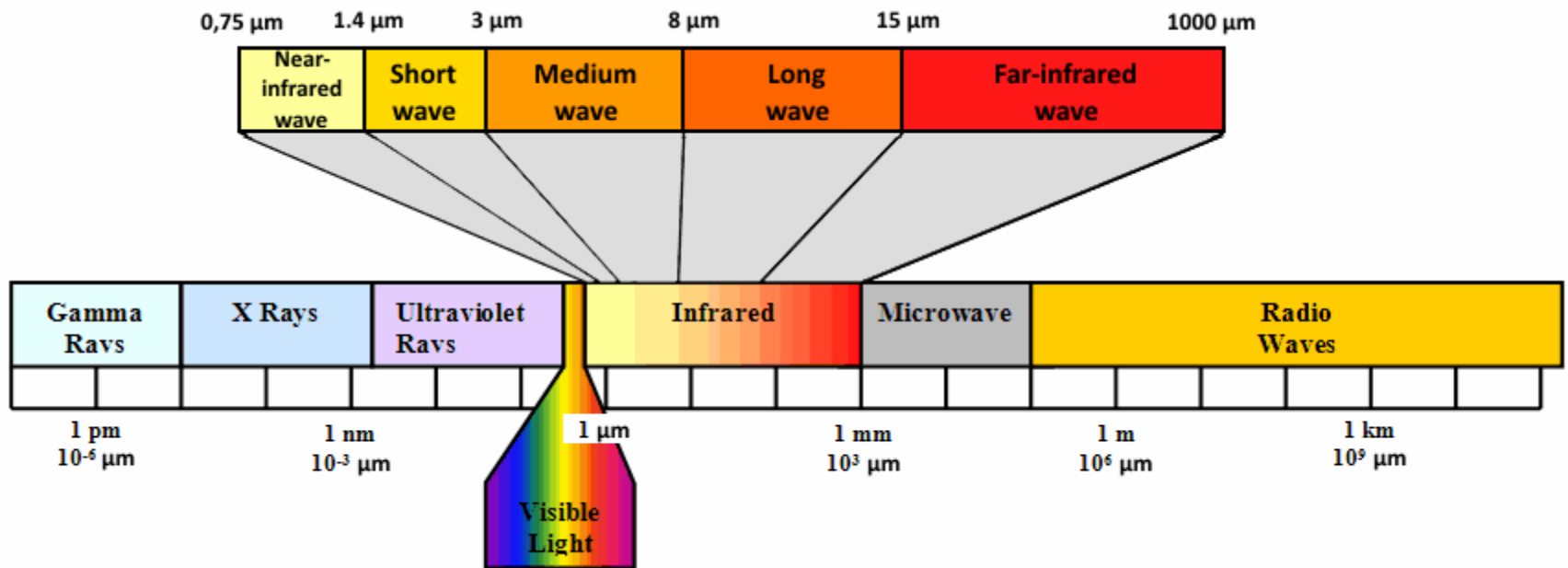
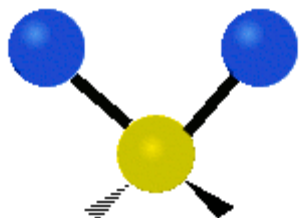


Spektroskopia w podczerwieni

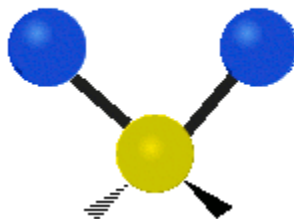
IR



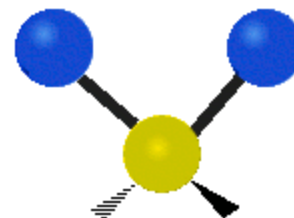
Rodzaje drgań



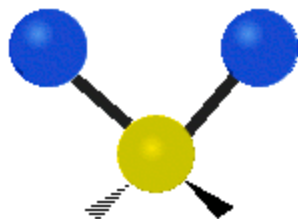
Drgania symetryczne rozciągające



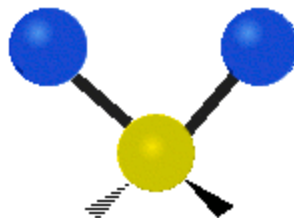
Drgania asymetryczne rozciągające



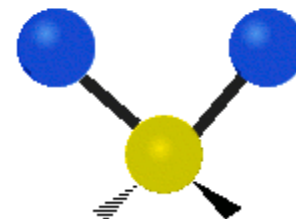
Drgania nożycowe



Drgania wahadłowe



Drgania wachlarzowe



Drgania skręcające

Oznaczenia stosowane w IR dotyczące pasm absorpcyjnych:

s = silna (ang. *strong*)

m = średnia (ang. *medium*)


w – słaba (ang. *weak*)

sh – ostra (ang. *sharp*)

br – szeroka (ang. *broad*)

Alkany i cykloalkany

Drgania zginające i rozciągające C-H, C-C

Drganie zginające C-C 

Drganie rozciągające C-C 

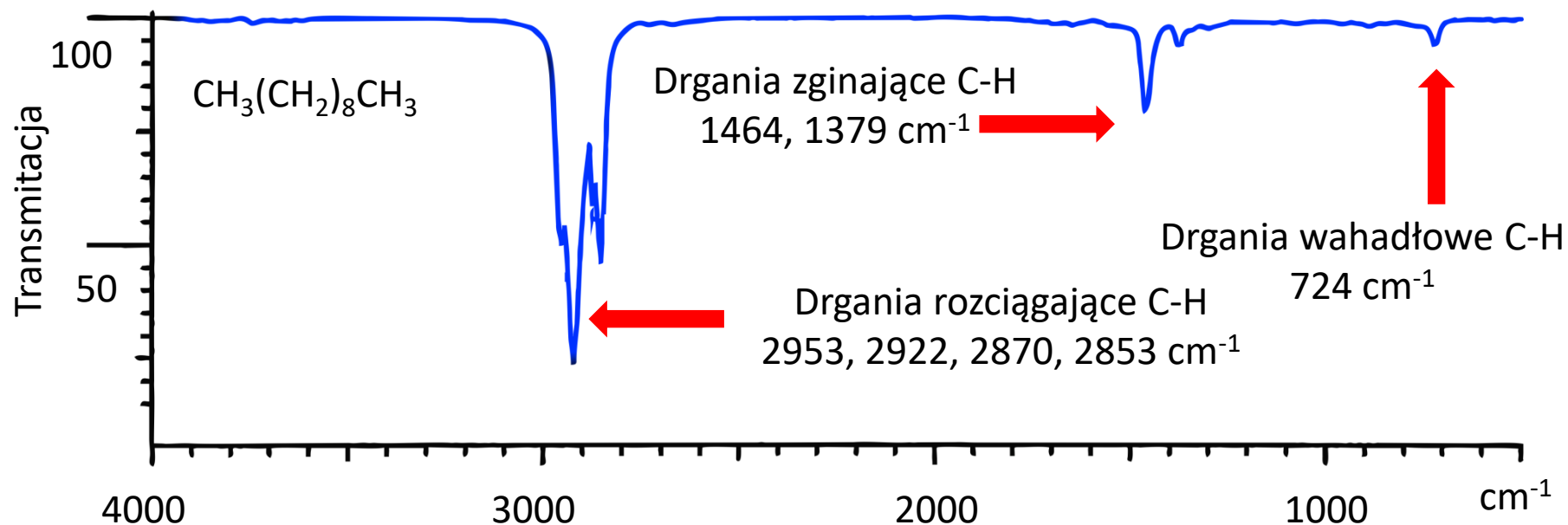
Drgania rozciągające C-H 

poniżej 500 cm^{-1}

$1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$

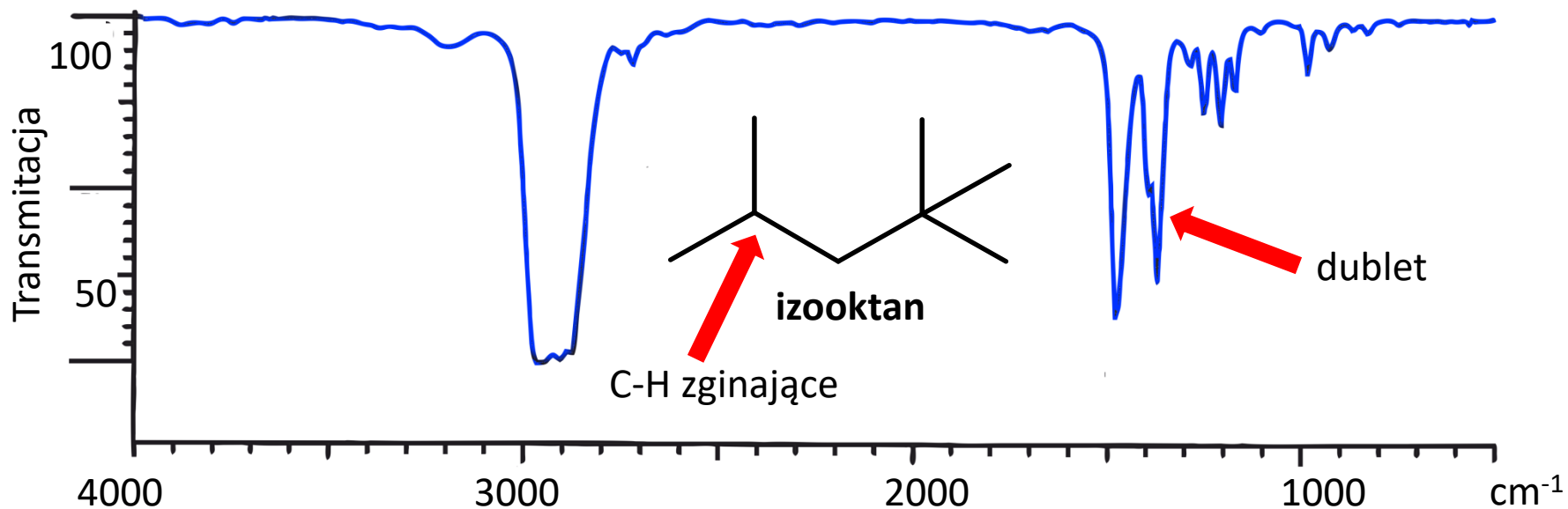
$3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$

brak większej
wartości
do identyfikacji
związku



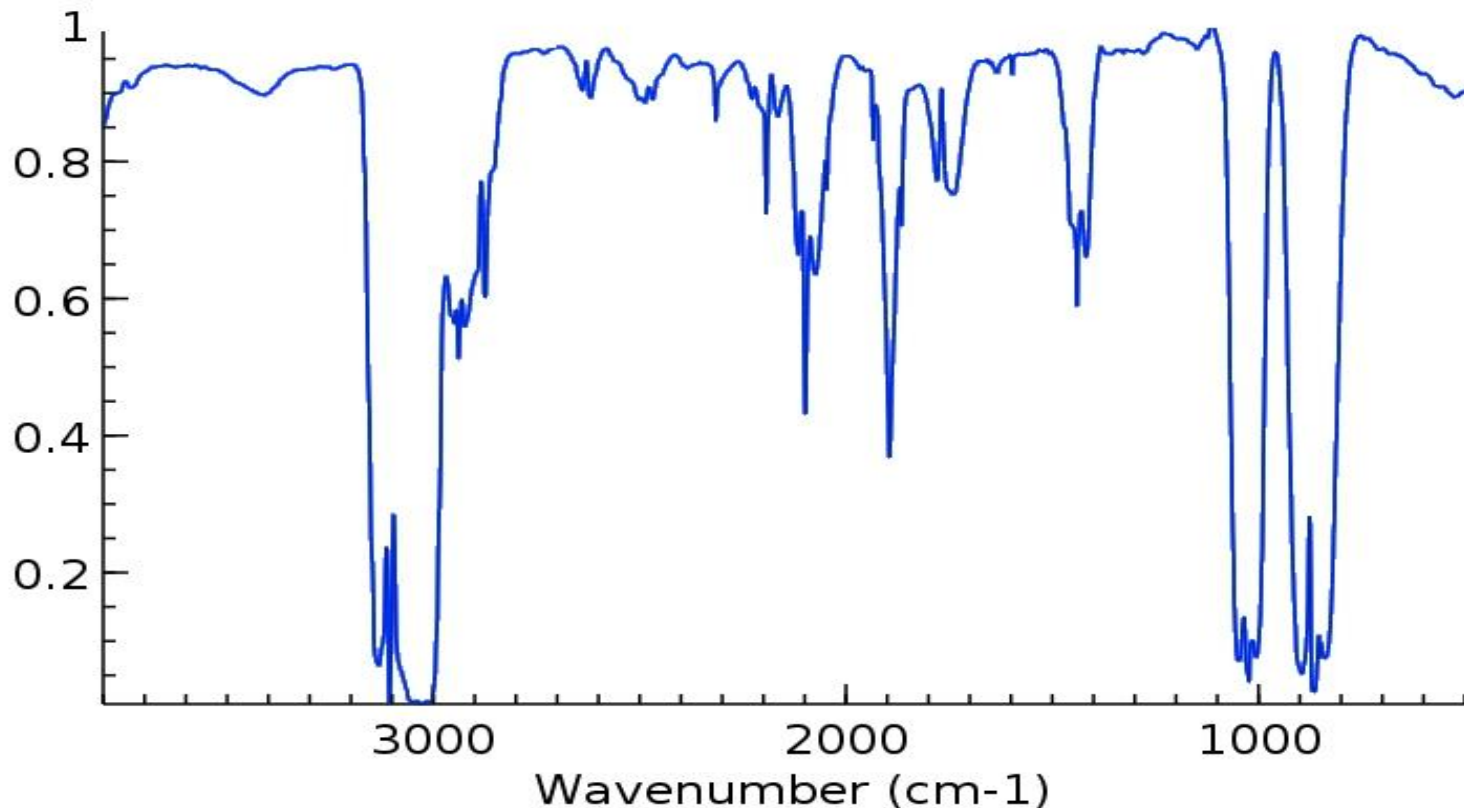
Alkany rozgałęzione

Drganie zginające C-H w grupach izopropylowych i *sec*-butylowych występuje w postaci dubletu przy 1395-1380 i ok. 1370 cm^{-1}



Cykloalkany

Wzrost naprężeń w pierścieniu powoduje przesunięcie pasm drgań rozciągających C-H w kierunku wyższych częstotliwości.

