

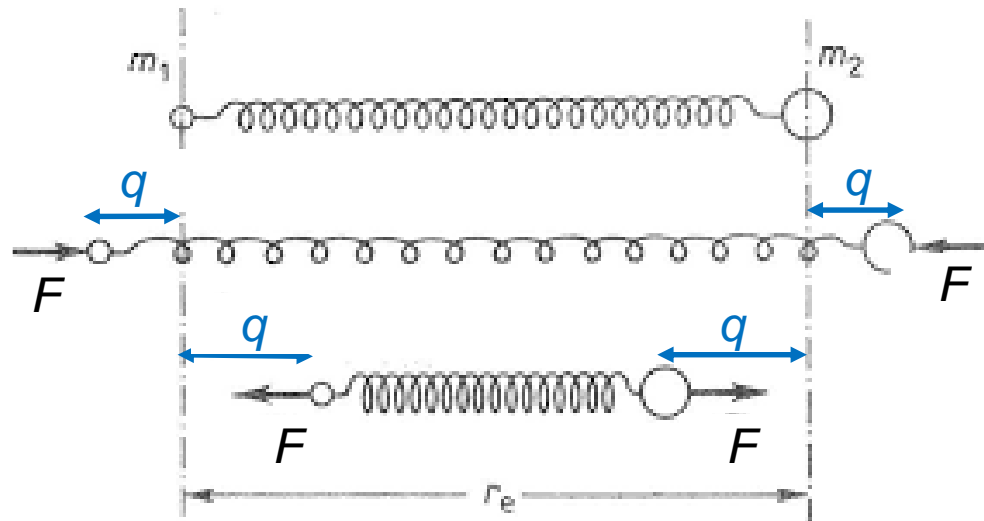
SPEKTROSKOPIA OSCYLACYJNA

Rozróżniamy dwa główne typy spektroskopii oscylacyjnej ze względu na naturę oddziaływania promieniowania z cząsteczkami:

1. Spektroskopia w podczerwieni, czyli IR (*infra red spectroscopy*): opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania, podobnie jak np. spektroskopia absorpcyjna UV-Vis, ale o większej długości fali, czyli mniejszej liczbie falowej (od kilkuset do kilku tysięcy cm^{-1}).
2. Spektroskopia oscylacyjna Ramana (*Raman spectroscopy*): opiera się na zjawisku rozpraszania promieniowania (ale z zakresu UV-Vis!).

Podstawy fizyczne: model oscylatora harmonicznego

- Oscylacje molekuł można rozpatrywać wykorzystując modele mechaniczne, posługując się prawami mechaniki klasycznej i dodając kwantowanie energii.
- Drgania atomów w cząsteczce można rozpatrywać na modelu oscylatora harmonicznego, w którym rolę „sprężyny” pełnią elektrony tworzące wiązania chemiczne.



Prawo Hooke'a: siła F jest proporcjonalna do wychylenia oscylatora ze stanu równowagi, wychylenie definiujemy jako: $q = r - r_e$

Podstawy fizyczne: kwantowy model oscylatora harmonicznego

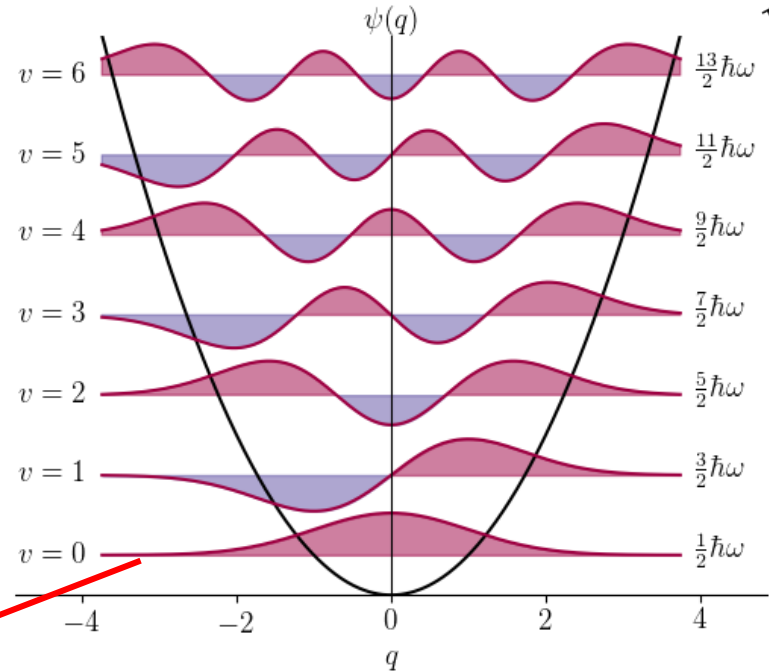
kwantowanie energii oscylatora:

$$E(v) = \frac{h}{2\pi} \omega \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

$$v=0 \longrightarrow E_0 = \frac{h\omega}{4\pi}$$

E_0 - energia poziomu zerowego – *zero point energy* (ZPE)

potencjał oscylatora $U = \frac{1}{2}kq^2$ $\omega = \sqrt{\frac{k}{m_{red}}}$



oscylacje rdzeni atomowych nie ustają nawet w $T = 0$ K: !

Model oscylatora harmonicznego

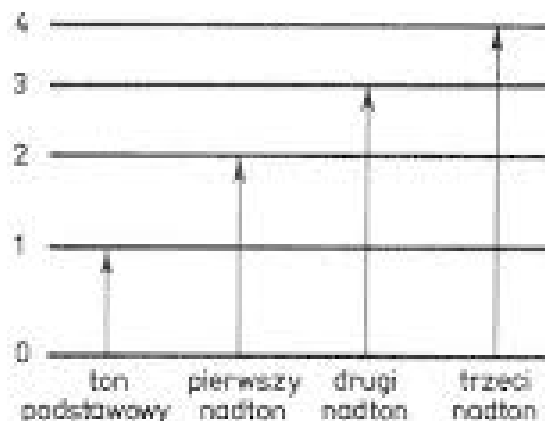
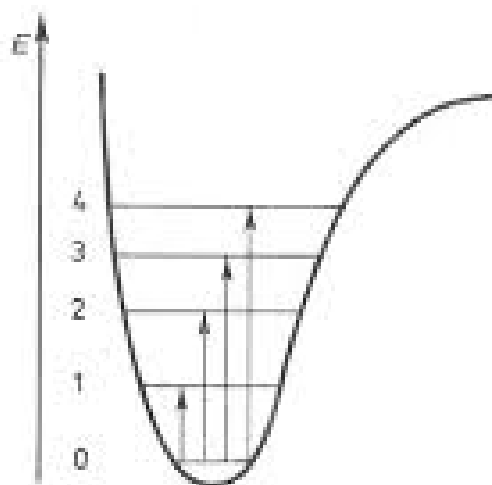
- Częstość drgań układu jest tym większa i im większa jest stała siłowa k , czyli kiedy wiązanie między dwoma atomami jest silniejsze.
- Z drugiej strony częstość drgań maleje wraz ze wzrostem masy zredukowanej m_{red} .
- Częstości wibracyjne drgań podstawowych są rzędu 10^{13} s^{-1} , czyli 10 THz.

Reguły wyboru:

1. Dozwolone są przejścia między sąsiednimi poziomami $\Delta v = \pm 1$
2. Warunkiem aktywności w widmie IR jest zmiana momentu dipolowego w czasie drgania $\left(\frac{d\mu}{dq}\right)_{q=0} \neq 0$

Model oscylatora anharmonicznego

- Lepiej opisuje zachowanie rzeczywistych cząsteczek niż model oscylatora harmonicznego



Reguły wyboru:

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

$$\left(\frac{d\mu}{dq} \right)_{q=0} \neq 0$$

$$U = \frac{1}{2}fq^2 + \frac{1}{6}kq^3$$

$$E(v) = \frac{h\omega}{2\pi} \left\{ \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \right\}$$

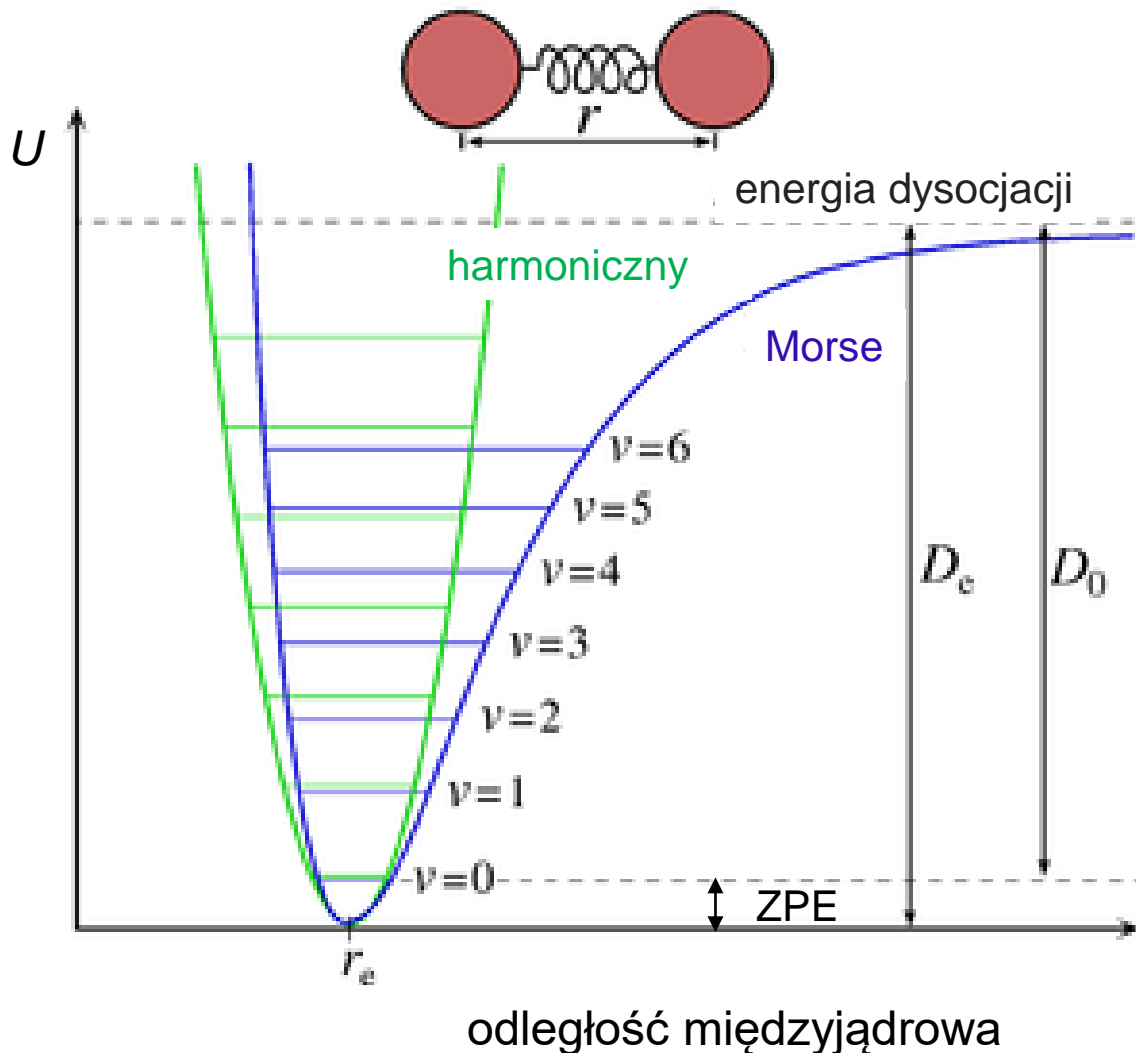
ν_0 - częstotliwość
oscylatora harmonicznego

$$\Delta E(v, v+1) = \frac{h\omega}{2\pi} \{ 1 - 2x_e(v+1) \}$$

x_e - stała anharmoniczności

WAŻNE: Różnica energii sąsiednich poziomów oscylacyjnych maleje wraz ze wzrostem v

Model oscylatora anharmonicznego



Przybliżenie: **potencjał Morse'a**:

$$U(r) = D_e \left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)^2} \right)$$

r_e – położenie równowagowe,
 D_e – głębokość studni,
 D_0 – energia dysocjacji
 α – parametr opisujący szerokość studni.

$$x_e = \frac{\alpha^2 h}{2\mu\nu_0} = \frac{h\nu_0}{4D_e}$$

μ – masa zredukowana
 ν_0 – częstość osc. harm.

Atomy w cząsteczce wykonują drgania wokół położenia równowagi.

- Cząsteczka składająca się z N atomów ma $3N$ stopni swobody.
- 3 stopnie swobody potrzebne są do opisu translacji cząsteczki (x , y , z jej środka masy).
- 3 (2 dla cząsteczki liniowej) stopnie swobody do opisu rotacji.
- **Zatem $3N-6$ ($3N-5$ dla cząsteczki liniowej) stopni swobody opisuje oscylacje normalne cząsteczki.**

Rodzaje drgań normalnych

- Ze względu na zmianę kątów między wiązaniami:

- Rozciągające (nie zmieniające kątów) – ν

- Zginające (zmieniające kąty)

- nożycowe – δ

- wahadłowe – ρ

- wachlarzowe – ω

- skręcające – τ

- Ze względu na symetrię drgań:

- Symetryczne

- Asymetryczne

Rodzaje drgań normalnych

Drgania
cząsteczki trójątomowej

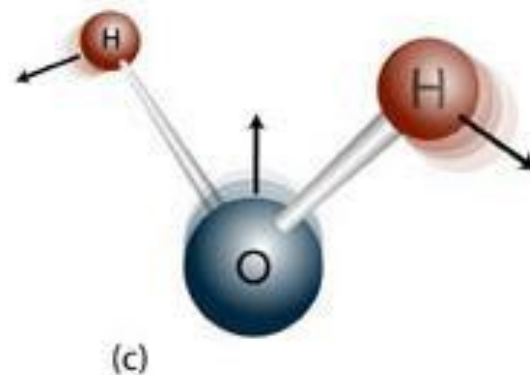
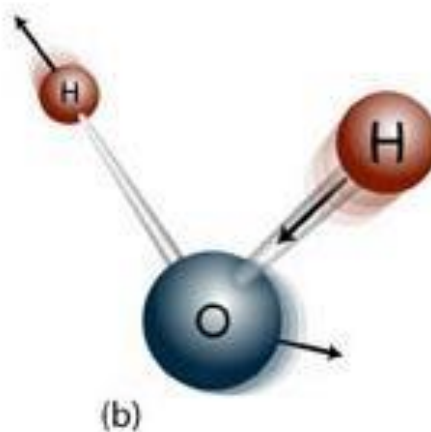
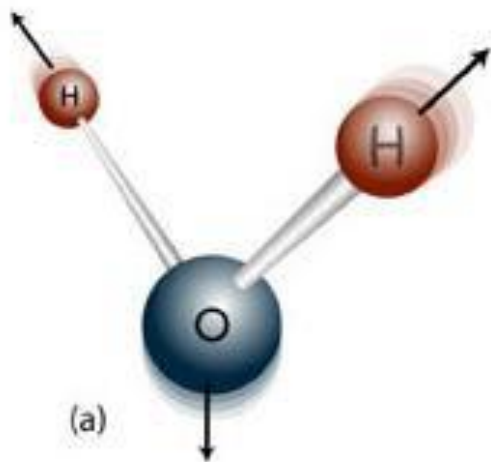
Rozciągające

Symetryczne, ν_s

Asymetryczne, ν_{as}

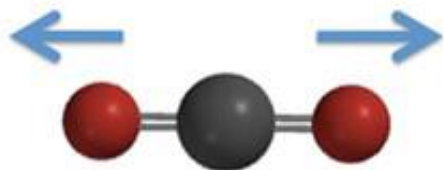
Zginające

Nożycowe, δ

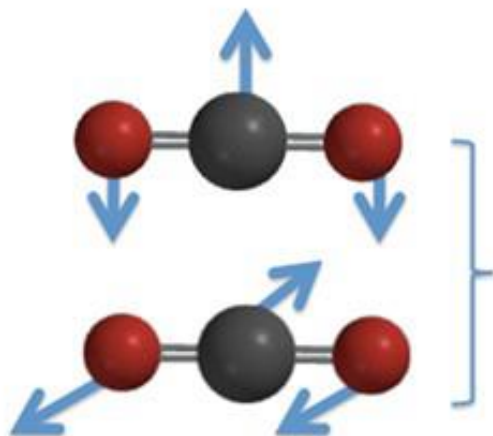


Rodzaje drgań normalnych

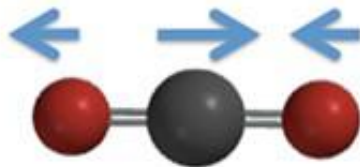
Drgania cząsteczek trójatomowych



Rozciągające
Symetryczne, ν_s



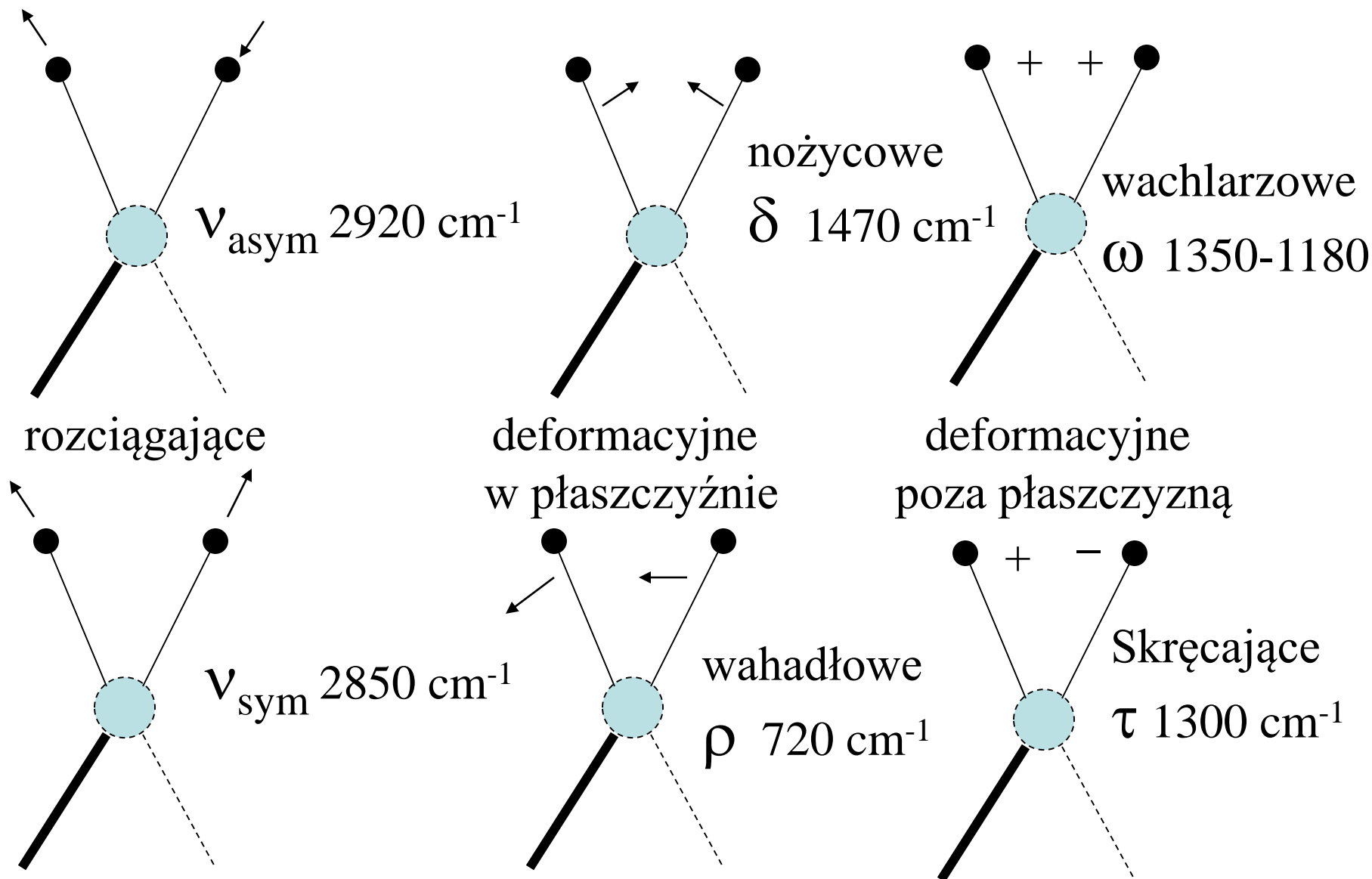
Zginające
 ν_2



Rozciągające
asymetryczne, ν_{as}

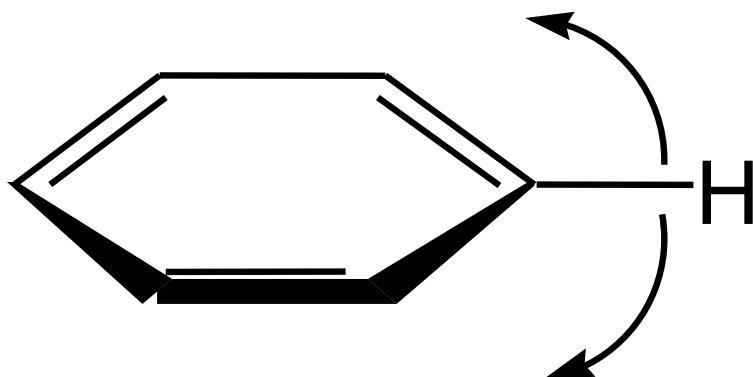
Drgania normalne cząsteczki CO_2

Rodzaje drgań normalnych

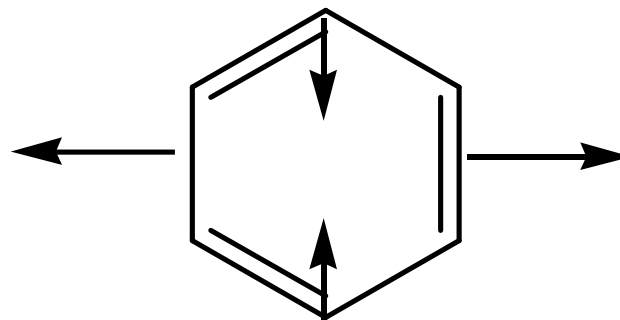


TYPY DRGAŃ GRUPY CH_2

Drgania deformacyjne pierścienia aromatycznego



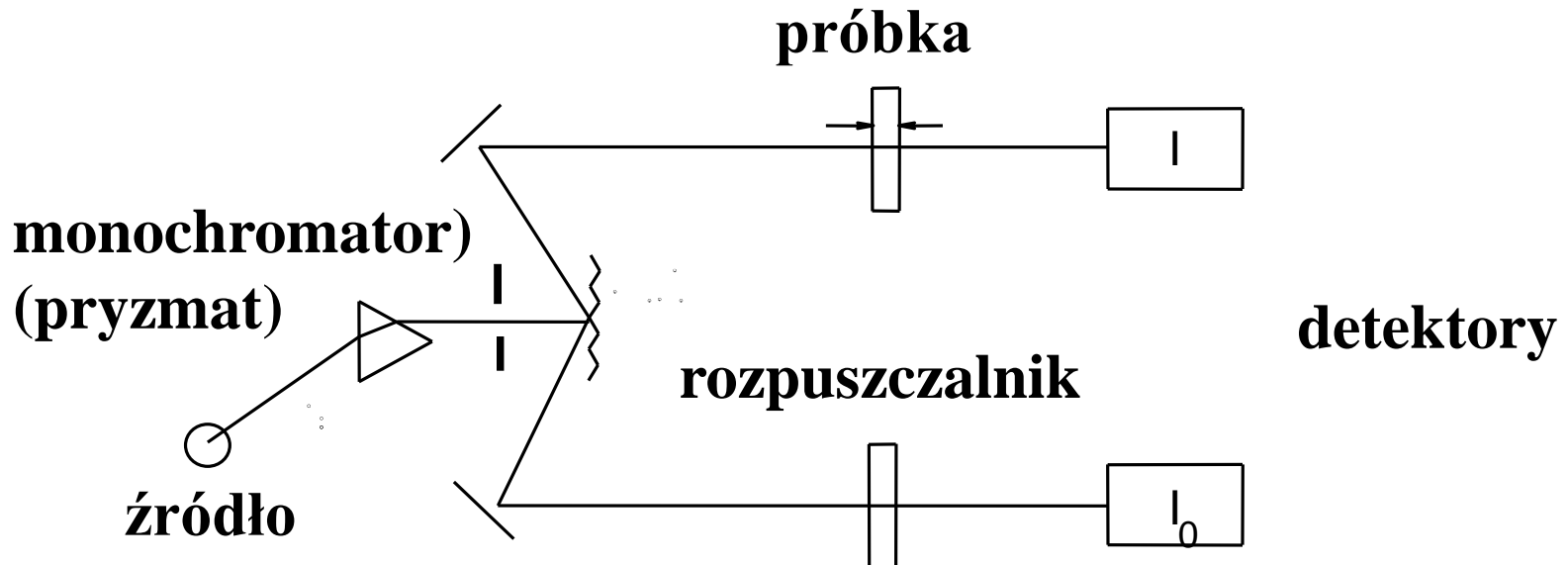
$\gamma_{\text{C-H}}$
poza płaszczyznę



szkieletowe

POMIAR WIDMA IR

- **Spektrometr dyspersyjny** składa się z trzech podstawowych elementów: źródła promieniowania, monochromatora i detektora. Źródłem promieniowania jest najczęściej włókno (domieszkowany ZrO_2 , SiC) rozgrzane do temp. 1000-1800°C wytwarzające ciągłe widmo promieniowania.
- **Monochromator** jest układem w którym promieniowanie jest rozpraszane (np. z użyciem pryzmatu) a następnie wydziela z widma rozproszonego fale o ściśle określonej długości. Odbywa się to przy użyciu szczelin o regulowanej szerokości i systemu luster. Taka wiązka kierowana jest na próbkę, a po jej przejściu trafia do detektora (termicznego lub fotonów).



