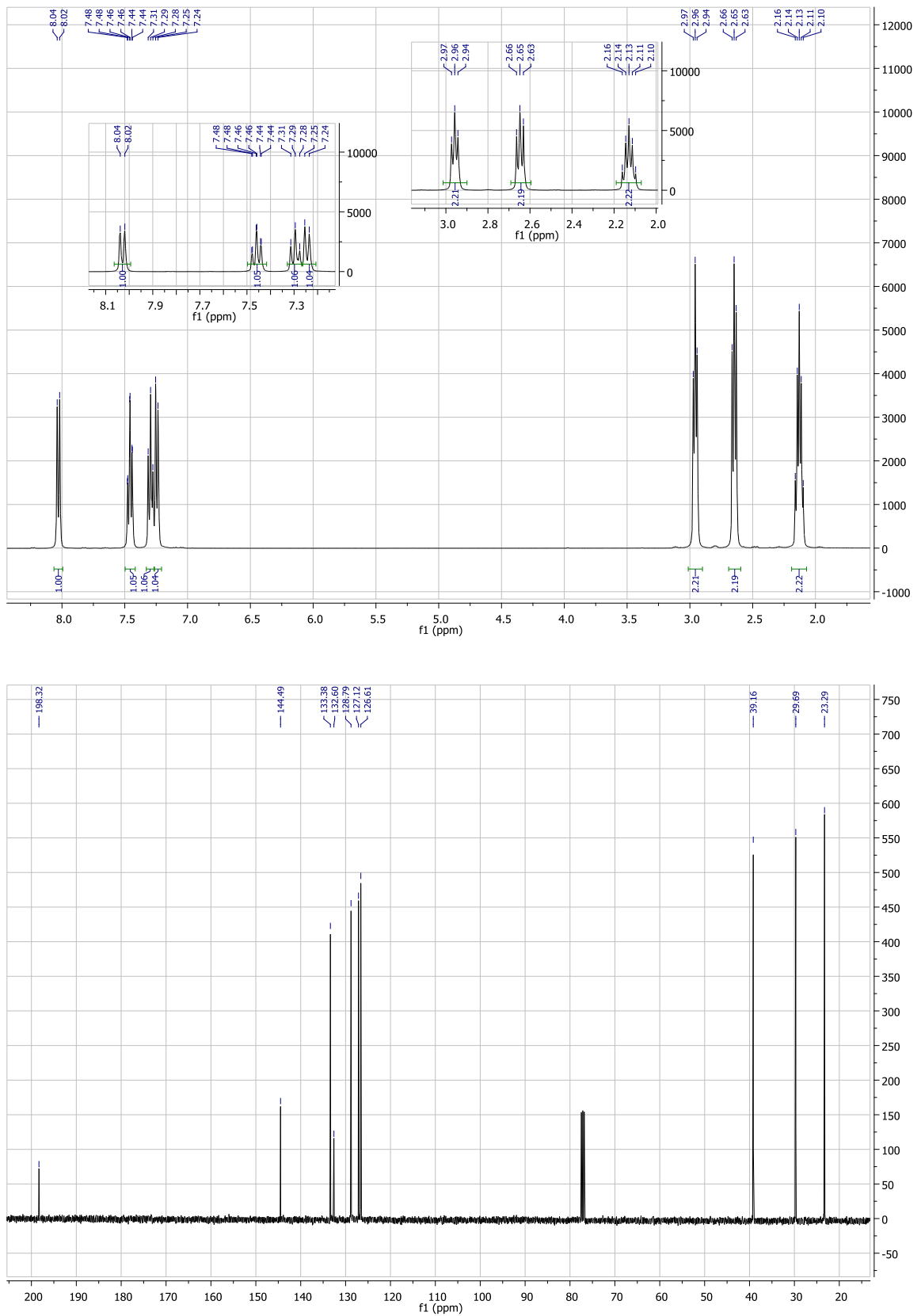


106. Nustatykite organinio junginio  $C_9H_{10}NO$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



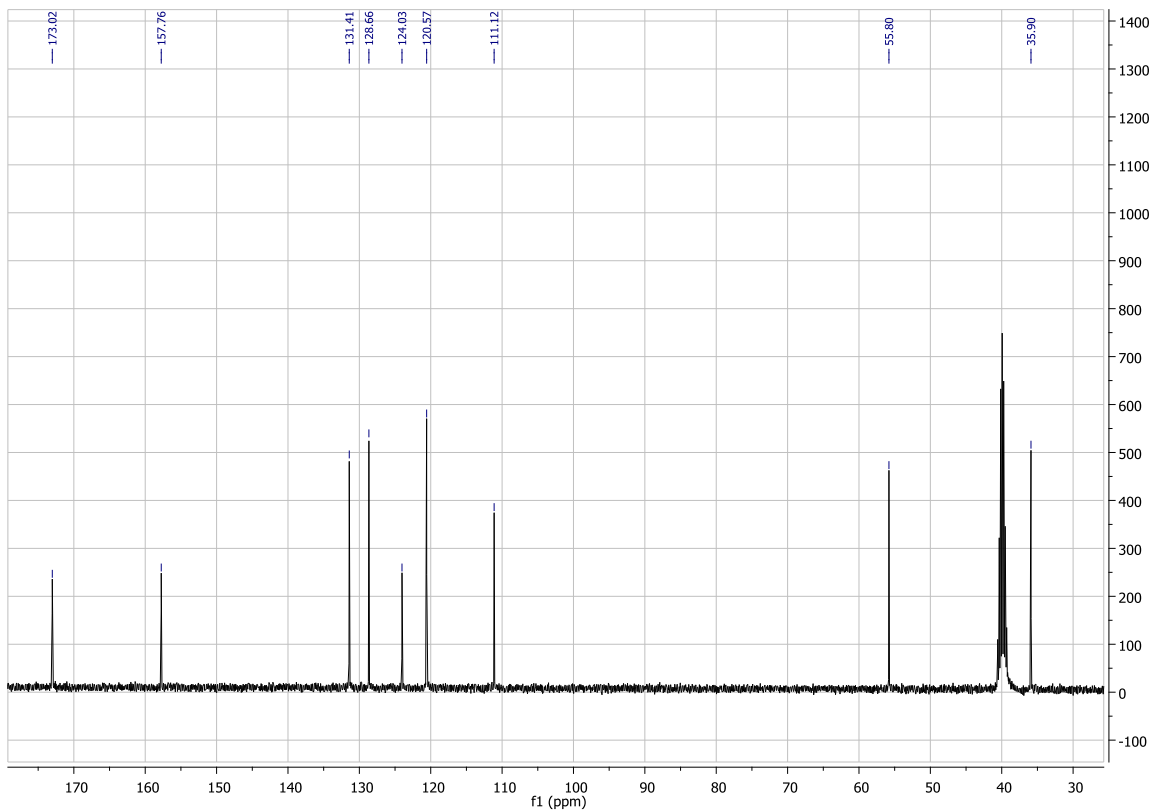
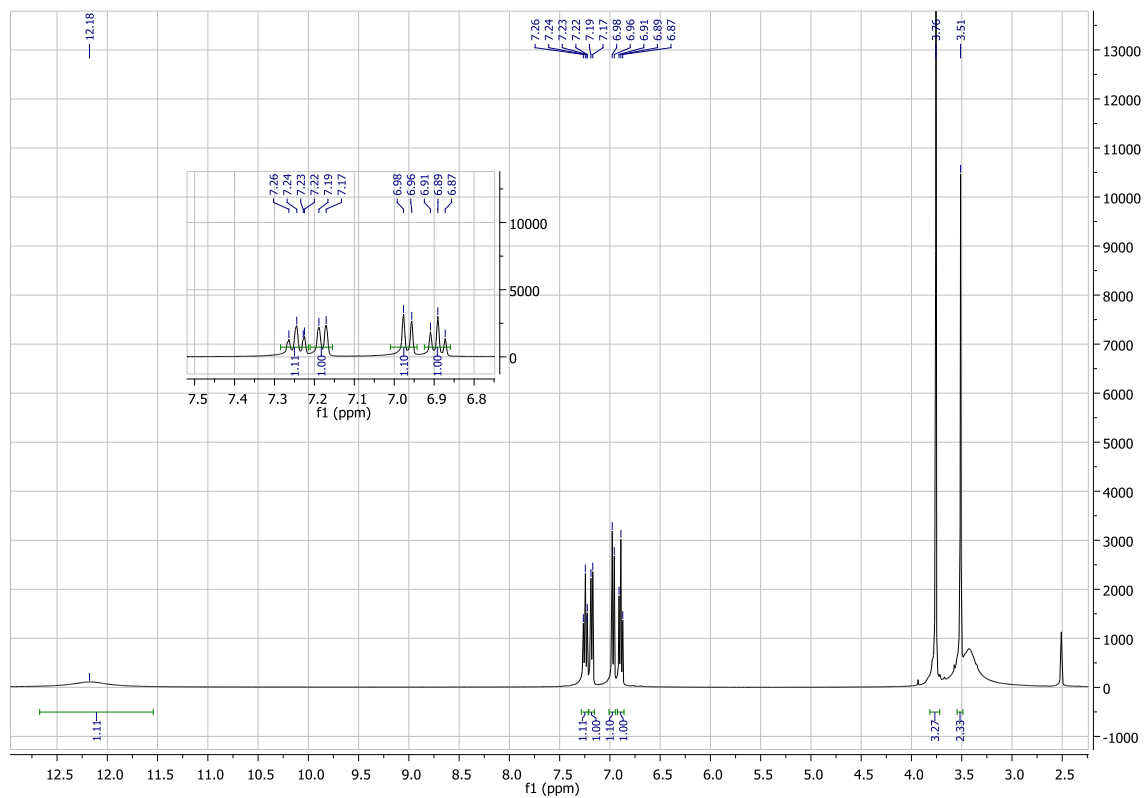


108. Nustatykite organinio junginio, savo sudėtyje turinčio C, H ir O atomus, struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų:

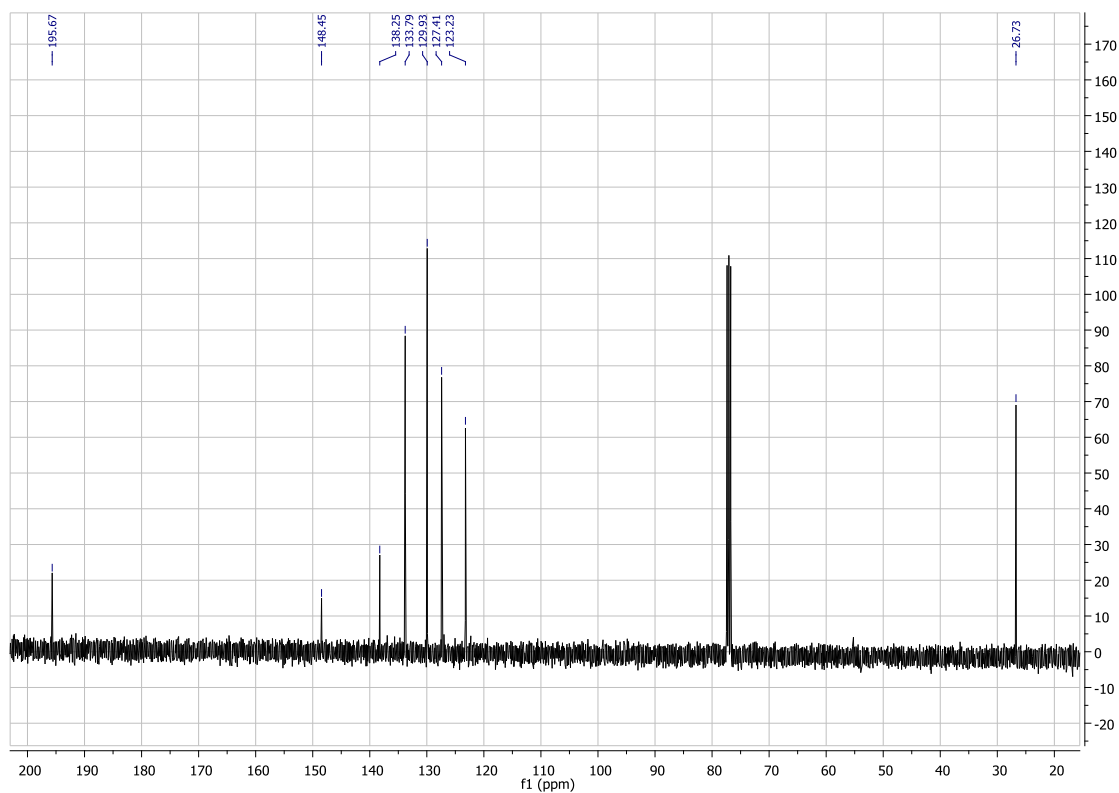
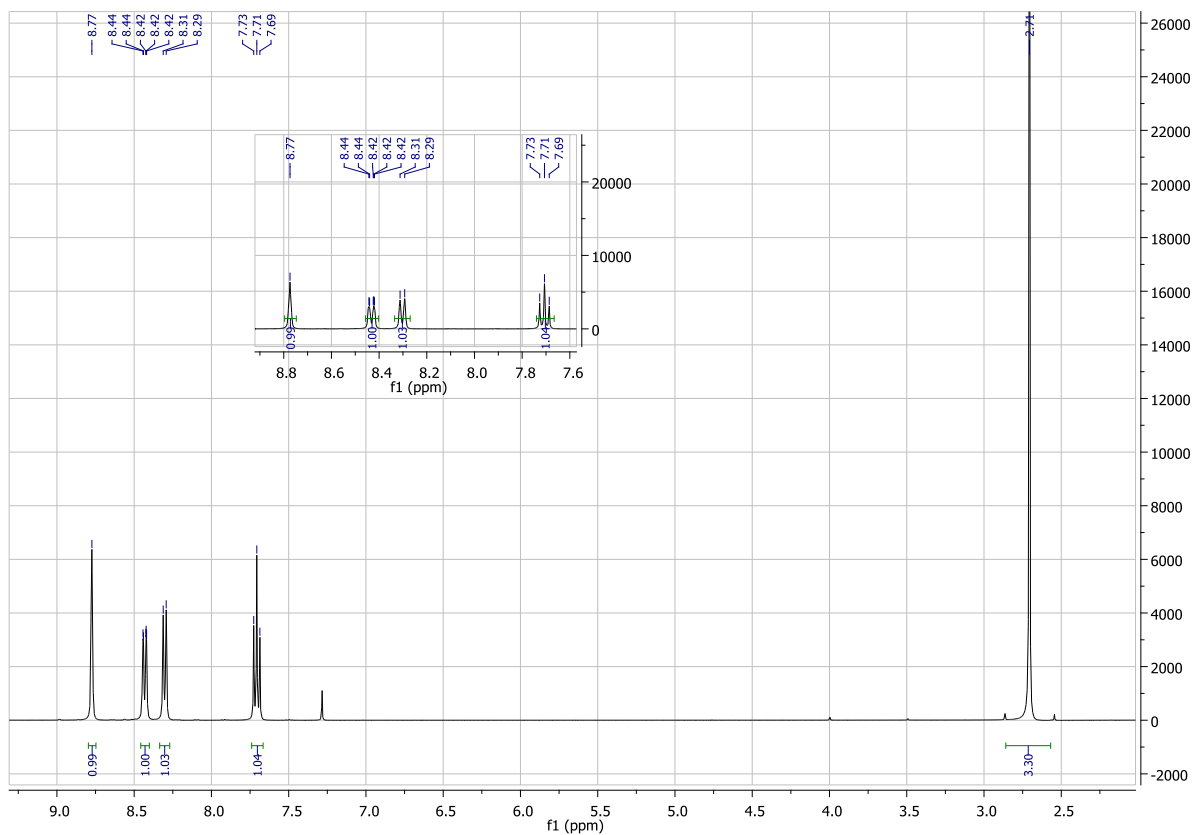




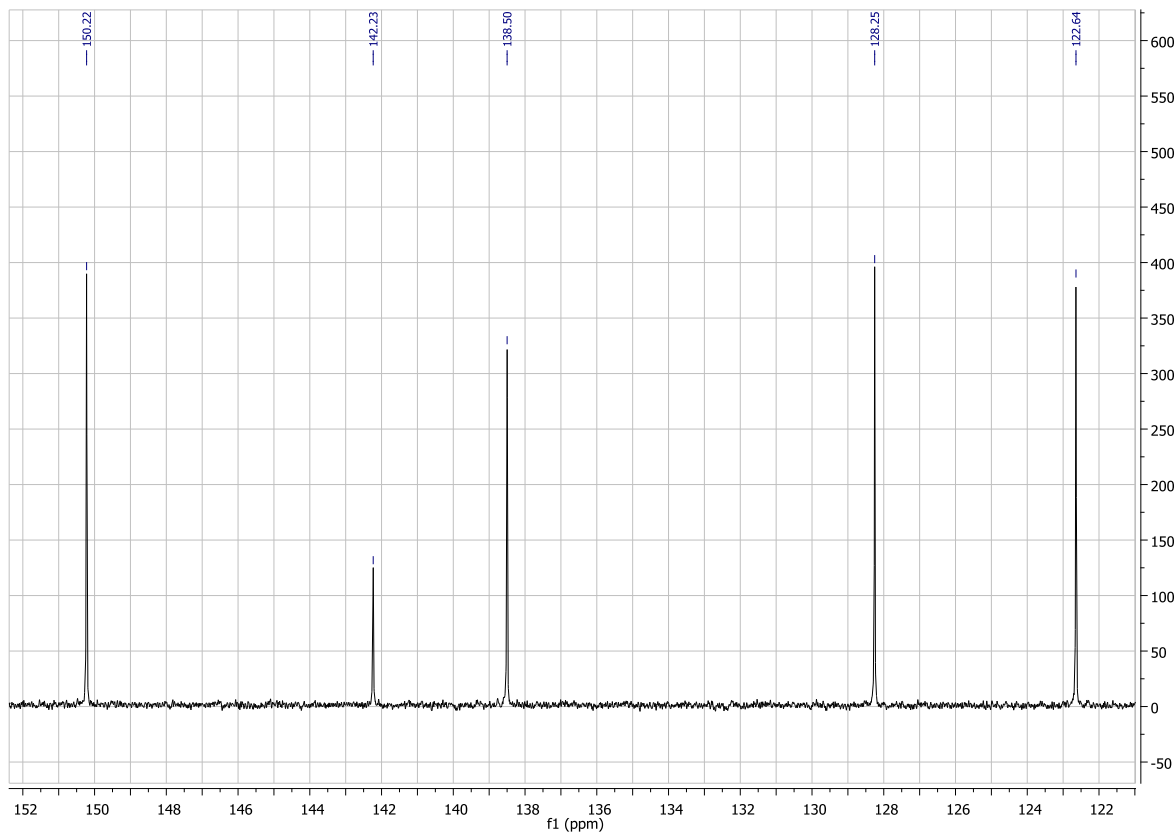
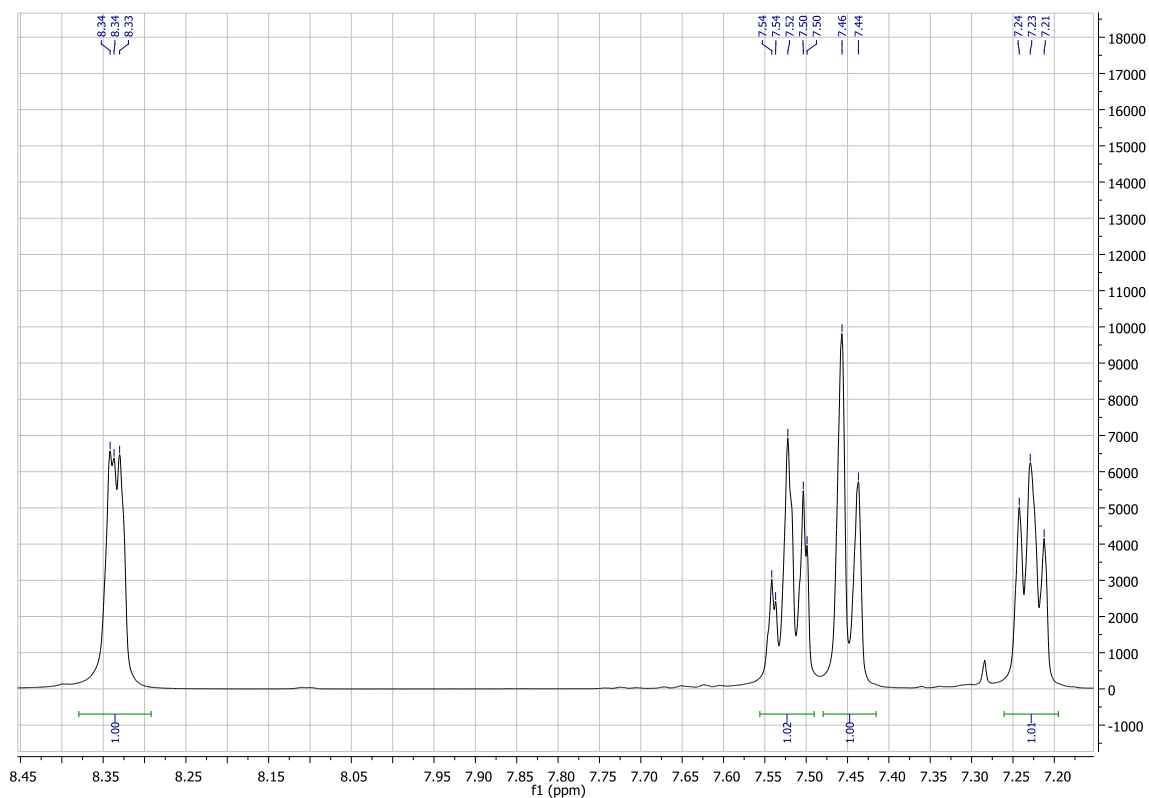
109. Nustatykite organinio junginio, savo sudėtyje turinčio C, H ir O atomus, struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų:



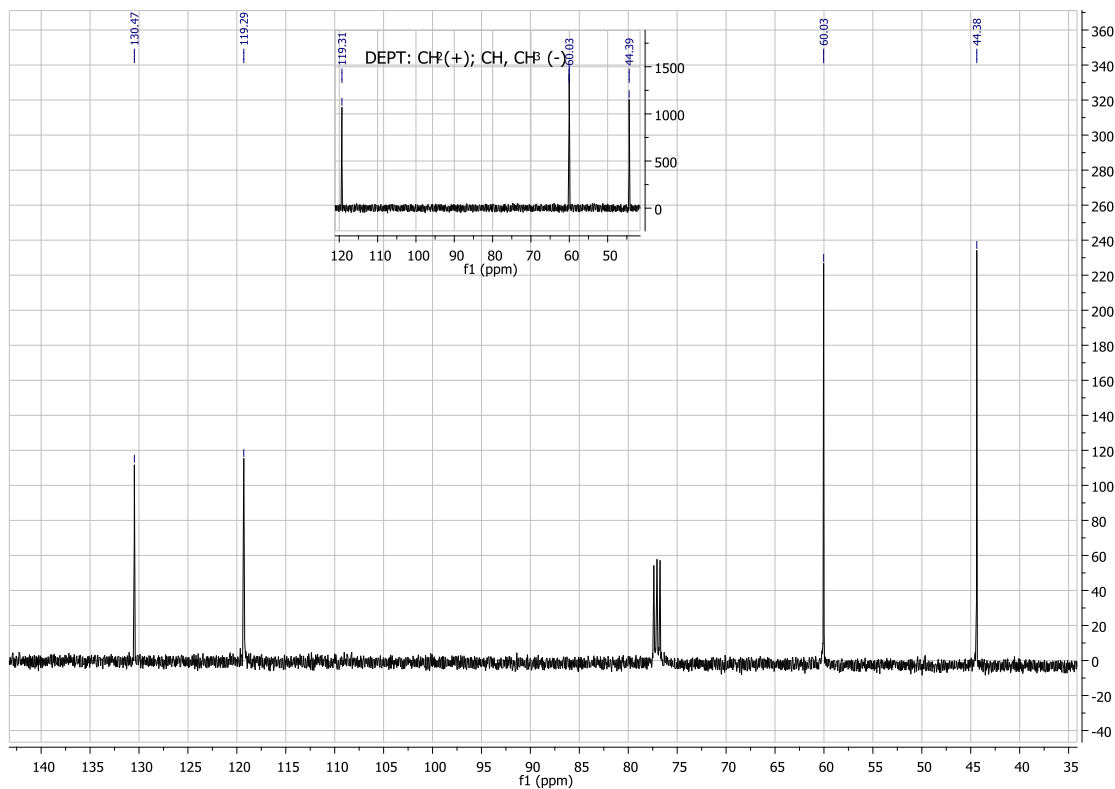
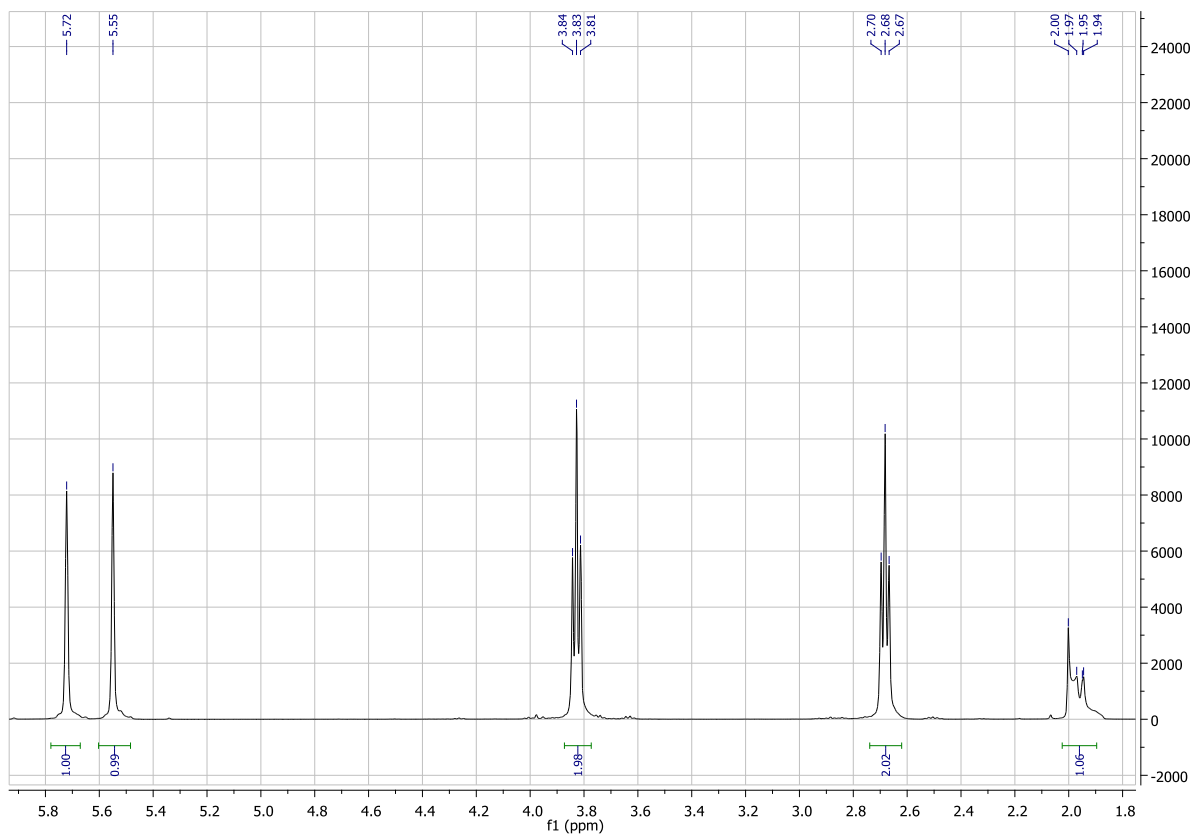
110. Nustatykite organinio junginio  $C_8H_7NO_3$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



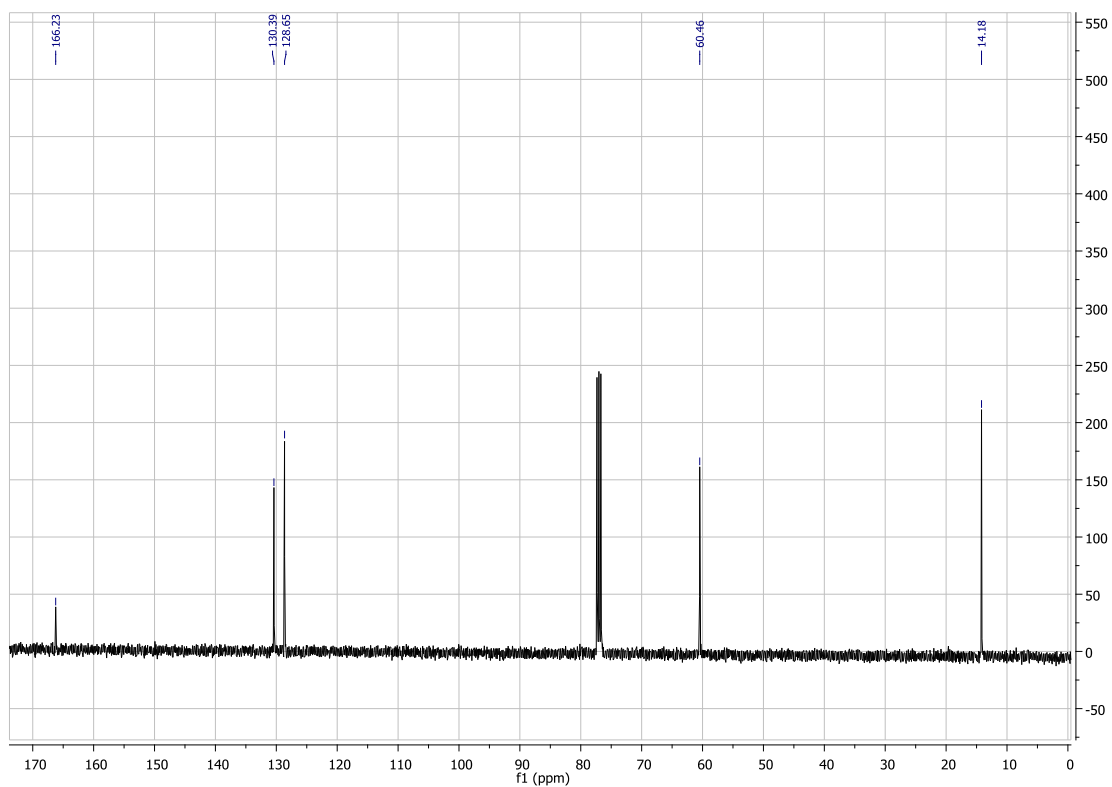
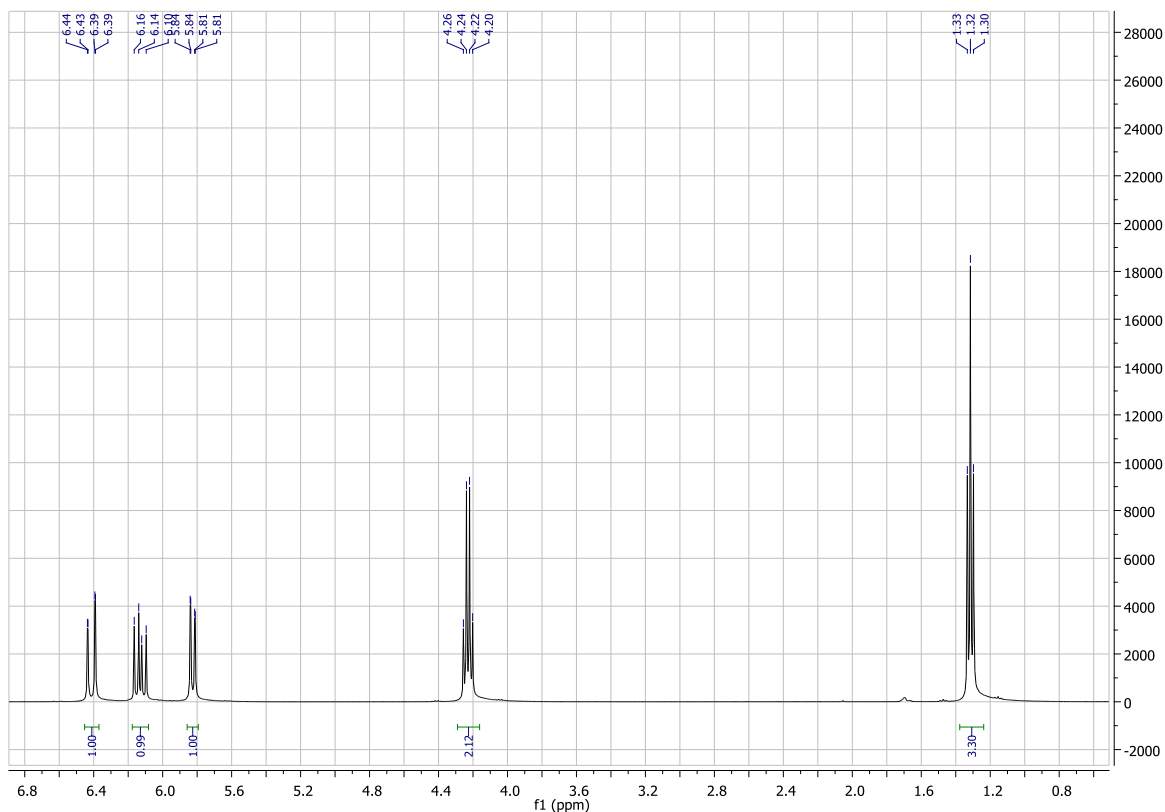
111. Nustatykite organinio junginio  $C_5H_4BrN$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



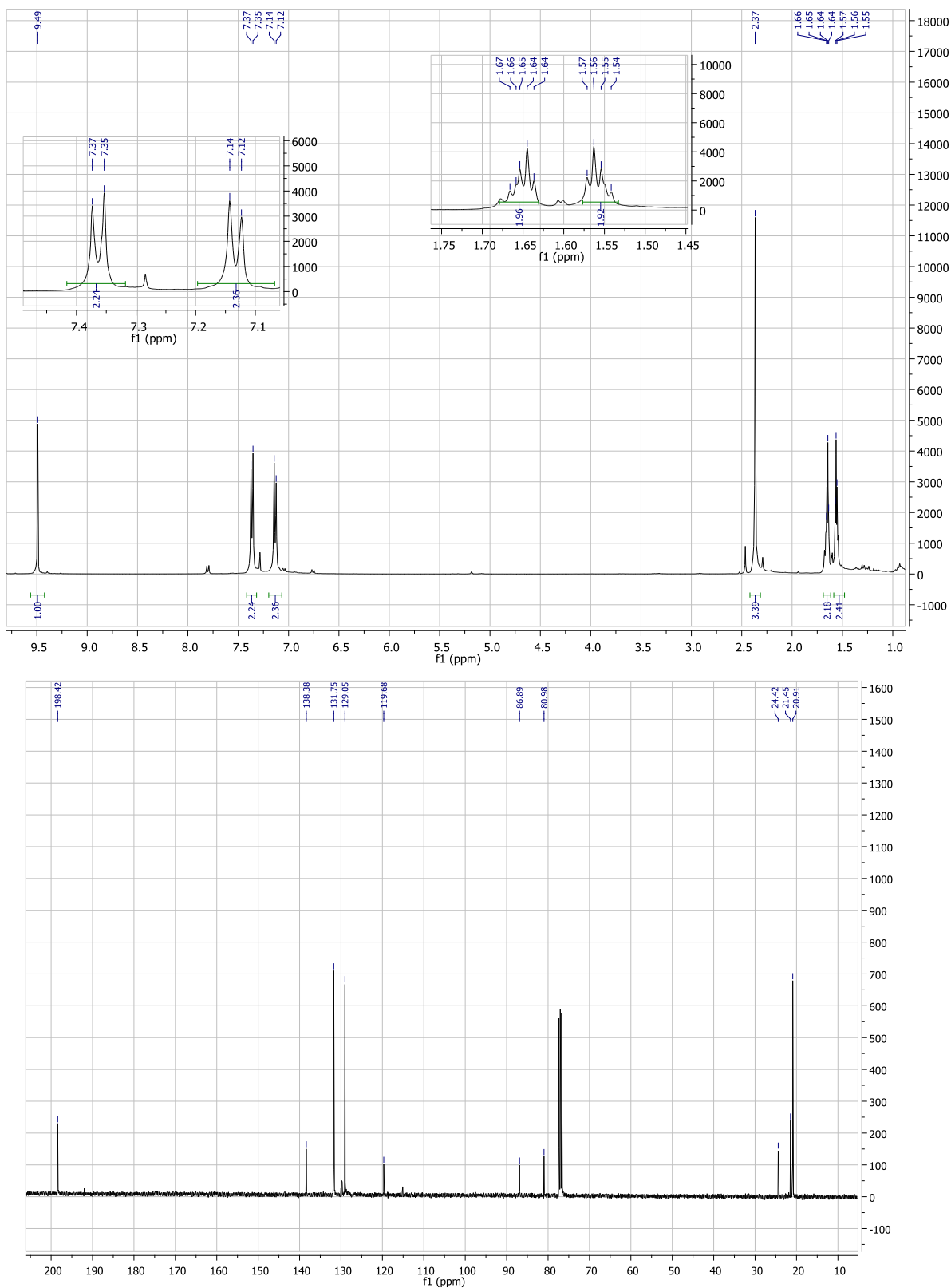
112. Nustatykite organinio junginio  $C_4H_7BrO$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



113. Nustatykite organinio junginio, savo sudėtyje turinčio C, H ir O atomus, struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų:

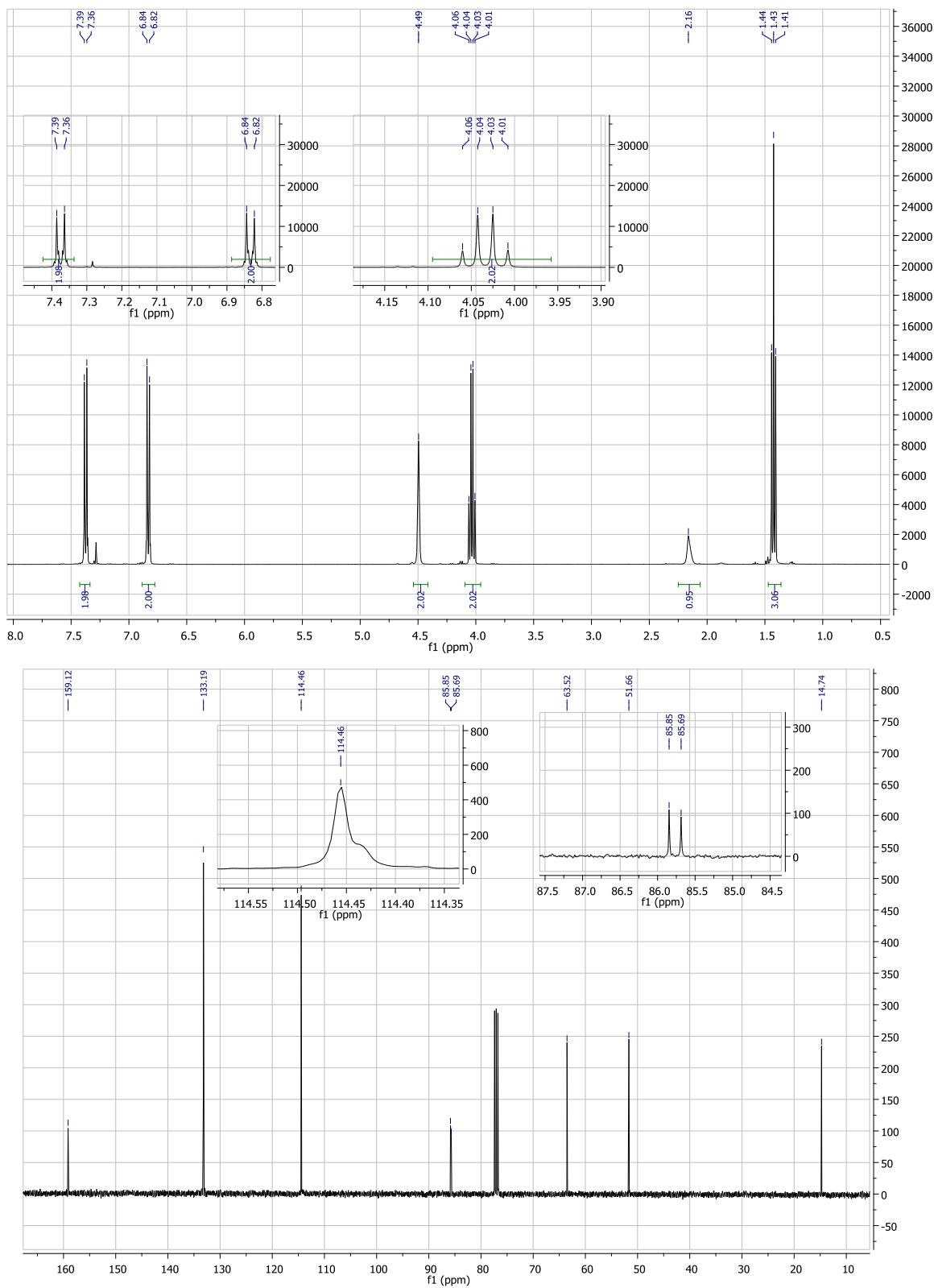


114. Nustatykite organinio junginio  $C_{13}H_{12}O$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



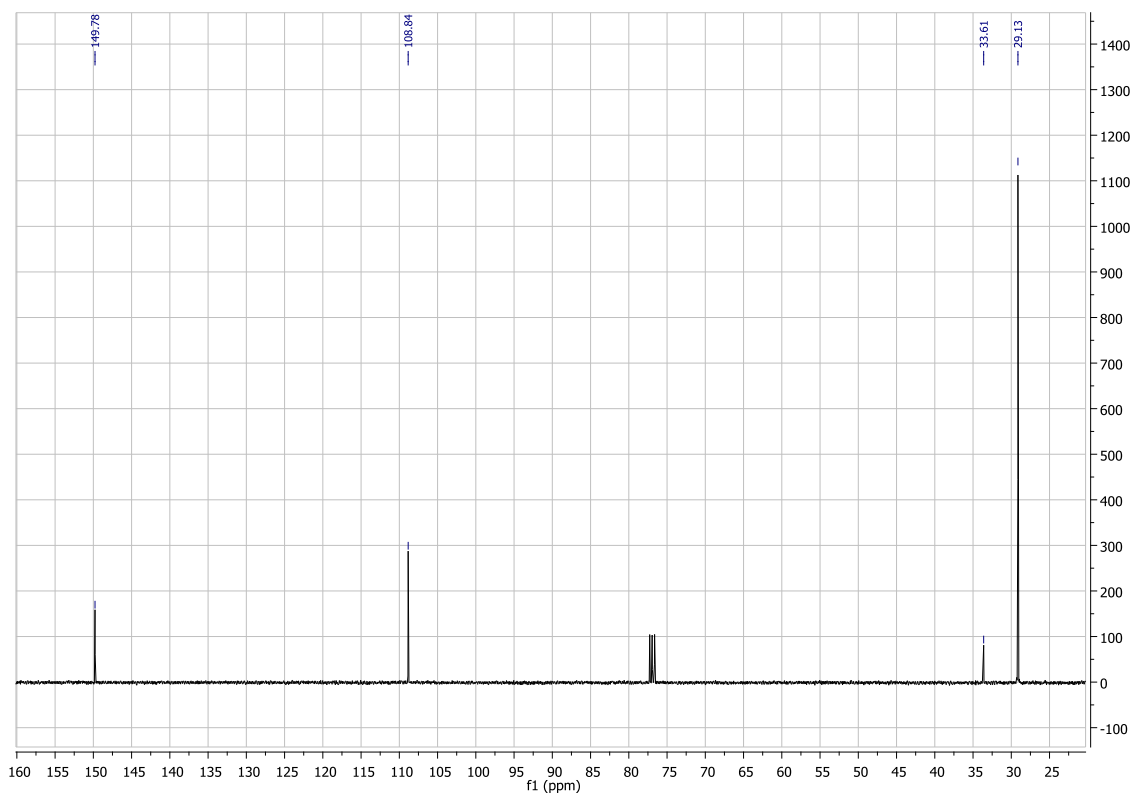
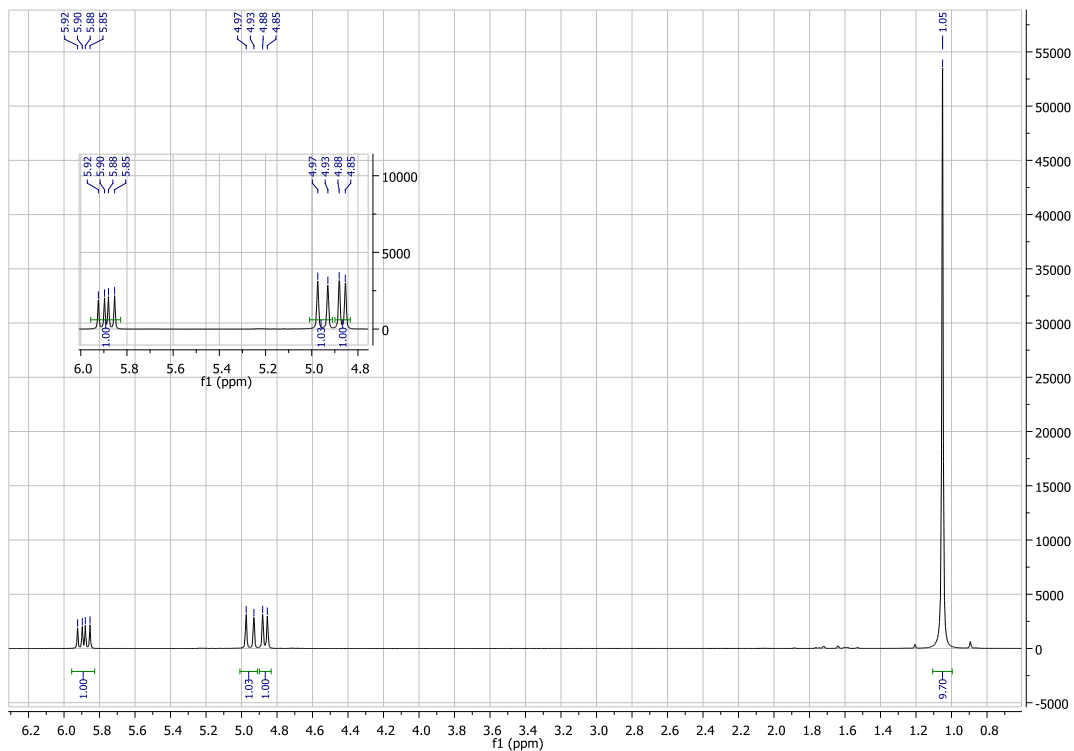
115.

116. Nustatykite organinio junginio  $C_{11}H_{12}O_2$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



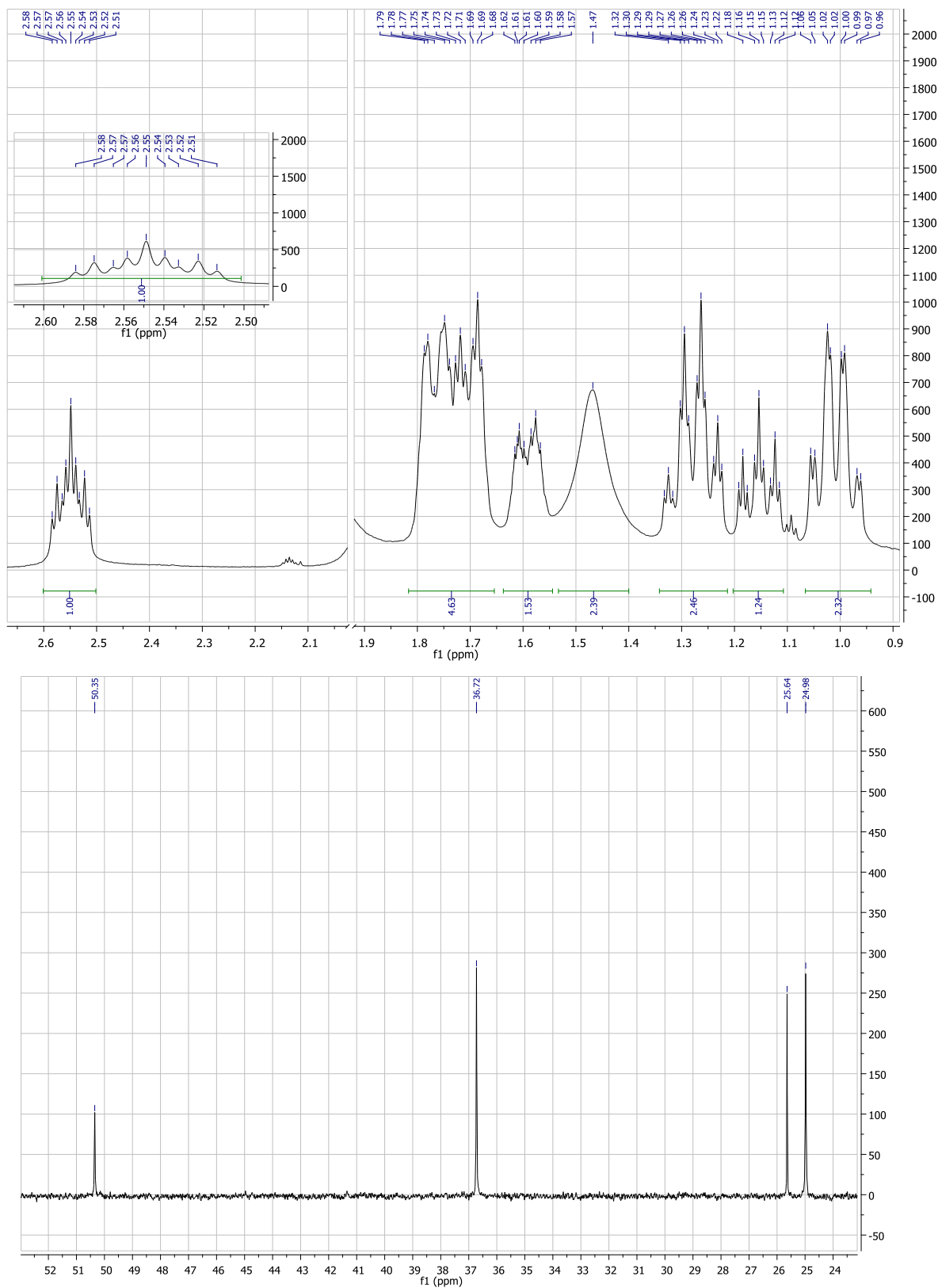
***<sup>1</sup>H ir <sup>13</sup>C BMR spektroskopijos uždaviniai, kurių sprendimas reikalauja išsamios multipletų analizės***

117. Nustatykite angliavandenilio struktūrinę formulę iš jo <sup>1</sup>H ir <sup>13</sup>C BMR spektrų. Paaškindite signalų multipletumą, apskaičiuokite sąveikos konstantas.

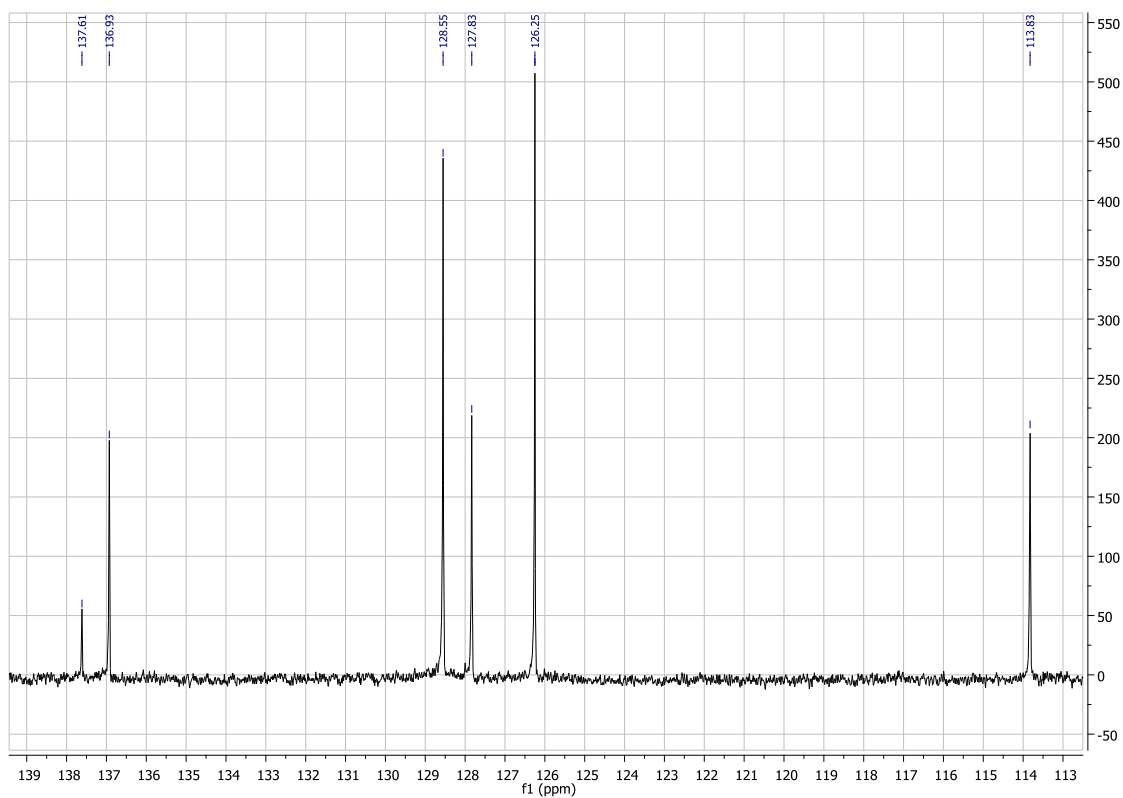
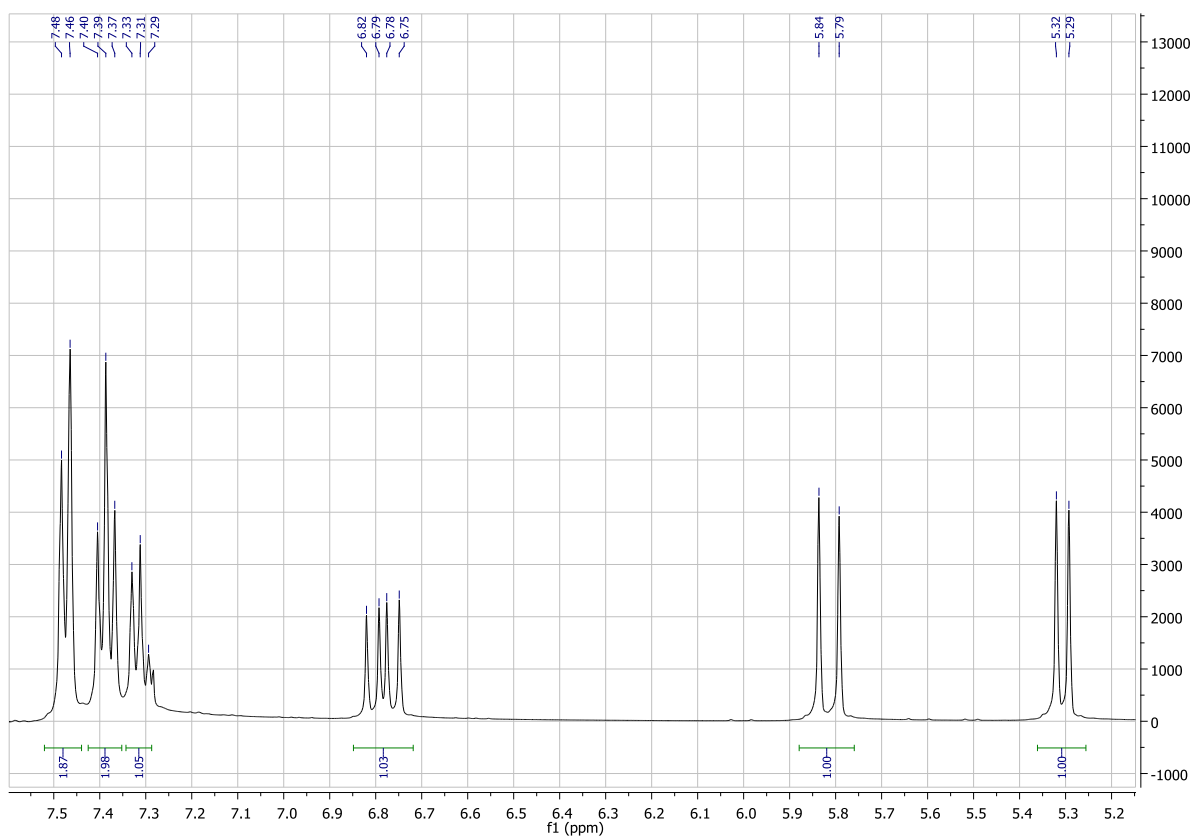




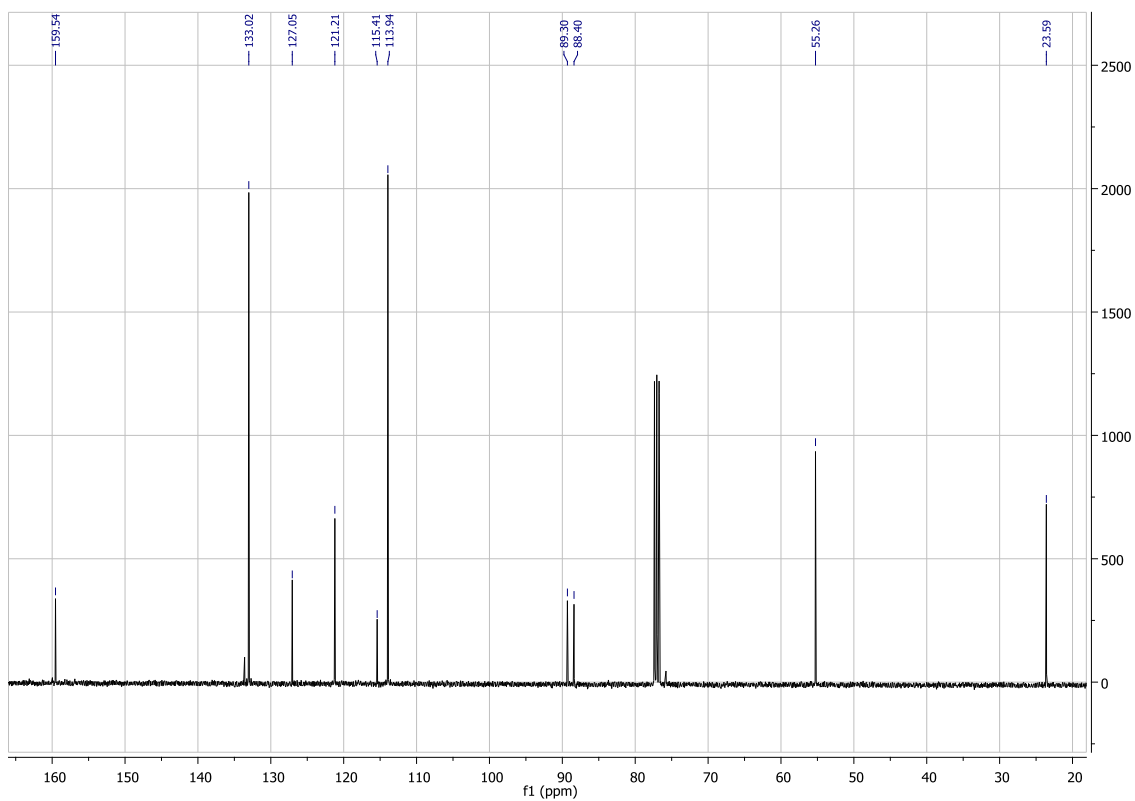
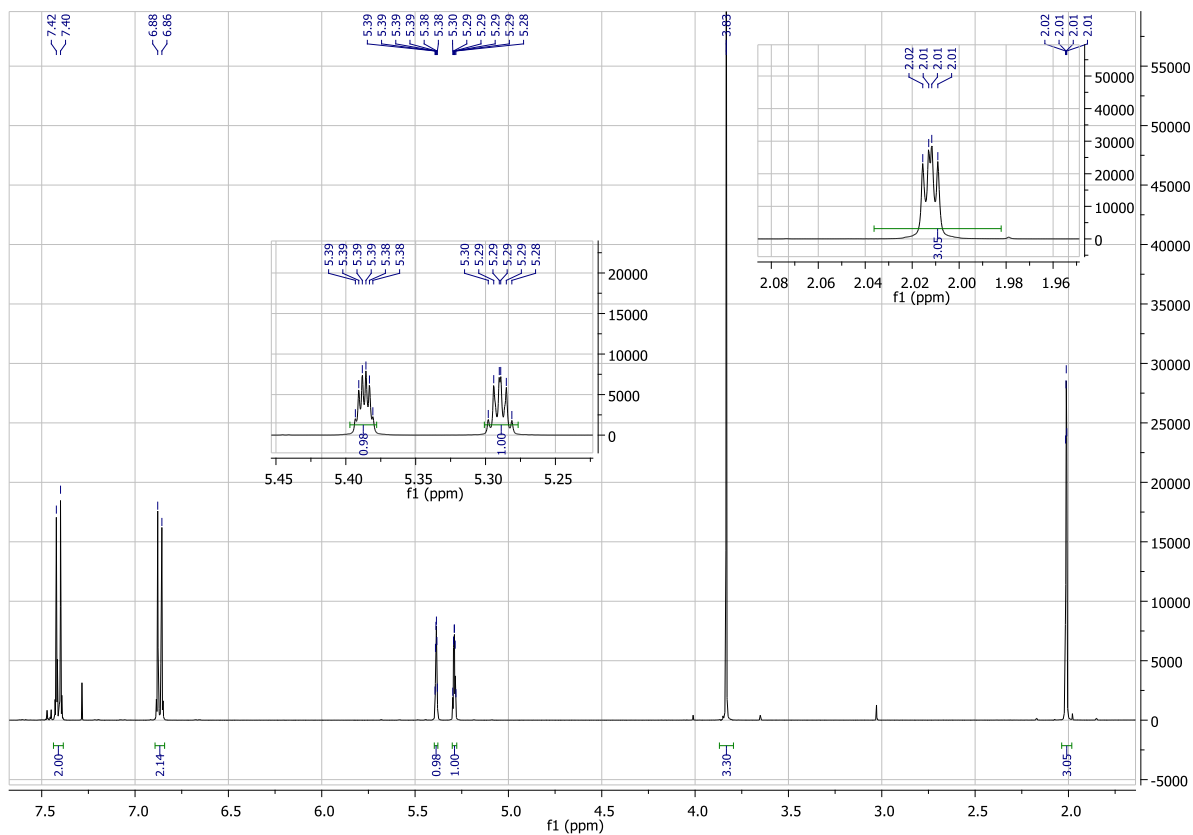
118. Nustatykite azotą turinčio organinio junginio struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų:



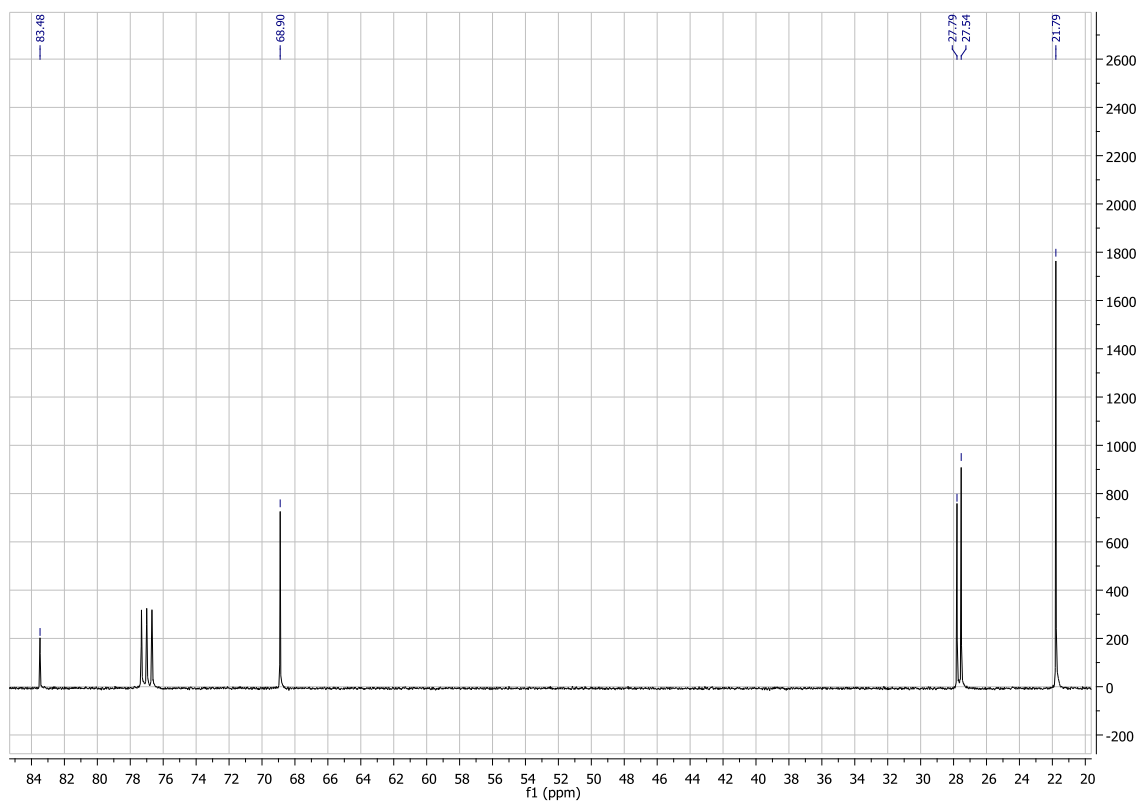
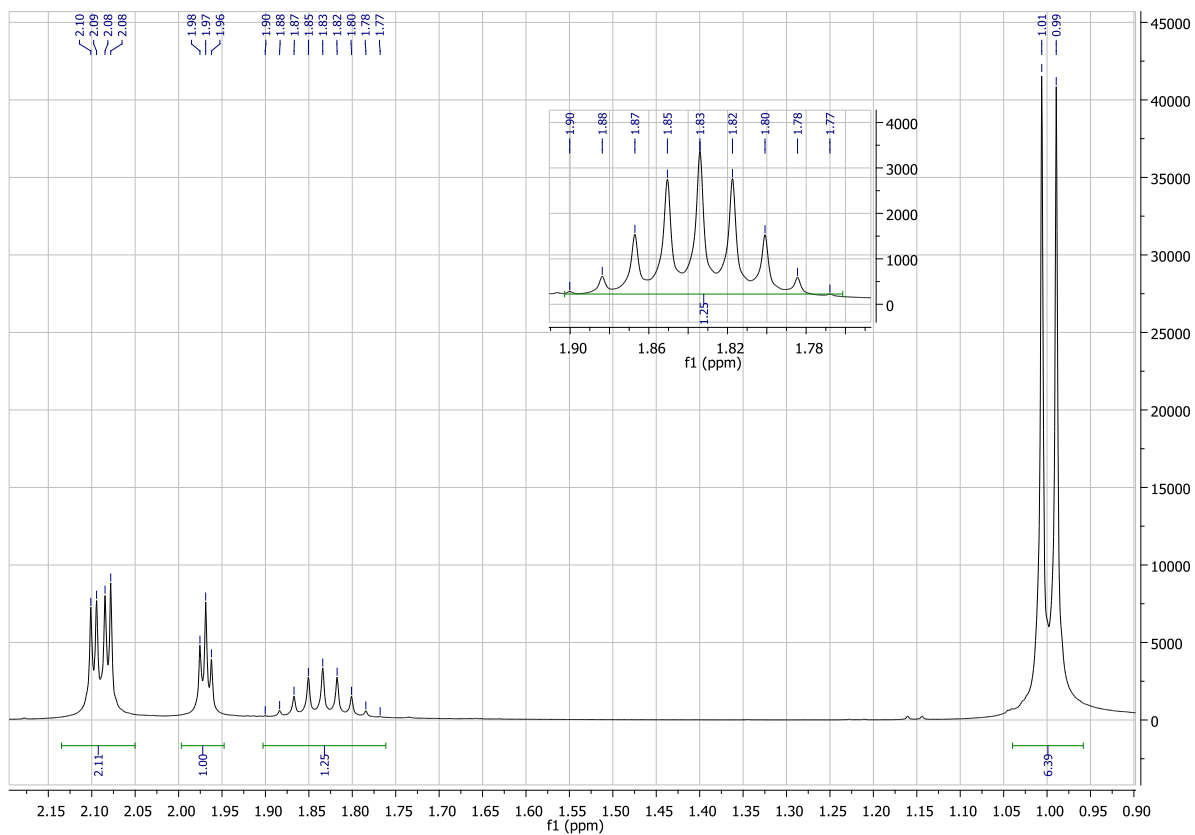
119. Nustatykite angliavandenilio struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų. Paašškinkite signalų multiplietumą, apskaičiuokite sąveikos konstantas.