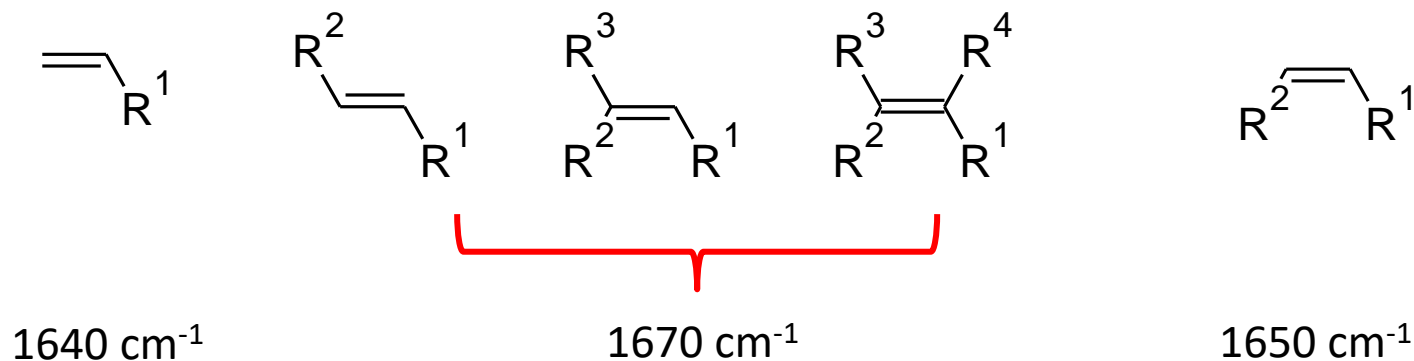


Grupy CH₂ i CH w monoalkilocyklopropanie absorbują w zakresie 3100-2999 cm⁻¹

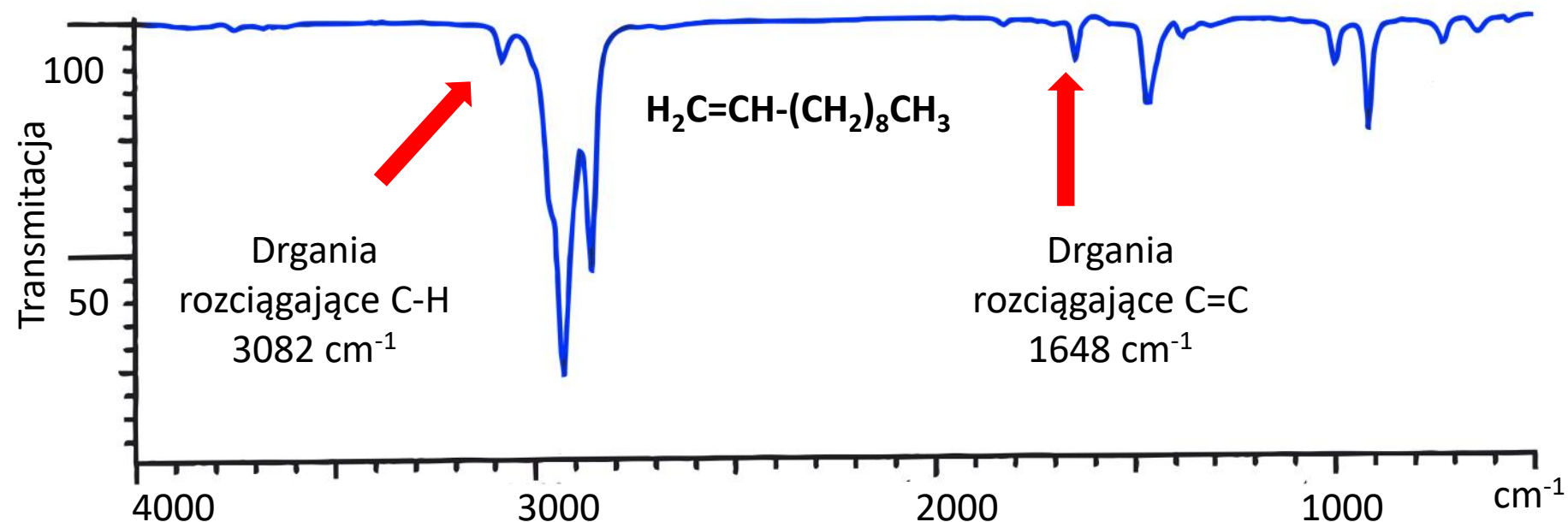
Alkeny

Drgania rozciągające C-H alkenów powyżej 3000 cm^{-1}

Drgania rozciągające C=C niesprzężonych alkenów liniowych $1667\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$



dla alkenów symetrycznych o konfiguracji *E*
lub czteropodstawionych absorbanca może być bardzo słaba
lub niewidoczna



Drgania rozciągające C=C w układach sprzężonych

Dieny niesymetryczne np. penta-1,3-dien



1600 i 1650 cm^{-1}

Dieny symetryczne np. buta-1,3-dien



1600 cm^{-1}

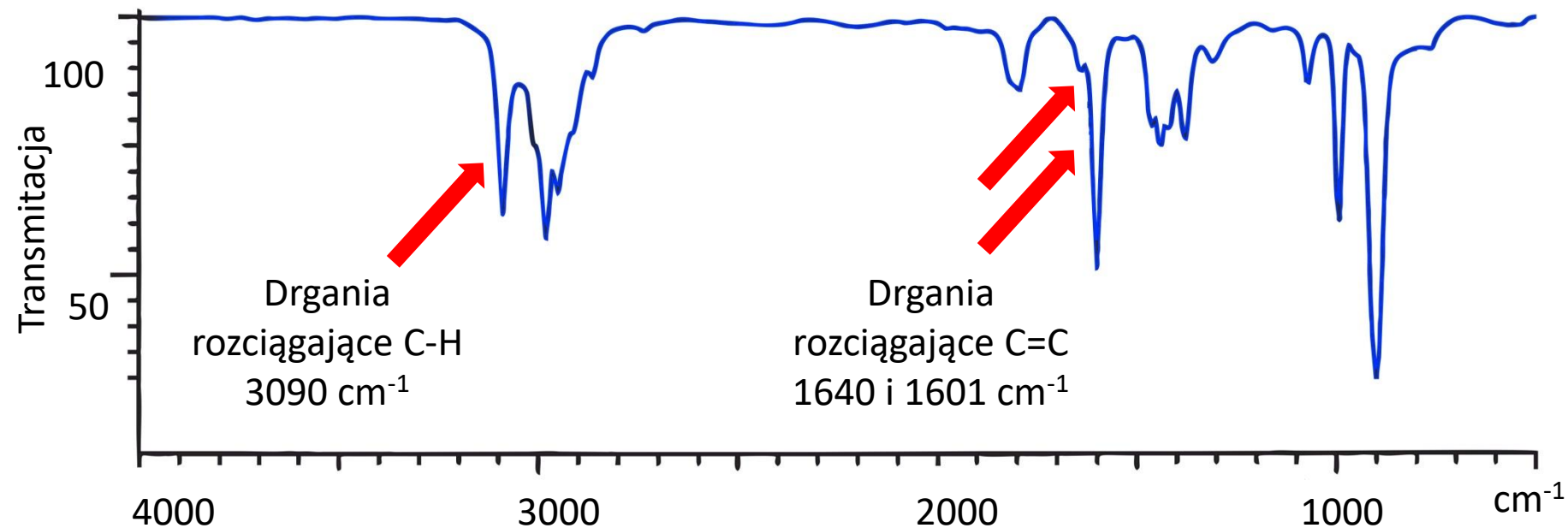
Wiązanie podwójne sprzężone z układem aromatycznym



1625 cm^{-1}

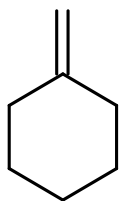
Wiązanie podwójne sprzężone z grupą karbonylową położenie pasma przesunięte jest o ok. 30 cm^{-1} w kierunku niższych wartości.

Układy *s-cis* absorbują znacznie mocniej niż *s-trans*.



Alkeny skumulowane (alleny) absorbują w pobliżu 2000-1900 cm^{-1}

Cykloalkeny - absorpcja jest podobna jak dla cis-alkenów, acyklicznych.



1650 cm^{-1}



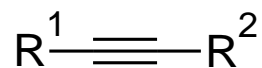
1781 cm^{-1}

Alkiny

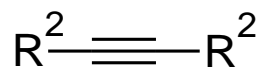
Drgania rozciągające C-H \longrightarrow 3333-3267 cm^{-1}

Drganie to jest bardziej intensywne niż drganie O-H czy N-H

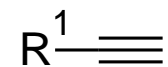
Drgania rozciągające C \equiv C \longrightarrow 2260-2100 cm^{-1}



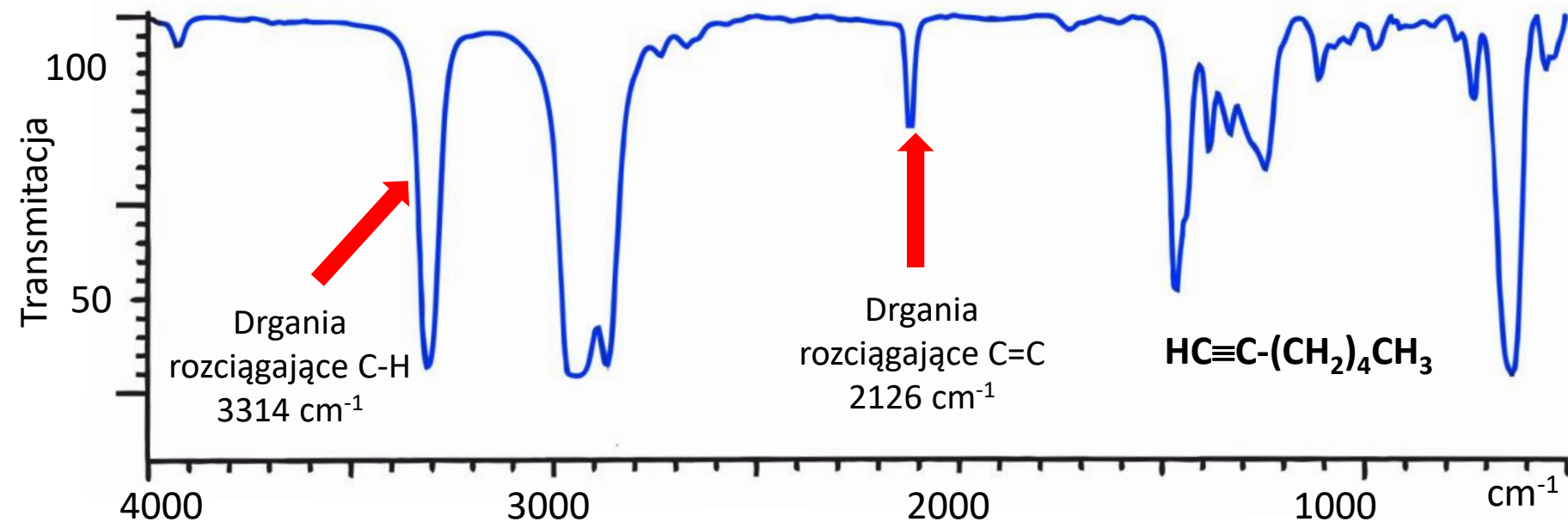
2260-2190 cm^{-1}



brak
(symetria)



2140-2100 cm^{-1}



Węglowodory aromatyczne

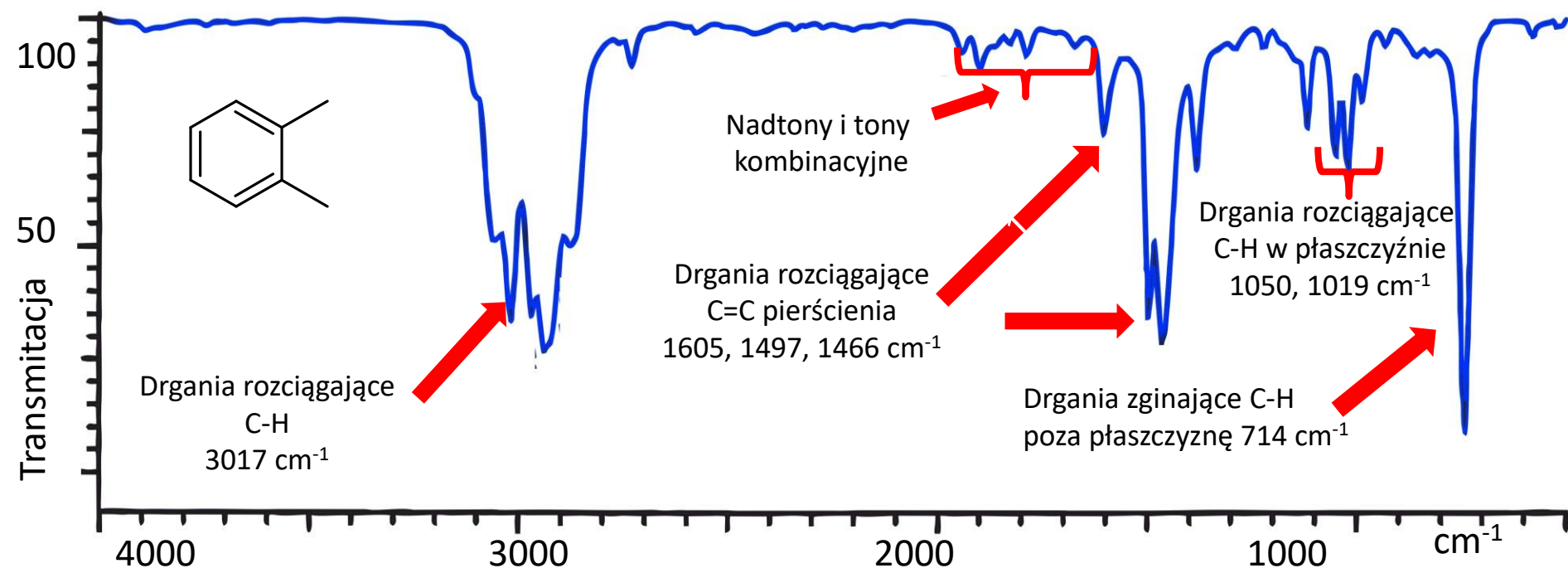
Drgania zginające poza płaszczyzną wiązań C-H są najbardziej wyraziste 900-675 cm^{-1}