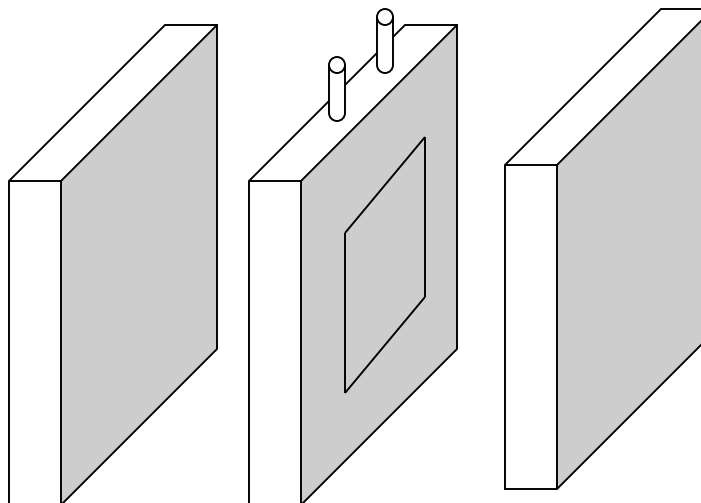
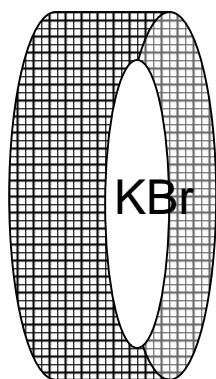
Przygotowanie próbek do pomiarów IR

Ciała stałe:

- roztwór (np. CCl_4)
- pastylka (KBr)
- zawiesina w oleju parafinowym (nujol)

Ciecze:

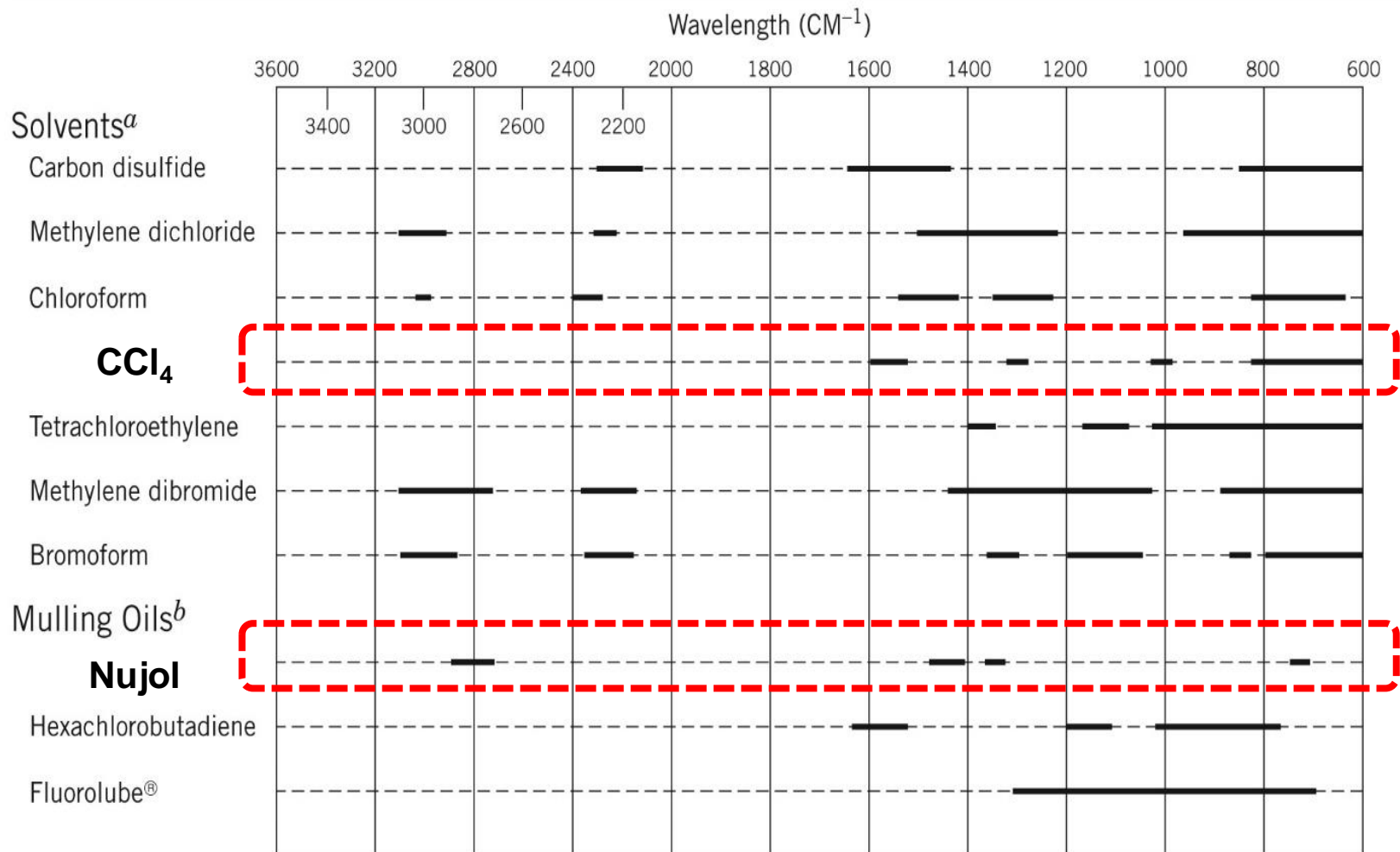
- roztwór
- film



Elementy optyczne

NaCl
KCl
KBr
 CaF_2

Zakresy przepuszczalności rozpuszczalników w spektroskopii IR



^a The open regions are those in which the solvent transmits more than 25% of the incident light at 1 mm thickness.

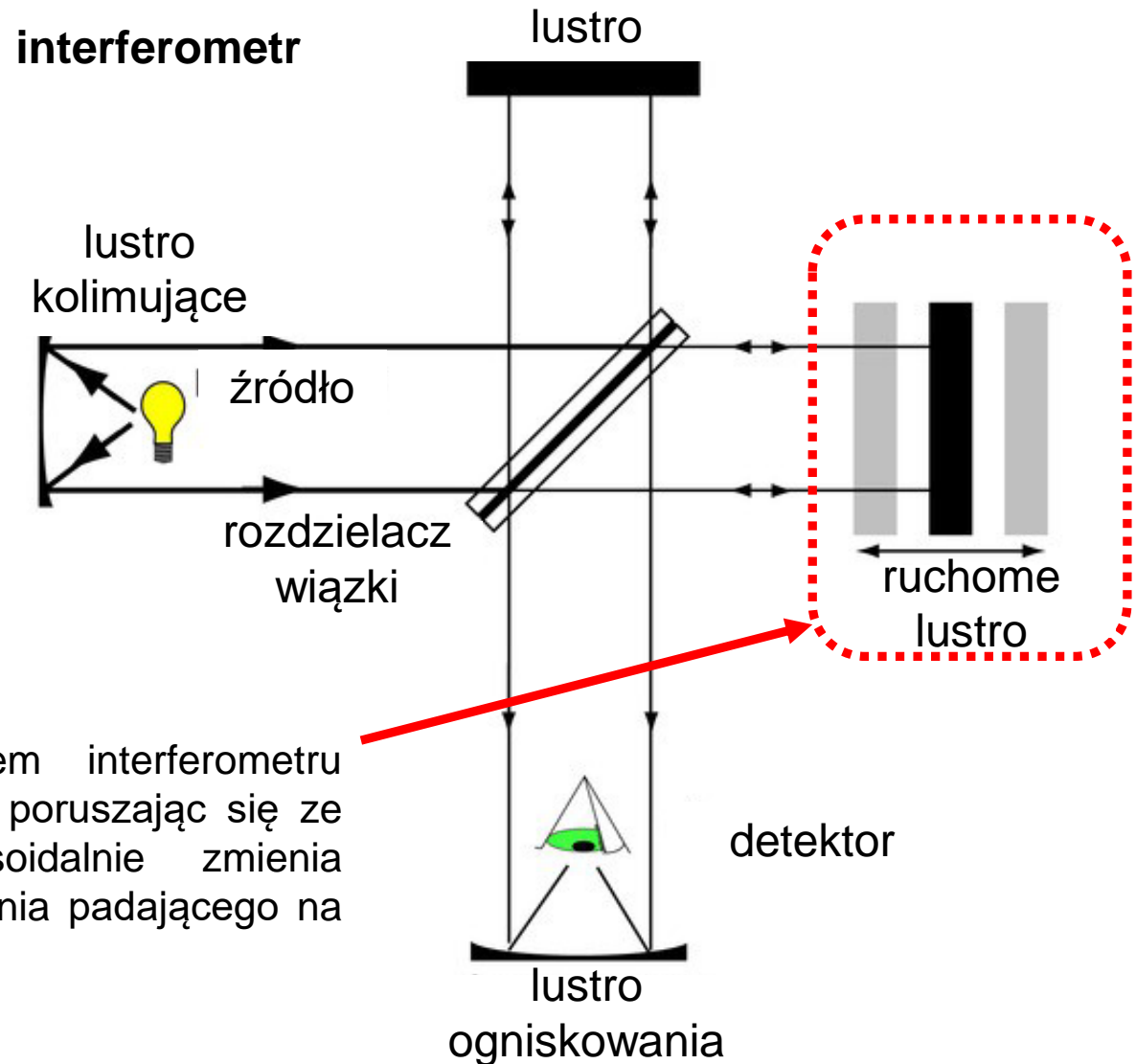
^b The open regions for mulling oils indicate transparency of thin films.

Spektrometr fourierowski (FT-IR)

- Rejestracja widma polega na prześwietleniu próbki wiązką promieniowania IR z całego badanego zakresu.
- Po przejściu tej wiązki przez próbkę następuje interferencja z wiązką z tego samego źródła, która jednak nie przeszła przez próbkę.



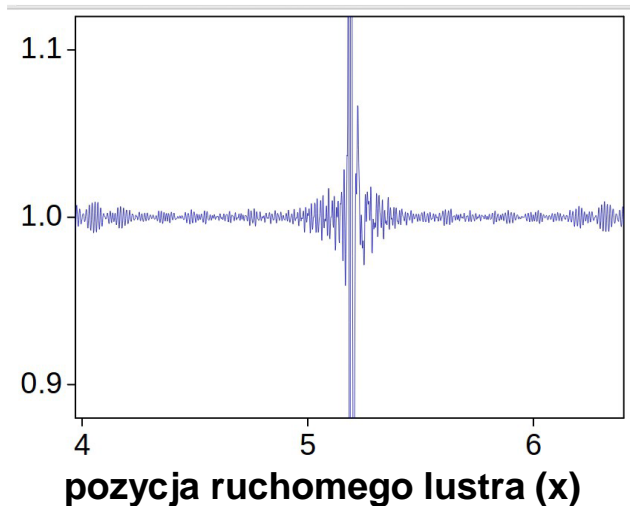
Spektrometr fourierowski (FT-IR)



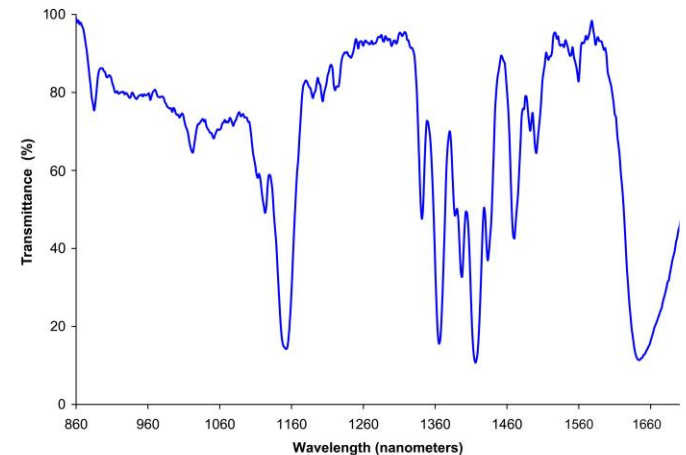
- Najważniejszym elementem interferometru jest ruchome lustro, które poruszając się ze stałą prędkością, sinusoidalnie zmienia intensywność promieniowania padającego na próbkę.

Spektrometr fourierowski (FT-IR)

- Na podstawie sygnału z detektora (po przejściu wiązki przez próbkę) tworzony jest interferogram będący zapisem natężenia sygnału interferencyjnego w funkcji długości wynikającej z położenia ruchomego lustra.
- Operacja matematyczna (**transformacja Fouriera**) zamienia otrzymane widmo z postaci intensywności **w funkcji długości** do postaci intensywności w funkcji **częstości (liczby falowej)**.



Transformacja
Fouriera



$$F(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} F(x) \cos 2\pi x \bar{\nu} dx$$

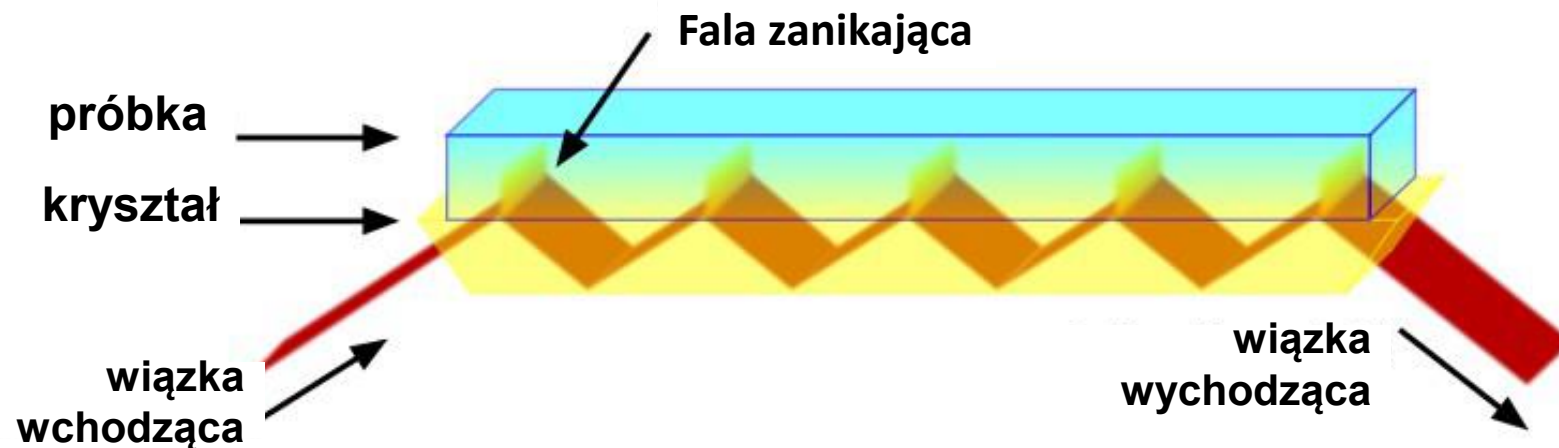
Technika ATR

(osłabione całkowite odbicie,
attenuated total reflectance)



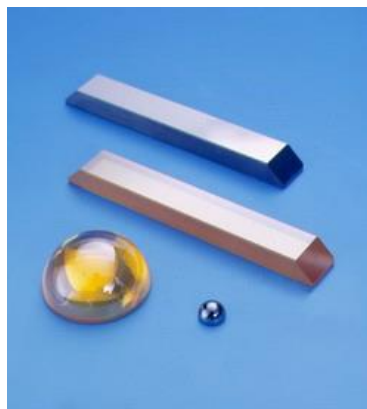
Spektrometr FT-IR ATR (odbiciowy)
umożliwia pomiar widm IR niewielkich próbek (kilka mg)

Technika ATR



Kryształy ATR

- Selenek cynku ZnSe
- German
- KRS-5 ($\text{TiBr}_{0.4}\text{I}_{0.6}$)



- Położenia pasm absorpcyjnych zazwyczaj przedstawiane są za pomocą liczby falowej najczęściej w cm^{-1} lub (rzadziej) długości fali w μm .

$$\bar{\nu} [\text{cm}^{-1}] = \frac{10^4}{\lambda [\mu\text{m}]}$$

- Widmo absorpcyjne jest przedstawiane w układzie współrzędnych x,y, gdzie na osi **x** jest liczba falowa (długość fali) promieniowania podczerwonego, a na osi **y** **procent transmitancji** (**T**) lub **absorbancja** (**A**).

Dlaczego liczba pasm na widmie nie pokrywa się z liczbą drgań normalnych?

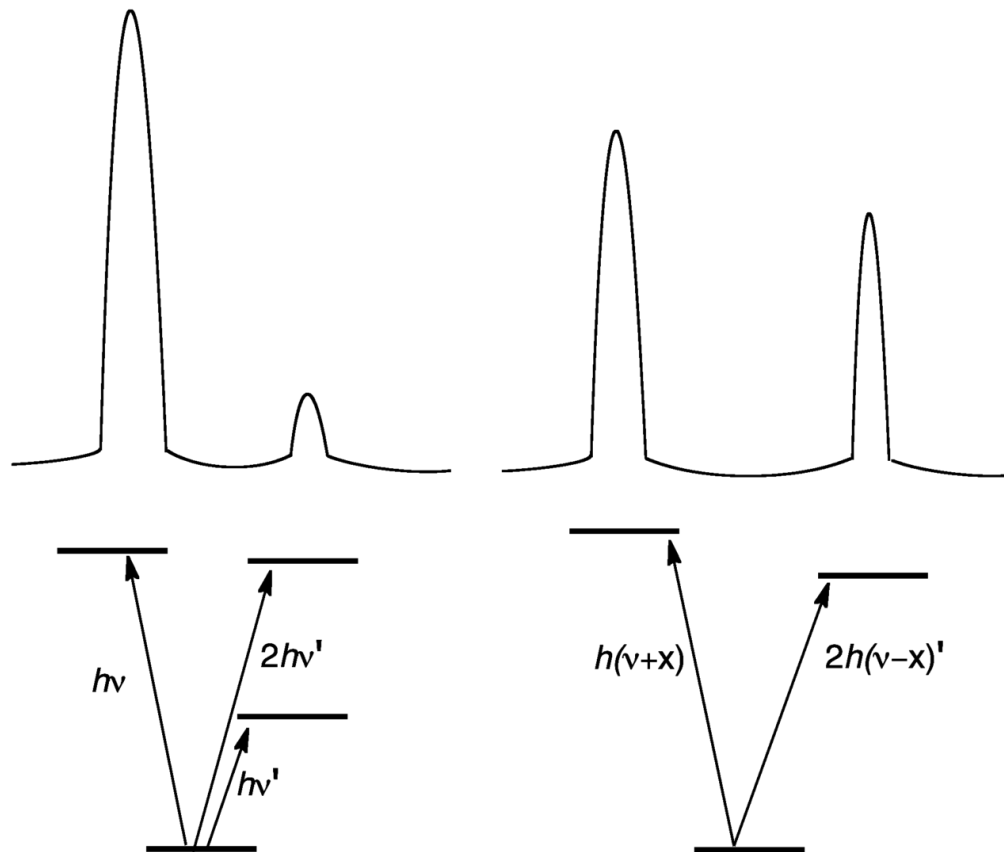
- Częstotliwości drgań poza badanym zakresem
- Pasma są zbyt słabe
- Pasma nakładają się na siebie
- Degeneracja drgań
- Występowanie nadtonów i drgań sprzężonych
- Drgania nie powodują zmiany momentu dipolowego cząsteczki – $d\mu/dq = 0$

Drgania sprzężone

- Wiązania chemiczne w cząsteczce nie drgają niezależnie od siebie,
- Na częstotliwość drgań mają wpływ sąsiednie wiązania, zwłaszcza jeśli:
 - mają tę samą symetrię,
 - mają podobną częstotliwość drgań własnych
- Sprzężenie jest znikome, jeśli wiązania:
 - są znacząco oddalone od siebie
 - są prostopadłe do siebie

Rezonans Fermiego

- zjawisko pojawienia się w widmie oscylacyjnym dwóch leżących blisko siebie pasm zamiast jednego.
- występuje wtedy, gdy energie dwóch przejść oscylacyjnych (często przejścia podstawowego i nadtonu lub przejścia podstawowego i tonu złożonego) o takiej samej symetrii są do siebie zbliżone
- w cząsteczce CO_2 nadton drgania zginającego i ton podstawowy symetrycznego drgania rozciągającego mają niemal jednakową energię, co skutkuje pojawieniem się w widmie oscylacyjnym (Ramana) dwóch pasm w położeniach 1285 cm^{-1} i 1388 cm^{-1} , zamiast oczekiwanego jednego w położeniu 1354 cm^{-1}





daleka podczerwień (far IR)

średnia podczerwień (4000 – 400 cm^{-1})