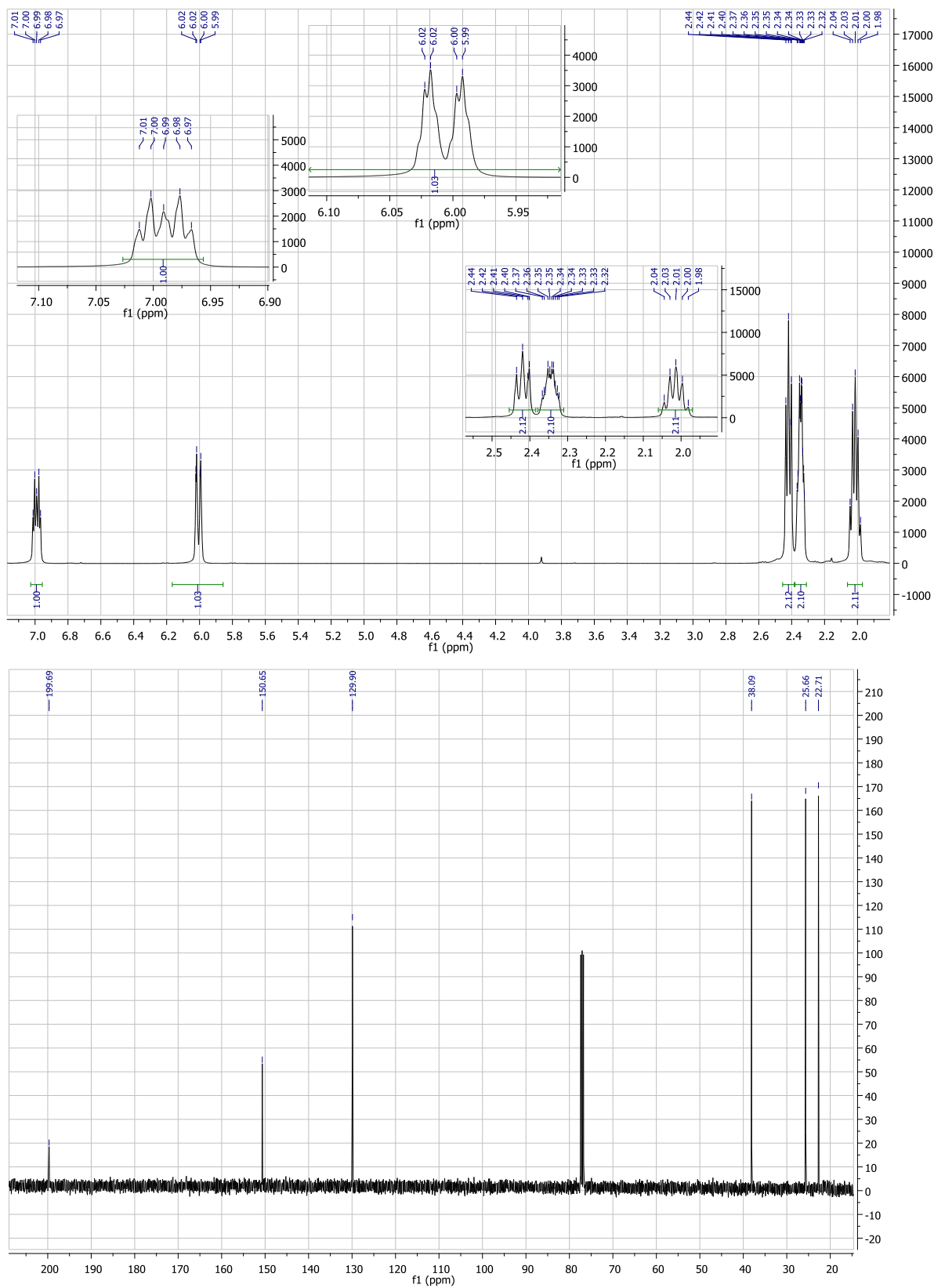
120. Nustatykite organinio junginio  $C_{12}H_{12}O$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų. Paaiškinkite signalų multipletumą, apskaičiuokite sąveikos konstantas.



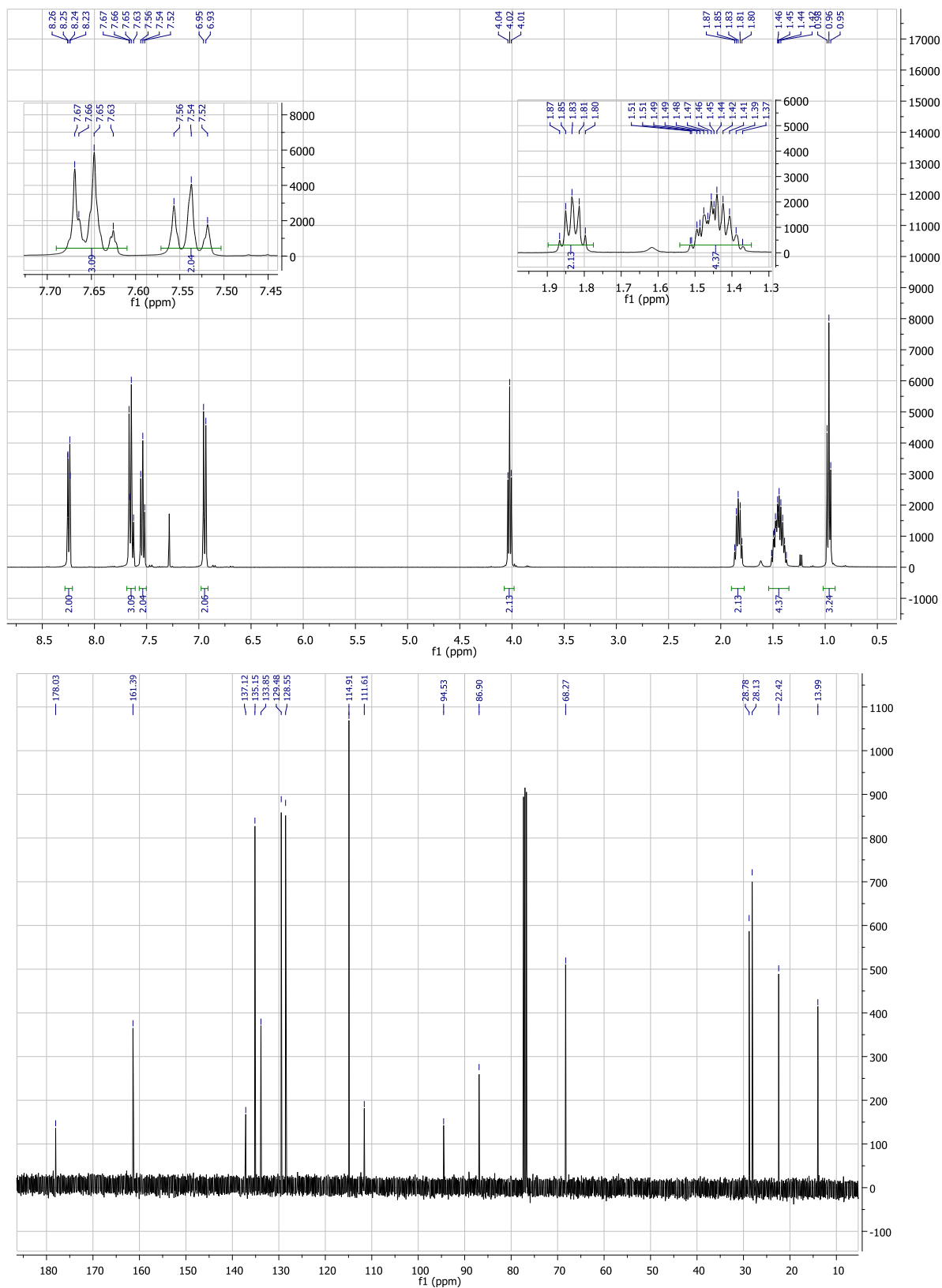
121. Nustatykite angliavandenilio struktūrą iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų. Paaiškinkite signalų multipletumą, apskaičiuokite sąveikos konstantas.



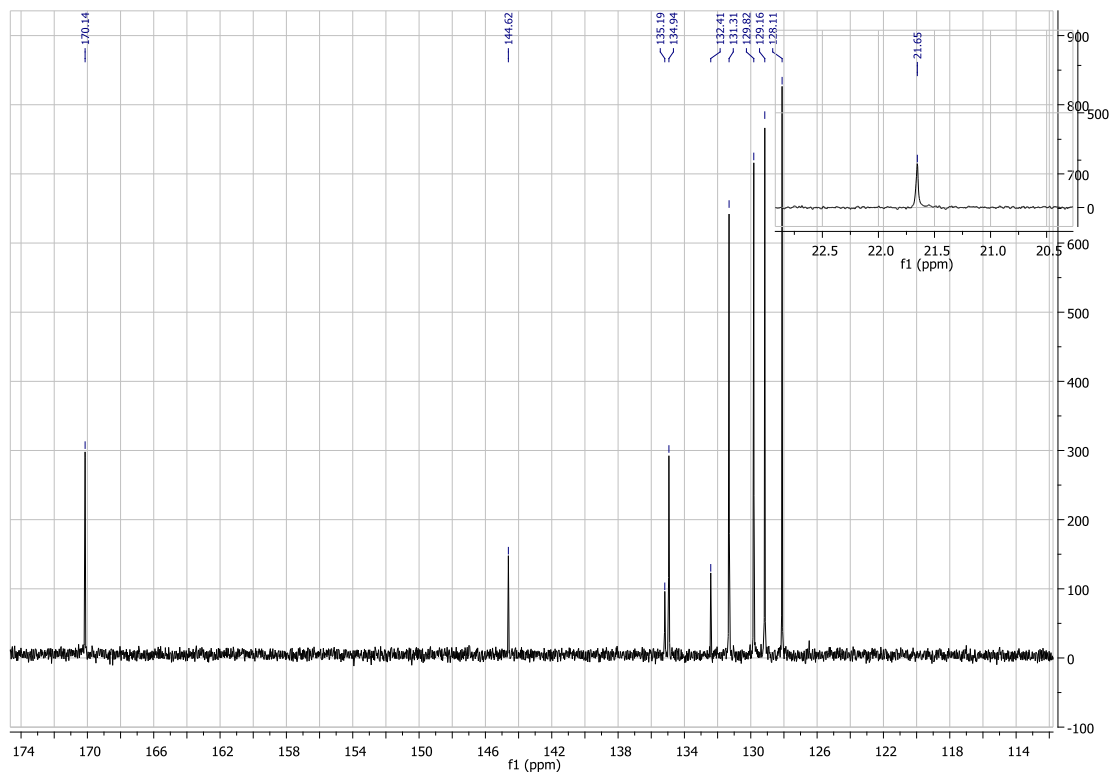
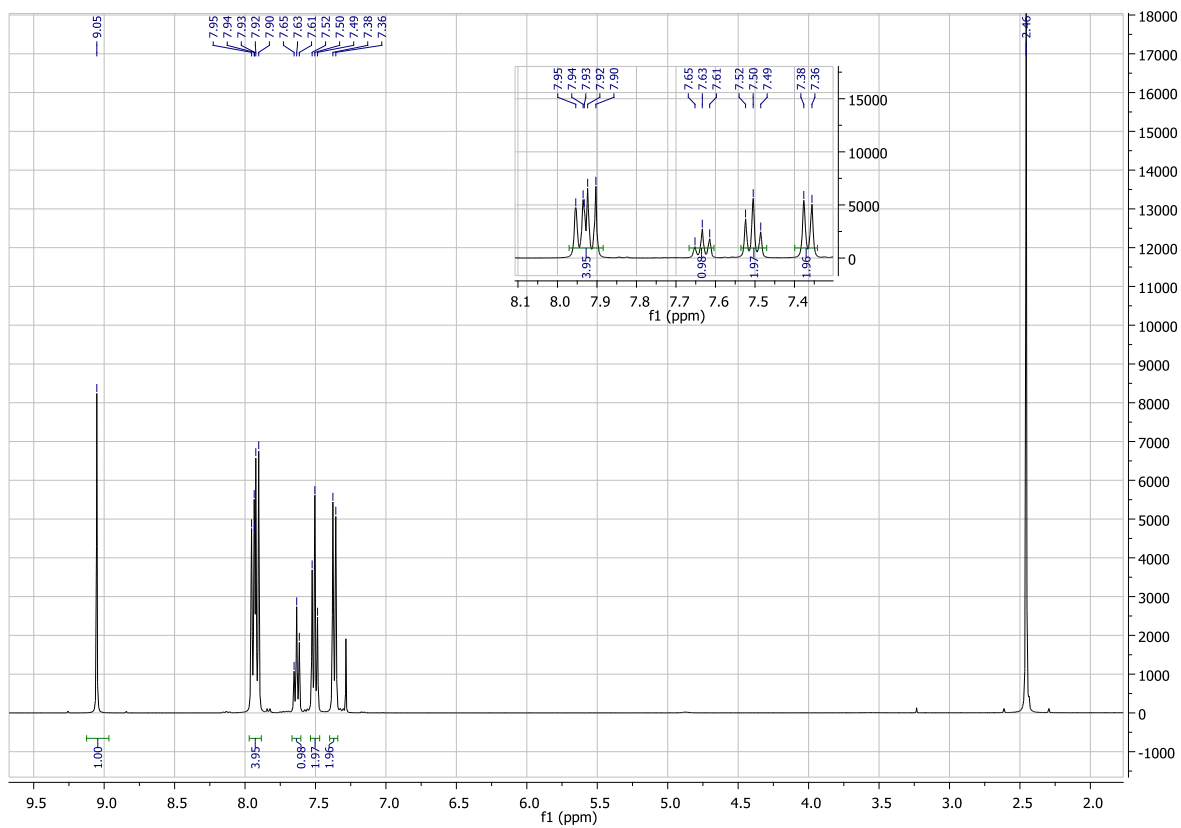
122. Nustatykite organinio junginio, savo sudėtyje turinčio C, H ir O atomus, struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų:



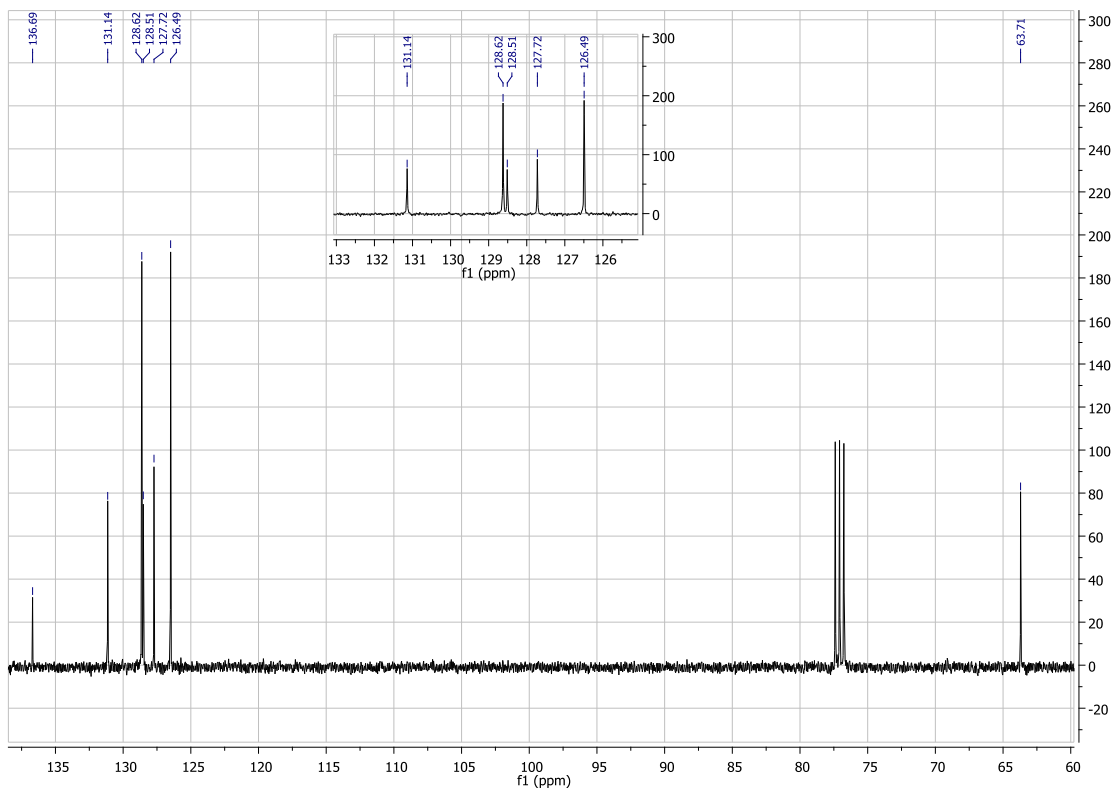
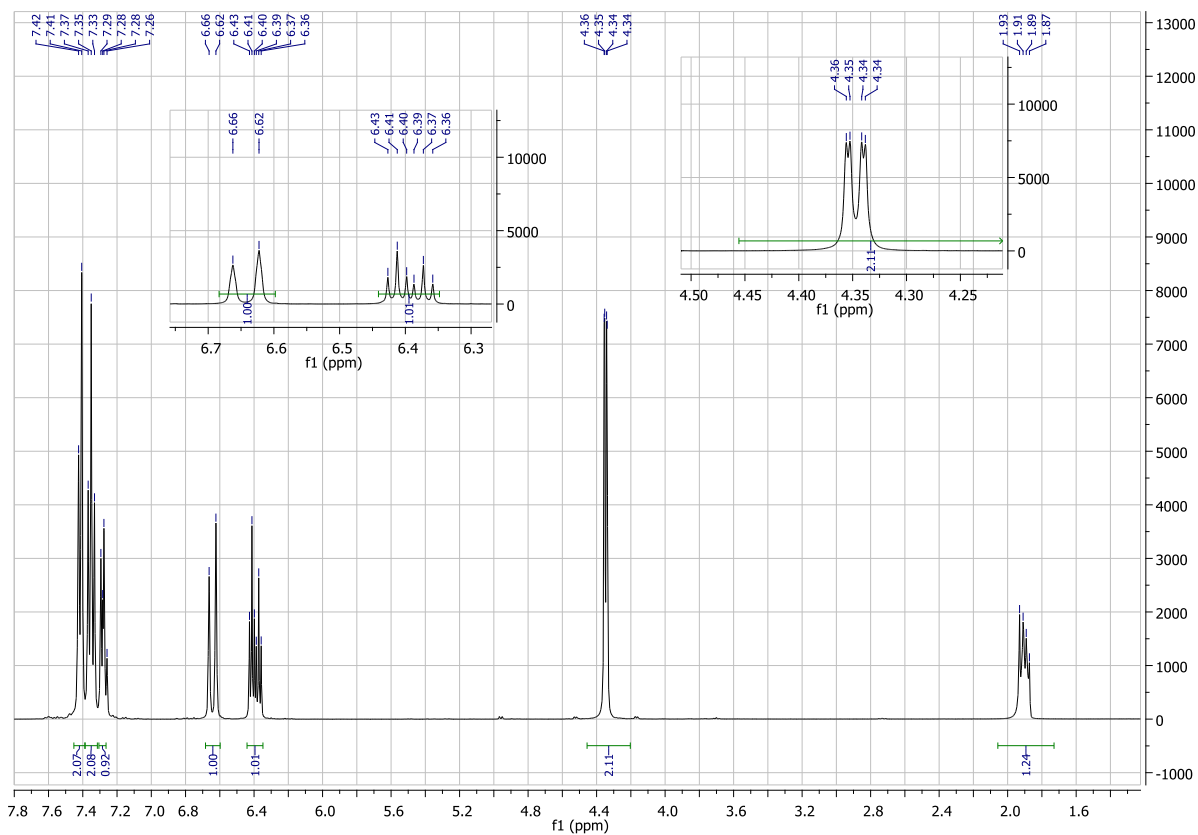
123. Nustatykite organinio junginio  $C_{20}H_{20}O_2$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:



124. Nustatykite organinio junginio  $C_{14}H_{14}NO_2S$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:

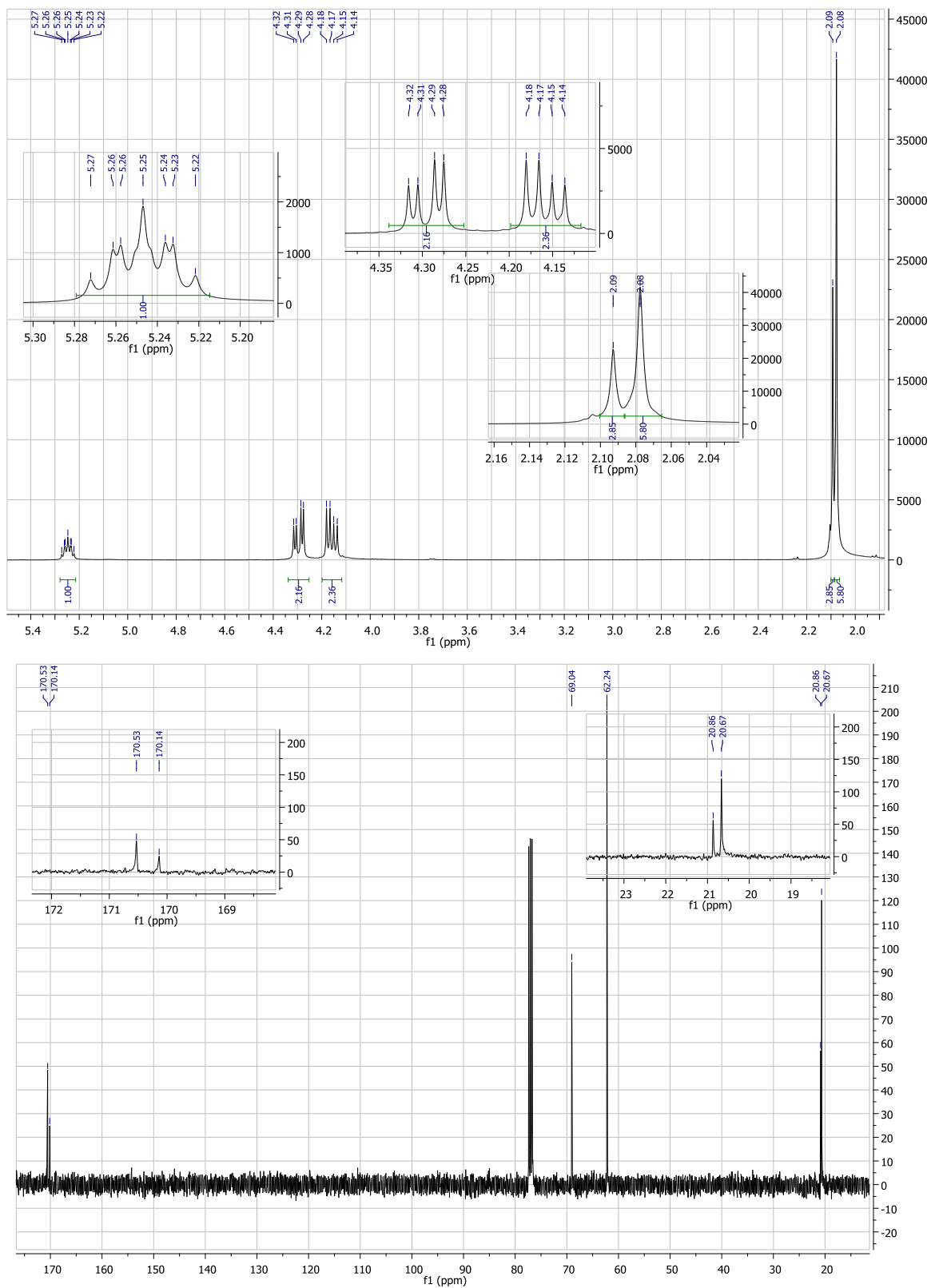


125. Nustatykite organinio junginio C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O struktūrinę formulę iš jo <sup>1</sup>H ir <sup>13</sup>C BMR spektrų. Paaškindite signalų multipletumą, apskaičiuokite sąveikos konstantas.

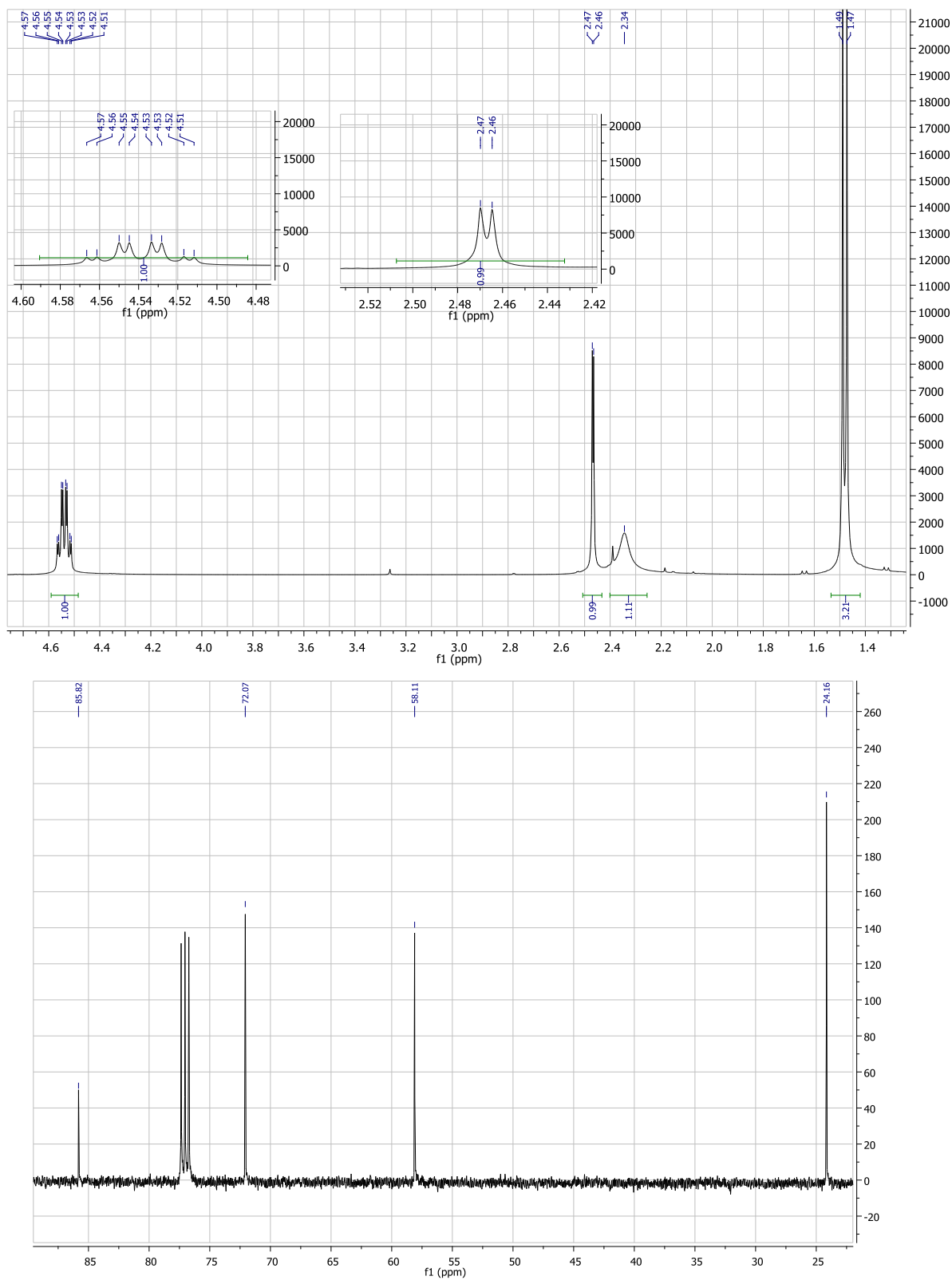




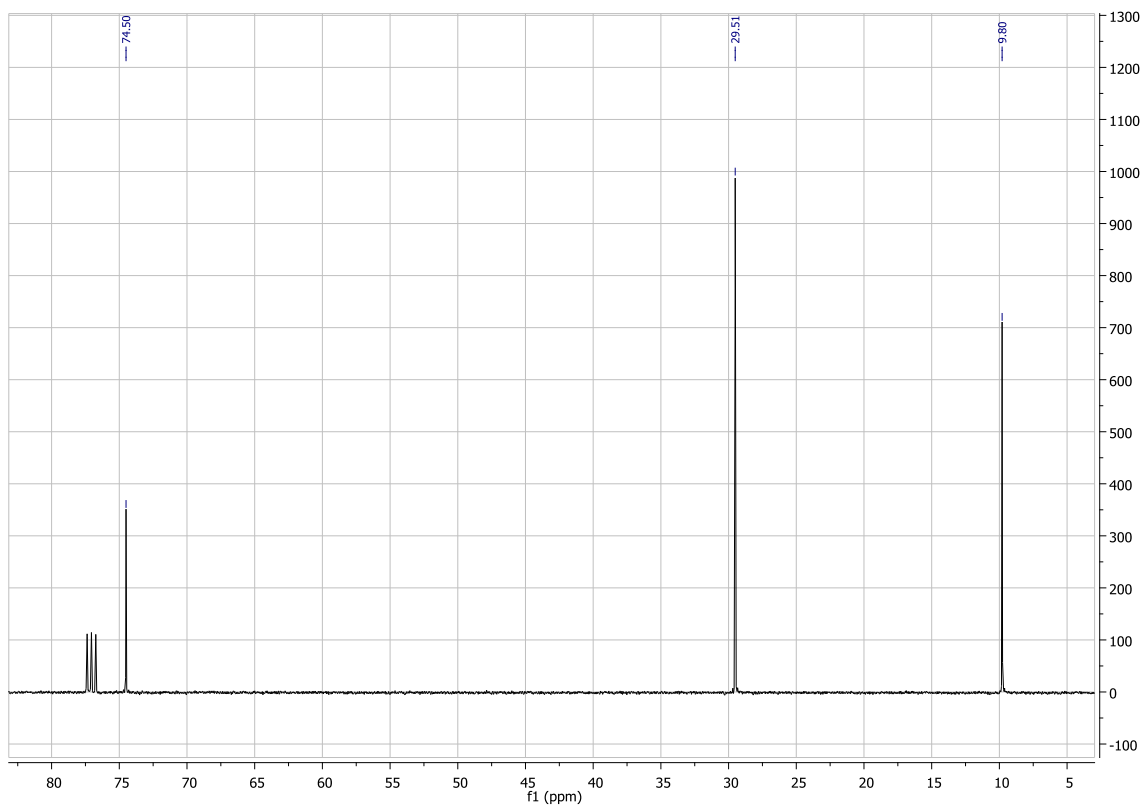
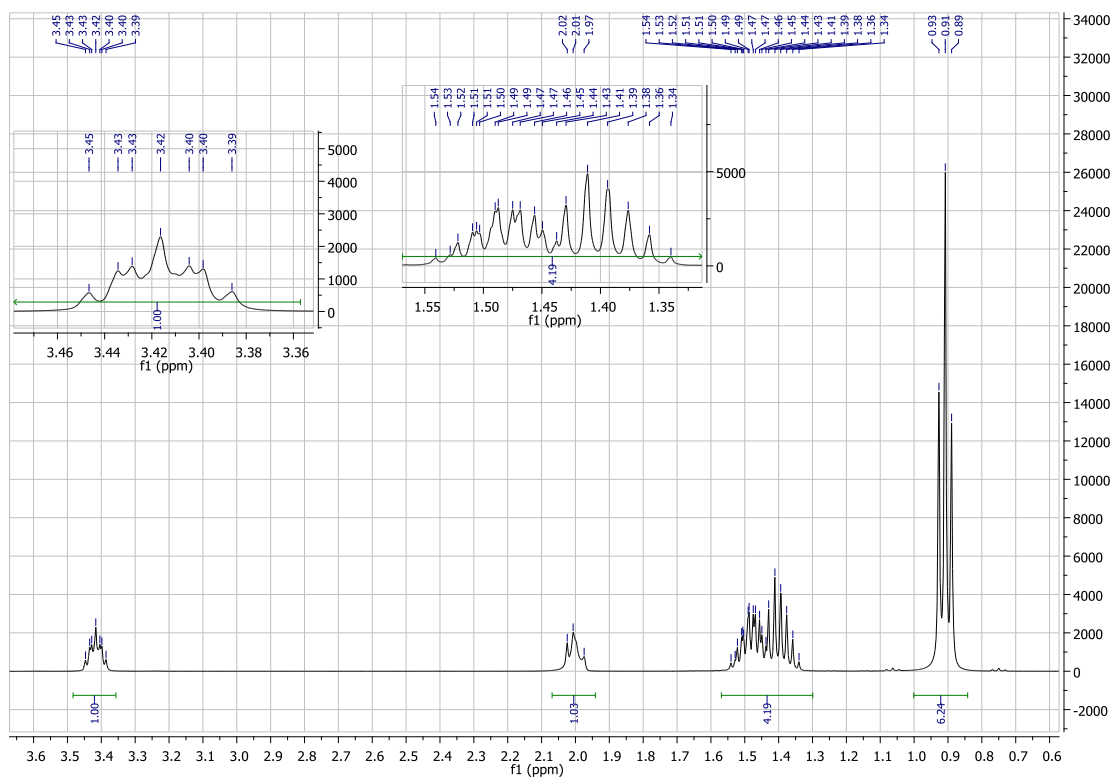
126. Nustatykite organinio junginio  $C_9H_{14}O_6$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų. Paaškindite signalų multipletumą, apskaičiuokite sąveikos konstantas.



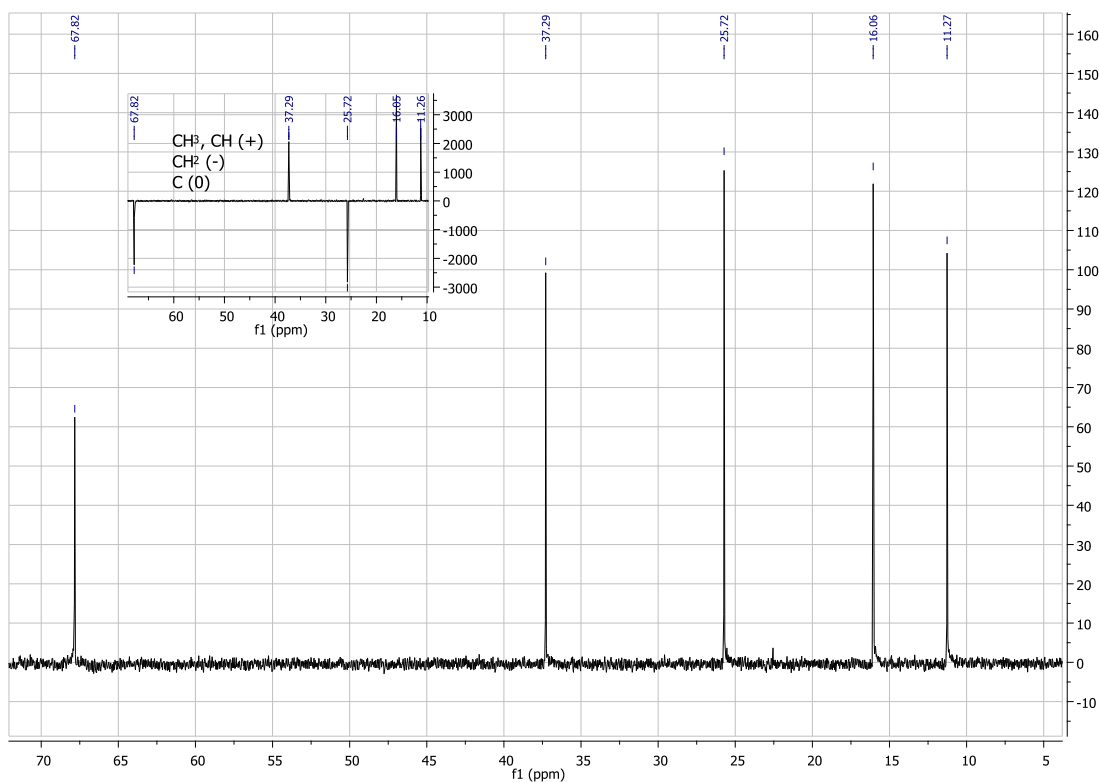
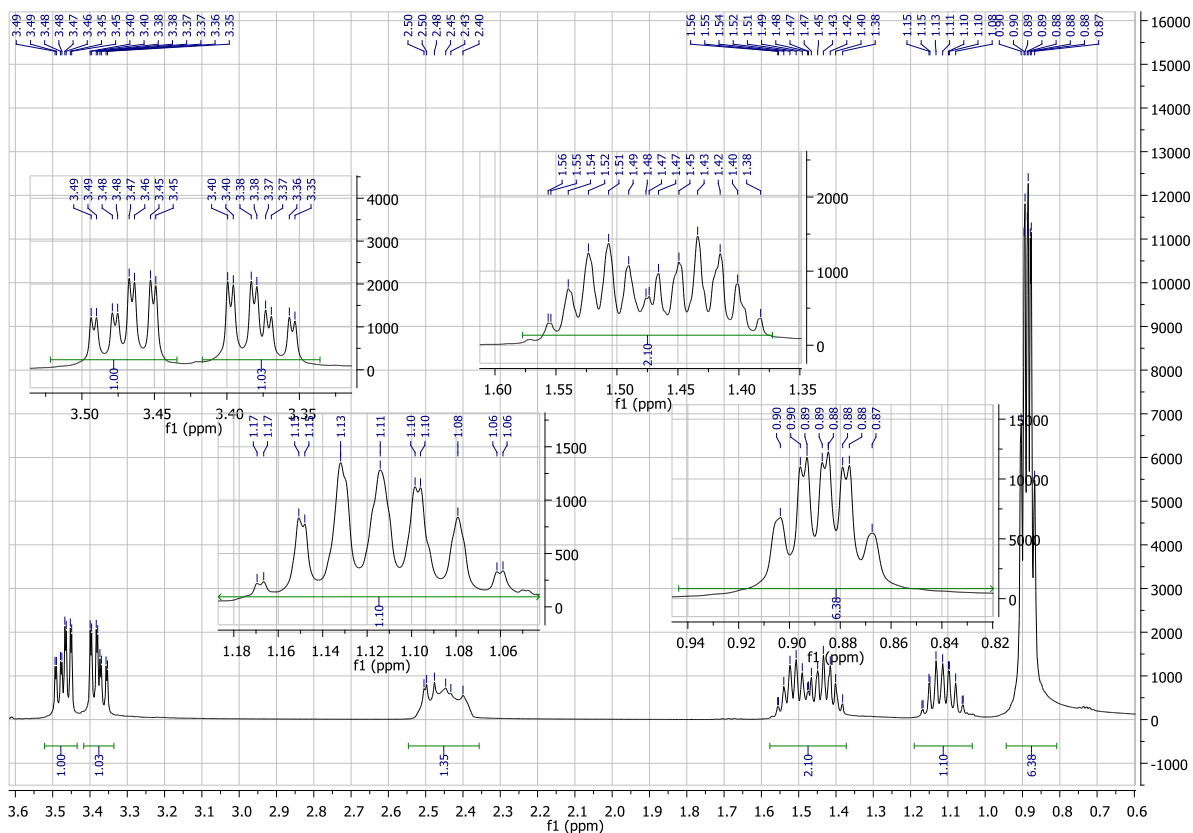
127. Nustatykite organinio junginio, turinčio savo sudėtyje 68,54 % anglies ir 8,63 % vandenilio, struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų. Paaškindite signalų multipletumą, apskaičiuokite sąveikos konstantas.



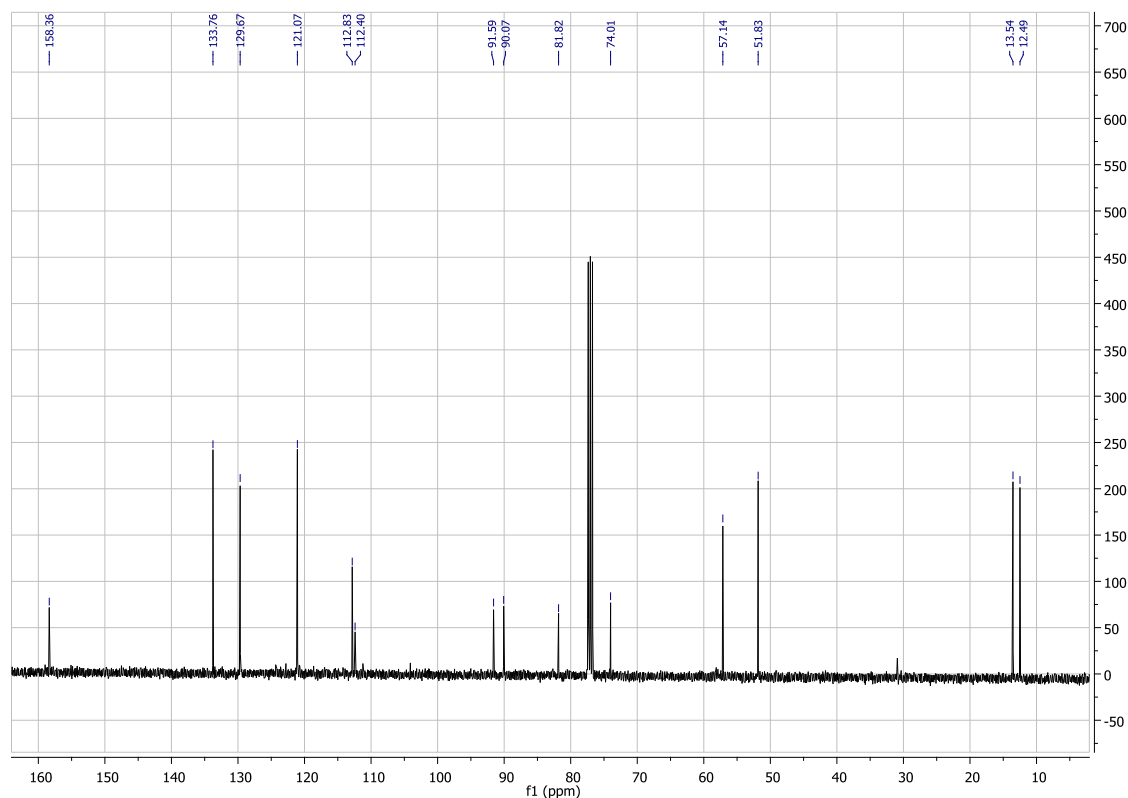
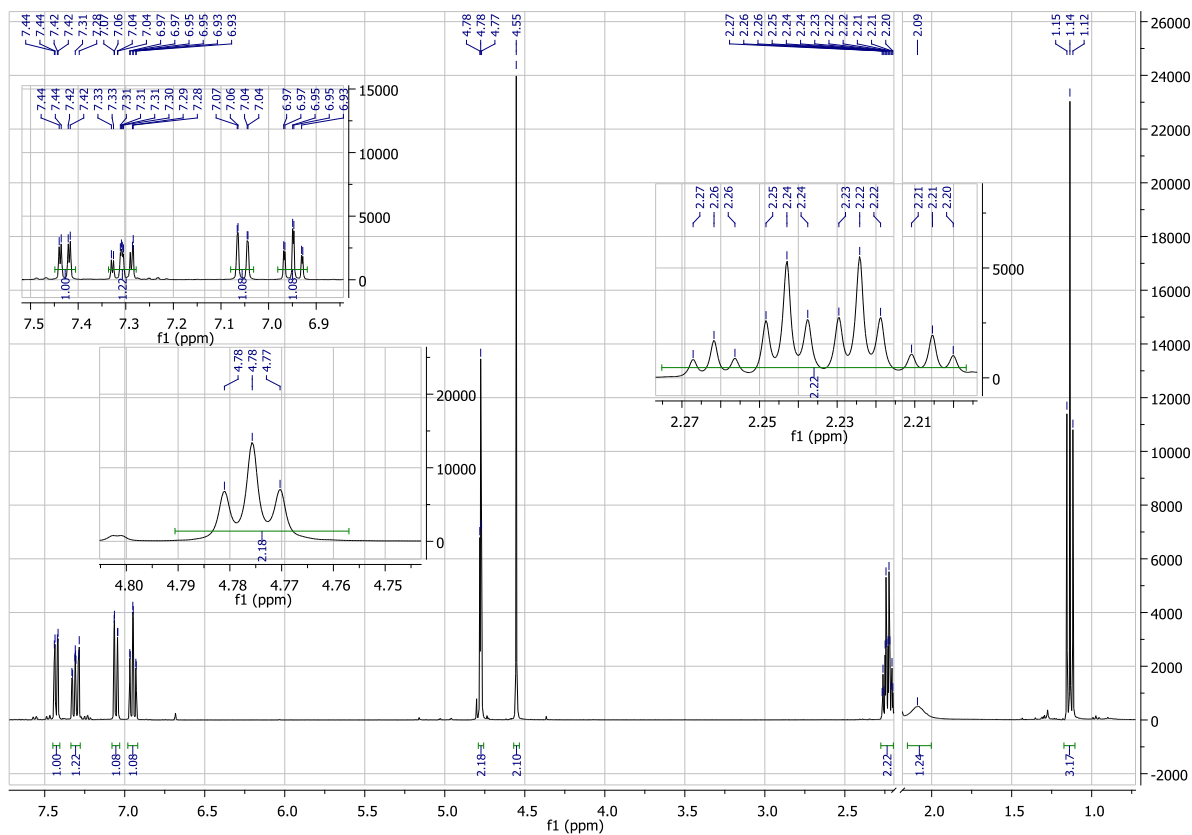
128. Nustatykite organinio junginio, turinčio savo sudėtyje 68,13 % anglies ir 13,72 % vandenilio, struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų. Paaiškinkite signalų multipletumą, apskaičiuokite sąveikos konstantas.



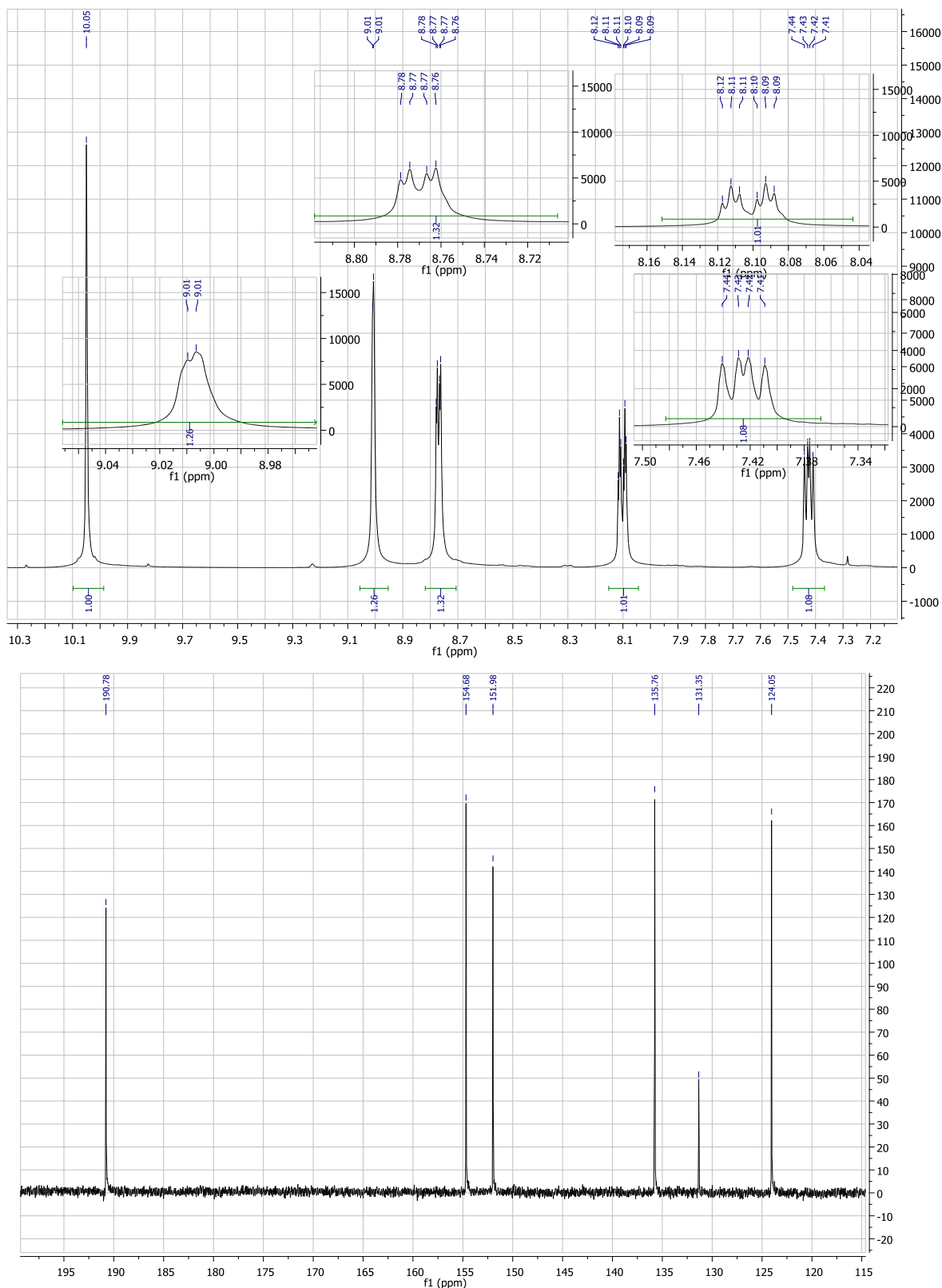
129. Nustatykite organinio junginio, turinčio savo sudėtyje 68,13 % anglies ir 13,72 % vandenilio, struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų. Paaiškinkite signalų multipletumą, apskaičiuokite sąveikos konstantas.



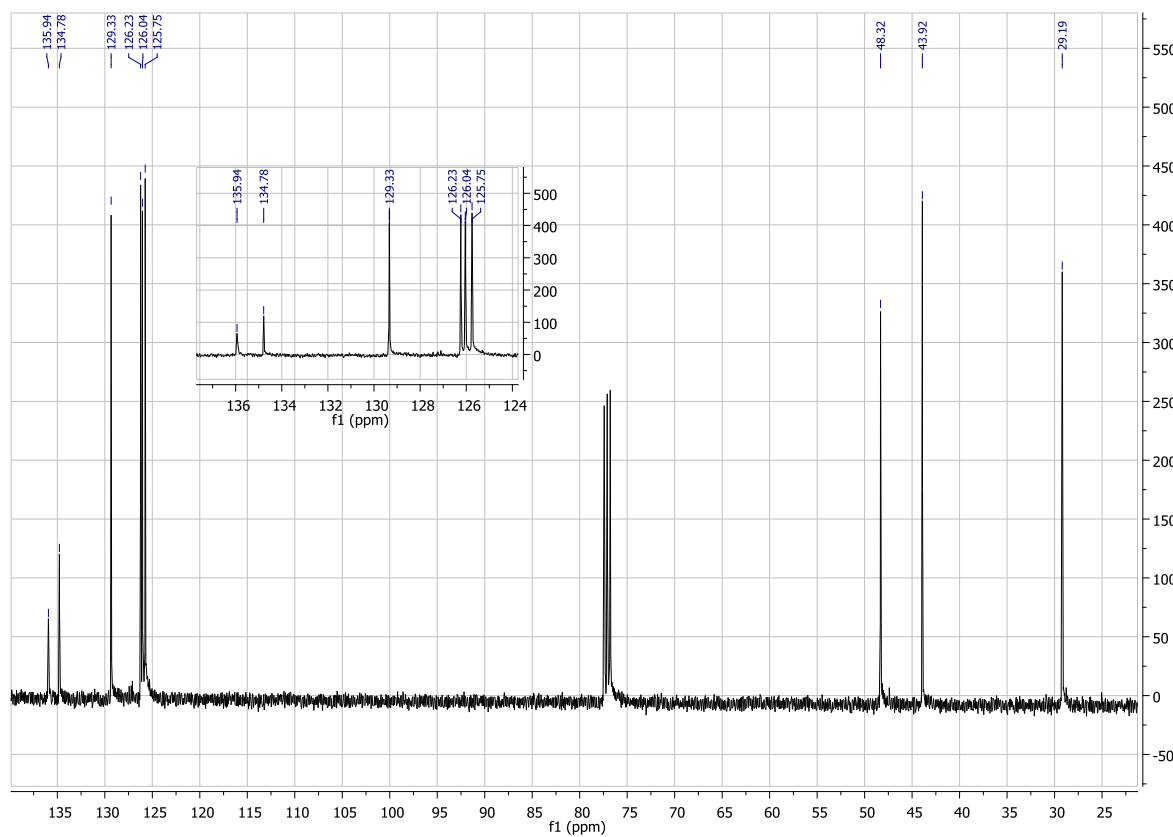
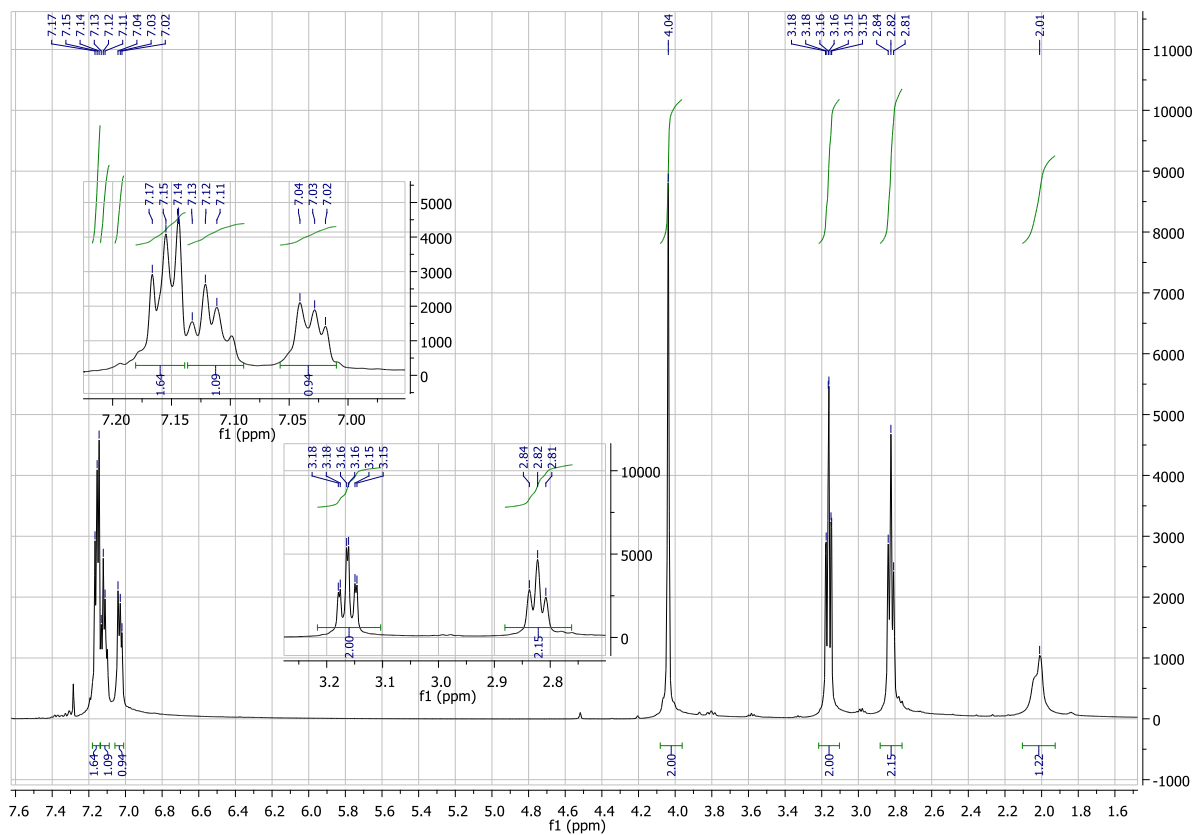
130. Nustatykite organinio junginio  $C_{14}H_{14}O_2$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų. Paaiškinkite signalų multipletumą, apskaičiuokite sąveikos konstantas.