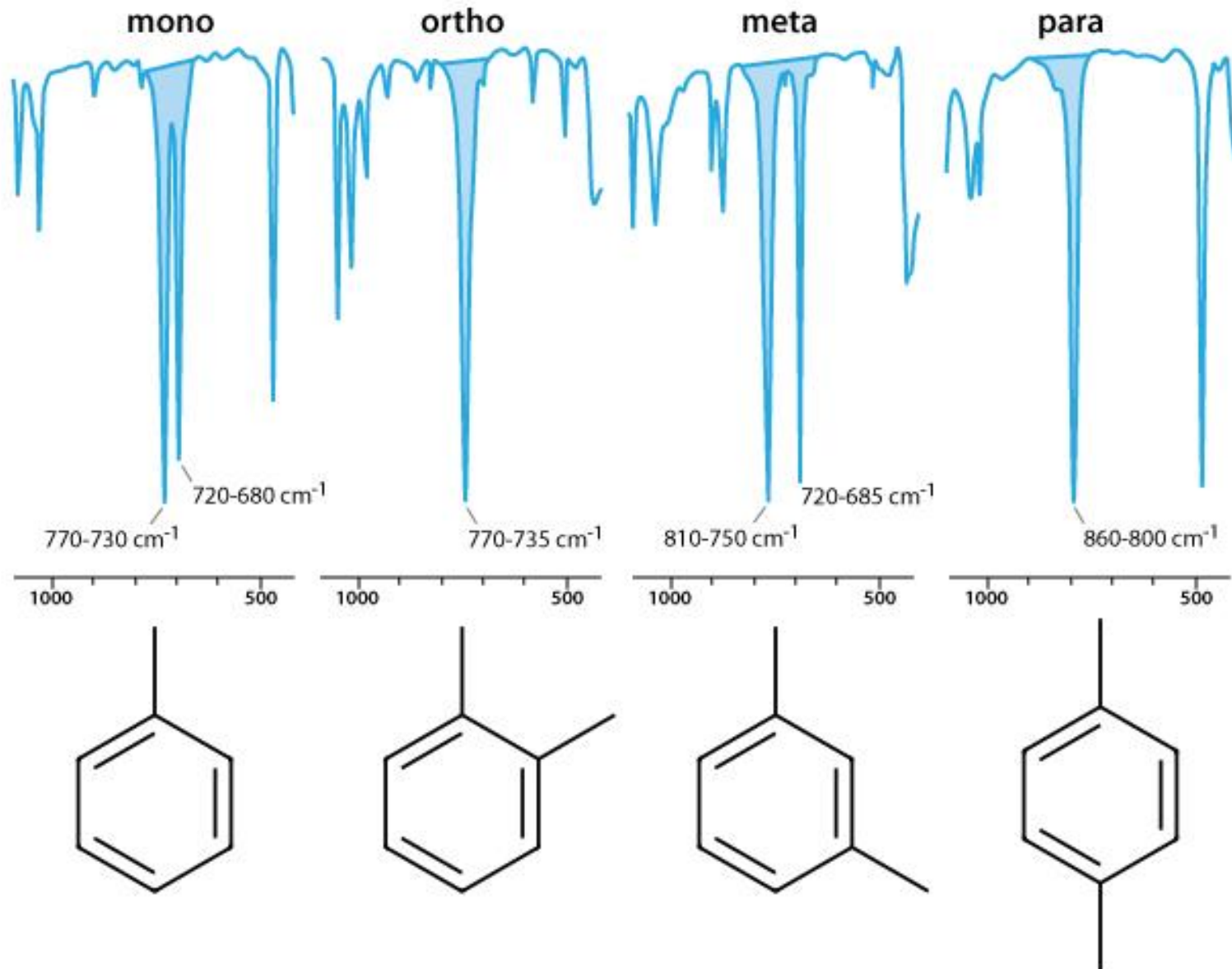
Drgania zginające w płaszczyźnie wiązań C-H 1300-1000 cm^{-1}

Drgania szkieletowe węgiel-węgiel 1600-1585 i 1500-1400 cm^{-1}

Drgania rozciągające C-H 3100-3000 cm^{-1}

Nadtóny i tony kombinacyjne 2000-1650 cm^{-1}

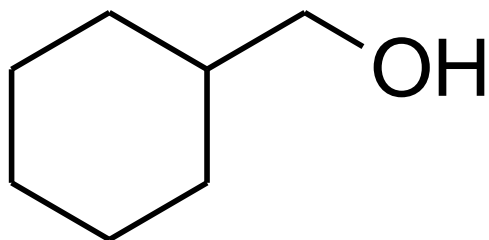




Alkohole i fenole

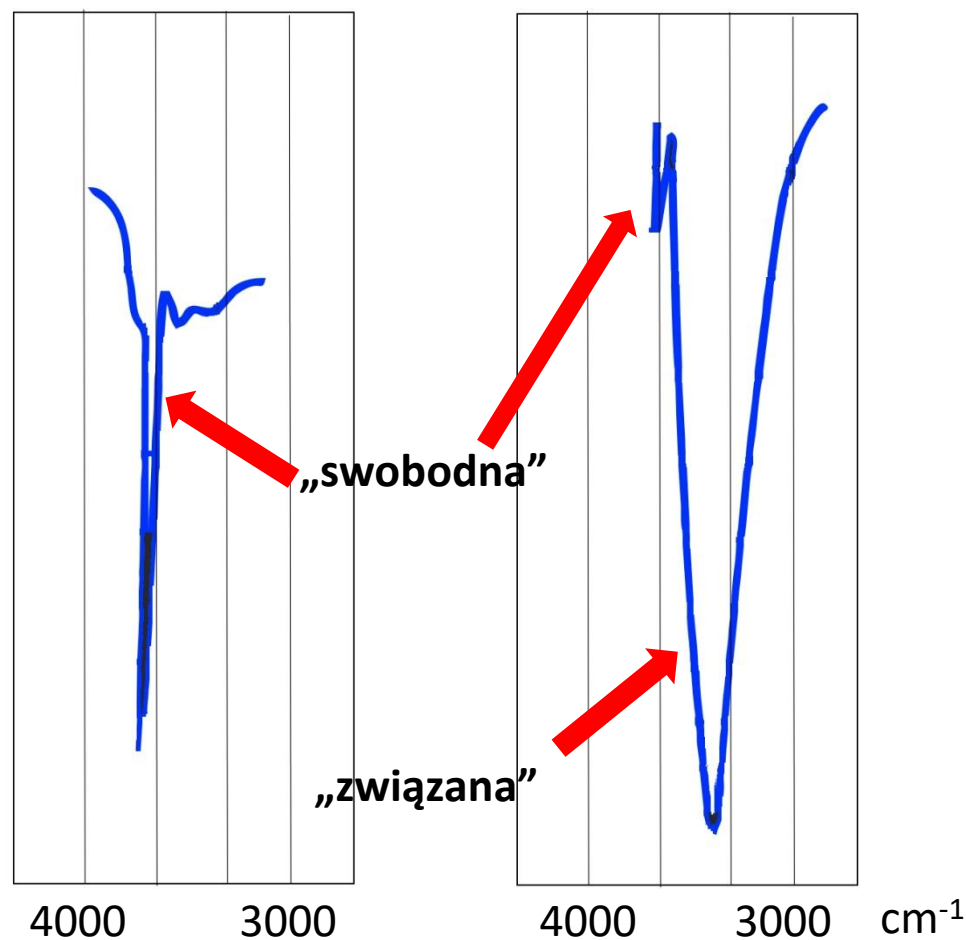
Charakterystyczne pasma w widmach IR pochodzące od drgań rozciągających O-H i C-O, które są wrażliwe na wiązania wodorowe.

Drgania rozciągające O-H

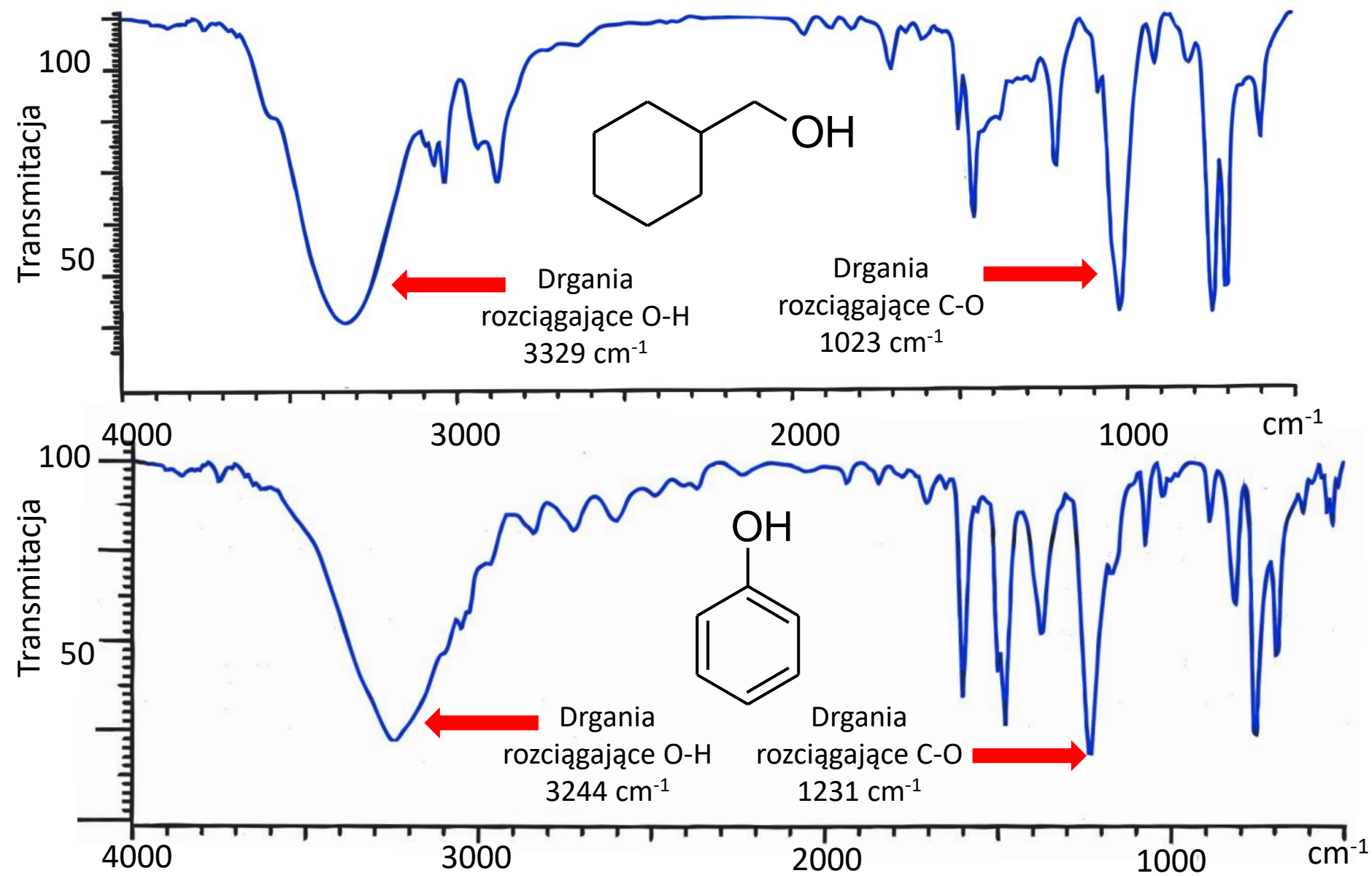


brak wiązań wodorowych
3700-3584 cm^{-1}

wiązania wodorowe
3550-3200 cm^{-1}



Drgania rozciągające C-O dają silne pasmo w zakresie 1260-1000 cm^{-1}



Rodzaj alkoholu

absorbancja [cm⁻¹]

Nasycone trzeciorzędowe
Drugorzędowe o wysokiej symetrii

1205-1124

Nasycone drugorzędowe
 α -nienasycone lub cykliczne trzeciorzędowe

1124-1087

Drugorzędowe, α -nienasycone
Drugorzędowy alicykliczne
Pierścień 5-, 6-członowy
Nasycone pierwszorzędowe