1000- 400 cm^{-1} - występują drgania deformacyjne wiązań C-H w układach aromatycznych i alkenylowych (*out-of-plane* – w kierunku prostopadłym do płaszczyzny utworzonej przez wiązania π atomów węgla)

1500-1000 cm^{-1} - obszar wykorzystywany do identyfikacji (analizy jakościowej), tzw. ***finger print*** - drgania rozciągające wiązań pojedynczych atomów o zbliżonych masach: C-C, C-N, C-O, drgania deformacyjne różnych wiązań, drgania szkieletowe cząsteczki

2000-1500 cm^{-1} - drgania rozciągające wiązań podwójnych C=C, C=N, C=O, N=N, N=O

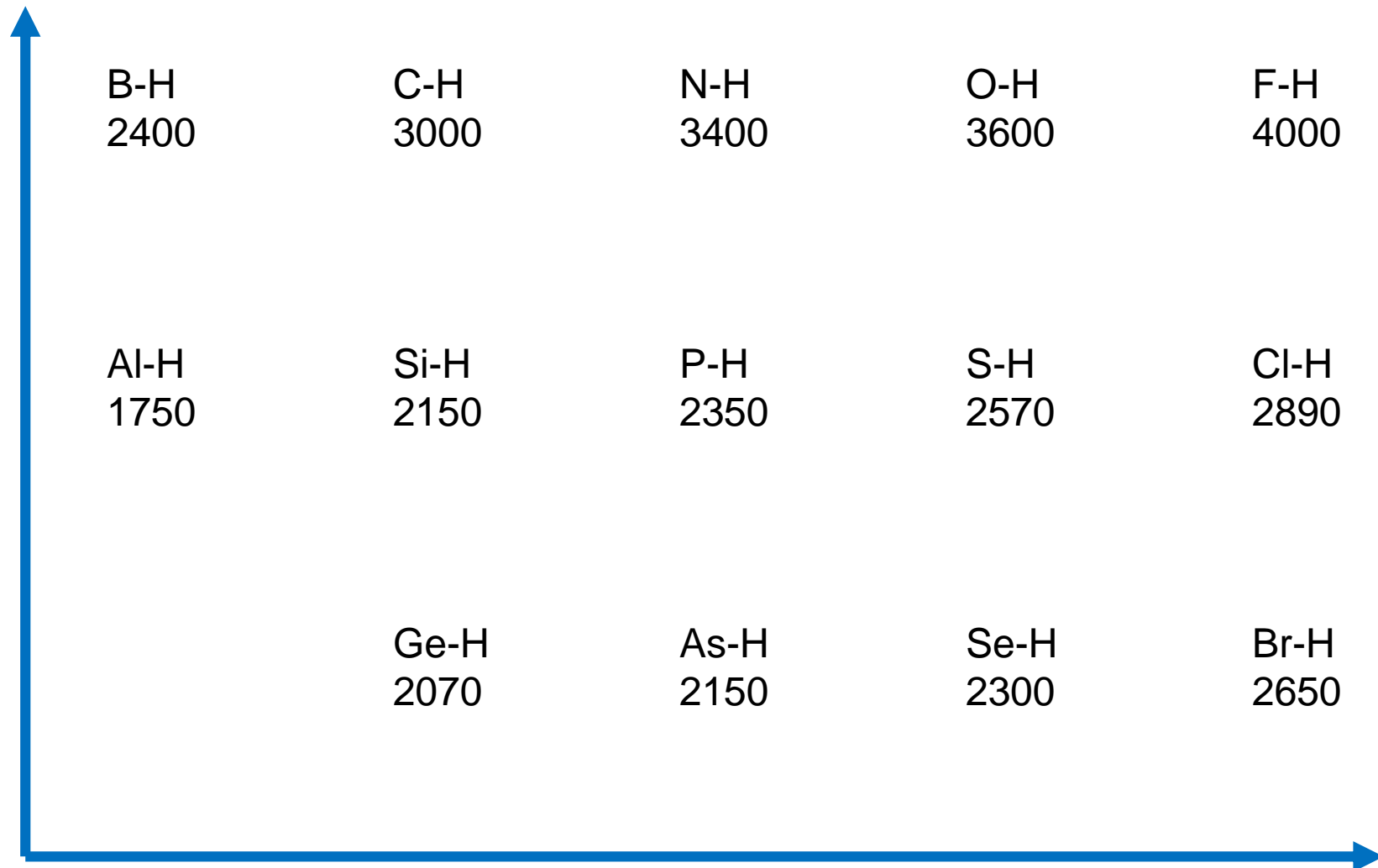
2500-2000 cm^{-1} drgania rozciągające wiązań potrójnych C \equiv C , C \equiv N

4000-2500 cm^{-1} - drgania rozciągające wiązań pojedynczych pomiędzy atomami znacznie różniącymi się masą, np. C-H, O-H, N-H, S-H

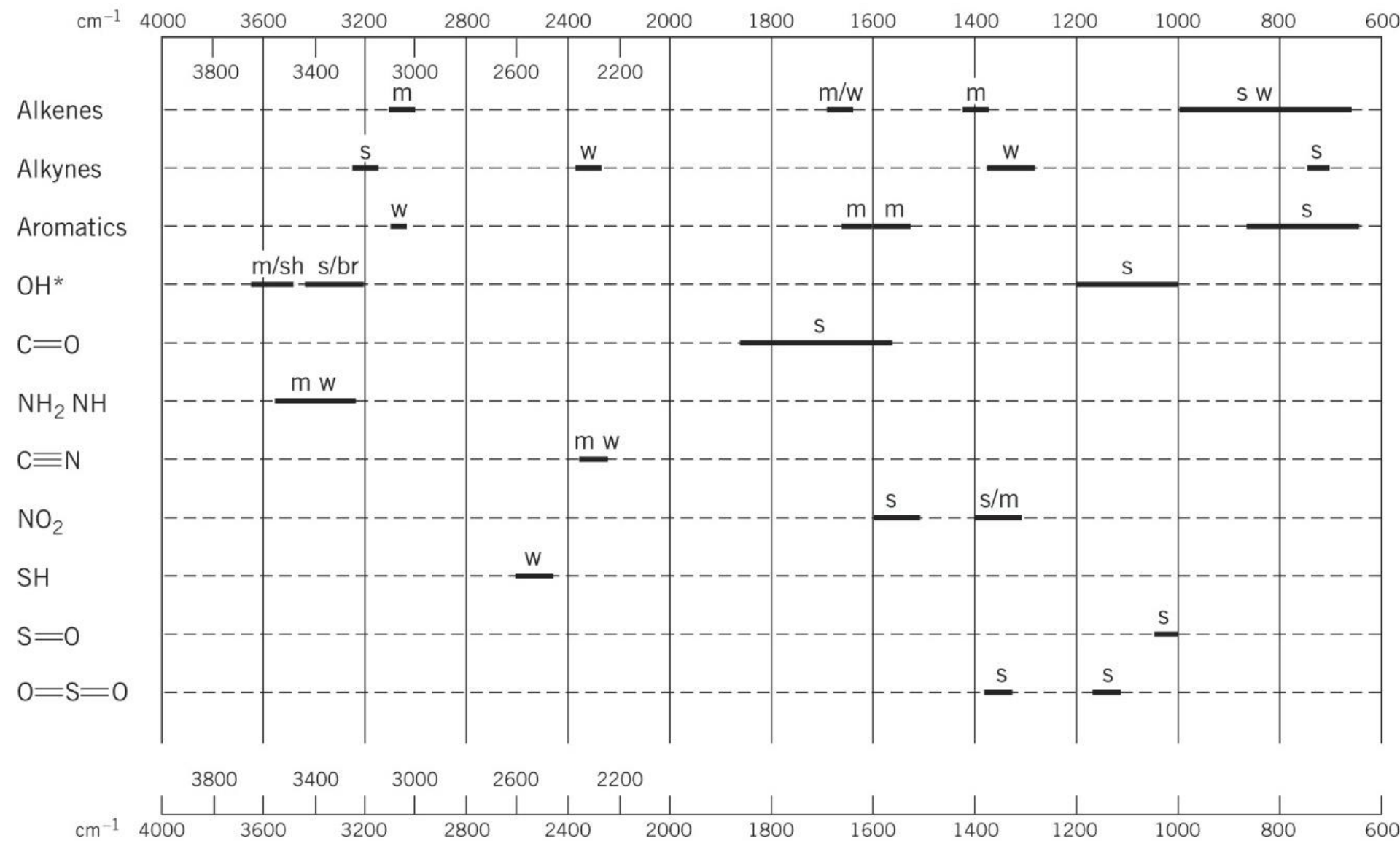


bliska podczerwień (near IR)

Przybliżone liczby falowe drgań rozciągających wiązań X-H [cm⁻¹]



Przybliżone zakresy absorpcji w widmach IR [cm⁻¹]



*Free OH, medium and sharp; bonded OH, strong and broad

Oznaczenia względnej intensywności pasm w widmie IR

vs – very strong (bardzo silne)

s – strong (silne)

m – medium (średnio intensywne)

w – weak (słabe)

v - variable (zmienna intensywność)

ponadto:

sh – sharp (ostre)

br – broad (szerokie)

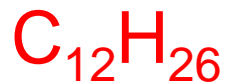
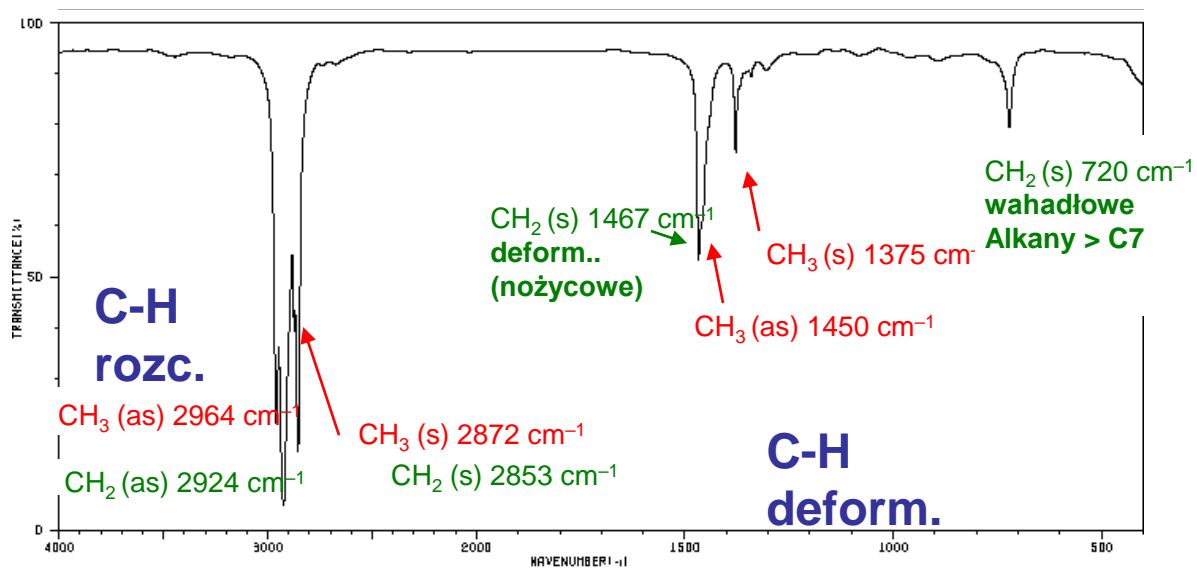
n-Alkany

- 4 typy wibracji:
 - rozc. i zginające wiązań C–H i C–C
 - C–C zgin.: ca. 500 cm^{-1} (poza zakresem spektralnym)
 - C–C rozc.: $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$, słabe
- trudna interpretacja (*fingerprint*)

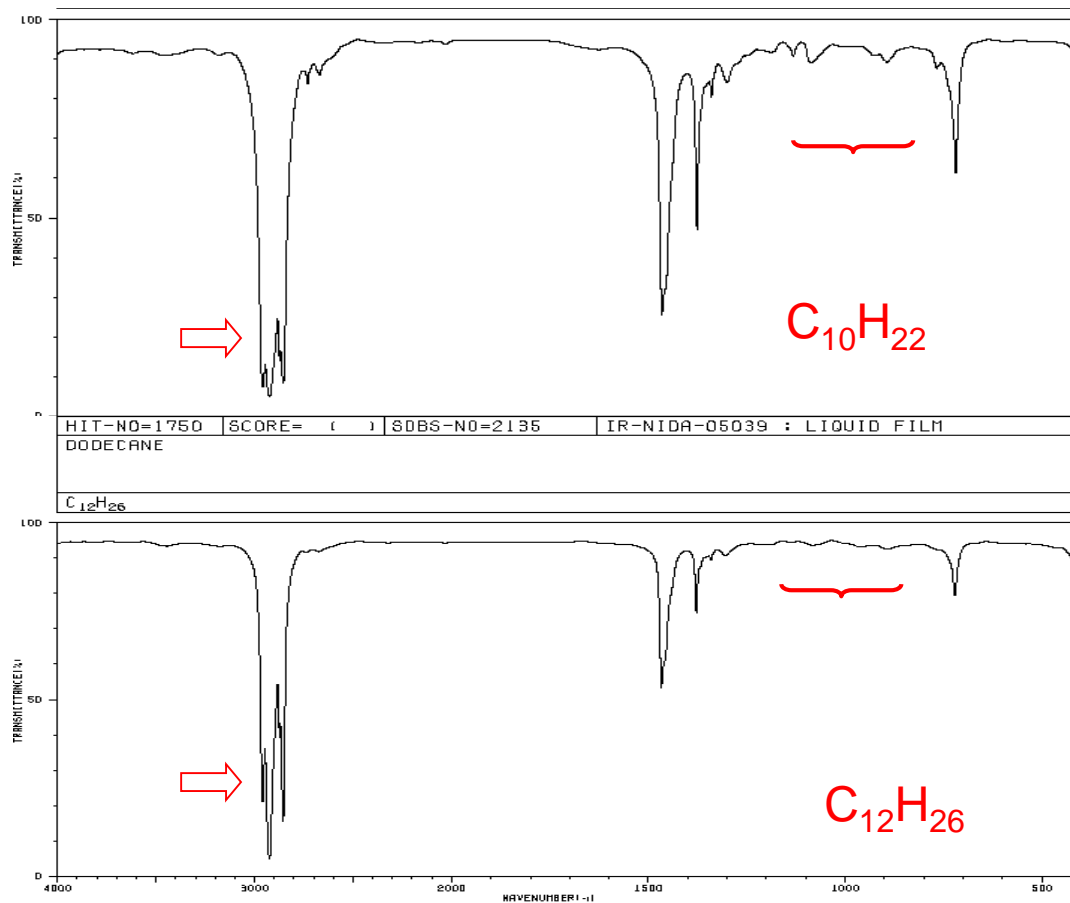
najbardziej charakterystyczne

- C–H rozc.: zakres $3000 - 2840\text{ cm}^{-1}$
 - CH₃: 2962 cm^{-1} , asymetryczne
 2872 cm^{-1} , symetryczne
 - CH₂: 2926 cm^{-1} , asymetryczne
 2853 cm^{-1} , symetryczne

n-alkany



finger print

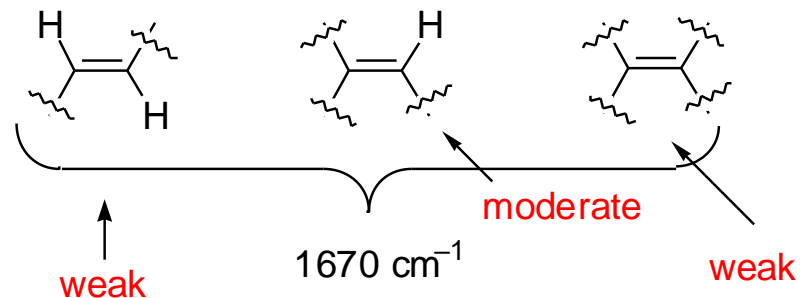
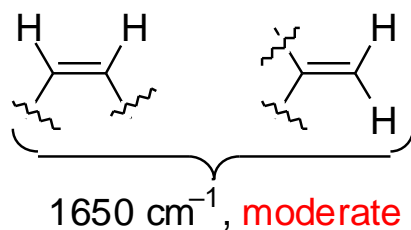
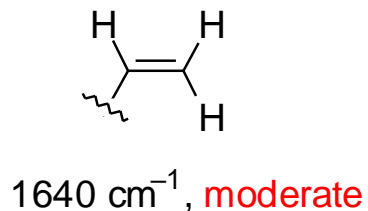


**Podobne,
ale nie identyczny**

Alkeny

- liniowe:

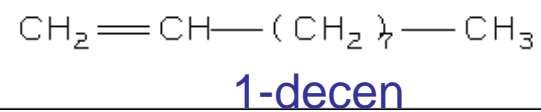
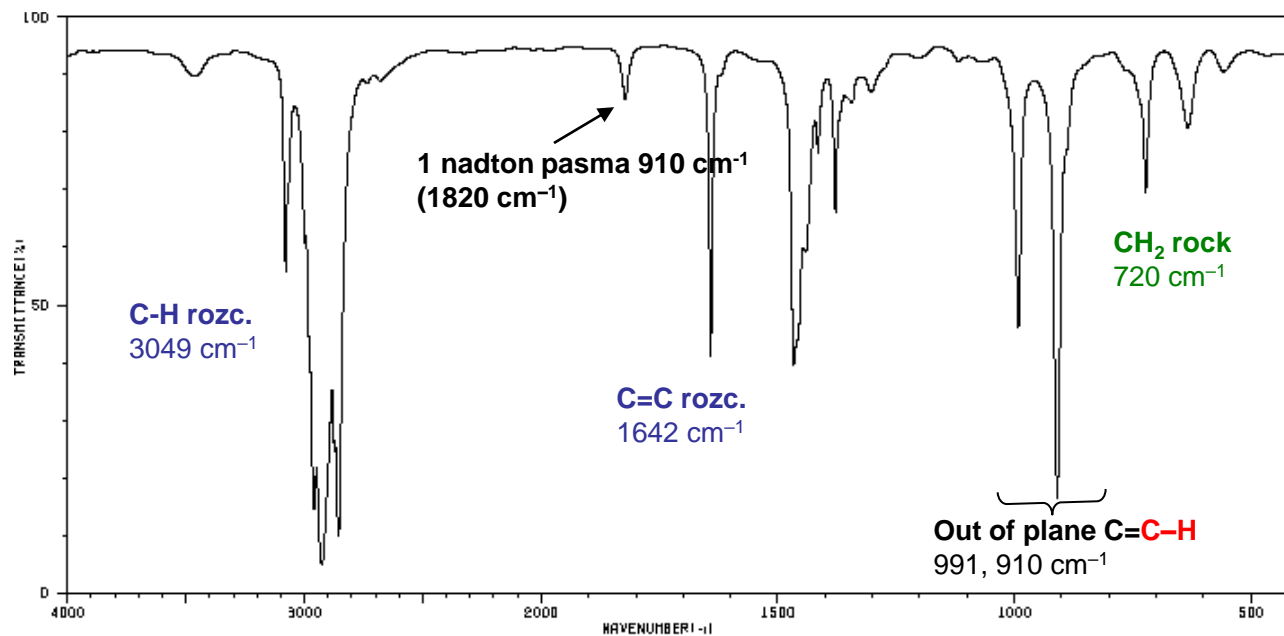
- C=C rozcz.: średnia lub słaba absorpcja w zakresie 1667-1640 cm^{-1}



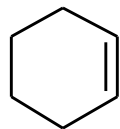
- C=C-H:

- rozcz.: $\geq 3000 \text{ cm}^{-1}$

Alkeny



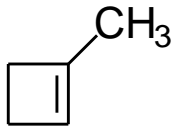
- **alkeny cykliczne - drganie rozc. C=C – wpływ naprężenia pierścienia**



1650 cm⁻¹



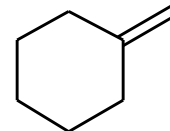
1566 cm⁻¹



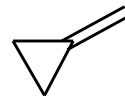
1641 cm⁻¹



1640 cm⁻¹



1650 cm⁻¹



1781 cm⁻¹

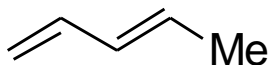
- **dieny skumulowane:**

- C=C=C rozc. asym.: 2000–1900 cm⁻¹

- **dieny sprzężone:**

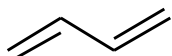
- drganie rozc. cząsteczek bez centrum symetrii : 2 pasma

- cząsteczki symetryczne, np. 1,3-butadien, tylko pasmo asym.