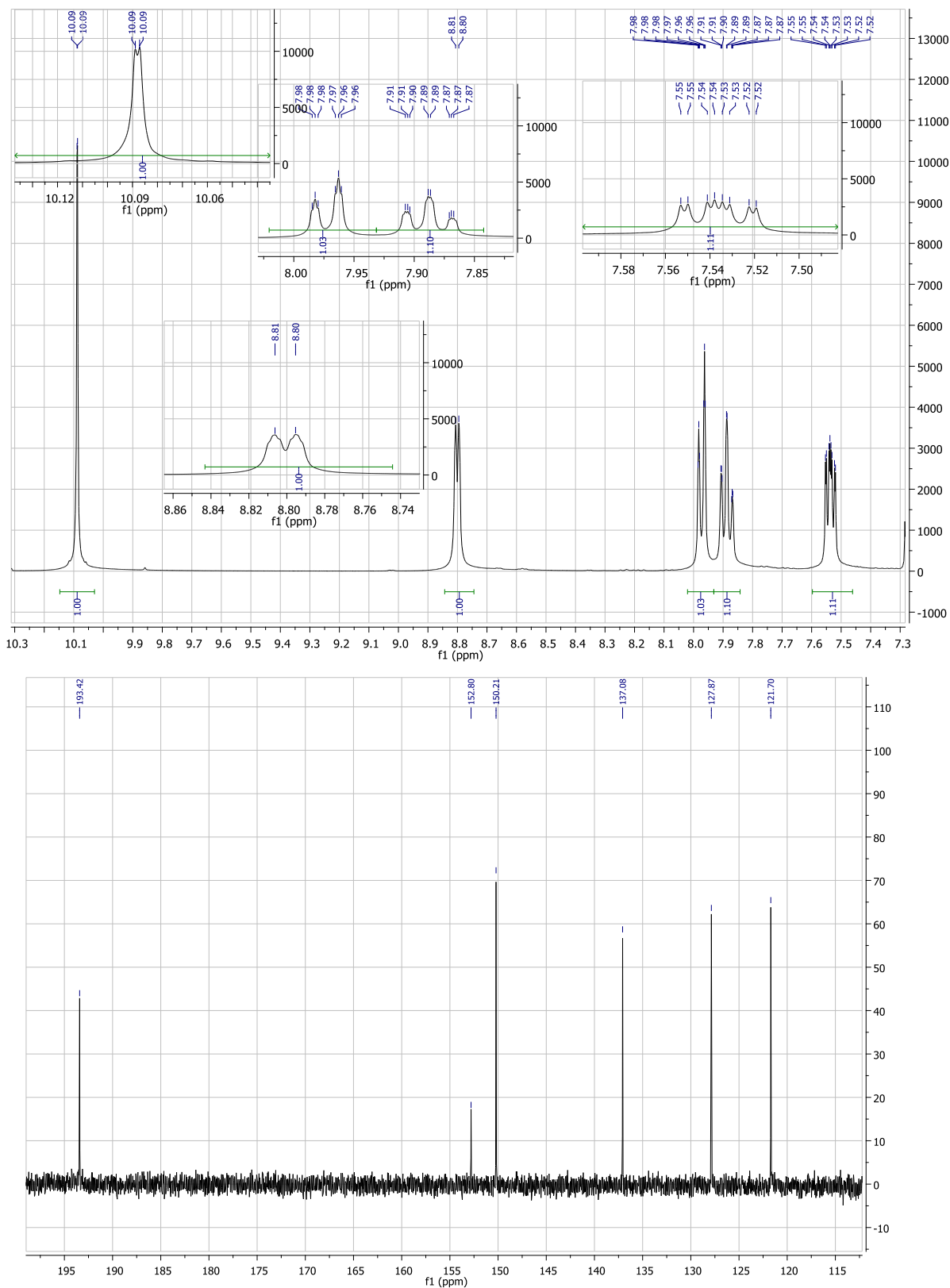
131. Nustatykite organinio junginio  $C_6H_5NO$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų. Paaiškinkite signalų multiplietumą, apskaičiuokite sąveikos konstantas.



132. Nustatykite azoto atomą turinčio organinio junginio struktūrą iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų. Paaiškinkite signalų multipletumą, apskaičiuokite sąveikos konstantas.

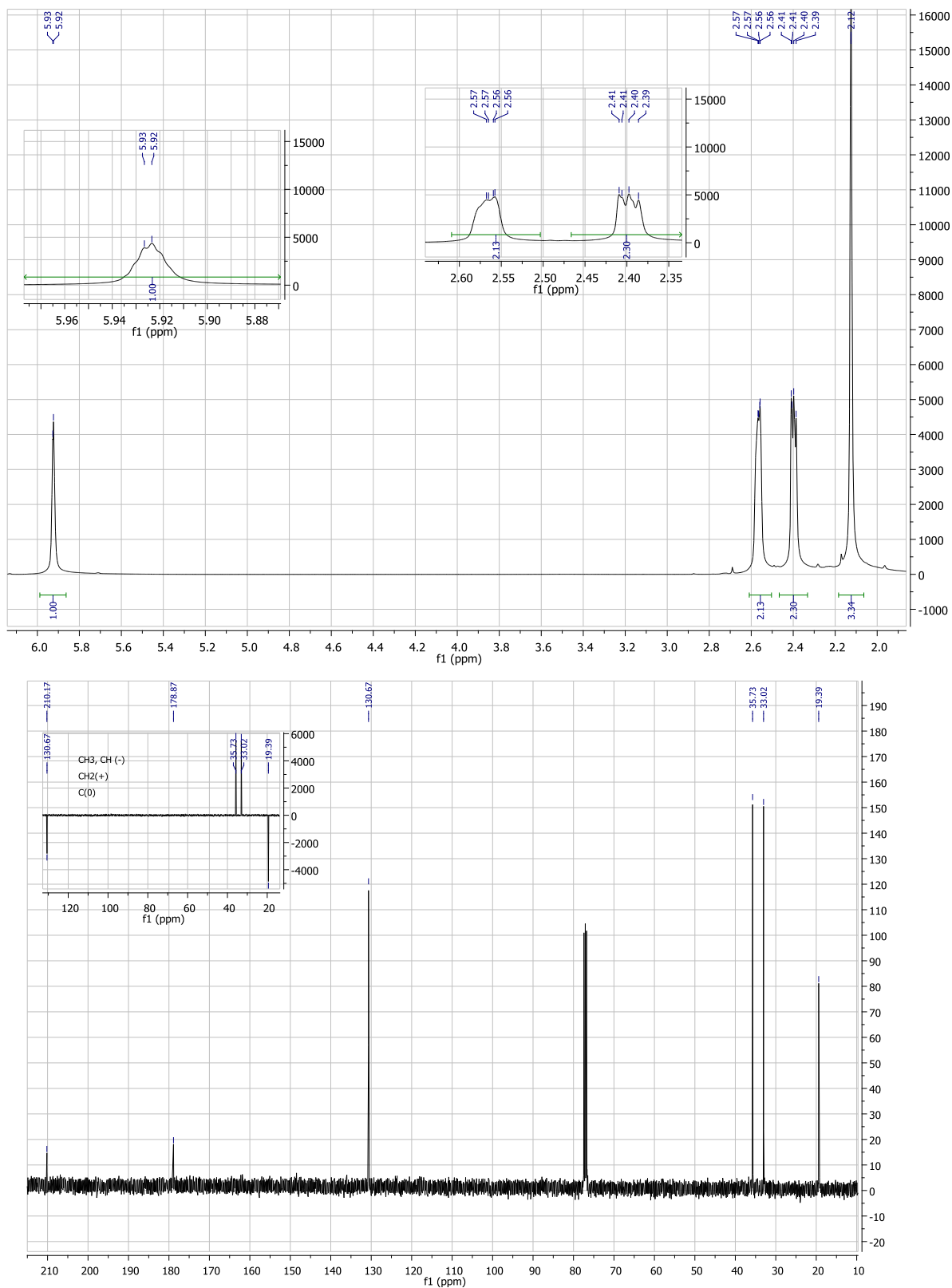


133. Nustatykite organinio junginio  $C_6H_5NO$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų. Paaiškinkite signalų multiplietumą, apskaičiuokite sąveikos konstantas.

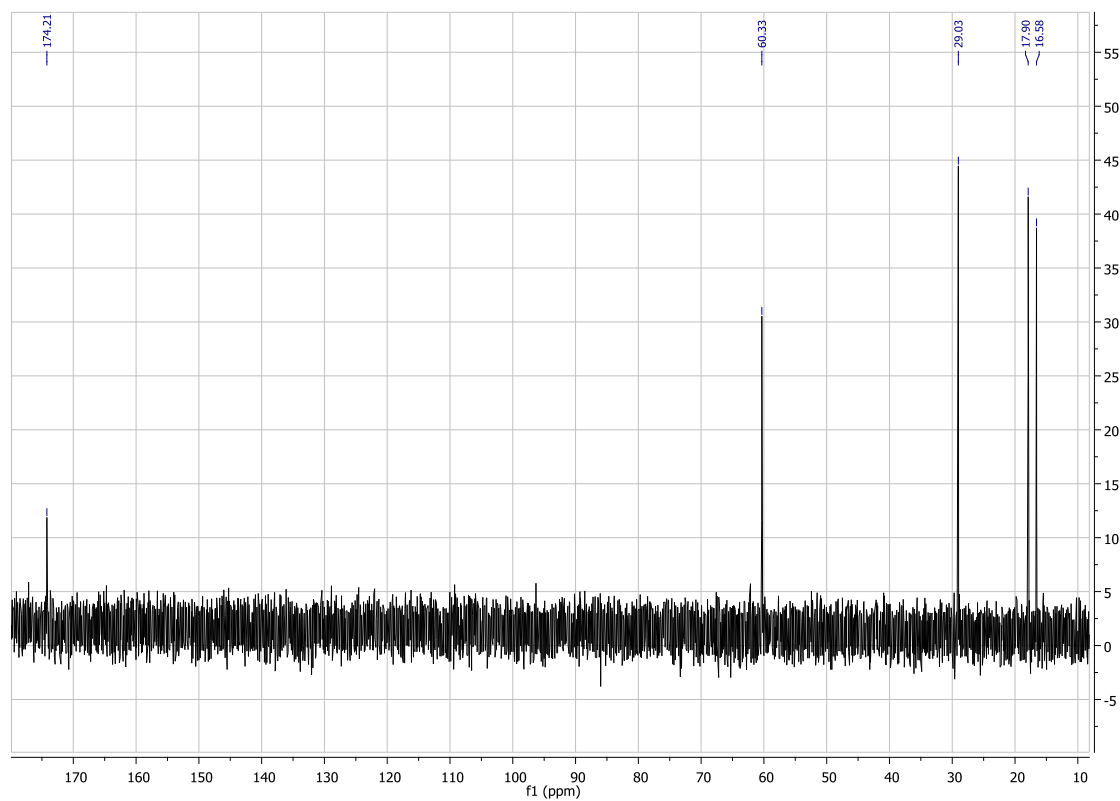
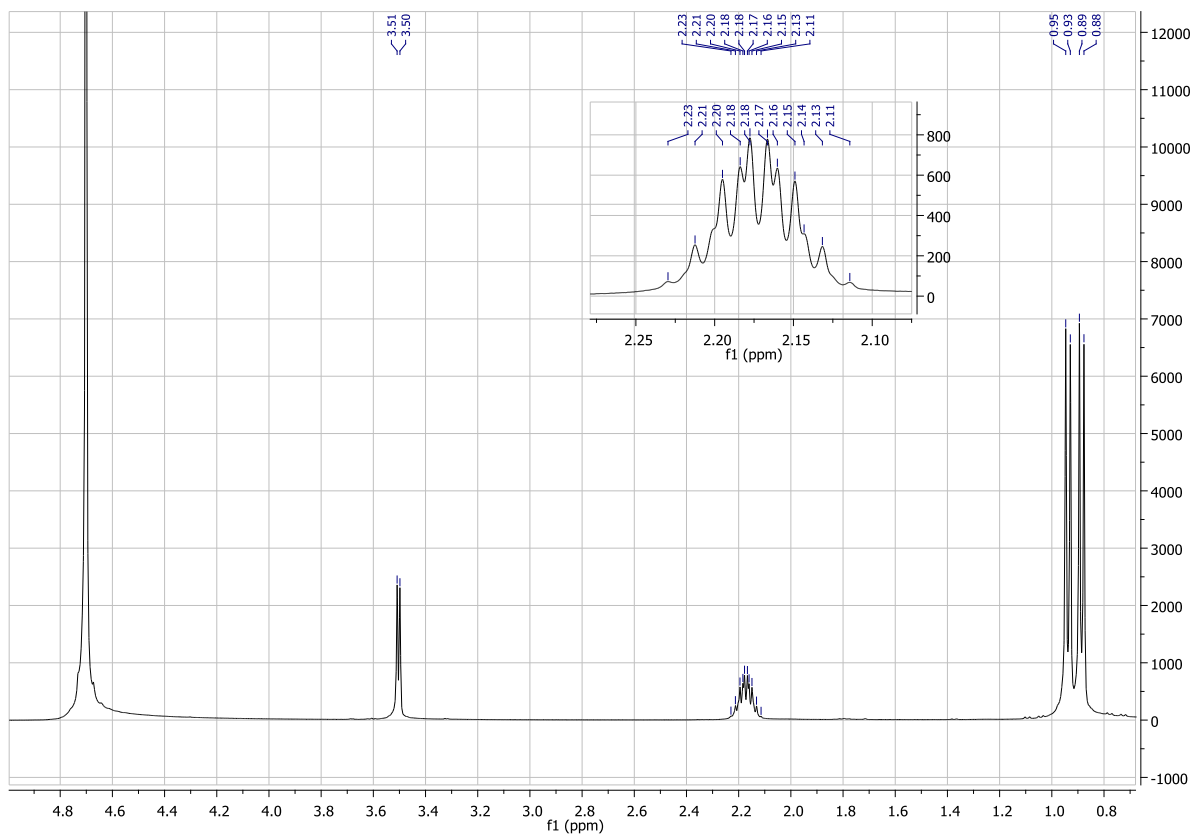




134. Nustatykite organinio junginio  $C_6H_8O$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$  ir  $^{13}C$  BMR spektrų:

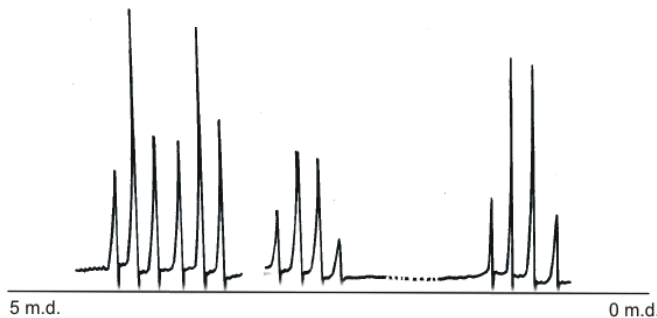


135. Nustatykite gamtinės aminorūgšties struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrų:

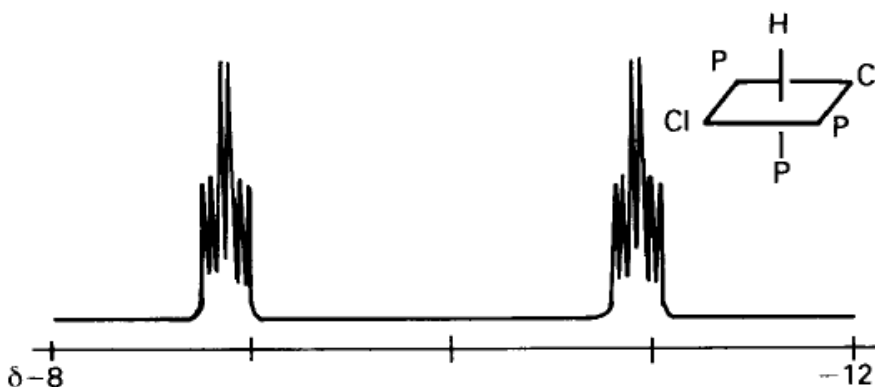


**Elementų organinių junginių ir neorganinių junginių struktūrų nustatymas iš viendimensinių BMR spektrų**

136. Interpretuokite pateiktą  $\text{GeH}_3\text{PH}_2$   $^1\text{H}$  BMR spektrą. Paaiškinkite signalų multipletumą.

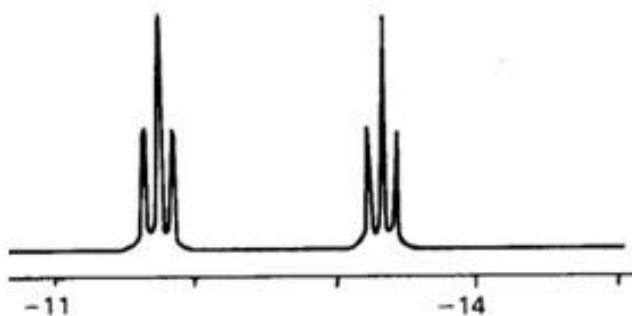


137. Interpretuokite pateiktą  $\text{RhHCl}_2(\text{PPh}_3)_3$   $^1\text{H}$  BMR spektrą. Paaiškinkite signalų multipletumą.

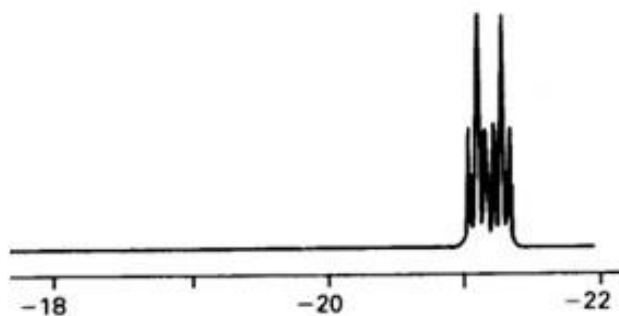


138. Pasiūlykite dviejų izomerų, turinčių molekulinę formulę  $\text{IrHCl}_2(\text{P}(\text{CH}_3)_3)_3$ , erdvines struktūras, remdamiesi jų  $^1\text{H}$  BMR spektrų fragmentais. Atsakymą motyvuokite. *Pastaba.* Sąveika tarp  $^1\text{H}$  ir  $^{191,193}\text{Ir}$  panaikinta.

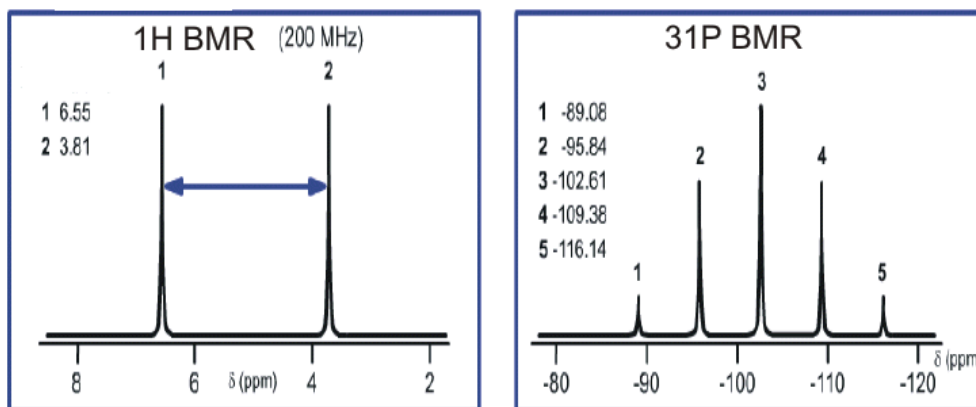
*Pirmasis izomeras:*



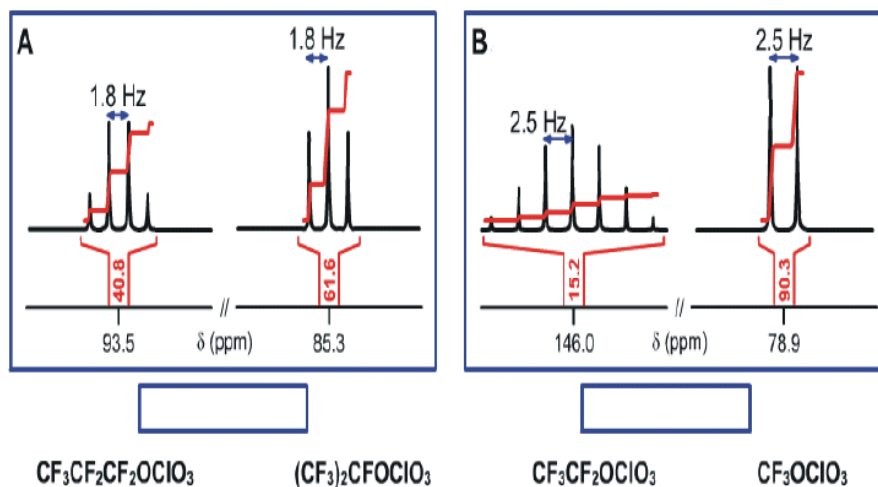
Antrasis izomeras:



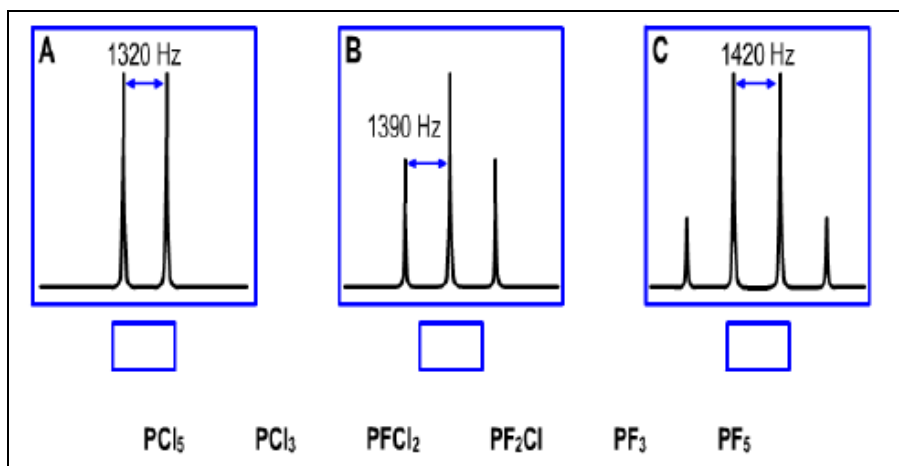
139. Remdamiesi pateiktais BMR spektrais nustatykite  $P_xH_y$  struktūrą, apskaičiuokite sąveikos konstantas. *Pastaba.* BMR spektrometro darbiniai dažniai:  $^1H$  – 200 MHz;  $^{31}P$  – 81 MHz.



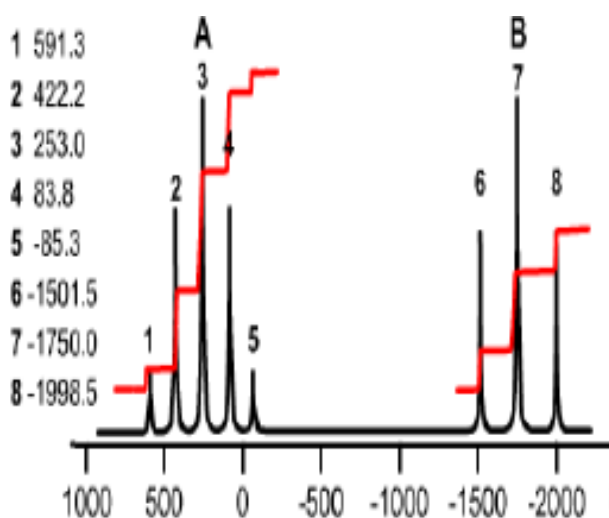
140. Kuriems iš pavaizduotų junginių priklauso  $^{19}F$  BMR spektrai **A** ir **B**? Atsakymą motyvuokite:



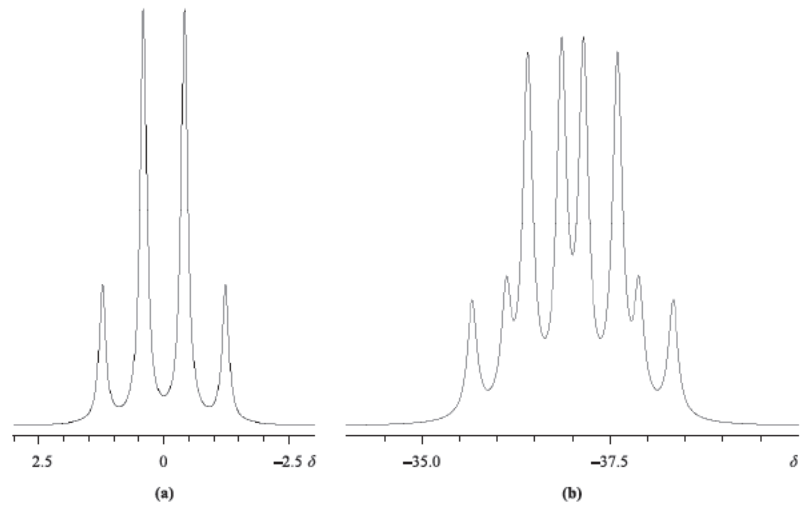
141. Kuriems iš pavaizduotų junginių priklauso  $^{31}\text{P}$  BMR spektrai A – C?



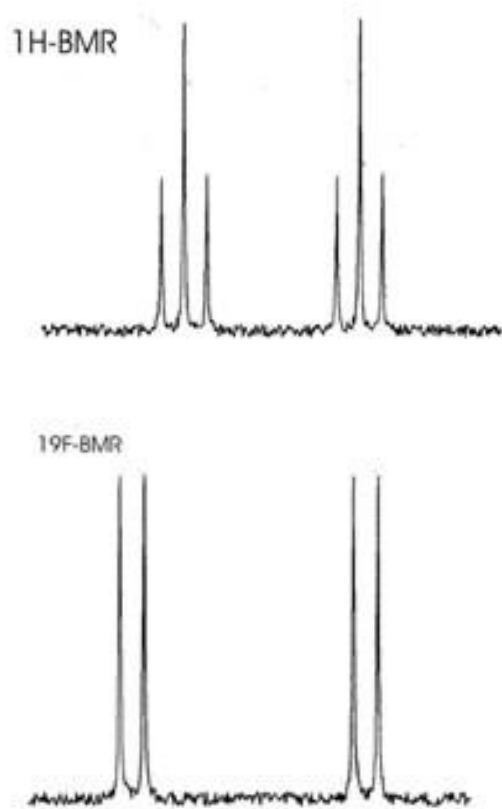
142. Toliau yra pateiktas reakcijos mišinio, kuriame galėtų būti  $\text{XeF}^+$ ,  $\text{XeF}_2$ ,  $\text{XeF}_3^+$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{XeF}_5^+$  ar  $\text{XeF}_6$   $^{129}\text{Xe}$  BMR spektras. Jame matyti dviejų dalelių A ir B multiplietai. Nustatykite A ir B struktūras, apskaičiuokite sąveikos konstantas ir dalelių koncentracijas mišinyje (%). *Pastaba:* BMR spektrometro darbinis dažnis 22,6 MHz.

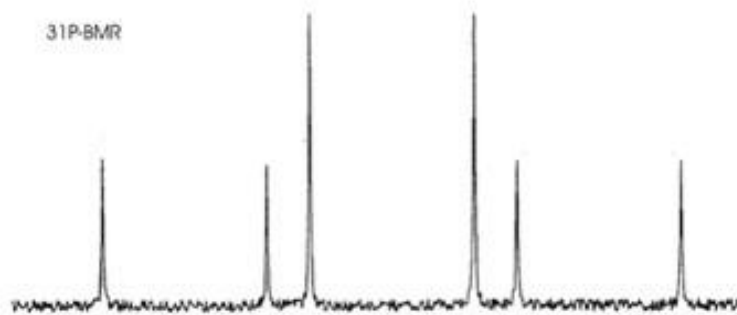


143. Kaip turėtų atrodyti tetraedrinio komplekso  $\text{Rh}(\text{NO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$   $^{109}\text{Rh}$  BMR ir  $^{31}\text{P}$  BMR spektrai?  $I(^{31}\text{P}) = I(^{109}\text{Rh}) = \frac{1}{2}$ , sąveikos tarp  $^{31}\text{P}$  ir  $^{109}\text{Rh}$  nepaisykite.
144. Kokia yra  $\text{IrCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$  geometrija (tetraedrinė ar kvadratinė), jeigu šio kompleksio  $^{31}\text{P}$  BMR spektre yra vienas dubletas ir vienas triplietas?  $^{31}\text{P}$  ir  $^1\text{H}$ ,  $^{191}\text{Ir}$  ir  $^{193}\text{Ir}$  sąveikų nepaisykite.
145. Paaiškinkite, kodėl skiriasi  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  (a) ir  $\text{Ph}_2\text{PH} \cdot \text{BH}_3$  (b)  $^{11}\text{B}$  BMR spektrai? Paaiškinkite signalų multiplietumą, nubraižykite medžio diagramas ( $\text{THF}$  – tetrahidrofuranas).

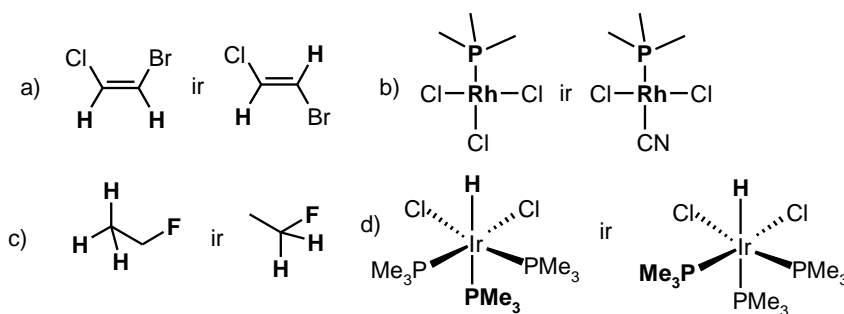


146. Interpretuokite pateiktus  $\text{H}(\text{P}=\text{O})\text{F}_2$   $^1\text{H}$ -,  $^{19}\text{F}$ - ir  $^{31}\text{P}$ -BMR spektrus. Paaiškinkite signalų multipletumus, nubraižykite „medžio“ diagramas, įvertinkite sąveikų santykinę stiprumą.

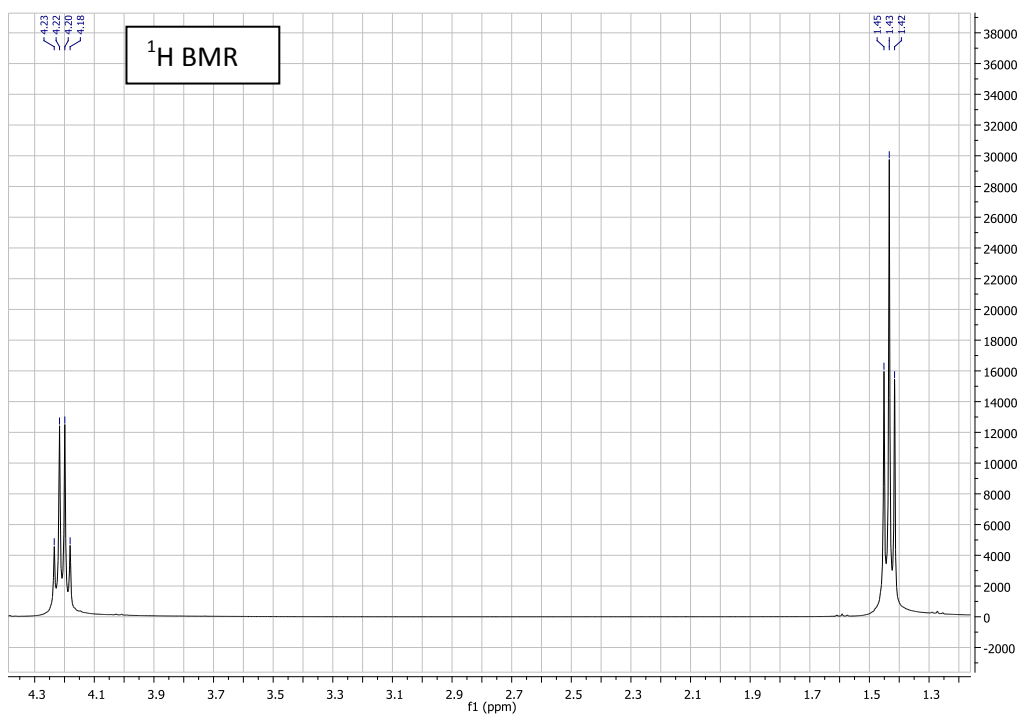


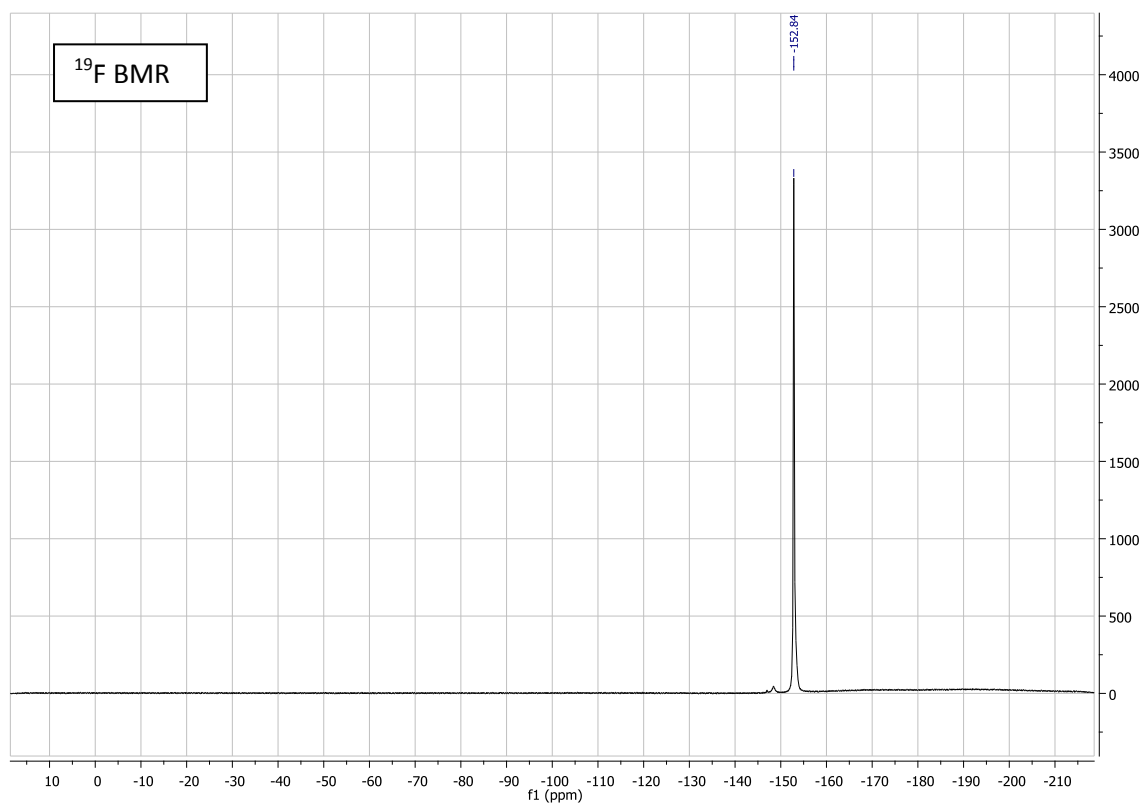
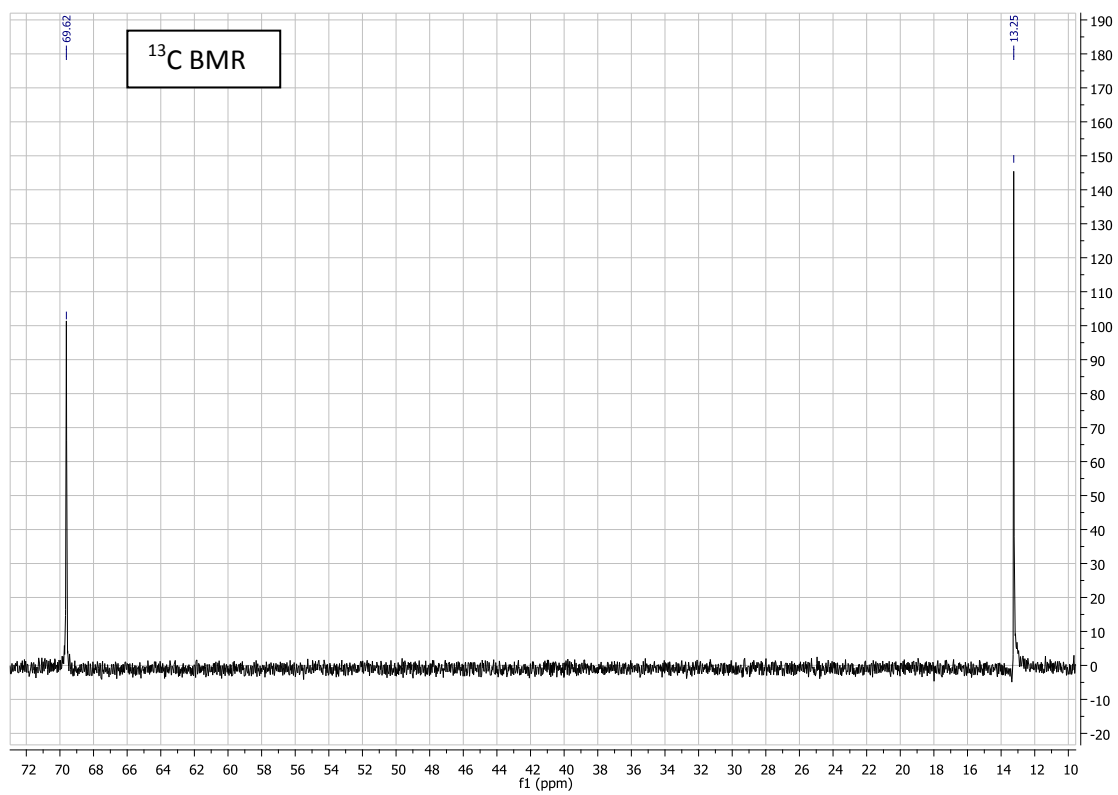


147. Schemiškai pavaizduokite, kaip turėtų atrodyti  $\text{NaBH}_4$   $^1\text{H}$  BMR ir  $^{11}\text{B}$  BMR spektrai ( $I(^{10}\text{B}) = 3$ ;  $^{10}\text{B}$  paplitimas 19,6 %;  $I(^{11}\text{B}) = 3/2$ ;  $^{11}\text{B}$  paplitimas 80,4 %).
148. Palyginkite pavaizduotų junginių porų sąveikos konstantas tarp pažymėtų branduolių. Atsakymą trumpai pagrįskite.

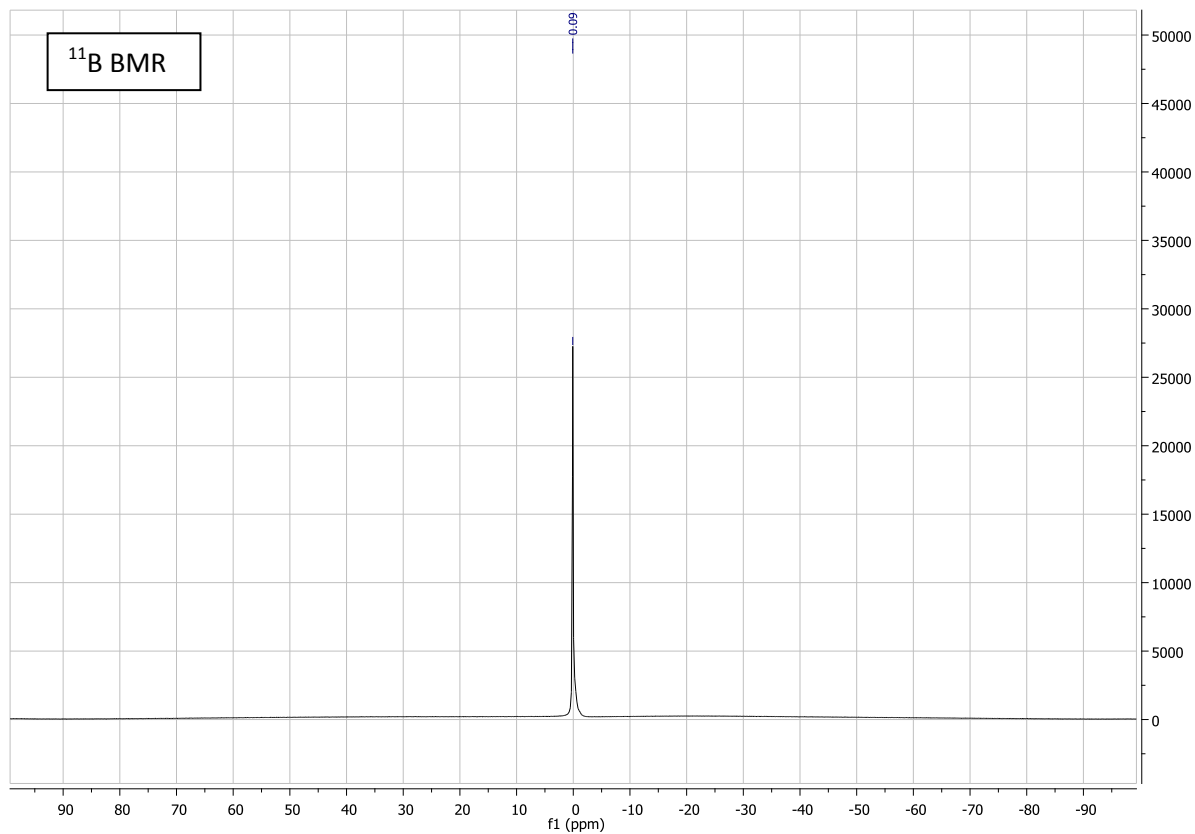


149. Kokio junginio spektrai yra pateikti toliau?

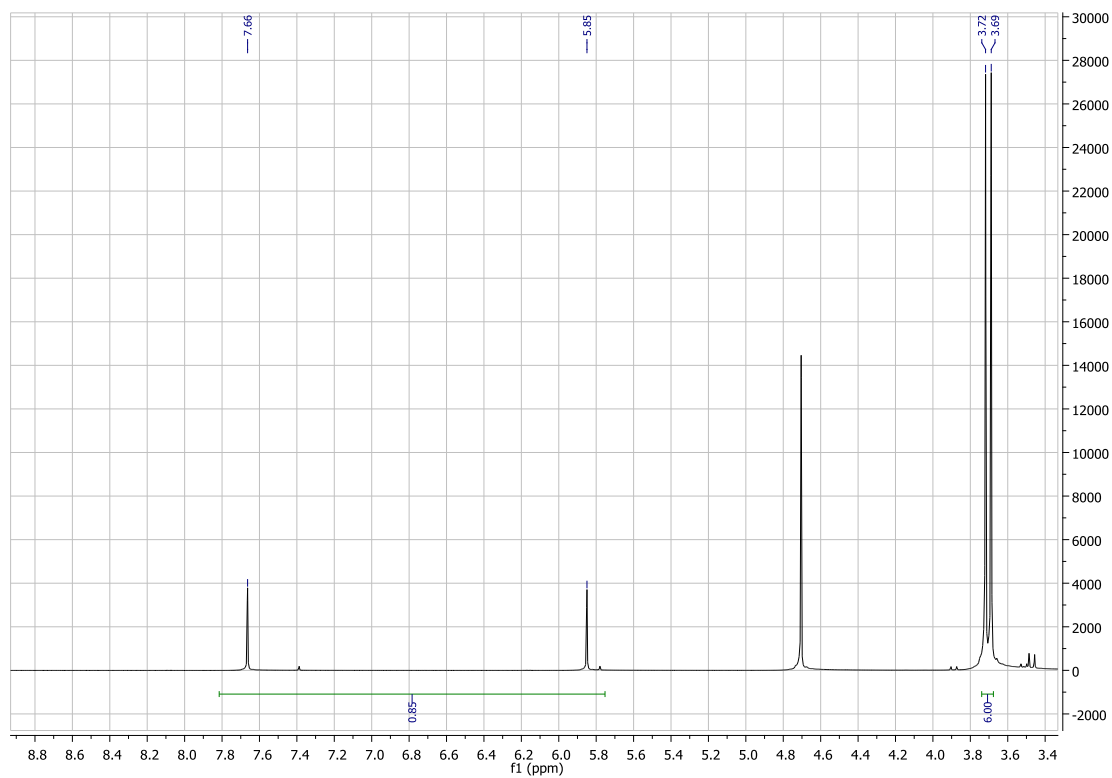


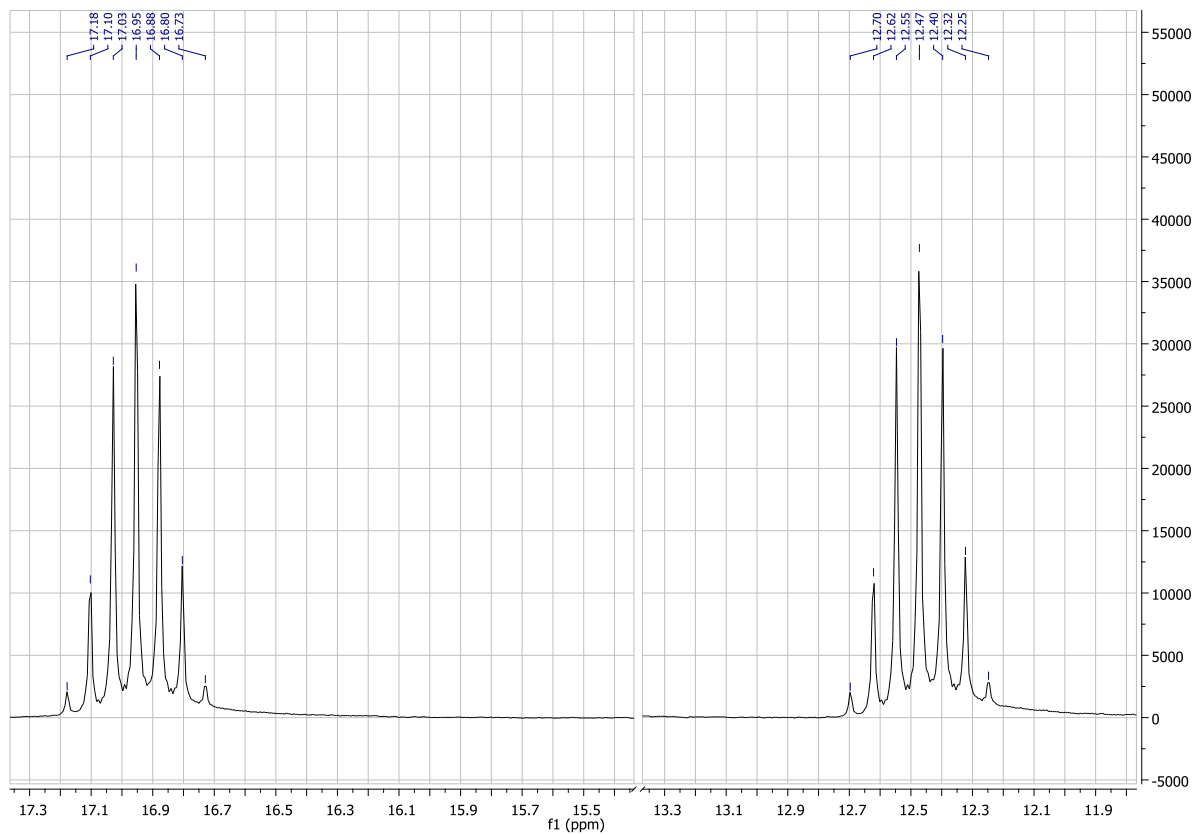
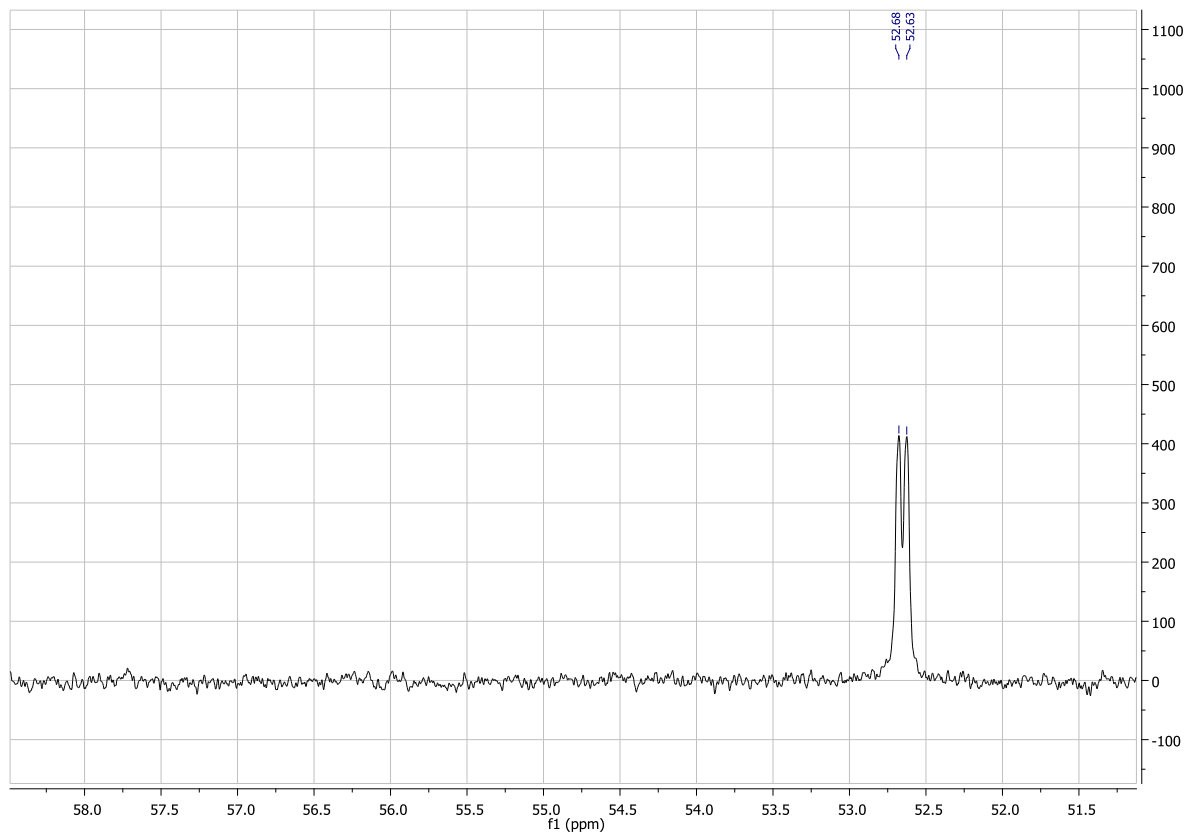


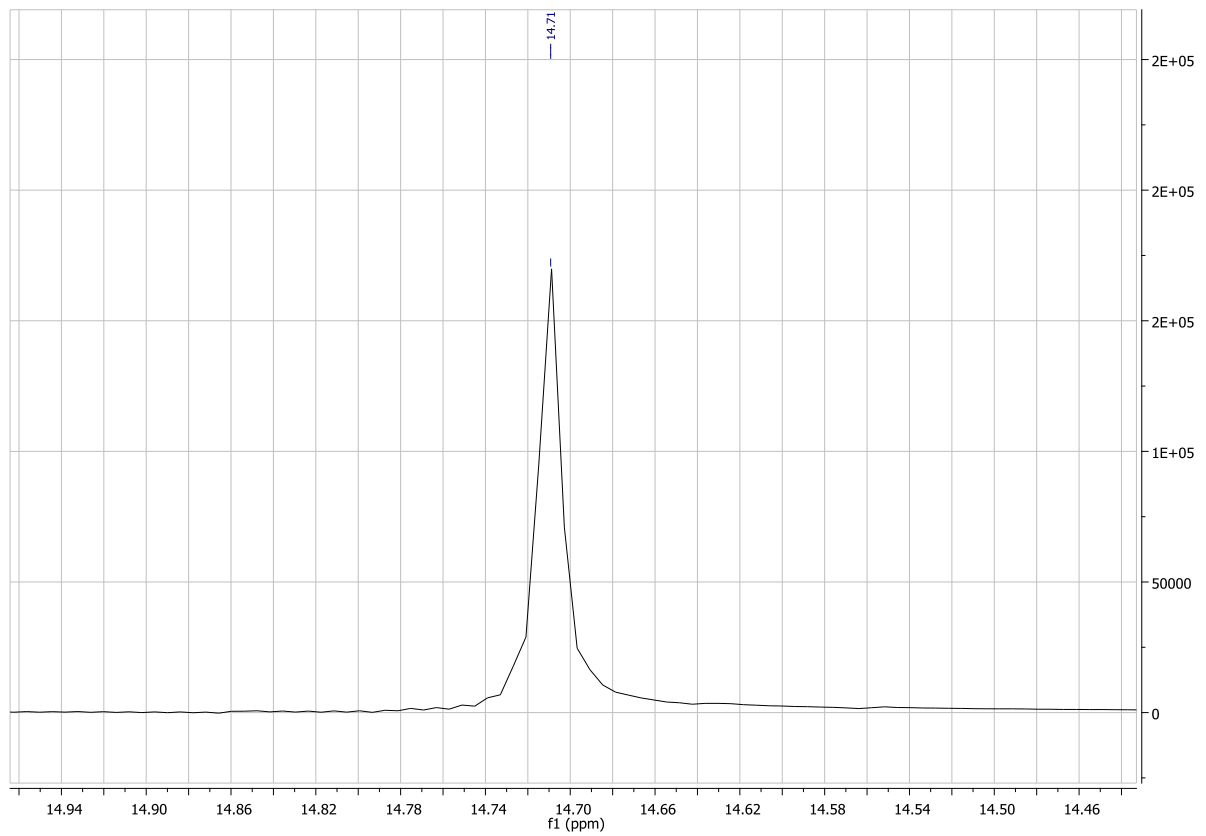




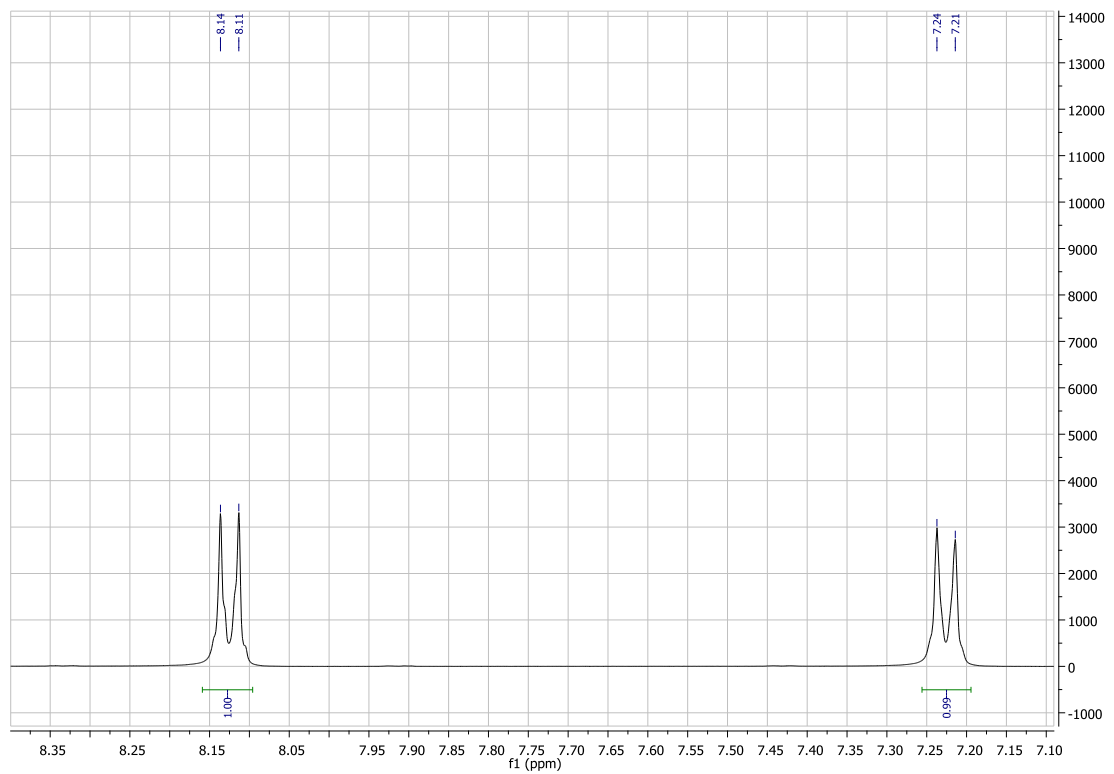
150. Nustatykite junginio struktūrą iš jo <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P ir <sup>31</sup>P{H}-BMR spektrų:

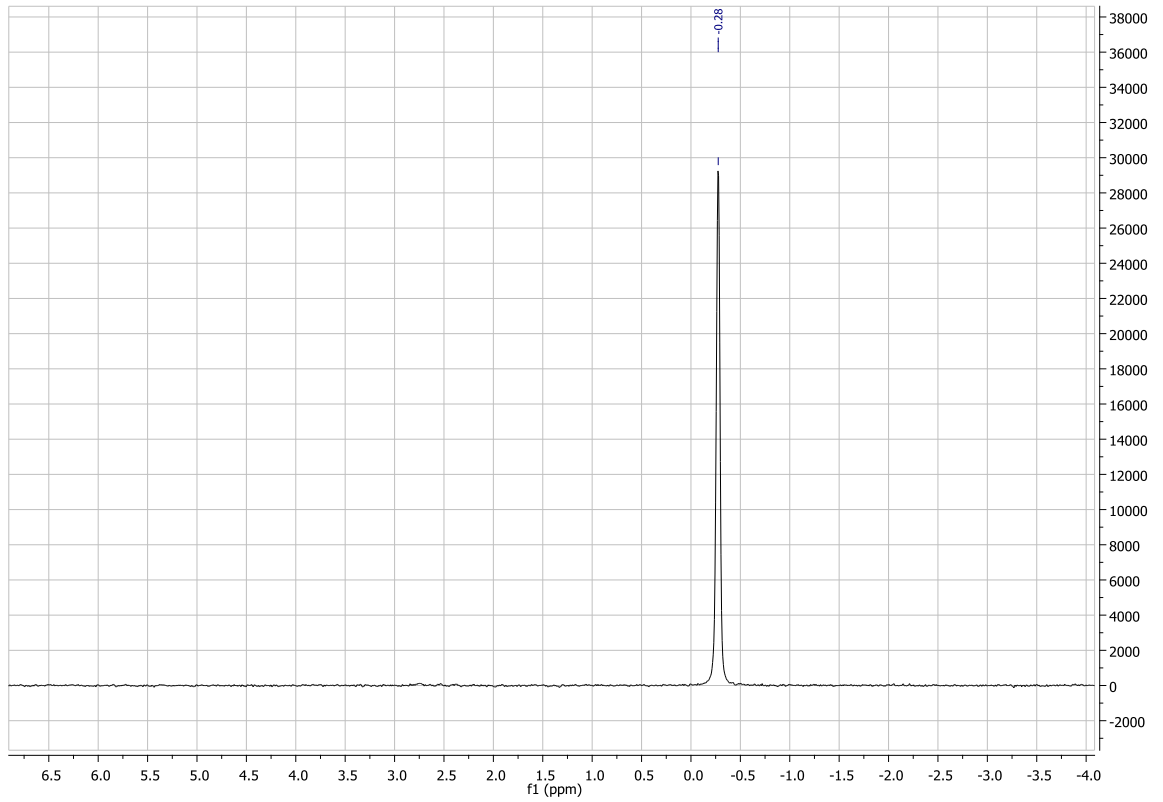
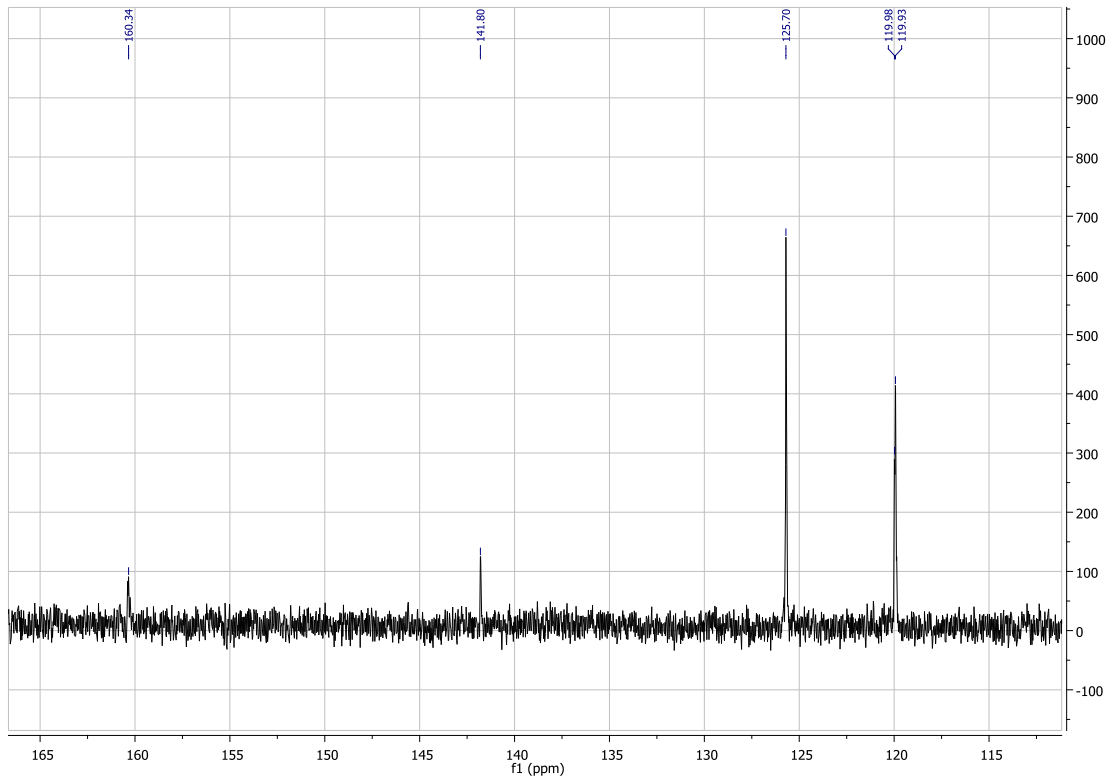






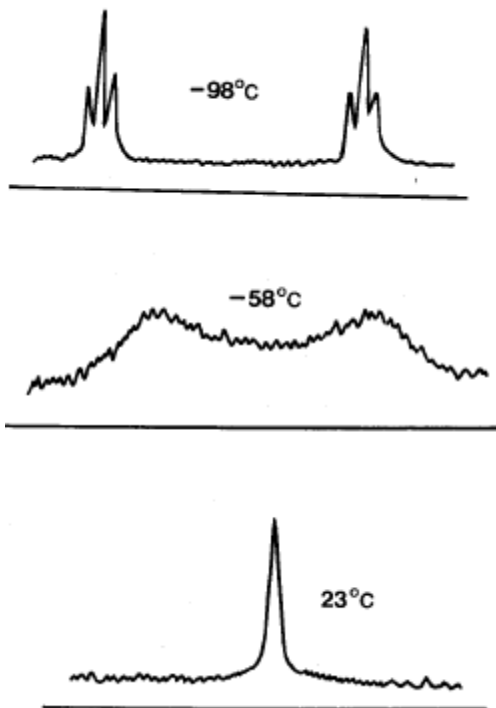
151. Nustatykite organinio junginio  $C_6H_6NO_5P$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$ ,  $^{13}C$  IR  $^{31}P$ -BMR spektrų.