1085-1050

Trzeciorzędowe, wysoce nienasycone
Drugorzędowe, di- α -nienasycone
Drugorzędowe, α -nienasycone
i α -rozgałęzione
Drugorzędowe, alicykliczne
Pierścień 7-, 8-członowy
Pierwszorzędowe, α -nienasycone
i/lub α -rozgałęzione

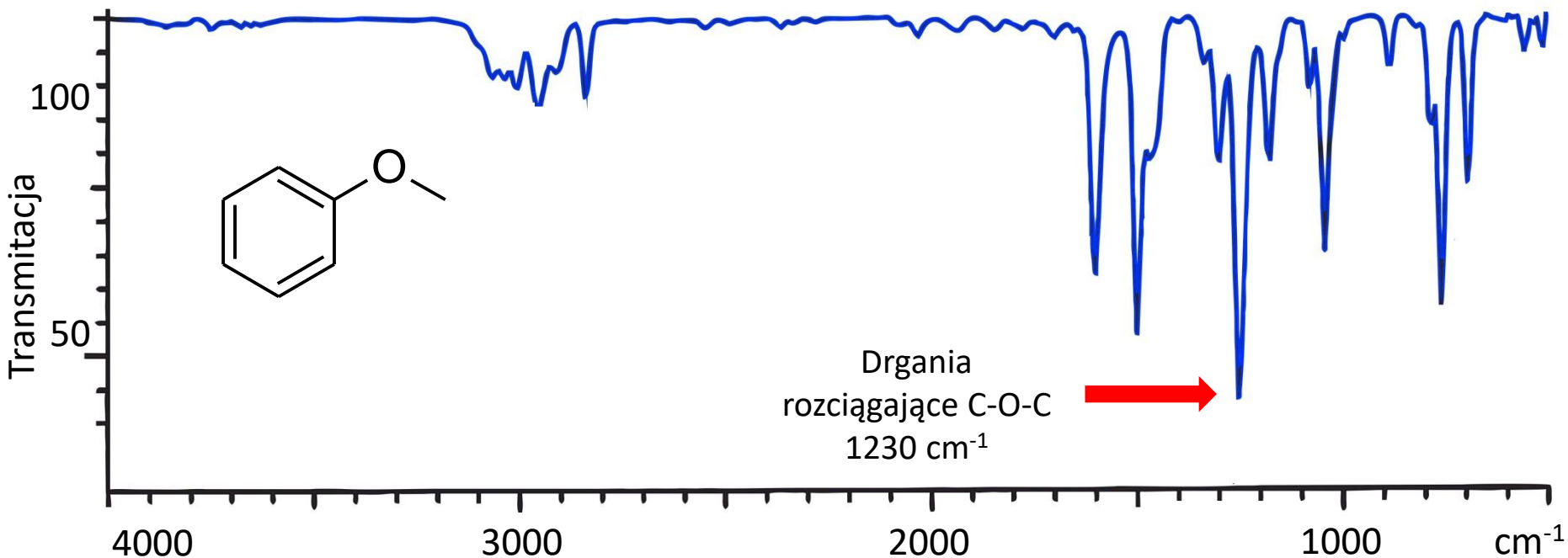
<1050

Etery, epoksydy, nadtlutki

Drganie rozciągające C-O-C

W eterach alifatycznych 1150-1085 cm^{-1}

W eterach alkiloarylowych 1275-1200 cm^{-1}



Drgania nadtlutków alkilowych i arylowych C-O-O 1198-1176 cm^{-1}

W epoksydach wyróżnia się trzy charakterystyczne drgania:

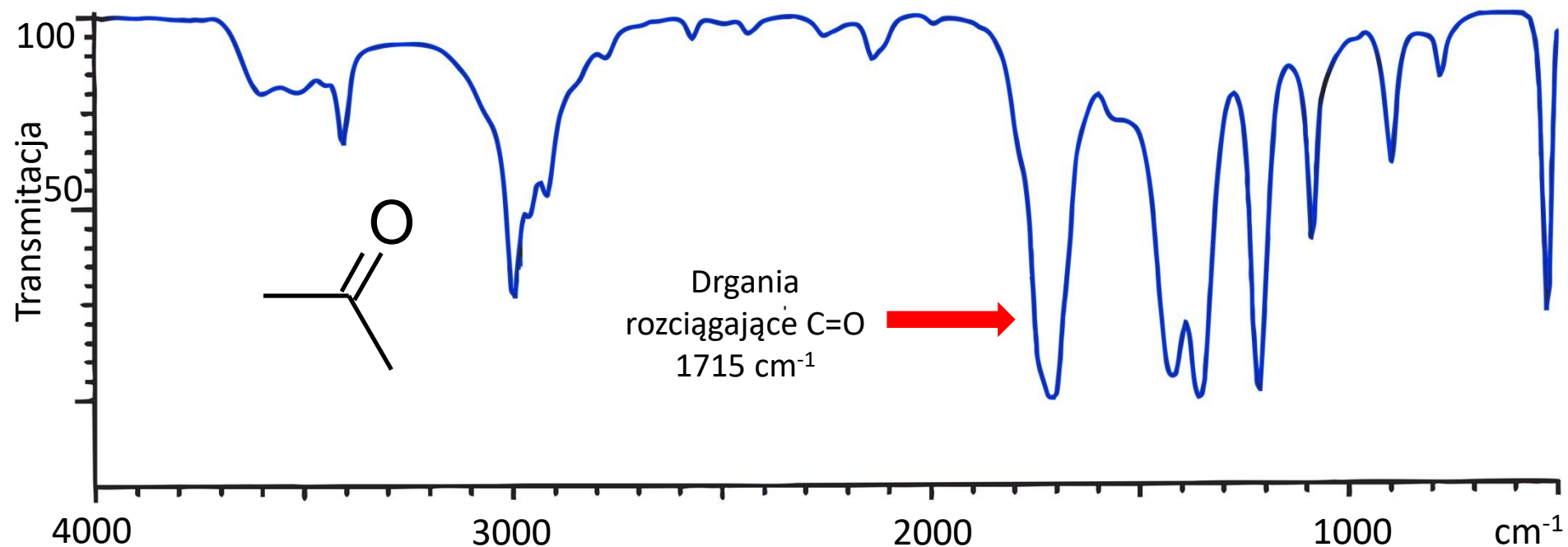
-ok. 1250 drganie „oddychające pierścienia epoksydowego”

-950-810 drgania asymetryczne deformacyjne

-840-750 drgania symetryczne deformacyjne

Ketony

(aldehydy, kwasy karboksylowe, estry karboksylowe, laktony, halogenki acylowe, bezwodniki, amidy i laktamy) wykazują silne pasmo absorpcji w zakresie **1870 – 1540 cm^{-1}**

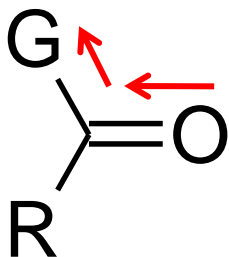


Położenie pasma rozciągającego C=O zależy od następujących czynników:

- Stanu skupienia
- Efektów elektronowych oraz efektów masy sąsiednich podstawników
- Sprzężenia
- Wiązania wodorowego wewnątrz- i zewnątrzcząsteczkowego
- Naprężenia pierścienia

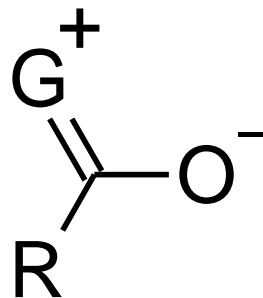
1715 cm⁻¹ – częstość „normalna” – absorpcja grupy C=O czystego, nasyconego ketonu alifatycznego

Efekt indukcyjny i rezonansowy



Efekt indukcyjny

- Zmniejsza długość wiązania C=O
- Zwiększa częstość absorpcji

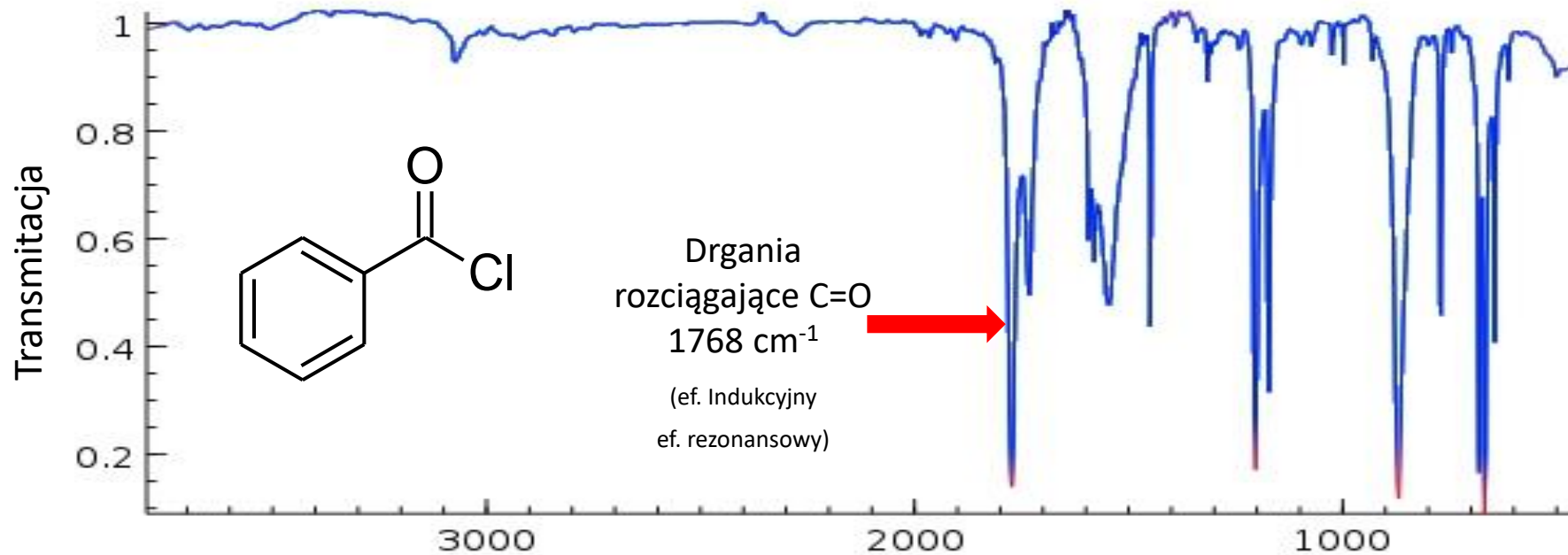
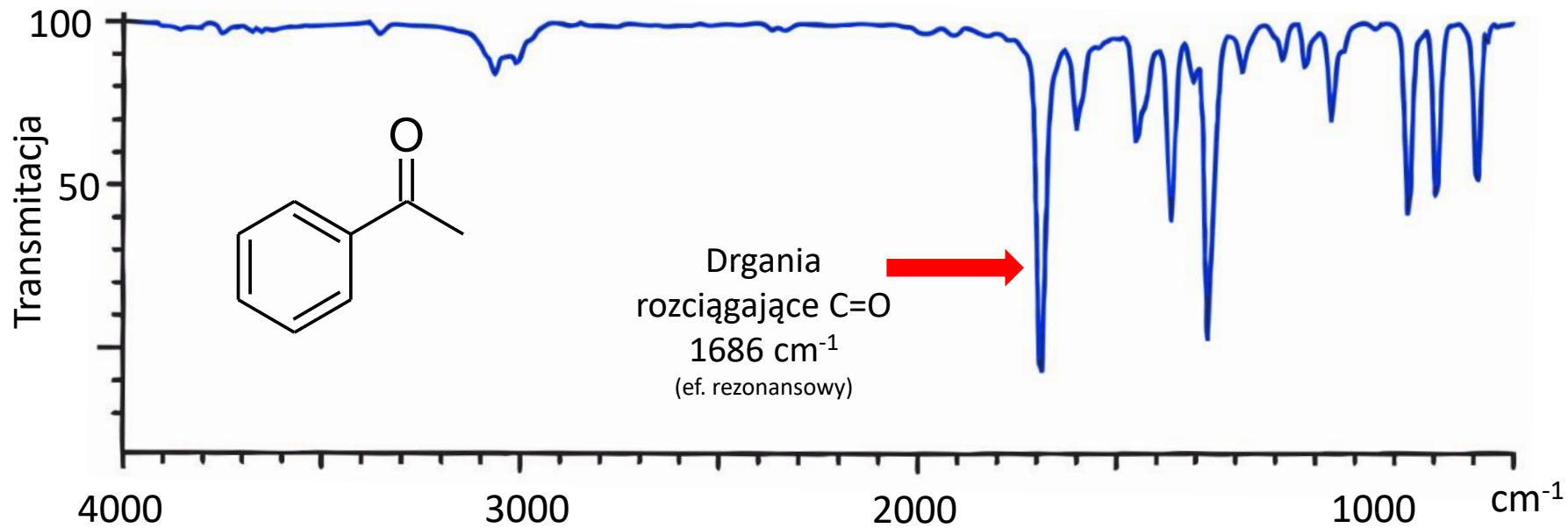


Efekt rezonansowy

- Zwiększa długość wiązania C=O
- Zmniejsza częstość absorpcji

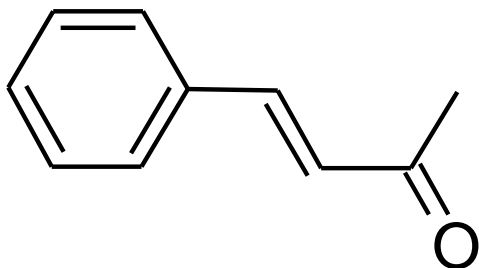
G	ν C=O cm⁻¹
Cl	1815-1785
F	ok. 1869
Br	1812
OH (monomer)	1760
OR	1750-1735

G	ν C=O cm⁻¹
NH ₂	1695-1650
SR	1720-1690

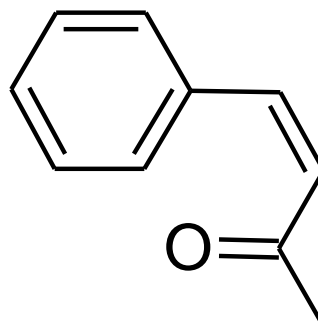


Zmniejszenie koplanarności układu sprzężonego – zmniejsza znaczenie sprzężenia.

