

Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych

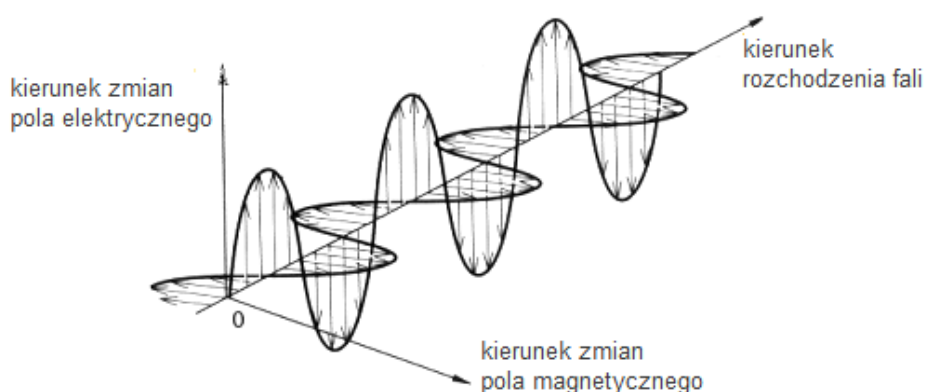
Wstęp

Spektroskopia jest metodą analityczną zajmującą się analizą widm powstających w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią. Metoda ta opiera się na zjawisku selektywnej absorpcji promieniowania przez badaną próbkę. Metody spektroskopowe dzieli się ze względu na rodzaj użytego promieniowania na spektroskopię UV, VIS, IR i NMR.

Promieniowanie elektromagnetyczne

Własności promieniowania elektromagnetycznego można wyjaśnić zarówno na podstawie teorii falowej jak i korpuskularnej.

Zgodnie z teorią falową fala elektromagnetyczna jest drganiem pola elektrycznego, któremu towarzyszy drganie pola magnetycznego. Obie składowe – elektryczna i magnetyczna – zmieniają się w kierunkach wzajemnie prostopadłych i prostopadłych do kierunku rozchodzenia się fali (Rys. 1).



Rys. 1 Fala elektromagnetyczna

Własności falowe promieniowania elektromagnetycznego opisuje się podając:

- długość fali – λ [np. m, nm]
- liczbę falową – $1/\lambda$ [cm^{-1}] (liczba fal w jednostce długości)
- częstotliwość – ν [Hz] (liczba drgań na sekundę)
- szybkość rozchodzenia się fali – c [m/s]

Wielkości te wiążą zależność:

$$c = \lambda \cdot \nu$$

Zgodnie z teorią korpuskularną wiązka promieniowania jest zbiorem porcji energii (kwantów) poruszających się w kierunku rozchodzenia się fali. Energię pojedynczego kwantu promieniowania (E) określa zależność Plancka:

$$E = h \cdot \nu \quad \text{lub} \quad E = h \cdot c / \lambda$$

gdzie wartość stałej Plancka $h = 6.6256 \cdot 10^{-34}$ [J · s]

$c_{\text{w próżni}} = 3 \cdot 10^8$ m/s (i odpowiednio mniejsza w innych ośrodkach)

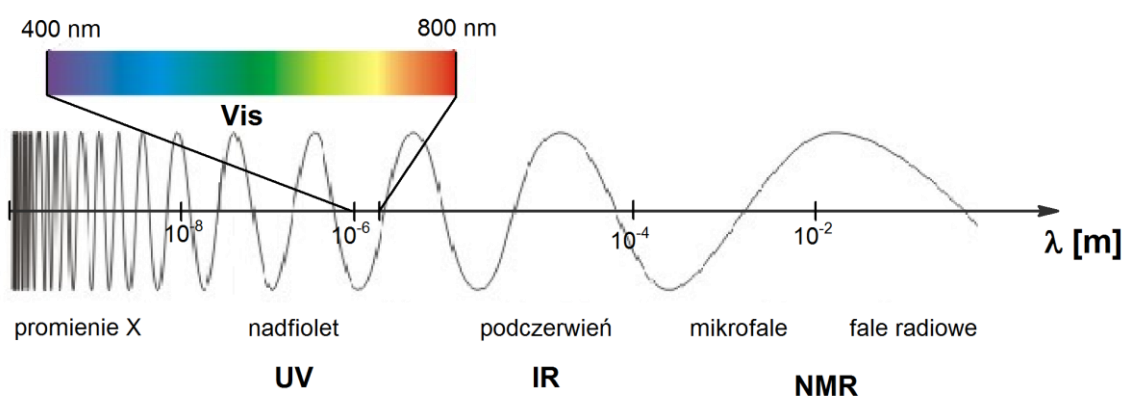
Z zależności tej wynika, że energia promieniowania elektromagnetycznego zależy tylko od jego częstotliwości (lub długości fali) a nie od natężenia jego wiązki.