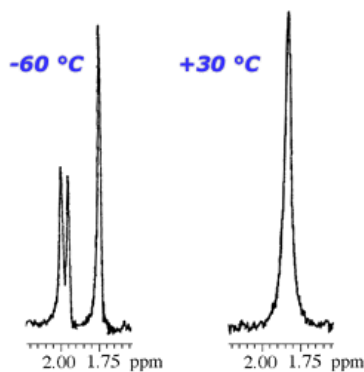


### Dinaminės BMR spektroskopijos uždaviniai

152.  $\text{SF}_4$   $^{19}\text{F}$  BMR spektrai skirtingose temperatūrose yra pateikti žemiau. Kodėl jie skiriasi? Kokia yra  $\text{SF}_4$  struktūra?

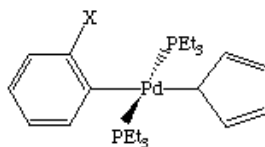


153. Tarkime, junginio konformacinė pusiausvyra yra lėta ir jo  $^1\text{H}$  BMR spektre yra du signalai ties 5,5 ir 6,8 m. d. Koks turi būti minimalus konformacinių kitimų skaičius per sekundę, kad šie signalai susiliėtų? (BMR spektrometro darbinis dažnis 350 MHz)?
154. *N,N*-dimetilnitrozoamino  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NO}$   $^1\text{H}$  BMR spektre yra du metilgrupių singletai, kurių rezonansiniai dažniai skiriasi 390 Hz (BMR spektrometro darbinis dažnis lygus 600 MHz). Esant kokiam rotacijų apie N–N ryšį skaičiui per sekundę signalai susilies?
155.  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$   $^{13}\text{C}$  BMR spektre, užrašytame  $-80^\circ\text{C}$  temperatūroje, yra du singletai ties 182 (šešių anglies branduolių) ir 234 (dviejų anglies branduolių) m. d. Kokia yra šio komplekso struktūra? Kaip atrodys komplekso  $^{13}\text{C}$  BMR spektras, užrašytas kambario temperatūroje (nurodykite signalų skaičių ir jų cheminius poslinkius)?
156. (S)  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ (tetrametilalenas)  $^1\text{H}$  BMR spektrai skirtingose temperatūrose atrodo taip:

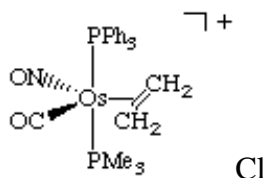


Paiškinkite skirtumus (tetrametilalenas –  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ).

157. Pavaizduoto metalų organinio junginio  $^{31}\text{P}$  BMR spektre, užrašytame esant  $-80$  °C temperatūrai, yra du dubletai ( $^{31}\text{P}$  ir  $^1\text{H}$  sąveika panaikinta). Paaškindite šių dubletų atsiradimą. Kaip atrodys šio junginio  $^{31}\text{P}$  BMR spektras, užrašytas  $100$  °C temperatūroje?



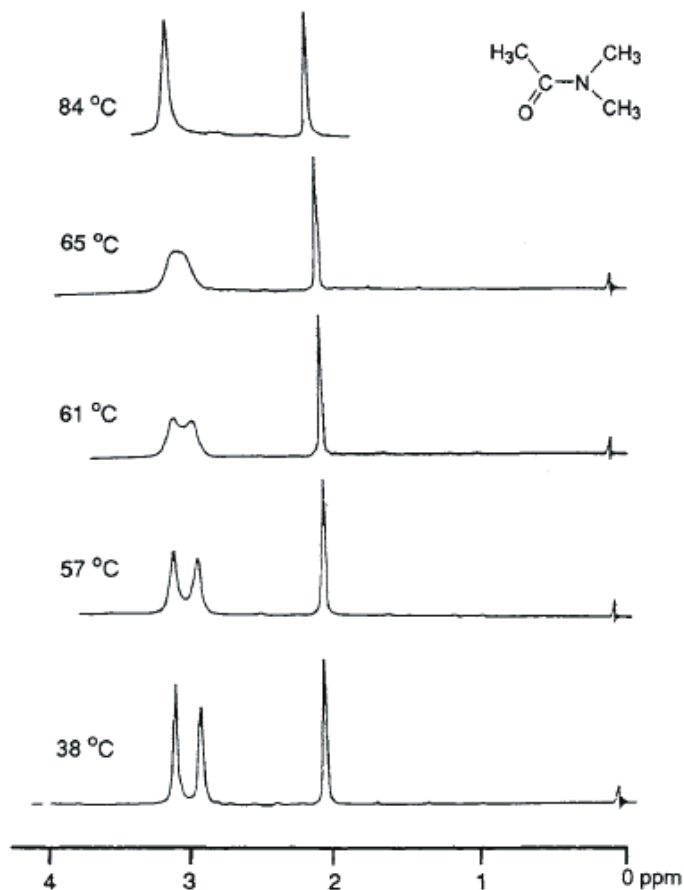
158. (S) Užrašius toliau pavaizduoto kompleksinio junginio ir etileno mišinio (molių santykis 1:1)  $^1\text{H}$  BMR spektrą  $0$  °C temperatūroje, buvo pastebėta, kad jame be aromatinių protonų ir metilgrupių signalų yra dar vienas keturių protonų singletas ties  $4,9$  m. d. ir du dubletai – dviejų protonų ties  $6,7$  m. d. ( $J = 2$  Hz) ir dviejų protonų ties  $7,5$  m. d. ( $J = 2$  Hz). Priskirkite šiuos signalus, paaškindite multipletumą. Užrašius to paties tirpalo  $^1\text{H}$  BMR spektrą  $80$  °C temperatūroje buvo pastebėta, kad jame liko tik singletas ties  $6,0$  m. d. ir tie patys aromatiniai protonų ir metilgrupių signalai. Paaškindite šiuos reiškinius. Kokiems protonams priskirtumėte singletą ties  $6,0$  m. d. ( $^{31}\text{P}$  ir  $^1\text{H}$  sąveika panaikinta)?



159. Kompleksinio junginio  $[\text{Rh}(\text{PEt}_3)_3\text{Cl}_2\text{Br}]$   $^{31}\text{P}$  BMR spektre yra dubleto dubletas ties  $-4,3$  m. d. ir tripleto dubletas ties  $-20$  m. d. Pavaizduokite dvi galimas šio komplekso erdvinės struktūras (sąveika tarp  $^{31}\text{P}$  ir  $^1\text{H}$  panaikinta). Kaip atrodytų šių izomerų  $^{35}\text{Cl}$  BKR spektrai?
160. Jodo pentafluorido ( $\text{IF}_5$ )  $^{19}\text{F}$  BMR spektre (užrašytas esant  $200$  K temperatūrai) yra vienas dubletas ir vienas pentetas. Ką būtų galima pasakyti apie šio junginio

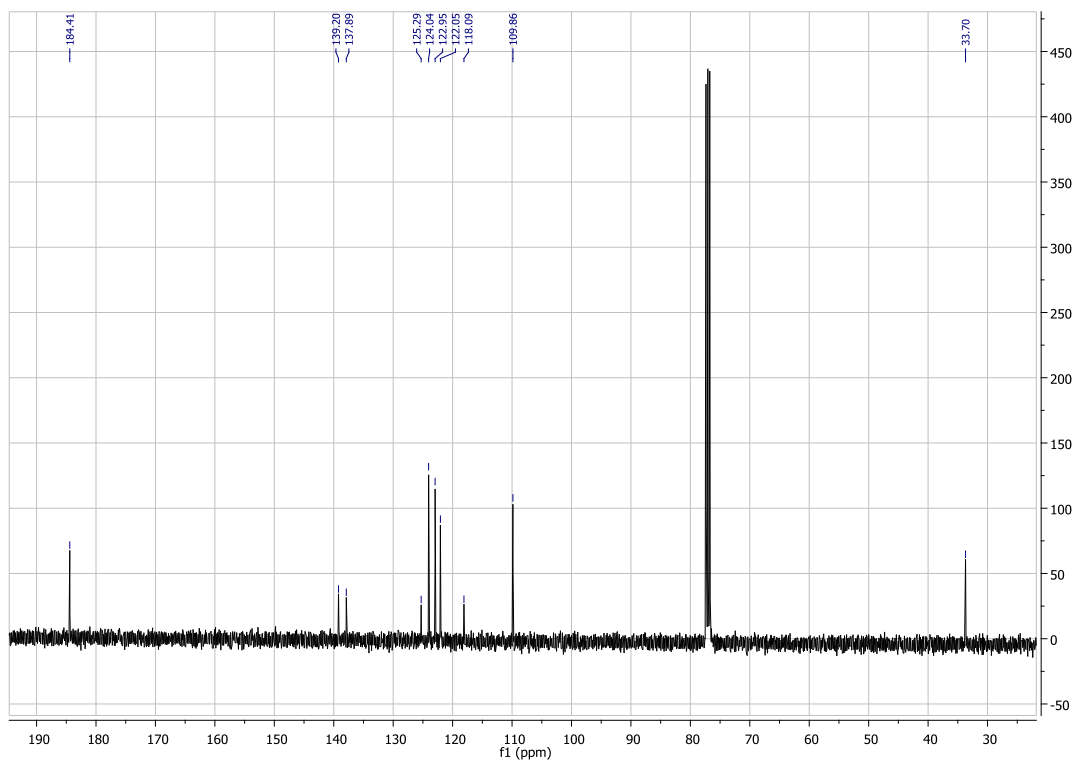
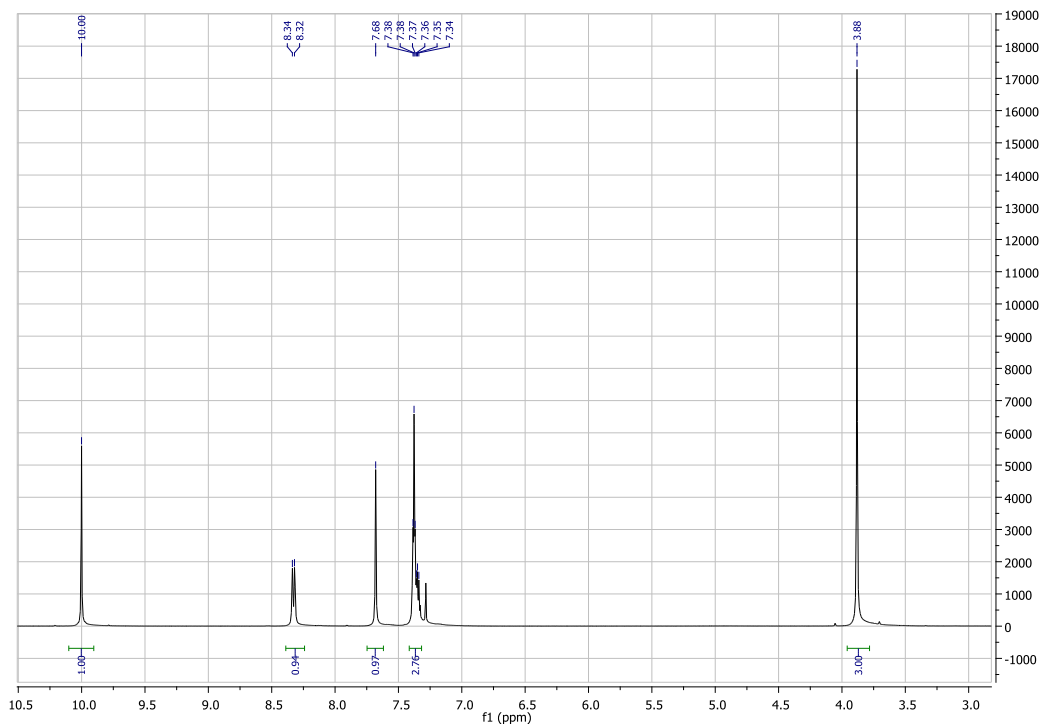
struktūrą? Jei spektrą rašytume kambario temperatūroje, gautume tik vieną singletą. Paaiškinkite šiuos skirtumus.

161. Žemiau yra pateikti *N,N*-dimetilacetamido  $^1\text{H}$  BMR spektrai, užrašyti skirtingose temperatūrose. Paaiškinkite skirtumus. Kaip šiuo atveju vadinama 65 °C temperatūra?

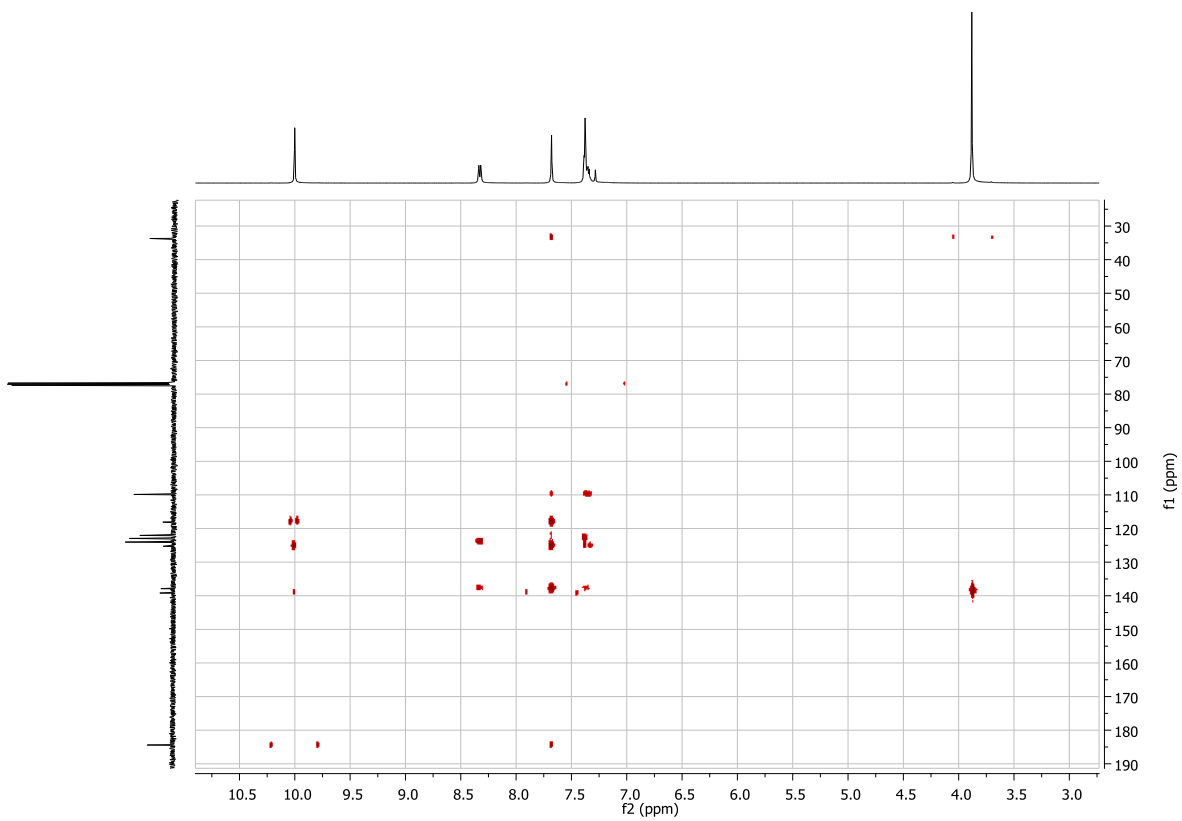
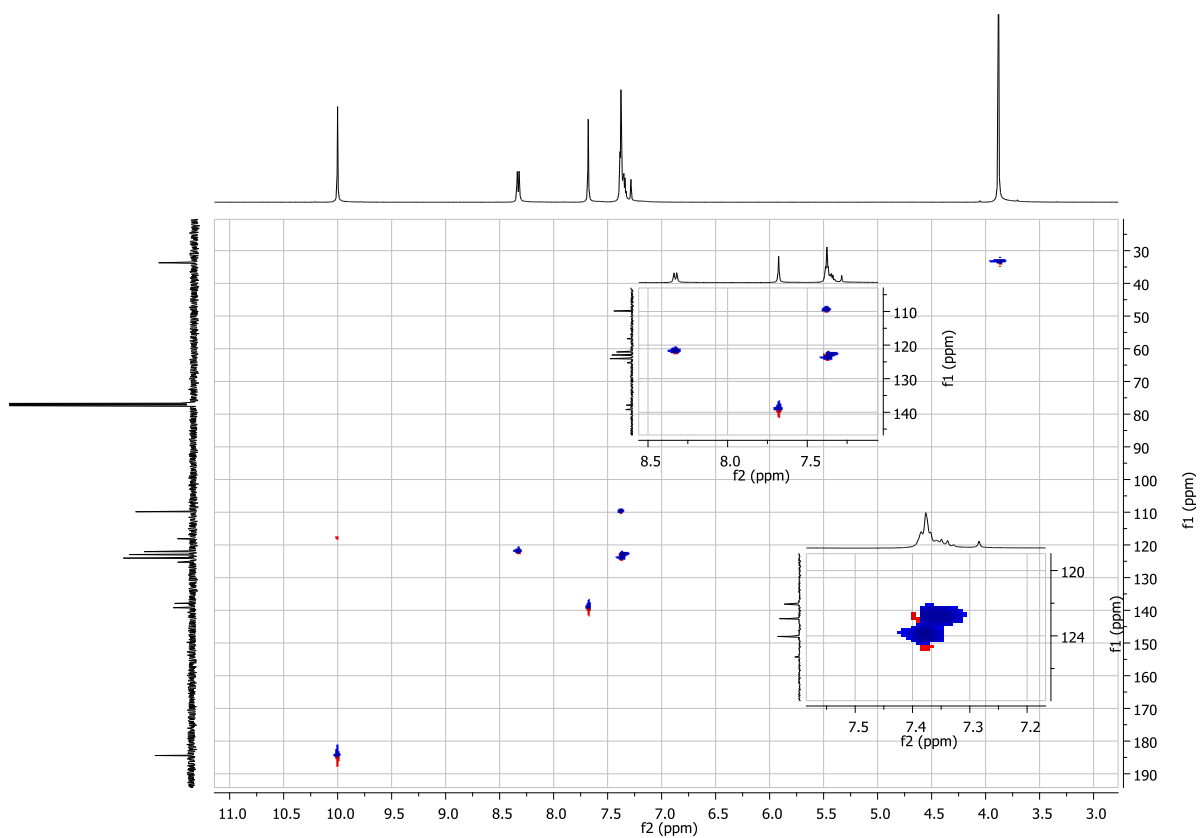


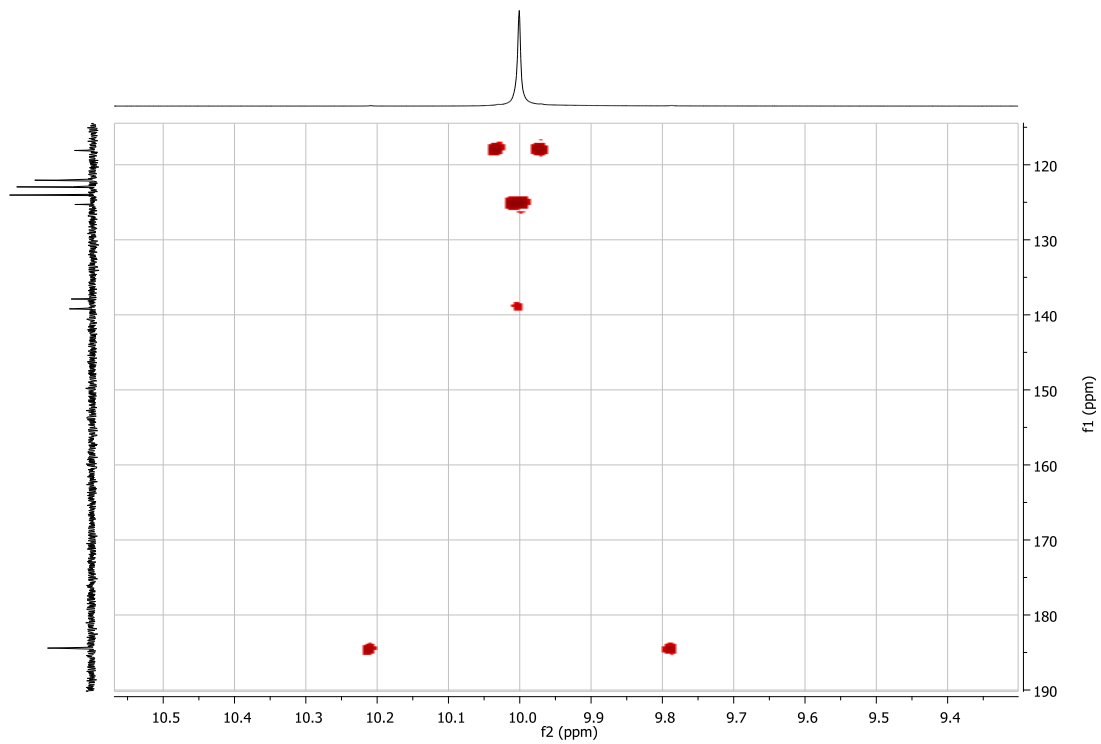
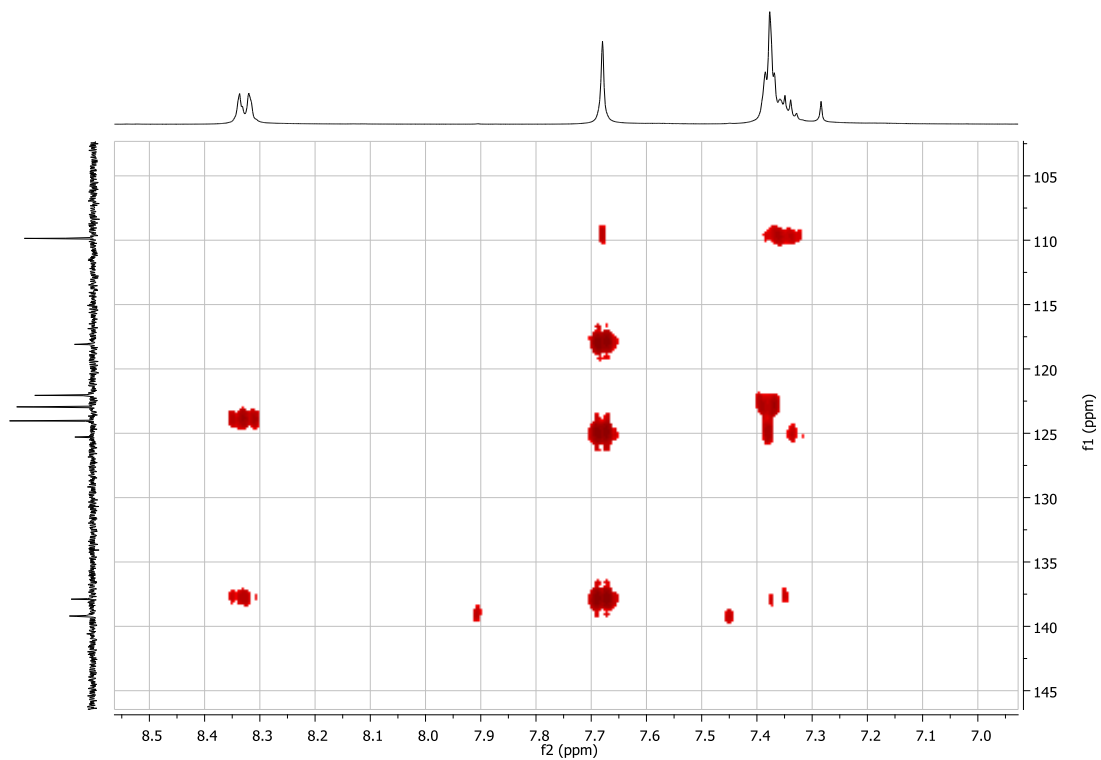
## Organinių junginių struktūros nustatymas iš viendimensinių ir dvidimensinių BMR spektrų

162. Nustatykite organinio junginio, kuriuo tiksli molekulinė masė yra 159,0684 a.m.v., struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -BMR, HSQC ir HMBC spektrų. Priskirkite signalus konkreitiems  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  branduoliams.

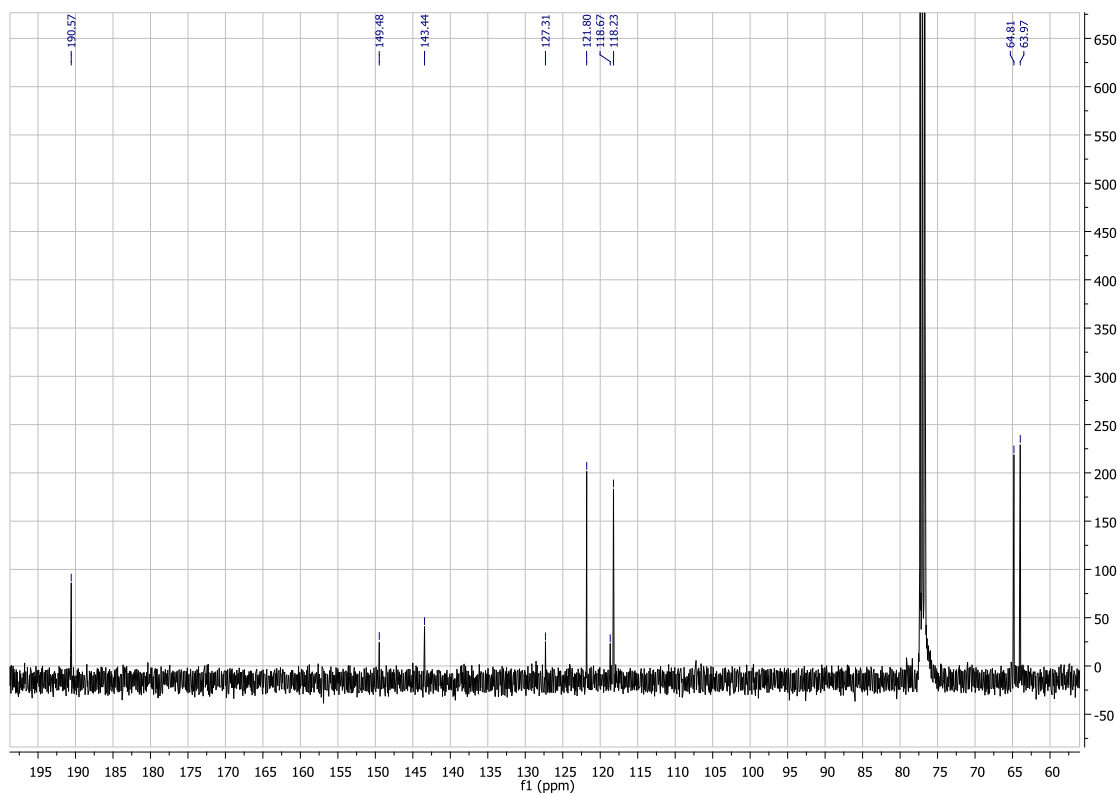
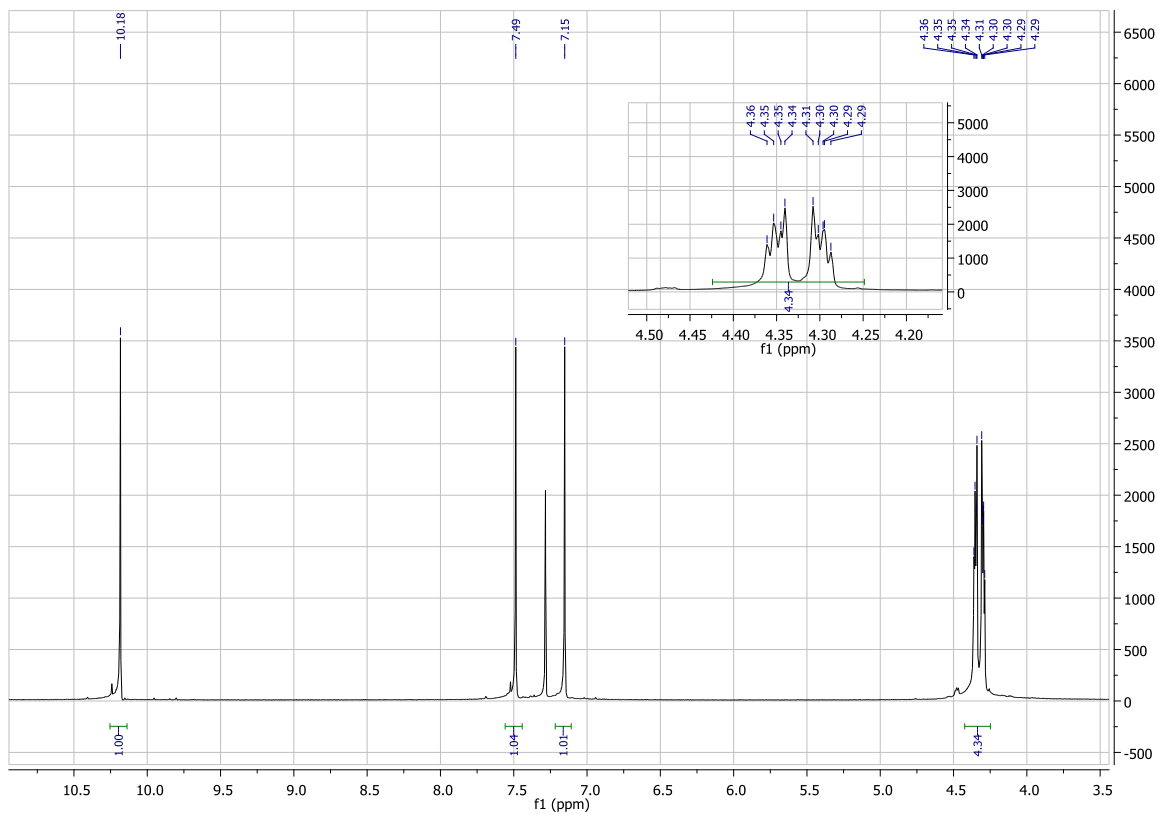


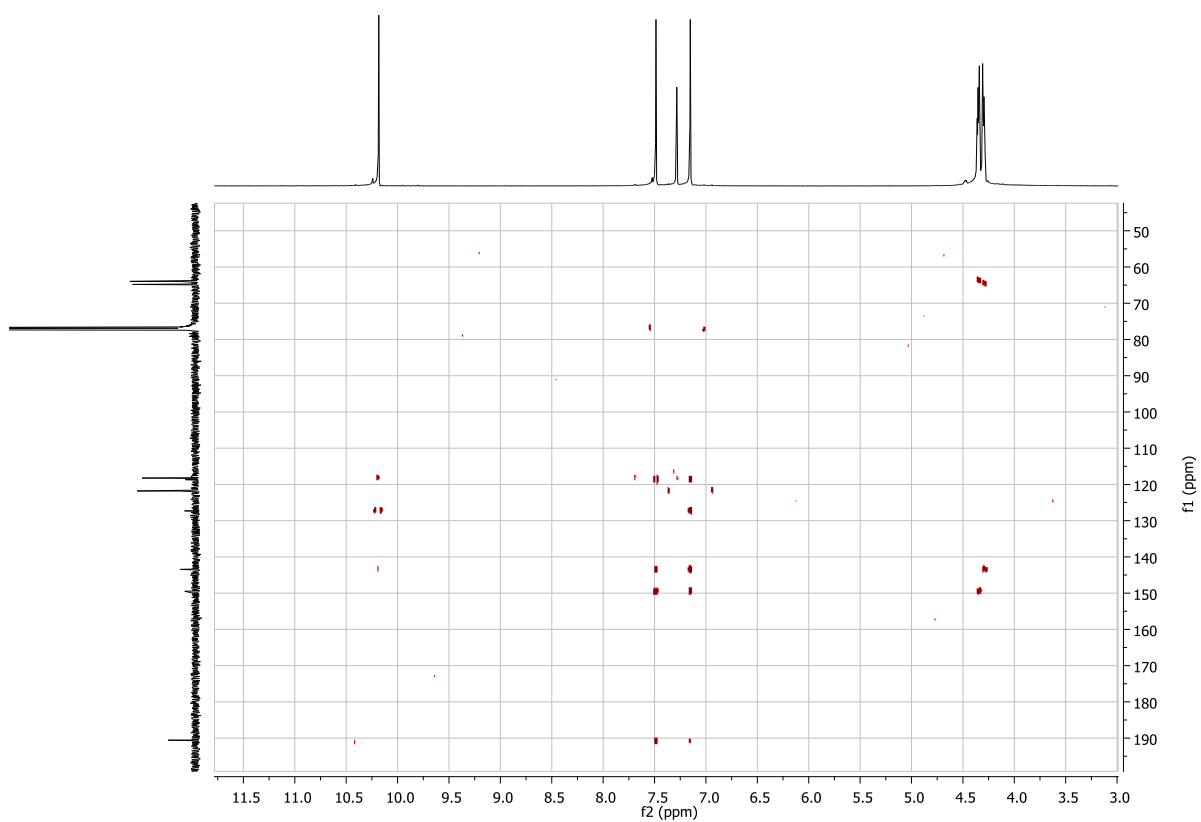
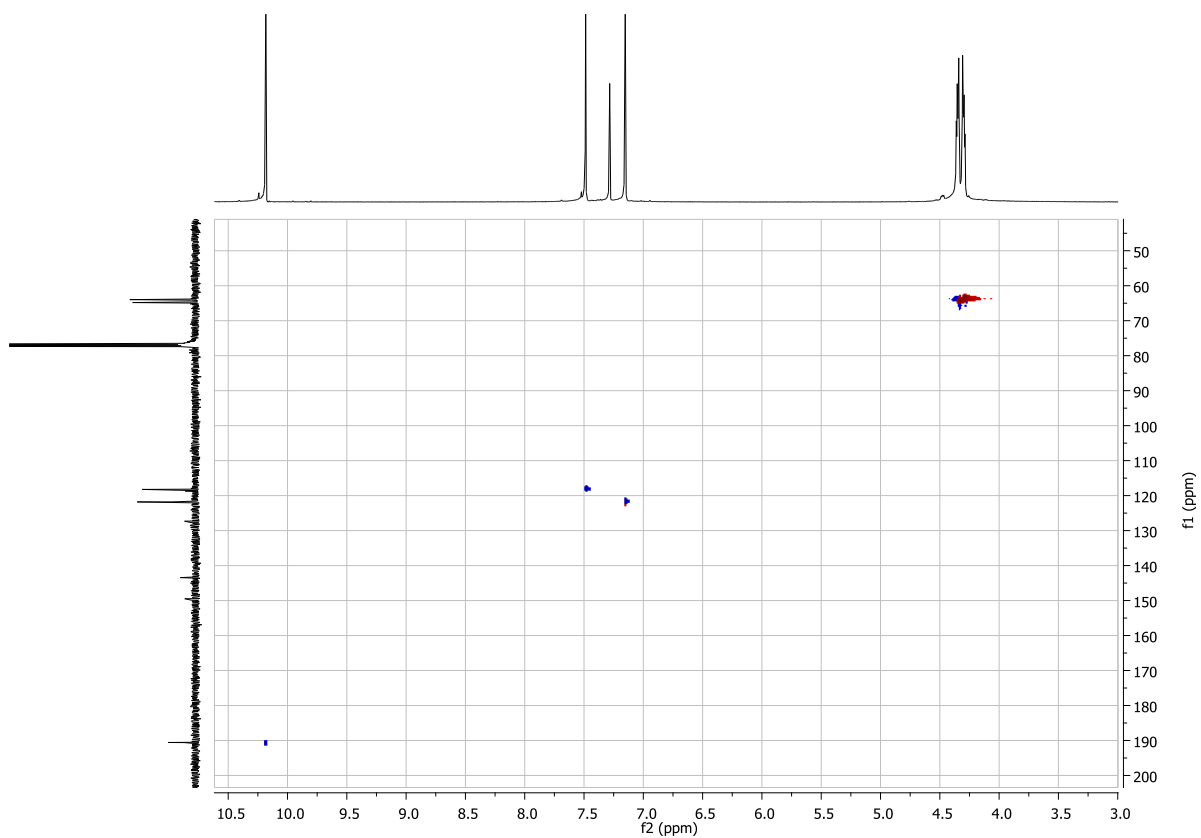


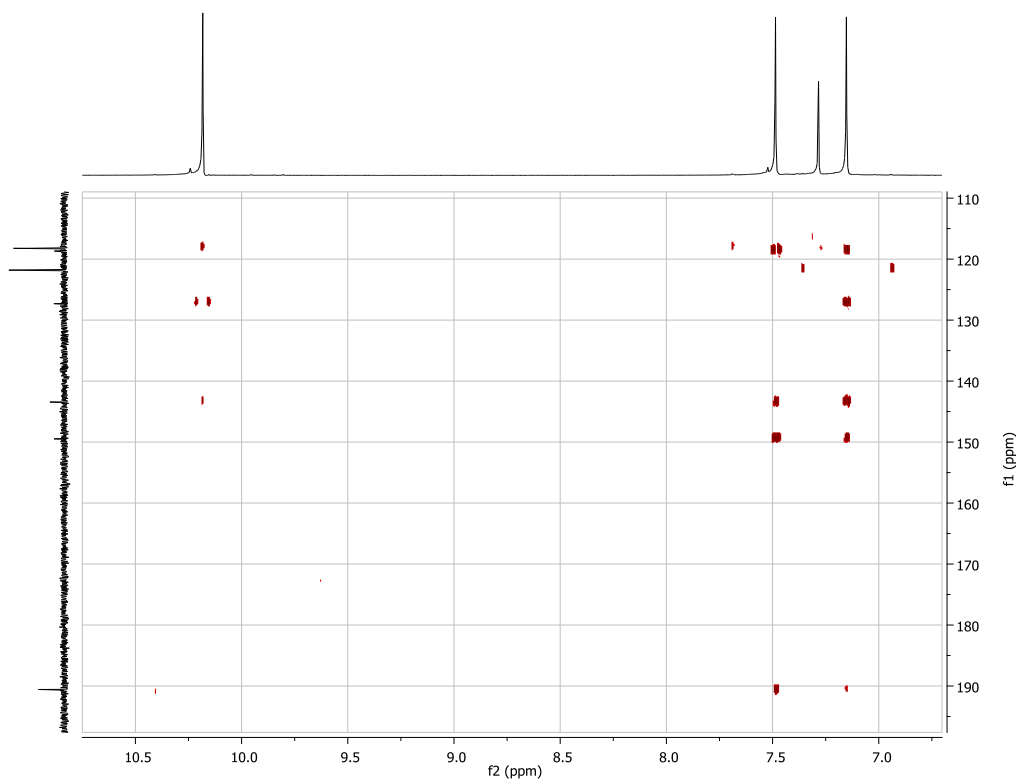




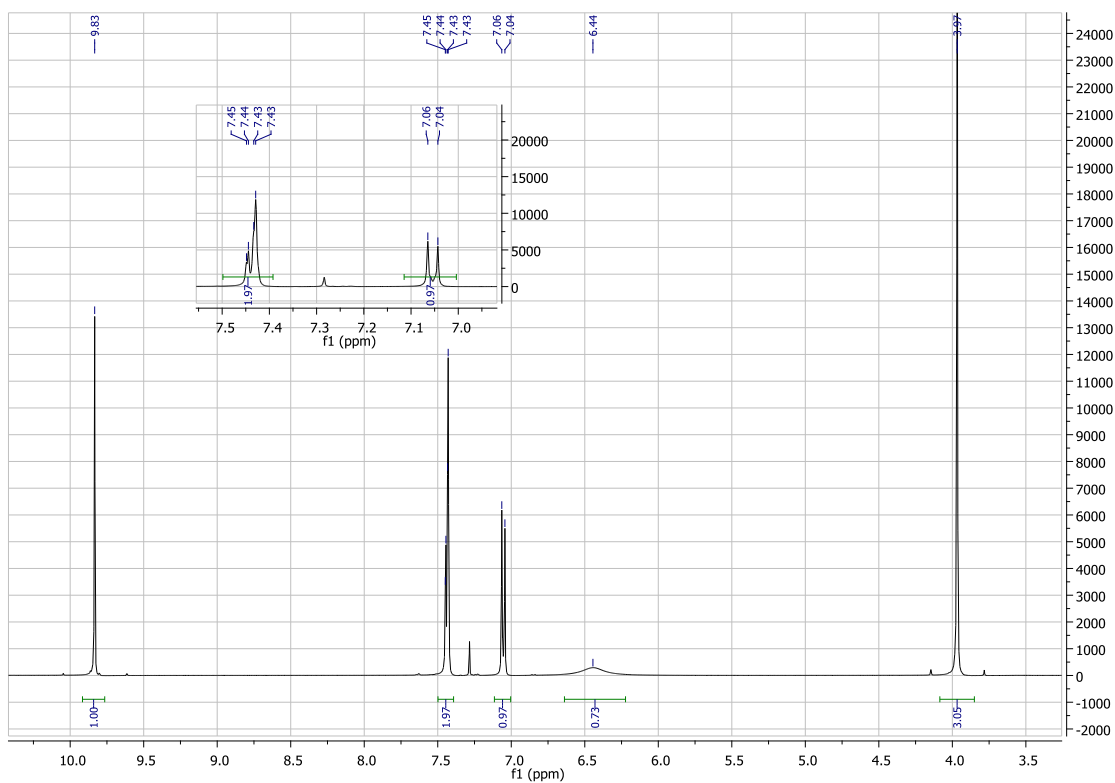
163. Nustatykite organinio junginio  $C_9H_7BrO_3$  struktūrinę formulę iš jo  $^1H$ -,  $^{13}C$ -BMR, HSQC ir HMBC spektrų. Priskirkite signalus konkrečioms  $^1H$  ir  $^{13}C$  branduoliams.

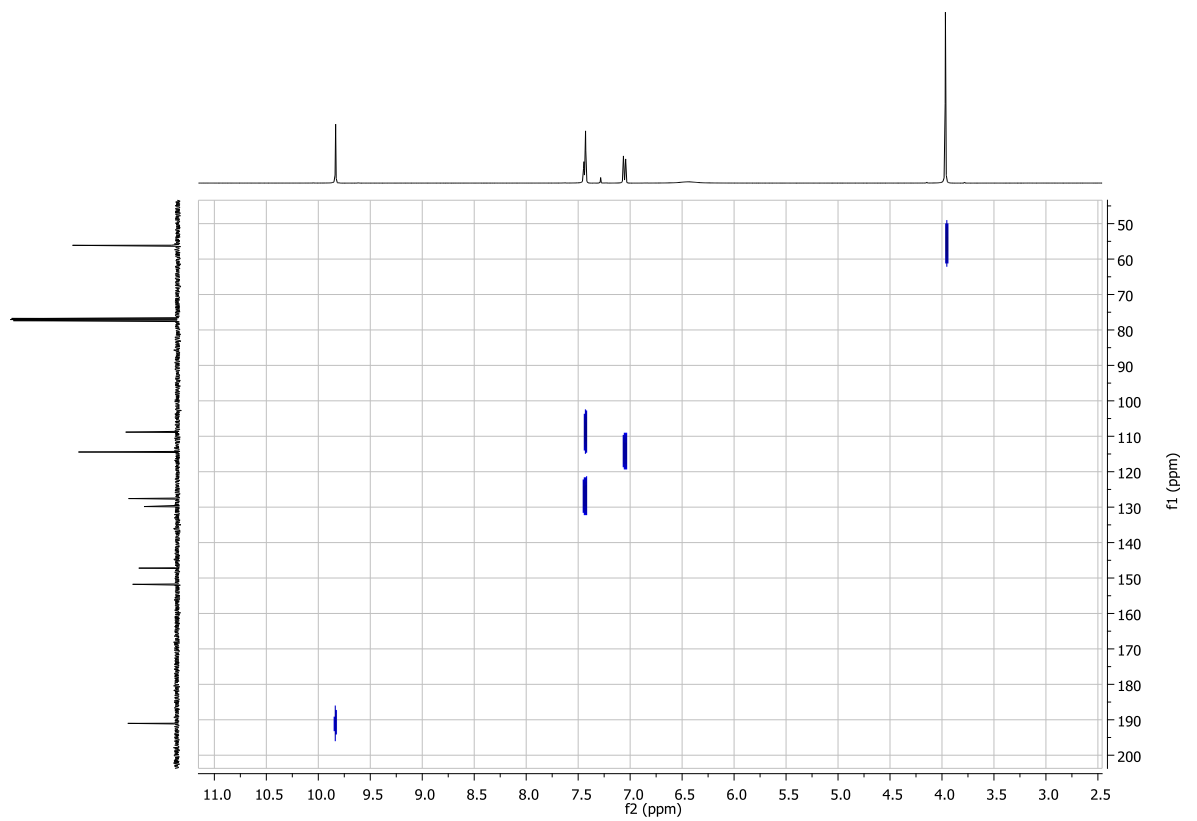
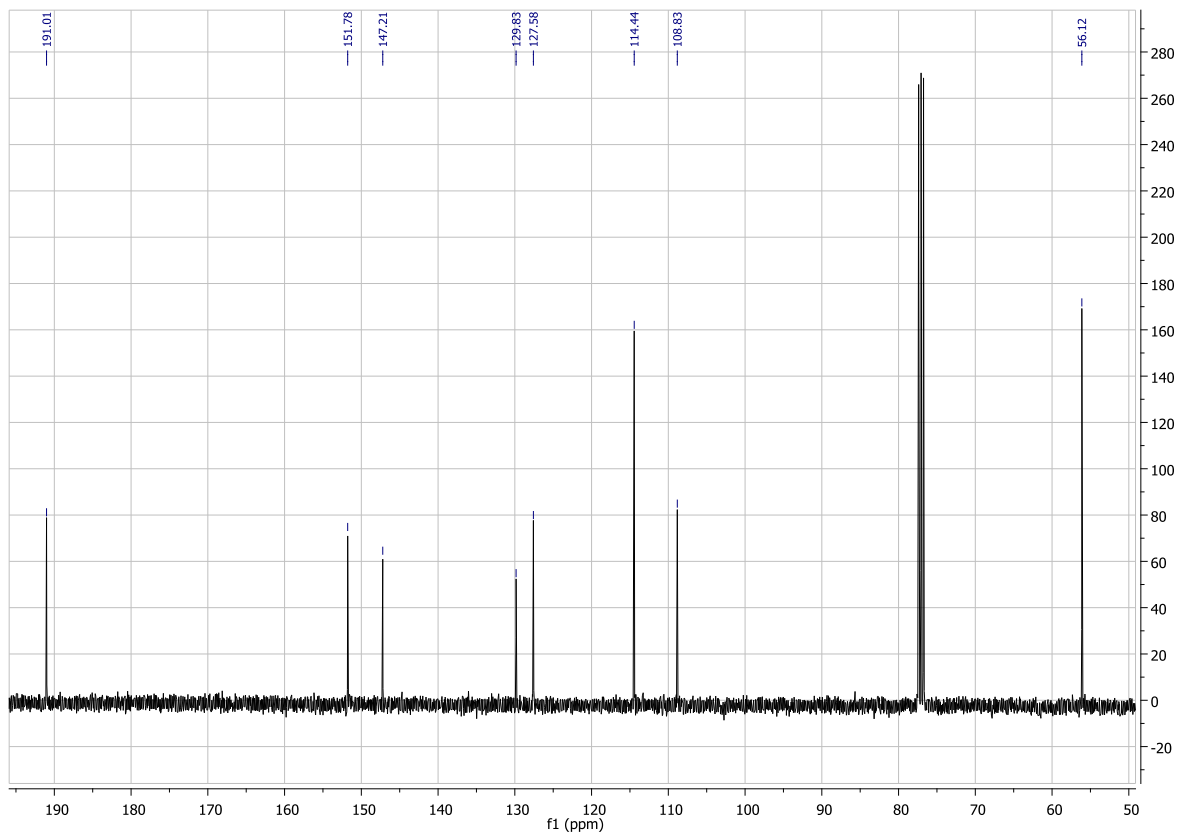


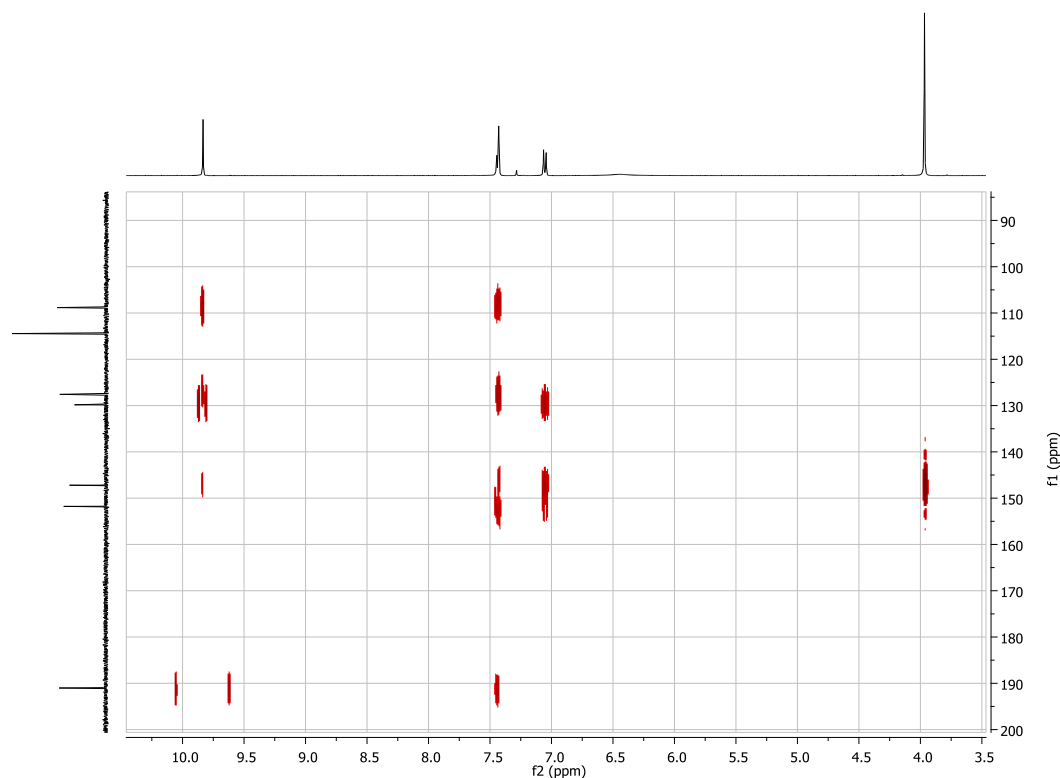




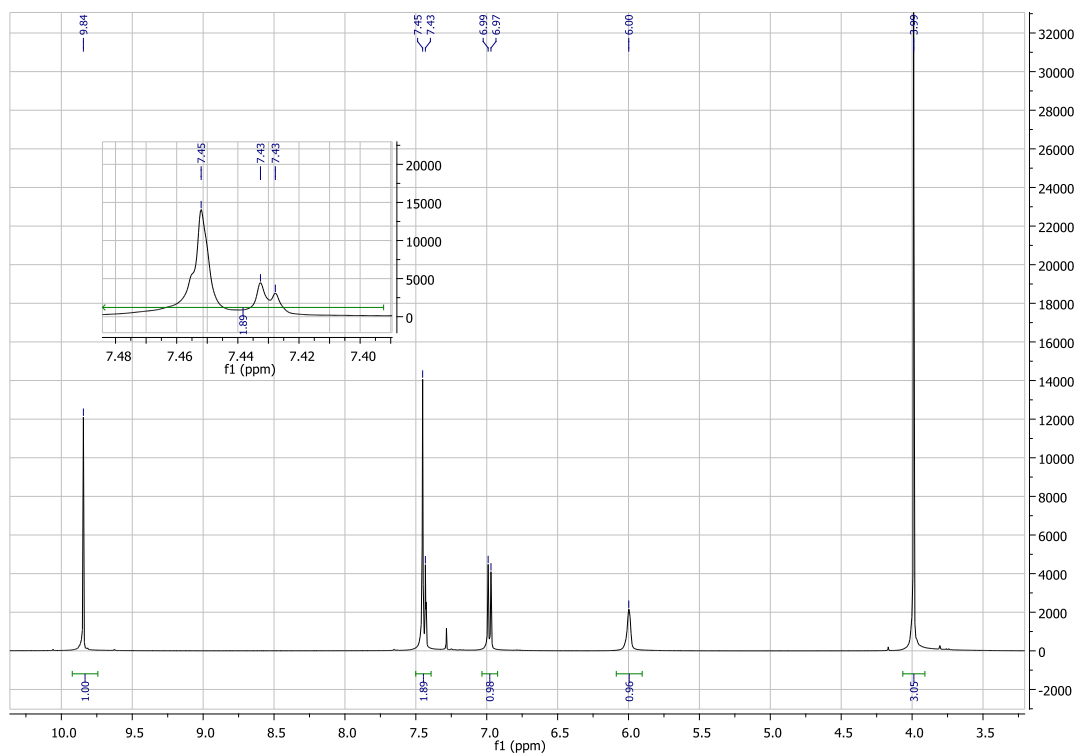
164. Nustatykite organinio junginio struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -BMR, HSQC ir HMBC spektrų. Priskirkite signalus konkreitiems  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  branduoliams. Šio junginio IR spektre yra intensyvios smailės ties  $3502$  ir  $1699\text{ cm}^{-1}$ .

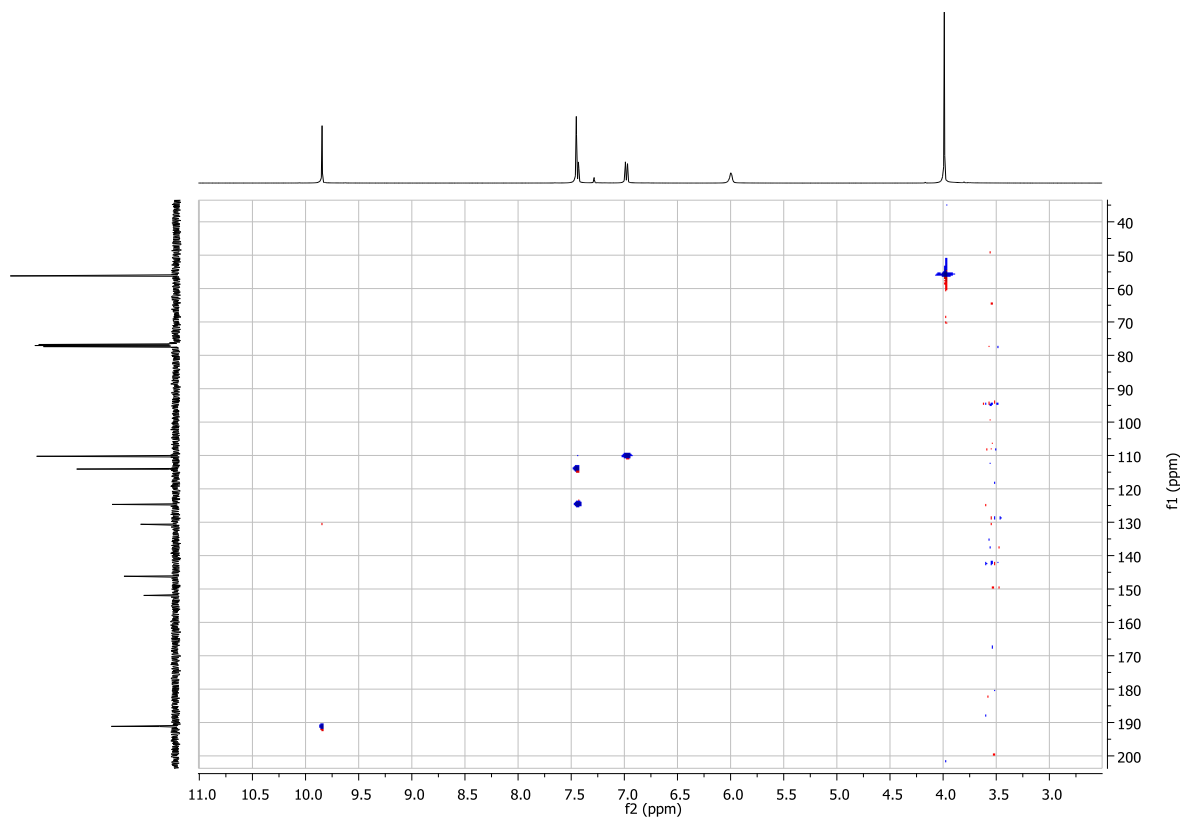
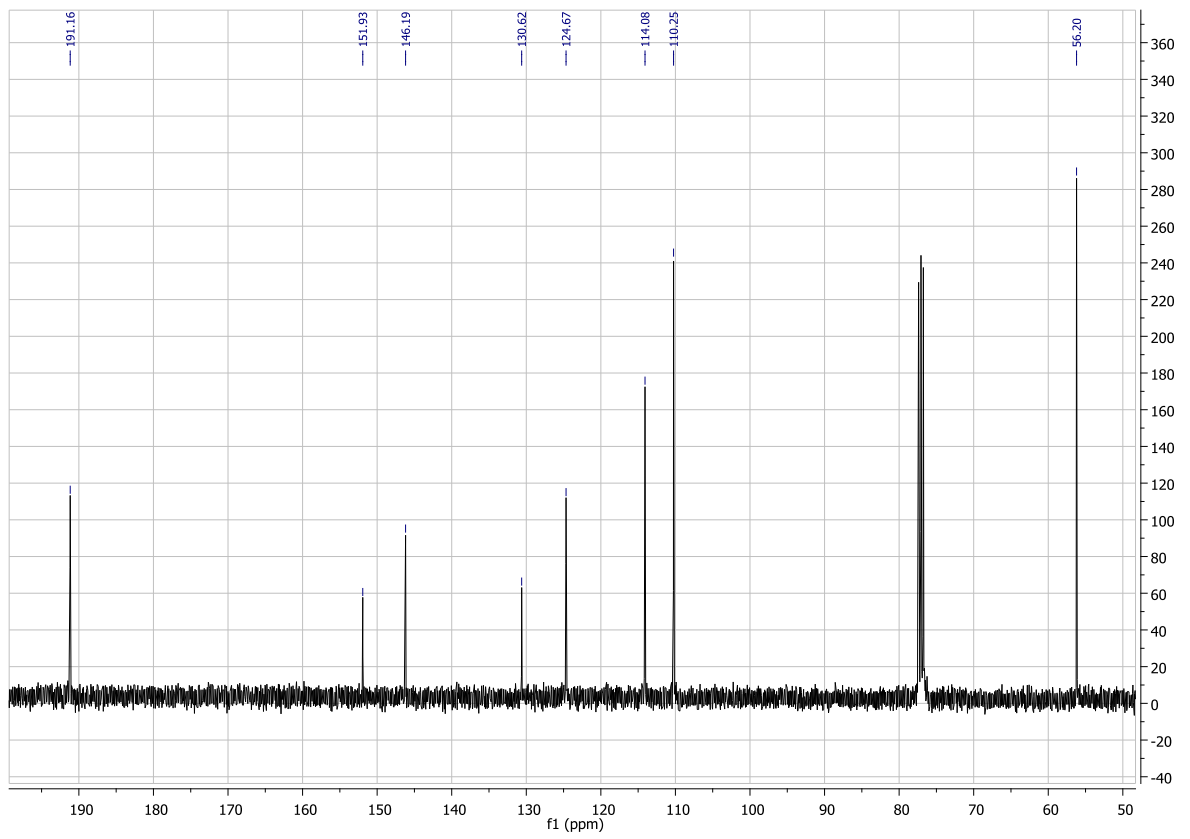




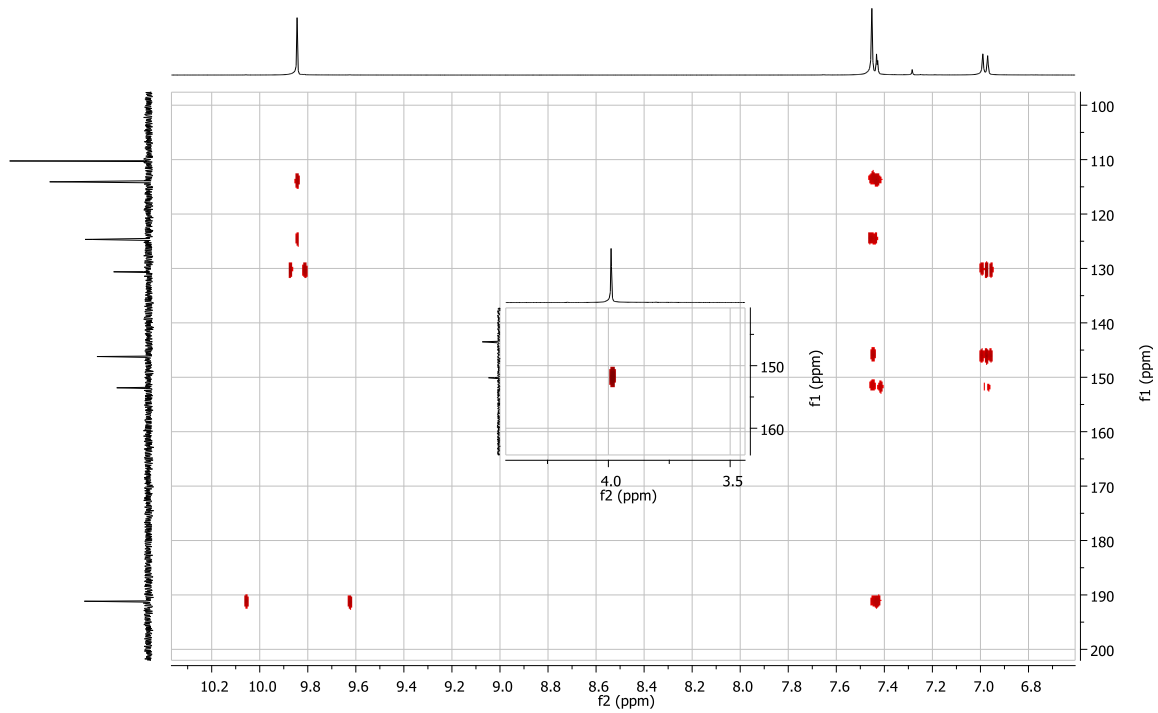
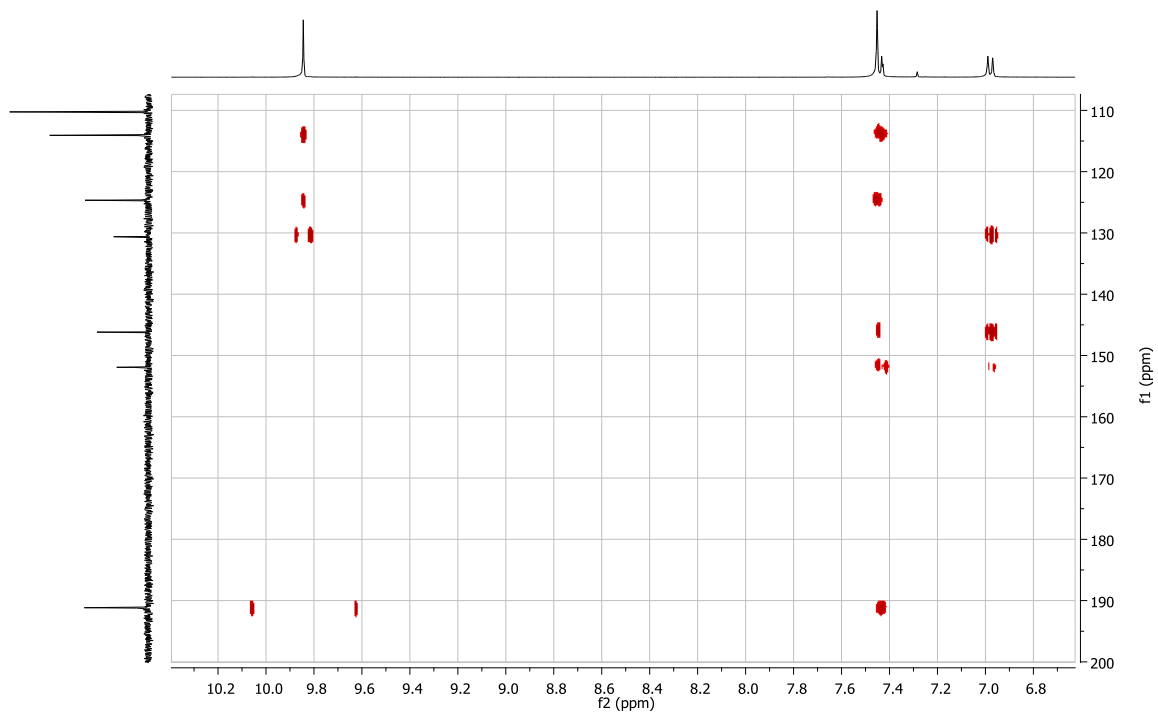


165. Nustatykite organinio junginio struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -BMR, HSQC ir HMBC spektrų. Priskirkite signalus konkreitiems  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  branduoliams. Šio junginio IR spektre yra intensyvios smailės ties  $3484$  ir  $1700\text{ cm}^{-1}$ .

