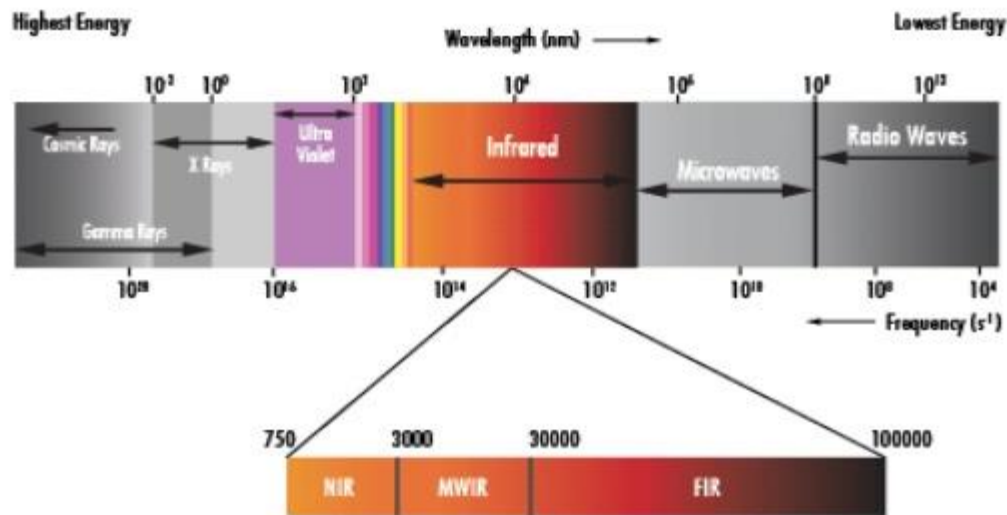


# Φασματική περιοχή υπέρυθρου

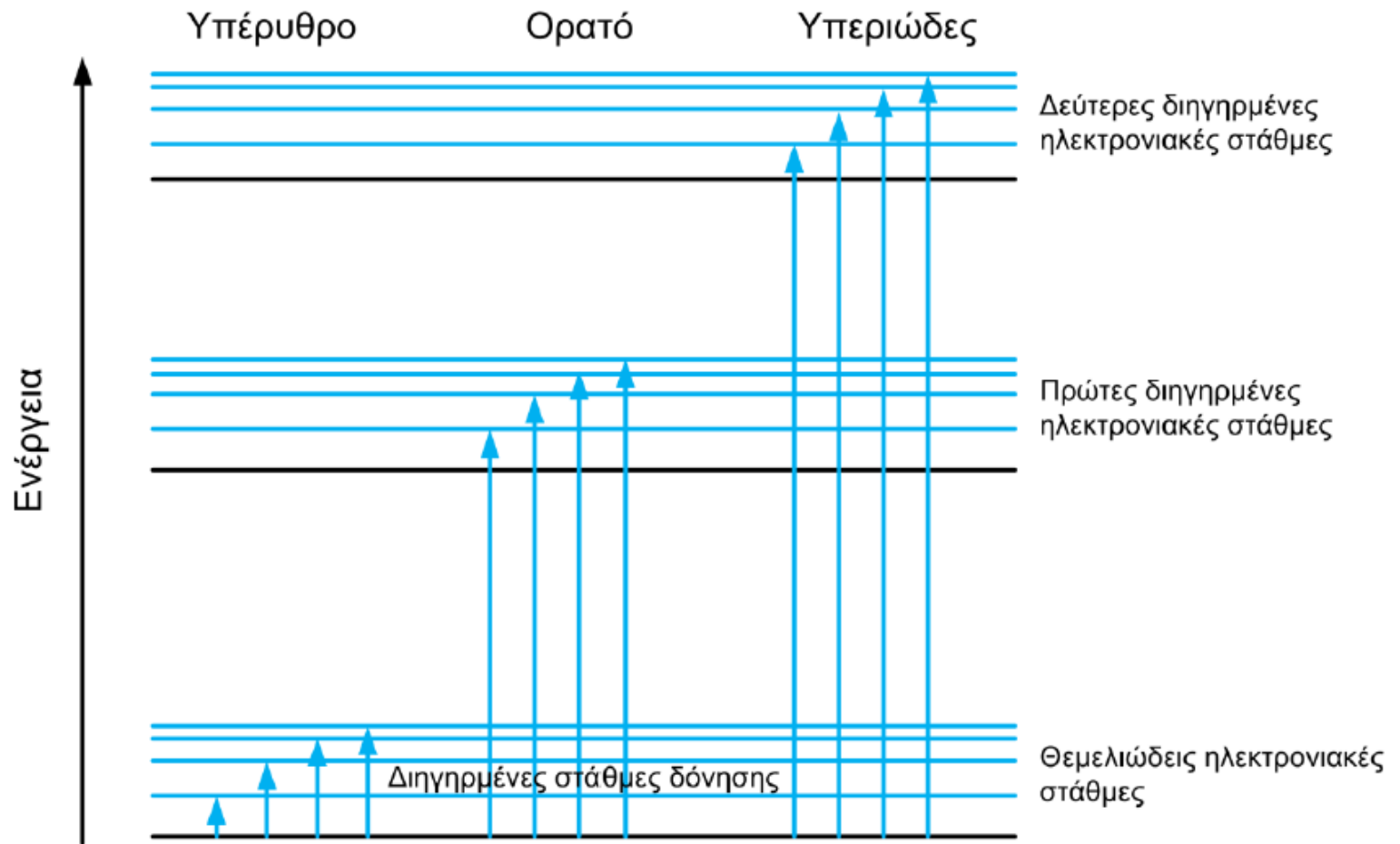
- Εγγύς Υπέρυθρο (Near IR) ( $14.000$  έως  $4.000$   $\text{cm}^{-1}$ ).
- **Μέσο Υπέρυθρο (Mid-IR) ( $4.000$  έως  $400$   $\text{cm}^{-1}$ ).**
- Άπω Υπέρυθρο (Far IR) ( $400$  έως  $10$   $\text{cm}^{-1}$ ).



# Αρχή φασματοσκοπίας απορρόφησης υπερύθρου

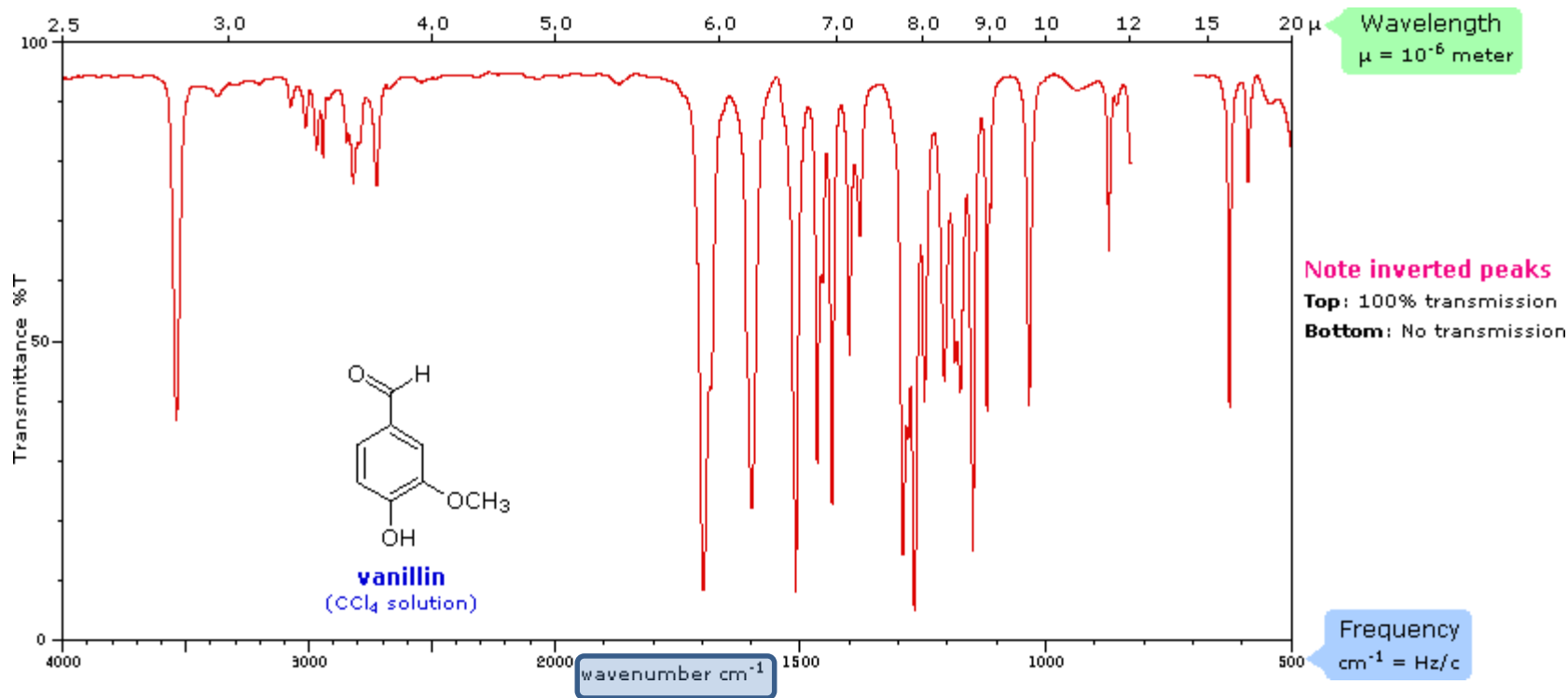
- Όταν μια ποσότητα ύλης ακτινοβολείται με υπέρυθρη ακτινοβολία, ένα ποσοστό από τα μόρια που δέχονται την ακτινοβολία διεγείρονται, αυξάνοντας την ενέργεια δόνησης και περιστροφής τους.
- Για να λάβει χώρα η απορρόφηση ενέργειας από τα μόρια, θα πρέπει η **συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να συμπίπτει με τη συχνότητα δόνησης των ατόμων του δεσμού.**

# Αρχή φασματοσκοπίας απορρόφησης υπερύθρου



Σχήμα 13.3 Ενεργειακά επίπεδα ηλεκτρονίων του μορίου και απορρόφηση ακτινοβολίας.

# Κυματαριθμοί και η Φασματική Περιοχή Υπερύθρου



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \nu = \frac{c}{\lambda} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

# Συχνότητες δόνησης

Οι συχνότητες με τις οποίες δονούνται τα άτομα στα μόρια εξαρτώνται μόνο από:

- τις μάζες των ατόμων
- τον τύπο του δεσμού
- το σχήμα του μορίου.

# Συχνότητες δόνησης

- Αν ένα μόριο είναι συμμετρικό δεν απορροφά υπέρυθρη ακτινοβολία.
- Συγκεκριμένα *ένα μόριο θα απορροφήσει στο IR μόνο εφόσον μεταβάλλεται η διπολική ροπή του κατά την διάρκεια της δόνησης*. Διαφορετικά, η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο IR.
- Όσο μεγαλύτερη είναι η μεταβολή της διπολικής ροπής, τόσο ισχυρότερη είναι και η απορρόφηση.