Przy braku zawad sterycznych ketony α,β -nienasycone mogą istnieć w postaci dwóch izomerów *s-cis* i *s-trans*



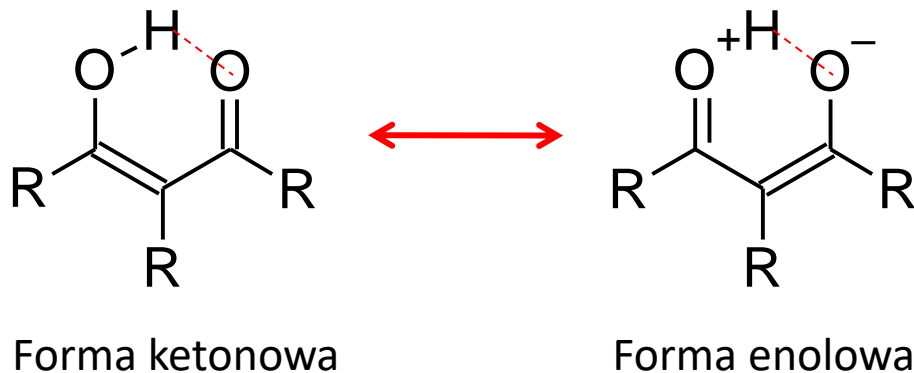
s-trans 1674 cm^{-1}



s-cis 1699 cm^{-1}

Międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe powoduje nieznaczne zmniejszenie wartości częstości absorpcji grupy karbonylowej np. czysty keton metylowo-etylowy (1715 cm^{-1}) i jego 10% roztwór w metanolu (1706 cm^{-1})

Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe dla β -diketonów



C=O $1640\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ br

α -diketony pomimo, iż są formalnie sprzężone to nie ulegają sprzężeniu (niekorzystne struktury rezonansowe) – butano-2,3-dion 1718 cm^{-1}

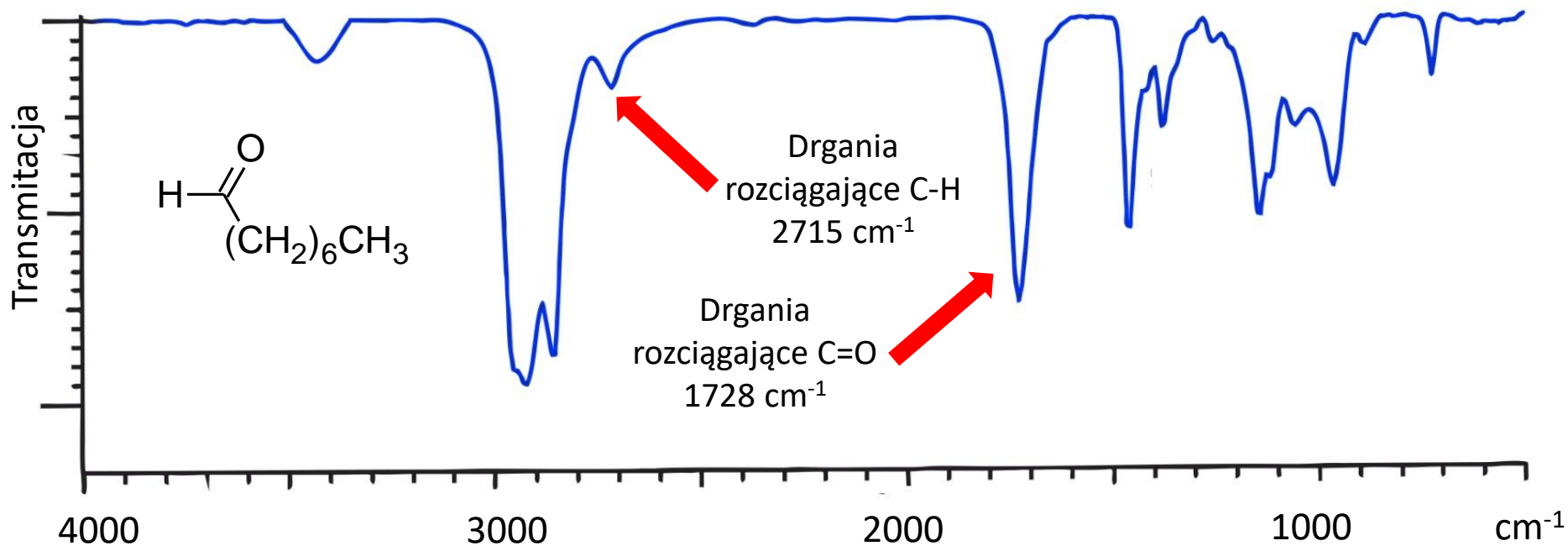
W pierścieniach naprężonych (kąt mniejszy niż 120°) następuje oddziaływanie z drganiami rozciągającymi C-C i zwiększenie energii drgań rozciągających C=O:

Cykloheptanon	1709 cm^{-1}
Cykloheksanon	1715 cm^{-1}
Cyklopentanon	1751 cm^{-1}
Cyklobutanon	1771 cm^{-1}

Aldehydy

Drganie rozciągające C=O aldehydów absorbują w zakresie 1740-1720 cm^{-1}

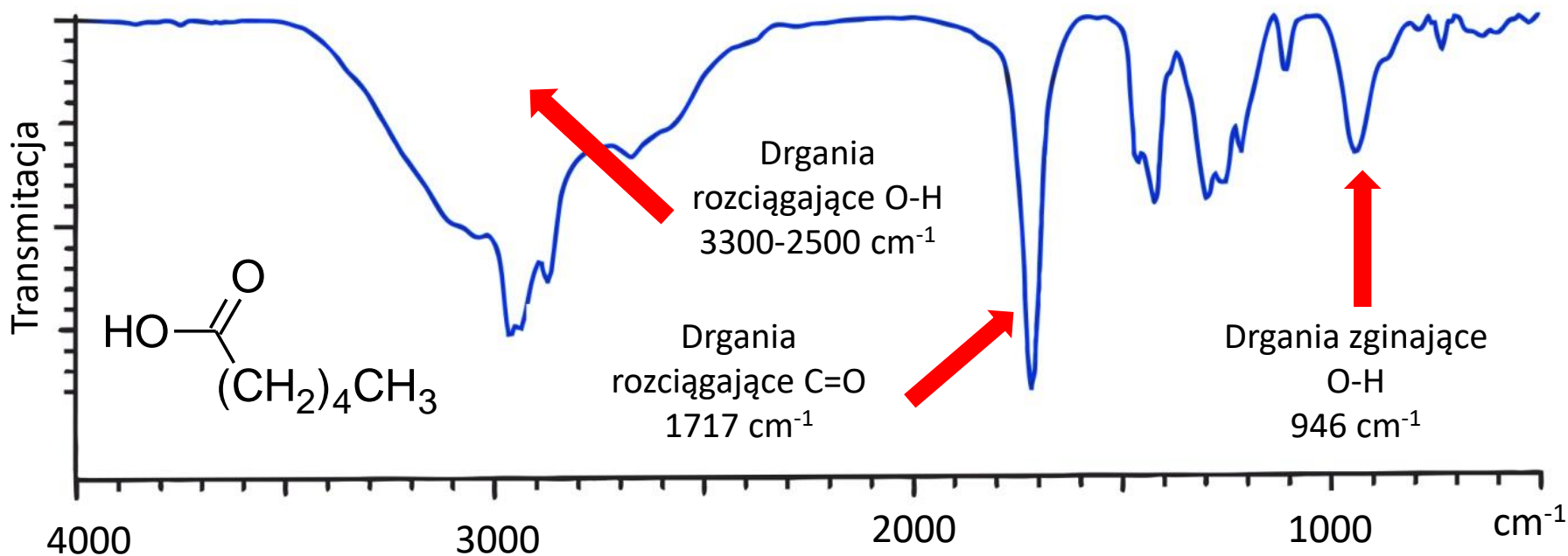
Drganie rozciągające C-H aldehydów absorbują w zakresie 1830-2695 cm^{-1} w postaci dwóch średnio intensywnych pasm



Kwasy karboksylowe

Drganie rozciągające O-H monomerów kwasów karboksylowych absorbują w okolicach 3520 cm^{-1} , natomiast dimerów w zakresie $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ (wiązania wodorowe)

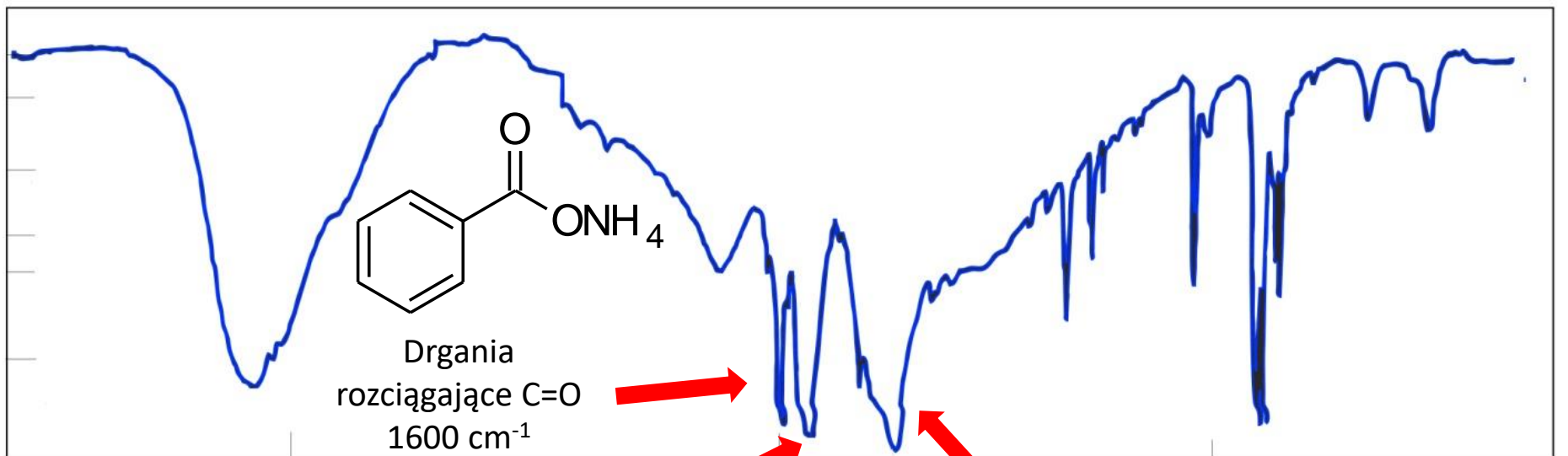
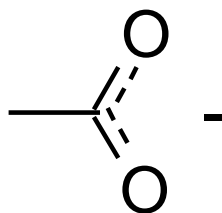
Drganie rozciągające C=O monomerów kwasów karboksylowych absorbują w okolicach 1760 cm^{-1} , natomiast dimerów w zakresie $1720\text{-}1706\text{ cm}^{-1}$ (wiązania wodorowe)



Jednym z charakterystycznych pasm dla dimerów kwasów karboksylowych jest szerokie, średnio intensywne pasmo od drgań zginających O-H przy ok. 920 cm^{-1}

Anion karboksylanowy

Jon karboksylanowy powoduje powstanie dwóch pasm: silnego pasma w pobliżu $1650-1550\text{ cm}^{-1}$ pochodzącego od asymetrycznych drgań rozciągających i słabego pasma przy 1400 cm^{-1} od symetrycznych drgań rozciągających

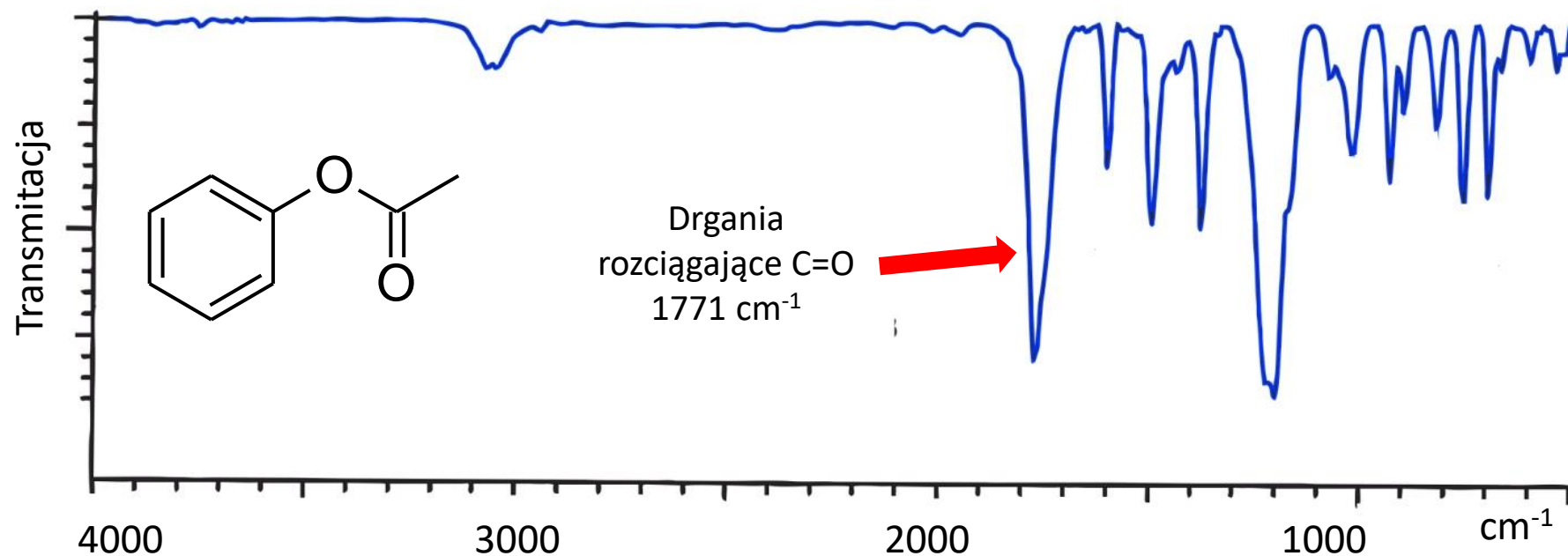


Drgania rozciągające asymetryczne CO_2^-
 1550 cm^{-1}

Drgania rozciągające symetryczne CO_2^-
 1385 cm^{-1}

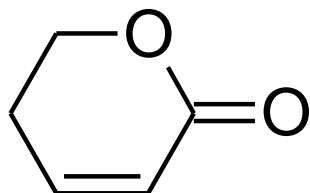
Estry i laktony

Drganie rozciągające C=O alifatycznych estrów (bez mrówczanów) absorbują w zakresie $1750-1735\text{ cm}^{-1}$. Pasma C=O mrówczanów, α,β -nienasyconych estrów i benzoesanów pojawia się w obszarze $1730-1715\text{ cm}^{-1}$. W widmach estrów winylowych lub fenylowych pasmo karbonylowe pojawia się w okolicach 1775 cm^{-1} .