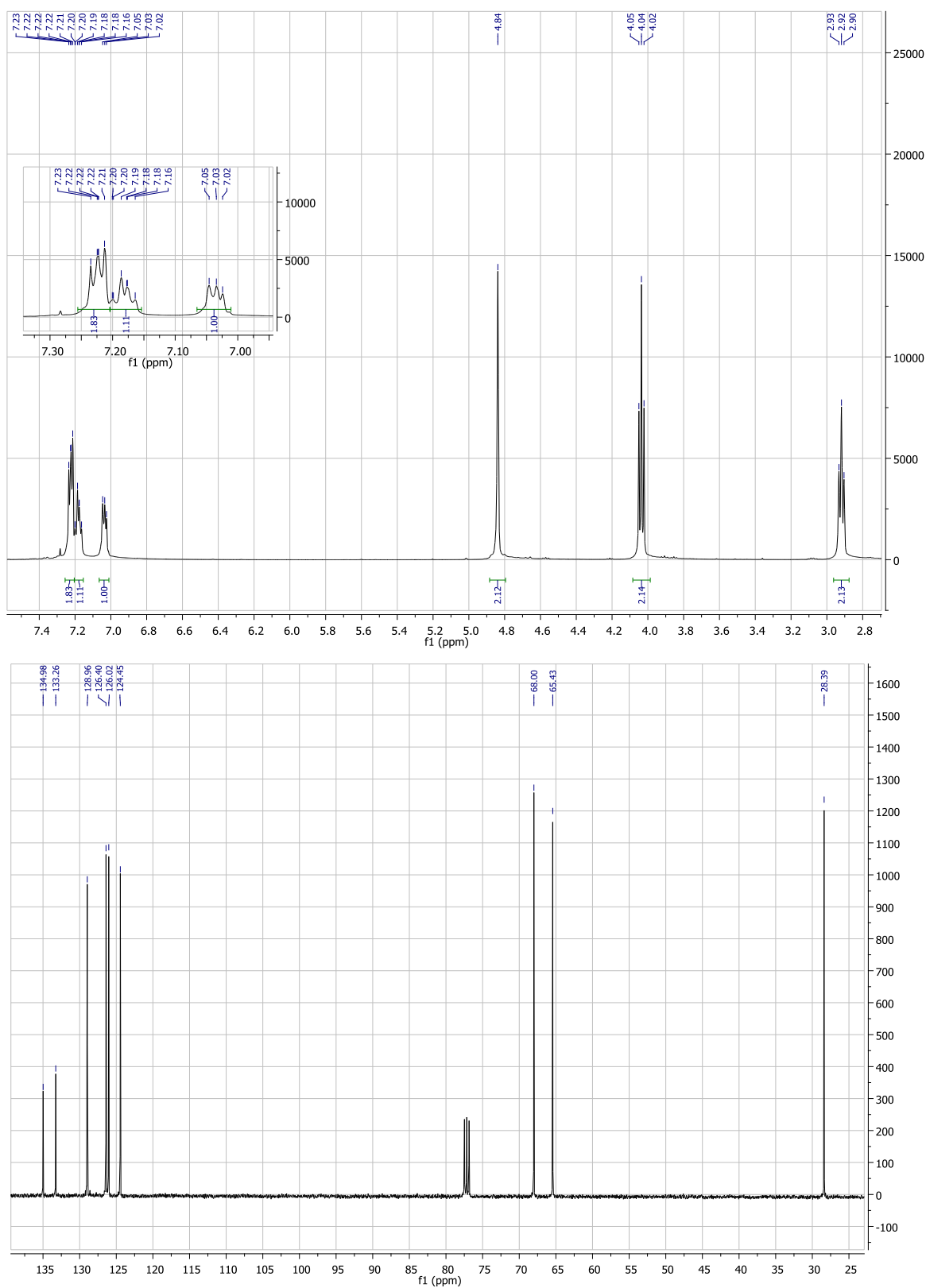


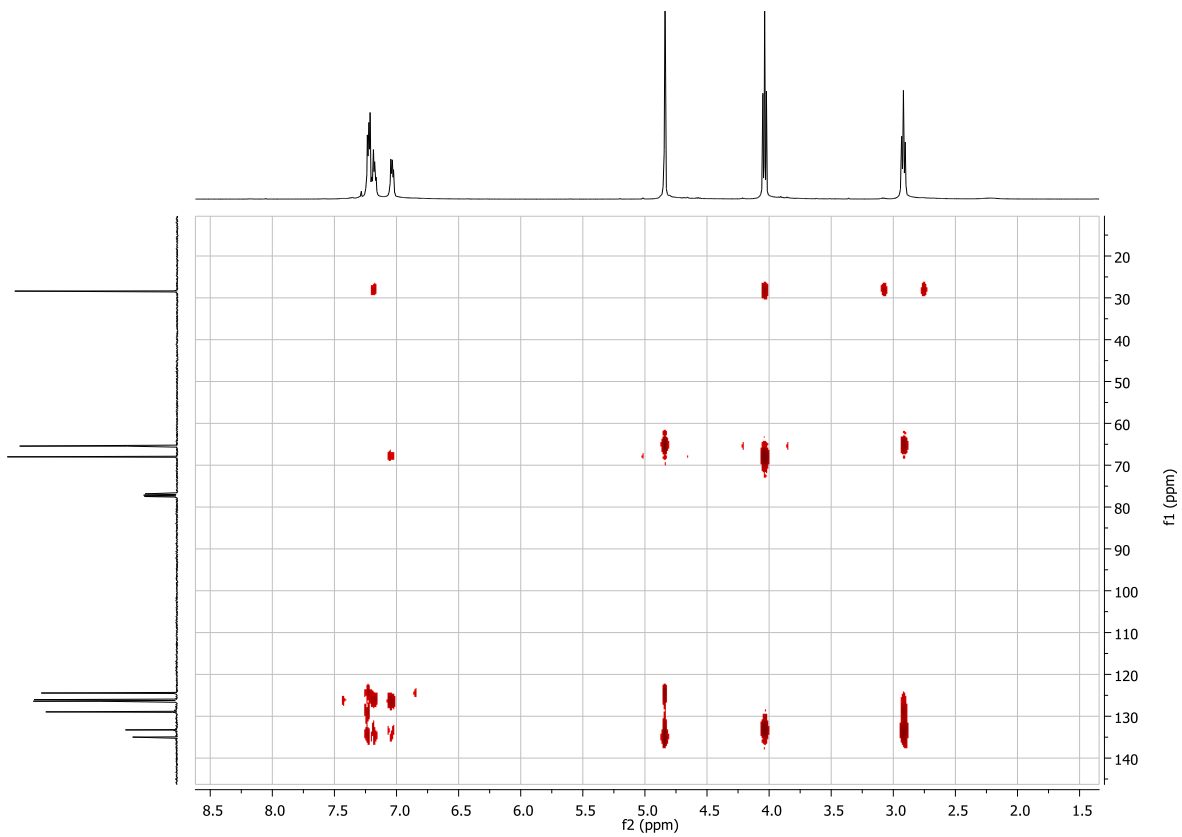
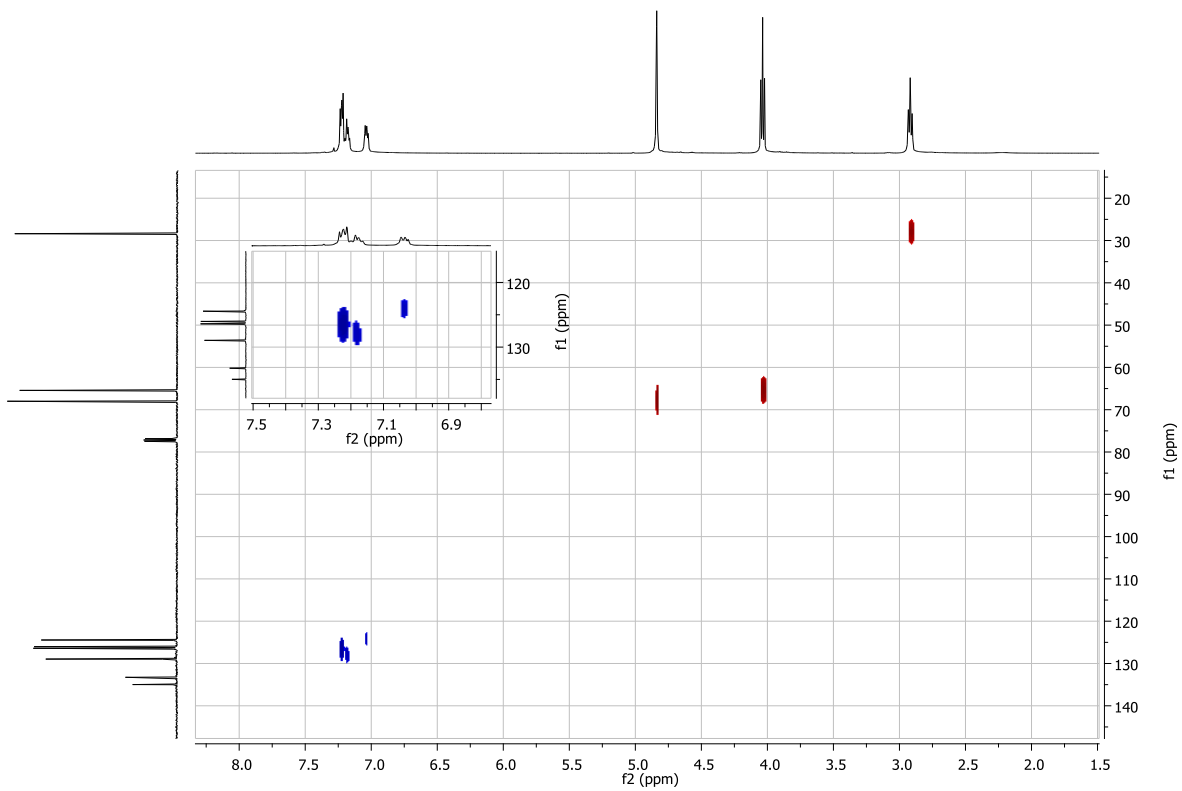


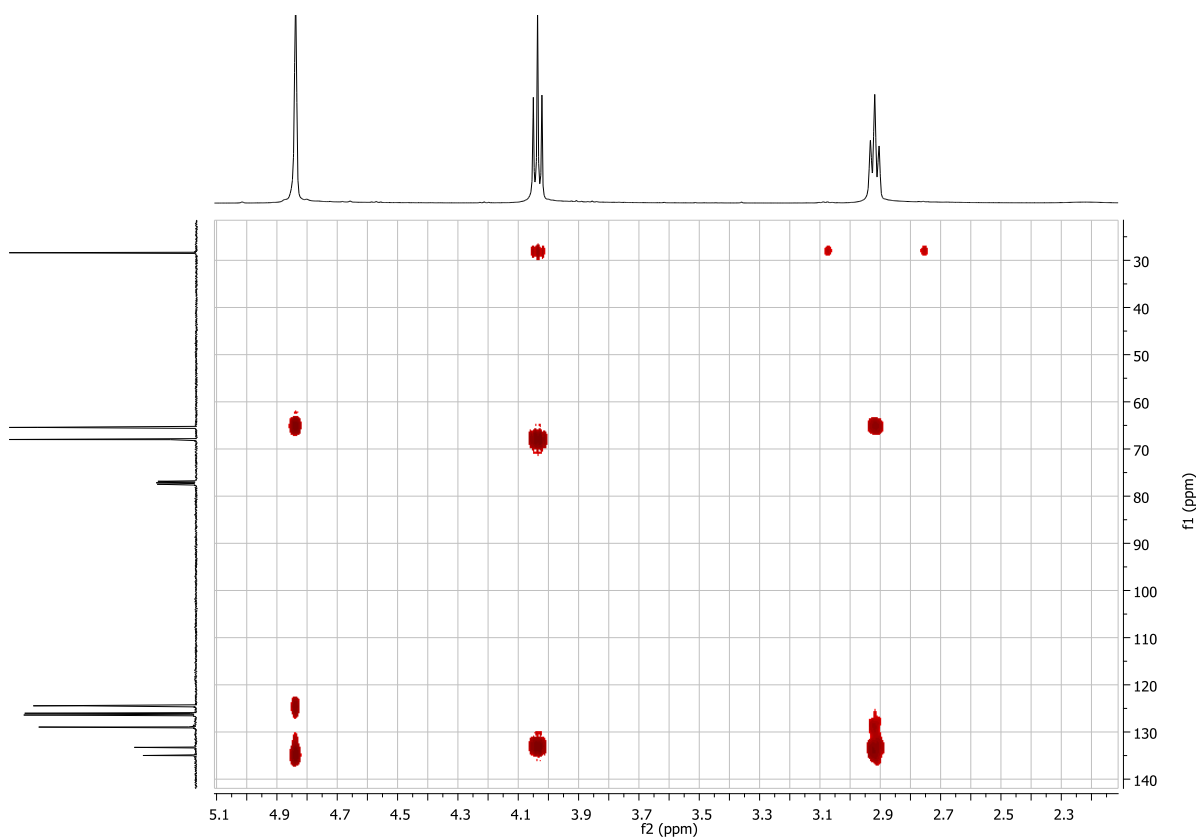
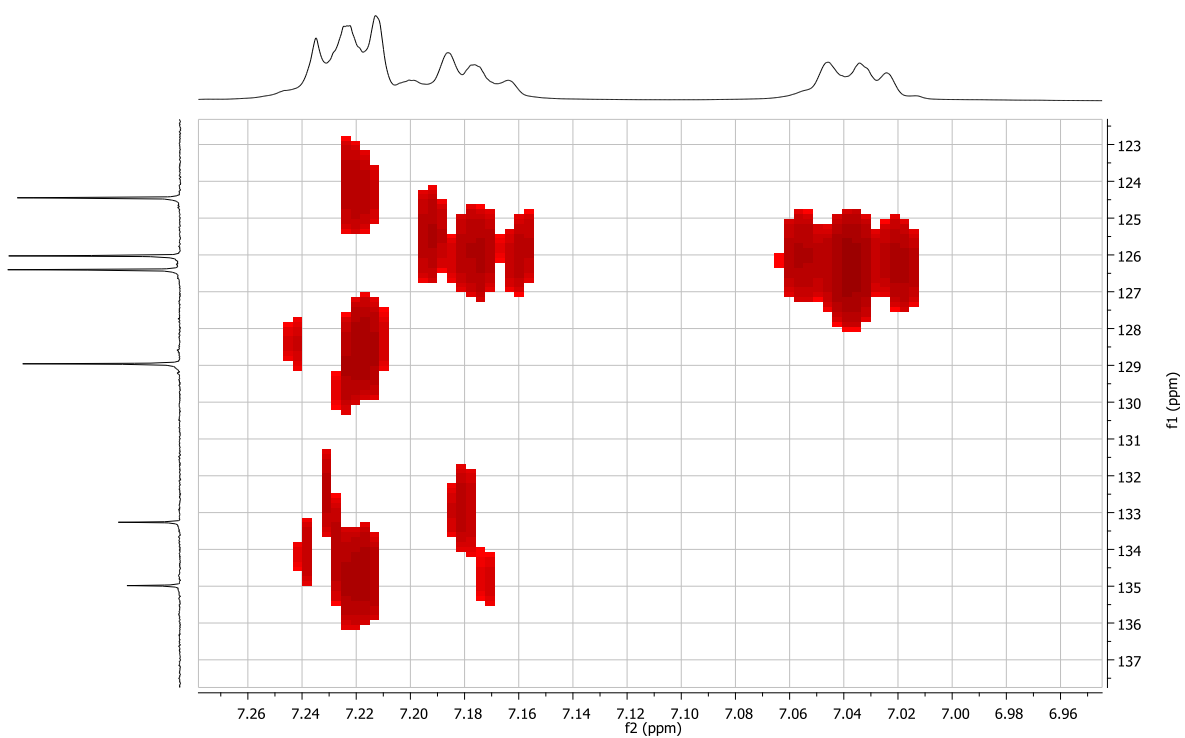




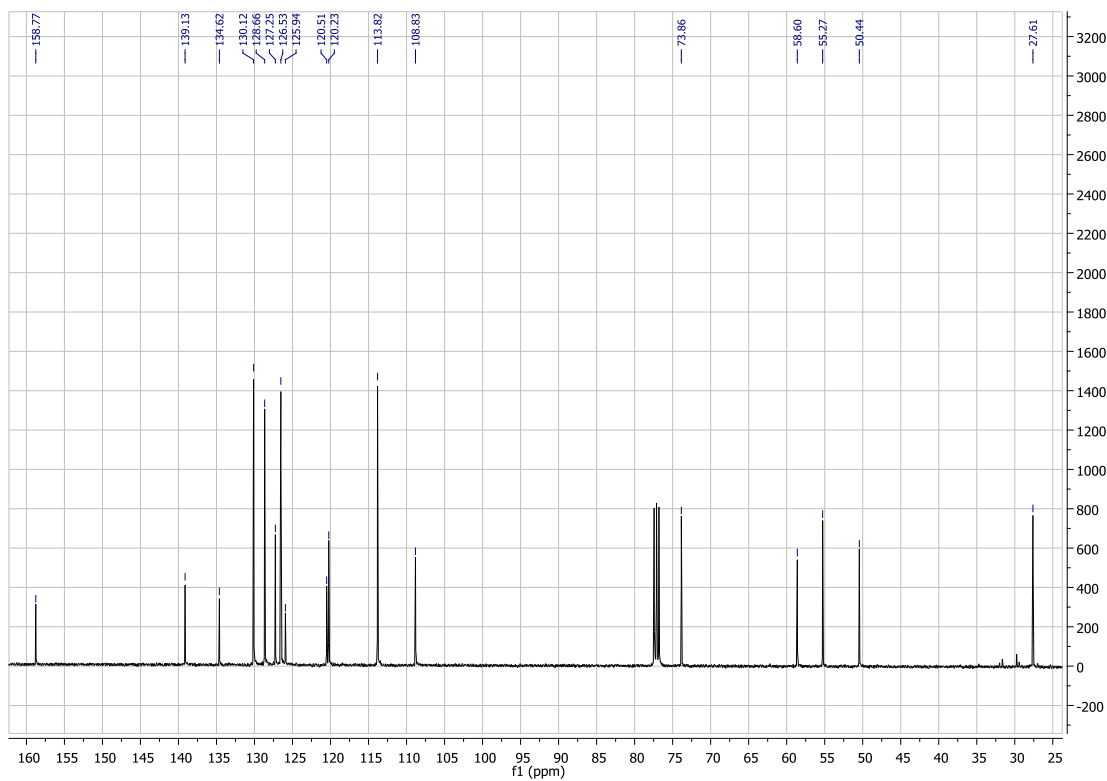
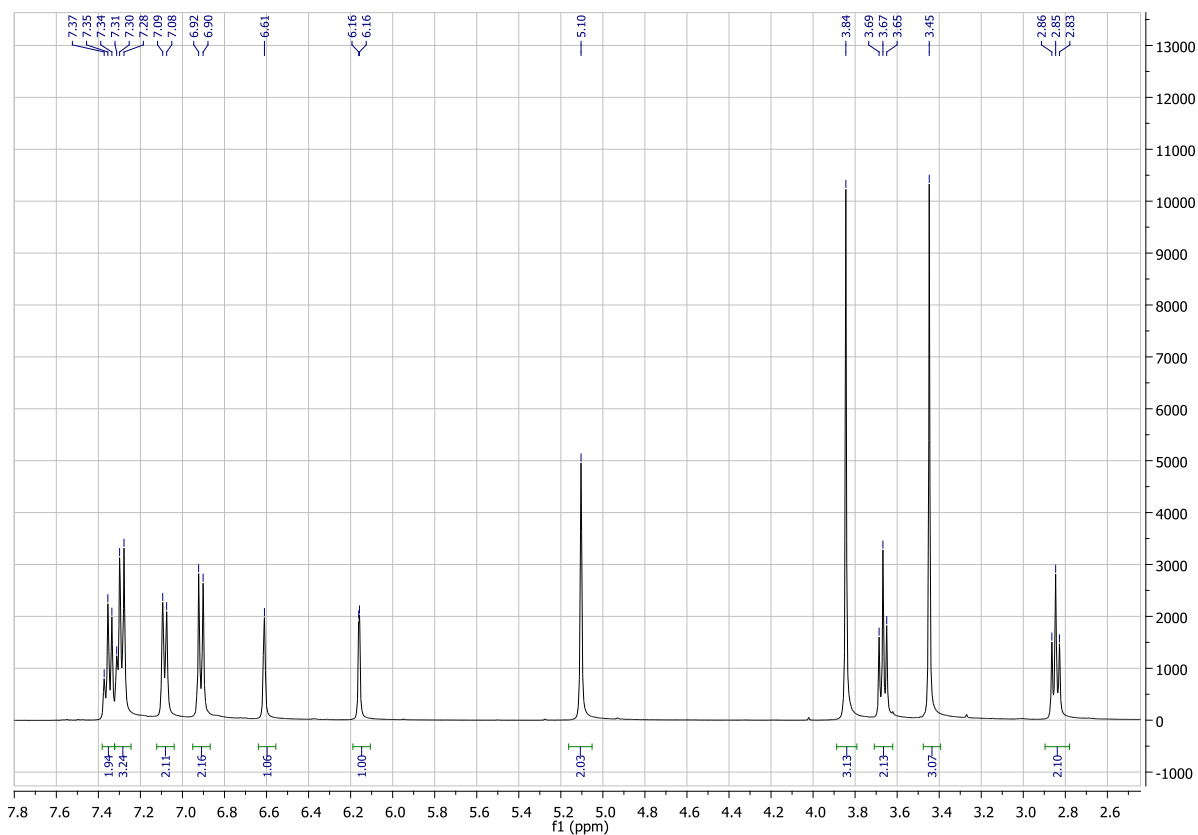
166. Nustatykite deguonies turinčio organinio junginio struktūrą iš jo  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -BMR, HSQC ir HMBC spektrų. Priskirkite signalus konkreitiems  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  branduoliams.

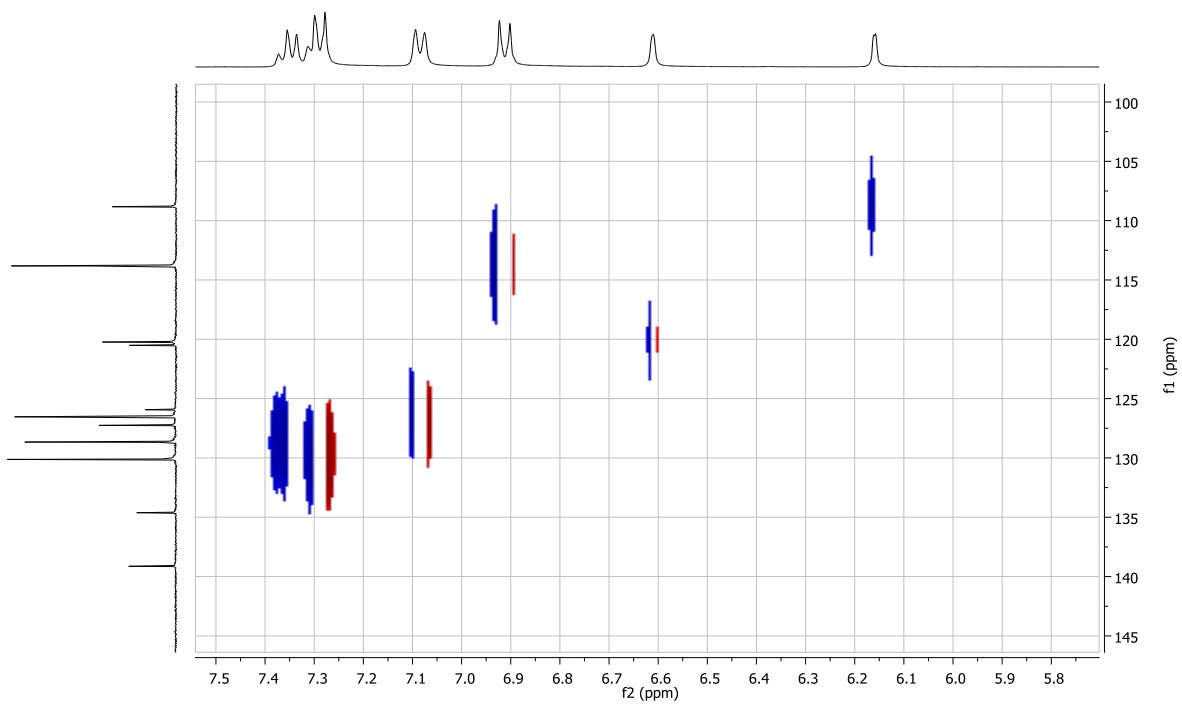
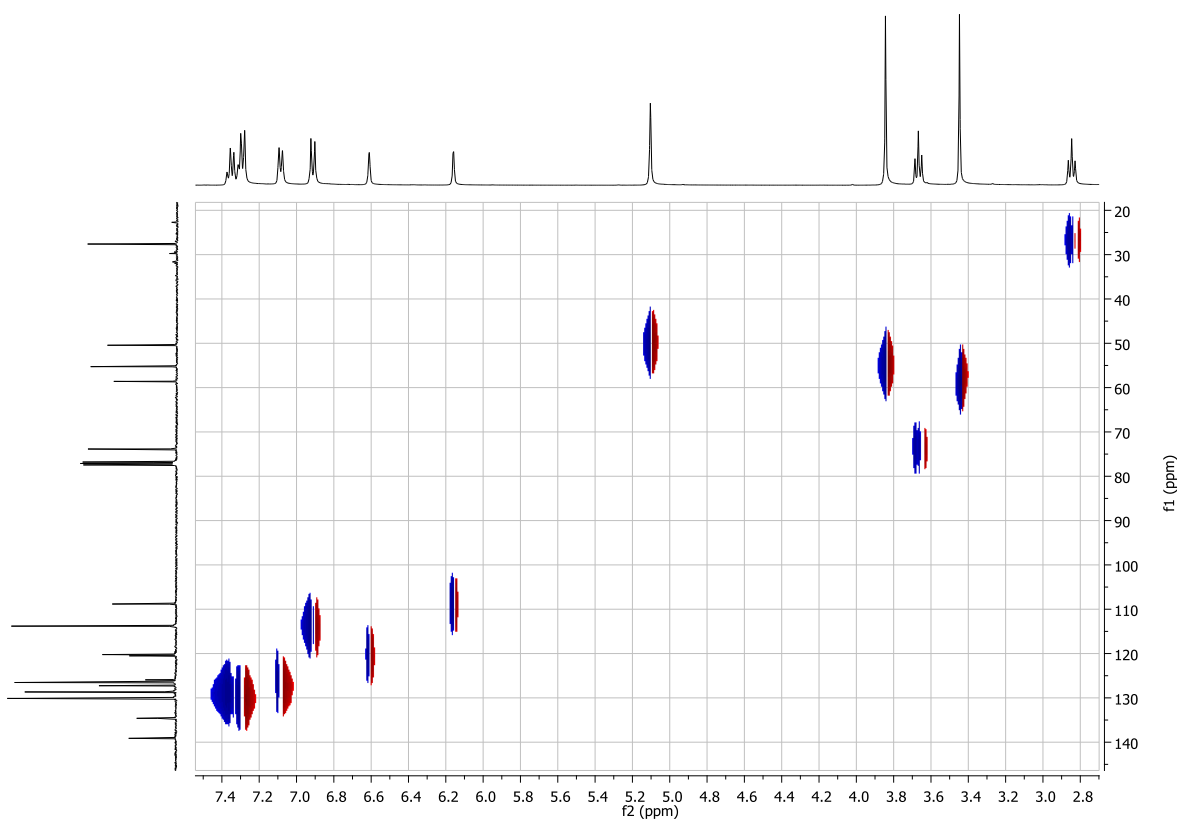


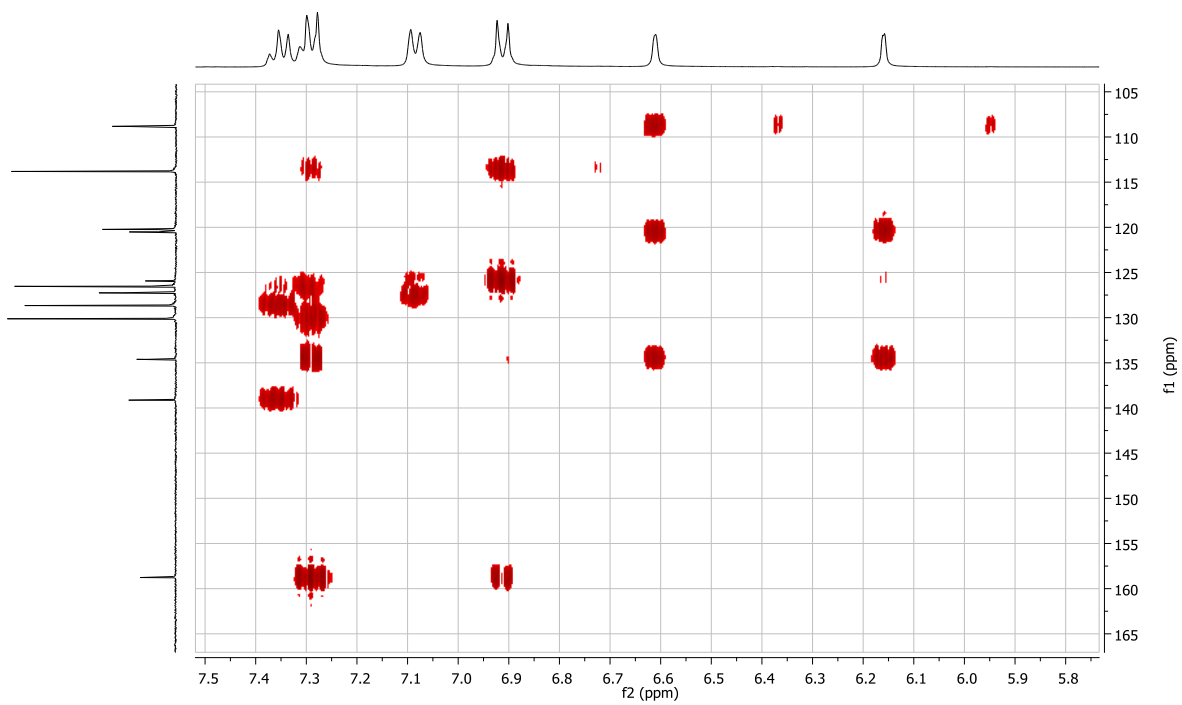
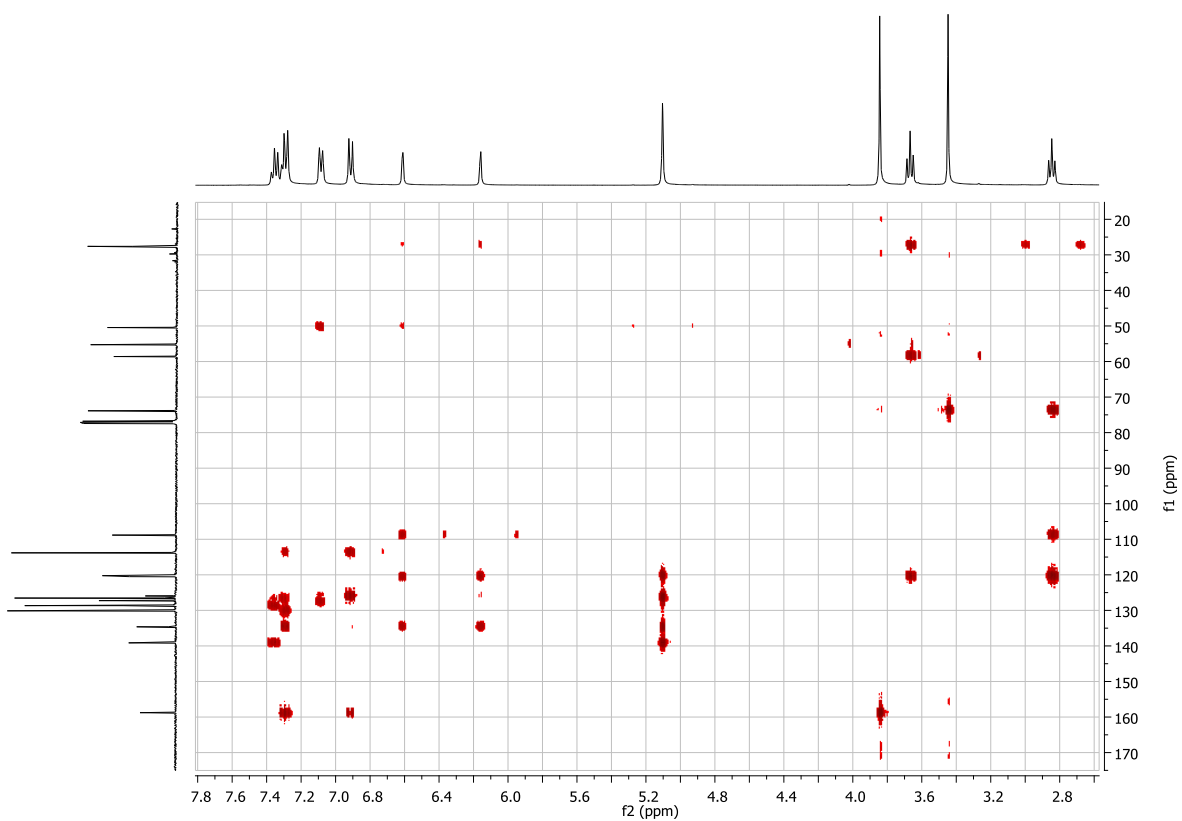


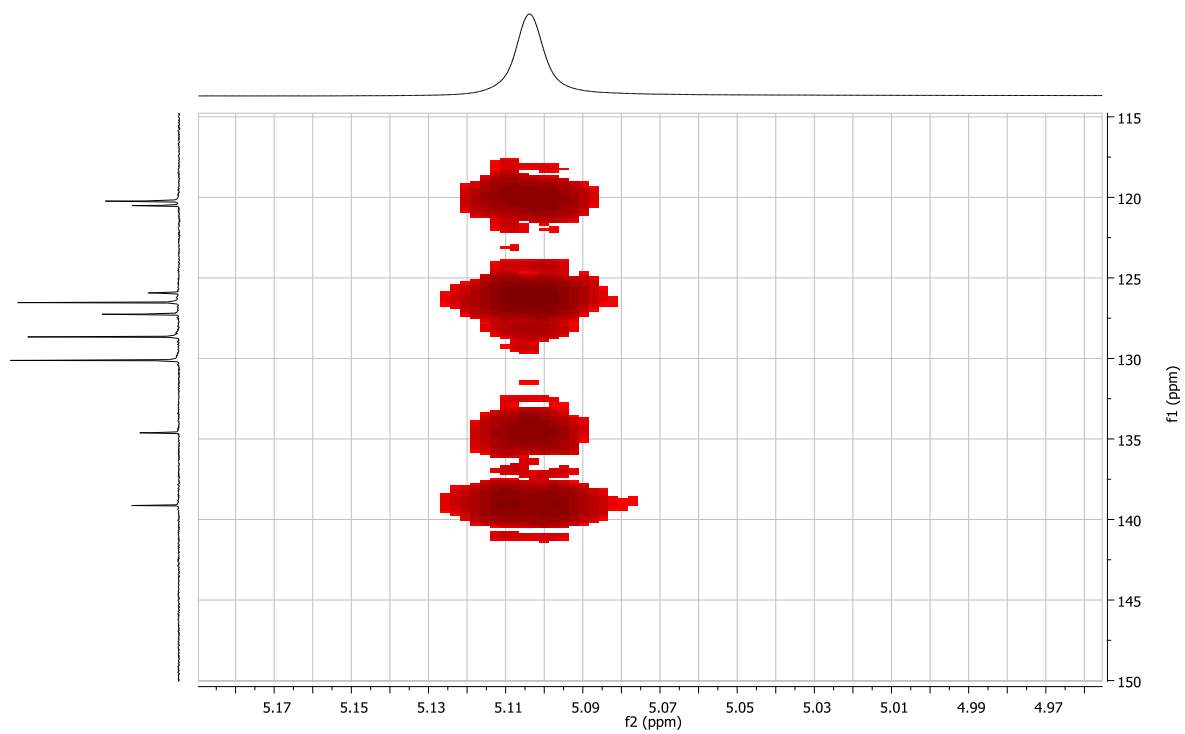
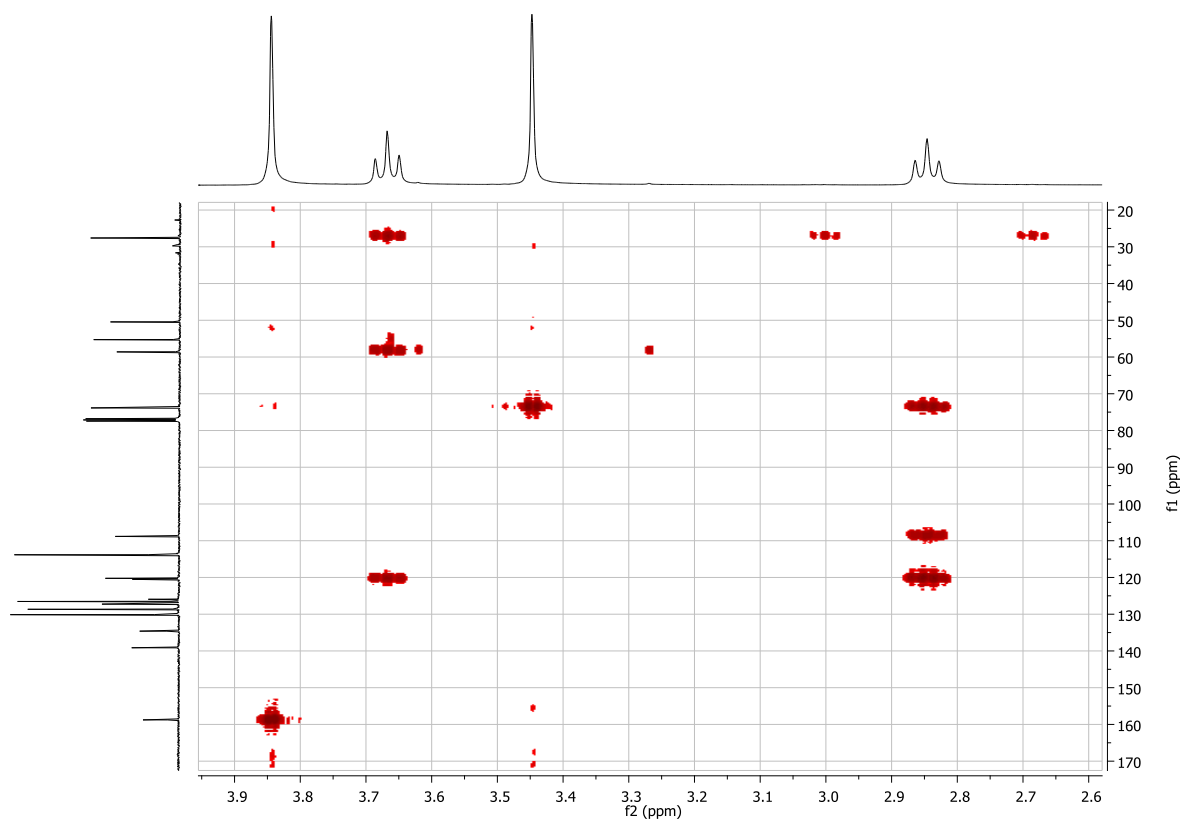


167. Nustatykite pirolo darinio struktūrą iš jo  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -BMR, HSQC ir HMBC spektrų. Priskirkite signalus konkrečioms  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  branduoliams.



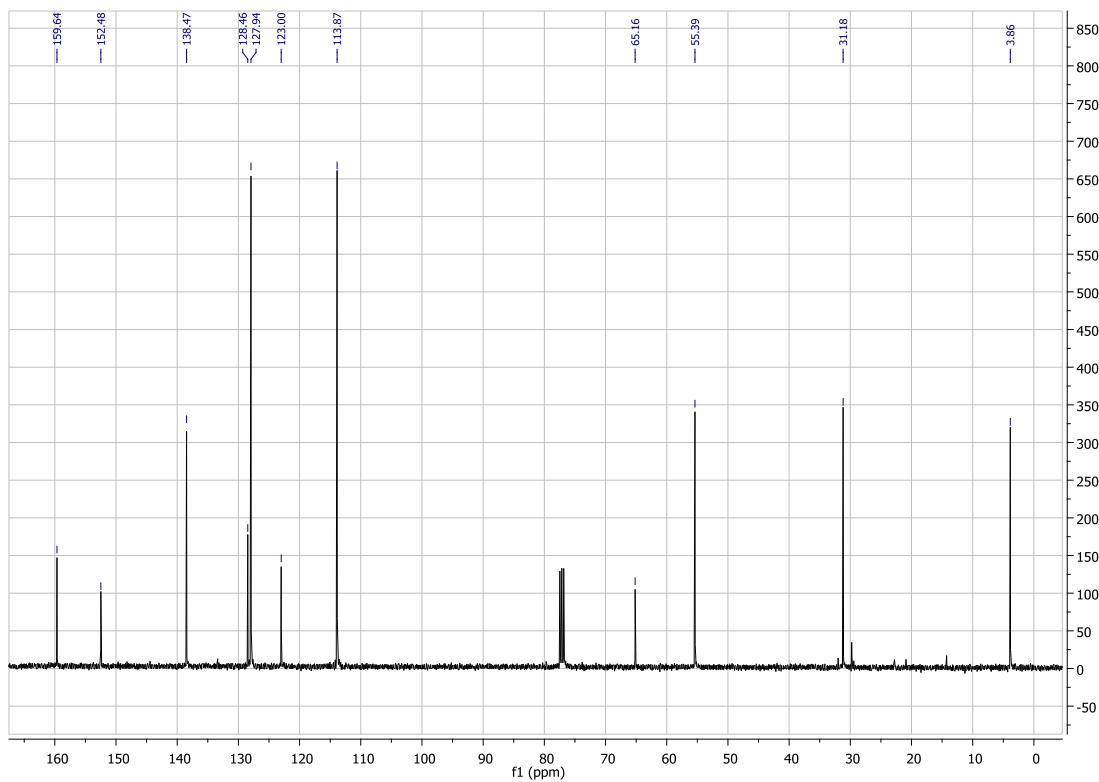
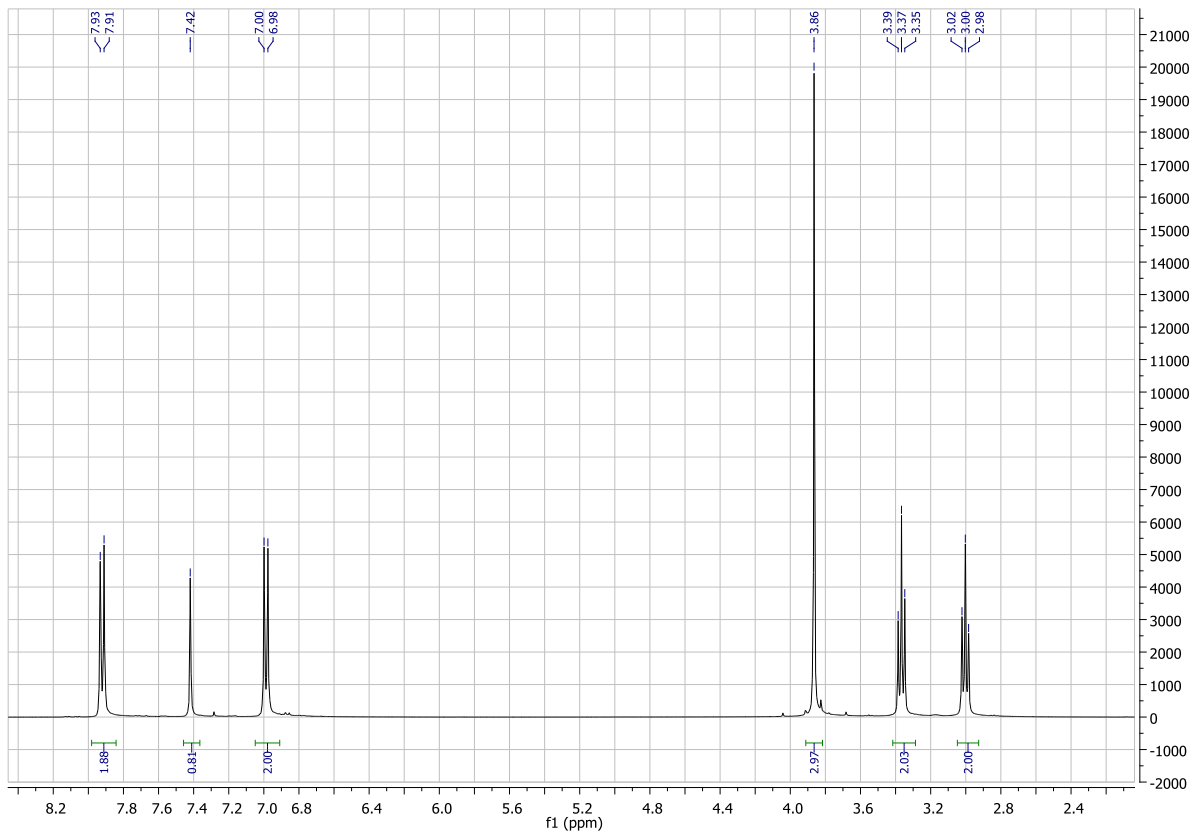


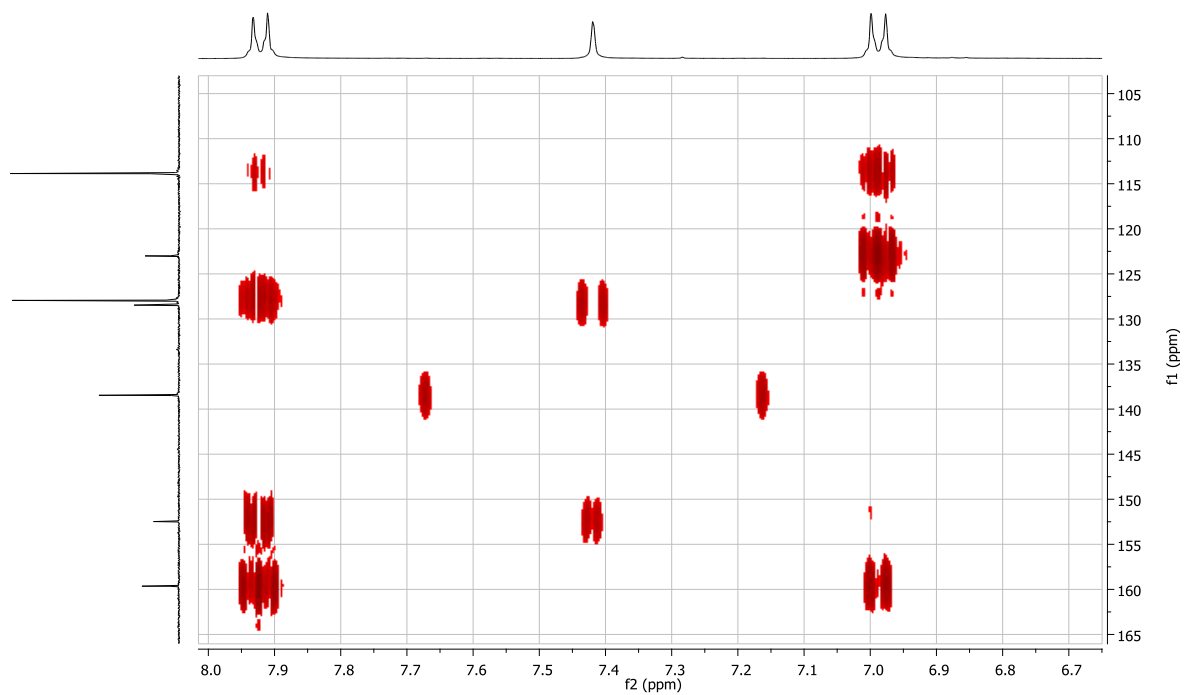
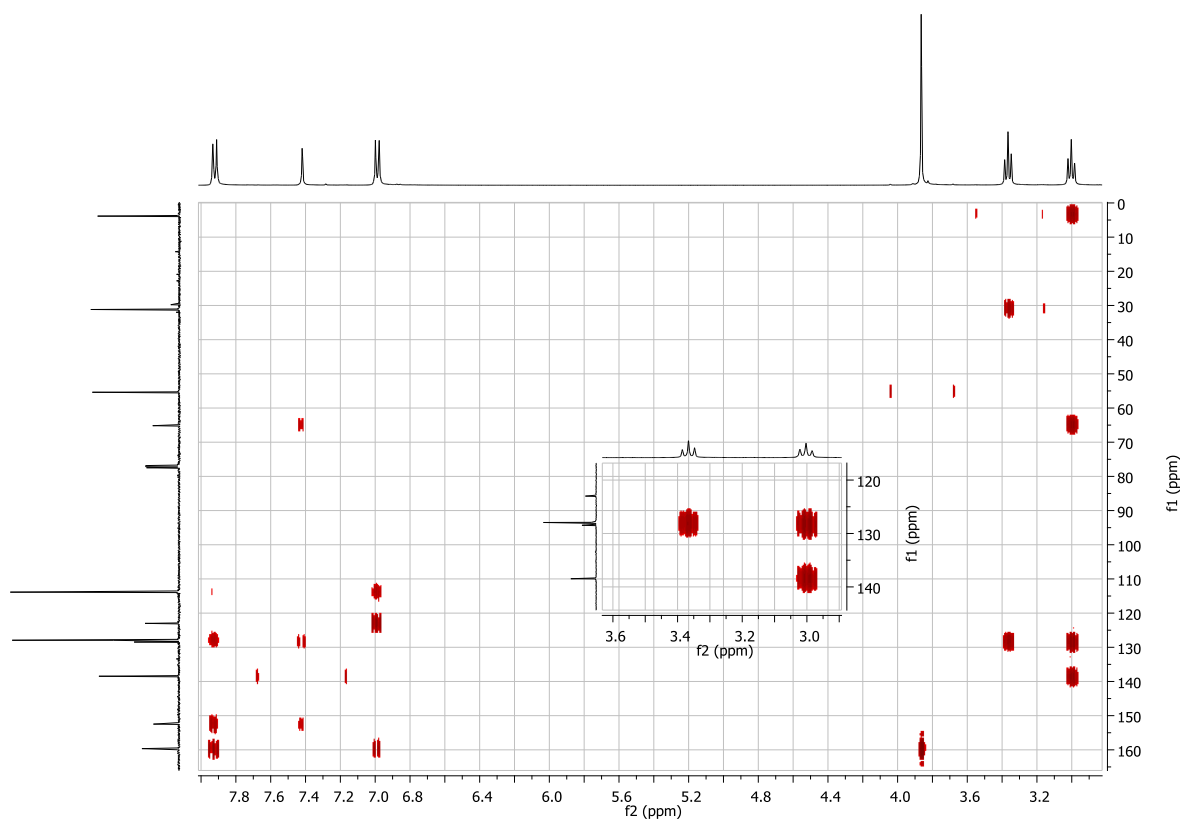




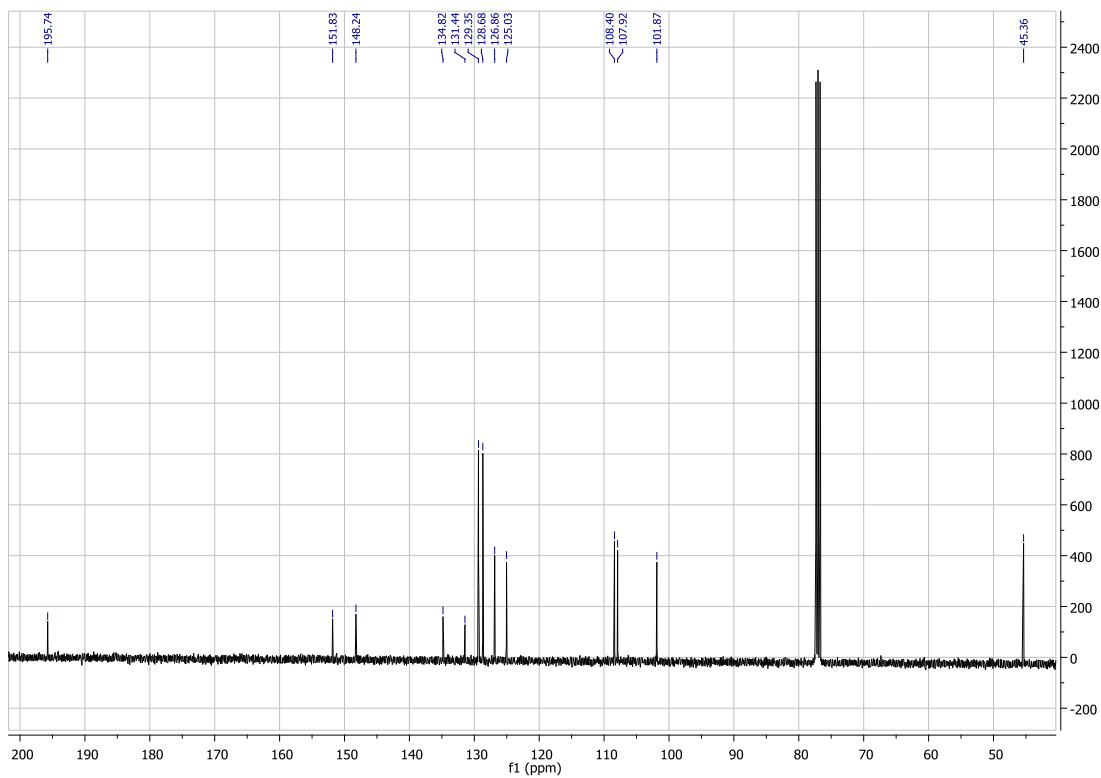
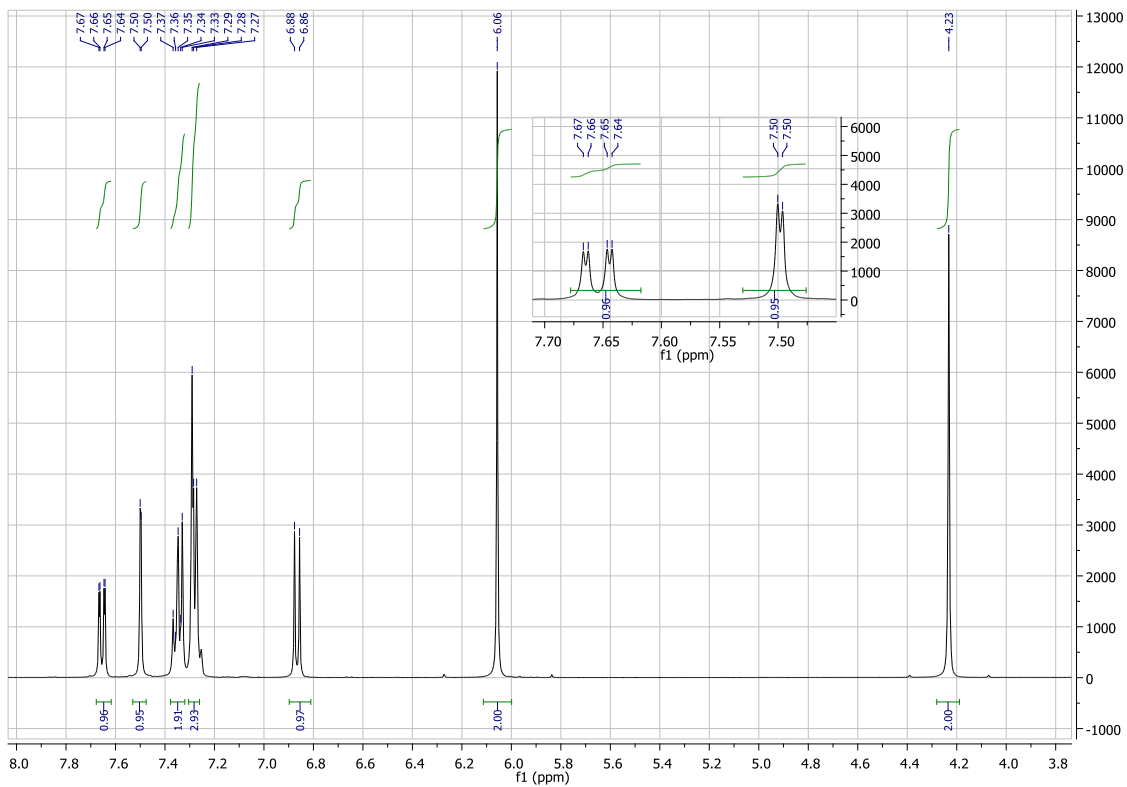


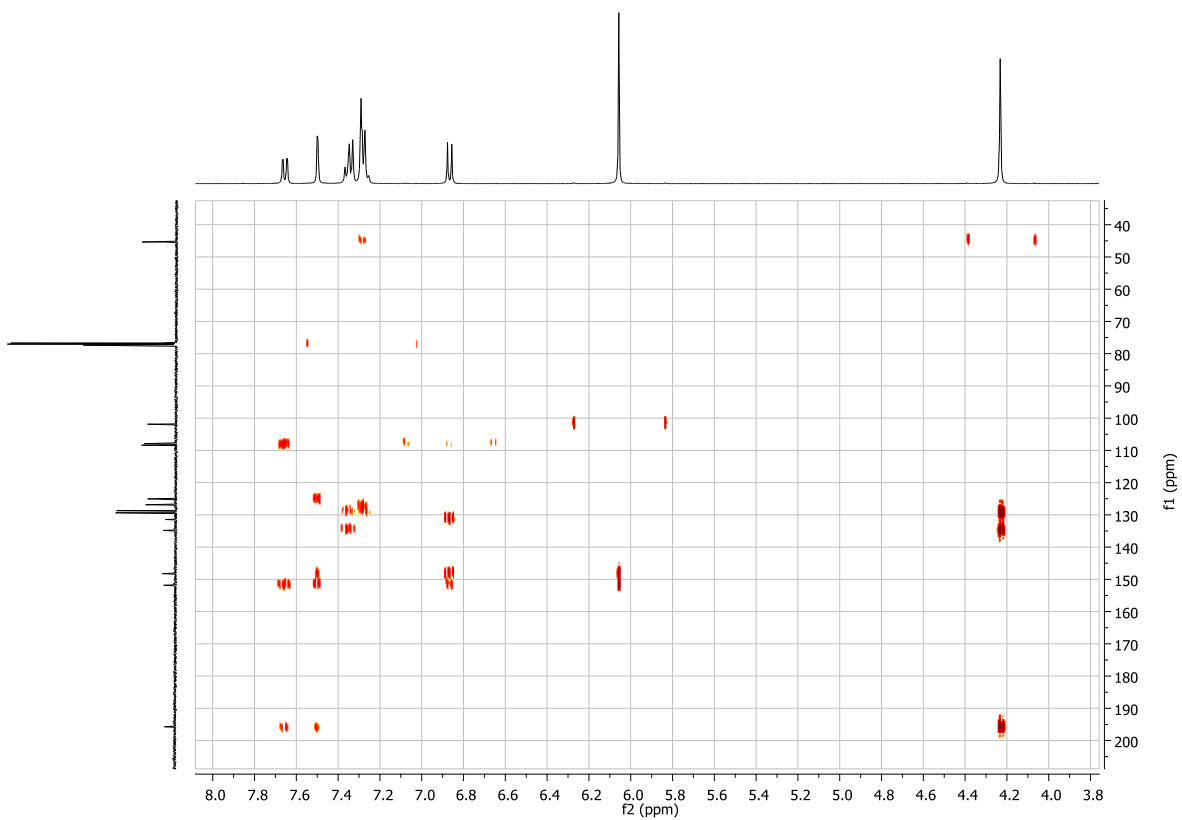
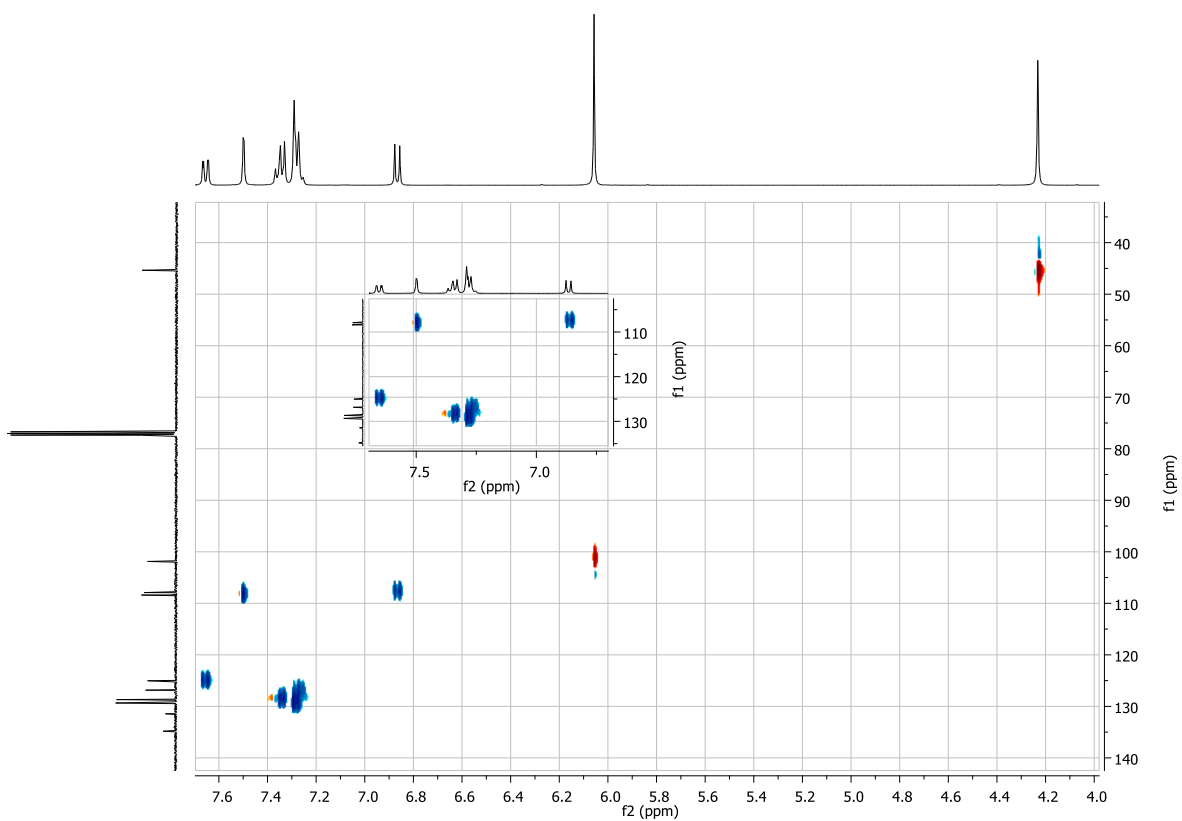
168. Nustatykite furano darinio, turinčio molekulinę masę lygią 454 a.m.v., struktūrą iš jo  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -BMR, HMBC spektrų. Priskirkite signalus konkrečioms  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  branduoliams.