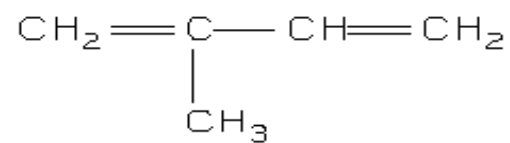
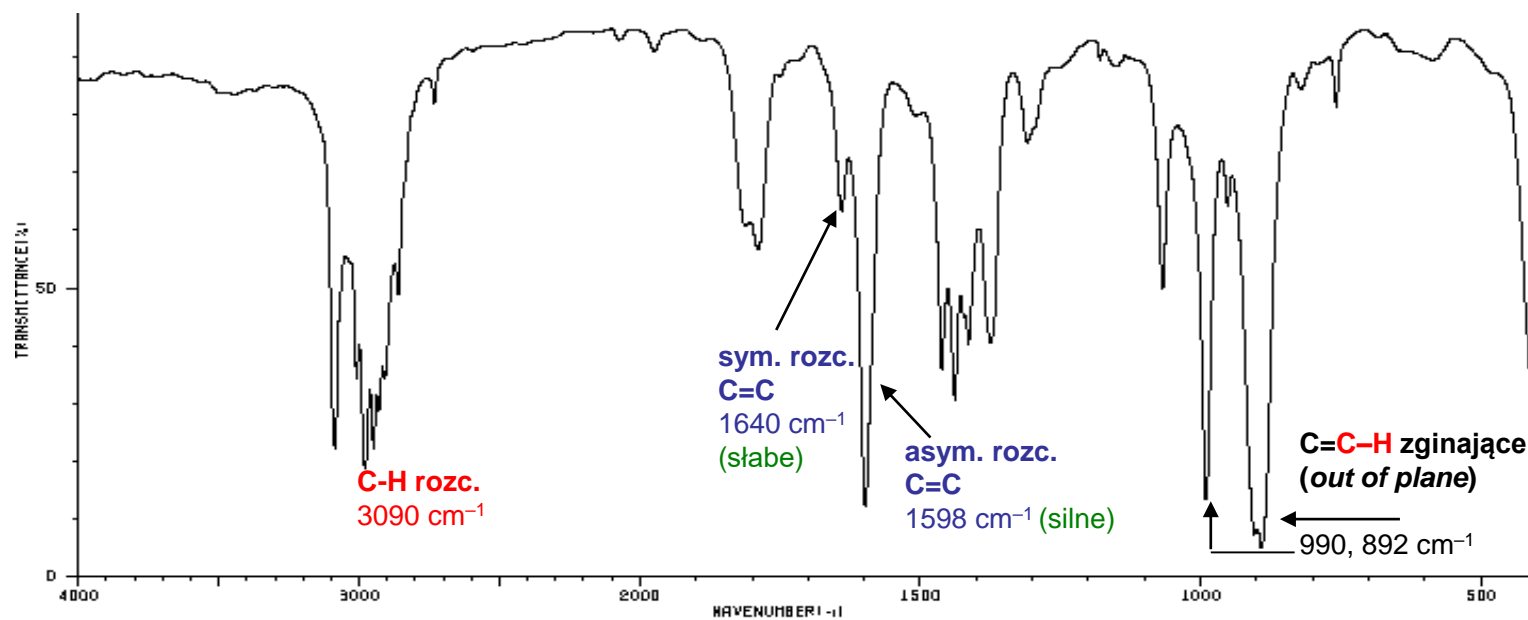
1650 cm⁻¹ (as)

1600 cm⁻¹ (s)



1600 cm⁻¹ (as)

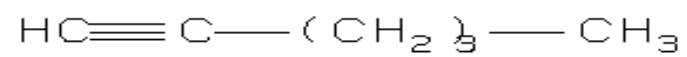
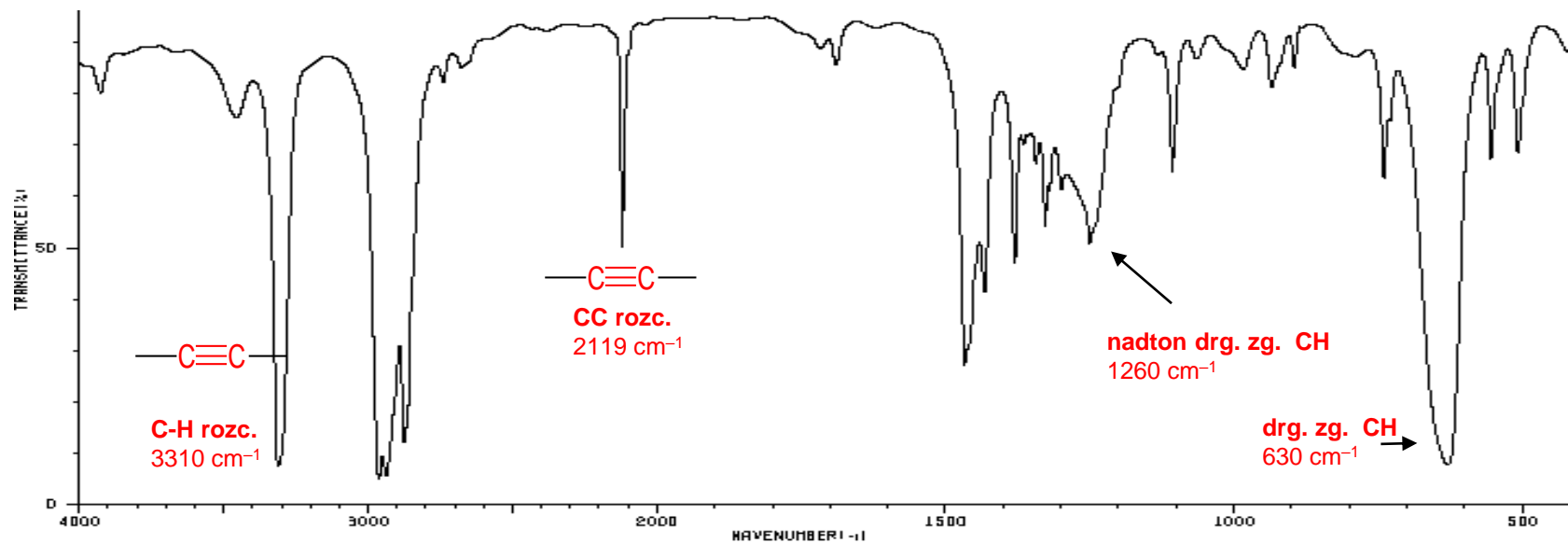
Dieny sprzężone



Alkiny

- $\text{C}\equiv\text{C}$ rozc.: słabe pasmo przy $2260\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$
 - nie występuje w symetrycznych alkinach (bardzo słabe dla ‘pseudo’- symetrycznych alkinów)
- $\text{C}\equiv\text{C}\text{--H}$ rozc.:
 - $3333\text{--}3267\text{ cm}^{-1}$
 - silne, wąskie (w porównaniu z pasmem OH lub NH)
- $\text{C}\equiv\text{C}\text{--H}$ zginające:
 - $700\text{--}610\text{ cm}^{-1}$: silne, poszerzone
 - $1400\text{--}1220\text{ cm}^{-1}$, 1. nadton

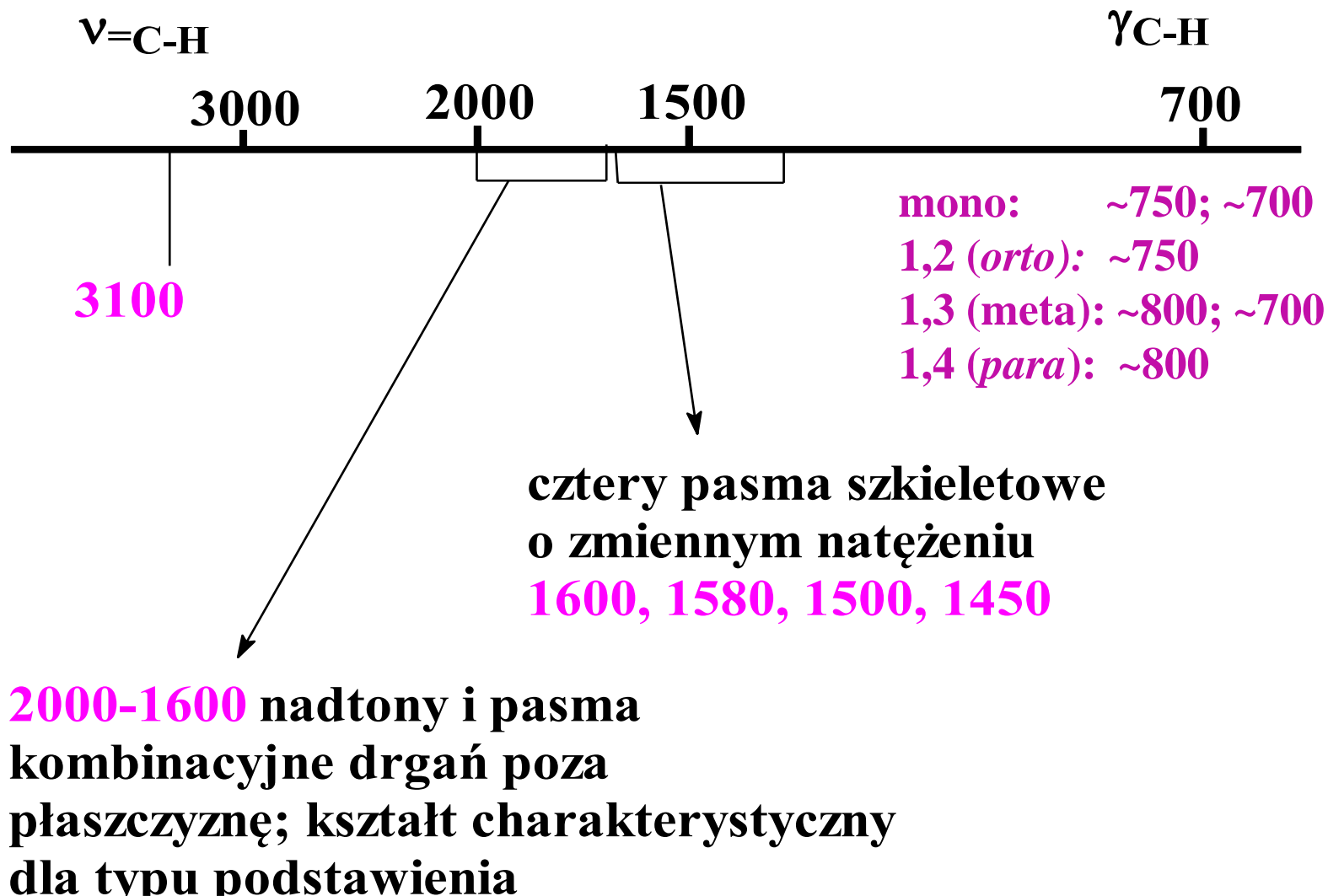
Alkiny terminalne



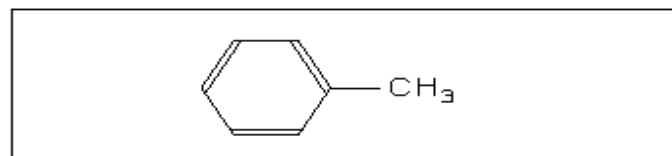
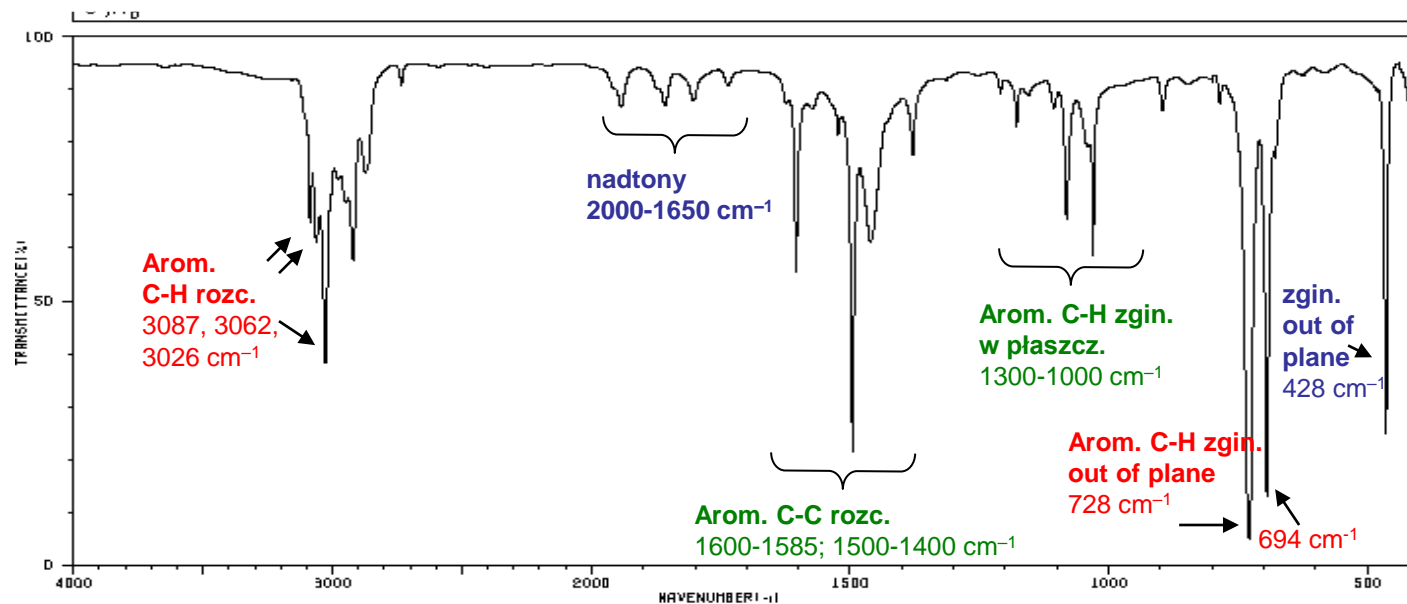
Węglowodory aromatyczne (benzen)

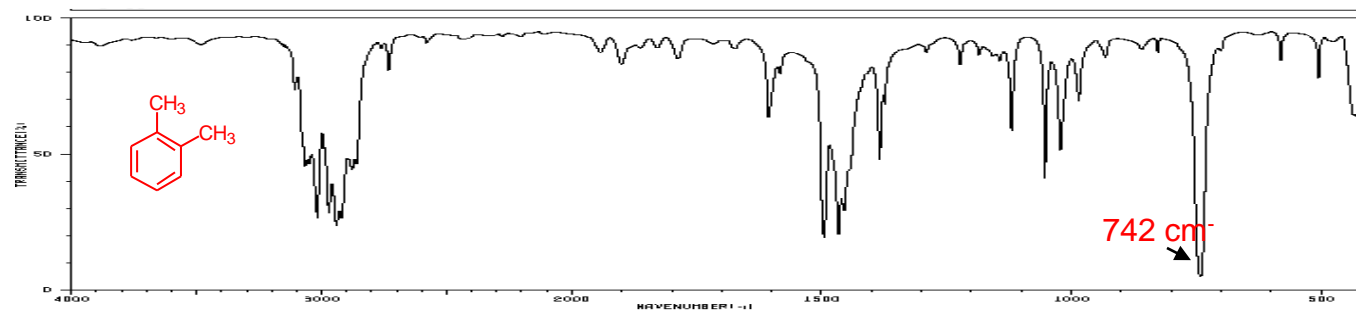
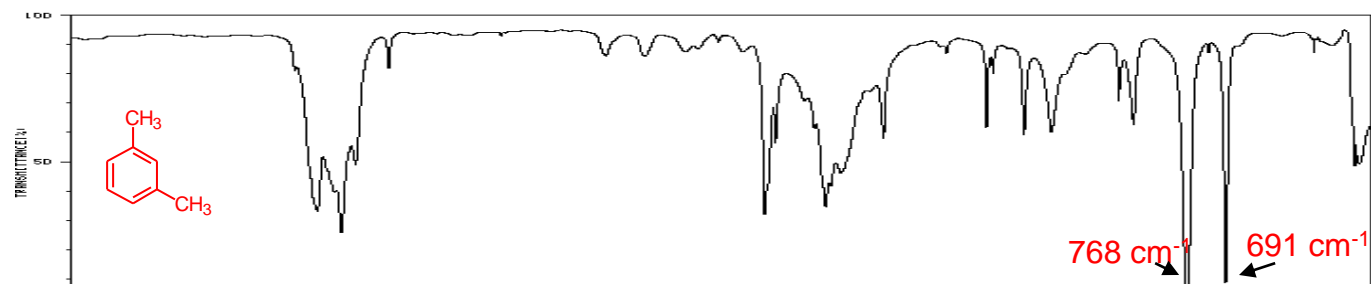
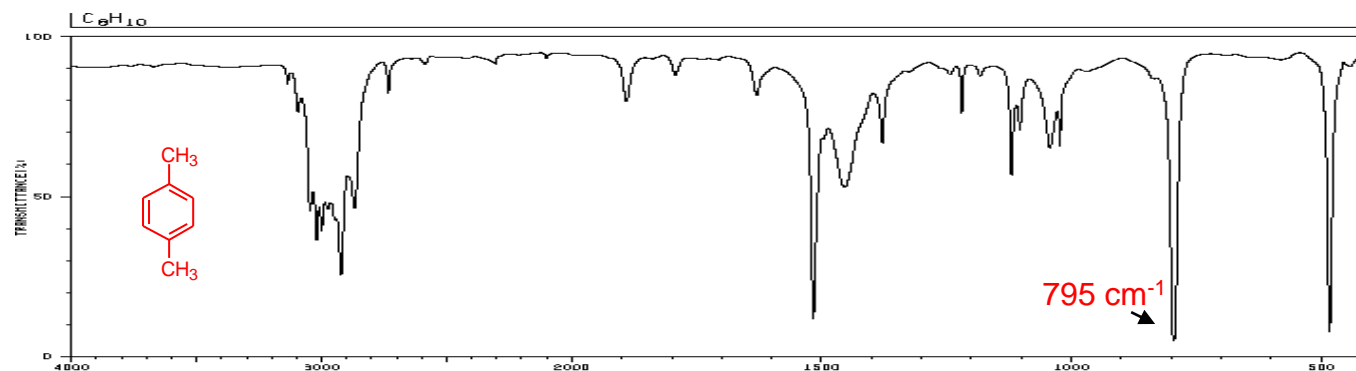
- Drgania zginające C-H poza płaszczyznę (*out of plane*, γ):
 - 900–675 cm^{-1}
 - silne pasma, sprzężone z sąsiednimi atomami wodoru w pierścieniu
 - położenie i ilość pasm wskazuje na typ podstawienia pierścienia
- C=C–H rozc.: 3100–3000 cm^{-1}
- C=C rozc: 1600-1585; 1500-1400 cm^{-1}
- C=C zginające pierścienia (*out of plane*): 600-420 cm^{-1}

ZWIĄZKI AROMATYCZNE



Węglowodory aromatyczne

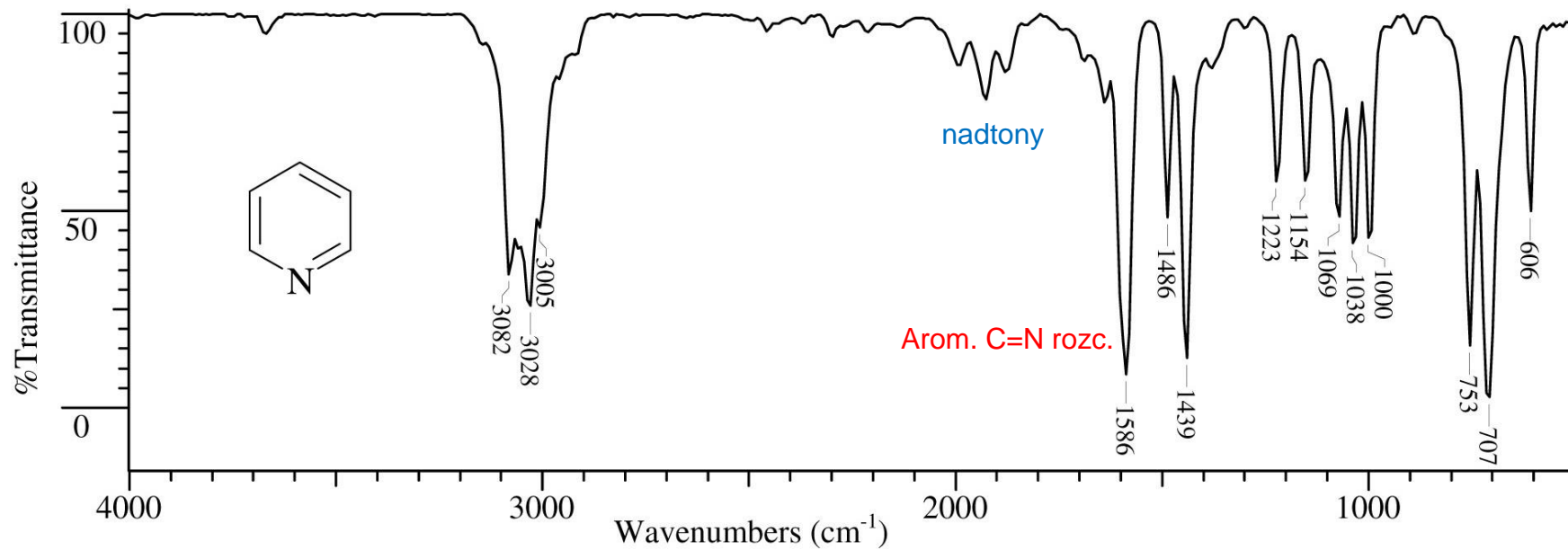




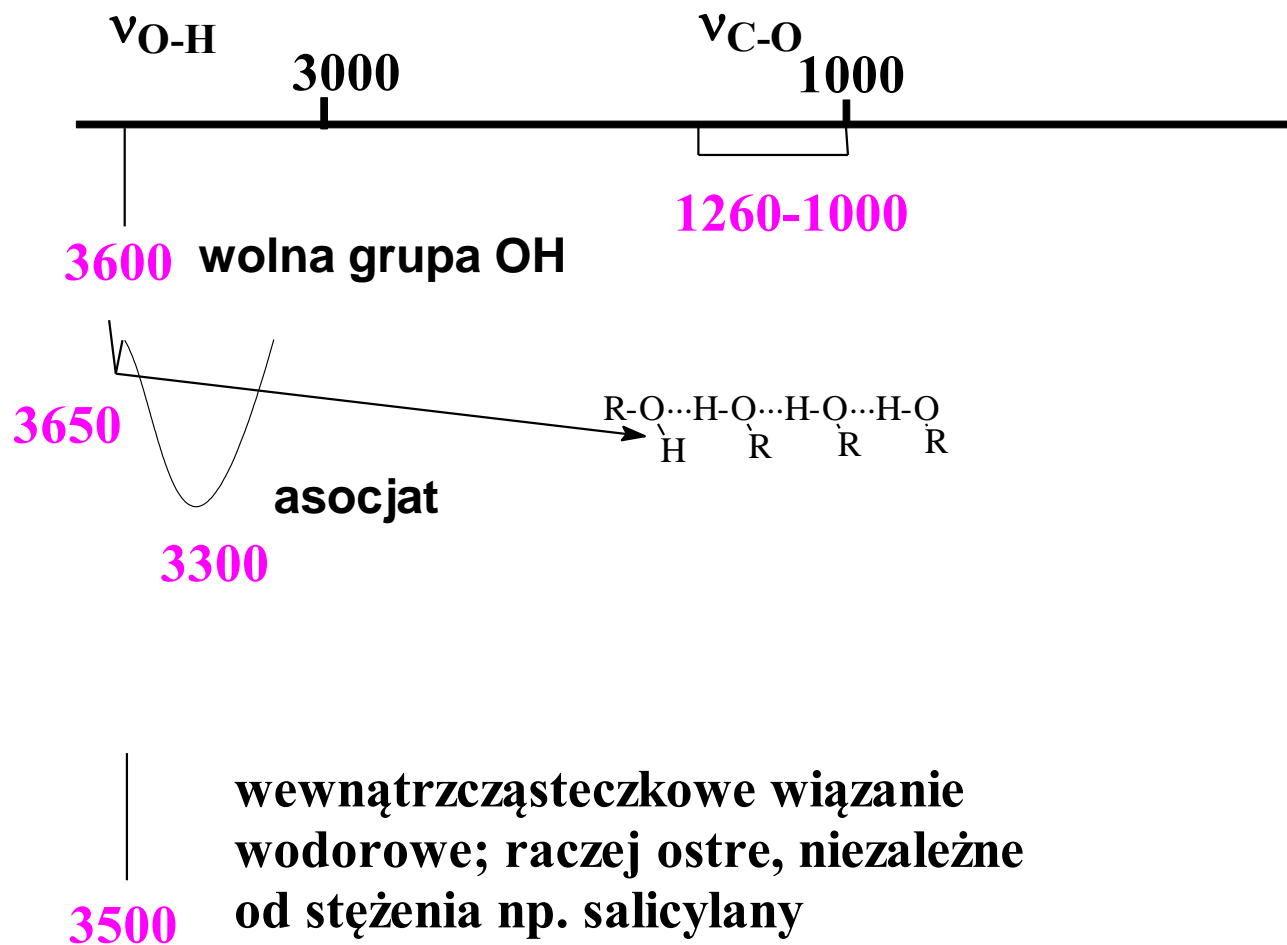
3108	70	2878	42	1583	77	1223	78	986	56
3066	43	2860	44	1495	18	1186	84	932	61
3050	44	2732	77	1467	20	1157	81	742	4
3019	25	1542	84	1455	27	1146	81	692	81
2971	25	1501	79	1384	46	1120	57	506	74
2940	25	1787	61	1374	86	1053	58	436	62
2921	25	1608	60	1291	84	1022	48	431	62