W tabeli 1 oraz na rysunku 2 przedstawiono zakresy promieniowania elektromagnetycznego wykorzystywane w różnych typach spektroskopii.

Tabela 1. Rodzaje spektrometrii i parametry użytego w nich promieniowania elektromagnetycznego.

Rodzaj spektroskopii	Promieniowanie elektromagnetyczne	Obowiązująca skala stosowana na widmach	Zakres długość fali [m]
NMR	radiowe, mikrofałe	$\delta = 0 - 12 \text{ ppm}$ (^1H NMR) $\delta = 0 - 250 \text{ ppm}$ (^{13}C NMR)	$> 5 \cdot 10^{-4}$
IR	podczerwone	$1/\lambda = 4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$	$0.25 - 1.7 \cdot 10^{-5}$
VIS	widzialne	$\lambda = 400 - 800 \text{ nm}$	$4 - 8 \cdot 10^{-7}$
UV	nadfioletowe	$\lambda = 200 - 400 \text{ nm}$	$2 - 4 \cdot 10^{-7}$



Rys.2 Zakresy promieniowania elektromagnetycznego wykorzystywane w różnych typach spektroskopii.

Energia cząstek materii

Na energię cząstek materii składają się cztery typy energii:

- **energia translacyjna** – energia związana z ruchem postępowym cząstek w fazie gazowej i ciekłej zależna od temperatury układu
- **energia rotacyjna (E_{rot})** – energia związana z wirowaniem atomów i cząstek wokół własnej osi
- **energia oscylacyjna (E_{osc})** – energia związana ze zmianami długości wiązań i kątów między nimi
- **energia elektronowa (E_{el})** – energia elektronów na różnych poziomach energetycznych
- **energia spinowa jąder**

Całkowita energia cząstek jest sumą przedstawionych powyżej składowych. Stosunek wartości istotnych dla spektroskopii energii wynosi w przybliżeniu:

$$E_{\text{rot}} : E_{\text{osc}} : E_{\text{el}} = 1 : 10 : 1000$$



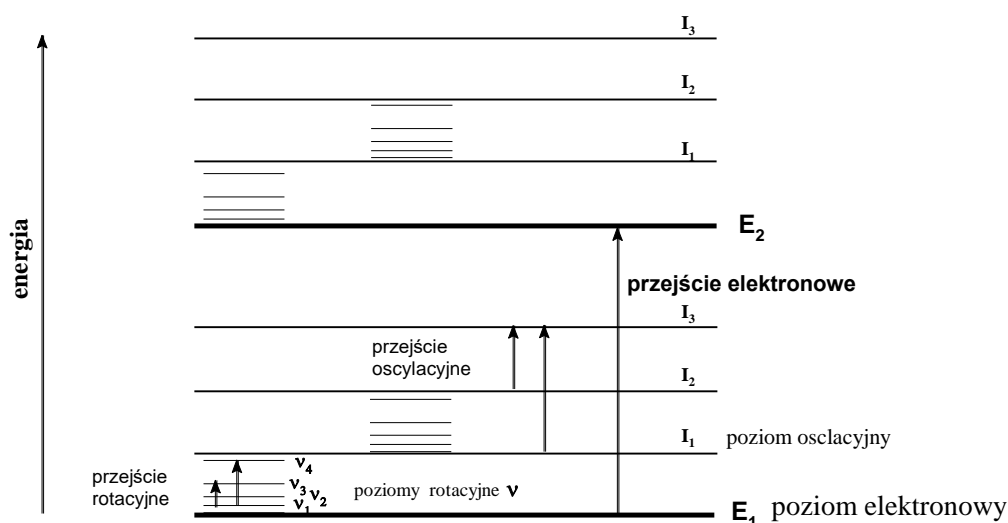
W odróżnieniu od energii translacyjnej, energie rotacyjne, oscylacyjne, elektronowe i spinów jądrowych są wielkościami skwantowanymi w związku z czym nie mogą zmieniać się w sposób ciągły. Przyjmują tylko wartości ściśle określone dla danej cząsteczki (poziomy energetyczne)

W wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią może dojść do:

- o przeniesienia elektronów na wyższe poziomy energetyczne (UV-VIS)
- o zmiany w parametrach ruchów rotacyjnych i oscylacyjnych (IR)
- o zmian orientacji spinów jądrowych (NMR)

Ilość zaabsorbowanej energii musi zawsze odpowiadać różnicy poziomów energetycznych pomiędzy stanem podstawowym a jednym ze stanów wzbudzonych charakterystycznym dla cząsteczki wchodzącej w skład materii poddawanej działaniu promieniowania elektromagnetycznego.

Na rysunku 3 przedstawiono schemat poziomów energetycznych cząsteczki i możliwości zmian energii zachodzących po absorpcji promieniowania.



Rys. 3 Poziomy energetyczne i różne typy wzbudzeń.

Widma spektroskopowe

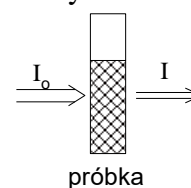
Spektroskopia absorpcyjna zajmuje się analizą widm będących wykresem zależności pomiędzy energią promieniowania (oś x) wyrażoną w odpowiedniej skali (patrz Rys. 4) a natężeniem promieniowania, które przeszło przez analizowaną substancją (oś y).

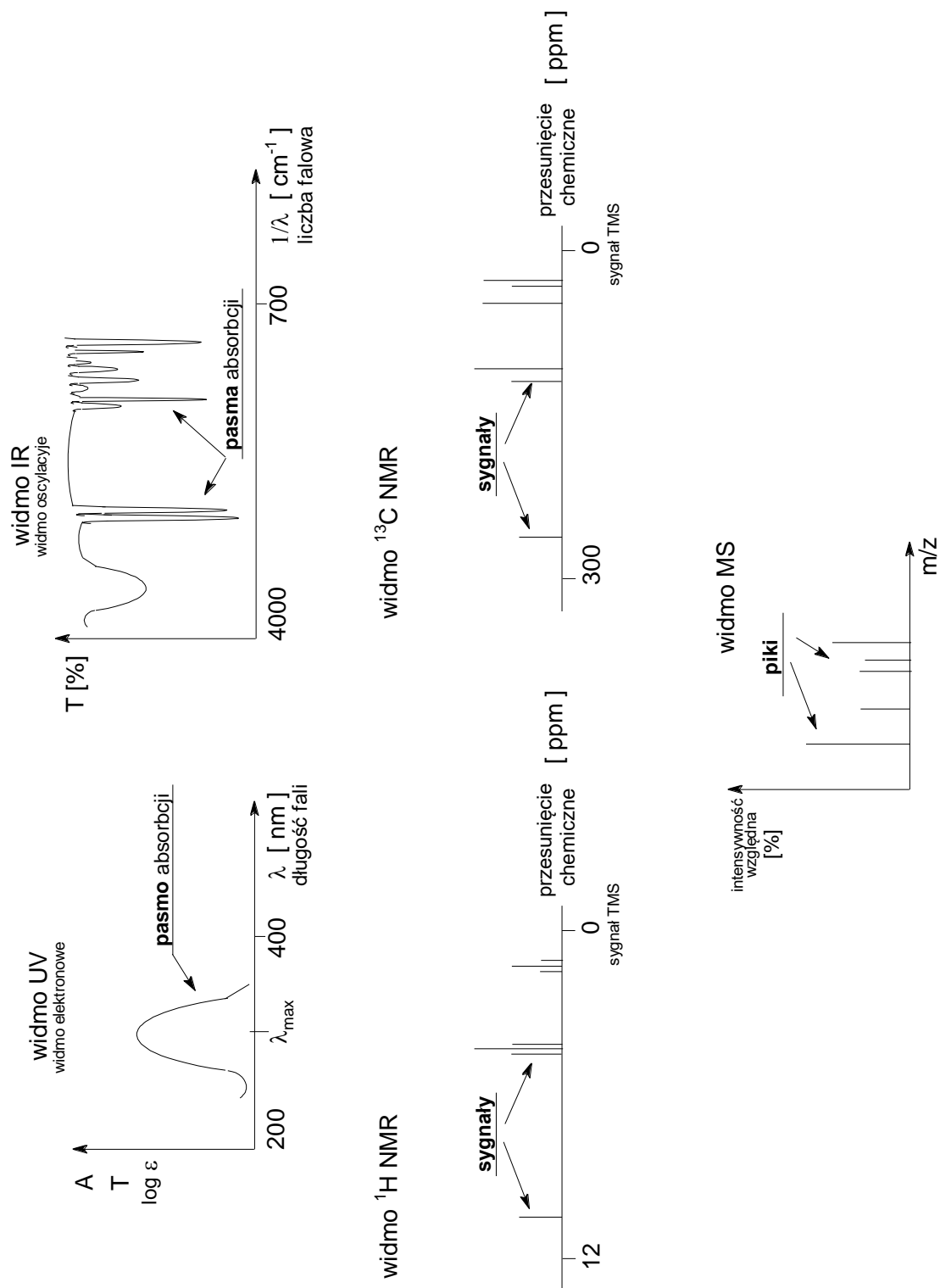
Oś x opisuje się podając zmiany długości fali (λ), liczby falowej ($1/\lambda$) lub częstotliwości (ν). Wybór tej wielkości zależy od rodzaju spektroskopii jak przedstawiono na rysunku 4.

Oś y podaje zmiany natężenia promieniowania wyrażone przez transmitancję (T) lub absorbcję (A).

Transmitancja (pochlńanie) określa spadek natężenia promieniowania spowodowany przejściem fali przez badaną próbkę $T = I/I_0$.

Absorbancja (A) wyraża się wzorem $A = \log 1/T$





Rys. 4 Przykładowe widma uzyskane różnymi metodami z opisem podstawowych parametrów.



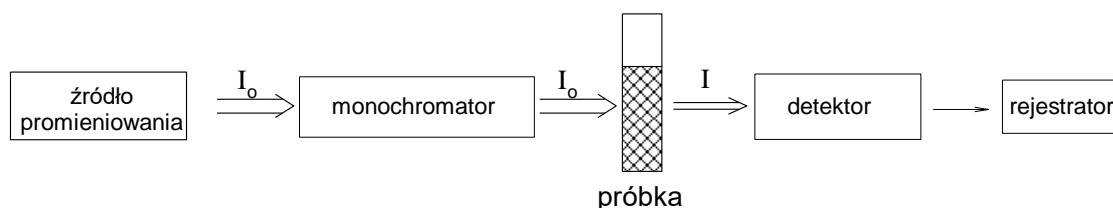
Tabela 2. Porównanie technik spektroskopowych i spektrometrii masowej.