# Συχνότερες απορρόφησης οργανικών χαρακτηριστικών ομάδων

Characteristic IR Absorption Frequencies of Organic Functional Groups			
Functional Group	Type of Vibration	Characteristic Absorptions (cm <sup>-1</sup> )	Intensity
<b>Alcohol</b>			
O-H	(stretch, H-bonded)	3200-3600	strong, broad
O-H	(stretch, free)	3500-3700	strong, sharp
C-O	(stretch)	1050-1150	strong
<b>Alkane</b>			
C-H	stretch	2850-3000	strong
-C-H	bending	1350-1480	variable
<b>Alkene</b>			
=C-H	stretch	3010-3100	medium
=C-H	bending	675-1000	strong
C=C	stretch	1620-1680	variable
<b>Alkyl Halide</b>			
C-F	stretch	1000-1400	strong
C-Cl	stretch	600-800	strong
C-Br	stretch	500-600	strong
C-I	stretch	500	strong
<b>Alkyne</b>			
C-H	stretch	3300	strong, sharp
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	stretch	2100-2260	variable, not present in symmetrical alkynes
<b>Amine</b>			
N-H	stretch	3300-3500	medium (primary amines have two bands; secondary have one band, often

<b>Amide</b>			
C=O	stretch	1640-1690	strong
N-H	stretch	3100-3500	Un substituted have two bands
N-H	bending	1550-1640	
<b>Anhydride</b>			
C=O	stretch	1800-1830 & 1740-1775	two bands
<b>Ester</b>			
C=O	stretch	1735-1750	strong
C-O	stretch	1000-1300	two bands or more
<b>Ketone</b>			
acyclic	stretch	1705-1725	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850 4-membered - 1780 5-membered - 1745 6-membered - 1715 7-membered - 1705	strong
Γ, Γ-unsaturated	stretch	1665-1685	strong
aryl ketone	stretch	1680-1700	strong

# Συχνότητες απορρόφησης οργανικών χαρακτηριστικών ομάδων

Πίνακας συχνοτήτων δονήσεων τάσης

$$\omega_{(vibration)} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Bond	Bond Energy [kcal (kJ)]	Stretching Frequency (cm <sup>-1</sup> )
<i>Frequency dependence on atomic masses</i>		
C—H	100 (420)	3000
C—D	100 (420)	2100
C—C	83 (350)	1200
	↓ heavier atoms	↓ $\bar{\nu}$ decreases
<i>Frequency dependence on bond energies</i>		
C—C	83 (350)	1200
C=C	146 (611)	1660
C≡C	200 (840)	2200
	↓ stronger bond	↓ $\bar{\nu}$ increases
C—N	73 (305)	1200
C=N	147 (615)	1650
C≡N	213 (891)	2200
C—O	86 (360)	1100
C=O	178 (745)	1700

*Note:* In a group of bonds with similar bond energies, the frequency decreases with increasing atomic weight. In a group of bonds between similar atoms, the frequency increases with bond energy. Bond energies and frequencies are approximate.



# Κανονικοί Τρόποι Δόνησης

- Ο όρος *τρόπος (mode)* ή *κανονικός τρόπος (normal mode)* χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον αριθμό των μοναδικών δονήσεων, που μπορεί να παρουσιάσει ένα μόριο.
  - Για να υπολογιστεί ο συνολικός αριθμός των τρόπων δόνησης σε ένα μόριο, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ο συνολικός αριθμός των βαθμών ελευθερίας του μορίου.
  - Κάθε άτομο, σε ένα μόριο, μετακινείται στο χώρο και, με αυτό τον τρόπο, κάθε άτομο στο μόριο έχει τρεις βαθμούς ελευθερίας ( $x, y$  και  $z$ ).
- Έτσι, *ένα μόριο με  $N$  άτομα έχει  $3N$  βαθμούς ελευθερίας.*

<https://www.youtube.com/watch?v=ZWwLCnuYRys>

# Κανονικοί Τρόποι Δόνησης

- Επειδή τα άτομα ενός μορίου είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους και ολόκληρο το μόριο μετακινείται στο χώρο (μεταφορά), τρεις βαθμοί ελευθερίας χρησιμοποιούνται για την περιγραφή αυτής της μεταφοράς του μορίου.
  - Ομοίως, τρεις βαθμοί ελευθερίας απαιτούνται για την περιγραφή της περιστροφής, γύρω από κάθε άξονα ( $x, y$  και  $z$ ), εκτός εάν το μόριο είναι γραμμικό, στην οποία περίπτωση μόνο δύο βαθμοί ελευθερίας απαιτούνται για να περιγράψουν την περιστροφή.
  - Όσοι βαθμοί ελευθερίας δεν χρησιμοποιούνται για μεταφορά και περιστροφή είναι διαθέσιμοι για δόνηση και αναφέρονται ως κανονικοί τρόποι δόνησης (*normal modes, m*).
- Ως γενικός κανόνας, *ένα μη γραμμικό μόριο έχει  $3N-6$  κανονικούς τρόπους δόνησης και ένα γραμμικό μόριο έχει  $3N-5$  κανονικούς τρόπους δόνησης.*

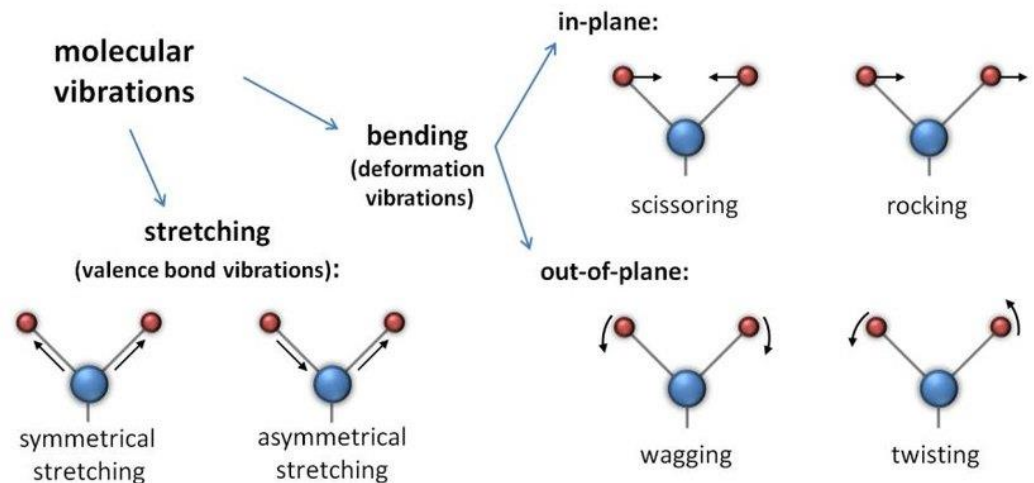
# Κανονικοί Τρόποι Δόνησης

## Δονήσεις τάσης ή έκτασης (*stretch*)

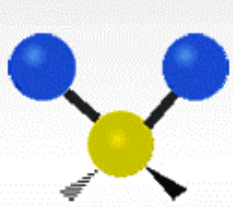
- συμμετρική δόνηση έκτασης (*symmetric stretch*)
- ασύμμετρη δόνηση έκτασης (*asymmetric stretch*)

## Δονήσεις κάμψης (*bend*)

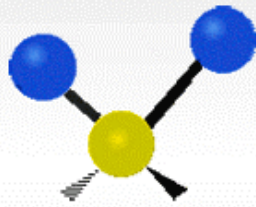
- συστρεφόμενη (*twist*)
- ψαλιδοειδής (*scissoring*)
- λικνιζόμενη (*rocking*)
- παλλόμενη (*wagging*)
- περιστροφική (*torque*), κ.ο.κ



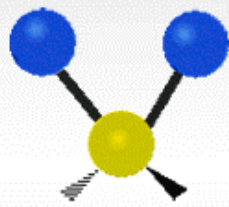
# Κανονικοί Τρόποι Δόνησης



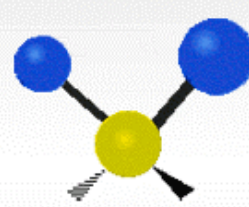
Symmetrical stretching



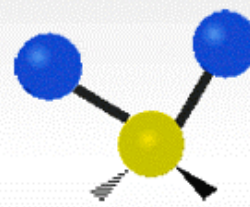
Antisymmetrical stretching



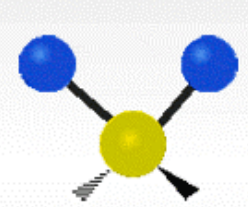
Scissoring



Twisting

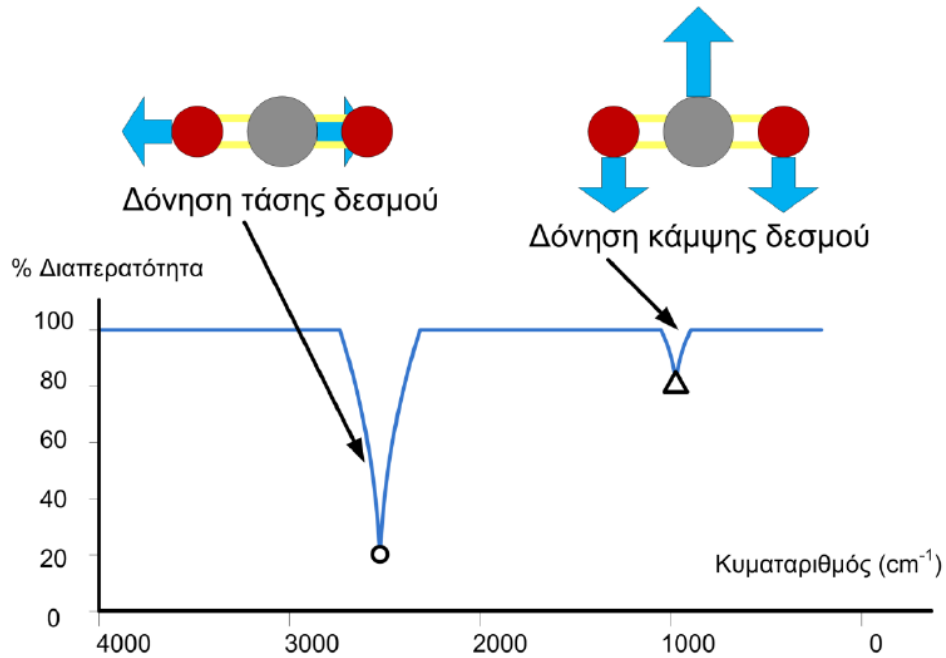


Rocking



Wagging

# Δονήσεις μορίων

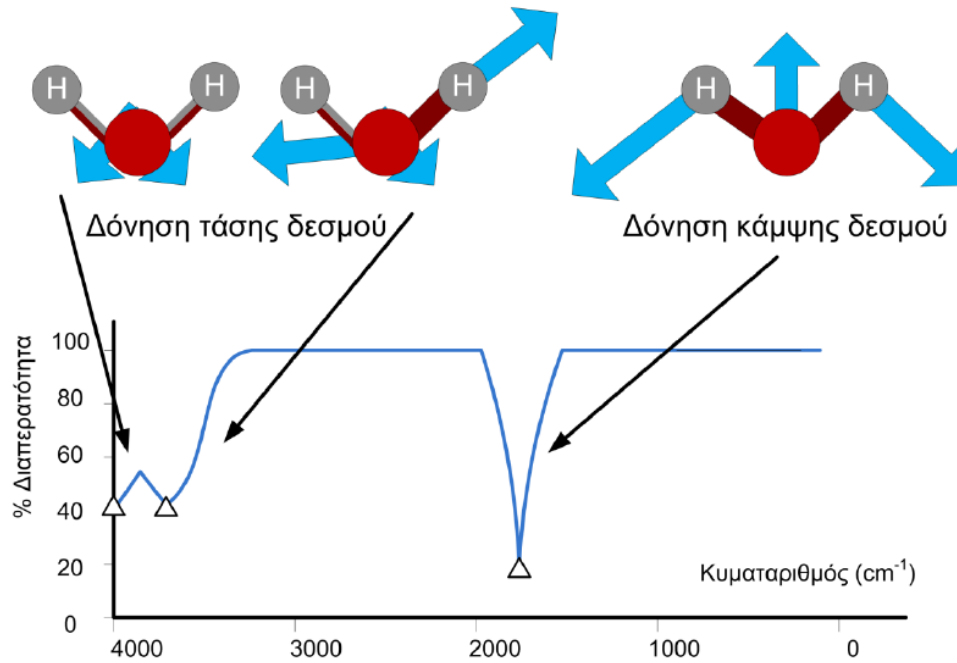


Σχήμα 13.4 Φάσμα διαπερατότητας του CO<sub>2</sub>.