Cc1ccccc1C

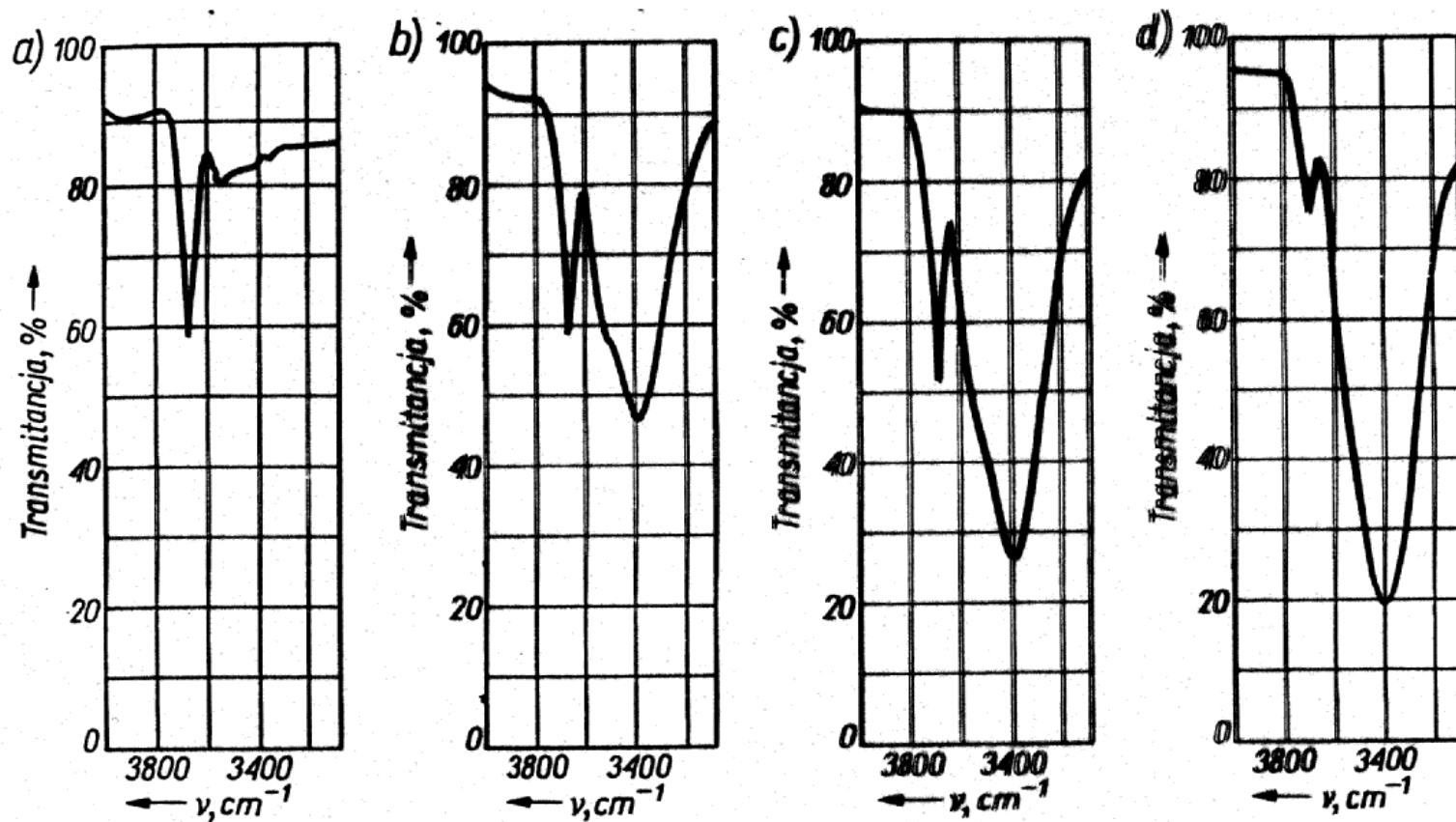
Pirydyna



ZWIĄZKI HYDROKSYLOWE

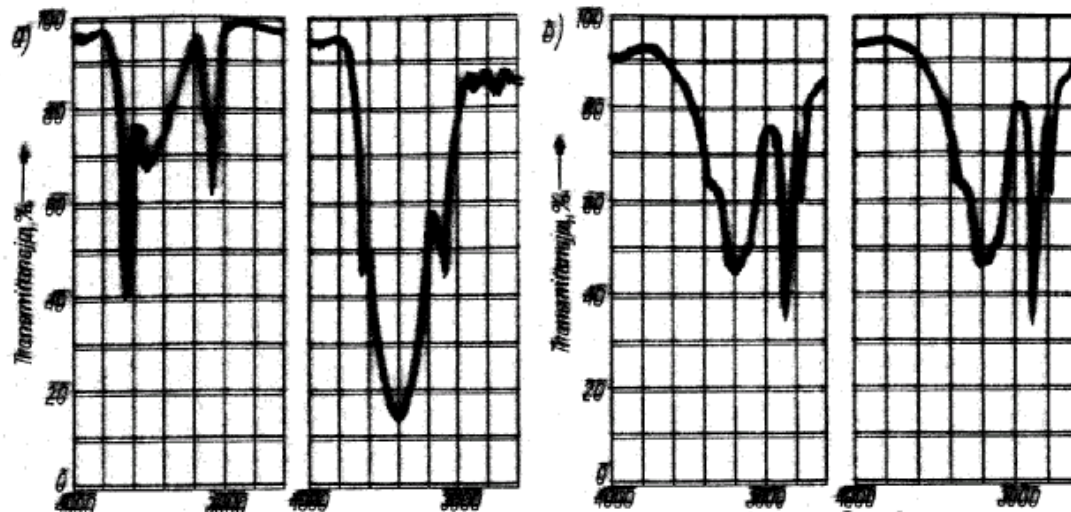
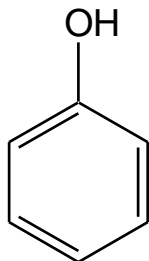


WPŁYW WIĄZANIA WODOROWEGO NA PASMO ν_{OH}



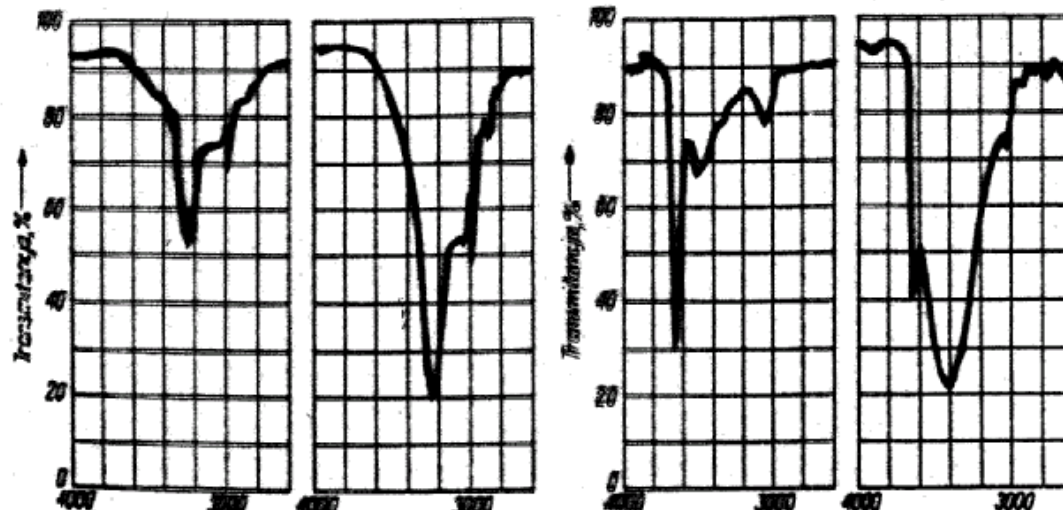
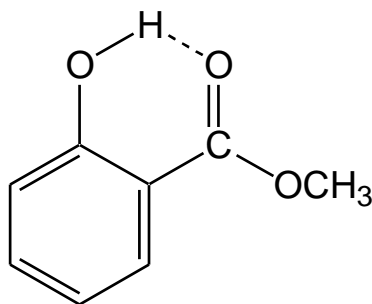
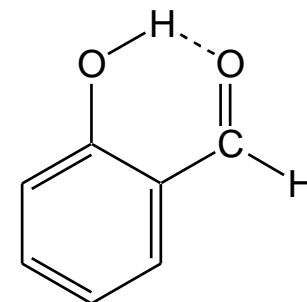
Rys. 7.39. Widma w podczerwieni alkoholu izobutyłowego. Roztwory alkoholu w CCl_4 . Stężenia:
a) 0,1 mol/dm³; b) 0,2 mol/dm³; c) 0,3 mol/dm³; d) 1 mol/dm³

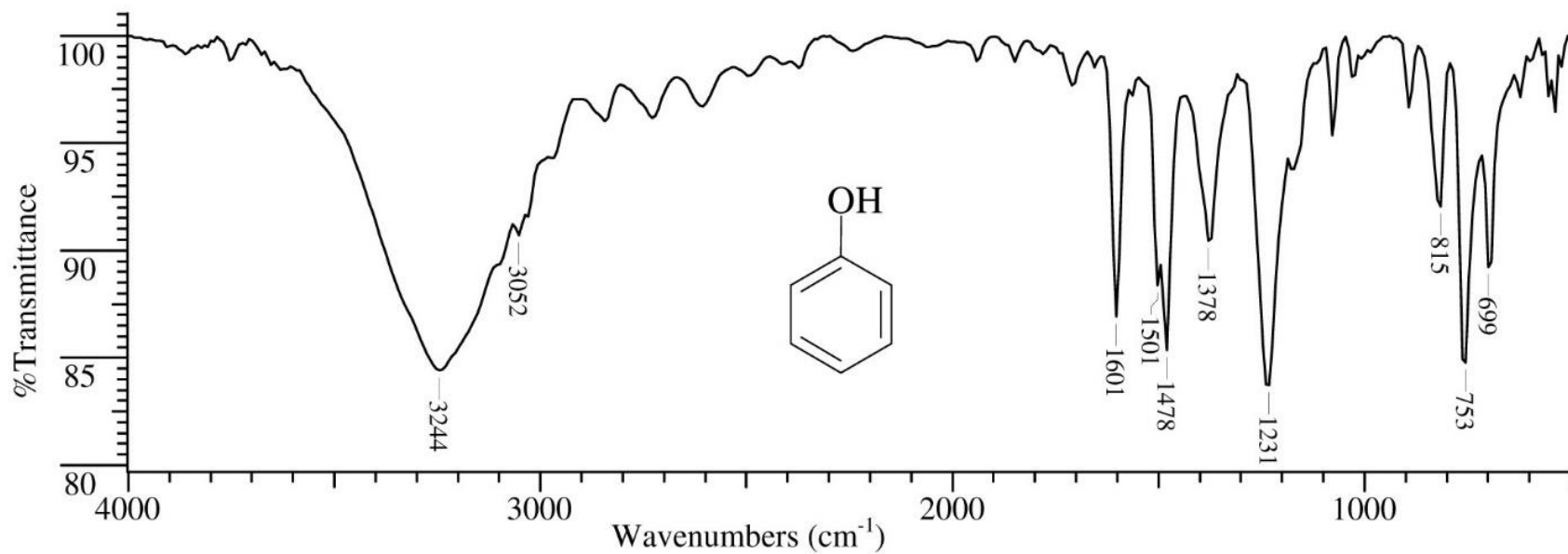
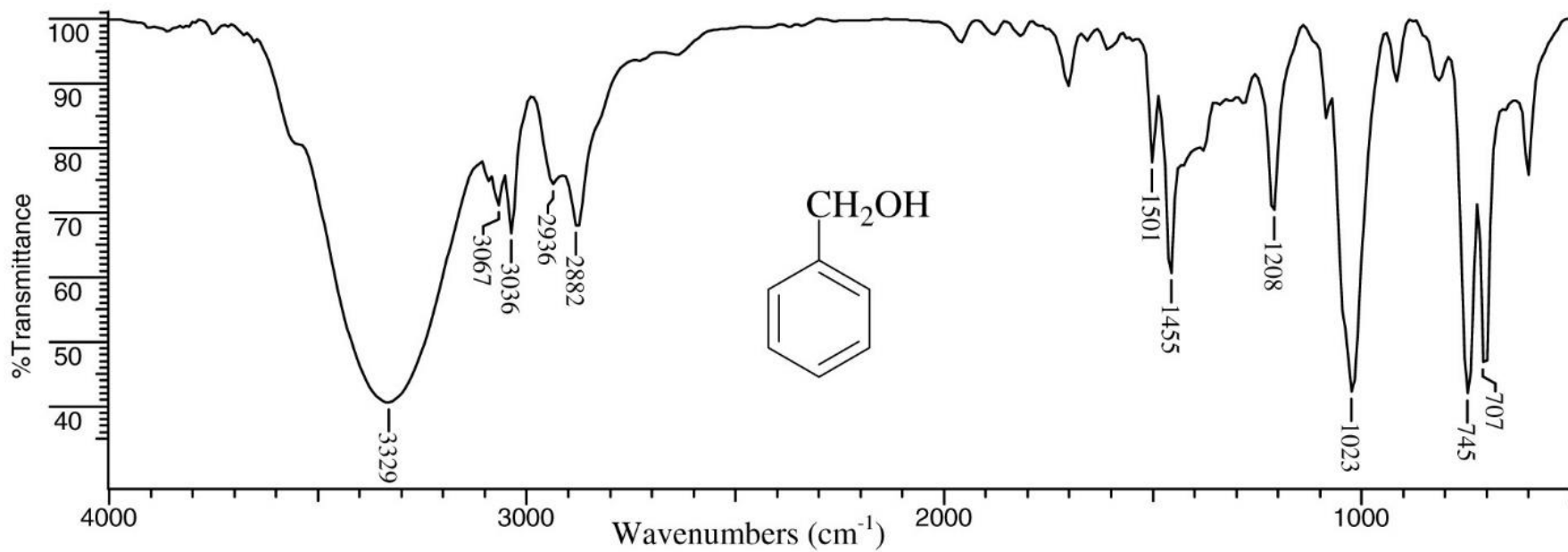
WPŁYW STĘŻENIA NA PASMO ν_{OH}



Zmiana stężenia: 0.1 \rightarrow 1.0 mol/l

Zmiana grubości kuwety: 1.01 \rightarrow 0.115 mm





Drganie rozc. C–O

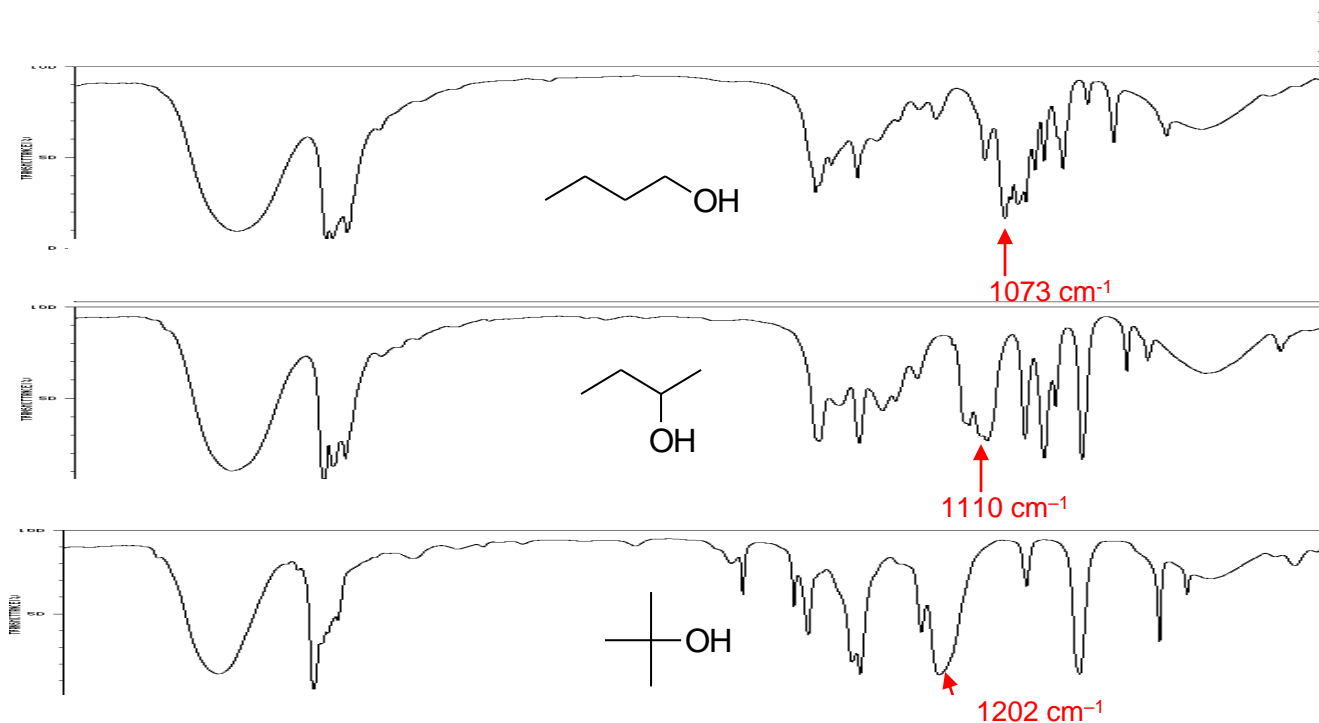
• Alkohole ($1260\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$)

• Fenole ($1800\text{--}1260\text{ cm}^{-1}$)

I-rzędowy: $1050\text{--}1085\text{ cm}^{-1}$

II-rzędowy: $1085\text{--}1125\text{ cm}^{-1}$

III-rzędowy: $1125\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$



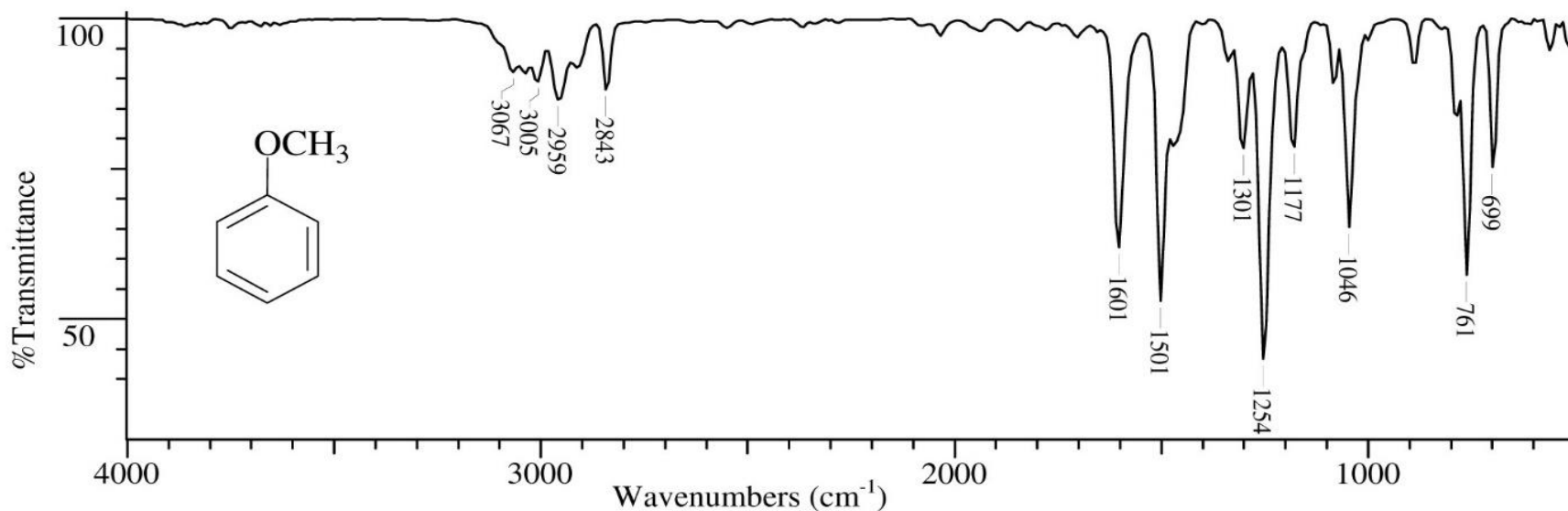
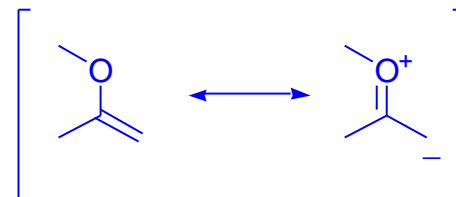
Etery

- pasma drgań rozc. C–O–C są silne ze względu na duży moment dipolowy

Etery alifatyczne: silne pasmo drgania rozc. asymetrycznego 1150-1085 cm^{-1} (zwykle ok. 1125 cm^{-1}), słabe pasmo drgania rozc. symetrycznego przy niższych częstotliwościach

Etery alkilowo-arylowe: drganie asym. 1275-1200 cm^{-1}
drganie sym. 1075-1020 cm^{-1}

Etery alkilowo-winyłowe : drganie asym. 1225-1200 cm^{-1}
drganie sym. 1075-1020 cm^{-1}

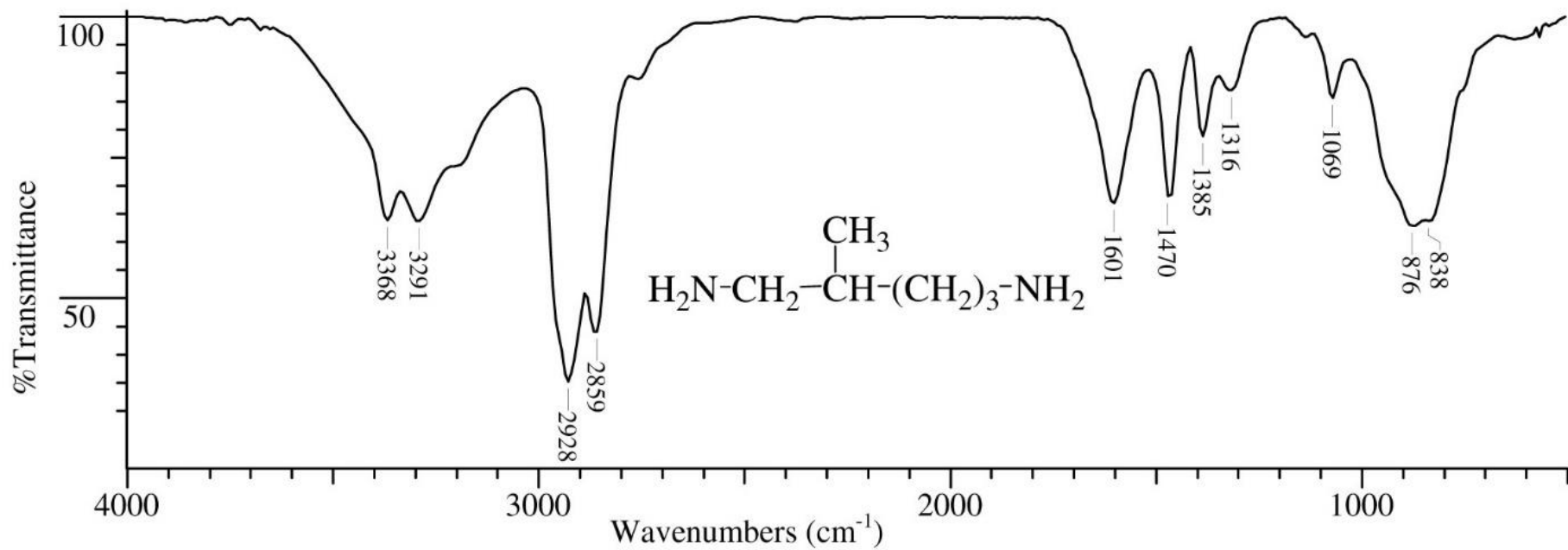


Aminy

- NH rozc.