Spektroskopia	Zakres promieniowania	Skutki wywołane absorpcją promieniowania	Rodzaj dostarczanych informacji o budowie badanej cząsteczki
UV	200 – 400 nm	przejścia elektronów walencyjnych na wyższe poziomy energetyczne $\pi \rightarrow \pi^*$ i $n \rightarrow \pi^*$	obecność sprzężonych układów wiązań podwójnych i układów aromatycznych
VIS	400 – 800 nm		
IR	4000 – 600 cm^{-1}	zmiany energii oscylacyjnej cząsteczek związane ze skręcaniem i rozciąganiem wiązań	identyfikacja grup funkcyjnych i rodzaju wiązań między atomami węgla
^1H NMR	mikrofale fale radiowe większe od $5 \cdot 10^{-4}$ m	zmiana własności jąder w polu magnetycznym (odwrocenie spinów)	budowa szkieletu węglowego identyfikacja grup funkcyjnych zawierających wodór
^{13}C NMR			
MS	MS nie jest metodą spektroskopową		określenie masy cząsteczkowej, stwierdzenie obecności chloru i bromu

Spektroskopia UV-VIS

Spektroskopia UV-VIS wykorzystuje promieniowanie w zakresie 200 – 750 nm wywołujące zmiany poziomów energetycznych elektronów walencyjnych (przejścia elektronowe). Absorbpcja energii z zakresu UV-VIS może powodować przejścia elektronowe z poziomu podstawowego o najniższej energii (orbitale π i n) na poziomy o wyższej energii (orbitale antywiążące π^*).

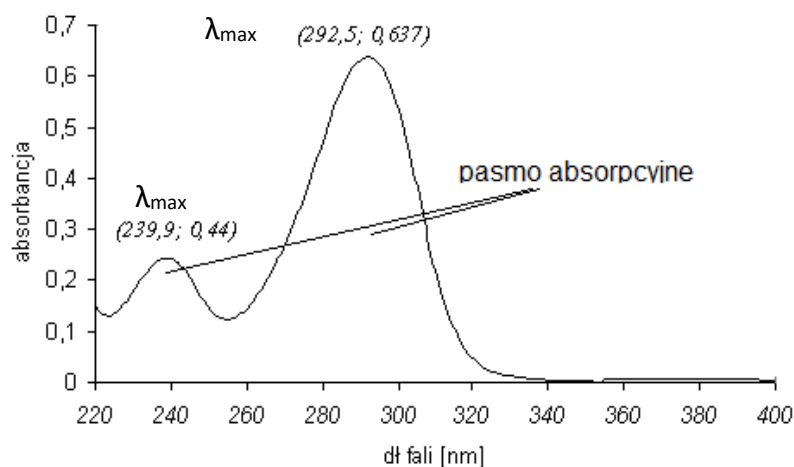
Na poniższym rysunku przedstawiono schemat ideowy spektrometru.



Rys. 5 Schemat ideowy spektrometru

I_0 – natężenie promieniowania użytej w spektroskopie fali elektromagnetycznej
 I – natężenie promieniowania zmniejszone na skutek absorpcji w badanej próbce

Widma UV-VIS są zależnością absorbancji A od długości fali λ [nm]. Podstawową cechą pasma absorpcji w ultrafiolecie jest położenie jego maksimum (λ_{\max}), związane z energią promieniowania potrzebną do przejść elektronowych ($E = hc/\lambda$).



Rys. 6 Przykładowe widmo UV

Do absorpcji promieniowania z zakresu UV-VIS zdolne są związki organiczne posiadające grupy chromoforowe, w obrębie których może dojść do przejścia elektronowego ze stanu podstawowego na stan wzbudzony.

Chromoforami są najczęściej układy aromatyczne i grupy z wiązaniami wielokrotnymi (np. $>C=C<$, $>C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$).