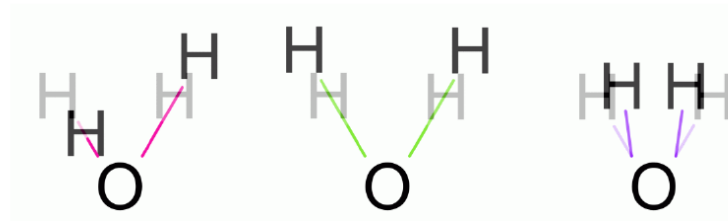


Animation 13.2 Τύποι δονήσεων του μορίου CO<sub>2</sub>.

# Δονήσεις μορίων



Σχήμα 13.5 Τύποι δονήσεων και κορυφές διαπερατότητας του μορίου H<sub>2</sub>O.



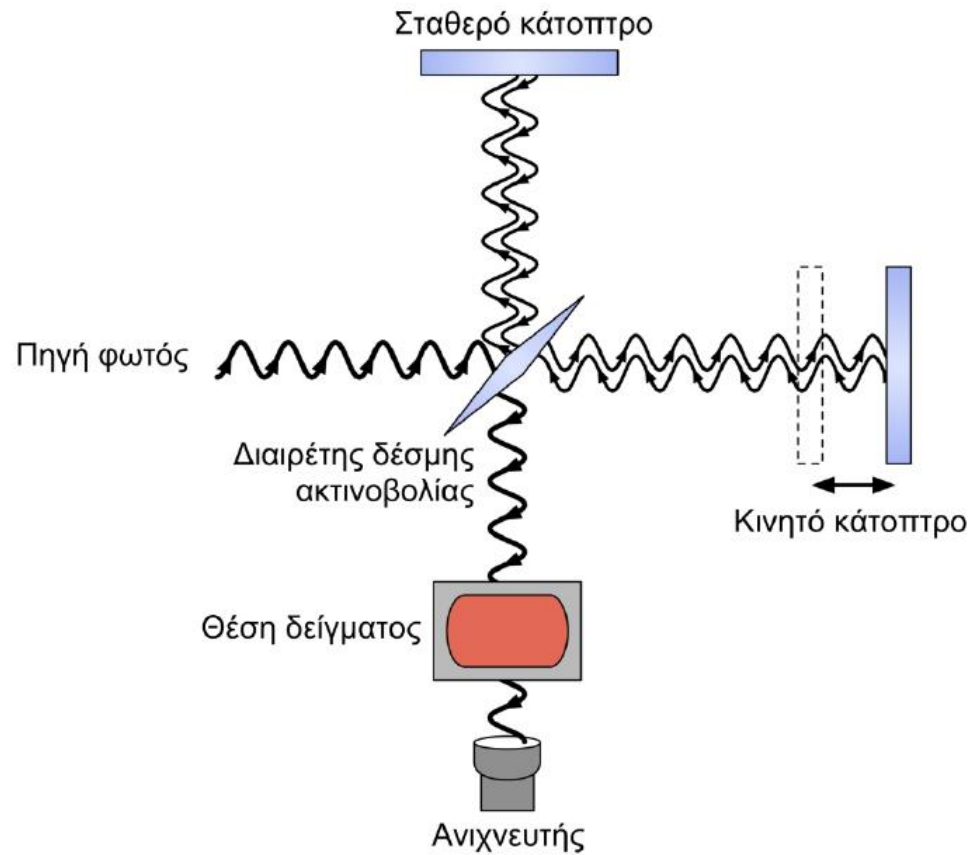
Animation 13.3 Τύποι δονήσεων του μορίου H<sub>2</sub>O.

# FTIR

Ως προς τη διάταξη, διαφέρει στην ύπαρξη του συμβολόμετρου → Μέτρηση όλων των συχνοτήτων IR ταυτόχρονα → το συμβολογράφημα μετραφράζεται σε φάσμα διαπερατότητας ή απορρόφησης μέσω λογισμικού

- Πιο ακριβής μέθοδος που δεν απαιτεί εξωτερικό calibration
- Χρόνος λήψης φάσματος – μία σάρωση ανά δευτερόλεπτο
- Ευαισθησία – οι σαρώσεις (scans) προστίθενται με αποτέλεσμα να ελαχιστοποιείται ο θόρυβος.
- Με κατάλληλο λογισμικό μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση.

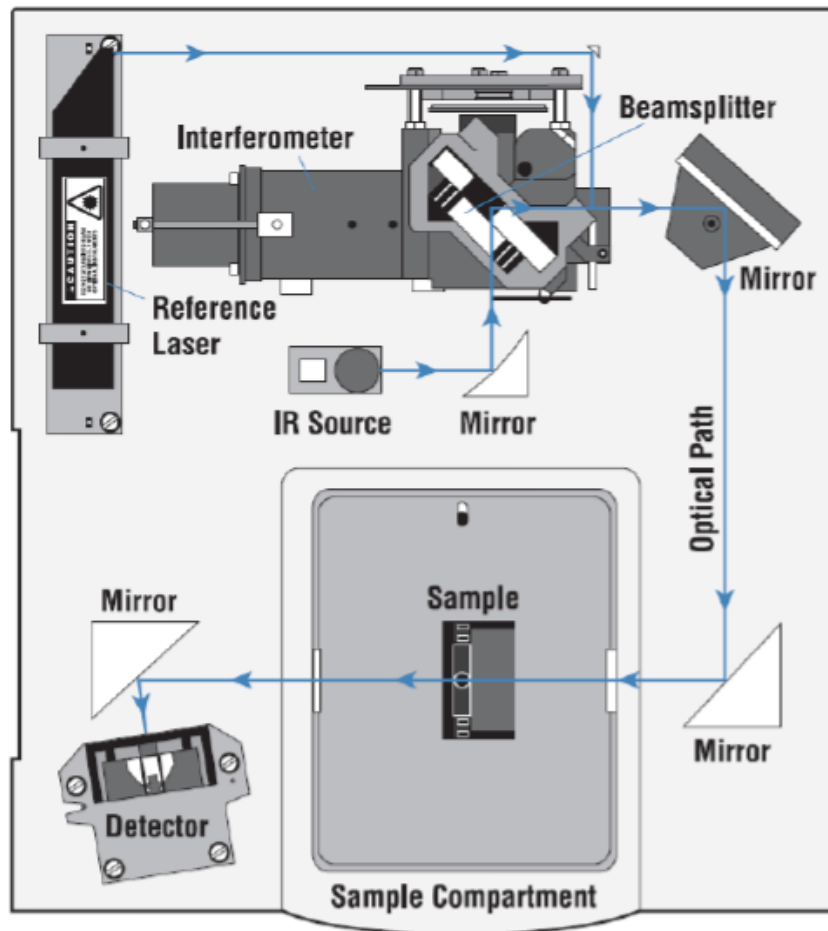
# Οργανολογία



Σχήμα 13.6 Σχηματικό διάγραμμα συμβολομέτρου Michelson.