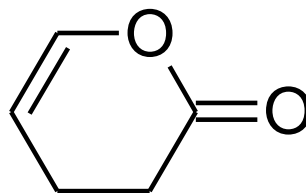


Absorpcja karbonylowa dla nasyconych sześciocząonowych laktonów pojawia się w tym samym zakresie co dla niesprężonych estrów o prostym łańcuchu.

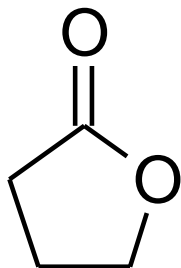
Wiązanie nienasycone w pozycji α do C=O zmniejsza częstość absorpcji C=O, natomiast w położeniu β do grupy -O-C podwyższa.



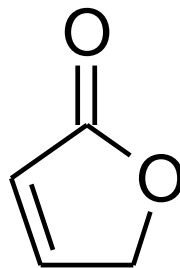
1720 cm⁻¹



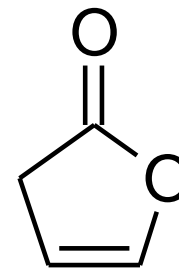
1760 cm⁻¹



1770 cm⁻¹



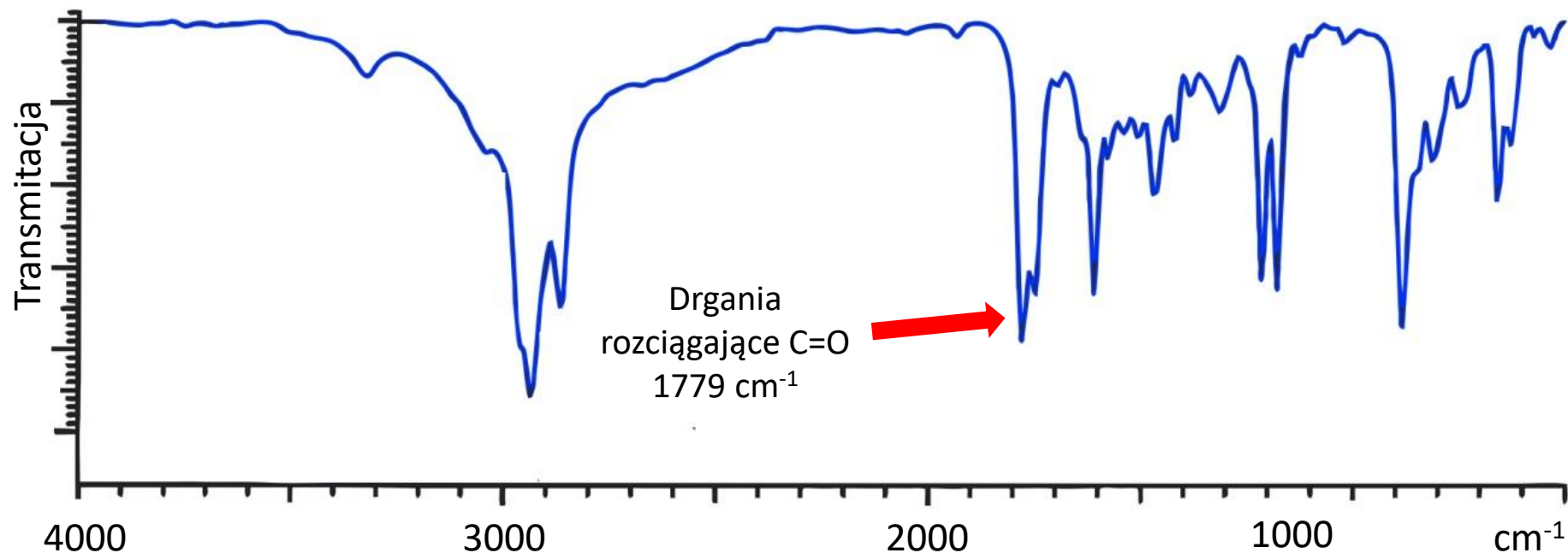
1750 cm⁻¹



1800 cm⁻¹

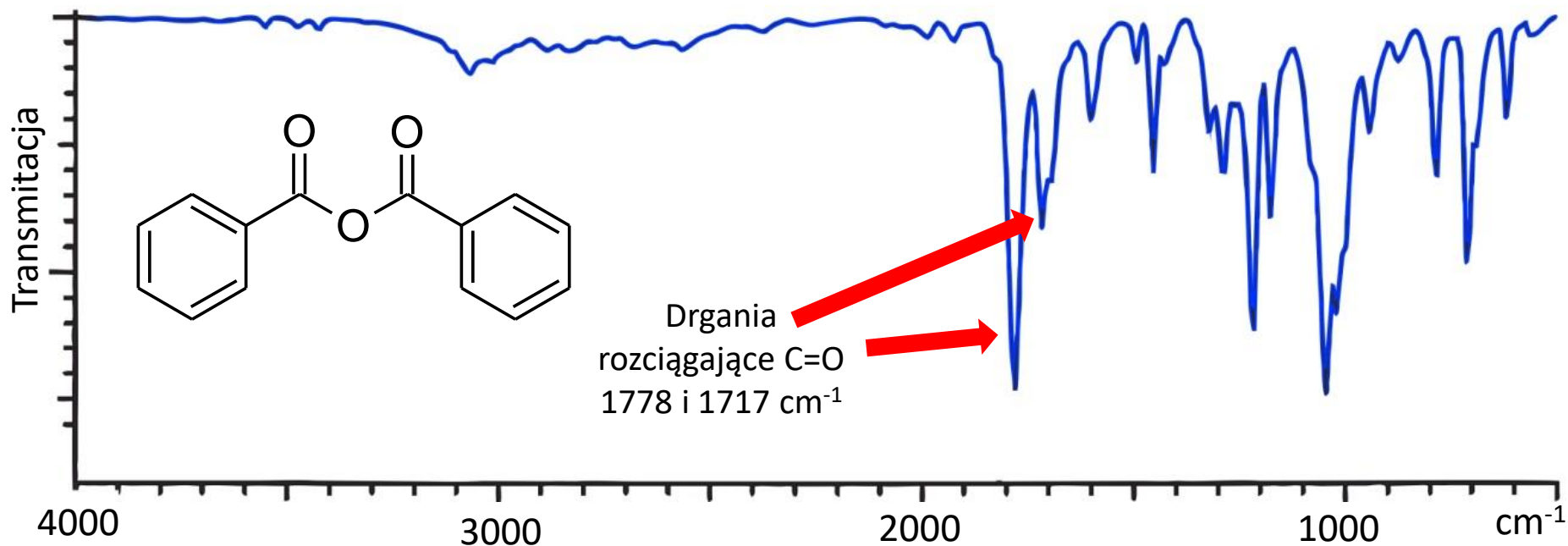
Halogenki kwasowe (acylowe)

Niesprężone chlorki kwasowe absorbują w zakresie $1815-1785\text{ cm}^{-1}$ (fluorek acetylu w fazie gazowej – 1869 cm^{-1}). Aromatyczne chlorki kwasowe absorbują przy $1800-1770\text{ cm}^{-1}$.



Bezwodniki kwasów karboksylowych

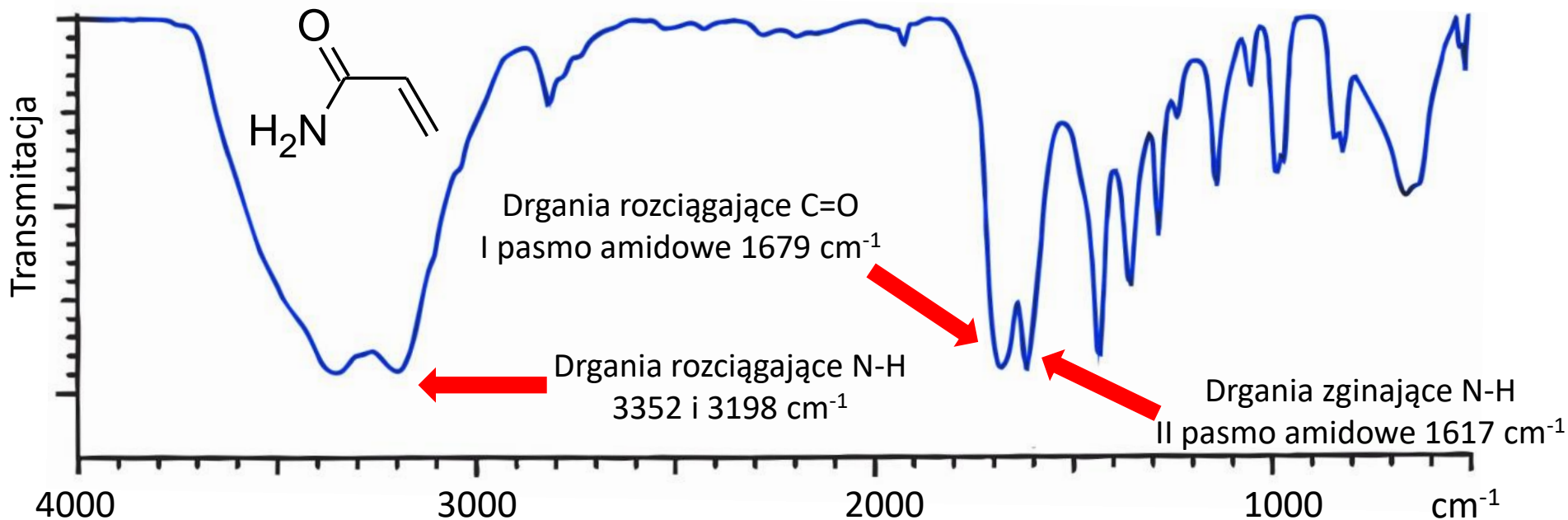
Występują dwa drgania rozciągające C=O: symetryczne i asymetryczne, które absorbują przy 1818 i 1750 cm^{-1} , sprzężone acykliczne przy 1775 i 1720 cm^{-1} , a cykliczne o pierścieniu pięciocząłowym przy 1865 i 1728 cm^{-1} .



Amidy i laktamy

Pasmo absorpcji karbonylowej amidów jest nazywane **I pasmem amidowym**.

Pierwszo- i drugorzędowe amidy (czasami laktamy) wykazują pasmo lub pasma w zakresie $1650-1515\text{ cm}^{-1}$ (drgania zginające NH_2 lub NH) – **II pasmo amidowe**, wymagana jest geometria *trans*.

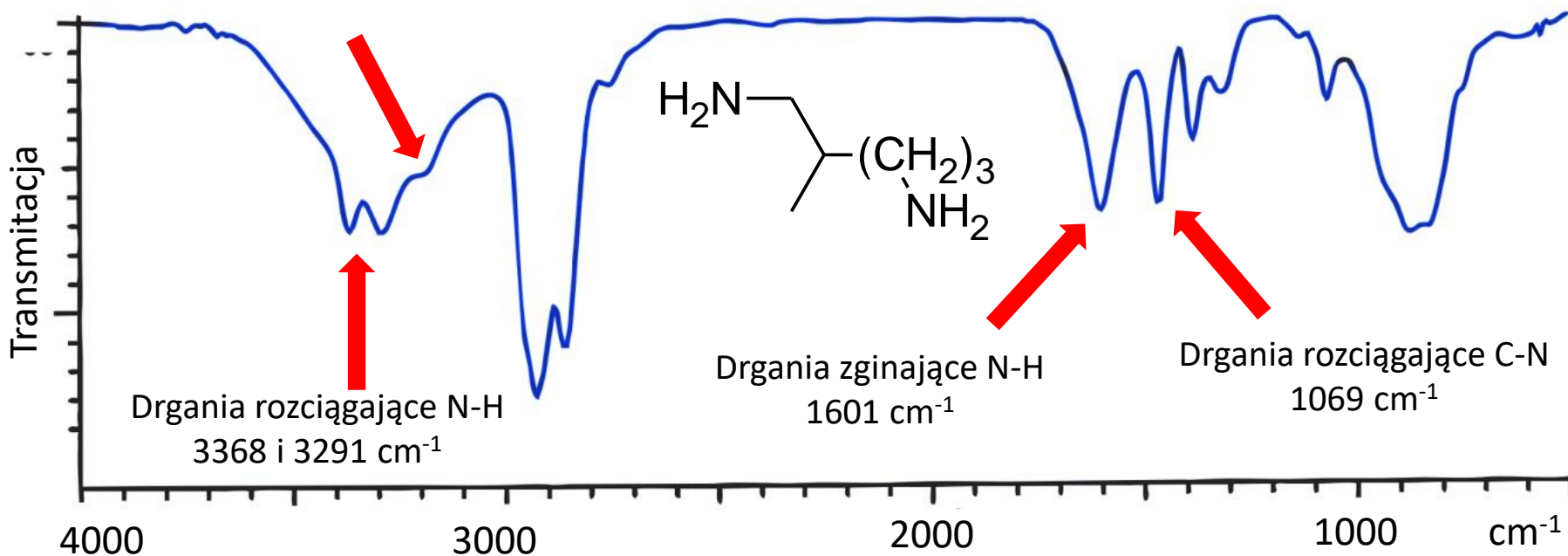


Absorpcja $\text{C}=\text{O}$ laktamów o sześciocząłowym lub większym pierścieniu występuje w pobliżu 1650 cm^{-1} . Laktamy o pierścieniu pięciocząłowym w zakresie $1750-1700\text{ cm}^{-1}$, a β -laktamy $1760-1730\text{ cm}^{-1}$.