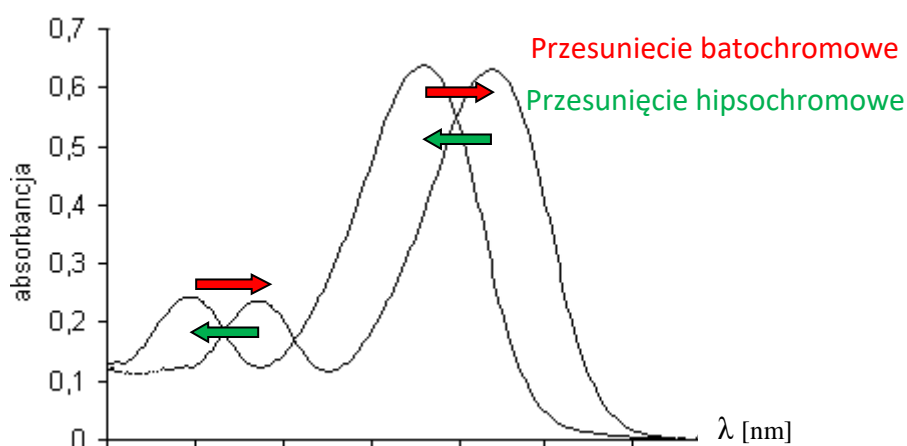
W poniższej tabeli zestawiono wartości λ_{\max} dla wybranych związków organicznych z układami chromoforowymi. Z analizy podanych wartości wynika, że izolowane wiązania węgiel-węgiel (zarówno podwójne i potrójne) nie zapewniają absorpcji promieniowania powyżej 200nm (czyli w podstawowym zakresie promieniowania UV-VIS). Dopiero dwa sprzężone podwójne wiązania węgiel-węgiel w buta-1,3-diene powodują przekroczenie granicy 200nm.



Tabela 3. Maksima absorpcji promieniowania UV wybranych związków organicznych.

związek	λ_{\max} [nm]
eten	175
but-2-en	178
buta-1,3-dien	217
β -karoten	470
acetylen	173
aldehyd octowy	294
nitrometan	270

W cząsteczkach związków organicznych mogą występować również grupy funkcyjne zwane **auksochromami**, które nie absorbują promieniowania z zakresu UV, ale wpływają na energię chromoforu. Należą do nich np. grupa aminowa, sulfhydrylowa, hydroksylowa. Obecność auksochromów powoduje przesunięcie (batochromowe lub hipsokromowe) pasma absorpcji związku zawierającego określony chromofor.



Rys.7 Zmiany w parametrach widma:

przesunięcie batochromowe – przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal dłuższych,
przesunięcie hipsokromowe – przesunięcie pasma absorpcji w kierunku fal krótszych.

Przesunięcia batochromowe wywołane wprowadzeniem auksochromów do pierścienia benzenowego przedstawiono w tabeli 5.

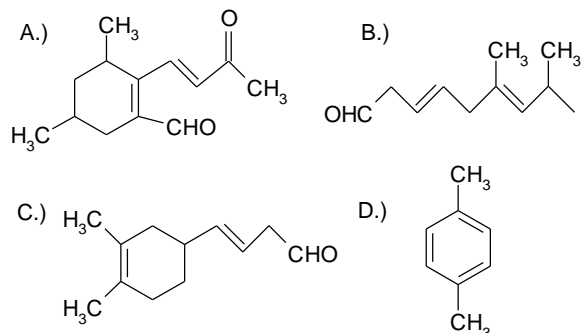
Tabela 4. Wpływ wprowadzenia grup auksochromowych na położenie maksimum absorpcji

związek	λ_{\max} [nm]
benzen	256
anilina	280
fenol	270



Zadania

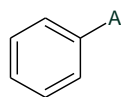
1. Jaką energię pochłania cząsteczka benzenu absorbująca promieniowanie o $\lambda_{\max} = 256 \text{ nm}$.
2. Dokończ zdanie będące opisem widma UV jednego z narysowanych poniżej związków:



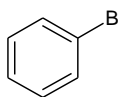
Widmo UV, w którym maksimum absorpcji pojawia się przy $\lambda = 351 \text{ nm}$ wykonano dla związku, ponieważ w swojej budowie posiada
 (związek A, B, C lub D) wymień cechę odpowiedzialną za

.....
 powstanie widma UV przy podanej długości fali

2. Poniżej podano maksima absorpcji dwóch monosubstytucyjnych pochodnych benzenu podaj, który z podstawników A czy B wywołuje przesunięcie batochromowe a który hipsokromowe widma benzenu.



$\lambda_{\max} = 244 \text{ nm}$



$\lambda_{\max} = 268 \text{ nm}$.

3. Które z wymienionych związków powinny dawać widma UV w zakresie 200 – 380 nm: cykloheksan, toluen, pent-1,3-dien, pentanol, eter dietylowy,

β – karoten o wzorze