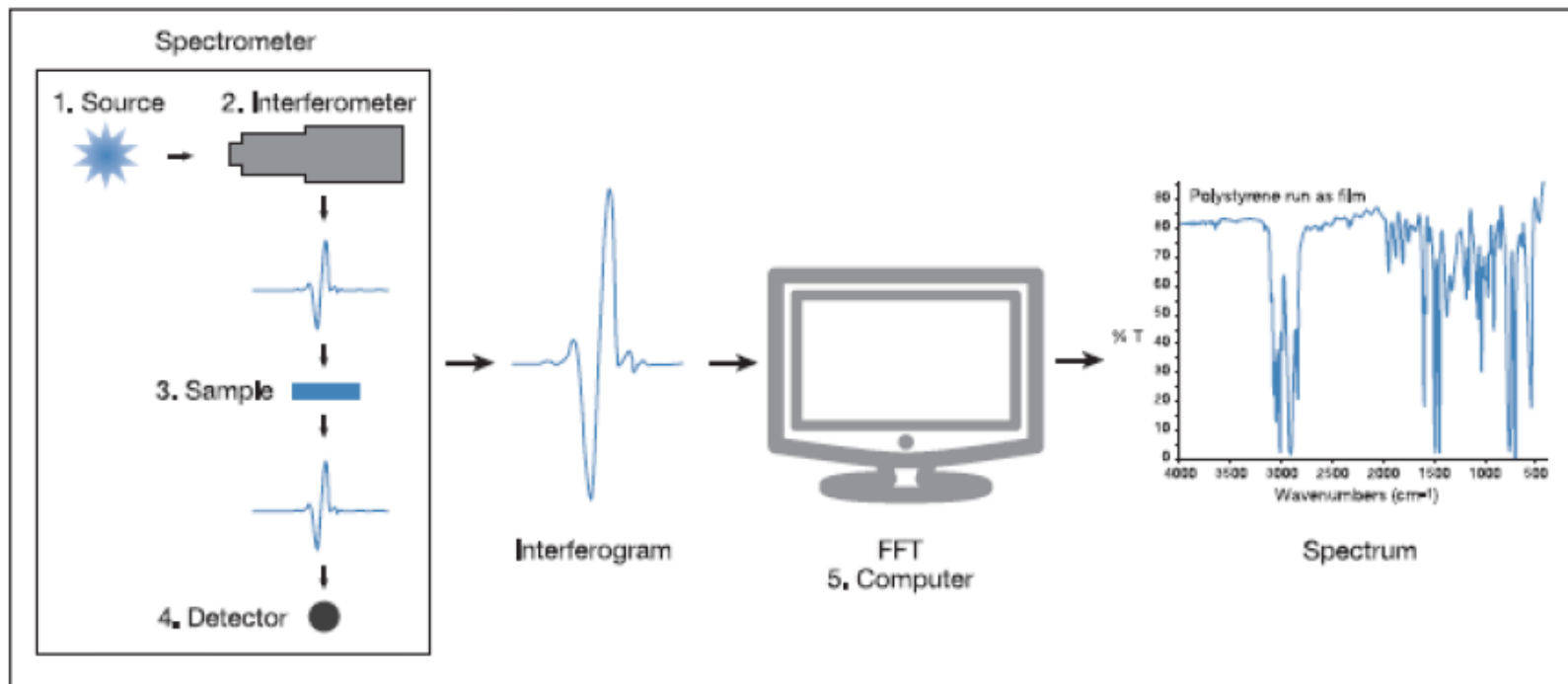


# Οργανολογία



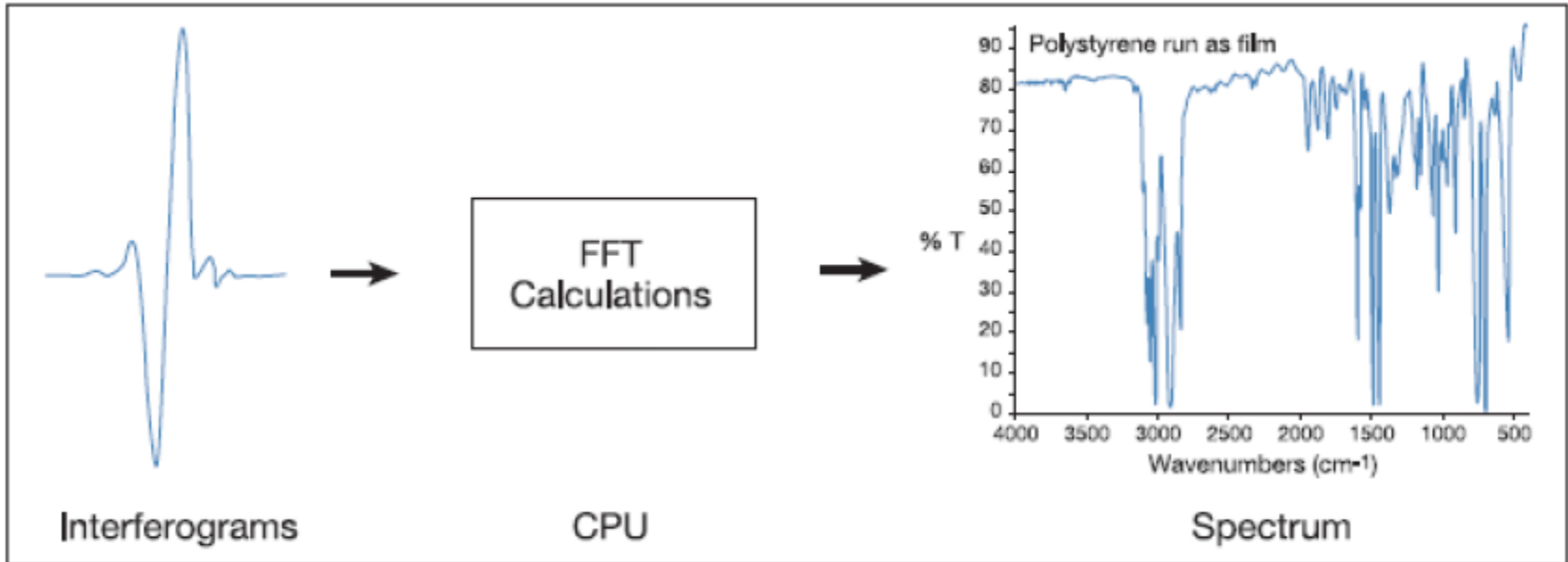
Εικόνα. Διάταξη οργάνου FTIR

# Οργανολογία



**Εικόνα.** Παράδειγμα διαδικασίας ανάλυσης

# Οργανολογία



**Εικόνα.** Μετατροπή συμβολογραφήματος σε φάσμα διαπερατότητας

# Φύση και υποδοχείς δείγματος

- Στερεά δείγματα

εναιώρημα σε Nujol (2-5 mg δείγματος σε 2 σταγόνες Nujol\* ή Fluorolube\*\*)

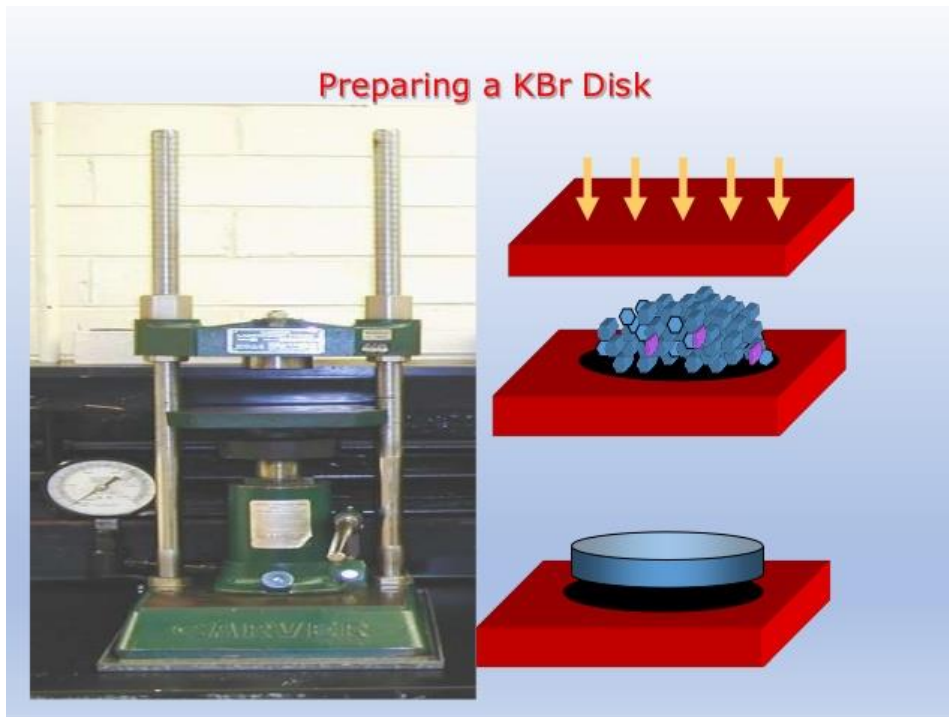
\*Nujol: καθαρό παραφινέλαιο

\*\*Fluorolube: αλογονωμένο πολυμερές

# Φύση και υποδοχείς δείγματος

- Στερεά δείγματα

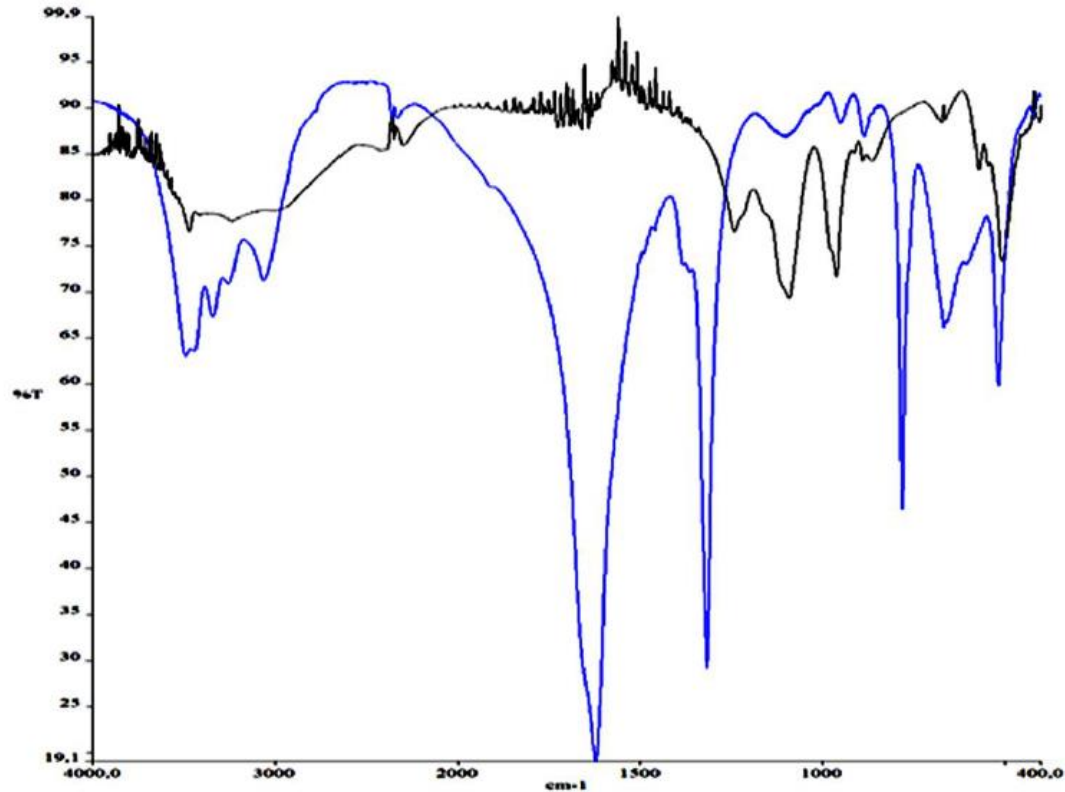
δισκίο KBr (1 mg δείγματος σε 100mg KBr)



Διάταξη παρασκευής δισκίου KBr



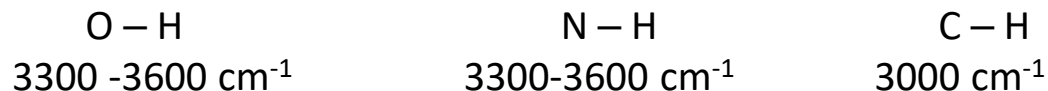
# Φάσμα IR ουρόλιθου



Σχήμα 13.8 Τυπικό φάσμα απορρόφησης ουρόλιθου. Η μπλε γραμμή είναι το φάσμα απορρόφησης του ουρόλιθου, άγνωστης σύστασης, και η μαύρη γραμμή το φάσμα απορρόφησης του KBr.

# Συχνότερες χαρακτηριστικών ομάδων

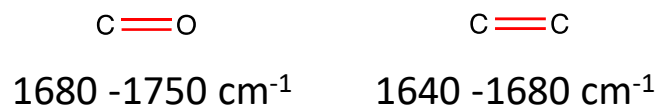
1. Περιοχή 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$  (δονήσεις τάσης απλών δεσμών)



2. Περιοχή 2500 -2000  $\text{cm}^{-1}$  (δονήσεις τάσης τριπλών δεσμών)

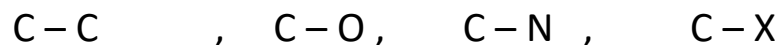


3. Περιοχή 2000 -1000  $\text{cm}^{-1}$  (δονήσεις τάσης διπλών δεσμών)



4. Περιοχή κάτω από τα 1500  $\text{cm}^{-1}$  (δακτυλικό αποτύπωμα)

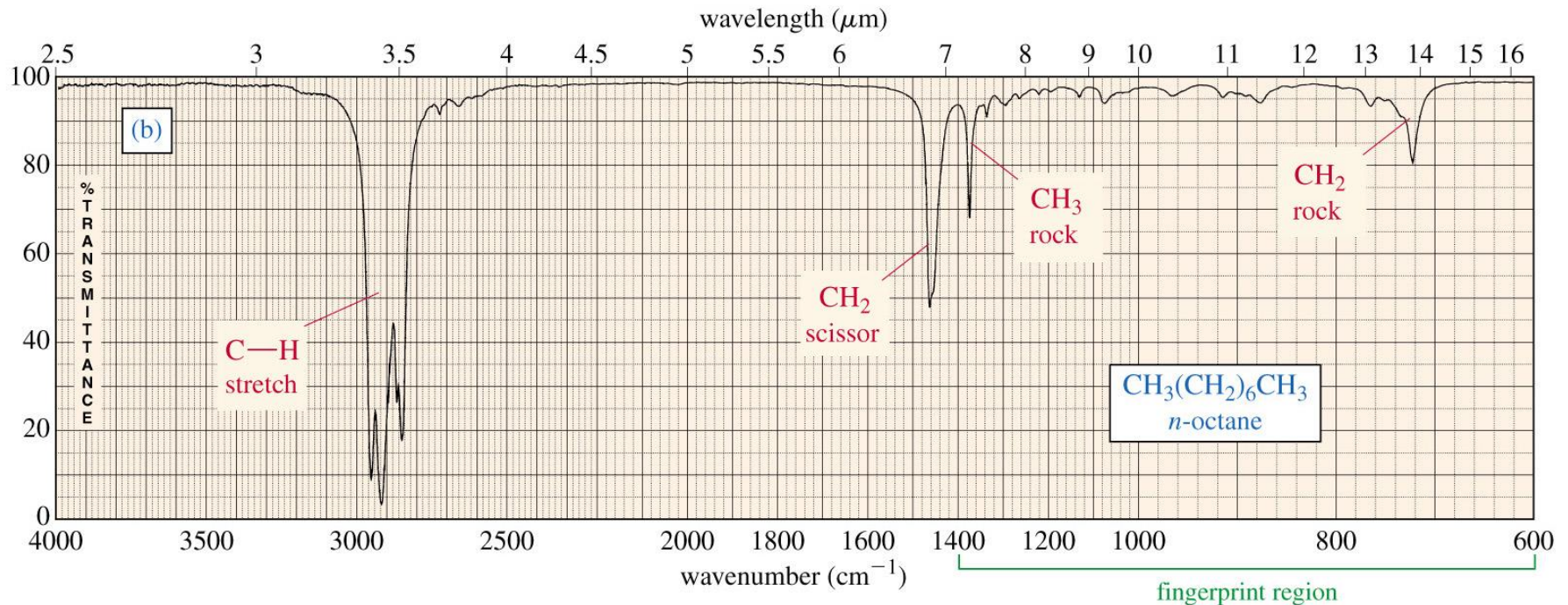
Δόνηση τάσης απλών δεσμών



(από τα 1000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  έχω δονήσεις κάμψης – bending)

# IR φάσματα αλκανίων

- Δονήσεις τάσης και κάμψης C-H και C-C μόνο.
- Η δόνηση τάσης C-H ➤ ευρεία ζώνη μεταξύ  $2800$  και  $3000\text{ cm}^{-1}$ , μία ζώνη παρούσα σε όλες τις οργανικές ενώσεις.