Aminy

Aminy pierwszorzędowe wykazują dwa pasma w okolicy 3400-3300 i 3330-3250 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych N-H.

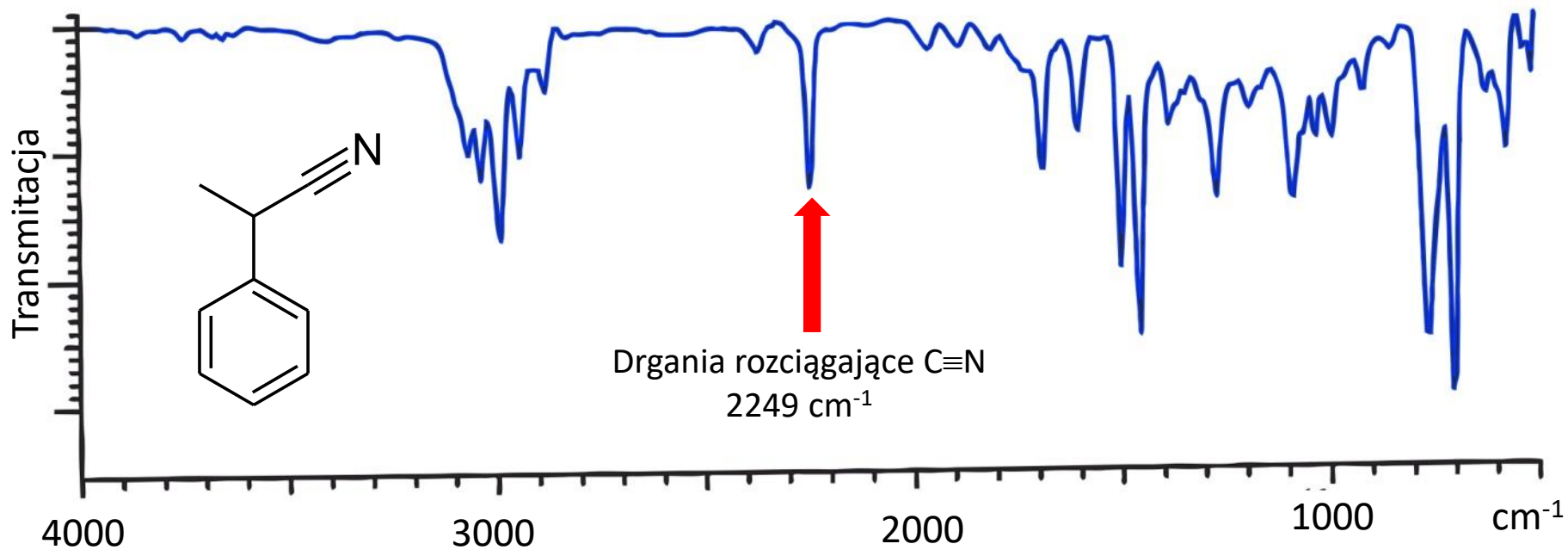
Pasma drgań rozciągających C-N dla amin alifatycznych znajdują się przy 1250-1020 cm^{-1} , natomiast dla amin aromatycznych przy 1342-1266 cm^{-1} . Pasma te są średnio lub słabo



Pasma nadtonów N-H drgań zginających powodują „garb” w widmach ciekłych pierwszo- i drugorzędowych amin.

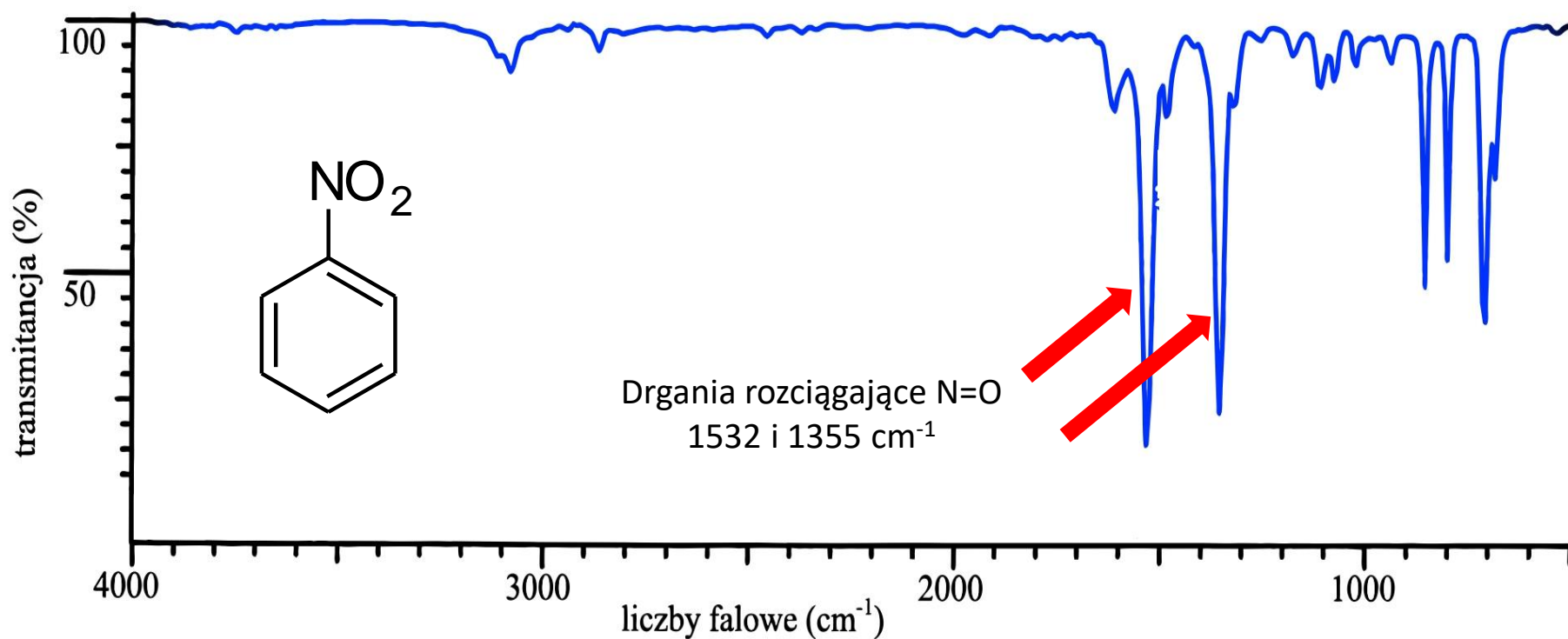
Nitryle

Nitryle alifatyczne absorbują w zakresie $2260\text{-}2240\text{ cm}^{-1}$, aromatyczne przy $2240\text{-}2222\text{ cm}^{-1}$



Związki nitrowe

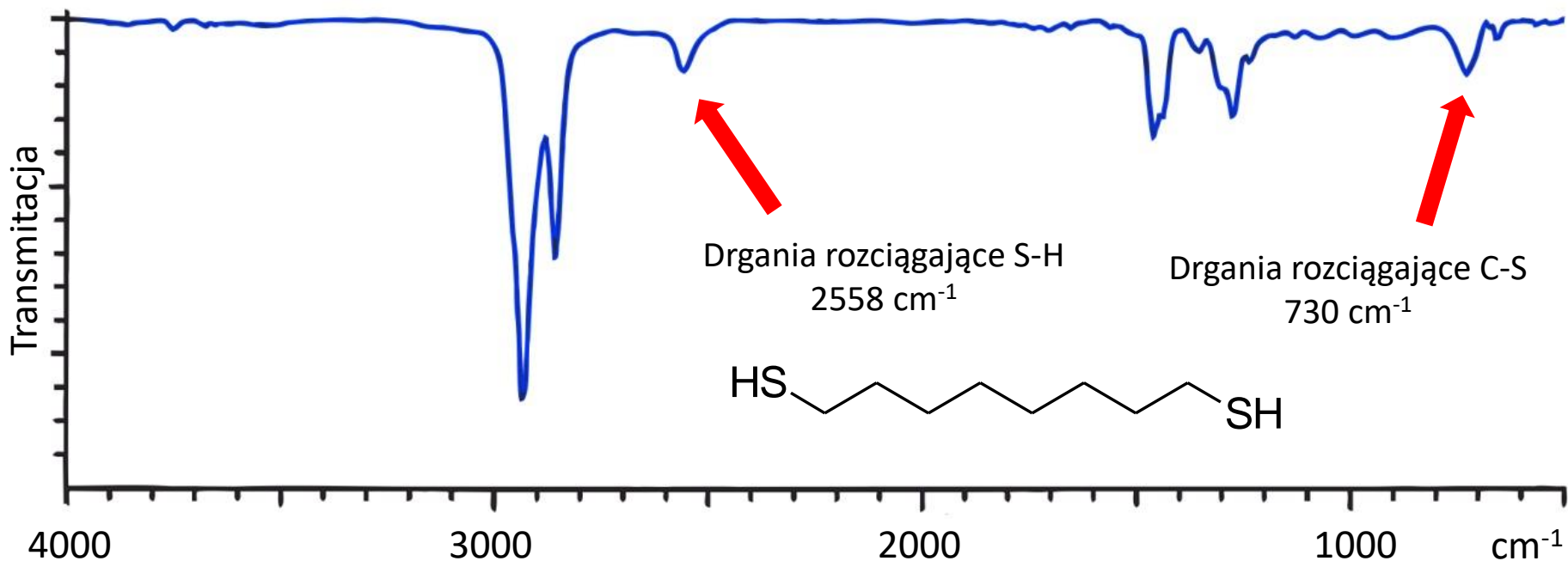
Pasma drgań rozciągających N-O w związkach nitrowych przydają w pobliżu 1550-1500 i 1360-1290 cm^{-1} .



Organiczne związki siarki

Drganie rozciągające S-H w tiolach i tiofenolach absorbują w zakresie $2600-2550\text{ cm}^{-1}$ (pasmo słabo intensywne, może być przysłonięte)

Pasma drgań rozciągających C-S położone jest w zakresie $700-600\text{ cm}^{-1}$



Związki tiokarbonylowe:

Położenie pasma tiokarbonylowego znajduje się w zakresie $1250-1020\text{ cm}^{-1}$.

Pasmo C=S nie jest intensywne i łatwo ulega sprzężeniu – identyfikacja tego pasma jest trudna i niepewna.

Związki tioketonowe mogą ulegać enolizacji (tautomeria tioketo-tioenolowa)

Sulfony:

Widma sulfonów wykazują silne pasma absorpcyjne przy $1350-1300\text{ cm}^{-1}$ oraz $1160-1120\text{ cm}^{-1}$.