- w rozcieńczonych roztworach aminy I-rzędowe (RNH_2) mają 2 pasma w zakresie $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ od drgania asymetrycznego i symetrycznego N-H.
- w rozcieńczonych roztworach, I-rzędowe (R_2NH) mają pojedyncze pasmo przy $3350\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$.
- słabsze i ostrzejsze niż OH
- czyste alkilowe aminy I-rzędowe absorbują przy $3400\text{-}3300$ i $3330\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$.

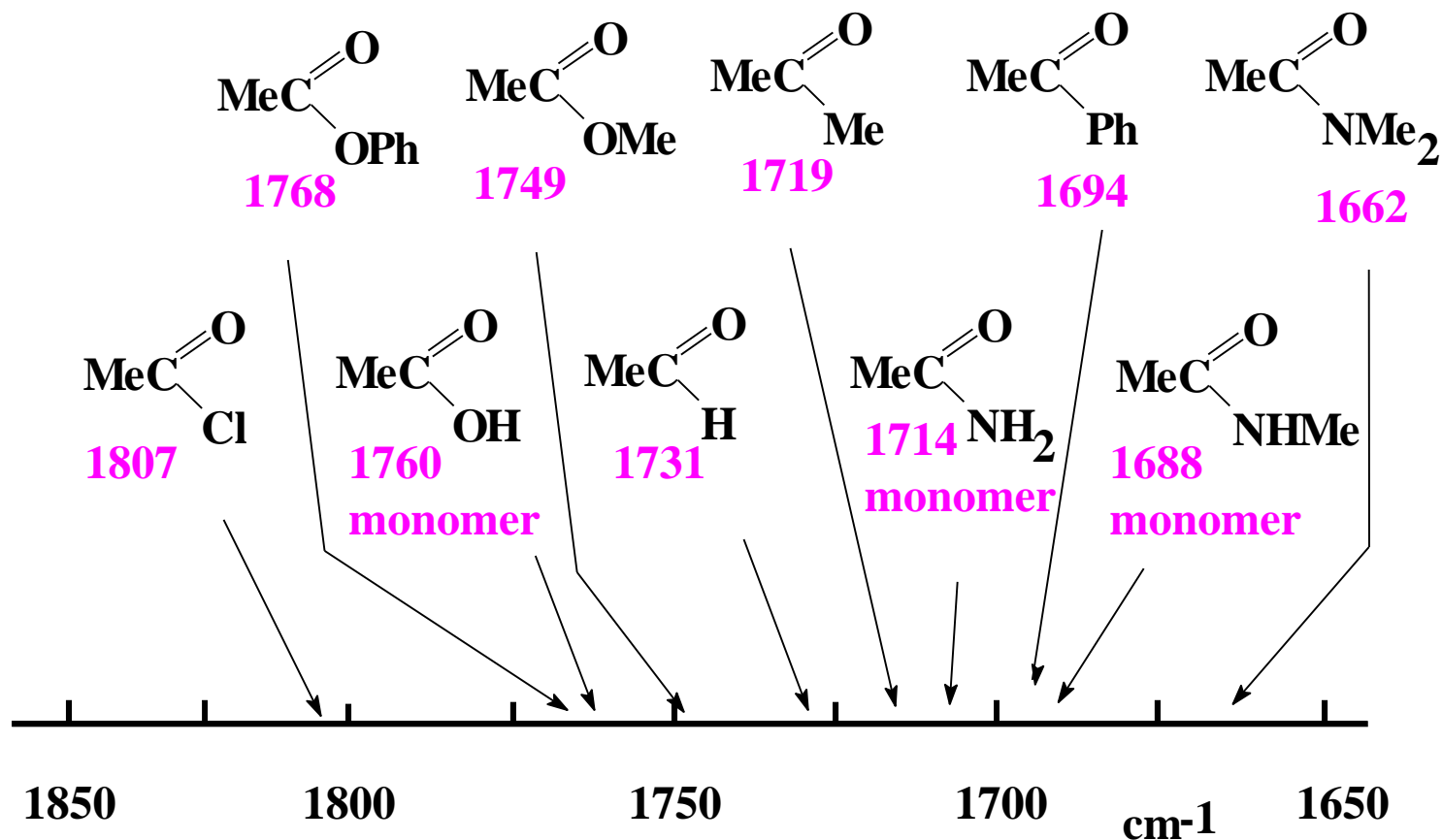
Aminy aromatyczne absorbują przy nieco wyższych częstościach.



ZWIĄZKI KARBONYLOWE

Silne pasmo C=O rozcz.

Czynniki wpływające na położenie: (1) charakter elektronowy i steryczny grup sąsiadujących (2) efekty rezonansowe (3) wiązanie wodorowe (4) naprężenie pierścienia (5) stan skupienia



**Wpływ efektów elektronowych na położenie pasma drgania rozc.
grupy C=O**

dominuje efekt indukcyjny (*I*-)

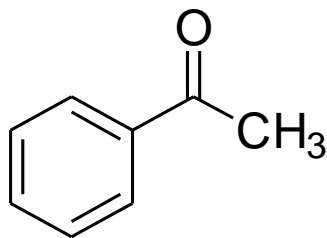
G	ν C=O (cm⁻¹)
Cl	1815–1785
F	~1869
Br	1812
OH (monomer)	1760
OR	1750–1735

dominuje efekt rezonansowy (*M*+)

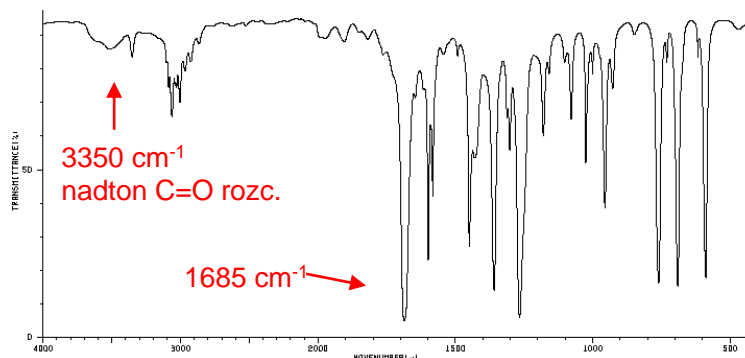
G	ν C=O (cm⁻¹)
NH ₂	1695–1650
SR	1720–1690

Ketony

- alifatyczne: silne pasmo 1715-1720 cm^{-1}
- efekt **rezonansowy** - grupa alkenylowa lub fenyłowa przesuwa pasmo w kierunku niższej częstości: 1685-1666 cm^{-1}

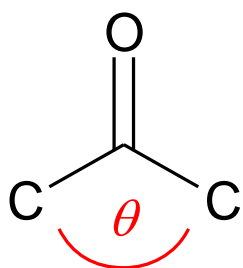


1685 cm^{-1}

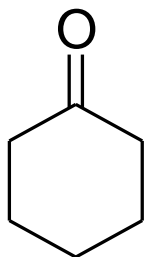


Ketony cykliczne

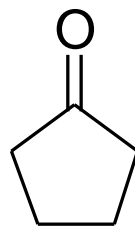
Wartość kąta walencyjnego θ wpływa na częstość absorpcji pasma drgania grupy C=O



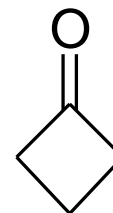
W naprężonych pierścieniach oddziaływanie z wiązaniami C-C zwiększa częstość drgań grupy C=O



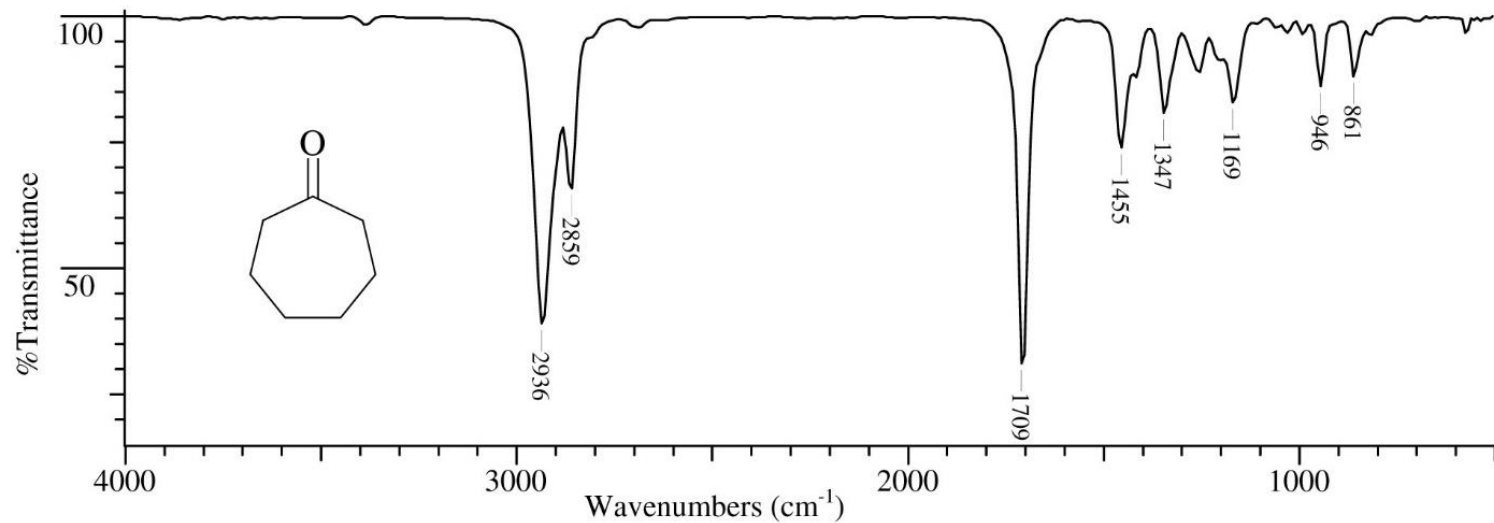
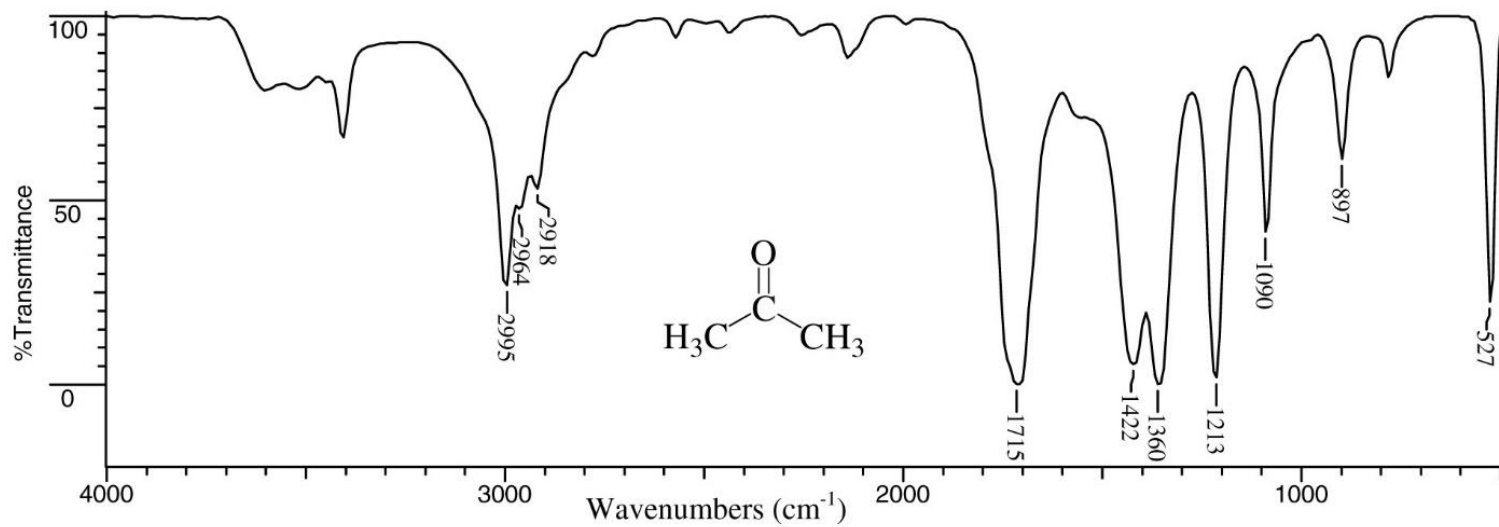
1715 cm⁻¹



1751 cm⁻¹



1775 cm⁻¹



Aldehydy

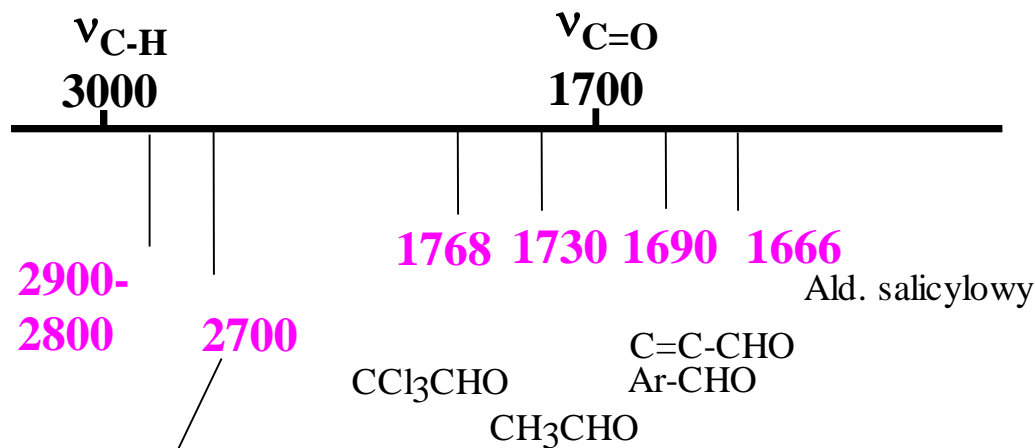
C=O rozcz.

- Alifatyczne: $1740-1720\text{ cm}^{-1}$
- Podstawniki elektrono-akceptorowe przesuwają w kierunku wyższych częstości
- Grupy sprzężone przesuwają pasmo w kierunku niższych częstości ($1710-1685\text{ cm}^{-1}$)

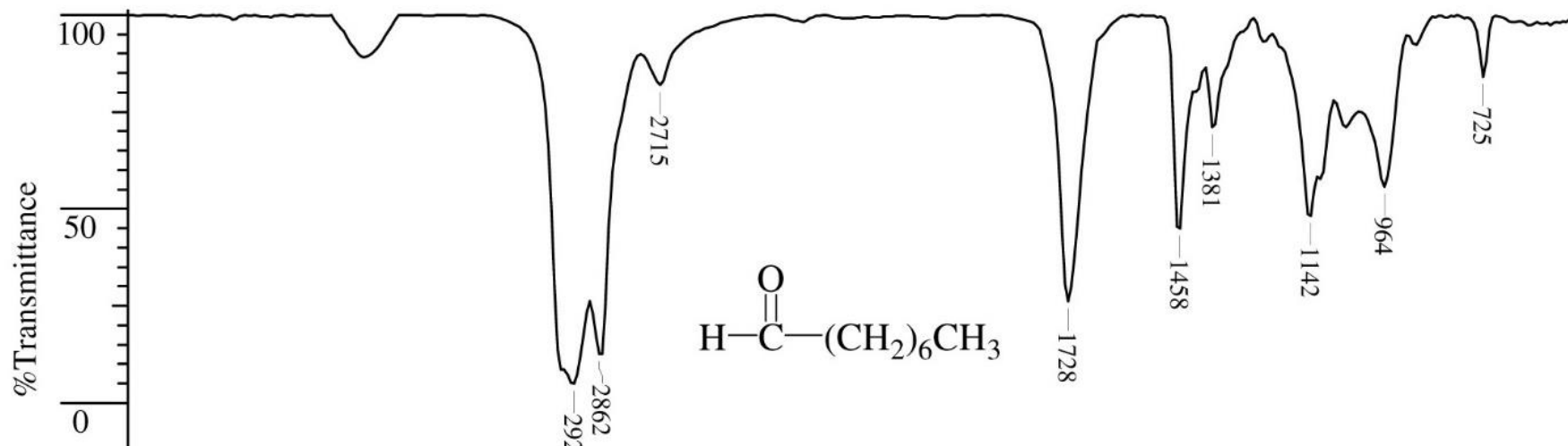
C–H rozcz.

$2830-2695\text{ cm}^{-1}$ - 1 lub 2 pasma (drugie z nich jest nadtonem drgania zginającego wiązania C–H aldehydu wzmocnionym przez rezonans Fermiego)

ALDEHYDY



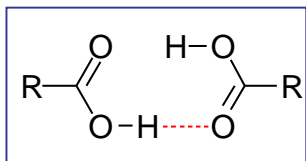
rezonans Fermiego
między drganiem $\nu_{\text{C-H}}$
a pierwszym nadtonem $\delta_{\text{C-H}}$ (ok. 1390)



Kwasy karboksylowe

OH rozc.

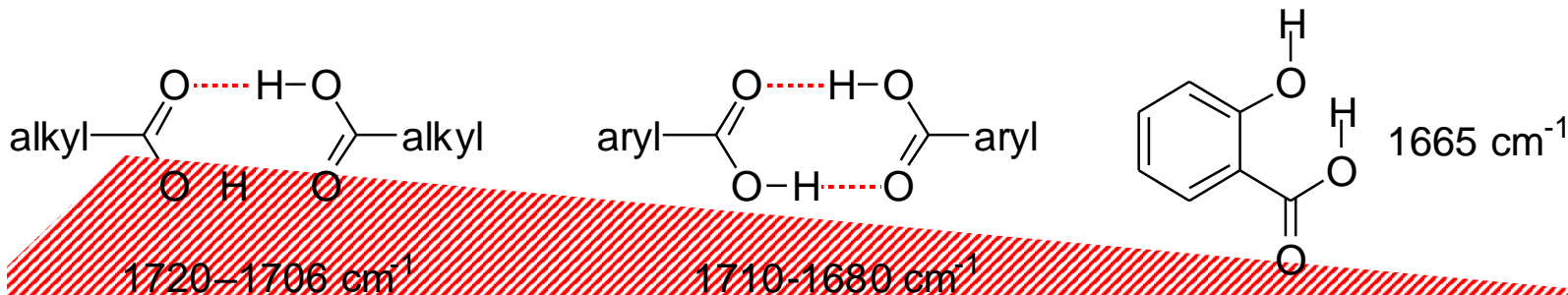
- pasmo wolnej grupy OH (ca. 3520 cm^{-1}) tylko w fazie gazowej lub bardzo rozcieńczonych ($<0.01\text{ M}$) roztworach w rozp. niepolarnym

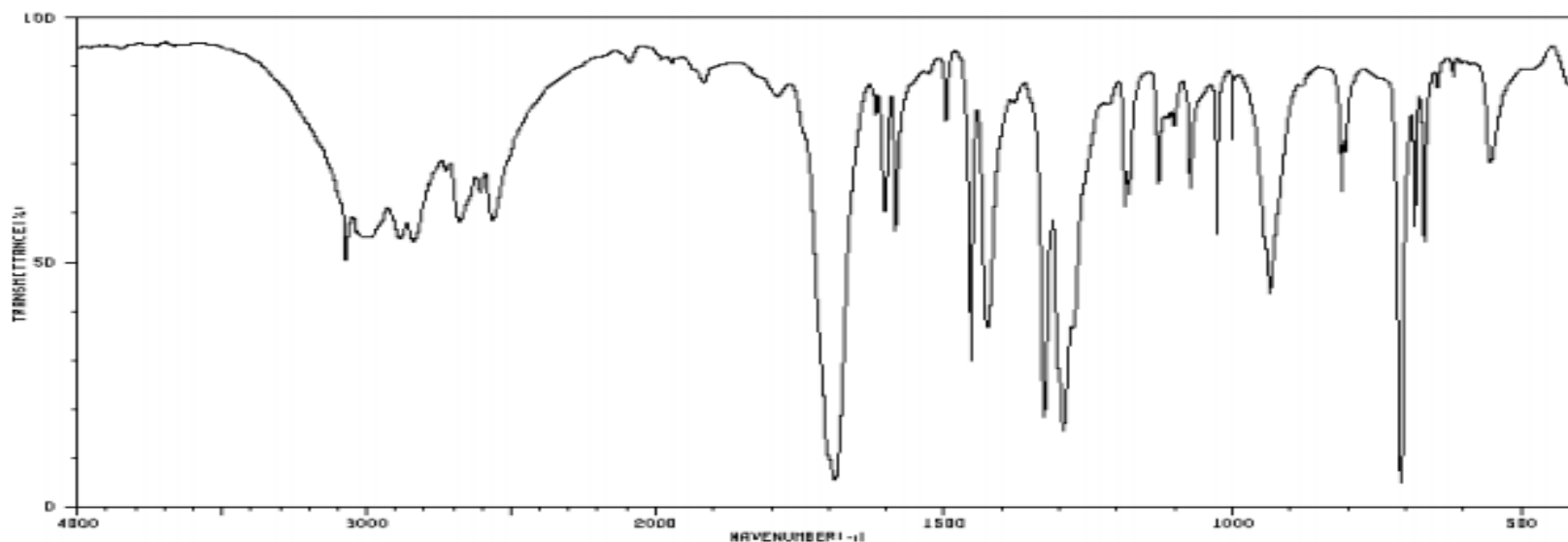
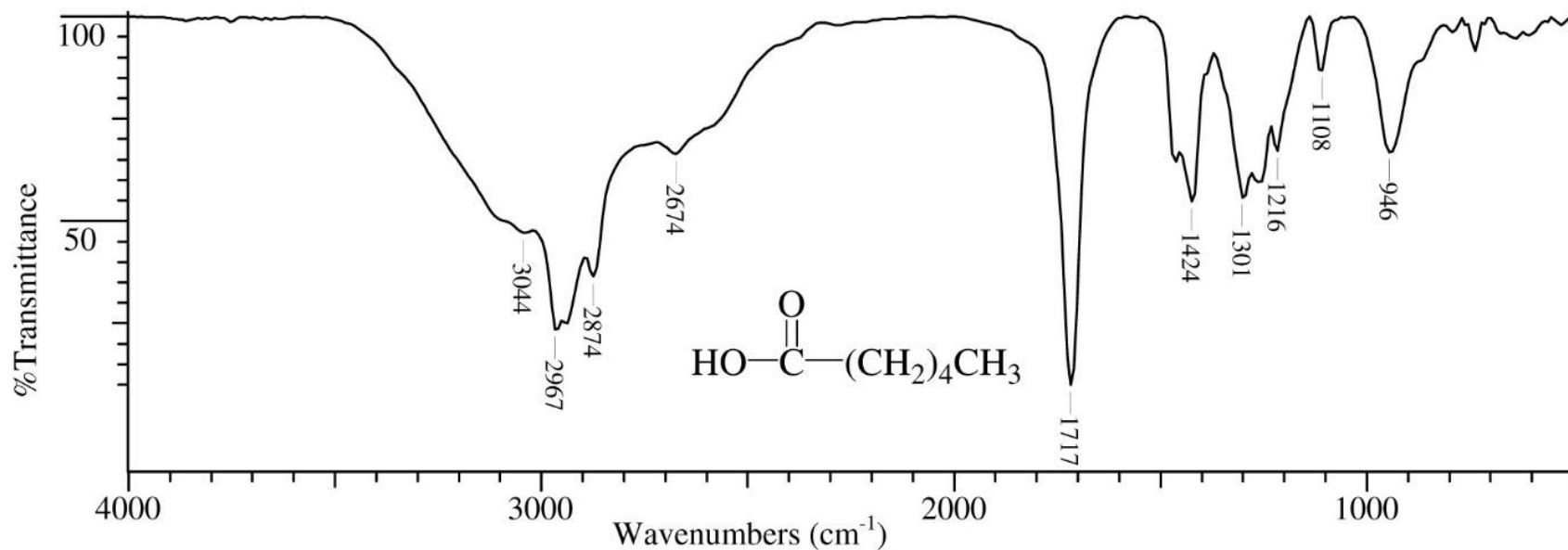


silne drganie rozc. OH w zakresie $3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ z maksimum przy ok. 3000 cm^{-1}

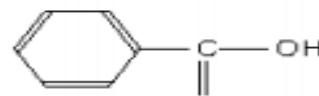
C=O rozc.