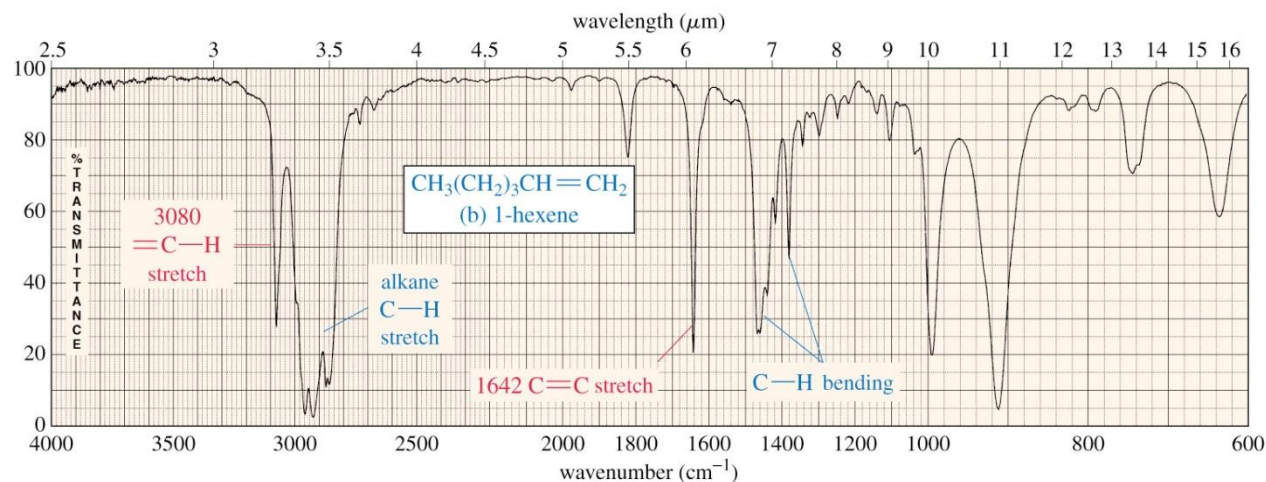
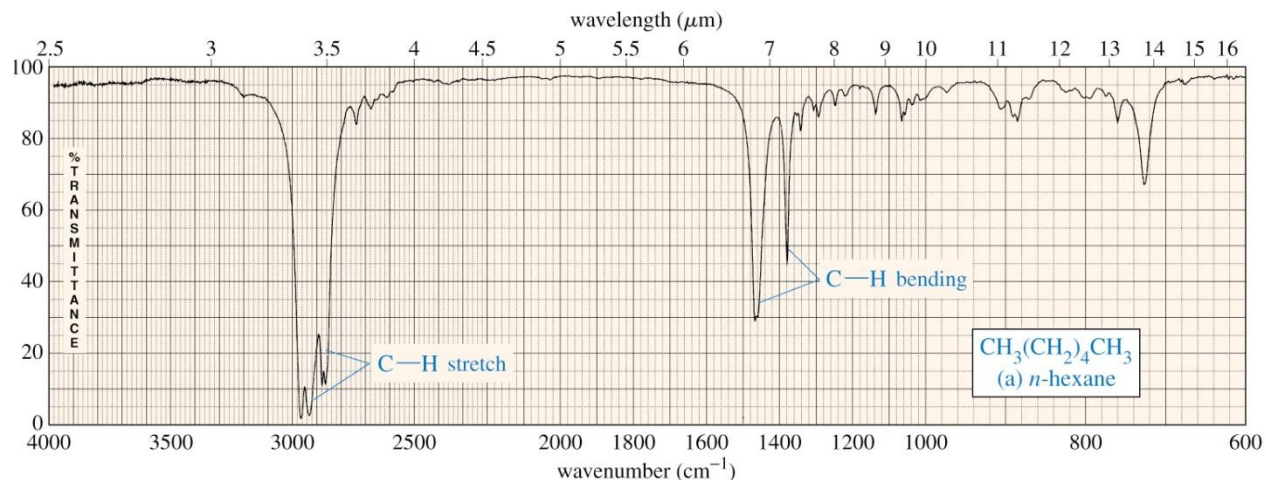




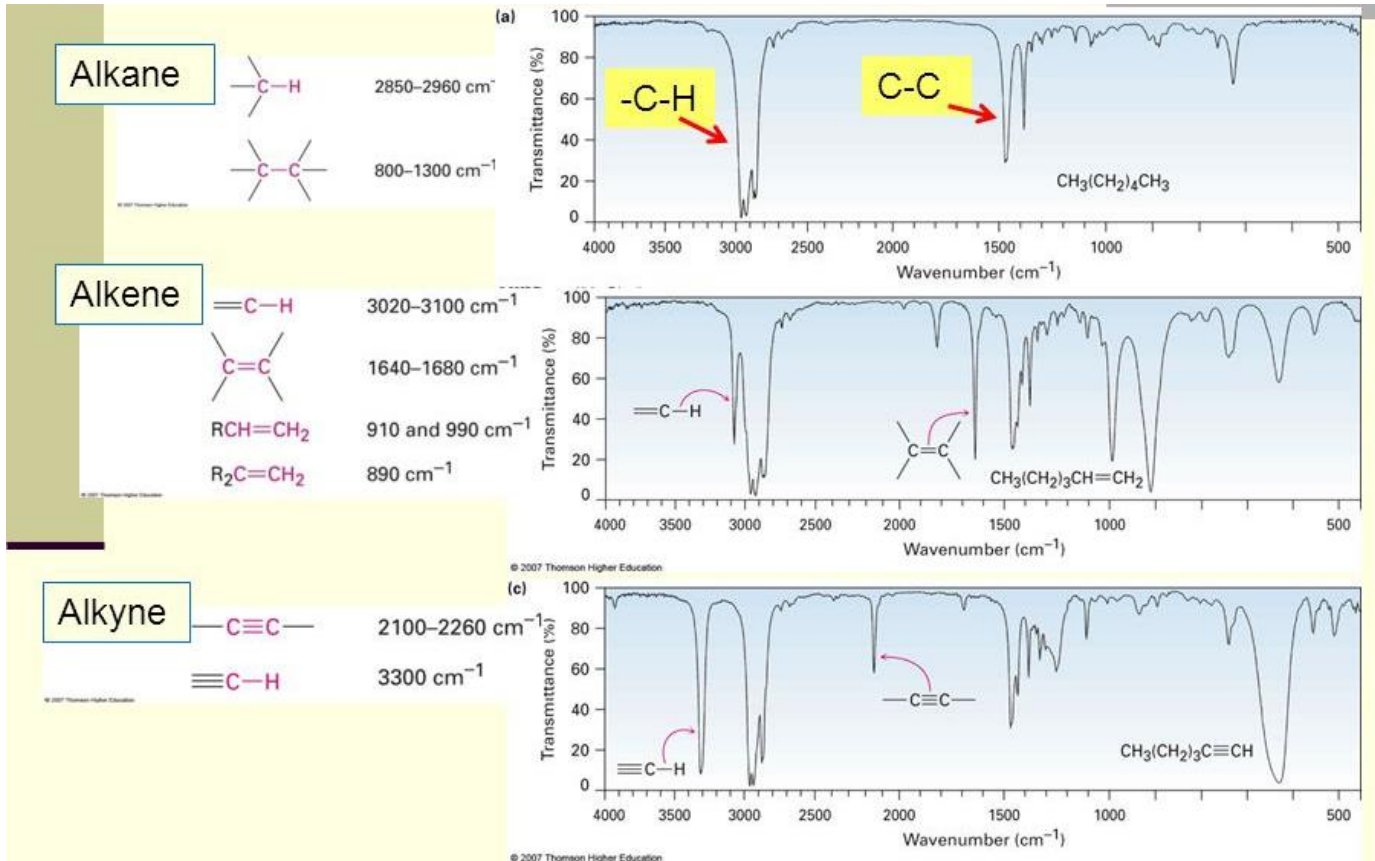
# IR φάσματα αλκανίων και αλκενίων

• Οι ζώνες απορρόφησης των αλκανίων είναι παρούσες και στα αλκένια.

• 1-εξένιο: Δονήσεις τάσης σε  $1642\text{ cm}^{-1}$  και  $3080\text{ cm}^{-1}$ .



# IR φάσματα αλκανίων, αλκενίων και αλκυνίων

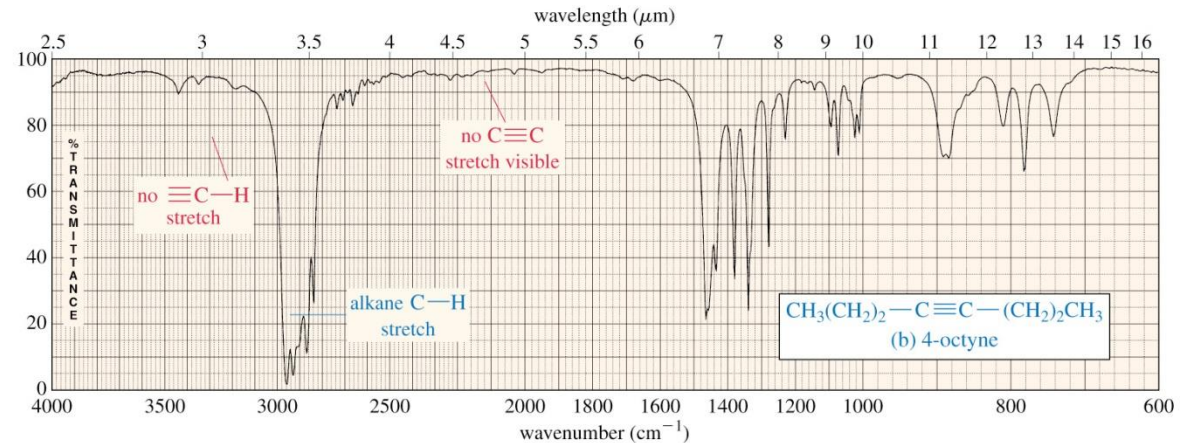
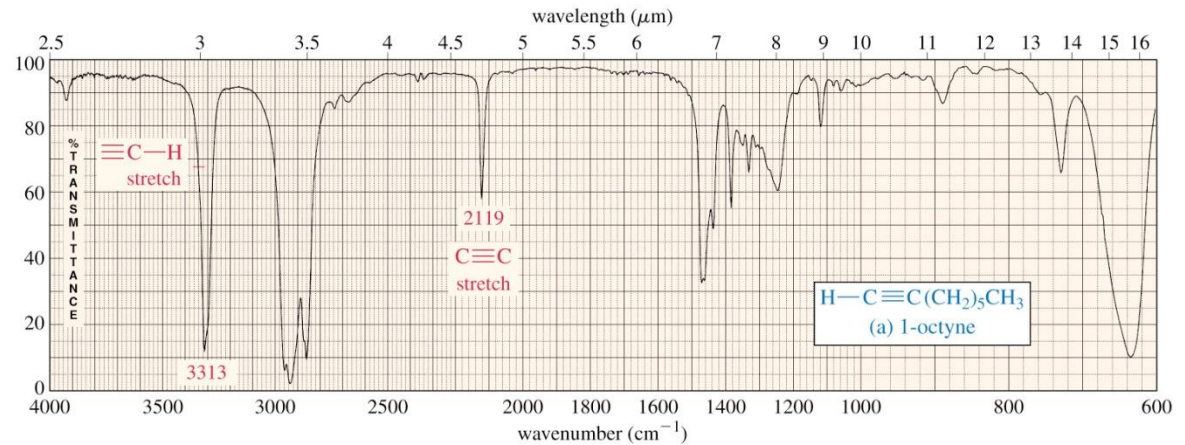


# IR φάσματα αλκυνίων

• (a) Το IR φάσμα του 1-οκτινίου εμφανίζει χαρακτηριστικές απορροφήσεις σε  $3313\text{ cm}^{-1}$  και  $2119\text{ cm}^{-1}$ . (b) Καμία από αυτές τις απορροφήσεις δεν εμφανίζεται στο φάσμα του 4-οκτινίου.