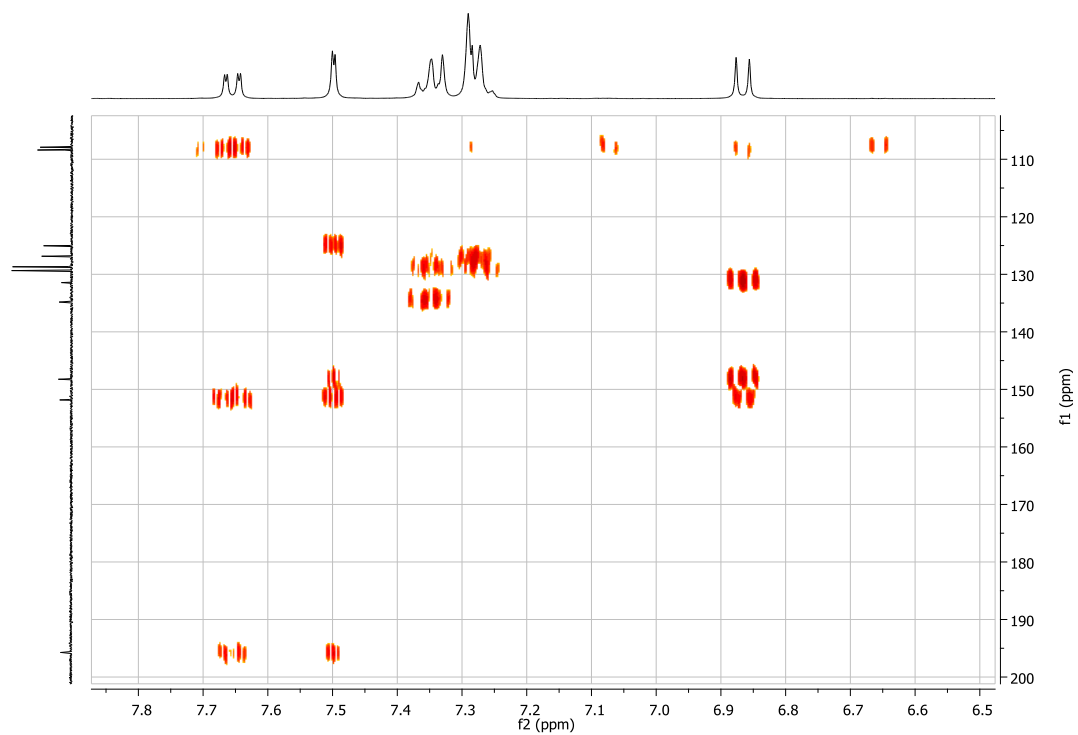
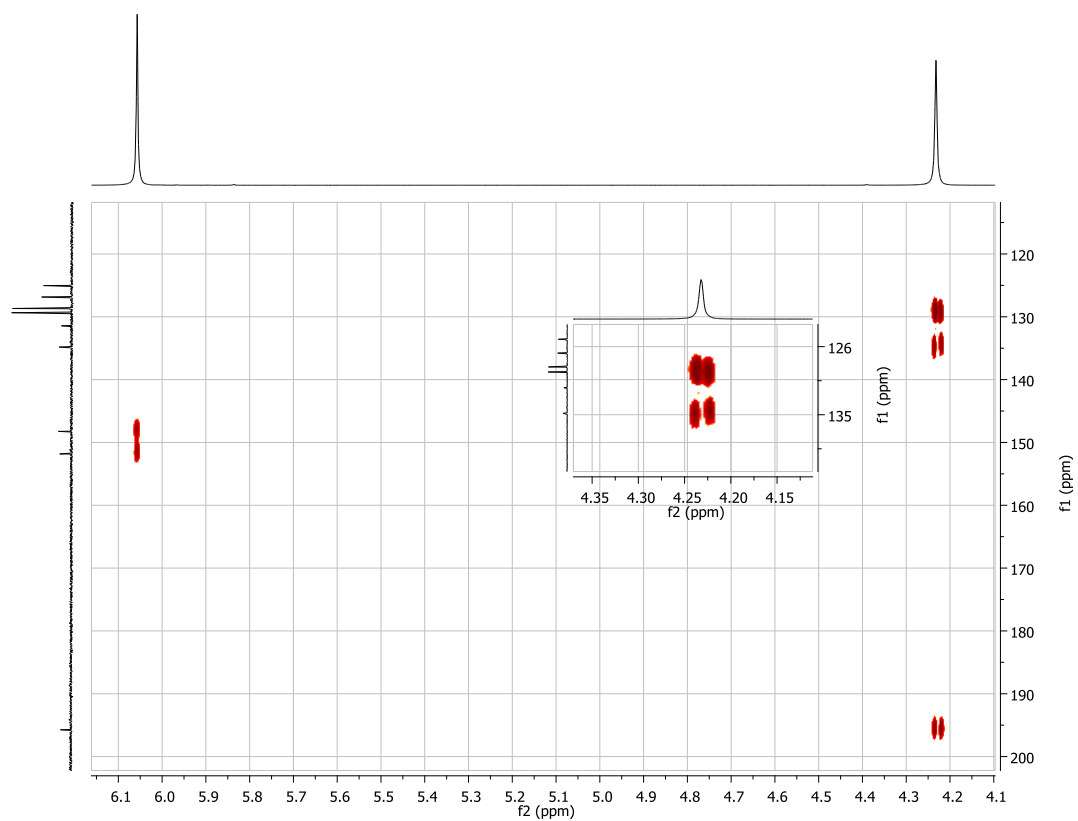




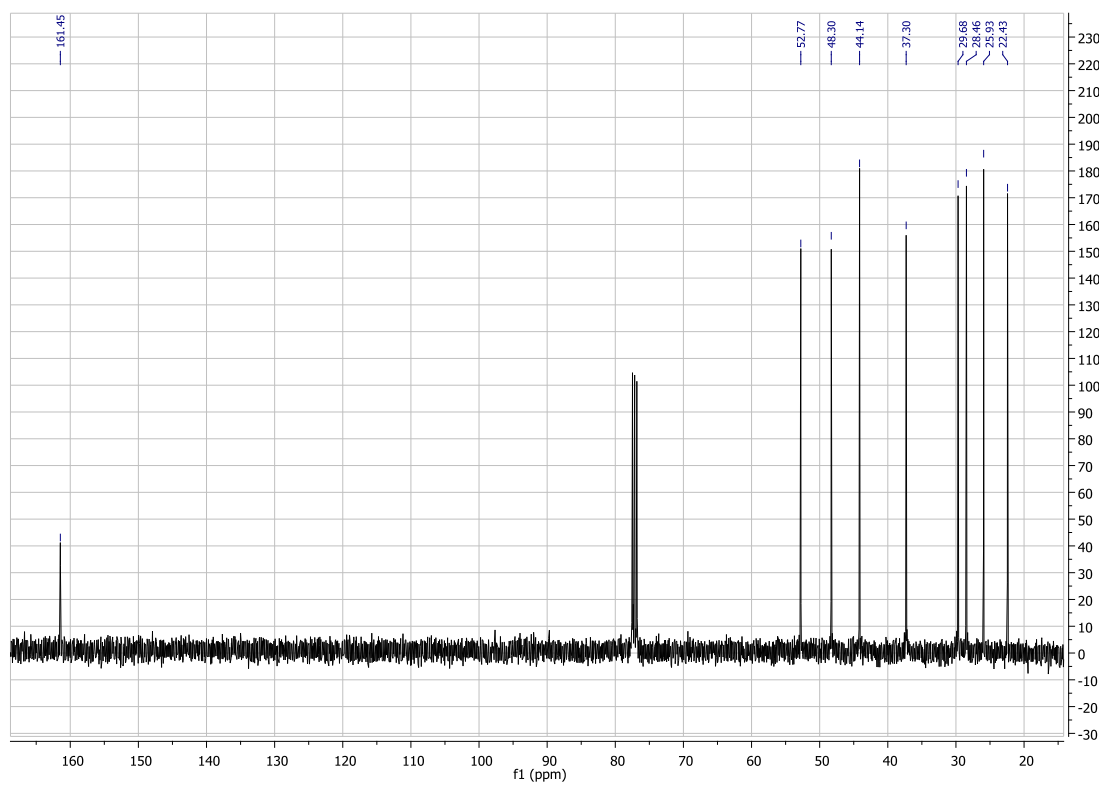
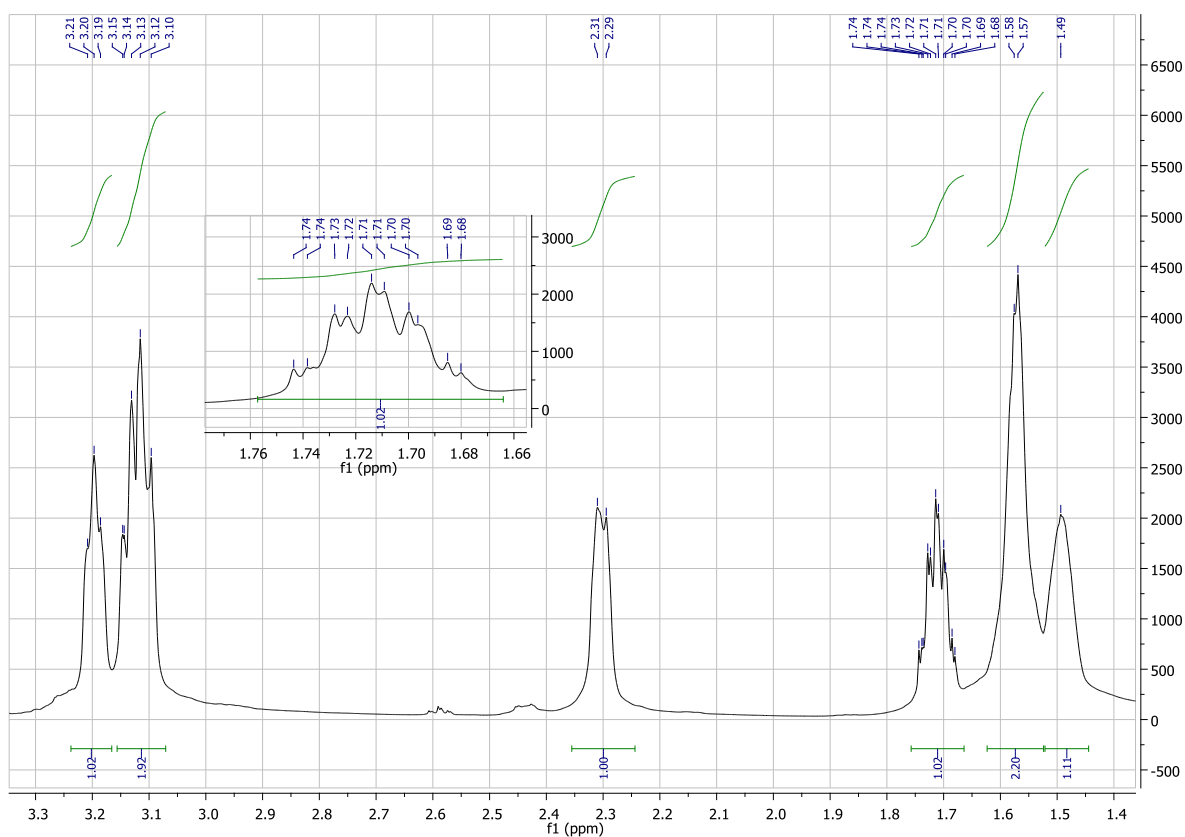
169. Nustatykite organinio junginio, turinčio molekulinę masę lygią 240 a.m.v., struktūrą iš jo  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -BMR, HMBC spektrų. Priskirkite signalus konkretiems  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  branduoliams.

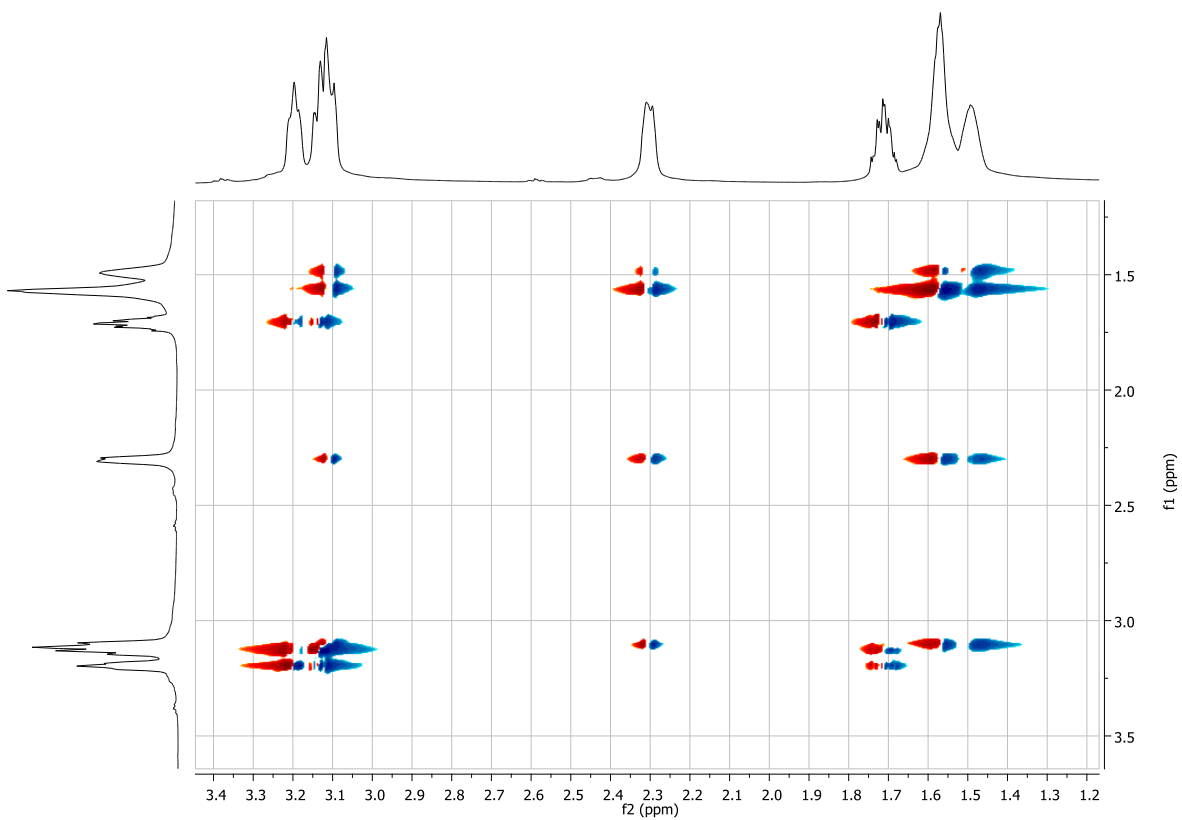
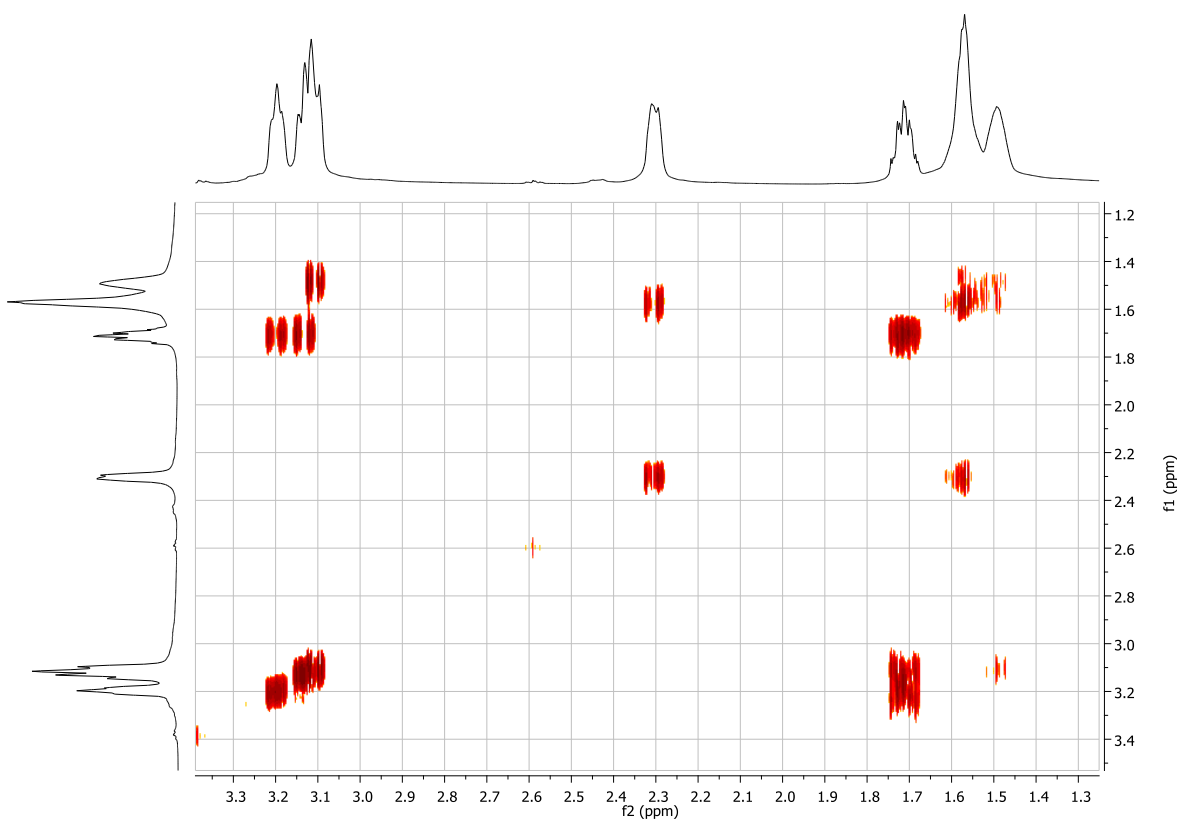


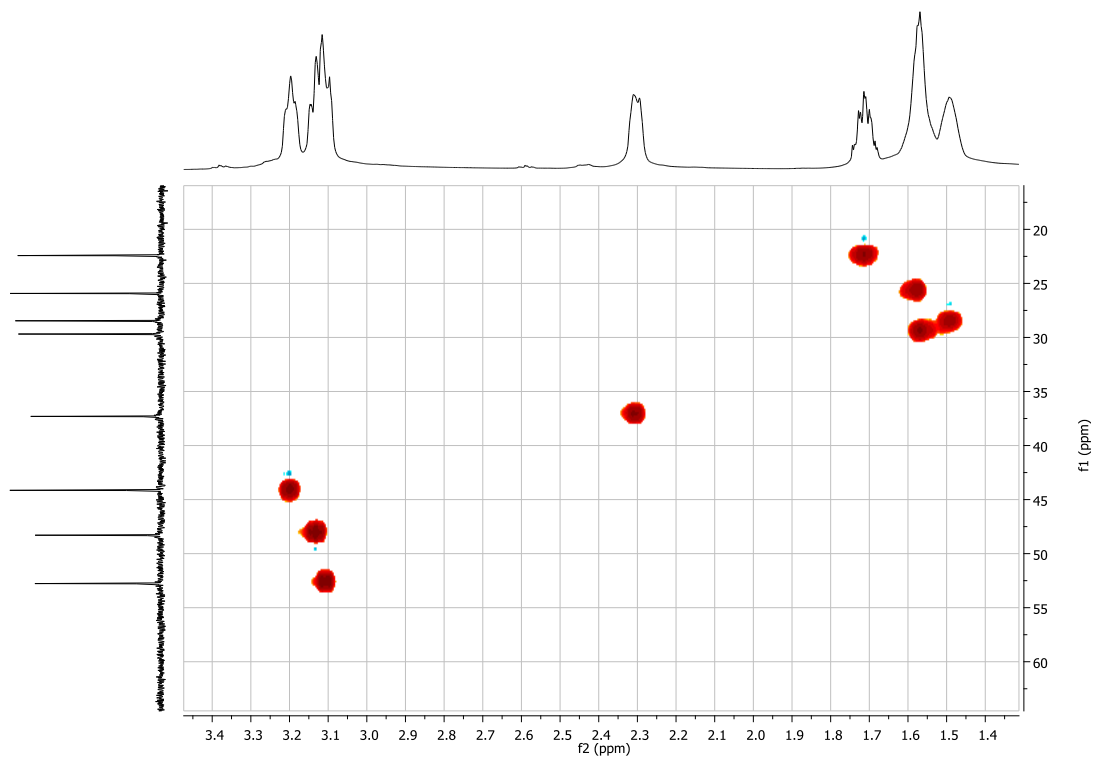




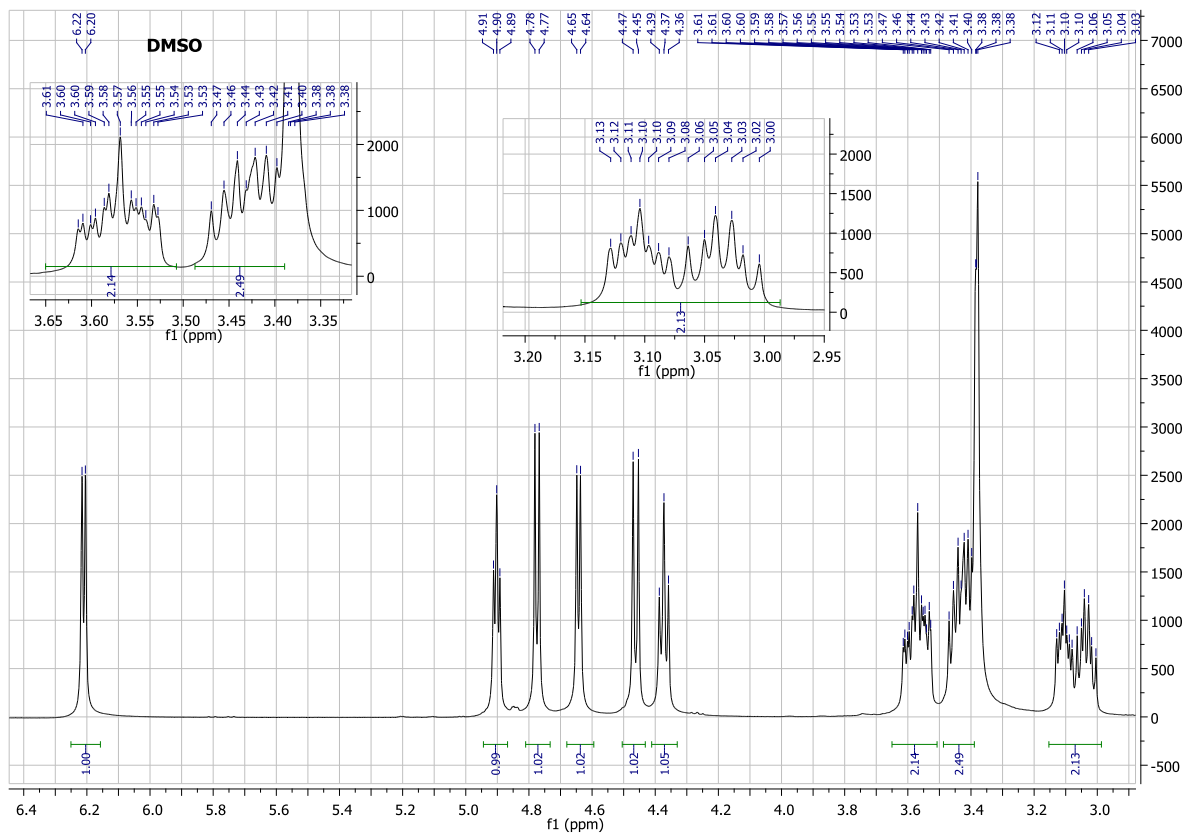
170. Nustatykite organinio junginio  $C_9H_{16}N_2$  struktūrą iš jo  $^1H$ -,  $^{13}C$ -, COSY, TOCSY ir HSQC spektrų.



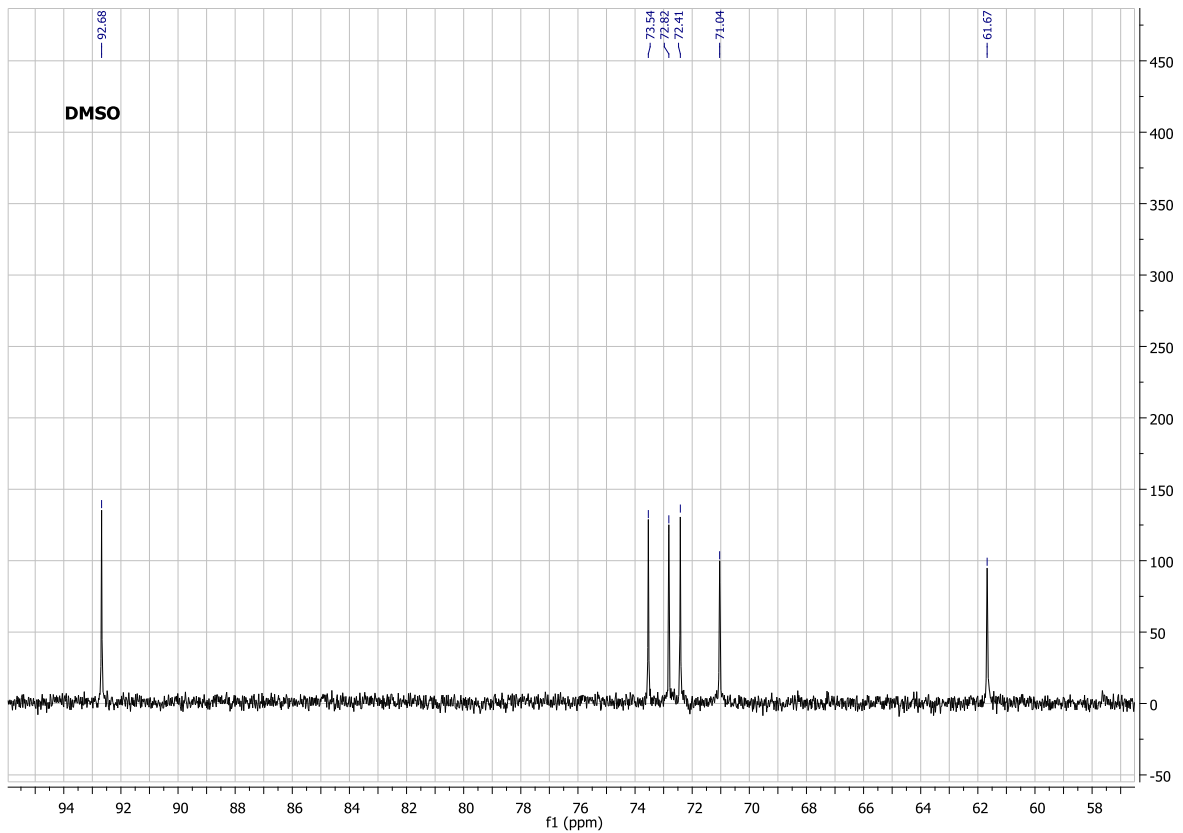
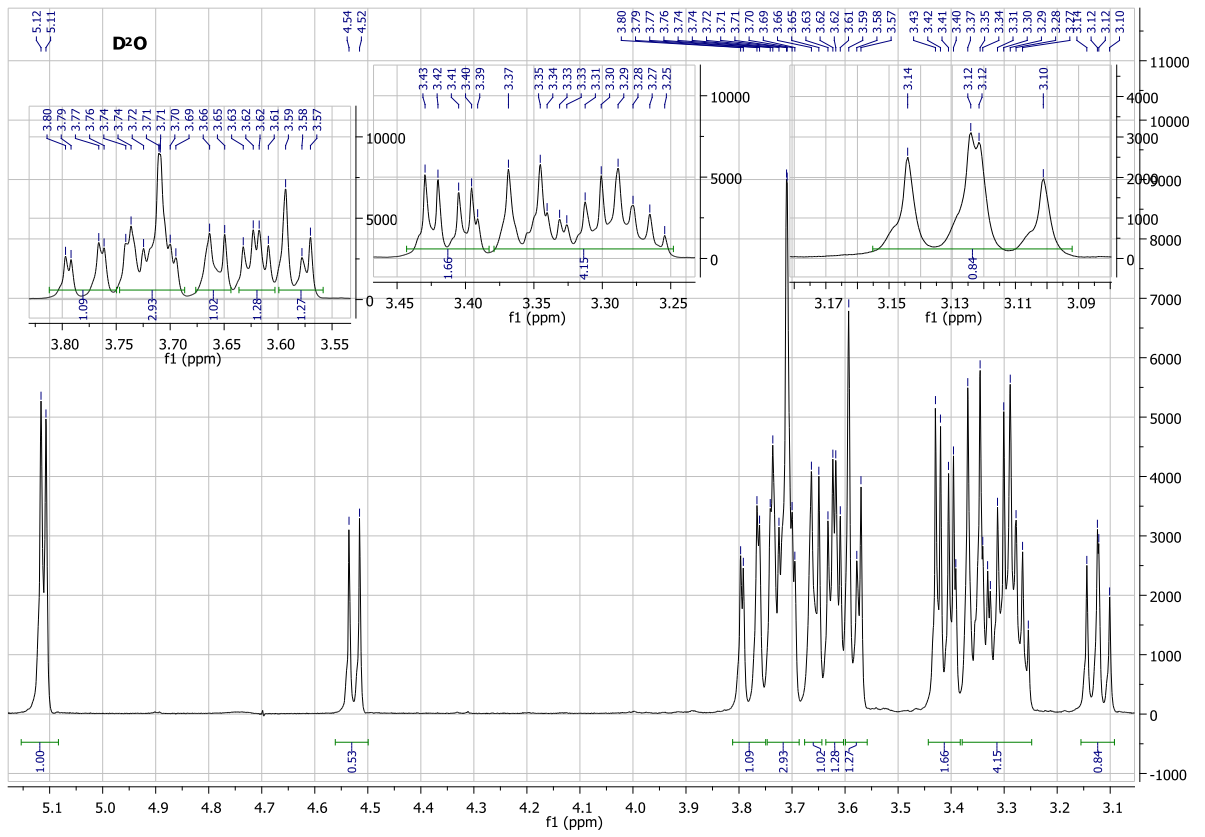


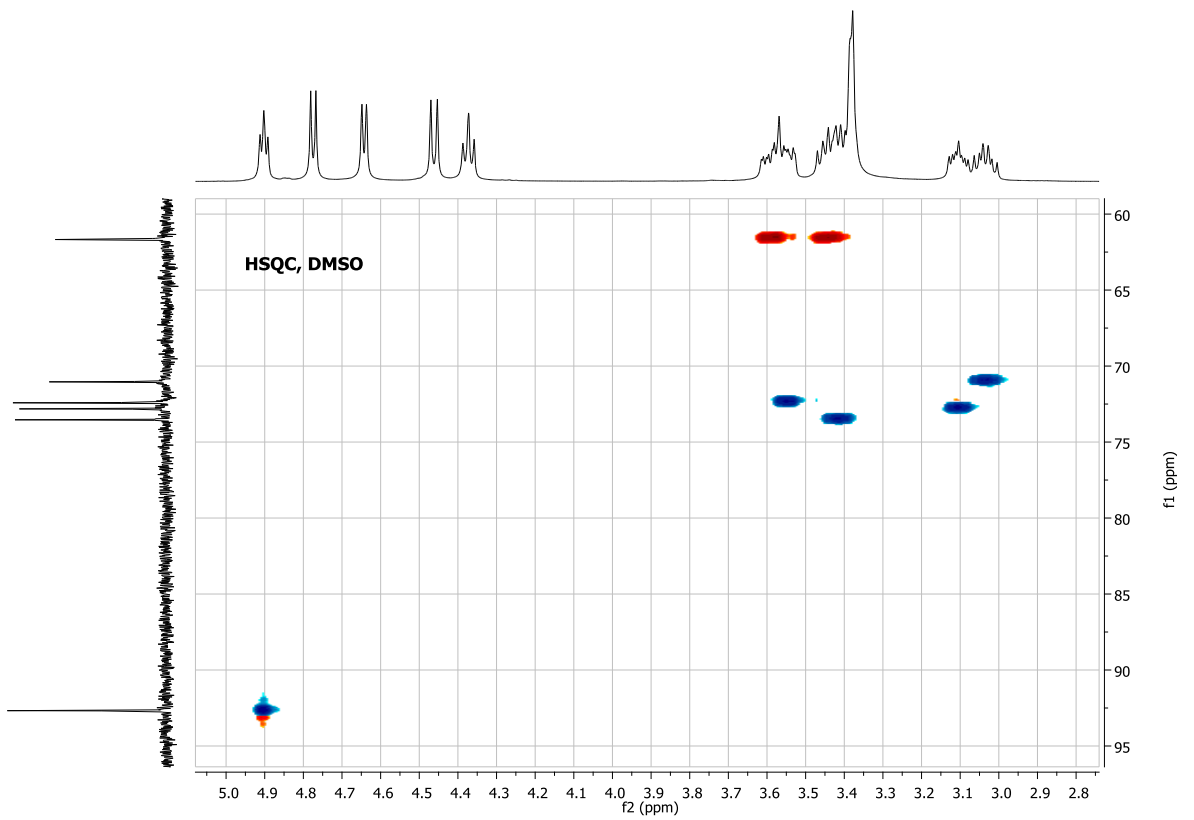
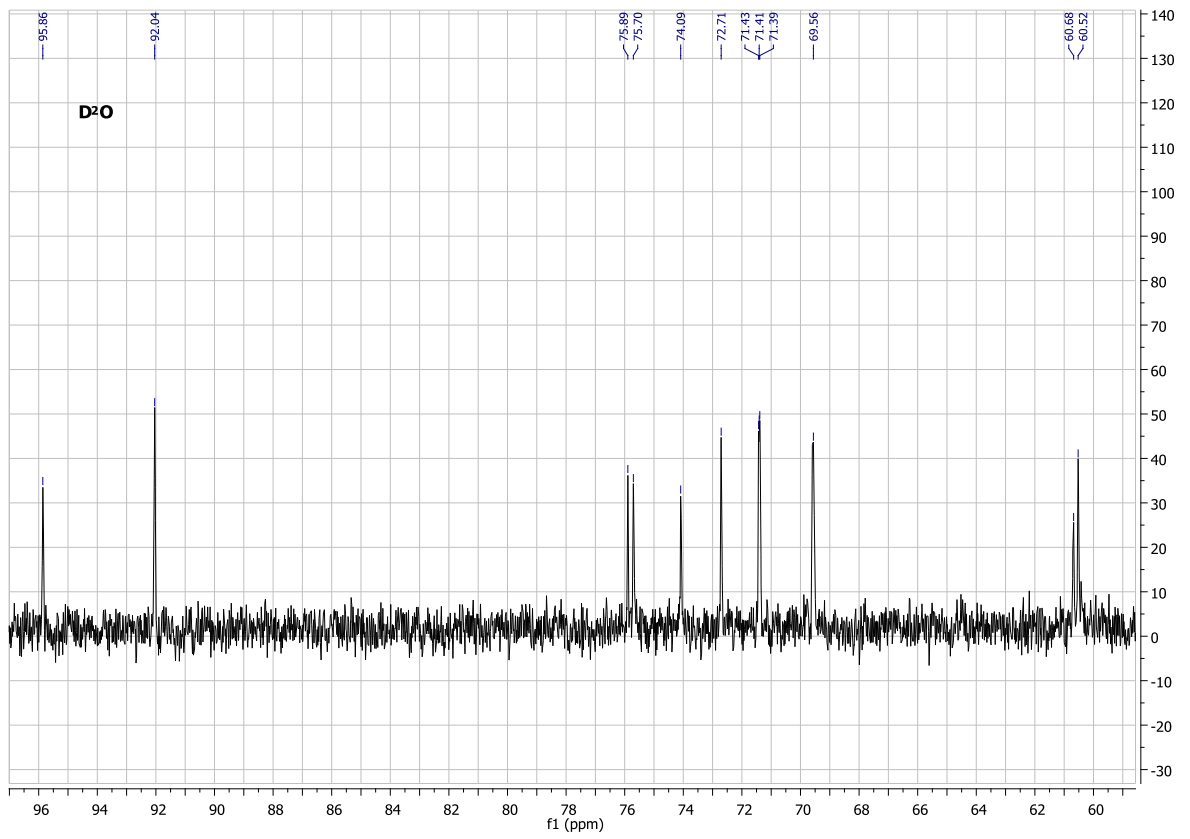


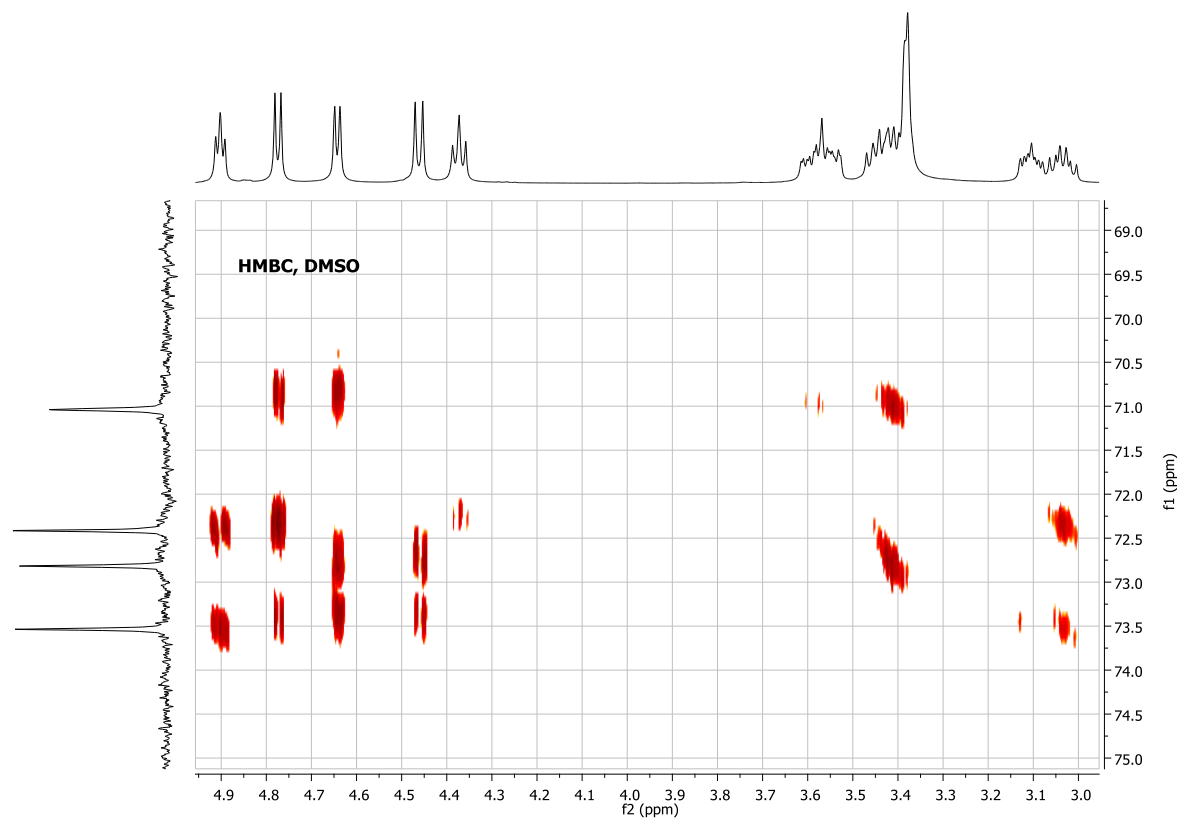
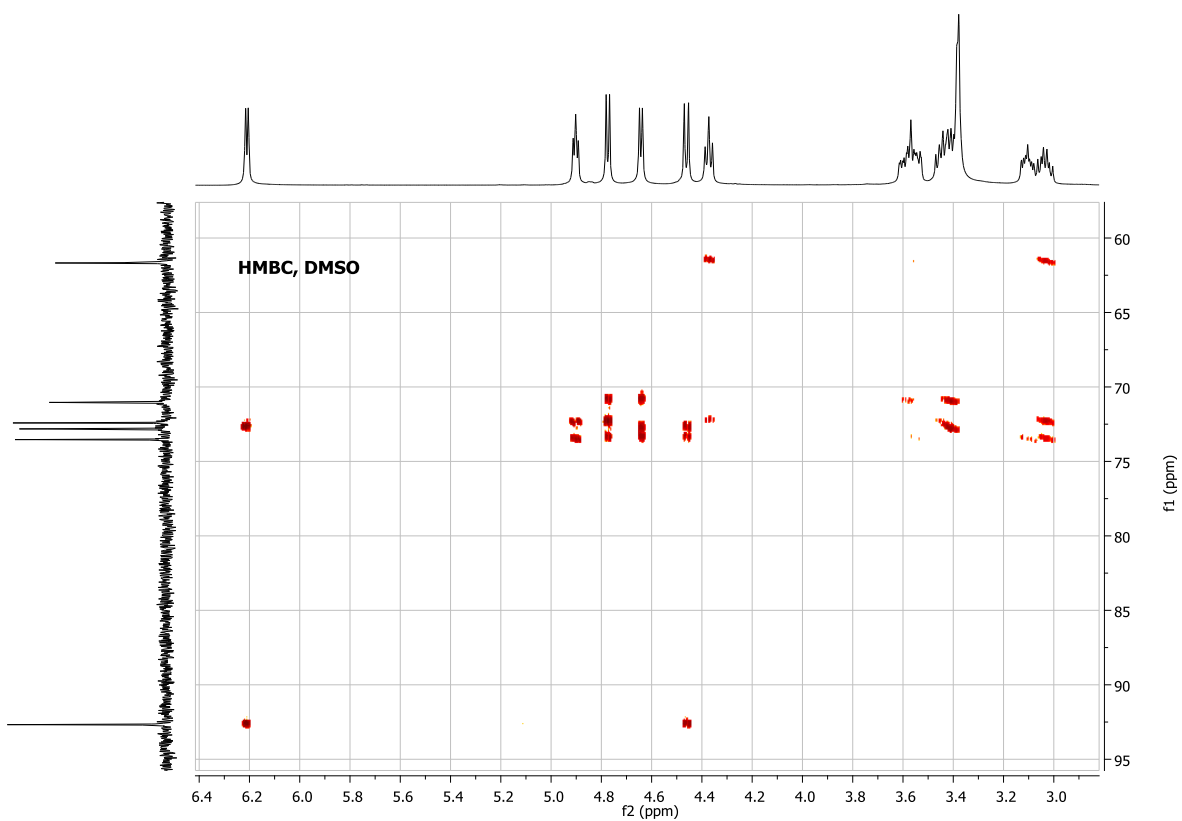
171. Interpretuokite gliukozės BMR spektrus, priskirkite signalus konkreitiems branduoliams. Kodėl skiriasi gliukozės BMR spektrai, užrašyti DMSO- $d^6$  ir D<sub>2</sub>O?



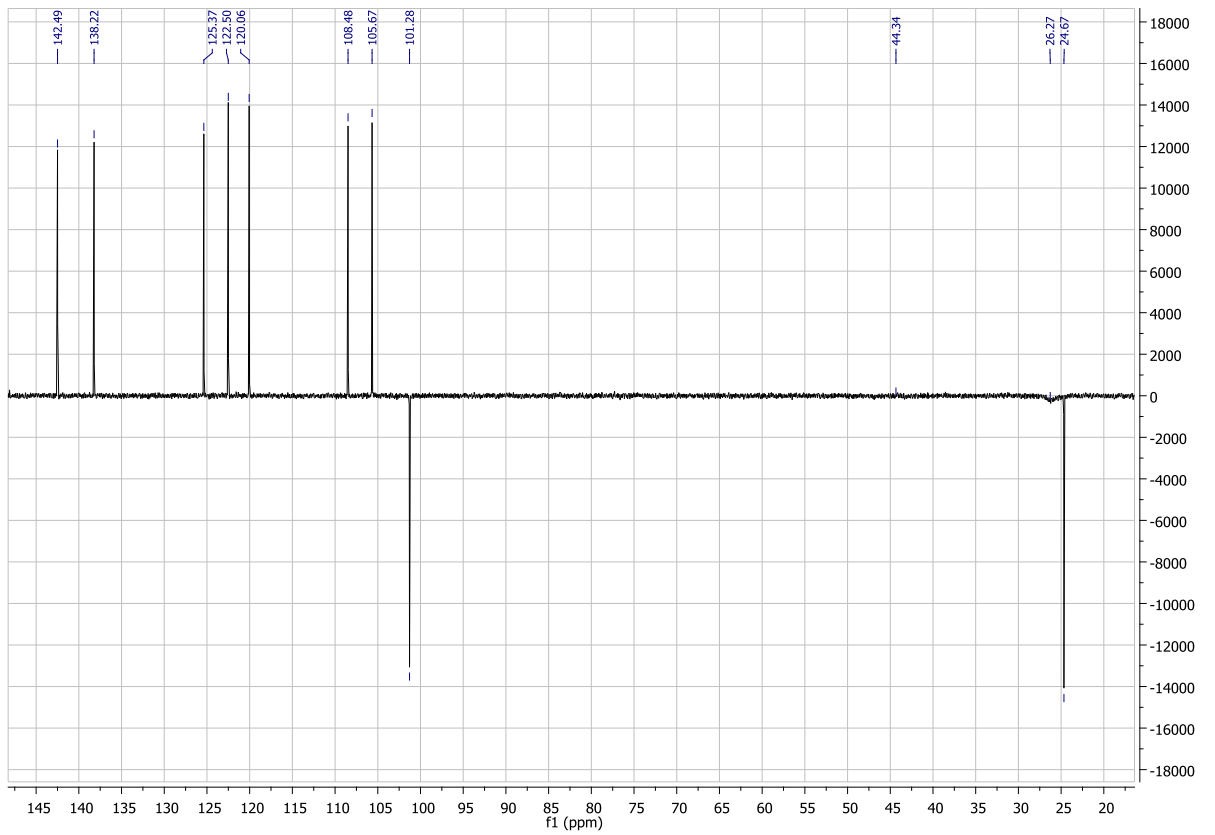
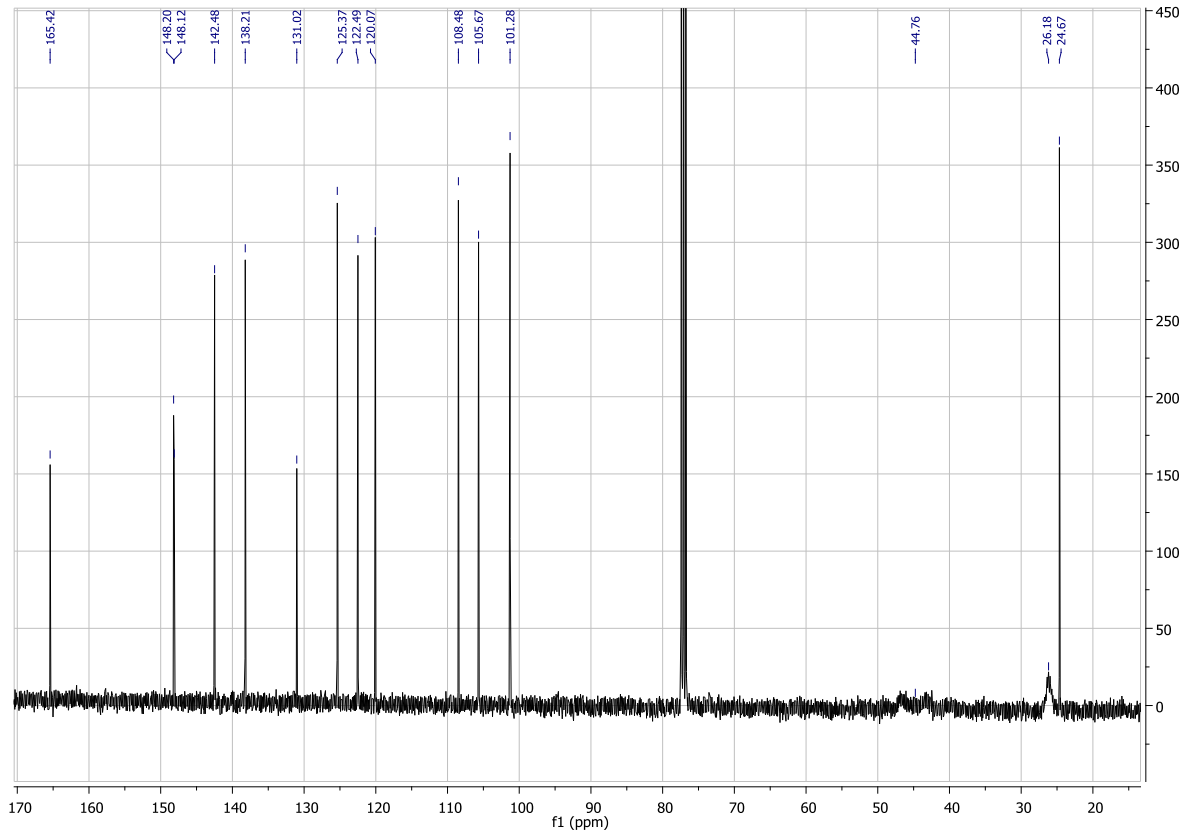


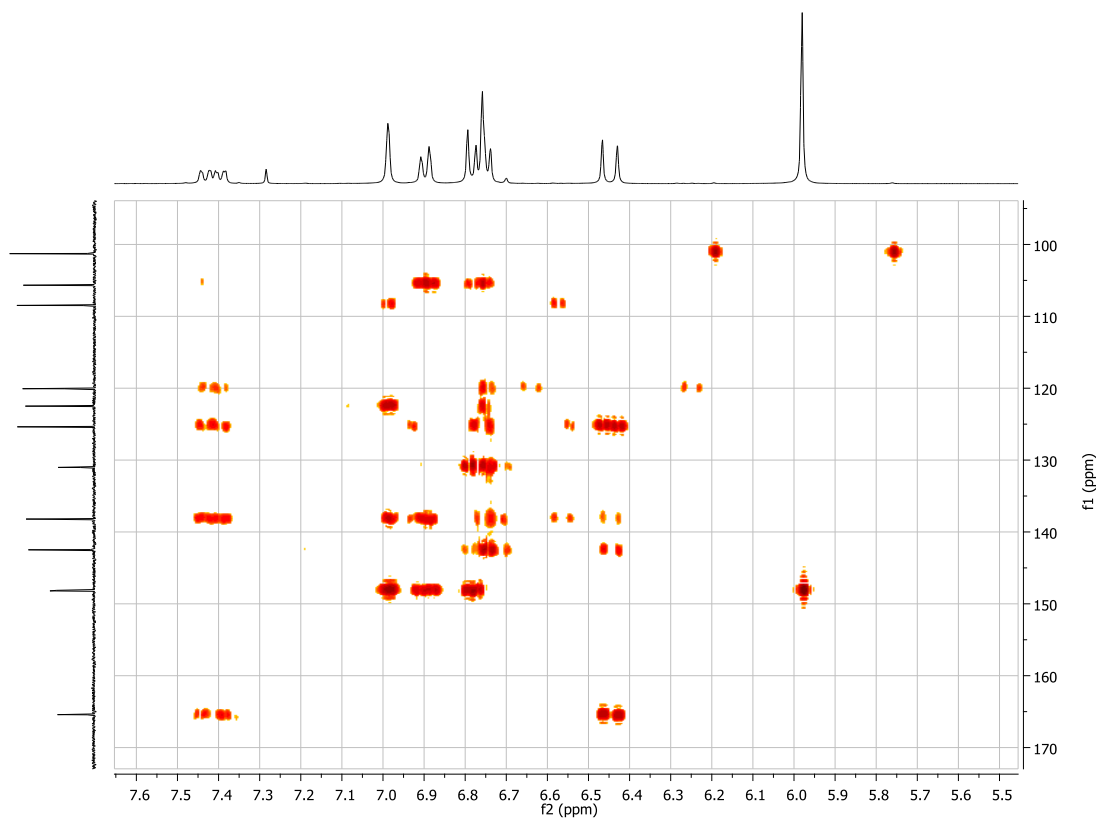
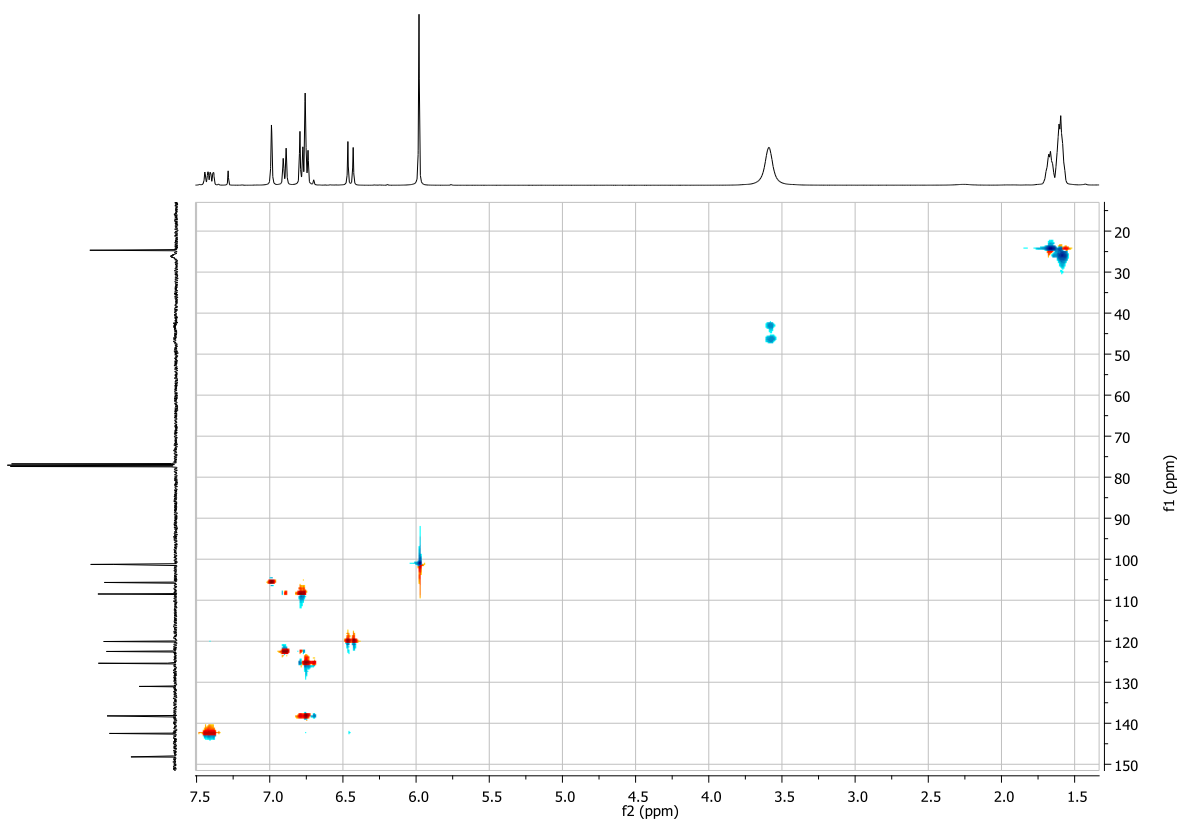




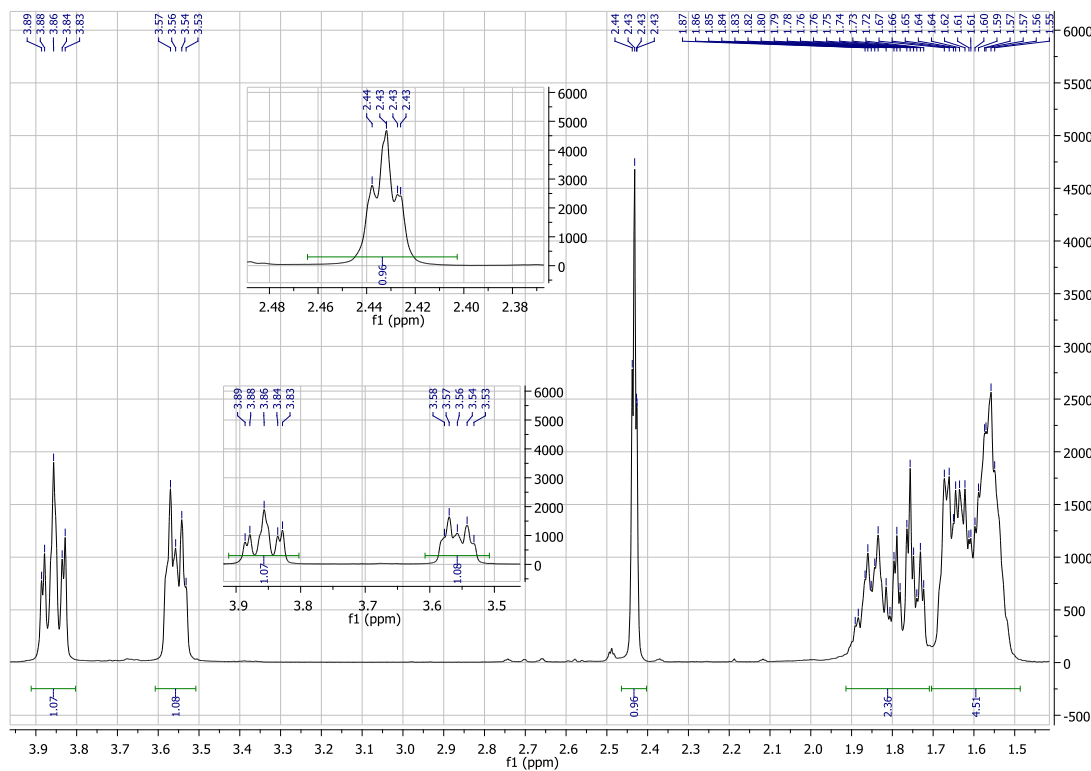
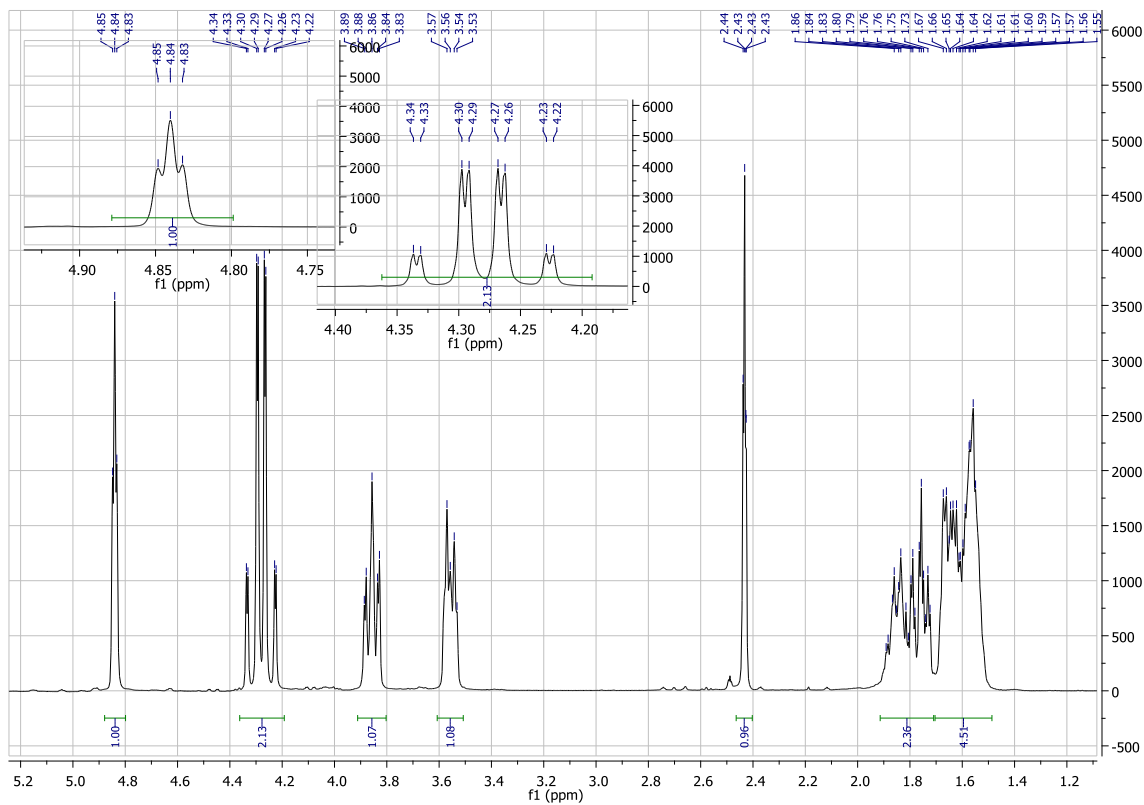