- monomer: 1760 cm^{-1} – kwasy alifatyczne
- dimer: Wiązanie wodorowe obniża częstość, zwłaszcza jeśli jest wewnątrzcząsteczkowe





3073	49	2678	57	1426	36	1112	77	936	42
3012	53	2607	62	1327	17	1107	77	812	62
2998	53	2564	57	1294	14	1102	74	805	70
2986	53	1689	6	1187	58	1074	62	708	4
2886	52	1603	58	1180	60	1028	53	685	55
2838	52	1585	58	1120	84	1003	33	662	52



Estry karboksylowe

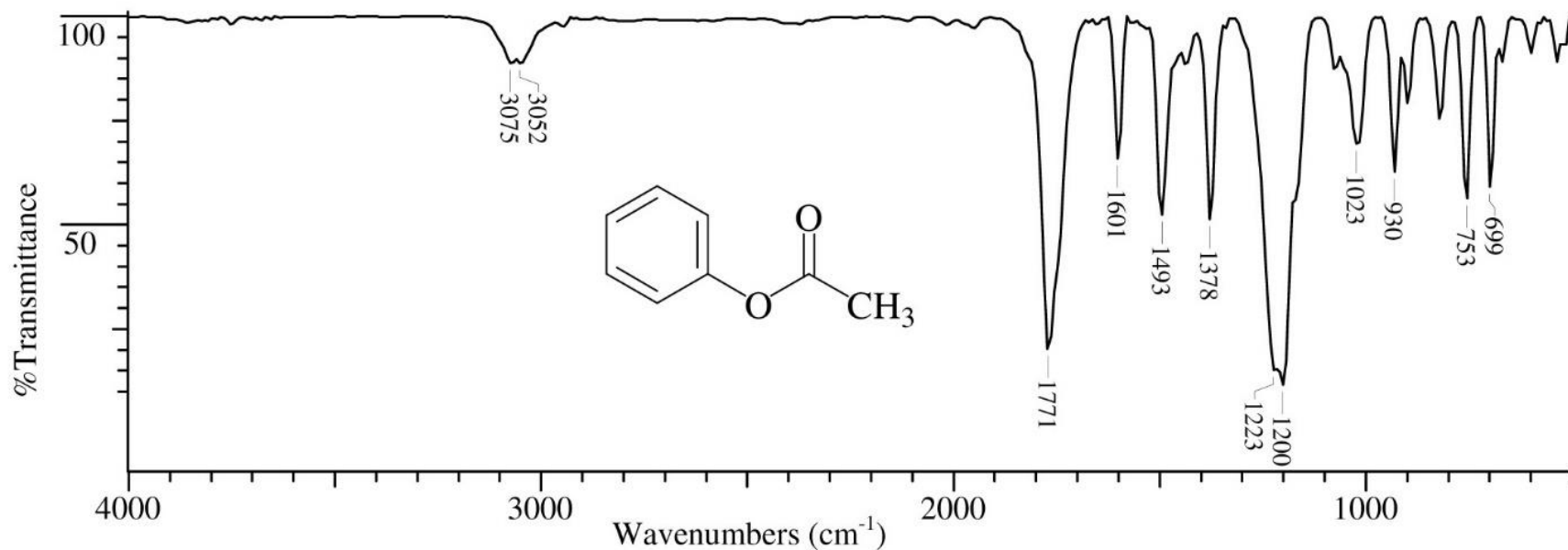
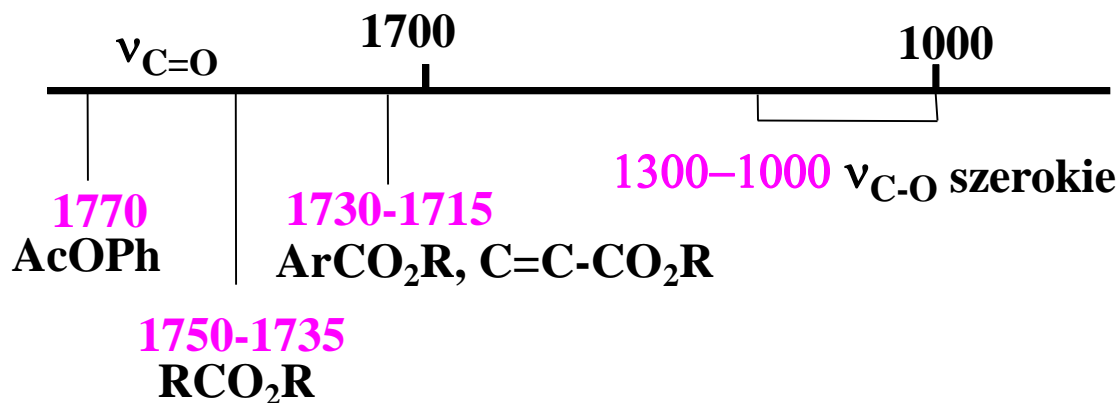
C=O rozc.

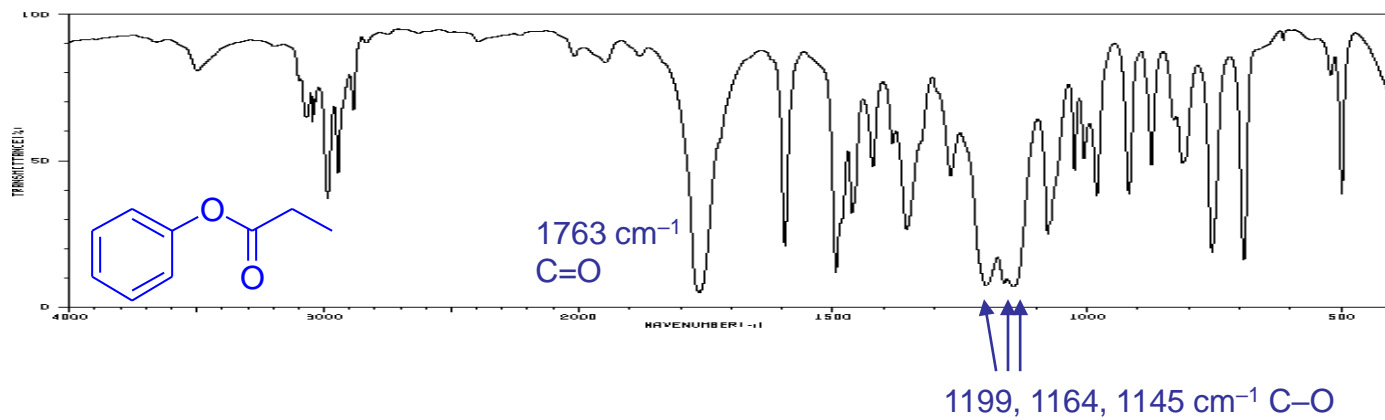
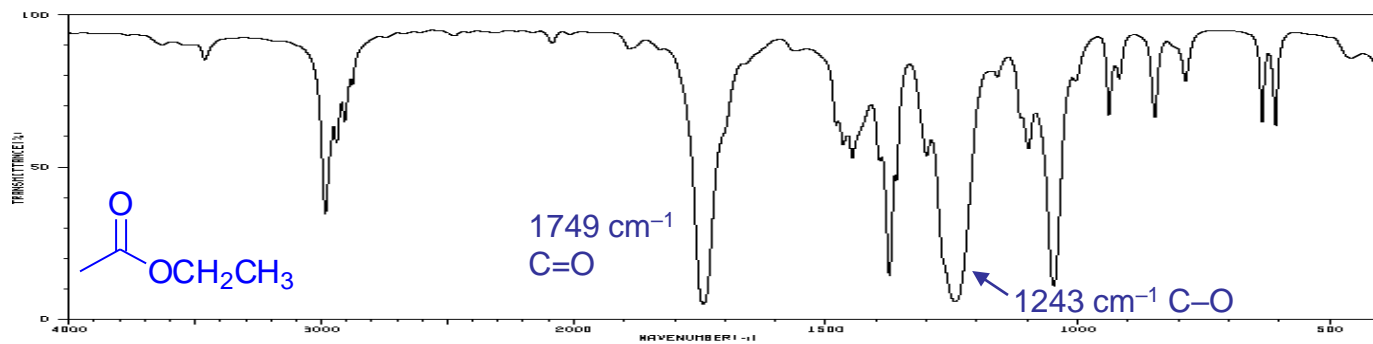
- nasycone estry alifatyczne: C=O: 1750–1735 cm^{-1}
- mrówczany, α,β -nienasycone, benzoesany: 1730-1715 cm^{-1}
- estry winylowe i fenyłowe: 1770-1780 cm^{-1}

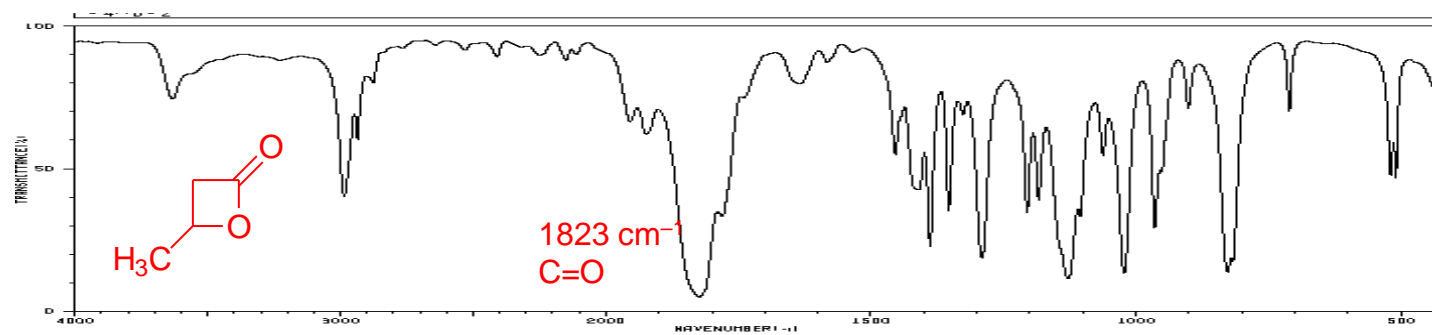
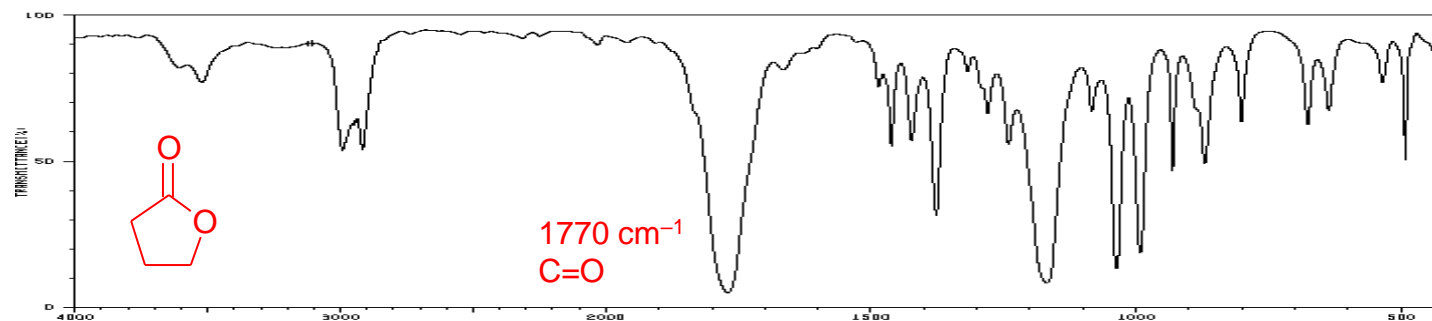
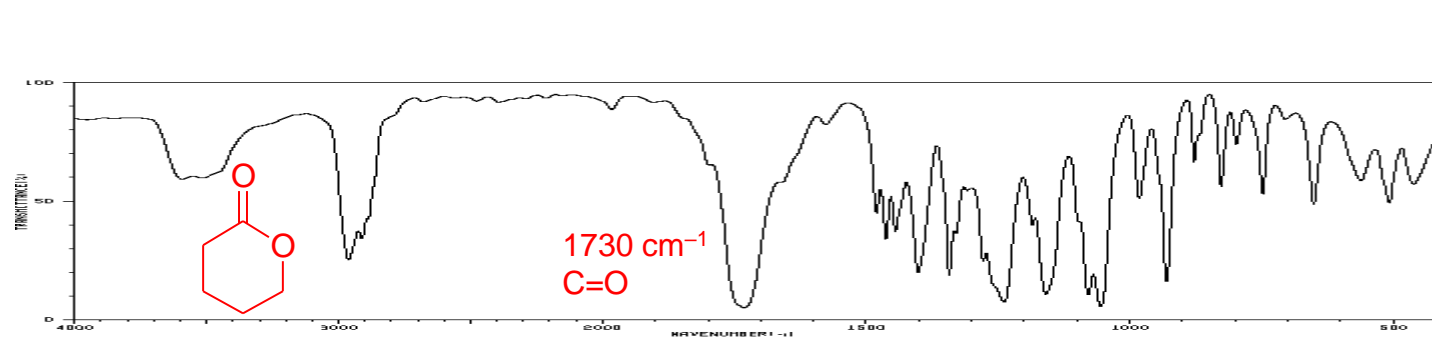
C–O rozc. (silne pasma)

- nasycone estry alifatyczne (oprócz octanów): C–O: 1210–1163 cm^{-1}
- octany: 1240 cm^{-1}
- α,β -nienasycone: 1300–1160 cm^{-1}
- benzoesany : 1310–1250 cm^{-1}

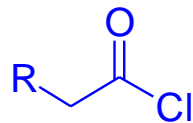
Estry karboksylowe



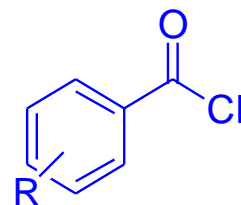




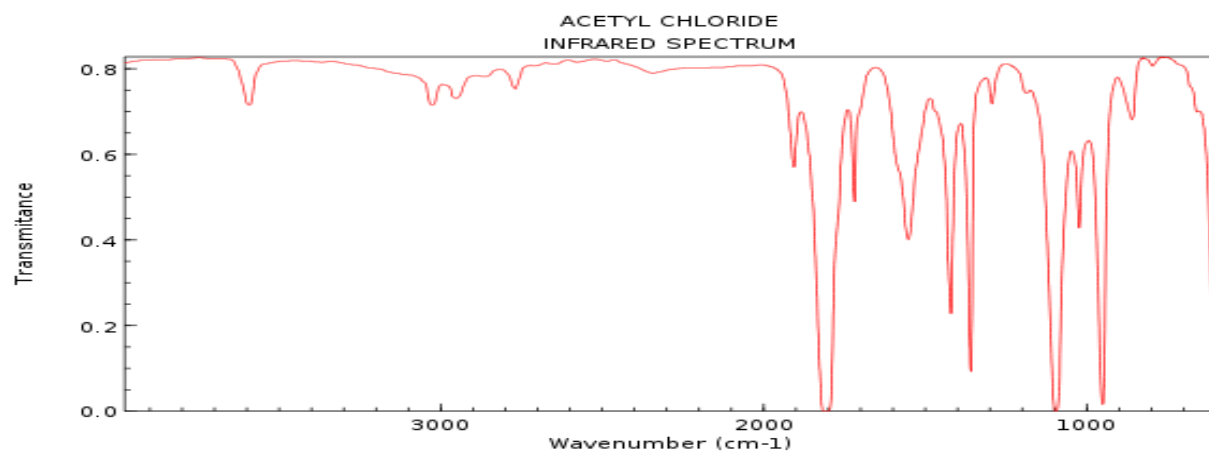
Chlorki kwasowe



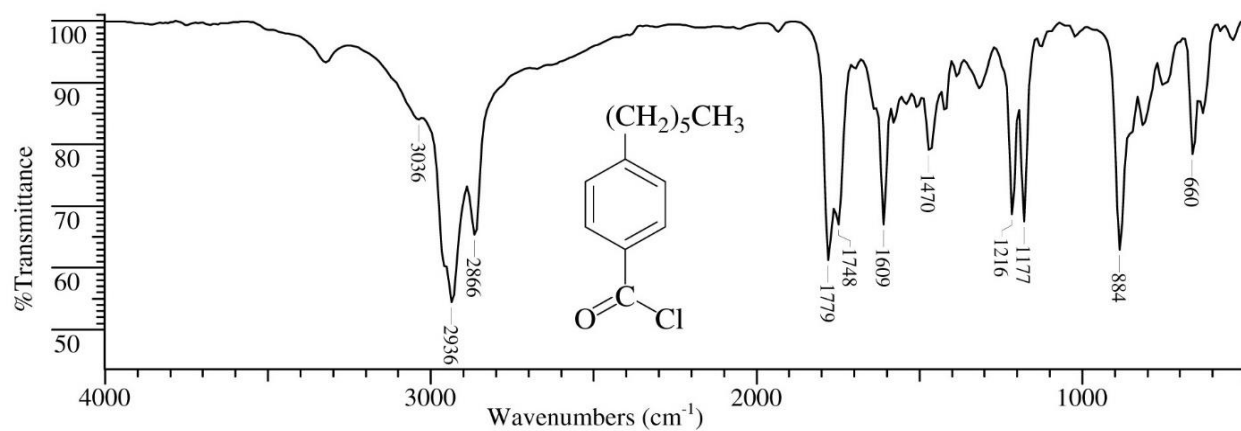
1815–1785 cm^{-1}



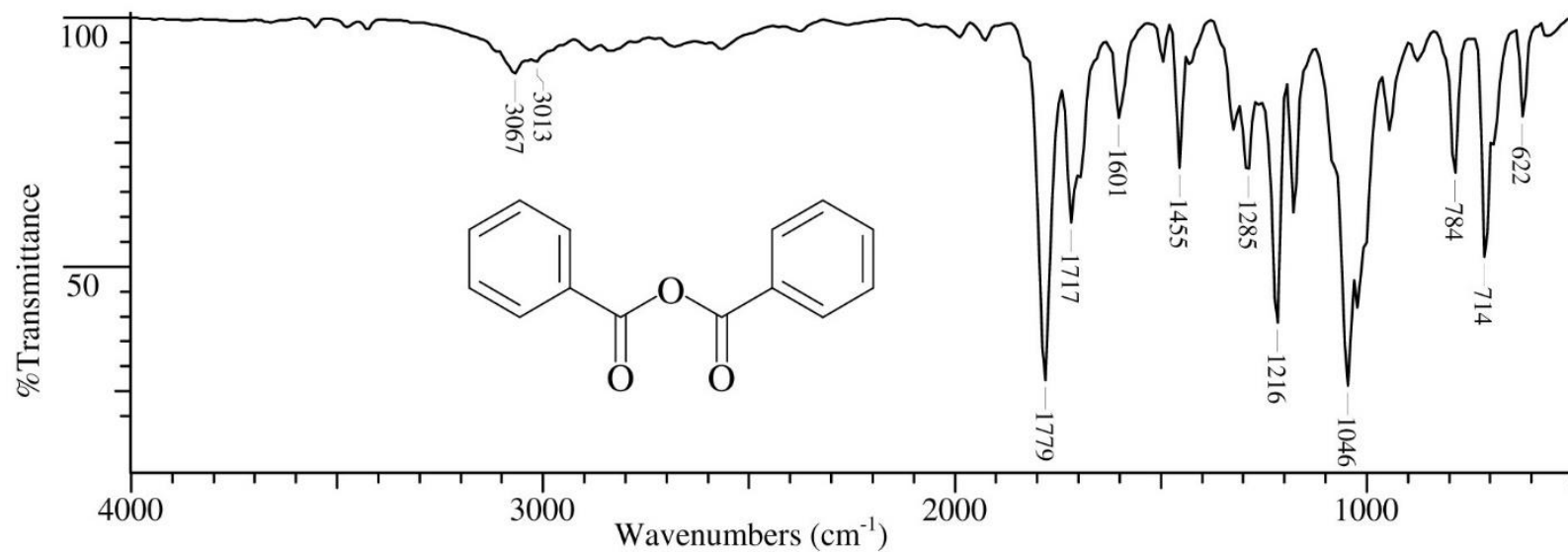
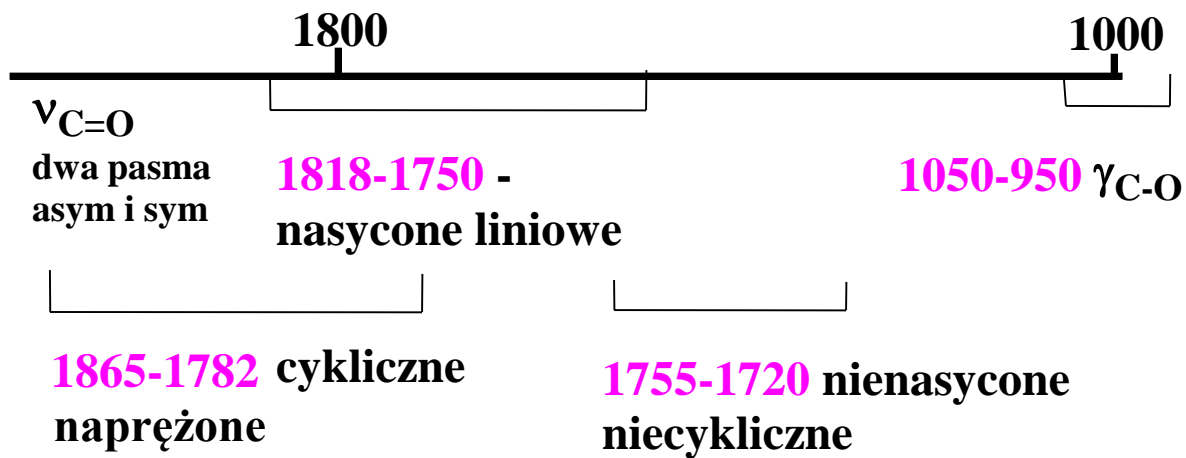
1800–1770 cm^{-1}



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry/>)



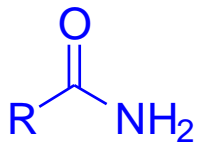
Bezwodniki kwasowe



Amidy

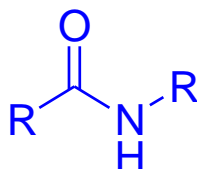
NH rozcz.:

Dwa pasma



3520 (as), 3400 (s) cm^{-1} (rozcieńczony)

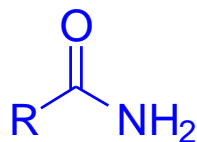
3350 (as), 3180 (s) cm^{-1} (stężony roztwór)



3500–3400 cm^{-1} (rozcieńczony)

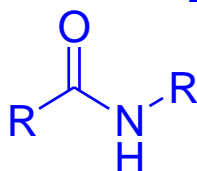
3330–3060 (s) cm^{-1} , szereg pasm – wiązanie wodorowe (stęż.)