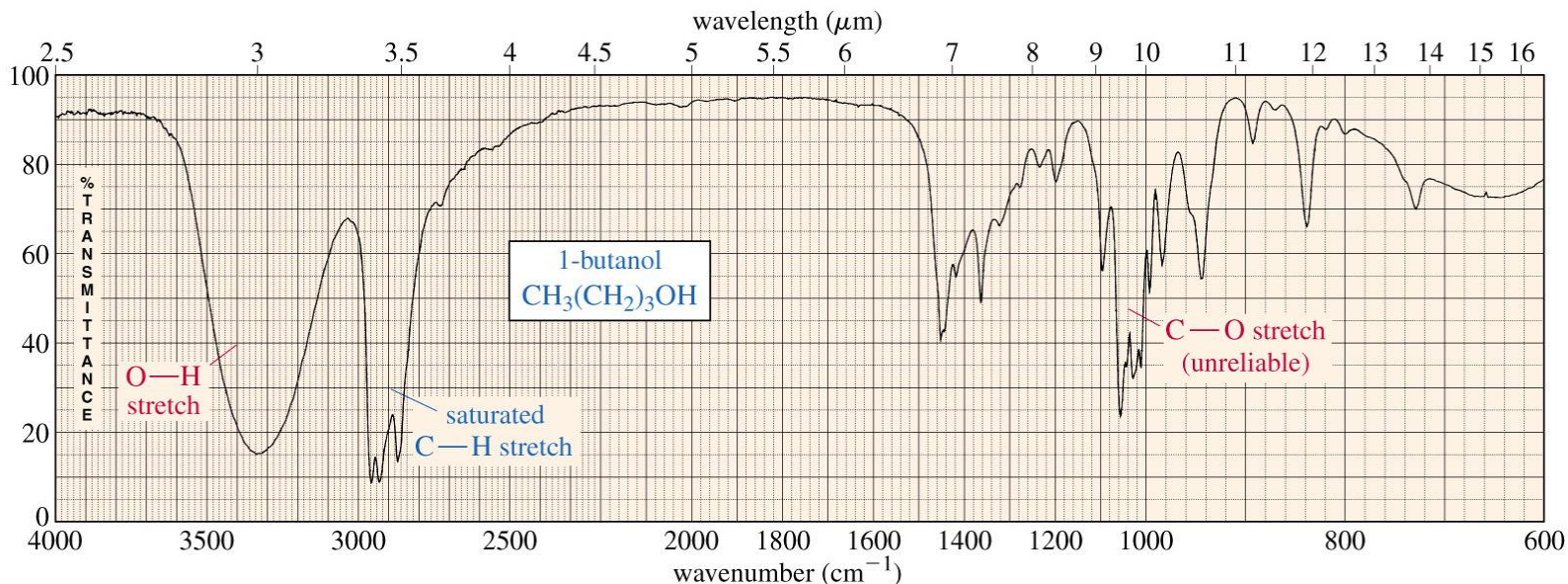
• Τα ακραία αλκύνια (terminal alkynes) δίνουν χαρακτηριστική δόνηση τάσης σε  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$  και δόνηση τάσης του τριπλού δεσμού C-C σε  $\sim 2100 - 2200\text{ cm}^{-1}$ .

• Τα εσωτερικά αλκύνια (internal alkynes) δεν εμφανίζουν τη ζώνη σε  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ , λόγω χαμηλής διπολικής ροπής του μορίου (μεγαλύτερη συμμετρία).

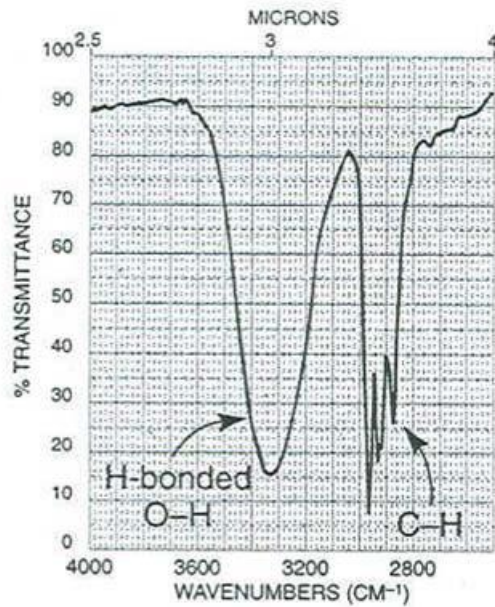


# IR φάσματα αλκοολών

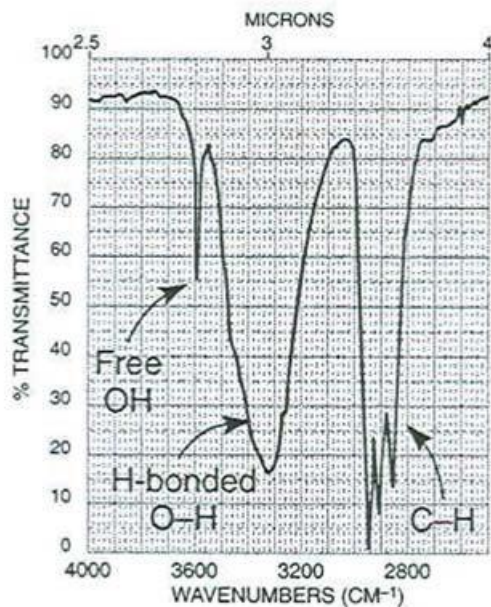
- Ευρεία, έντονη ζώνη απορρόφησης δόνησης τάσης του δεσμού O-H σε  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ . Η ευρύτητα οφείλεται στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνου των μορίων της αλκοόλης.
- Ζώνη δόνησης τάσης του δεσμού C-O σε  $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ . Αν και η ζώνη αυτή μπορεί να αποδοθεί και σε άλλες δονήσεις τάσης, η απουσία της σε  $1000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  ερμηνεύεται ως απουσία δεσμού C-O.



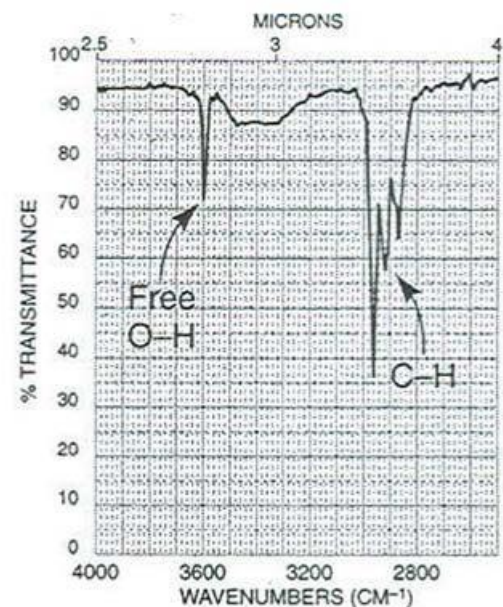
# IR φάσματα αλκοολών



(a)



(b)



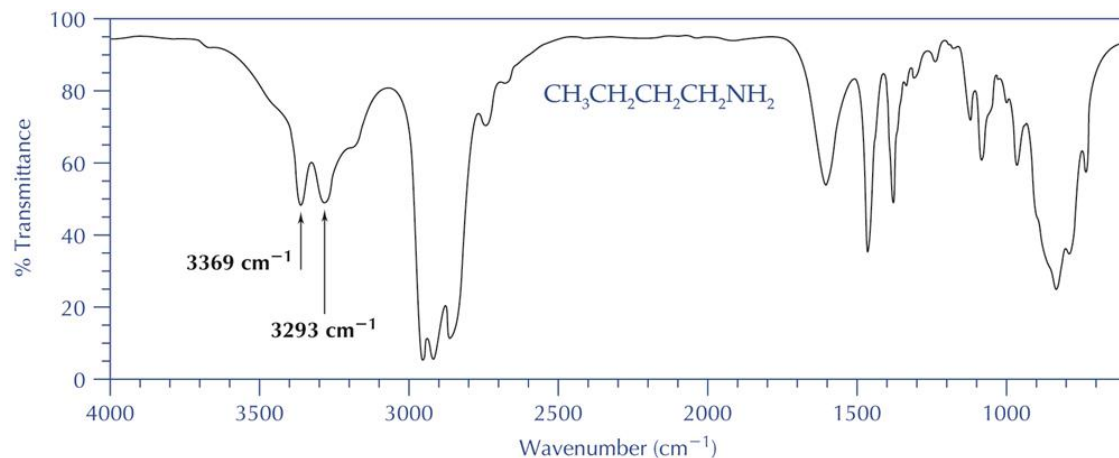
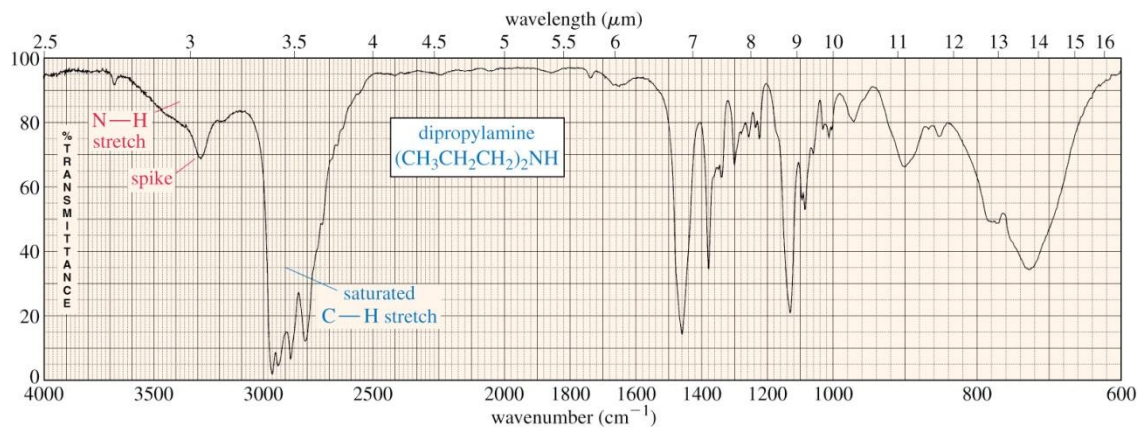
(c)

# IR φάσματα αμινών

- Ευρεία ζώνη απορρόφησης δόνησης τάσης του δεσμού N-H σε  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ , με χαρακτηριστική κορυφή (spike).