Pasma te pochodzą od asymetrycznych i symetrycznych drgań rozciągających S=O

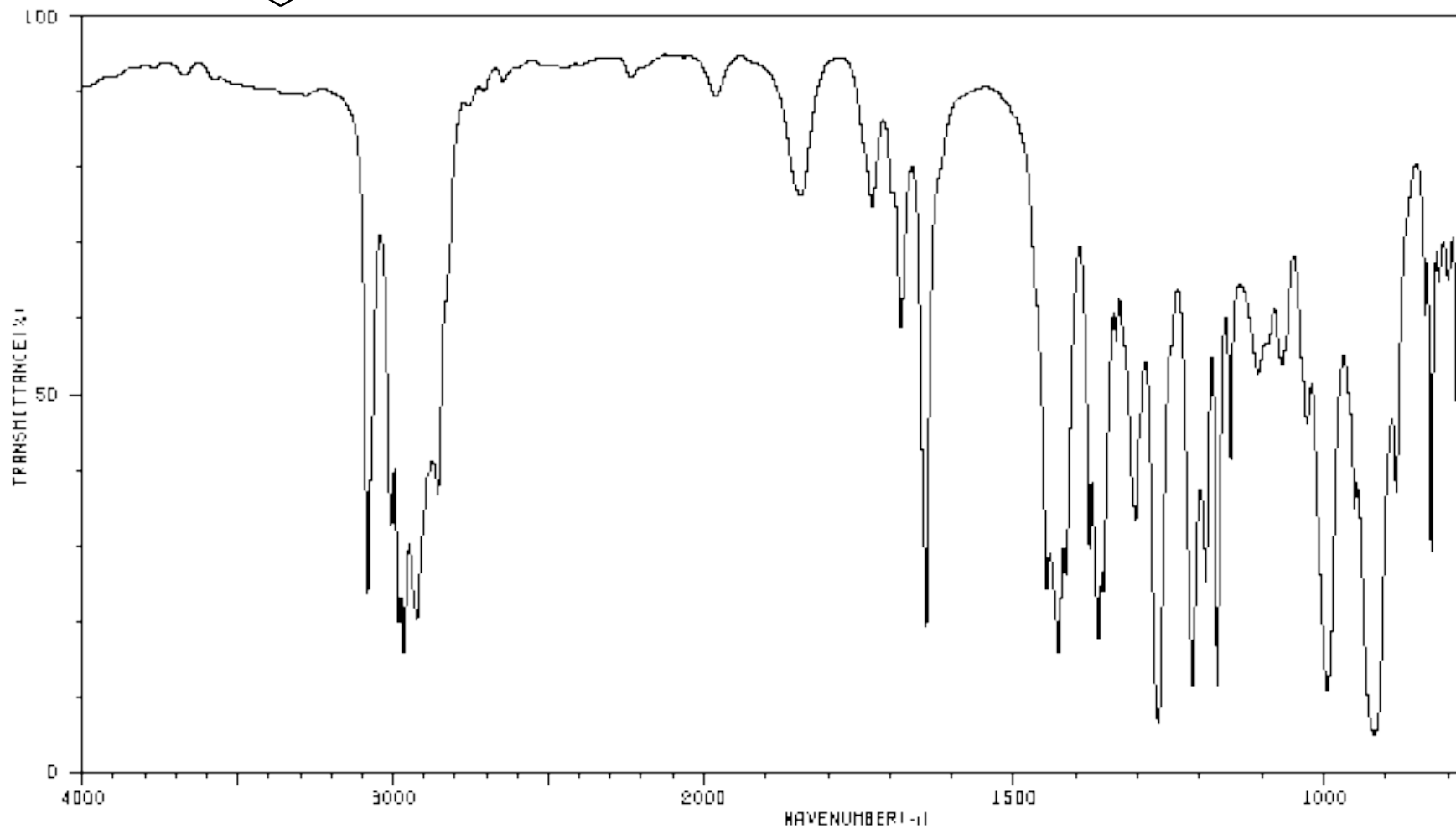
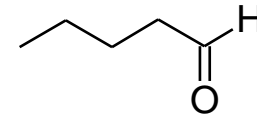
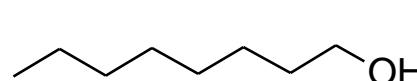
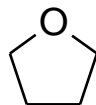
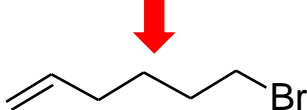
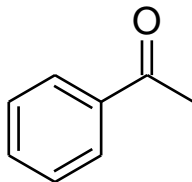
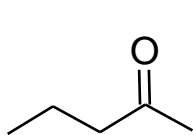
Sulfonoamidy:

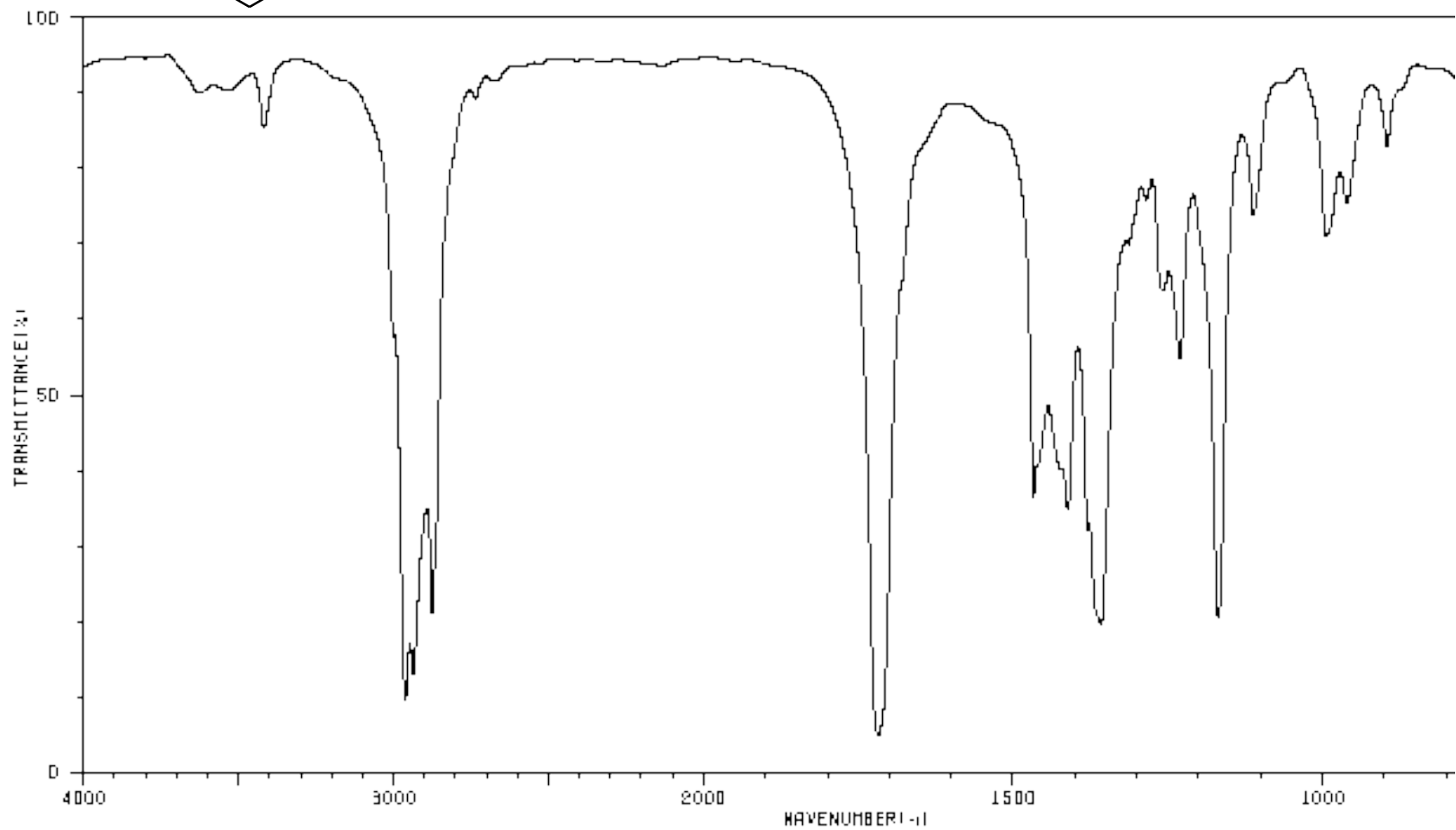
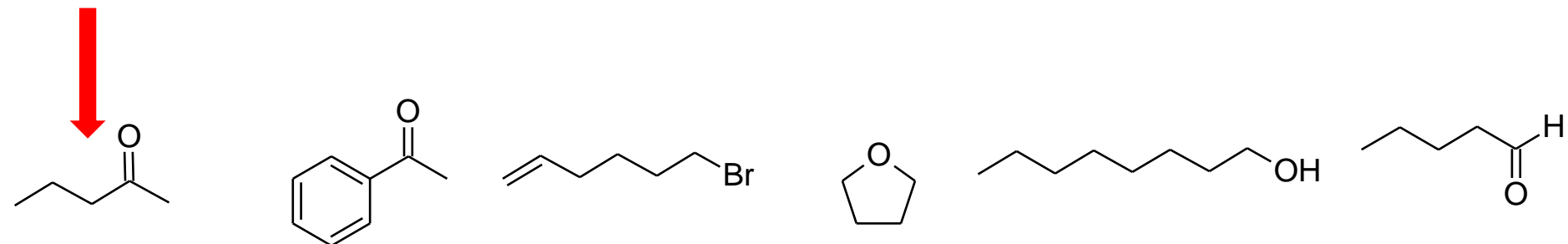
Sulfonoamidy absorbują silnie przy $1370-1335$ i $1170-1155\text{ cm}^{-1}$. Pierwszorzędowe

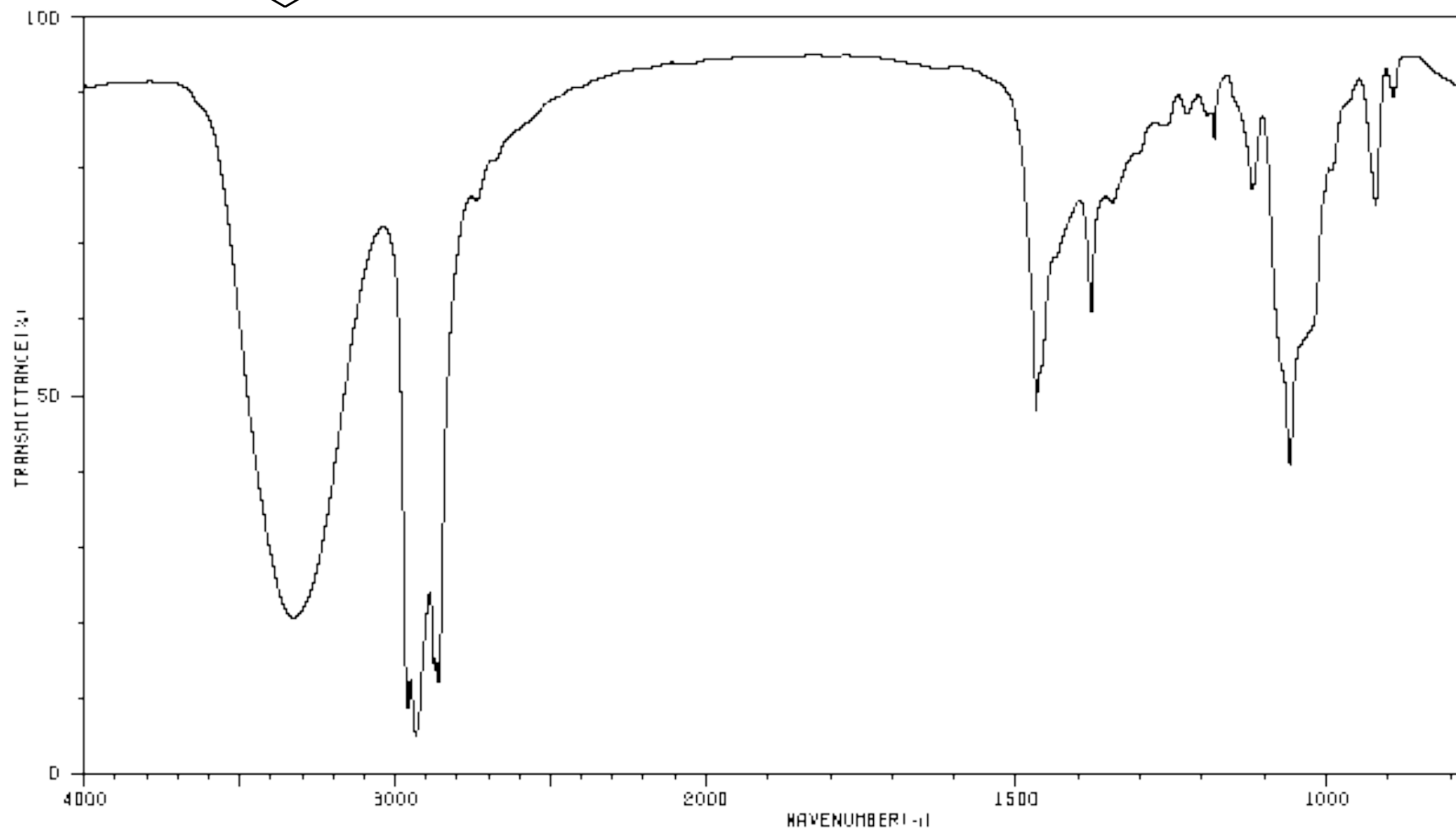
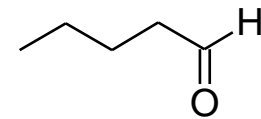
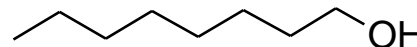
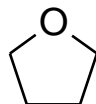
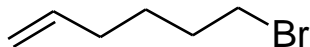
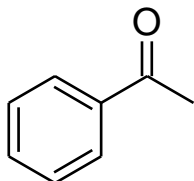
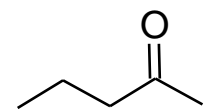
Sulfonoamidy wykazują silne pasma drgań rozciągających N-H przy $3390-3330$ oraz $3300-3247\text{ cm}^{-1}$. Drugorzędowe absorbują przy 3265 cm^{-1} .

Zadanie:

Do którego związku należy poniższe widmo?







Zadania

Wskaż związek, który najbardziej pasuje do jednego z podanych zestawów pasm IR (wartości w cm^{-1}). Każdy zestaw zawiera zbiór kilku najważniejszych pasm charakterystycznych dla danego związku.

- a) 3080 (w), 3000-2800 brak, 2230 (s), 1450 (s), 760 (s), 688 (s);
- b) 3380 (m), 3300 (m), 3200-3000 brak, 2980 (s), 2870 (m), 1610 (m), ok. 900-700 (br);
- c) 3080 (m), 3000-2800 brak, 1315 (s), 1300 (s), 1155 (s);
- d) 2955 (s), 2850 (s), 1120 (s);
- e) 2946 (s), 2930 (m), 1550 (s), 1386 (m);
- f) 2900 (br, s), 1720 (br, s);
- g) 3030 (m), 730 (s), 690 (s);
- h) 3200-2400 (s), 1685 (br, s), 705 (s);