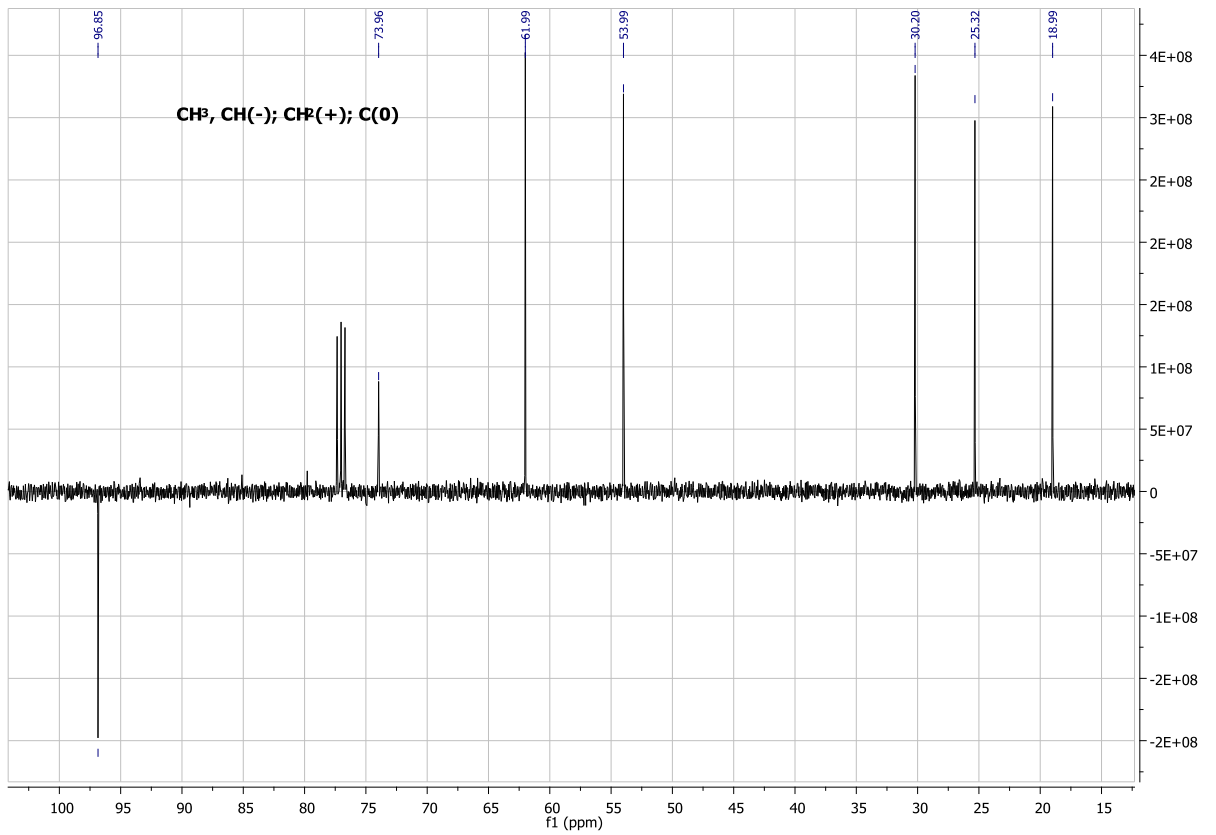
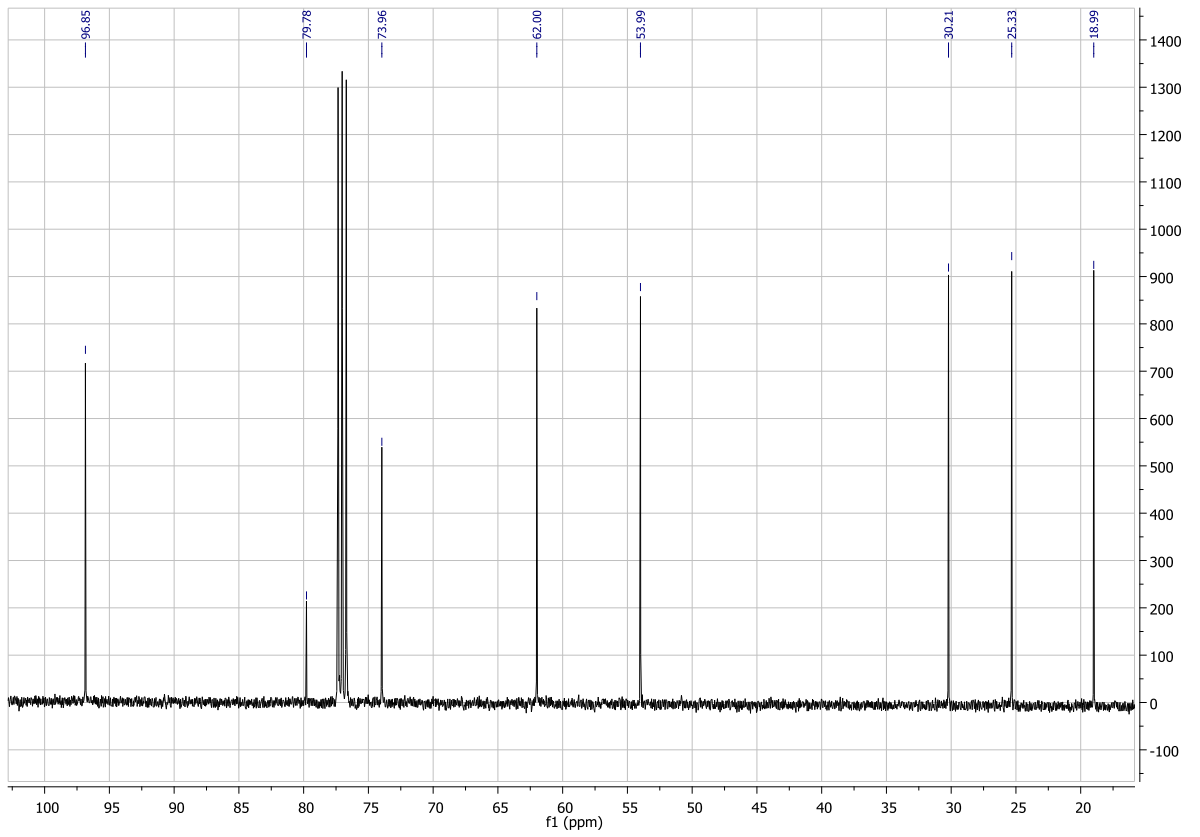




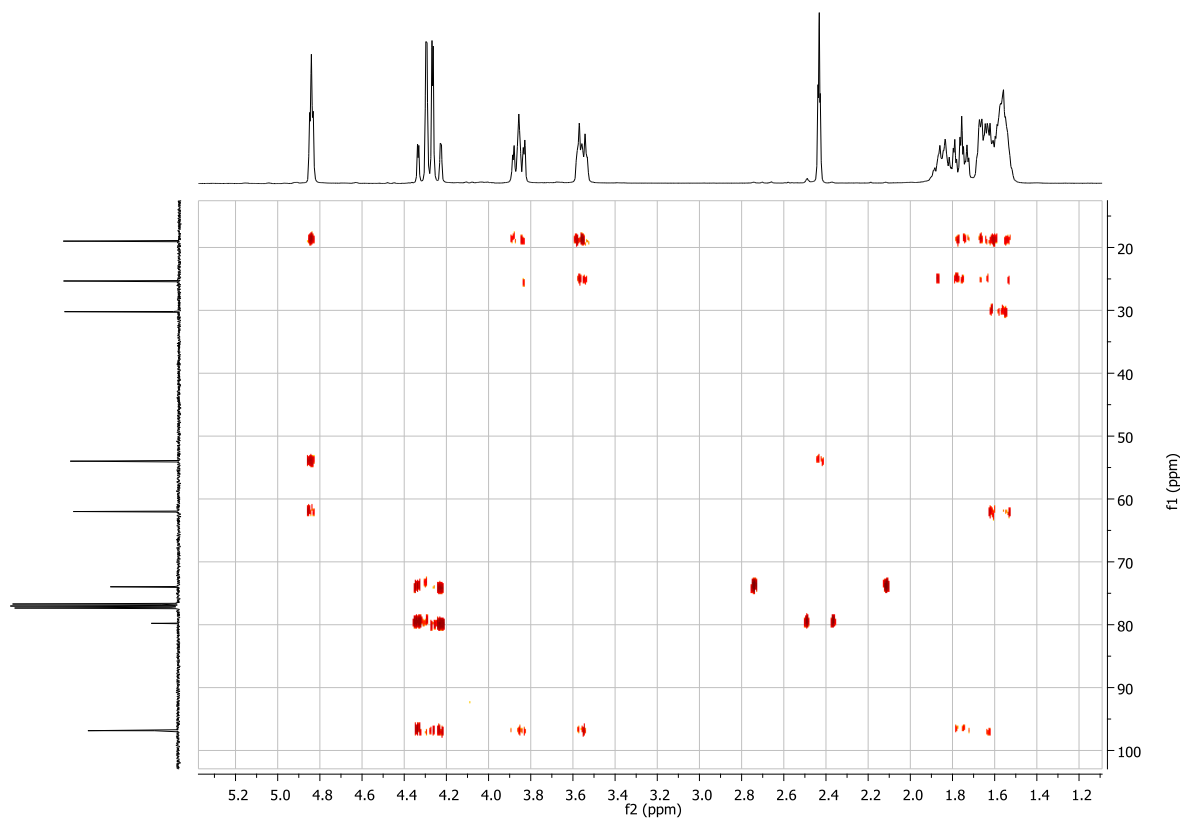
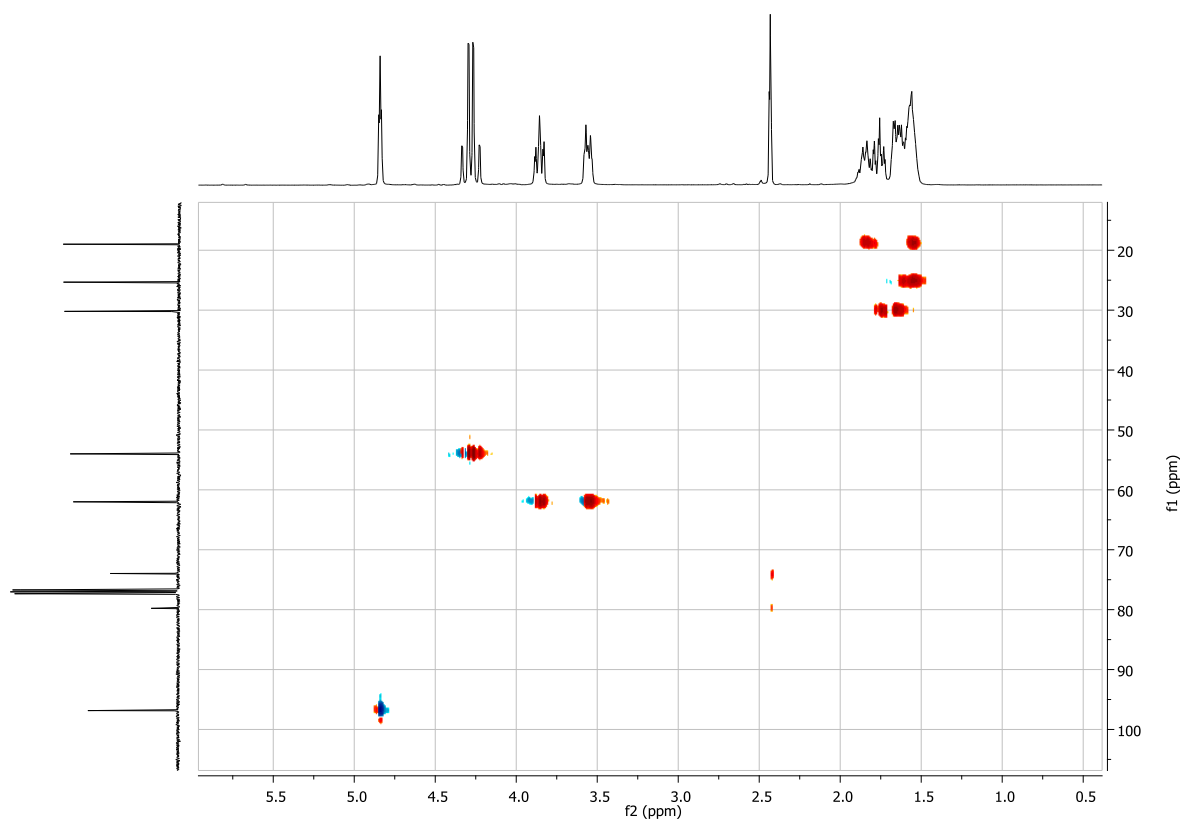


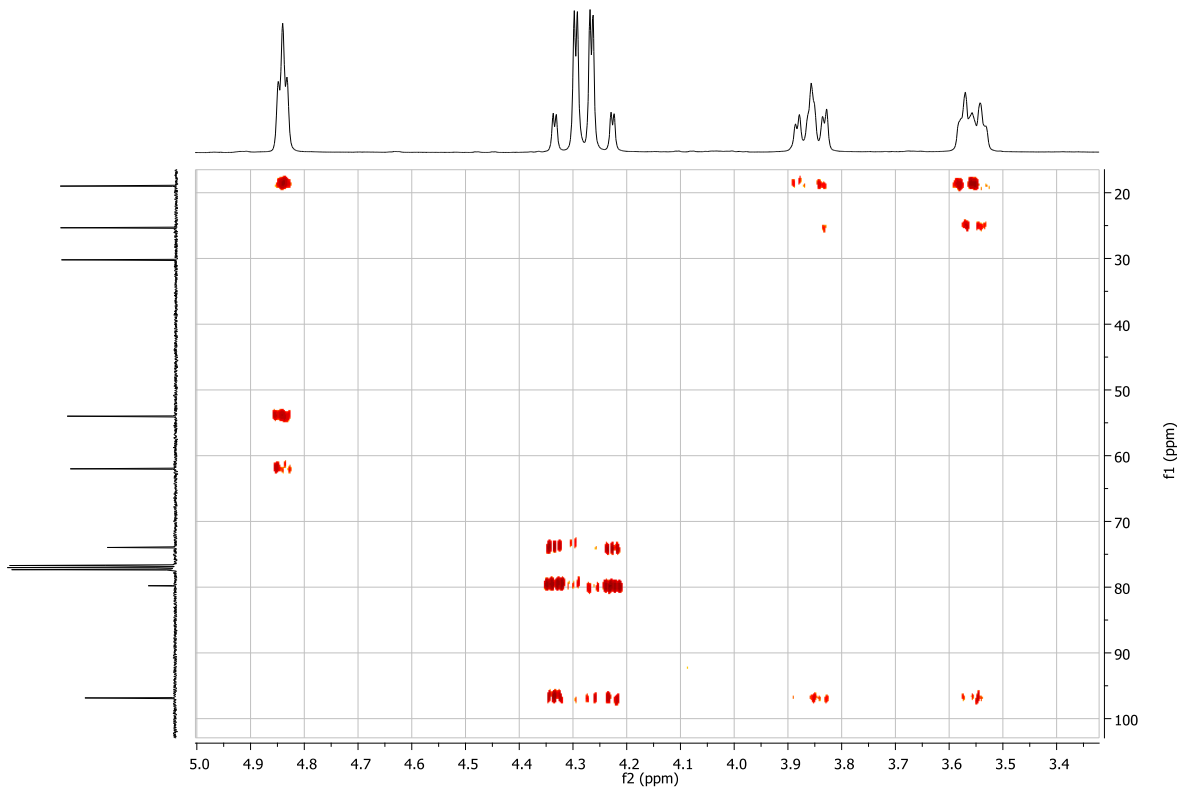
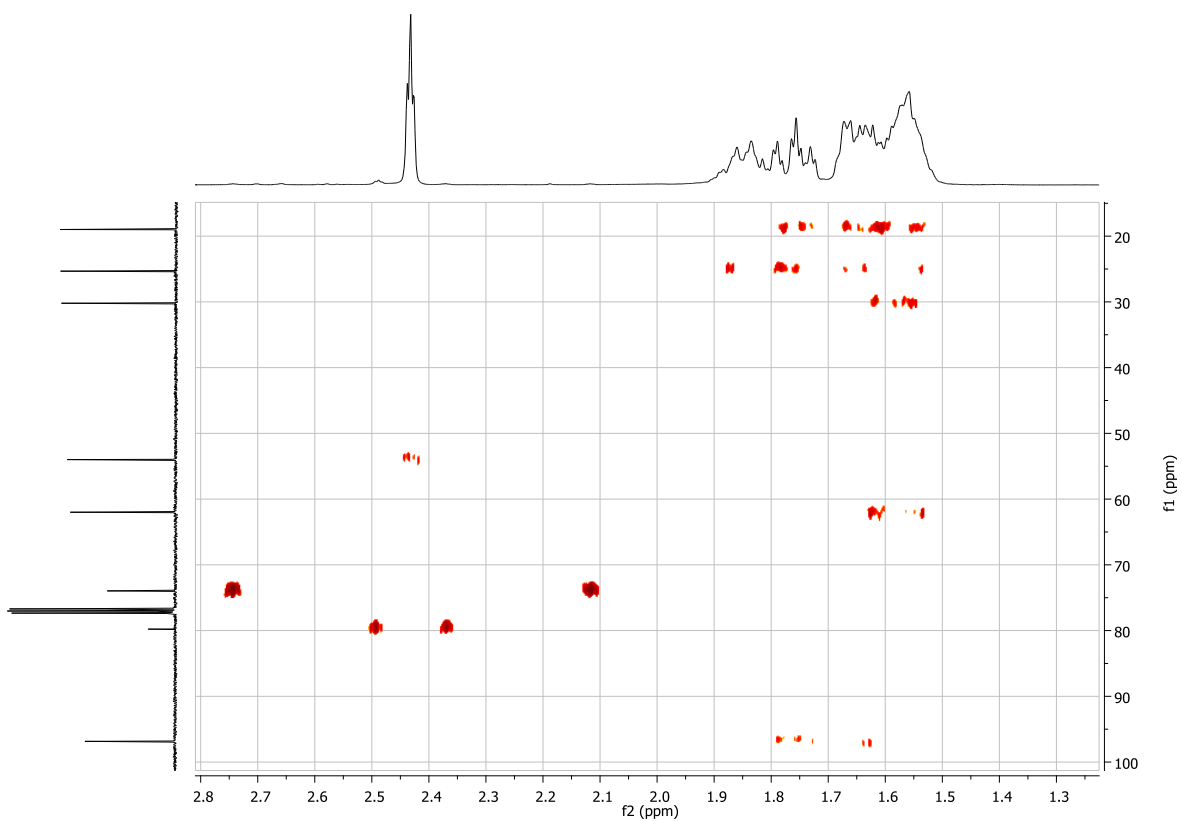
173. Nustatykite organinio junginio, turinčio molekulinę masę lygią 140 a. m. v., struktūrą iš jo  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, DEPT-135, HSQC, HMBC spektrų. Priskirkite signalus, paaiškinkite signalų multipletumą.



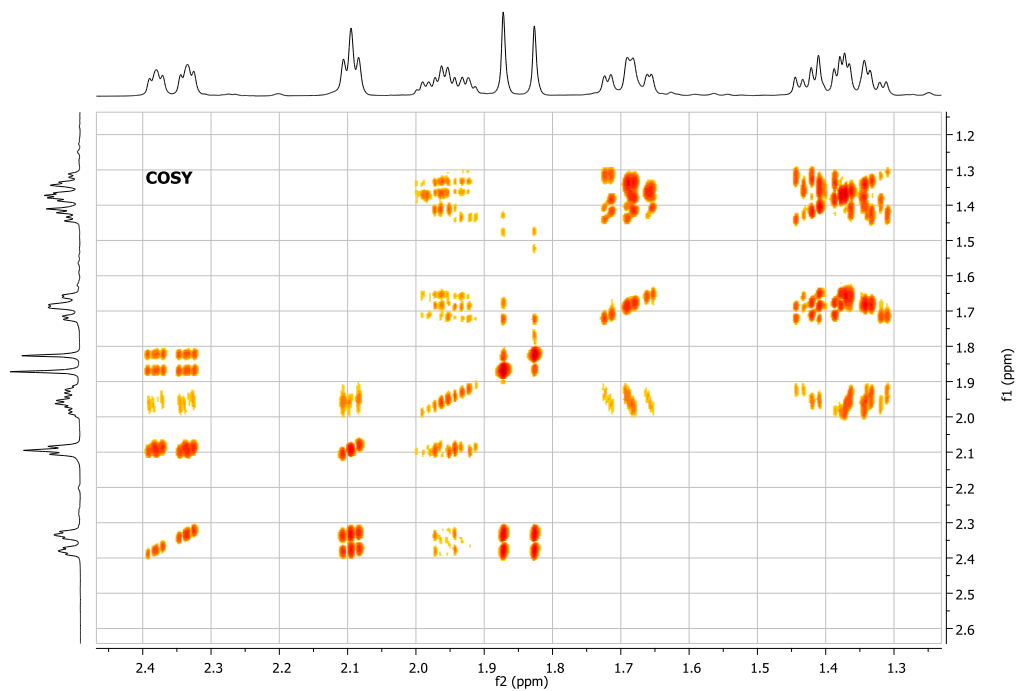
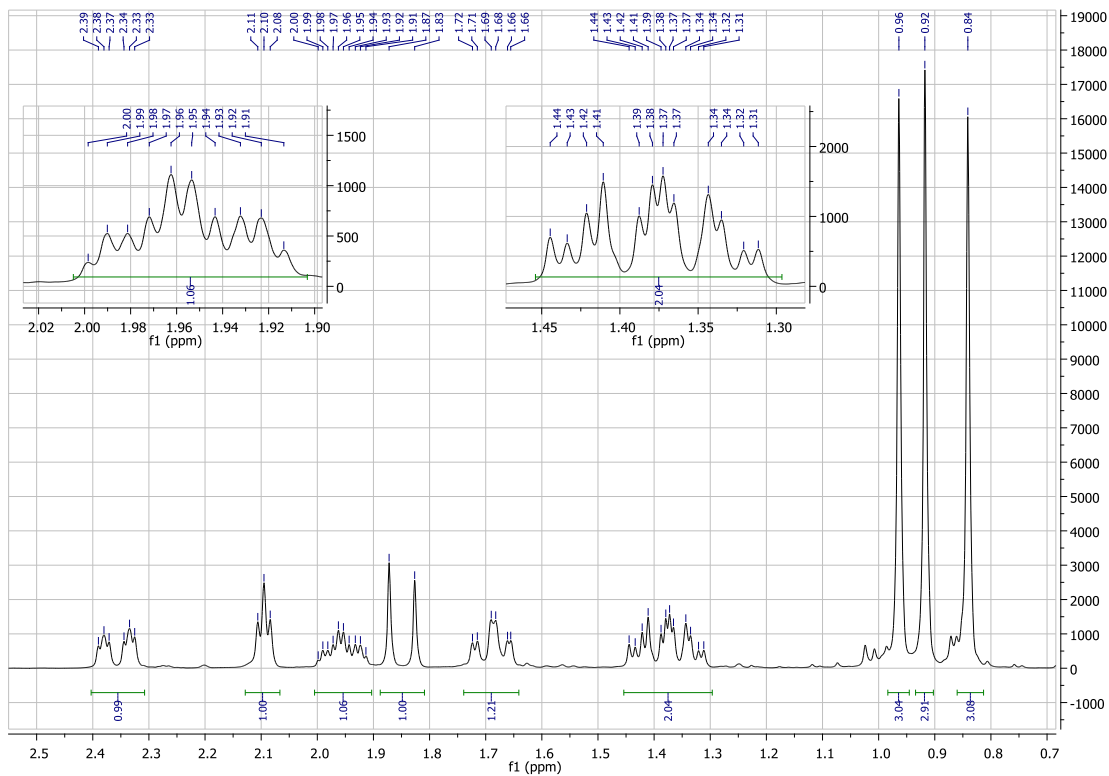


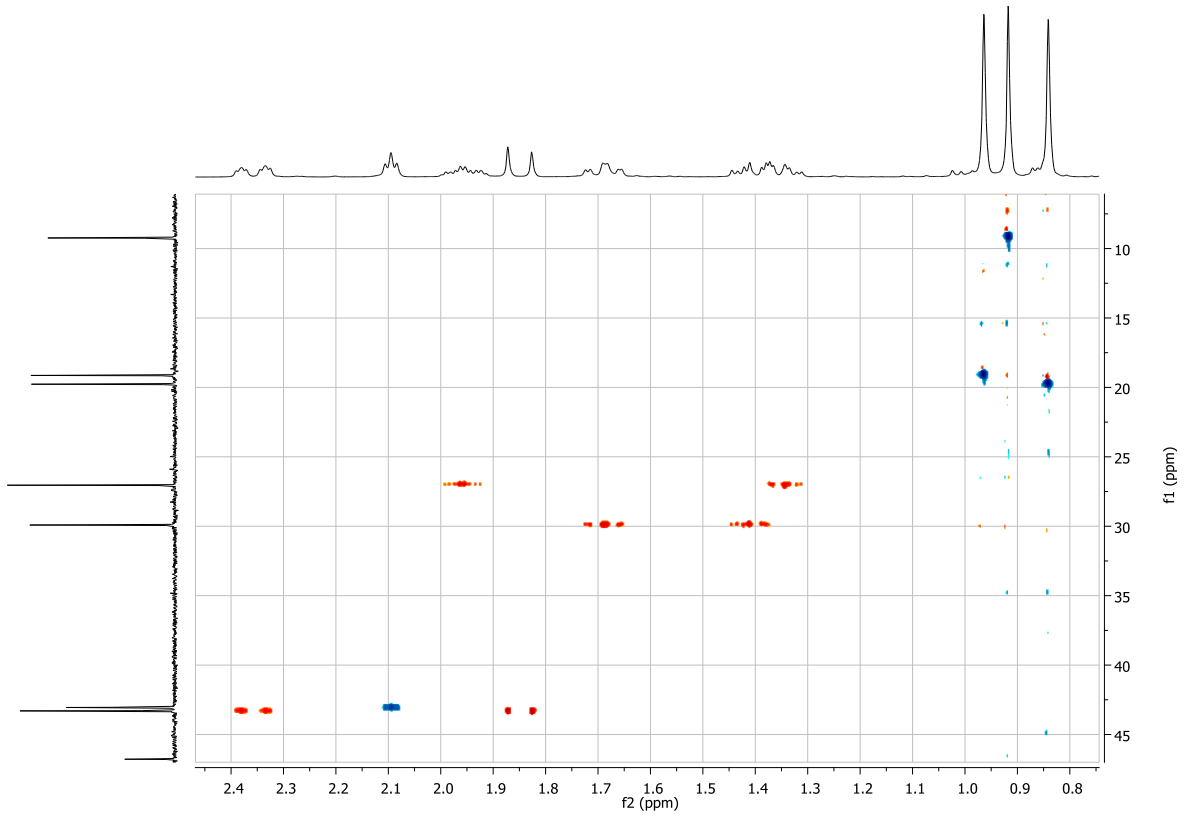
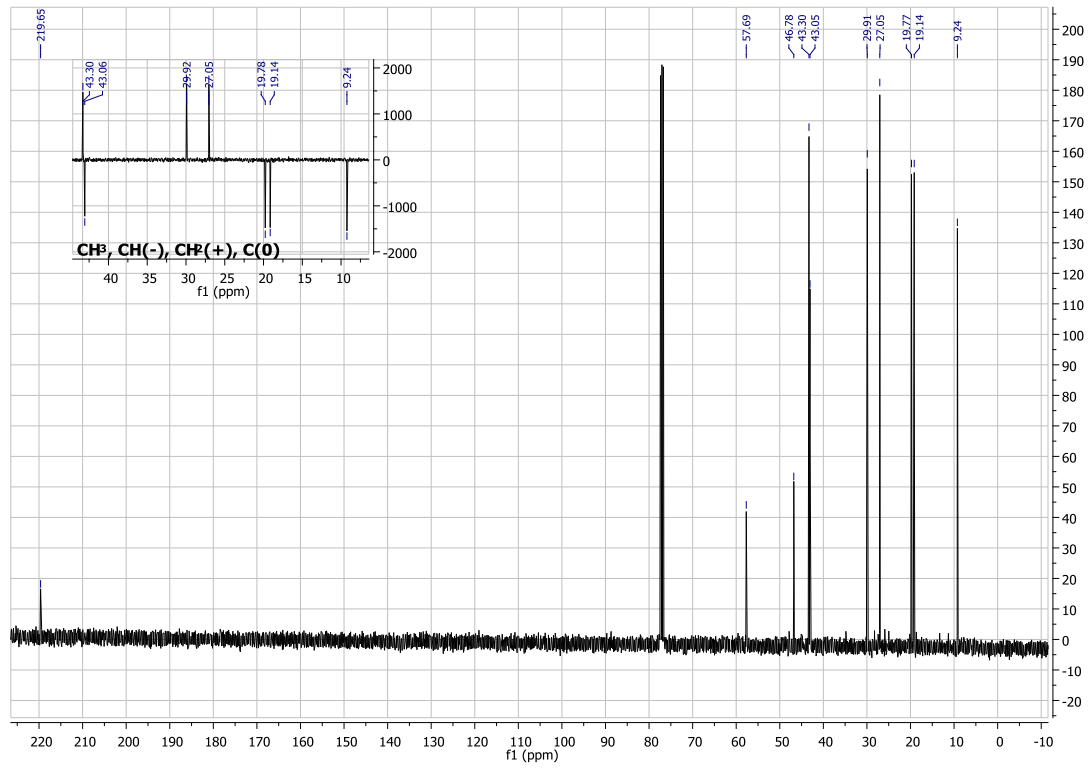


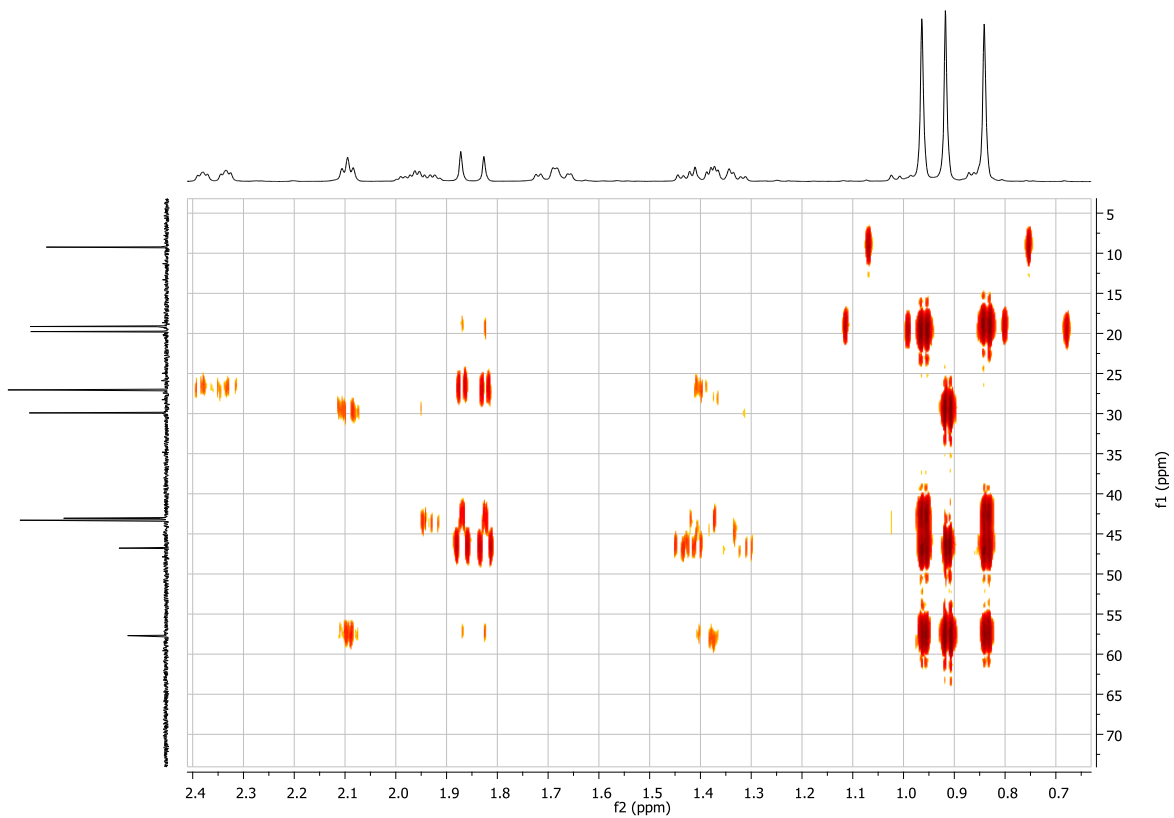
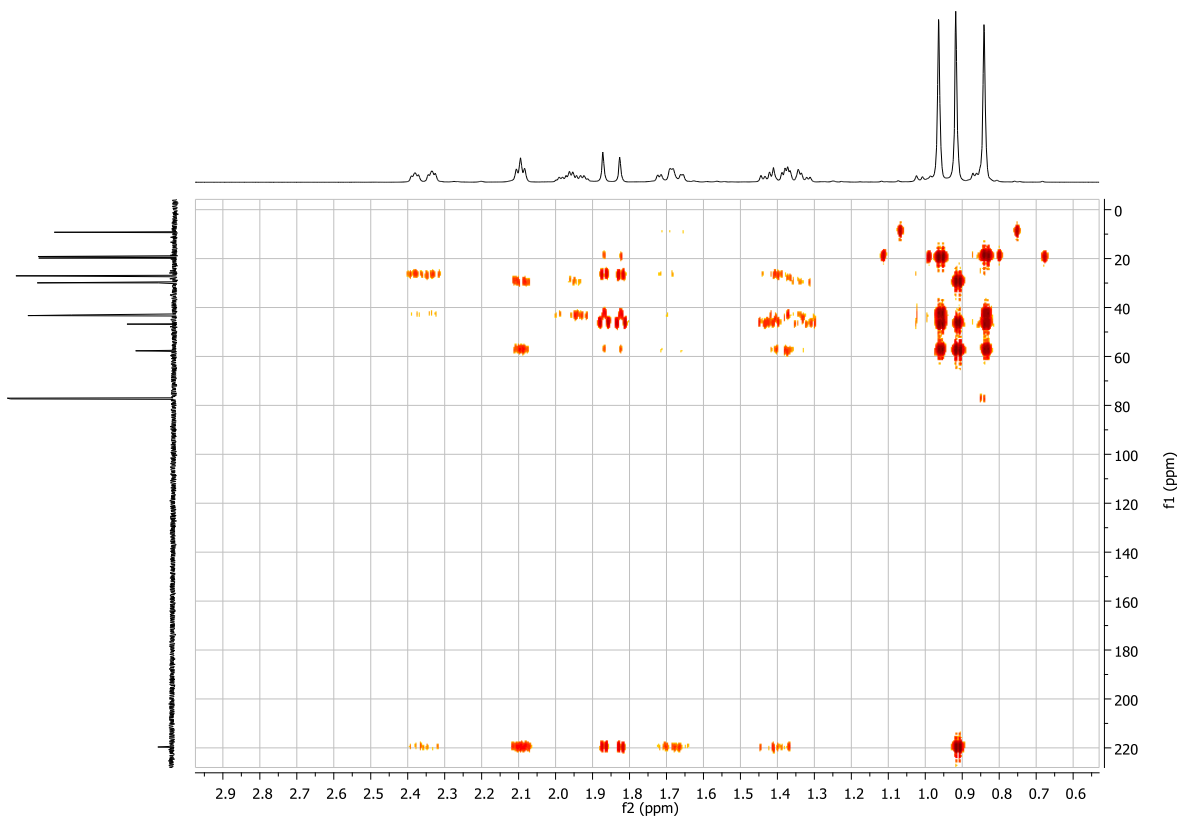


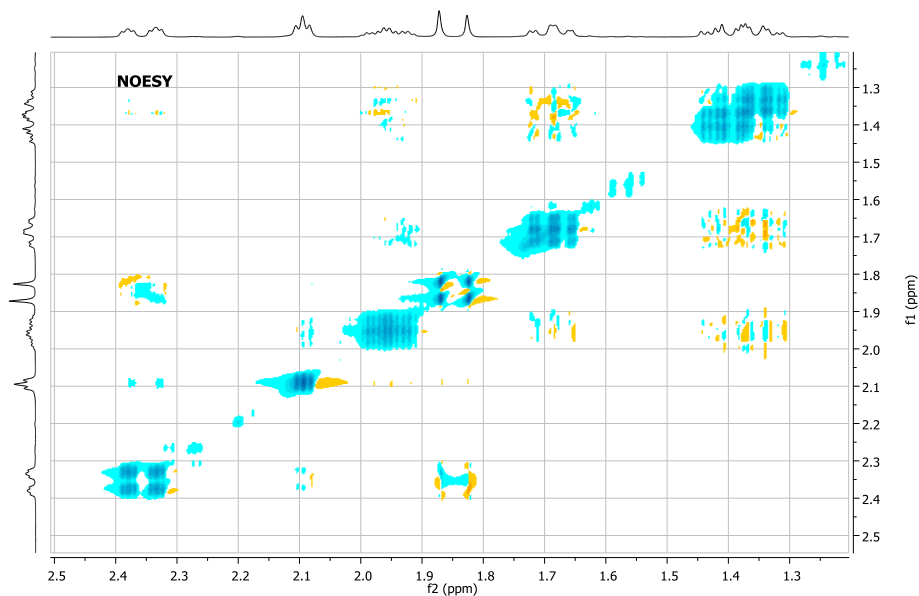


174. Nustatykite organinio junginio  $C_{10}H_{16}O$  struktūrą iš jo  $^1H$ -,  $^{13}C$ -, DEPT-135, COSY, HSQC, HMBC, NOESY spektrų. Priskirkite signalus, paaškindinkite signalų multipletumą.

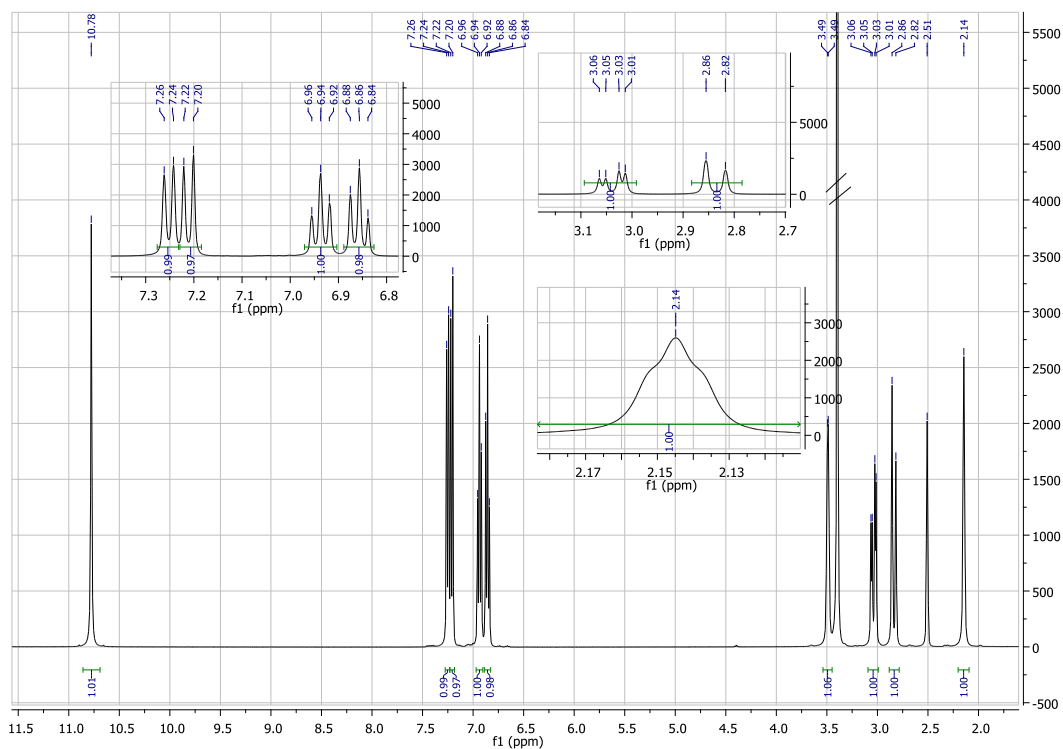


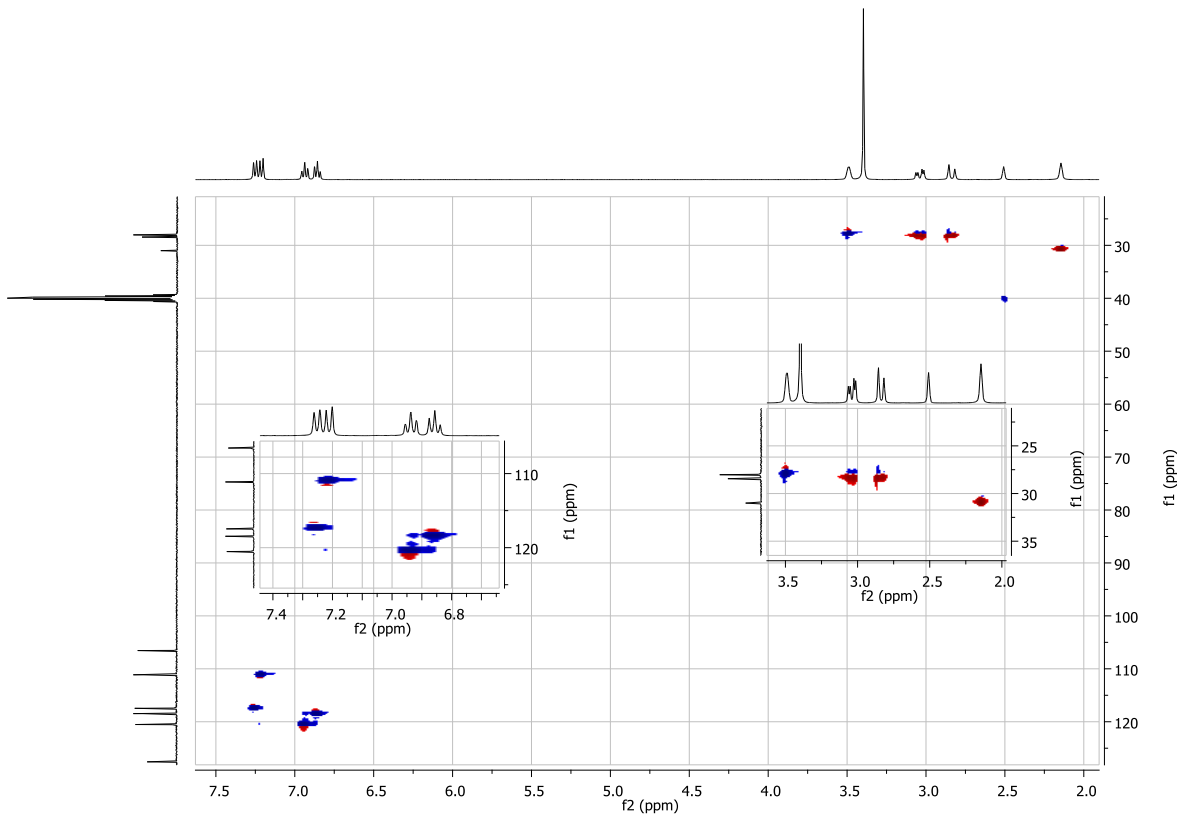
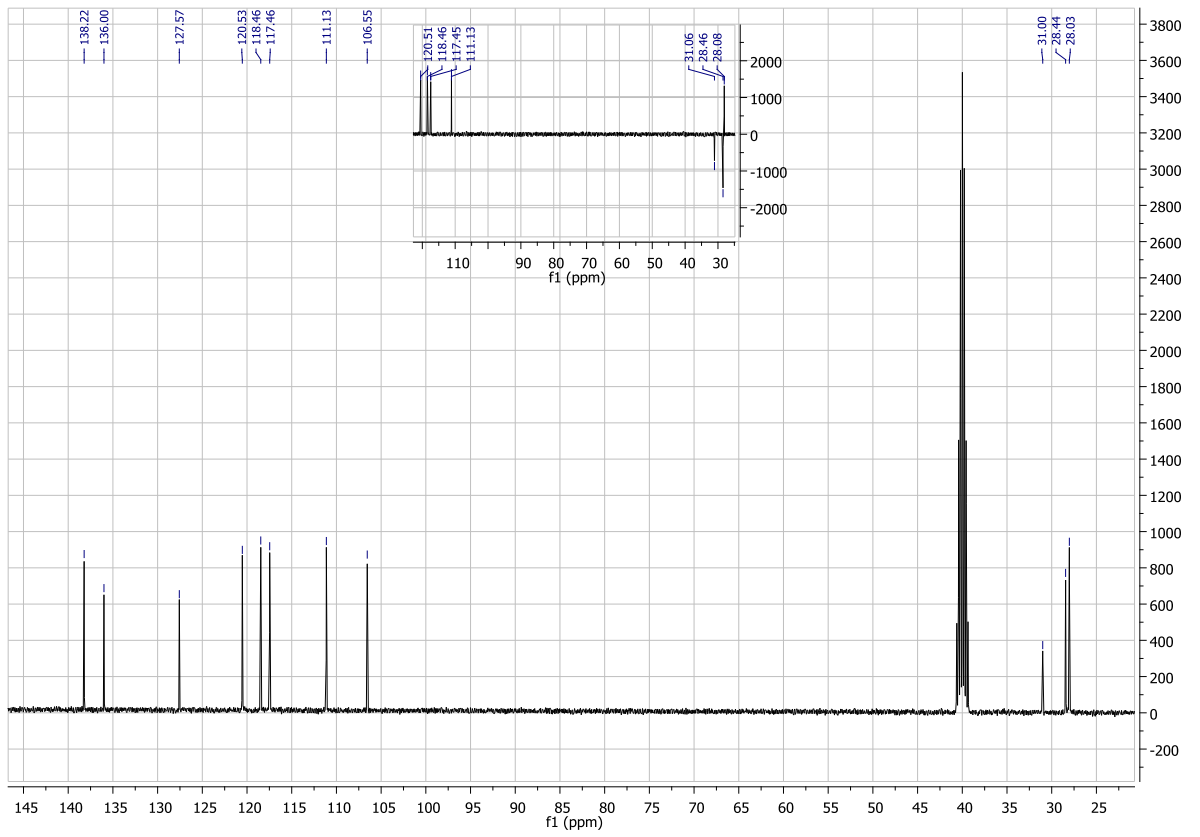


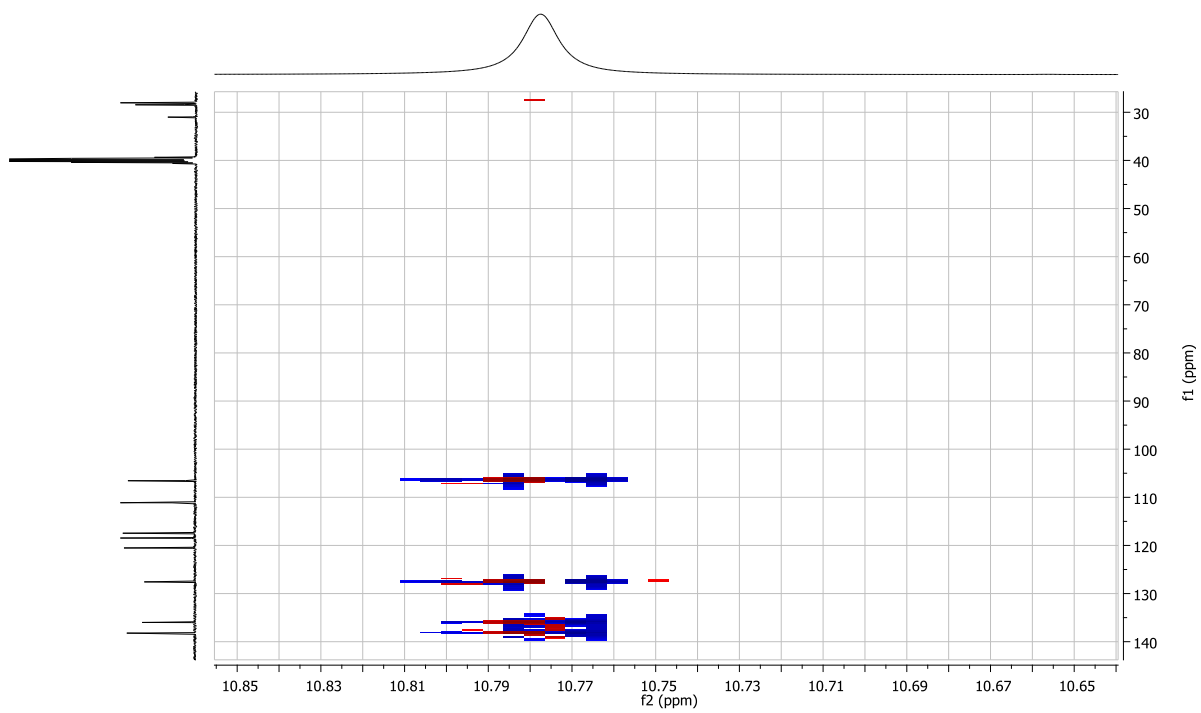
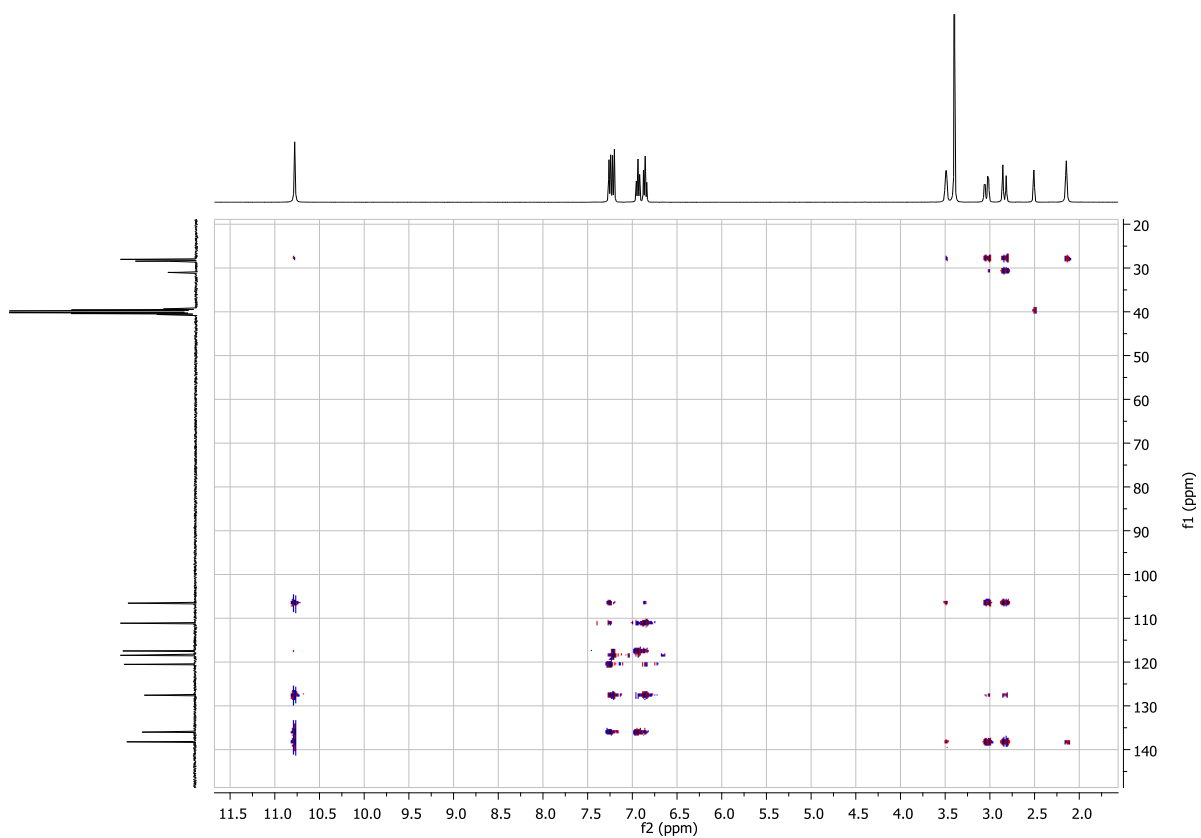




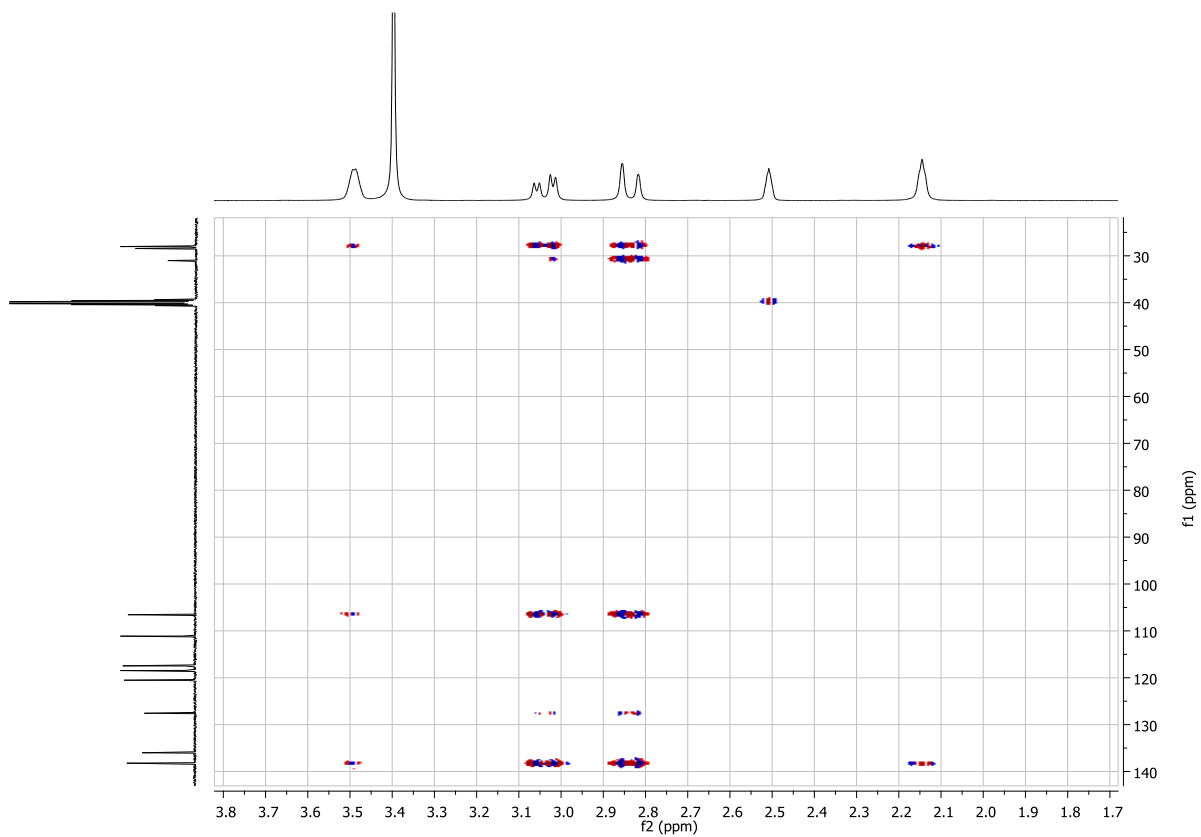
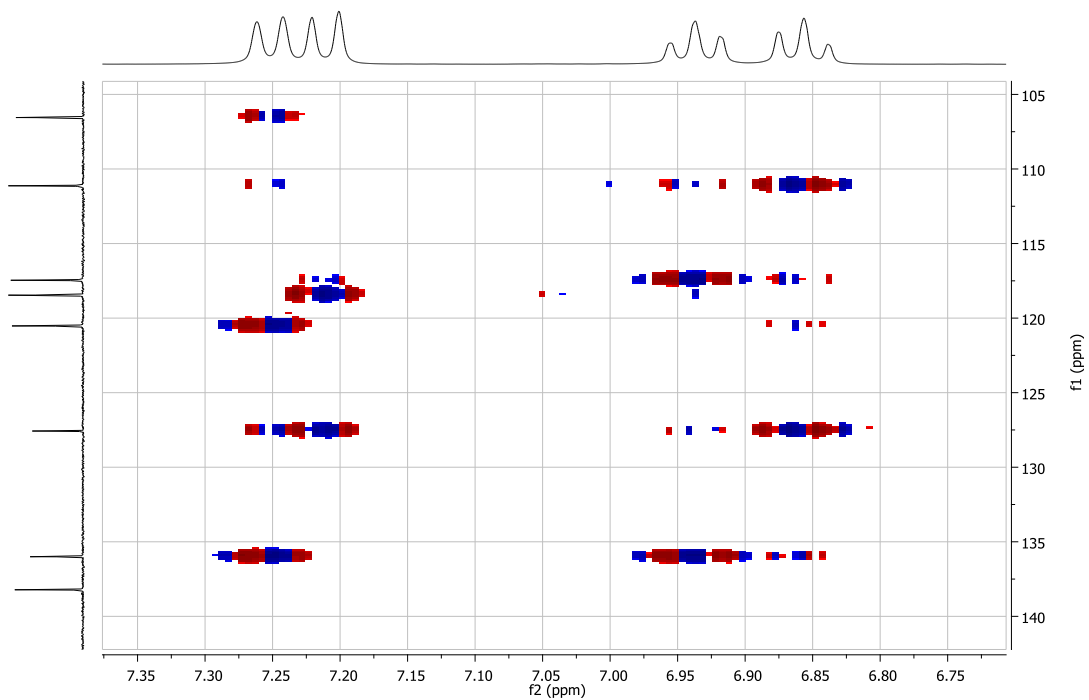
175. Nustatykite junginio, savo sudėtyje turinčio 84,53% anglies ir 6,08 % vandenilio, struktūrinę formulę iš jo  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -BMR, DEPT, HSQC, HMBC spektrų. Priskirkite signalus, paaiškinkite signalų multiplietumą. Yra žinoma, kad šio junginio IR spektre yra vidutinio intensyvumo sugerties juosta ties  $3398\text{ cm}^{-1}$ , o junginio molekulinė masė yra lygi 298 a. m. v.