- Οι αμίνες, όπως και οι αλκοόλες, εμφανίζουν ευρεία ζώνη απορρόφησης σε  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ , αλλά όχι τόσο έντονη. Οι σχηματιζόμενοι δεσμοί υδρογόνου είναι ασθενέστεροι στις αμίνες.

- Οι εμφανιζόμενες κορυφές (spikes) εξαρτώνται από τον αριθμό των υδρογόνων του αζώτου. Μια δευτεροταγής αμίνη εμφανίζει μία κορυφή, μία πρωτοταγής αμίνη εμφανίζει δύο κορυφές. Οι τριτοταγείς αμίνες δεν εμφανίζουν κορυφή, καθώς δεν διαθέτουν δεσμό N-H.

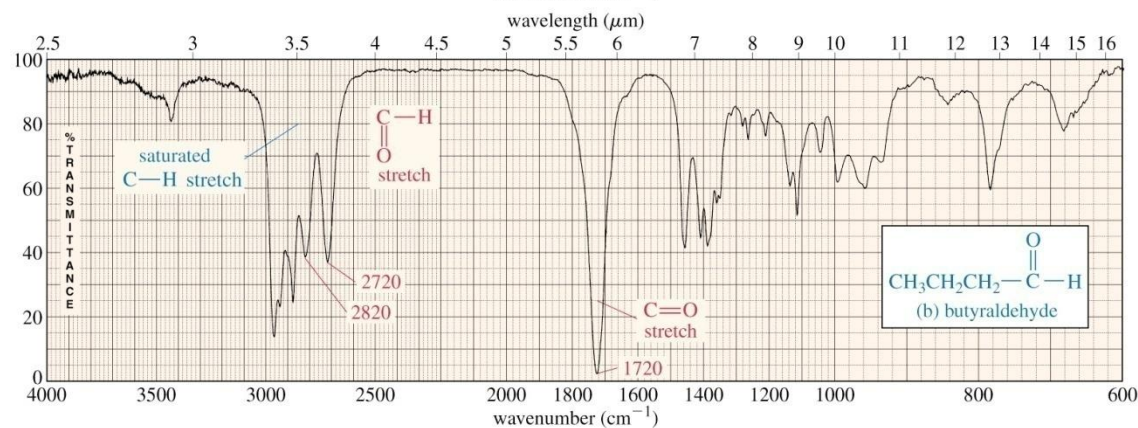
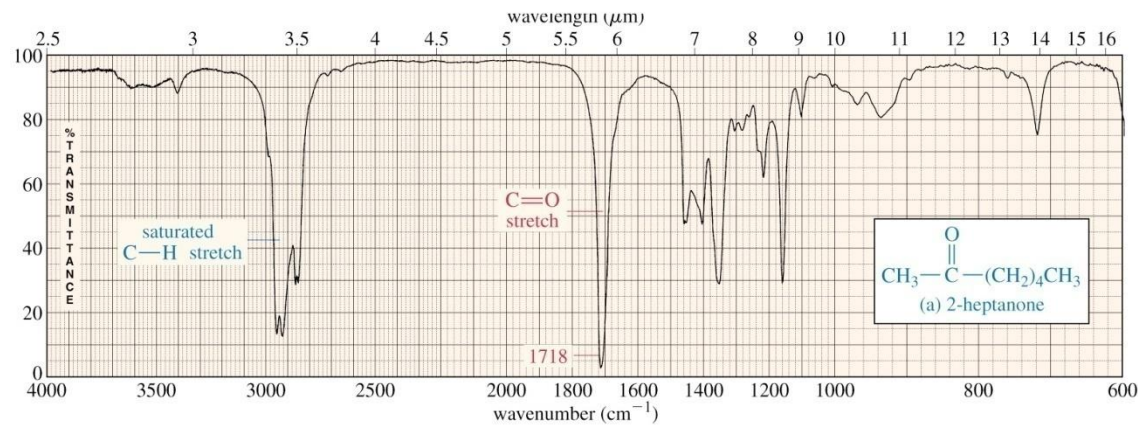


# IR φάσματα καρβονυλικών ενώσεων

Έντονες απορροφήσεις σε  $1710\text{ cm}^{-1}$ .

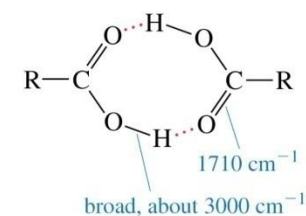
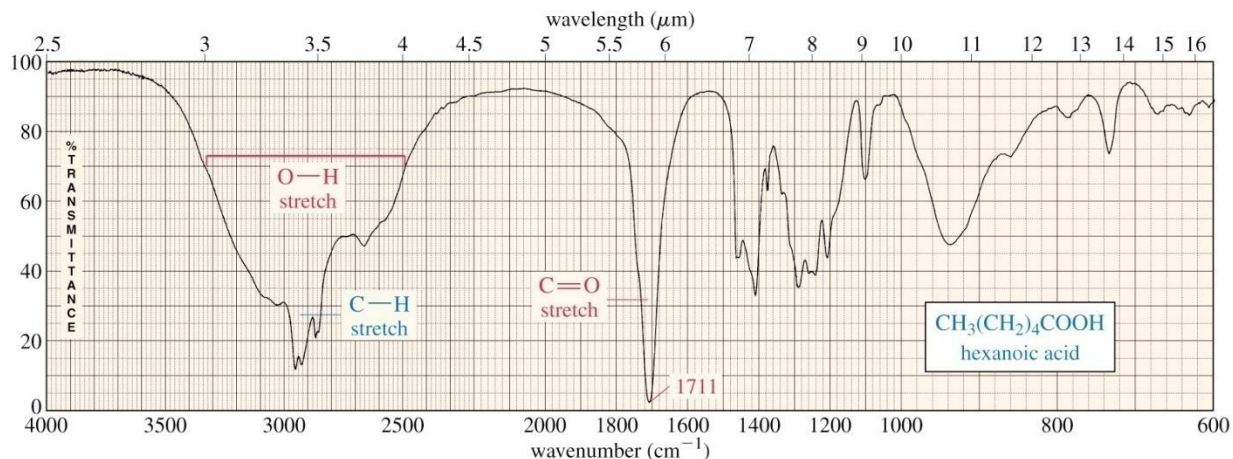
- 2-επτανόνη: ισχυρή απορρόφηση σε  $1718\text{ cm}^{-1}$ .

- βουτυραλδεΐδη: ισχυρή απορρόφηση σε  $1720\text{ cm}^{-1}$  και επίσης δύο διαφορετικές ζώνες δόνησης τάσης του δεσμού C-H σε  $2720$  και  $2820\text{ cm}^{-1}$ .



# Καρβοξυλικά οξέα

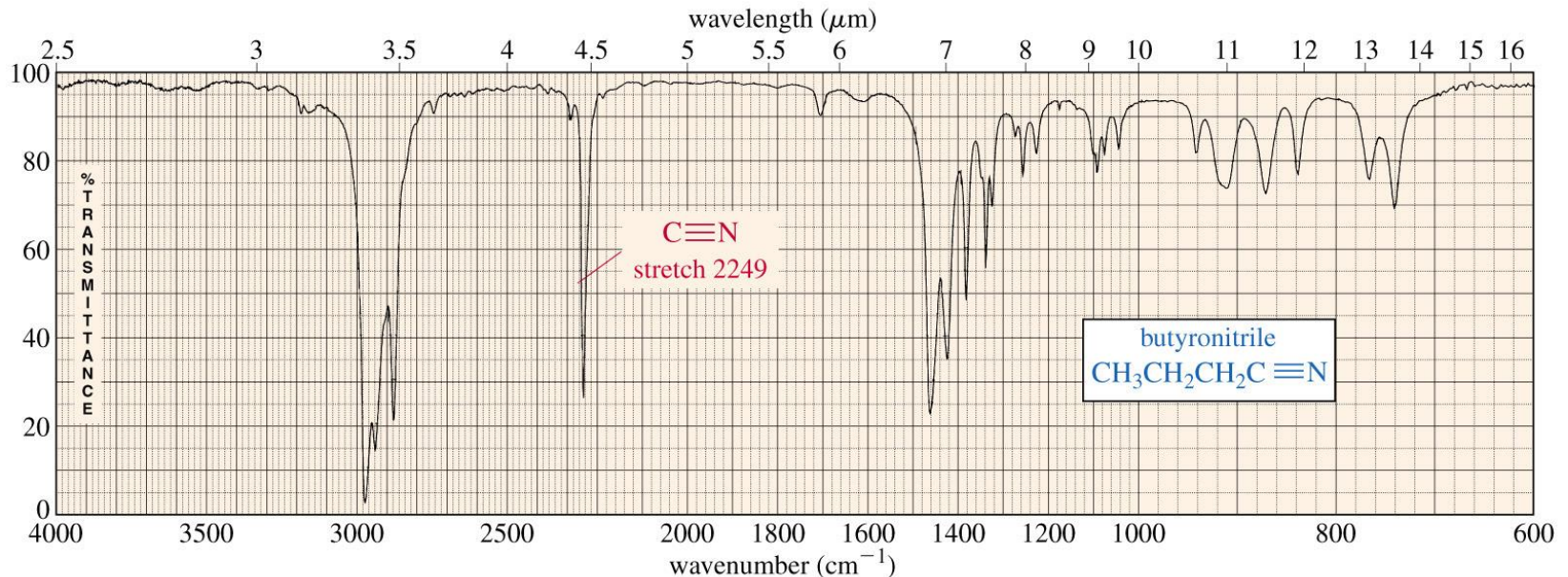
- Ευρεία ζώνη απορρόφησης δόνησης τάσης του δεσμού O-H σε **~ 2500 to 3500 cm<sup>-1</sup>**.
- Καλύπτει τη ζώνη απορρόφησης δόνησης τάσης του δεσμού C-H.
- Η δόνηση τάσης του δ.δ C=O είναι οξεία και έντονη σε **1711 cm<sup>-1</sup>**.
- *Και οι δύο κορυφές θα πρέπει να είναι παρούσες για να χαρακτηριστεί η ένωση ως καρβοξυλικό οξύ.*



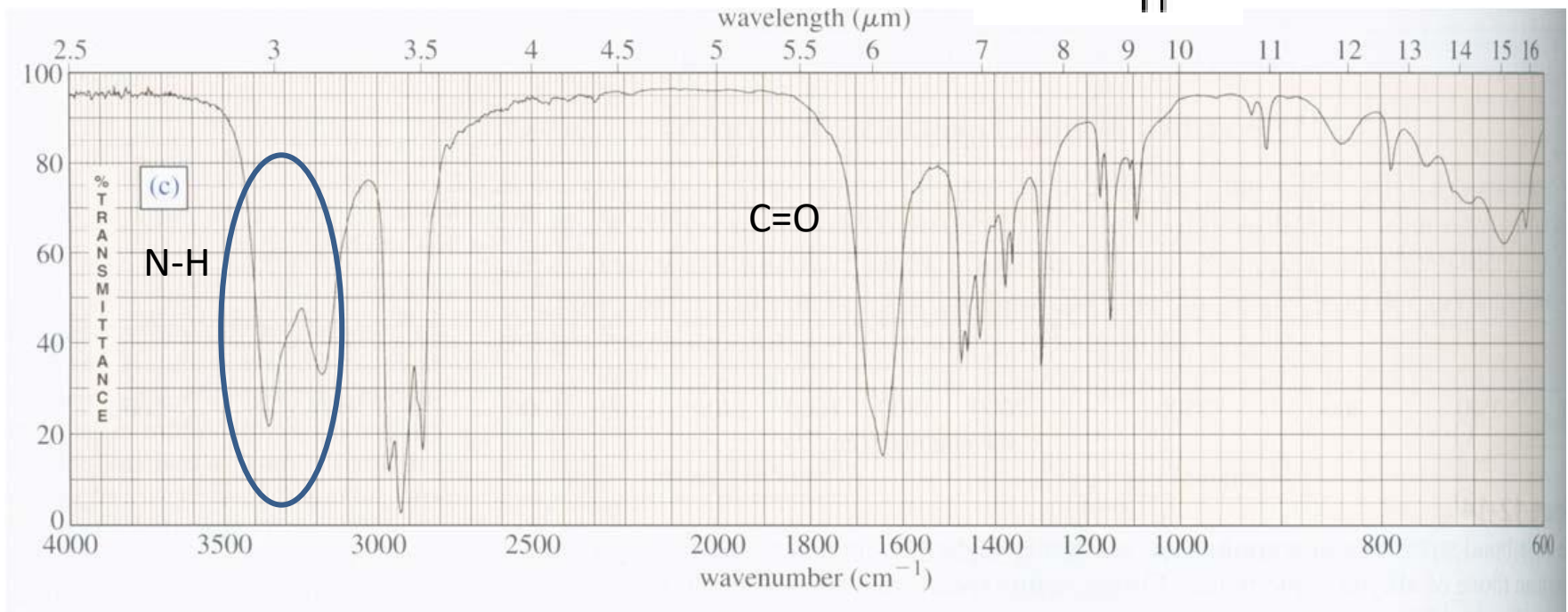
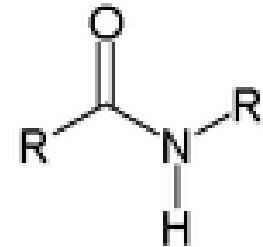