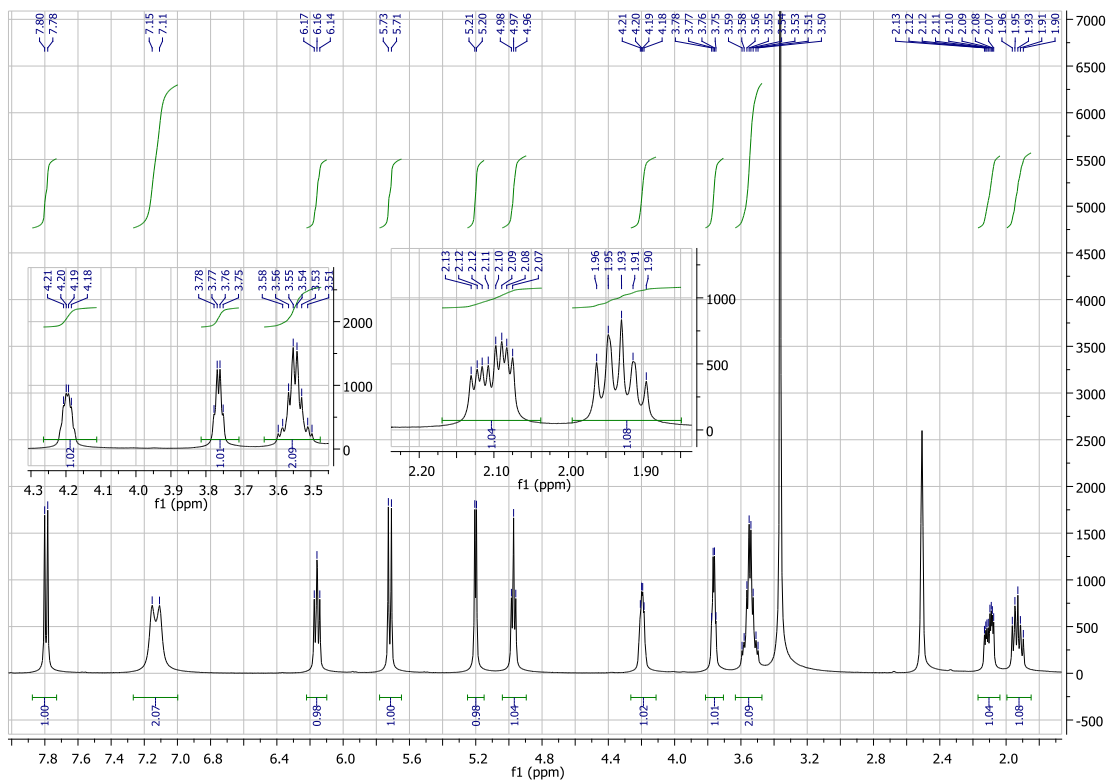
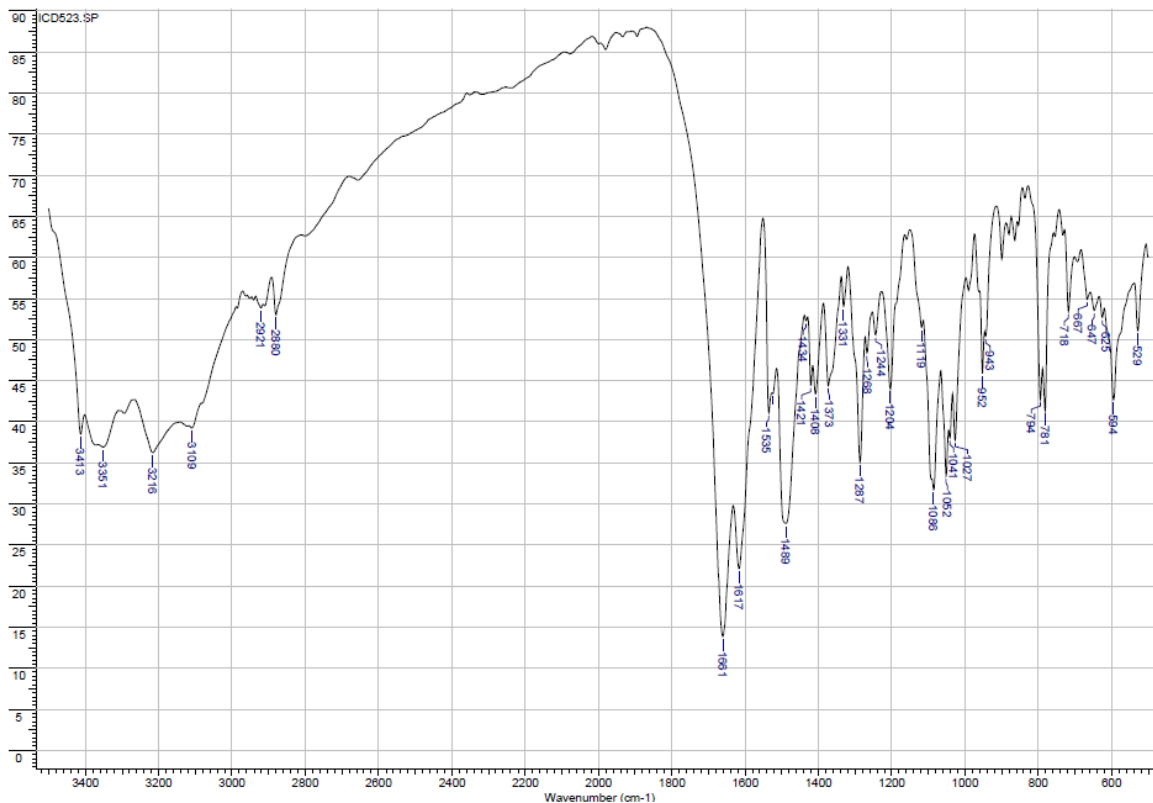


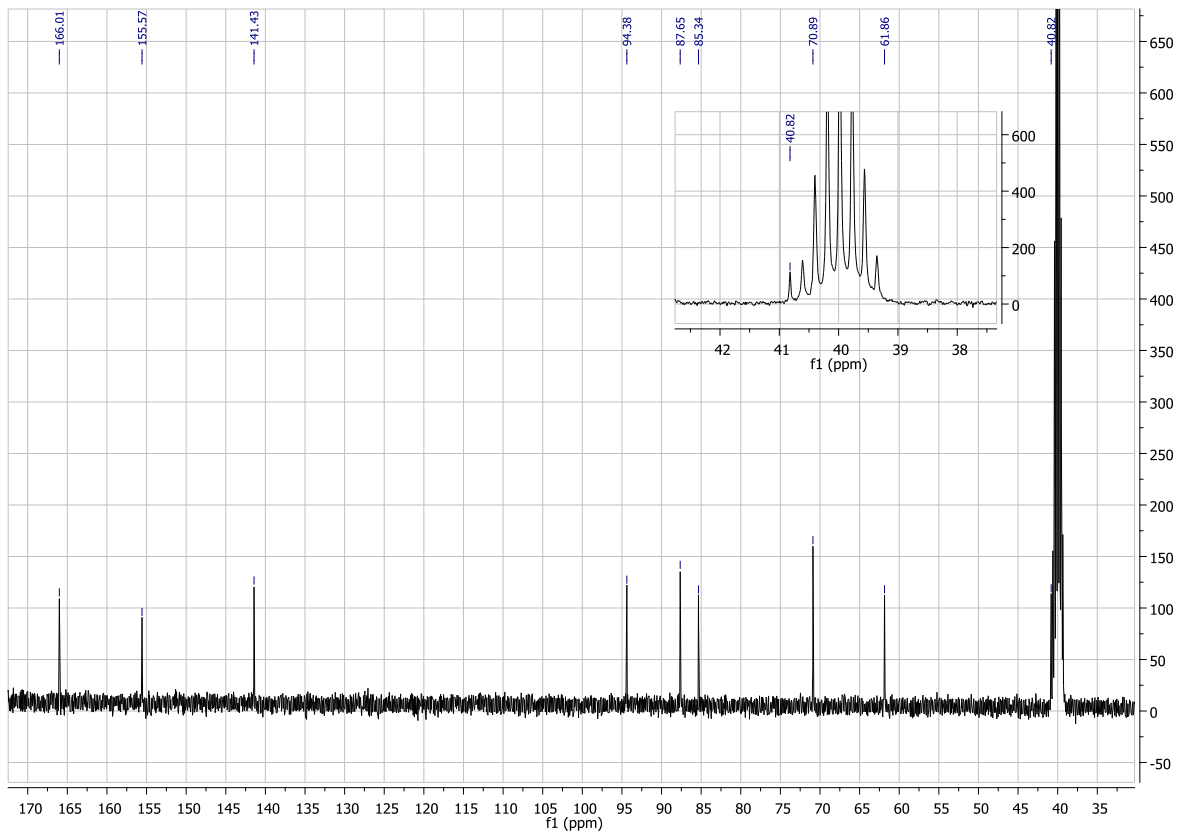
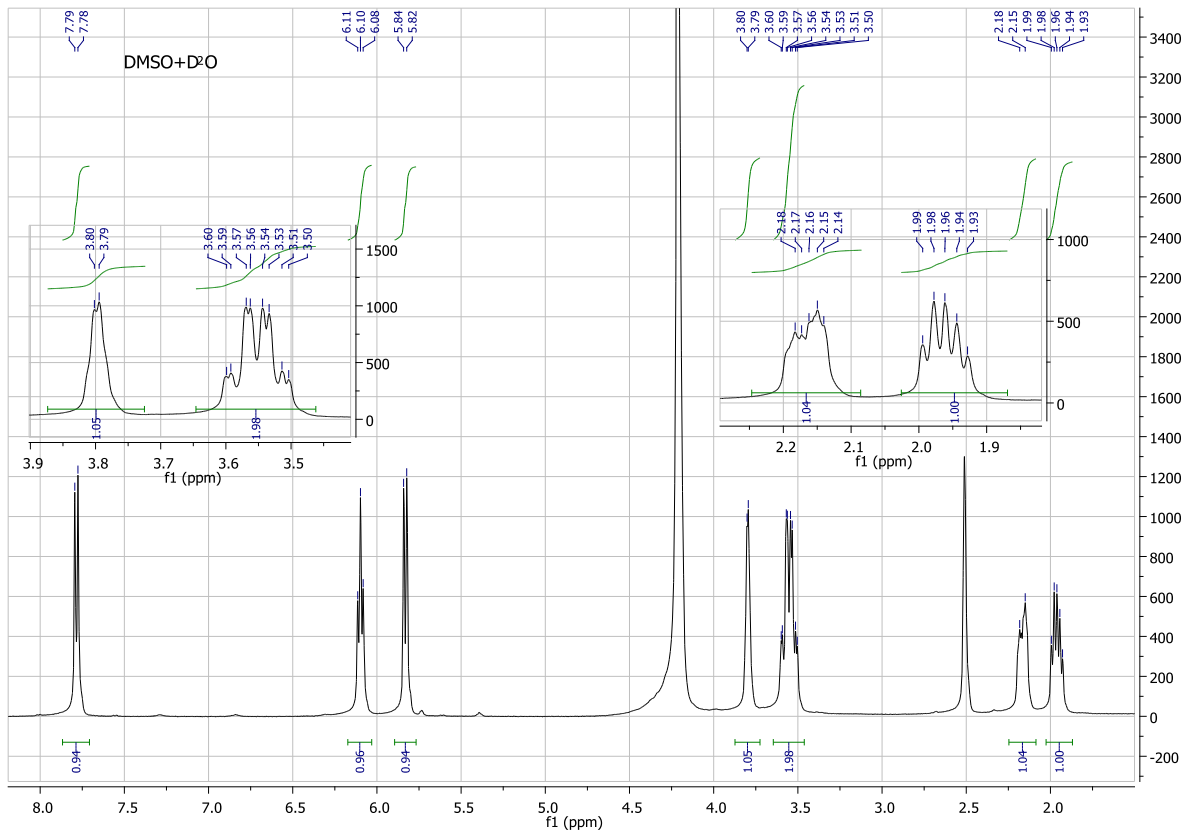


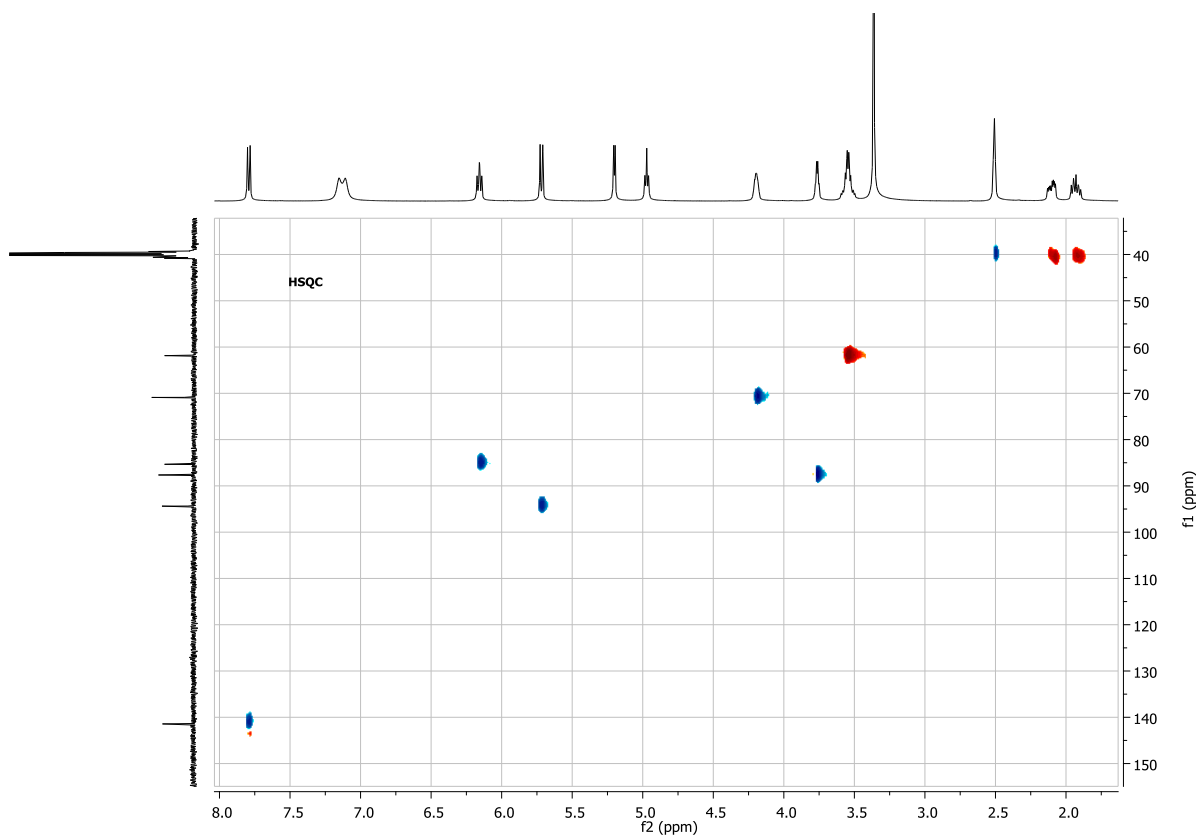
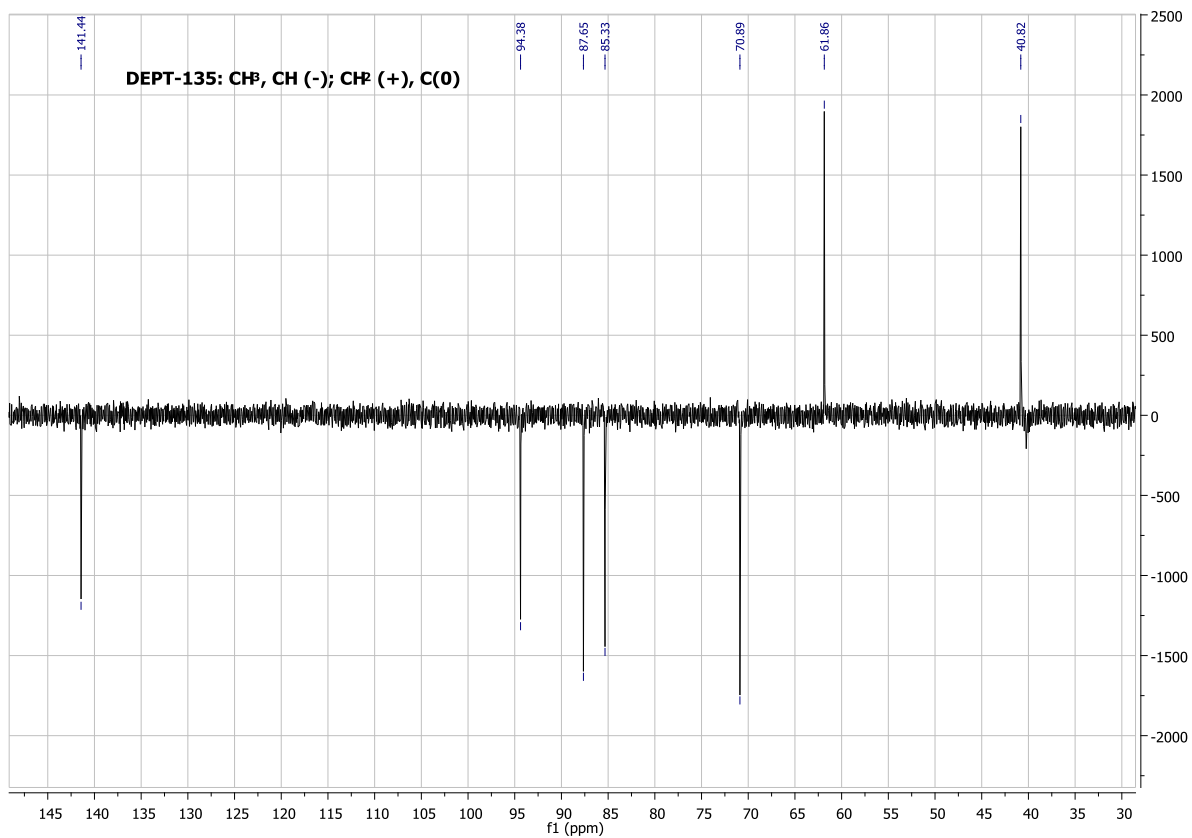


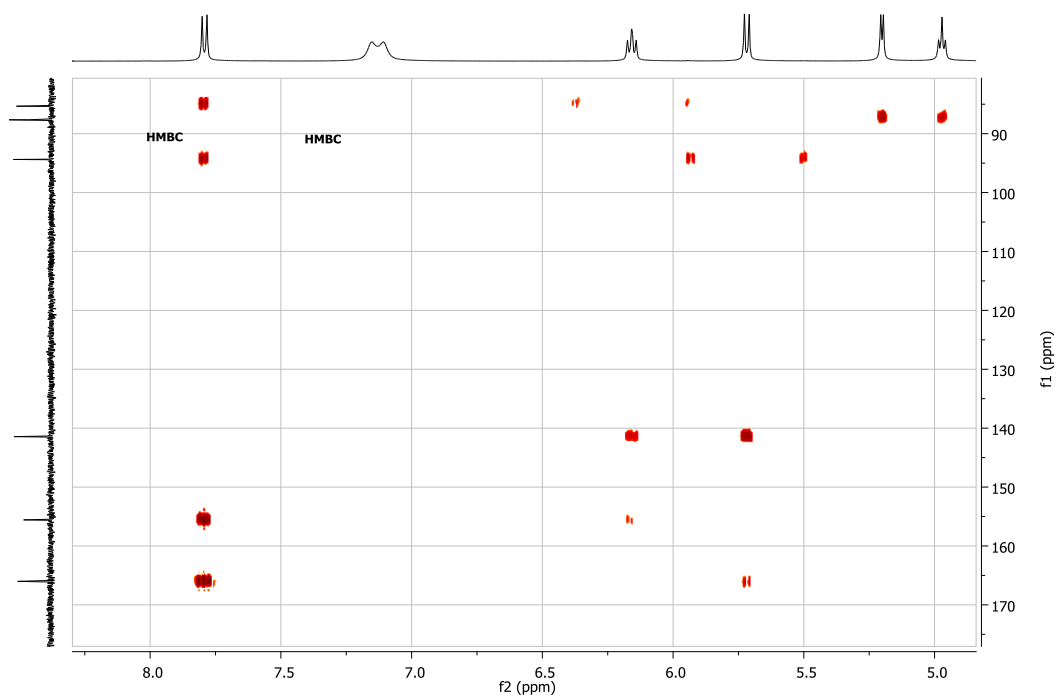
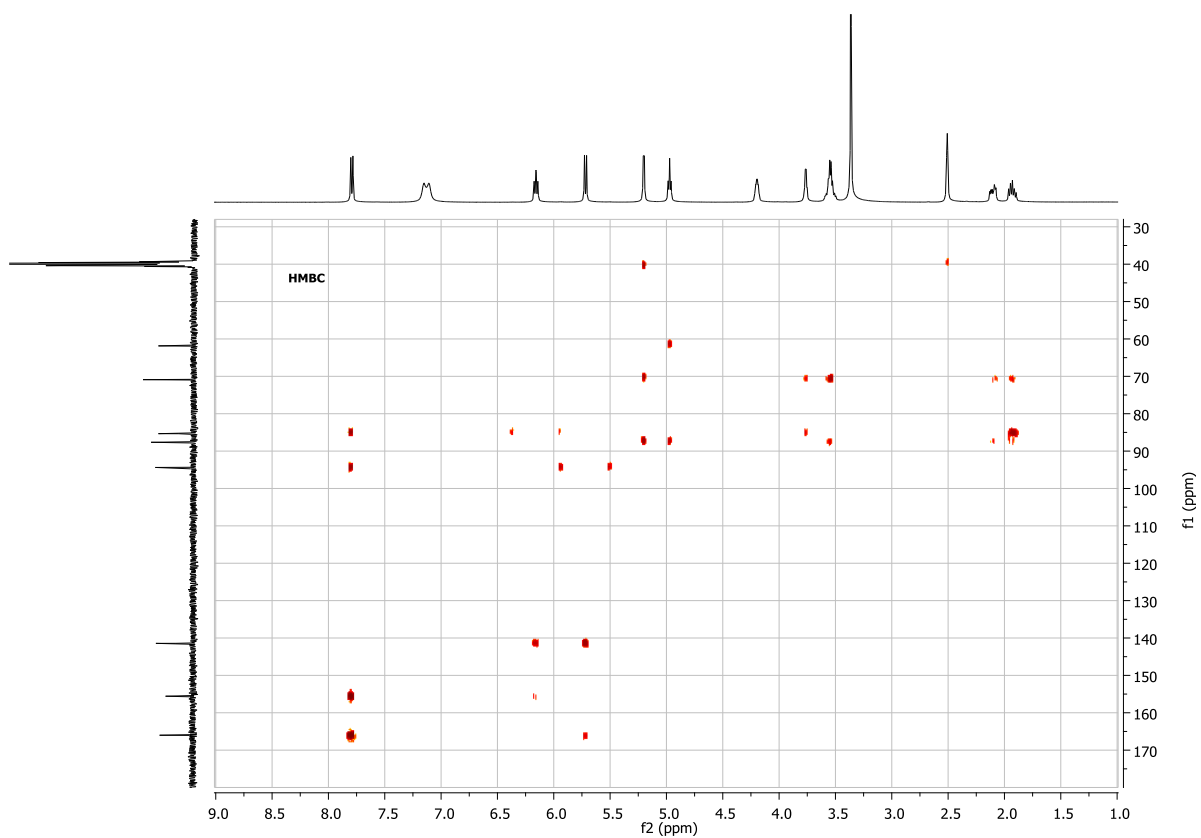


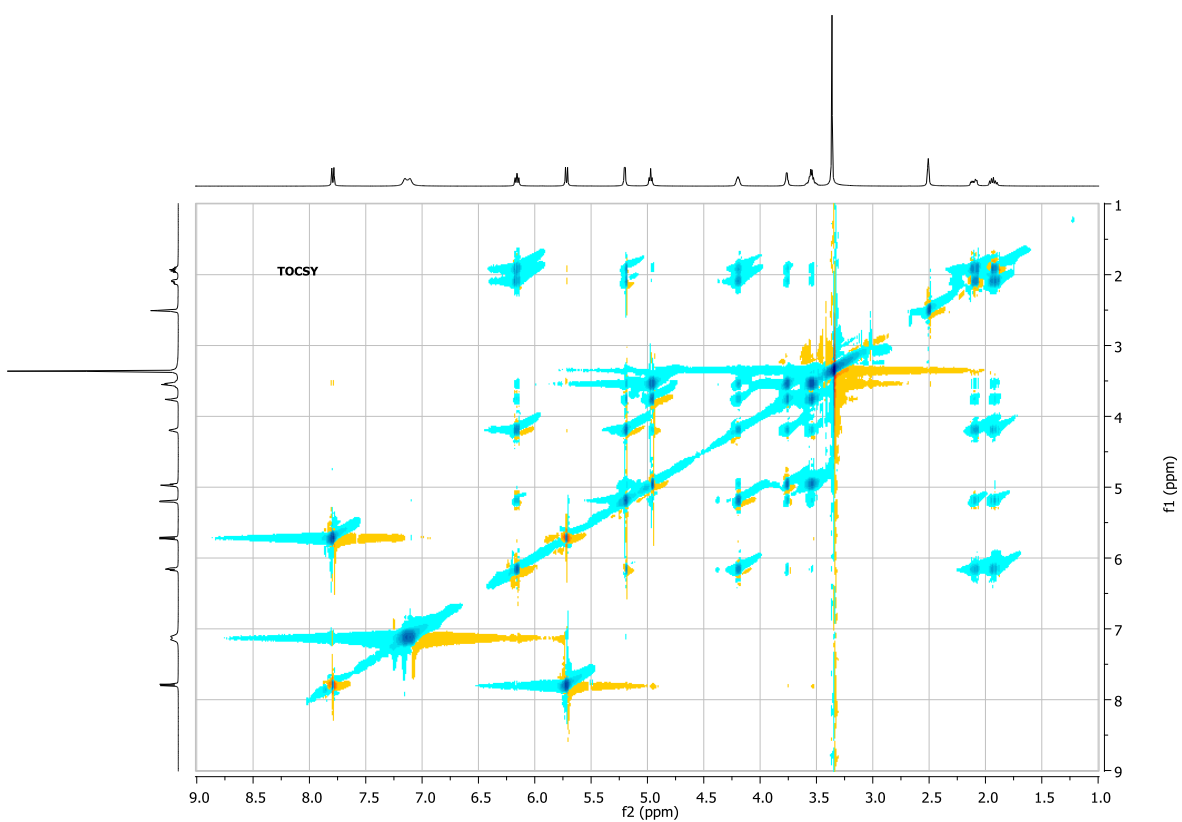
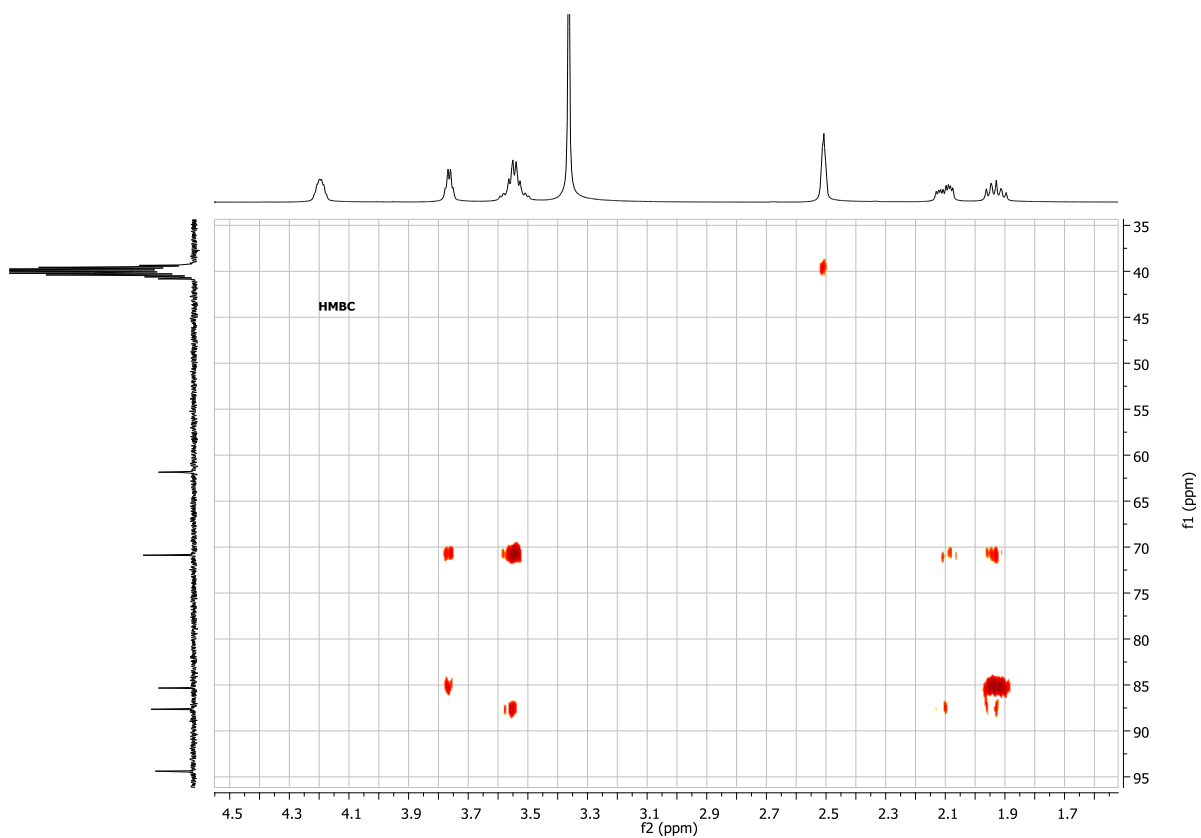
176. Iš pateiktų spektrų nustatykite gamtinės kilmės junginio, kurio masė yra 227,0905 a. m. v., struktūrą. Priskirkite visus signalus konkreitiems branduoliams, paaiškinkite signalų multipletumą.

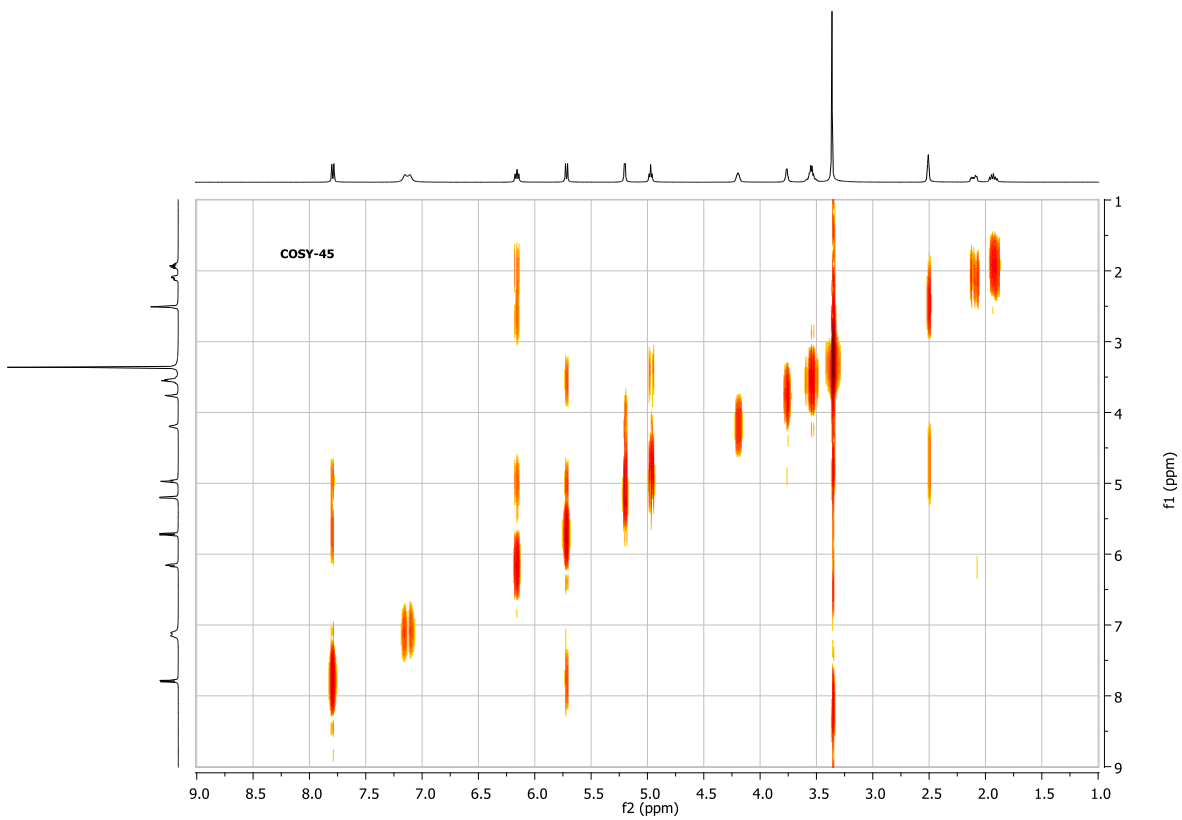






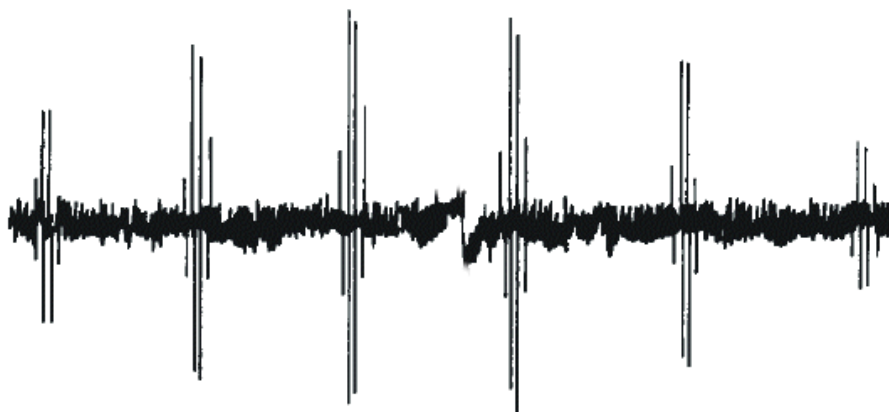






### **Elektronų paramagnetinio rezonanso spektroskopija**

177.  $\text{ClO}_2\cdot$  EPR spektre (spektrometro darbinis dažnis – 9136 MHz) matyti keturios linijos, centruotos ties 0,325T. Apskaičiuokite g faktorių.
178. Radikalo, kuriame yra trys ekvivalentūs protonai, EPR spektre yra keturios smailės ties 331,4; 333,6; 335,8; 338,0 mT. Apskaičiuokite sąveikos konstantą. Raskite g faktorių (spektrometro darbinis dažnis yra 9332 MHz).
179. Benzeno radikalo g faktorius yra lygus 2,0025. Kokio stiprio lauke jis rezonuos, jei spektrometro darbinis dažnis 9,302 GHz?
180. Toliau yra pavaizduotas  $\text{AlH}_3\cdot$  radikalo EPR spektras. a) Paaškindite jo smulkiają struktūrą. b) Multipletas yra centruotas ties 329,48 mT (išorinio magnetinio lauko dažnis 9,235 GHz), apskaičiuokite g faktorių. c) Jei spektrometro darbinis dažnis yra 30 GHz koks turi būti magnetinio lauko stipris, kad įvyktų  $\text{AlH}_3\cdot$  rezonansas? d) Kada yra įmanoma užrašyti junginio ar dalelės EPR spektrą ( $I(^{27}\text{Al}) = 5/2$ )?



181. Schemiškai pavaizduokite, kaip turėtų atrodyti  $\text{CH}_3\cdot$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ ,  $\text{NH}_2\cdot$ ,  $\text{ND}_2\cdot$  teoriniai EPR spektrai. Šių radikalų gyvavimo trukmė per maža, kad užrašytume jų EPR spektrus, kaip spręstumėte šią problemą?
182. Ar galima užrašyti šių junginių arba dalelių EPR spektrus:  $^{63}\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $^{57}\text{FeO}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{VO}^{2+\cdot}$ ? Jei taip, schematiškai pavaizduokite, kaip jie turėtų atrodyti. ( $I(^{63}\text{Cu}) = 3/2$ ;  $I(^{57}\text{Fe}) = 1/2$ ;  $I(^{127}\text{I}) = 5/2$ ;  $I(^{14}\text{N}) = 1$ ;  $I(^{51}\text{V}) = 7/2$ ). Vieno radikalo EPR spektre yra keturios smailės ties 331,4; 333,6; 335,8; 338,0 mT. a) Apskaičiuokite sąveikos konstantą. b) Raskite g faktorių (spektrometro darbinis dažnis yra 9332 MHz). c) Kokio stiprio lauke šis radikalas rezonuotų, jei spektrometro darbinis dažnis būtų 30 GHz?



# Masių spektrometrija

## *Atmintinė*

*Kai kurių izotopų tikslios masės:*

$^1\text{H}$  1,00783;

$^{12}\text{C}$  12,0000;

$^{13}\text{C}$  13,00335;

$^{14}\text{N}$  14,00307;

$^{16}\text{O}$  15,99492;

$^{19}\text{F}$  18,9984;

$^{31}\text{P}$  30,97376;

$^{32}\text{S}$  31,97207;

$^{35}\text{Cl}$  36,96886;

$^{79}\text{Br}$  78,91835

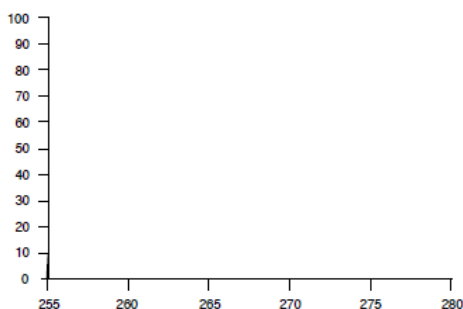
*Izotopinių jonų santykinio intensyvumo skaičiavimas:*

$$(M+1)\% \approx 1,1 * \text{C atomų skaičius} + 0,016 * \text{H atomų skaičius} + \\ 0,38 * \text{N atomų skaičius}$$

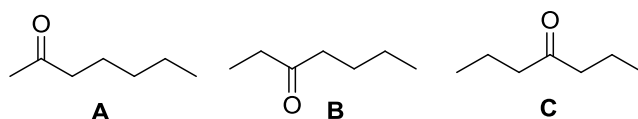
$$(M+2)\% \approx (1,1 * \text{C atomų skaičius})^2 / 200 + (0,016 * \text{H atomų} \\ \text{skaičius})^2 / 200 + 0,20 * \text{O atomų skaičius}$$

## Pratimai ir uždaviniai

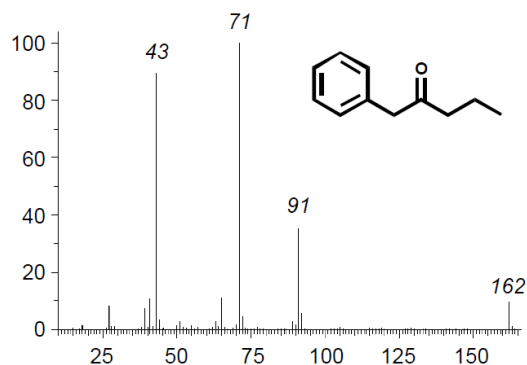
183. Nustatykite junginio, kurio didelės skiriamosios gebos masių spektrometru nustatyta molekulinė masė lygi 212,0833, molekulinę formulę.
184. Alkaloido vobtusino molekulinė masė yra 718 g/mol, atitinkanti molekulinės formules  $C_{43}H_{50}N_4O_6$  arba  $C_{42}H_{46}N_4O_7$ . Didelės skiriamosios gebos masių spektrometru buvo nustatyta tiksli vobtusino molekulinė masė – 718,3743. Kuri iš pateiktų formulių yra teisinga?
185. Nežinomo junginio masių spektre yra molekulinio jono smailė ties 170, kurios intensyvumas yra lygus 100 %. M+1 ir M+2 smailių intensyvumas atitinkamai yra lygus 13,2 ir 1,00 %. Raskite junginio molekulinę formulę.
186. Nežinomo junginio masių spektre yra molekulinio jono smailė ties 84, kurios intensyvumas yra lygus 31,3 %. M+1 ir M+2 smailių intensyvumas atitinkamai yra lygus 2,06 ir 0,08 %. Raskite junginio molekulinę formulę.
187. Nežinomo junginio masių spektre yra molekulinio jono smailė ties 107, kurios intensyvumas yra lygus 100 %. M+1 ir M+2 smailių intensyvumas atitinkamai yra lygus 8,0 ir 0,3 %. Raskite junginio molekulinę formulę.
188. Apskaičiuokite santykinius [M+1] ir [M+2] smailių intensyvumus junginio, kurio molekulinė formulė yra  $C_{11}H_{22}N_3O_5$ .
189. Pavaizduokite, kaip turėtų atrodyti junginio, kuriuo molekulinė formulė yra  $C_5H_5Br_2NO_2$  molekulinųjų jonų (M, M+1, M+2 ir t. t.) sritis masių spektre.



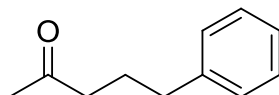
190. Kaip galima būtų atskirti pavaizduotus ketonus iš jų masių spektrų? Atsakymą išsamiai pagrįskite.



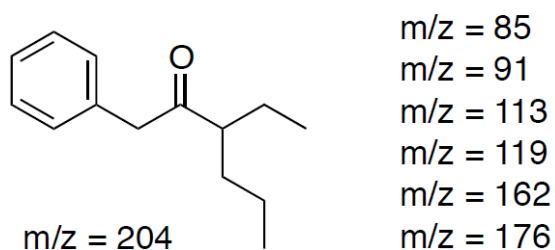
191. Interpretuokite pavaizduoto ketono masių spektrą. Pavaizduokite fragmentacijos ar persigrupavimo procesus, susidarančių joninių ir neutralių fragmentų struktūras.



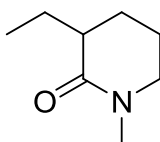
192. Pavaizduoto ketono masių spektre yra šios pagrindinės smailės: 162; 147; 91 ir 58. Paaiškinkite junginio fragmentacijos procesus.



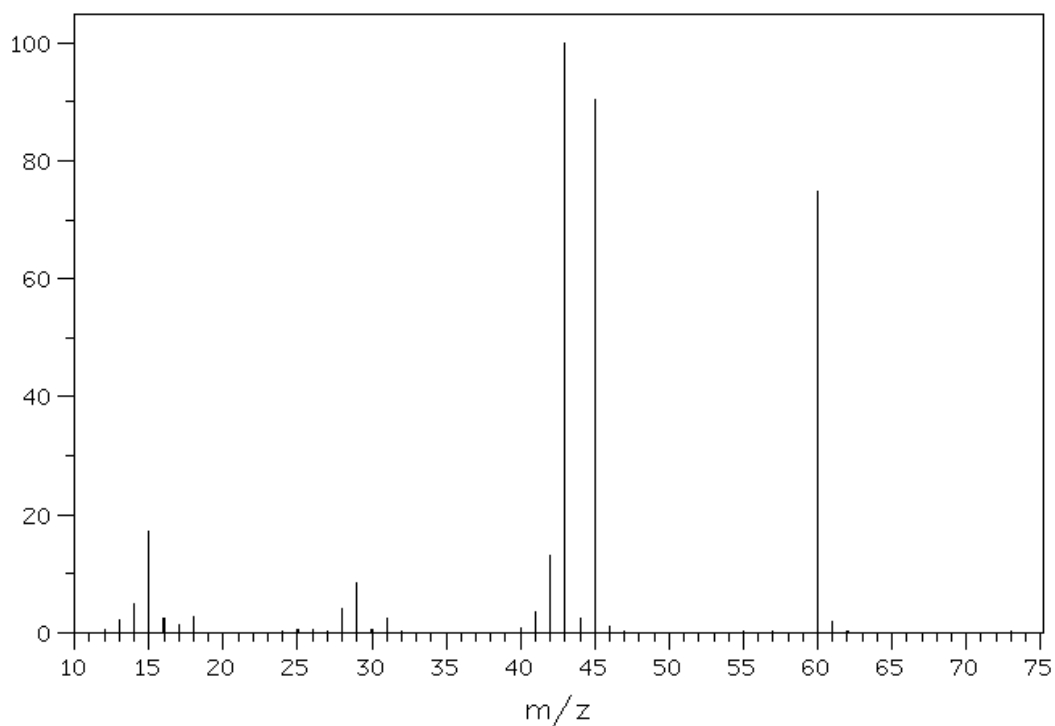
193. Paaiškinkite, kodėl pavaizduoto ketono masių spektre yra toliau pateiktos smailės. Pavaizduokite susidariusių dalelių struktūras.



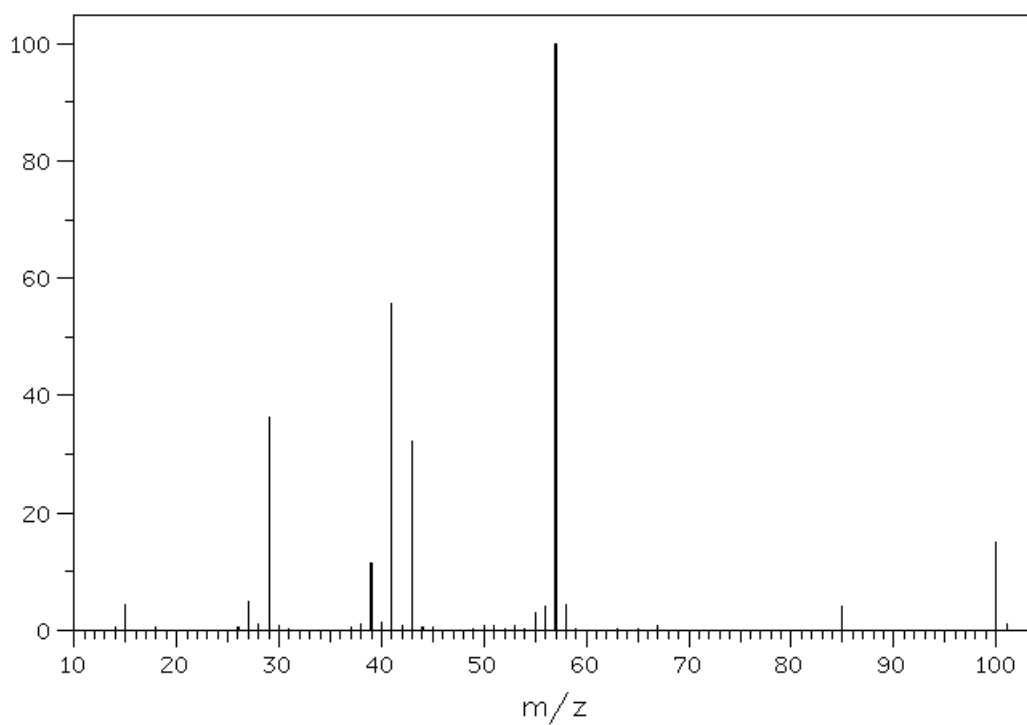
194. McLafferty persigrupavimas yra vienas iš svarbiausių persigrupavimų procesų masių spektrometrijoje. Pavaizduokite McLafferty persigrupavimo procesą toliau pateiktam laktamui.



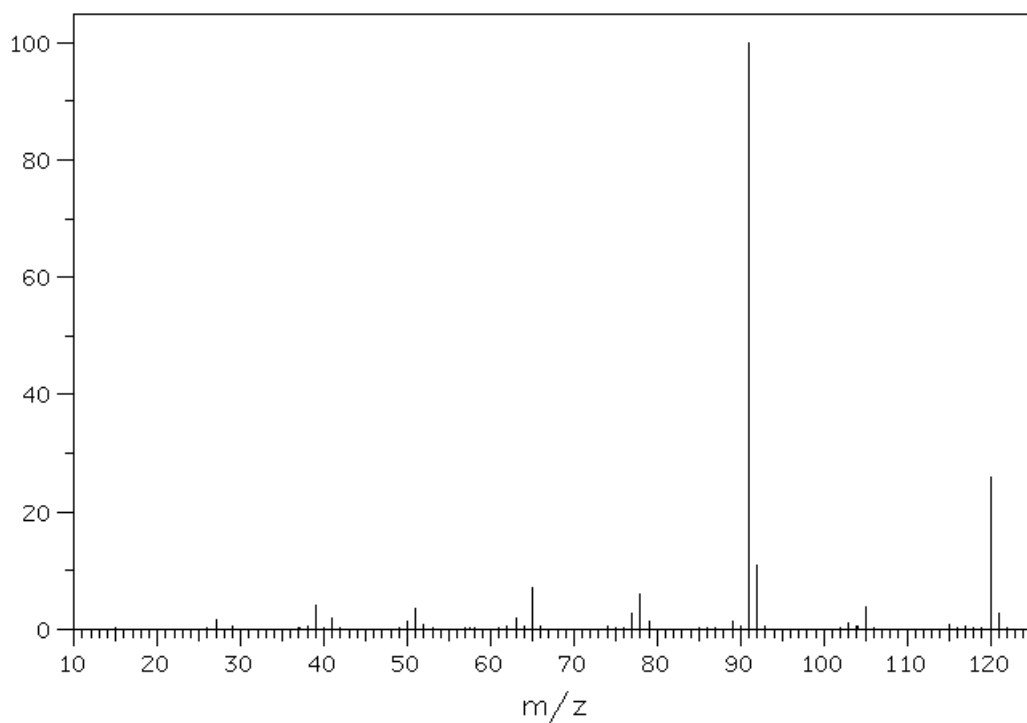
195. Pasiūlykite organinio junginio, kurio  $M = 60,0211$ , struktūrą iš jo masių spektro.



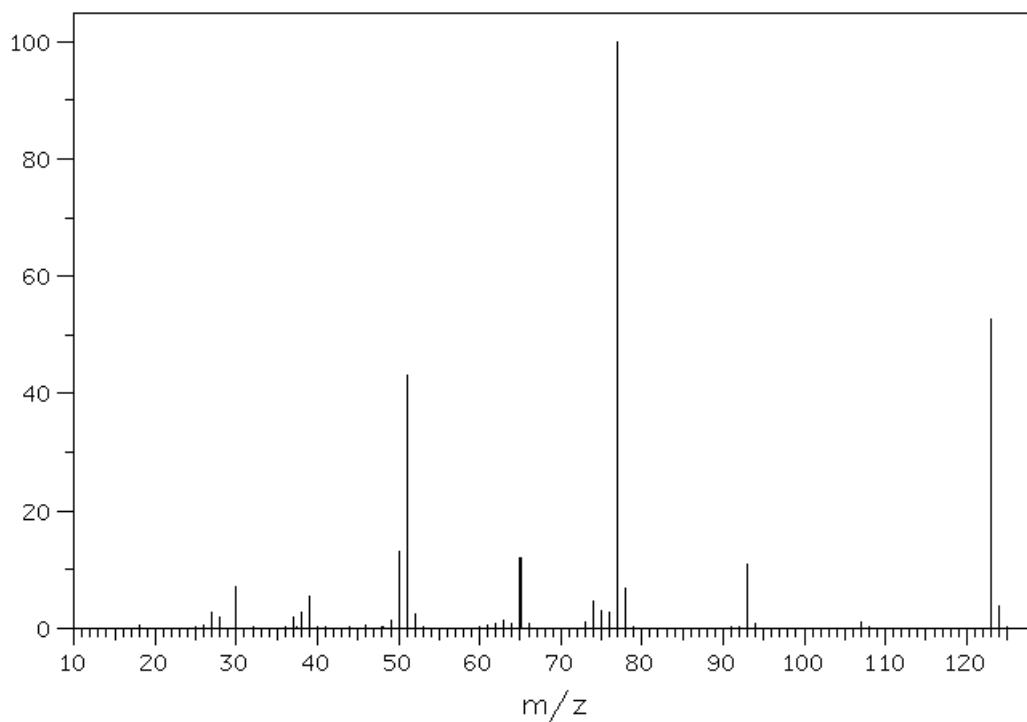
196. Pasiūlykite deguonies turinčio organinio junginio struktūrą iš jo masių spektro. Tikslus junginio masė yra 100,0888.



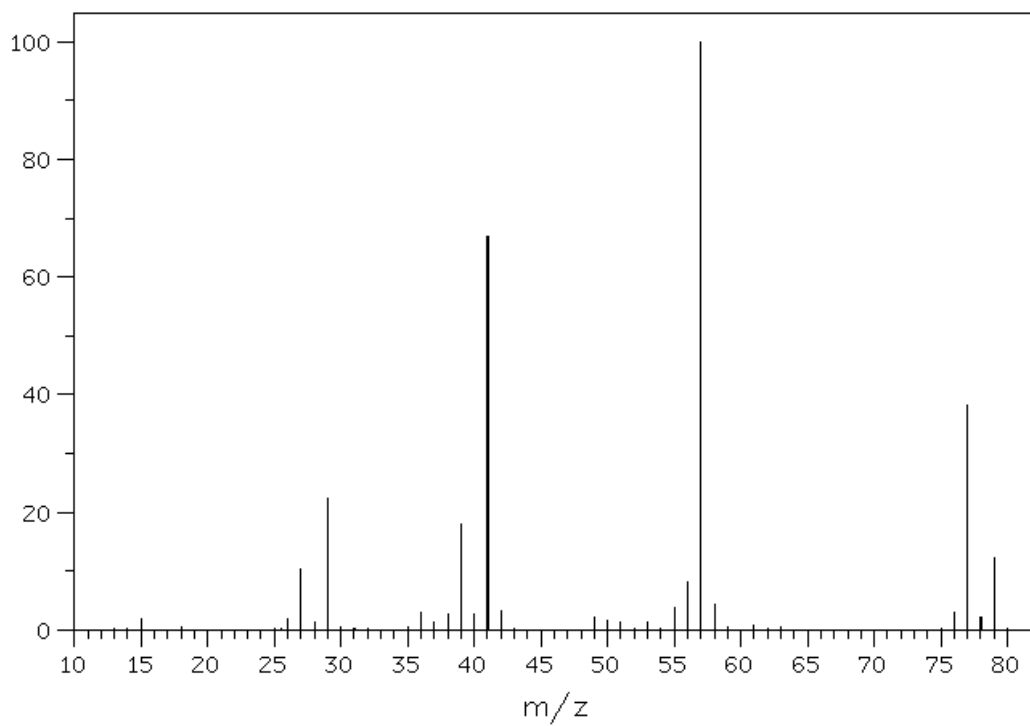
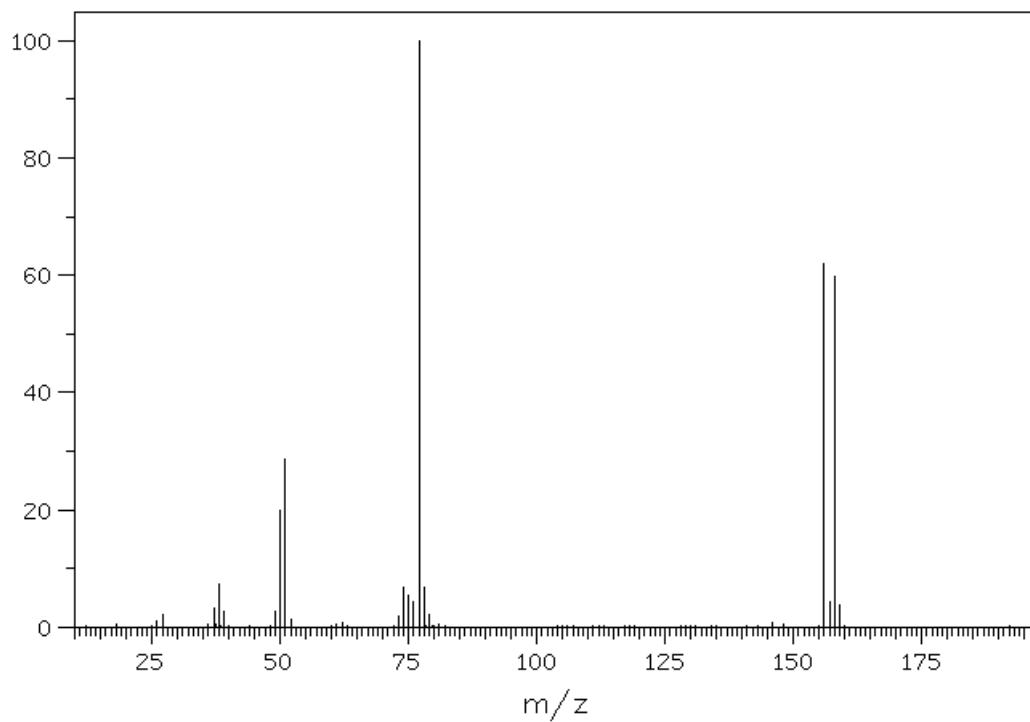
197. Pasiūlykite angliavandenilio, kuriuo tiksli masė yra 120,0939, struktūrinę formulę iš jo masių spektro.



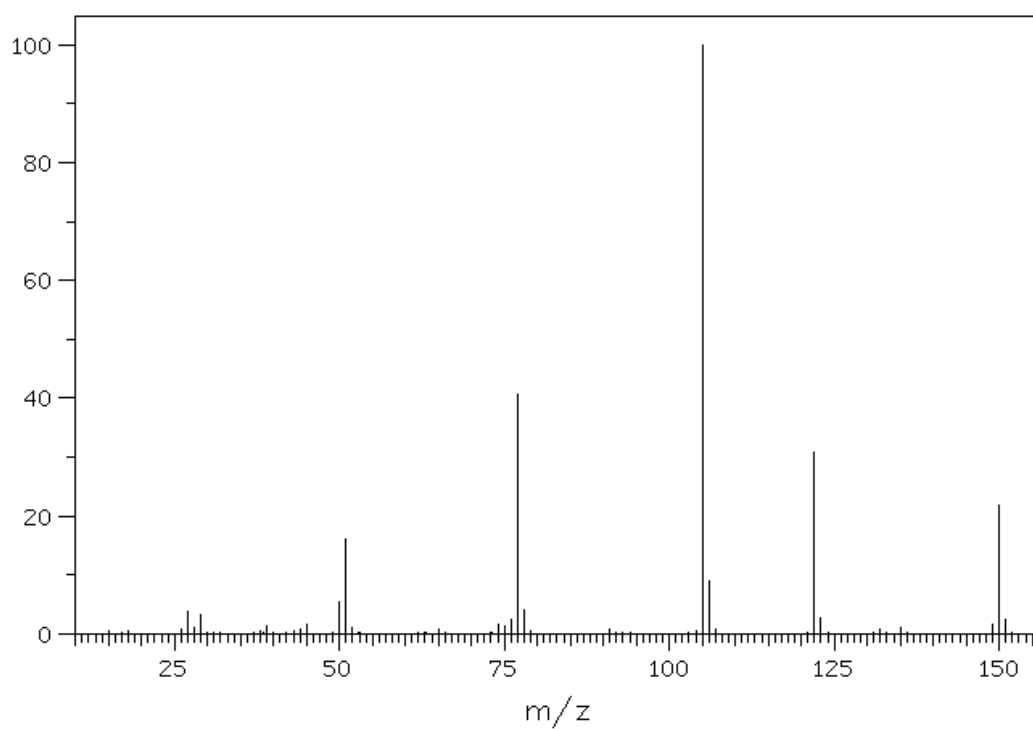
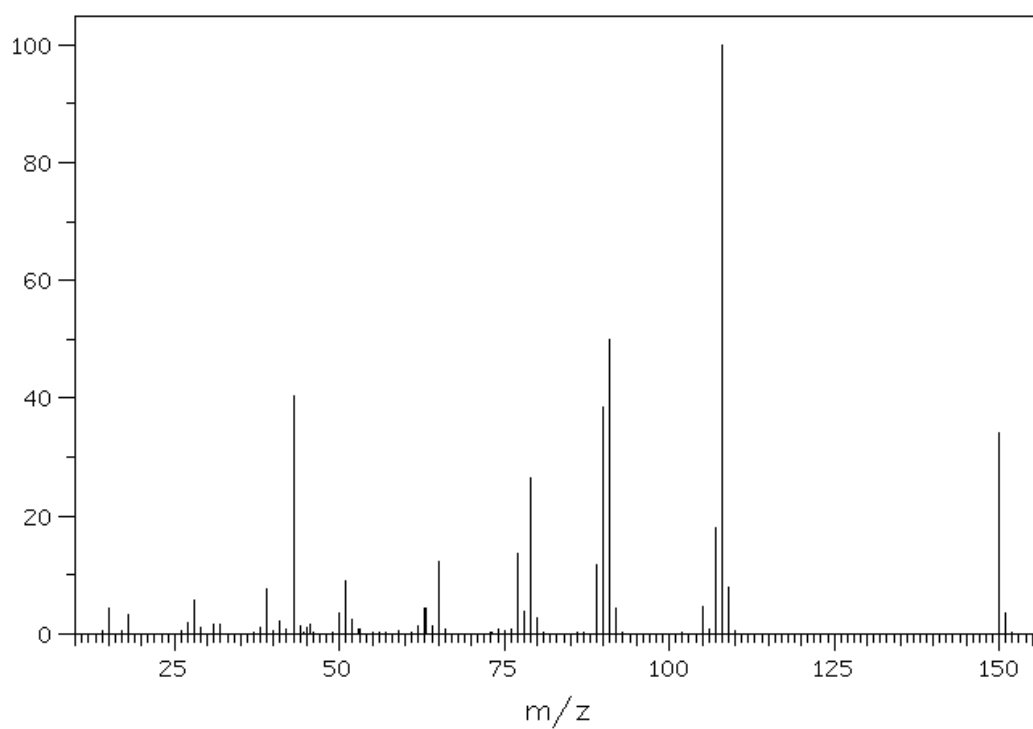
198. Pasiūlykite organinio junginio, kurio  $M = 123,0320$ , struktūrą iš jo masių spektro.

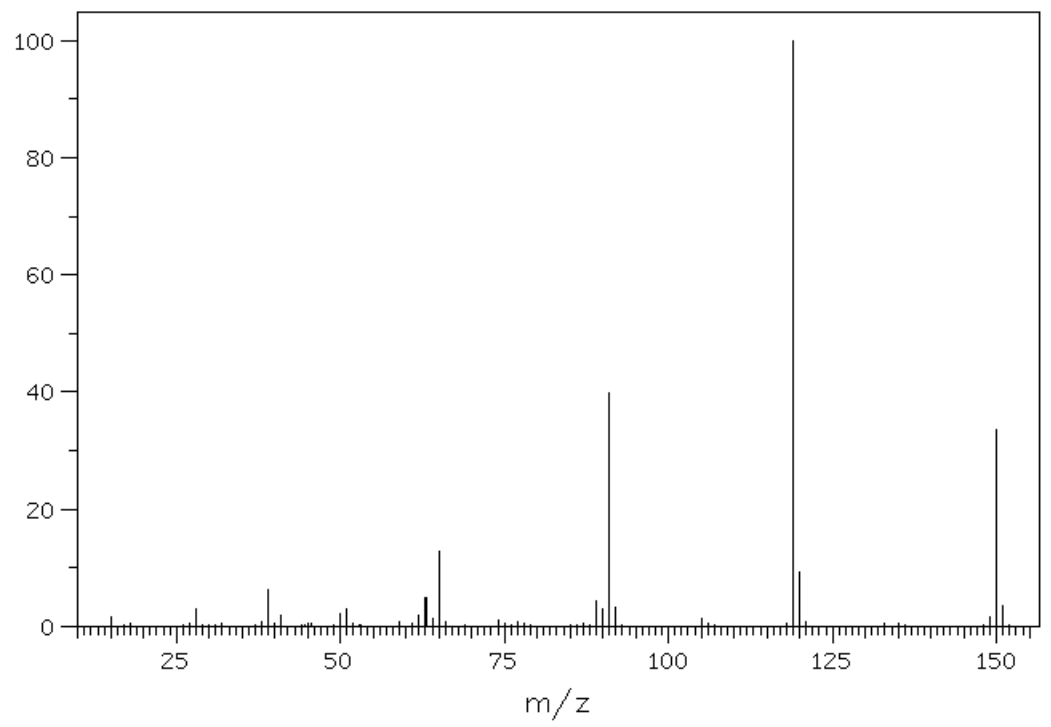
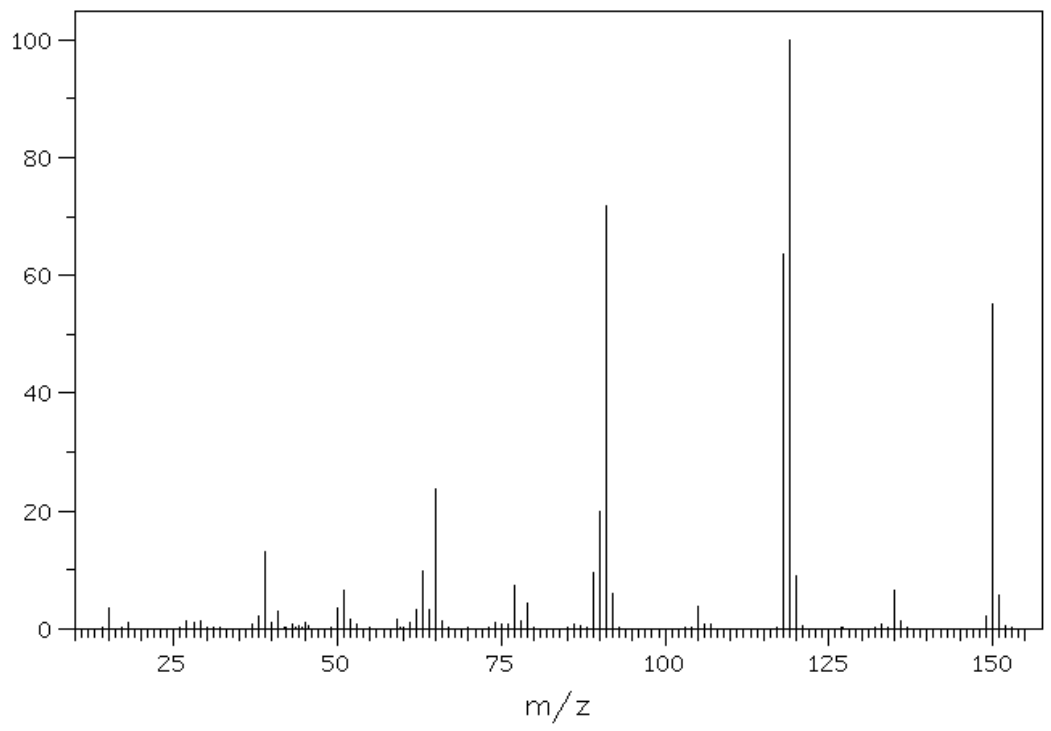


199. Pasiūlykite halogeną turinčių junginių struktūras iš jų masių spektrų.



200. Pasiūlykite izomerinių junginių  $C_9H_{10}O_2$  struktūras iš jų masių spektrų duomenų.







## Rekomenduojamos literatūros sąrašas

- Atkins, P.; de Paula, J. *Atkin's Physical Chemistry*. Oxford, 2008.
- Mickevičius, D. *Cheminės analizės metodai*, 1 tomas. Vilnius, 1998.
- Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz. G. S. *Introduction to spectroscopy*. Washington, 2000.
- *Analytical chemistry*. Ed. R. Kellner, J. M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer, Weinheim, 1998.
- Zerbe, O.; Jurt, S. *Applied NMR Spectroscopy for Chemists and Life scientists*, Wiley-VCH, 2014.
- Williams, D.; Fleming, I. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill, 2008.

Inga Čikotienė

Spektroskopijos uždavinynas: mokomoji knyga. – Vilnius: Vilniaus universitetas, 2017. – 154 p.

#### ISBN

Mokomoji knyga skirta Vilniaus Universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto studentams, studijuojantiems spektroskopiją. Knygoje yra trumpas spektroskopijos kurso turinys ir klausimai, į kuriuos reikėtų atkreipti dėmesį, ruošiantis egzaminui. Pateikiama du šimtai skaičiavimo ir kokybinės analizės uždavinių.

Inga Čikotienė

**SPEKTROSKOPIJOS UŽDAVINYNAS**

Mokomoji knyga

Išleido Vilniaus universitetas

Universiteto g. 3 LT-01513 Vilnius