# Νιτρίλια

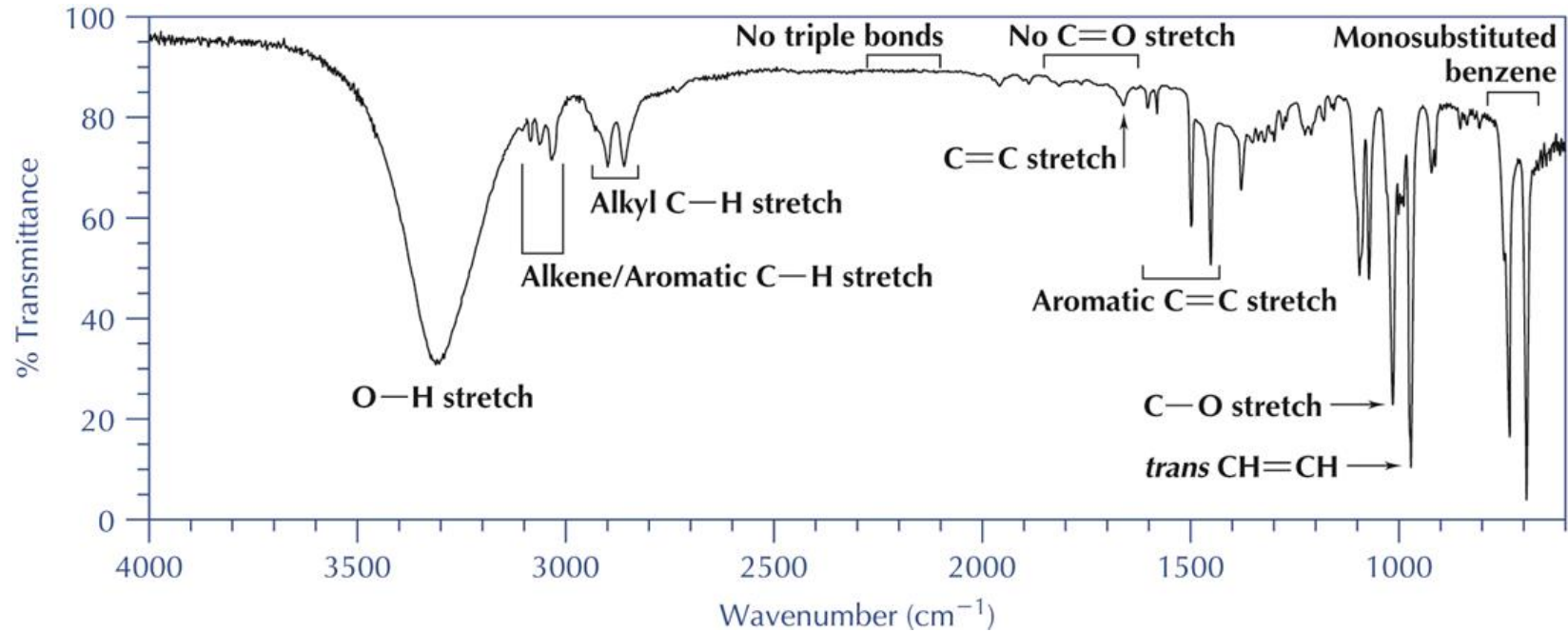
- Οι απορροφήσεις δονήσεων τάσης του τ.δ στα νιτρίλια εμφανίζονται σε ελαφρά υψηλότερες συχνότητες σε σχέση με τις απορροφήσεις του τριπλού δεσμού των αλκυνίων.
- Οξεία και έντονη ζώνη απορρόφησης δονήσεων τάσης του δεσμού άνθρακα-αζώτου σε 2200 to 2300  $\text{cm}^{-1}$ .
- Ο τριπλός δεσμός των νιτριλίων είναι πιο πολωμένος από αυτόν των αλκυνίων και γιαυτό εμφανίζουν ισχυρότερες απορροφήσεις.



# Αμίδια



# Ερμηνεία φασμάτων IR



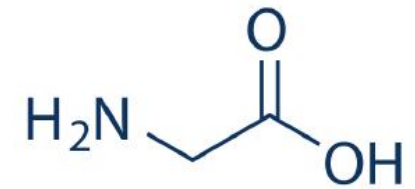
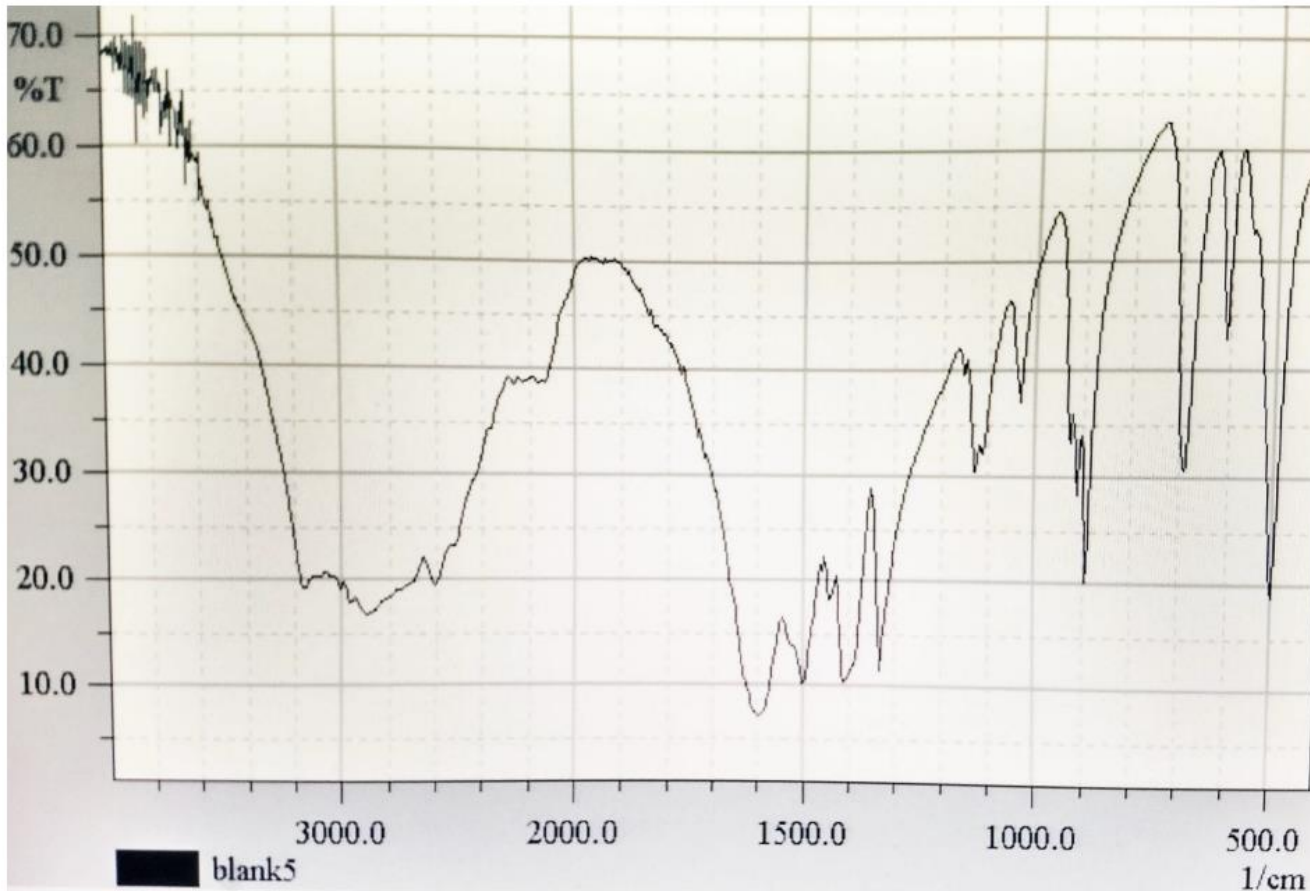
# Πειραματική διαδικασία

- Το δείγμα (~1-2mg) κονιορτοποιείται μαζί με ξηρό KBr (~200mg) σε κατάλληλο ιγδίο.
- Το KBr έχει το πλεονέκτημα έναντι του NaCl να μην απορροφά καθόλου στο IR και ως εκ τούτου τα λαμβανόμενα αποτελέσματα είναι πολύ καλύτερα. Εναλλακτικά γίνεται λήψη φάσματος σε nujol ή ATR.
- Ακολουθεί ανάμιξη και ομογενοποίηση των δύο υλικών.
- Το ομογενοποιημένο μίγμα τοποθετείται προσεκτικά σε ειδική θέση της συσκευής συμπίεσης.
- Η συσκευή συναρμολογείται και τοποθετείται σε υδραυλικό πιεστήριο.
- Στη βαλβίδα εξόδου της συσκευής συνδέεται αεραντλία, για μερικά λεπτά, ώστε να απομακρυνθεί ο εγκλωβισμένος, στη συσκευή, αέρας.
- Με την αεραντλία να λειτουργεί συνεχώς, εφαρμόζεται πίεση ~ 5 tons για χρονικό διάστημα από 3 - 5 min.
- Με το τέλος του χρόνου συμπίεσης, διακόπτεται η λειτουργία της αντλίας, εκτονώνεται η πίεση και η συσκευή συμπίεσης απομακρύνεται από το πιεστήριο και αποσυναρμολογείται. Στον πυθμένα του εμβόλου συμπίεσης της συσκευής, έχει δημιουργηθεί ένα λεπτό, διαφανές δισκίο.
- Το δισκίο αφαιρείται, προσαρμόζεται σε ειδική υποδοχή και τοποθετείται στην πορεία της δέσμης στο φασματοφωτόμετρο υπερύθρου.

<https://www.youtube.com/watch?v=VuJl8foF8tk>

# Εργασία

Παρακάτω έχουμε το φάσμα της γλυκίνης που λήφθηκε με το FT-IR του εργαστηρίου (Shimadzu 8300).



**Συντακτικός τύπος  
γλυκίνης**

- Πειραματικό μέρος
- Σύγκριση με φάσμα γλυκίνης από βιβλιογραφία (επόμενη σελίδα)
- Αποτίμηση του φάσματος με βάση τις κορυφές και τον παραπάνω συντακτικό τύπο της γλυκίνης

# Φάσμα γλυκίνης από βιβλιογραφία