C=O rozcz. (I pasmo amidowe):



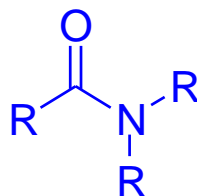
1690 cm^{-1} (rozcieńczony)

1650 cm^{-1} (stęż) (oprócz CH_3CONH_2 , - 1694 cm^{-1})



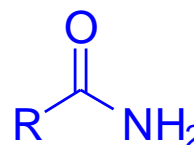
1680–1700 cm^{-1} (rozcieńczony)

1640 cm^{-1} (stęż)

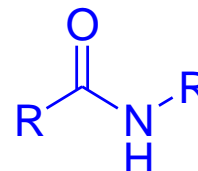


1680–1630 cm^{-1} (brak wiązania wodorowego w rozp. aprotonowych)

NH deform. (II pasmo amidowe):

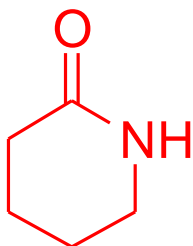


1620–1590 cm^{-1}

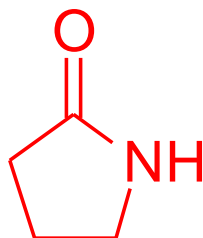


1550–1510 cm^{-1}

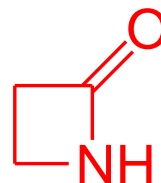
Amidy cykliczne (laktamy)



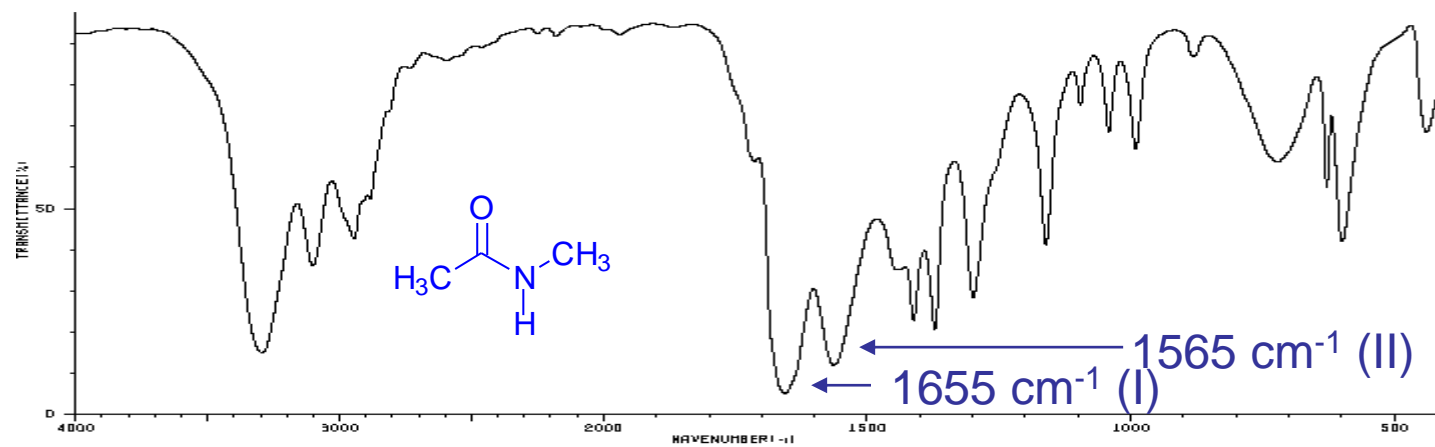
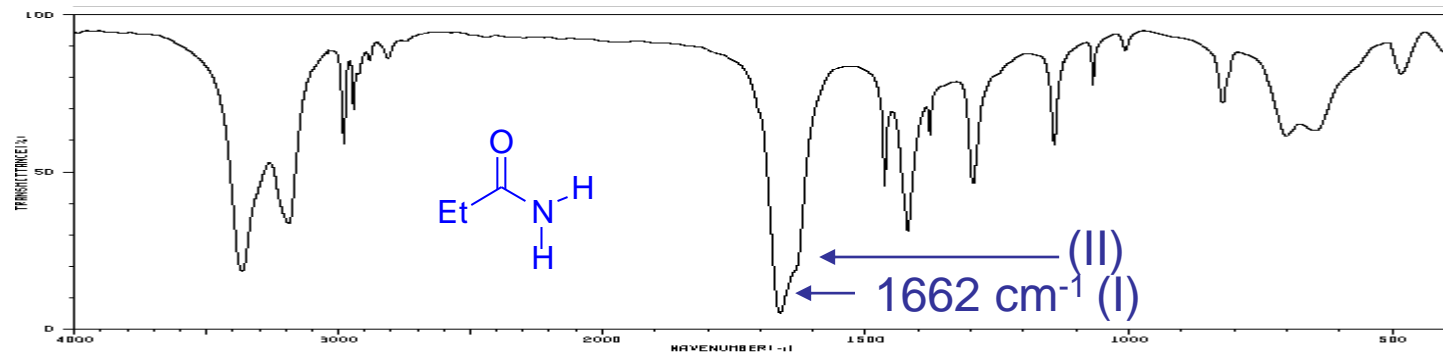
1650 cm^{-1}



1750-1700 cm^{-1}



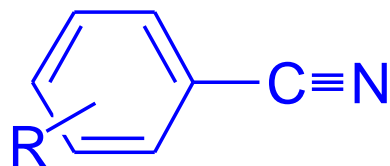
1760-1730 cm^{-1}



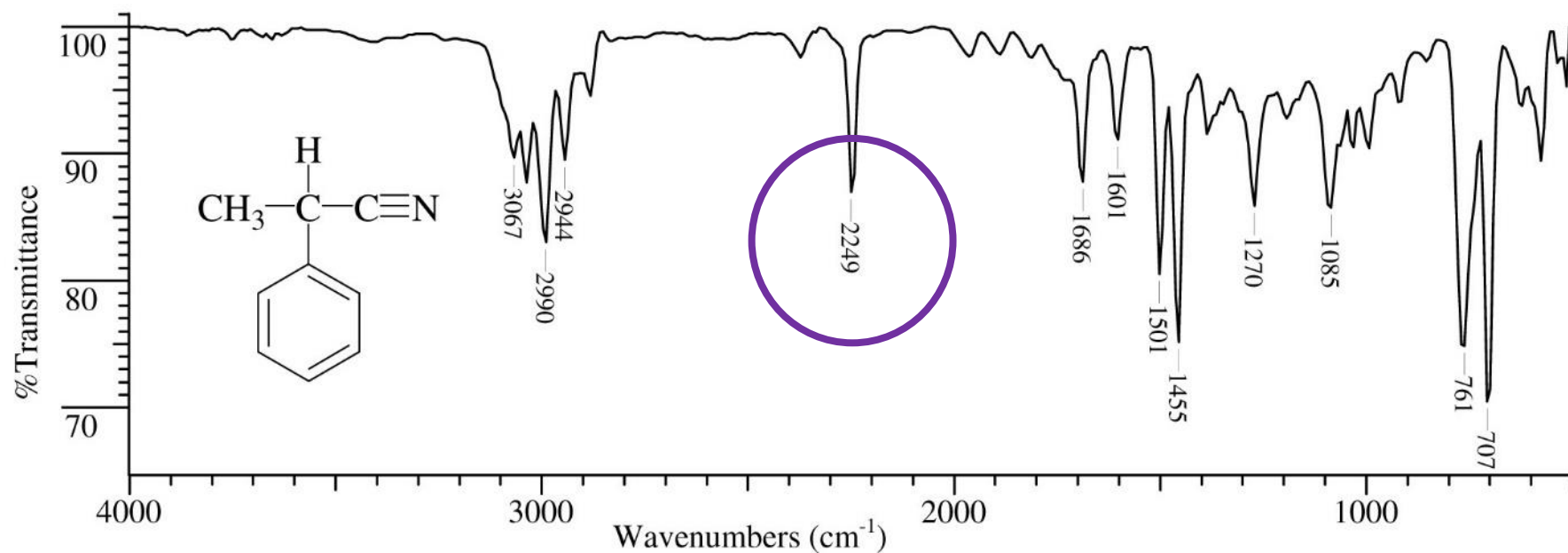
Nitrile

alkyl—C≡N

2260-2240 cm^{-1}

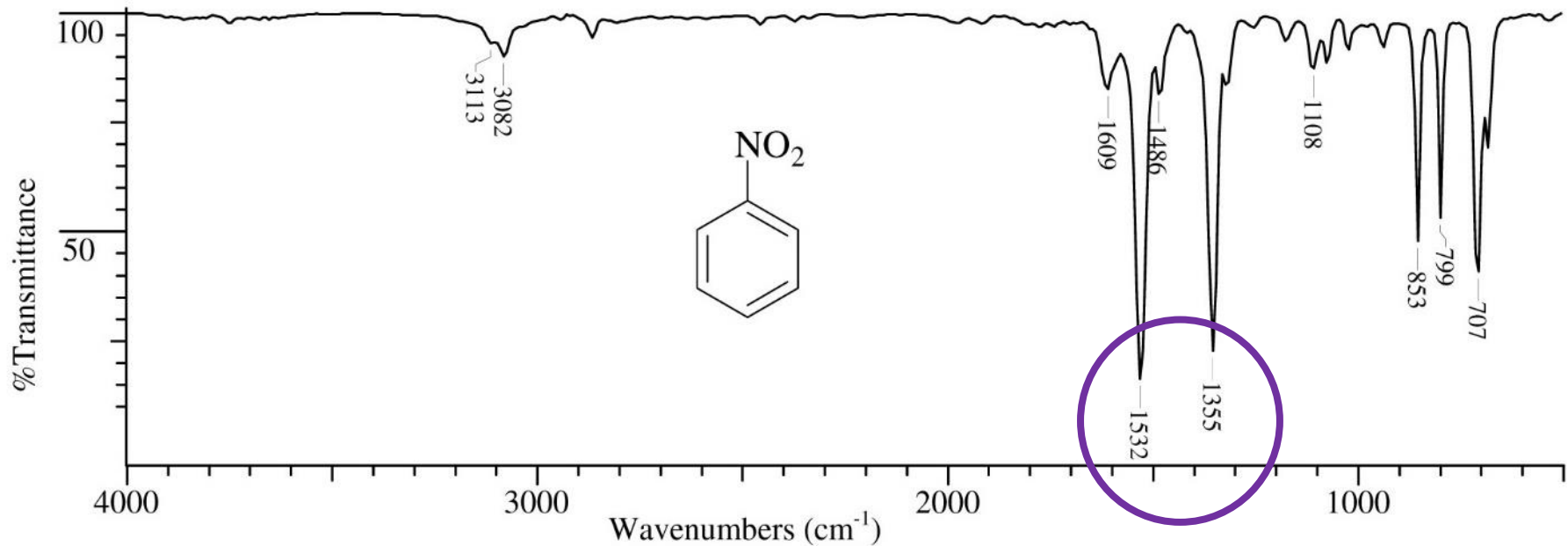


2240-2222 cm^{-1}



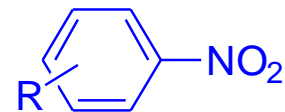
Związki nitrowe

- 2 pasma drgań rozc. asymetrycznego i symetrycznego



alkylNO₂

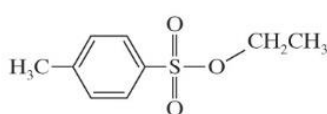
1550 cm^{-1} and 1372 cm^{-1}



1550-1500 cm^{-1} and 1360-1290 cm^{-1}

GRUPA SULFONIANOWA SO₃R

10425-6 CAS [80-40-0]
Ethyl *p*-toluenesulfonate



FW 200.26
mp 32-34°C
bp 162°C/10mm

d 1.174
Fp 316°F
n_D 1.5110

IR III, 1166C
NMR II, 2,831D
Merck 10,3805

1355.5	1005.4	778.3
1177.4	918.4	662.5
1095.2	817.1	555.3

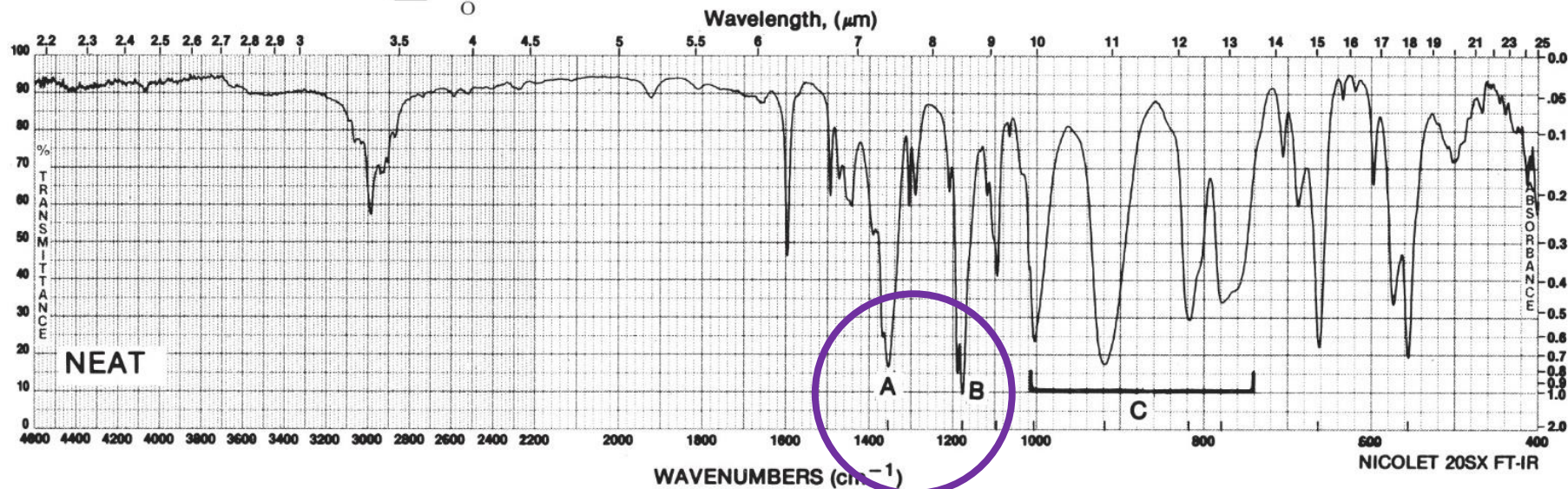
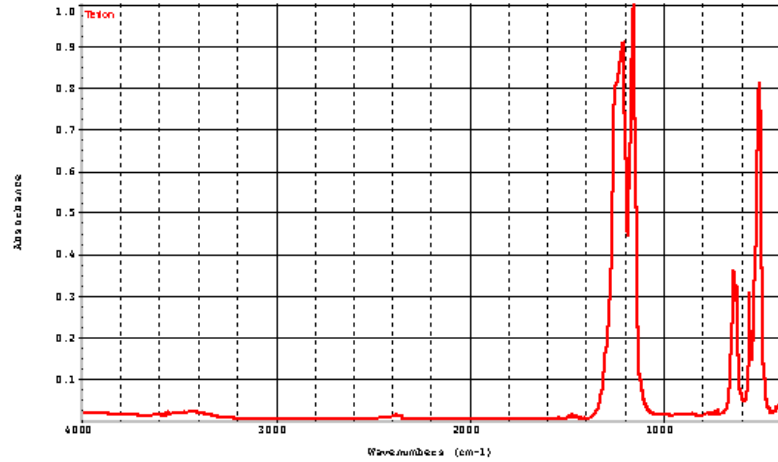


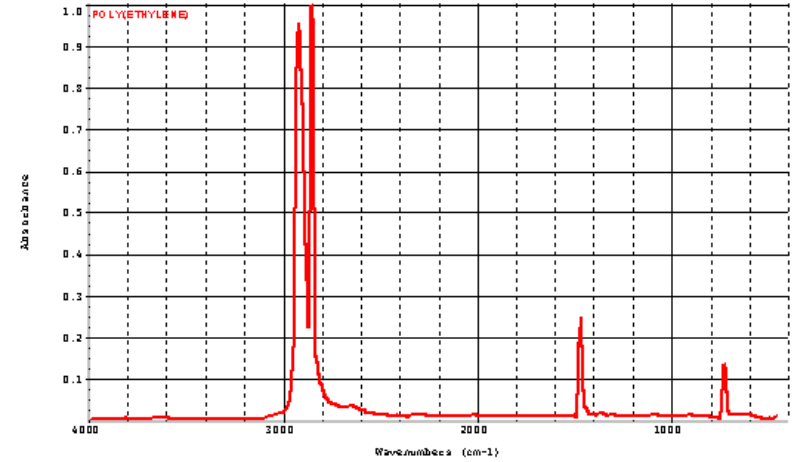
TABLE 2.8 Stretching Frequency of Sulfonates, Sulfates, Sulfonic acids, and Sulfonate salts

Class	Stretching Frequency (cm ⁻¹)
Sulfonates (covalent)	1372–1335, 1195–1168
Sulfates (organic)	1415–1380, 1200–1185
Sulfonic acids	1350–1342, 1165–1150
Sulfonate salts	~1175, ~1055

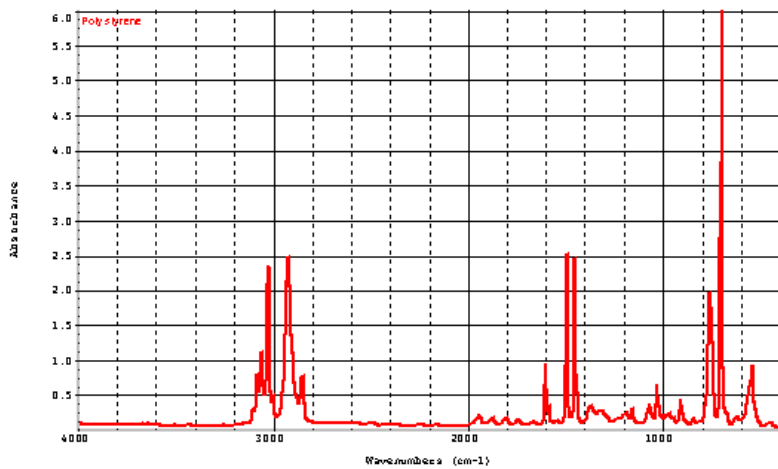
teflon



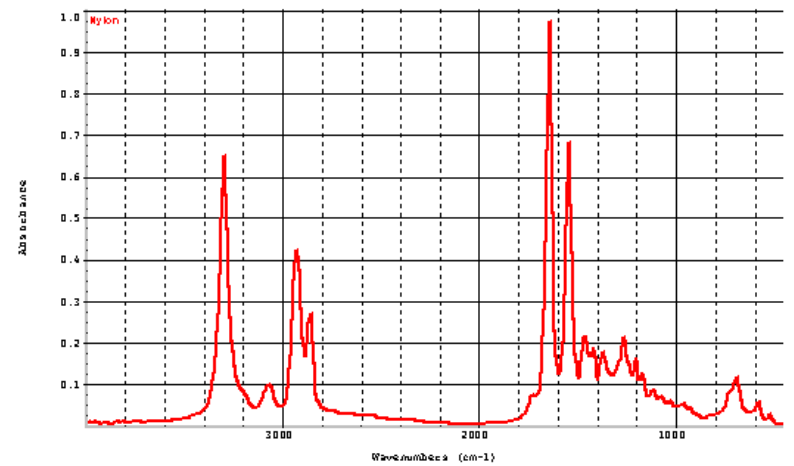
polietylen



polistyren

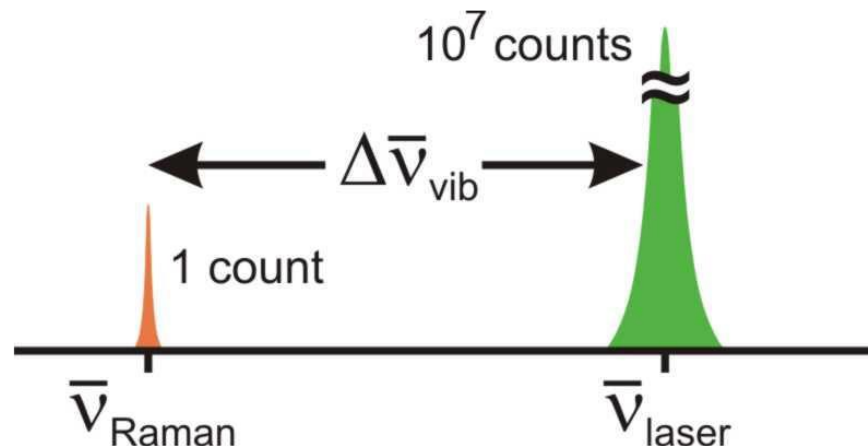
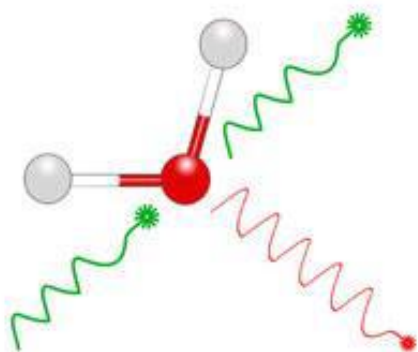


nylon (poliamid)



Spektroskopia oscylacyjna Ramana

- **Efekt Ramana** jest oparty na nieelastycznym rozpraszaniu promieniowania monochromatycznego
- dotyczy tylko znikomego ułamka wiązki fotonów (ok. 10^{-7}).



Chandrasekhara Venkata Raman
 (चन्द्रशेखर वेङ्कट रामन)
 Nagroda Nobla 1930

Rozpraszanie Ramana:

- Polaryzowalność α zmienia się w czasie drgania
- Polaryzowalność jest parametrem, który opisuje w jakim stopniu *orbital molekularny cząsteczki może ulec deformacji pod wpływem pola elektrycznego (E)*
- *Pole elektryczne może zdeformować chmurę elektronową – powstaje wówczas **indukowany elektryczny moment dipolowy** μ_{ind}*

$$\mu_{\text{ind}} = \alpha E$$

Natężenie składowej elektrycznej pola elektromagnetycznego zmienia się w czasie:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Dipol indukowany drga z częstotliwością ν_0 :

$$\mu_i = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Polaryzowalność zmienia się w trakcie oscylacji o częstotliwości ν :

$$\alpha(q) = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} Q \cos(2\pi\nu t)$$

Po podstawieniu mamy wyrażenie opisujące zmianę dipola indukowanego w czasie z uwzględnieniem oscylacji molekuly:

$$\mu_i = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} Q E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu t)$$

Z trygonometrii wynika, że: $\cos \alpha \cos \beta = \frac{1}{2} \cos(\alpha + \beta) + \frac{1}{2} \cos(\alpha - \beta)$

A zatem można zapisać:

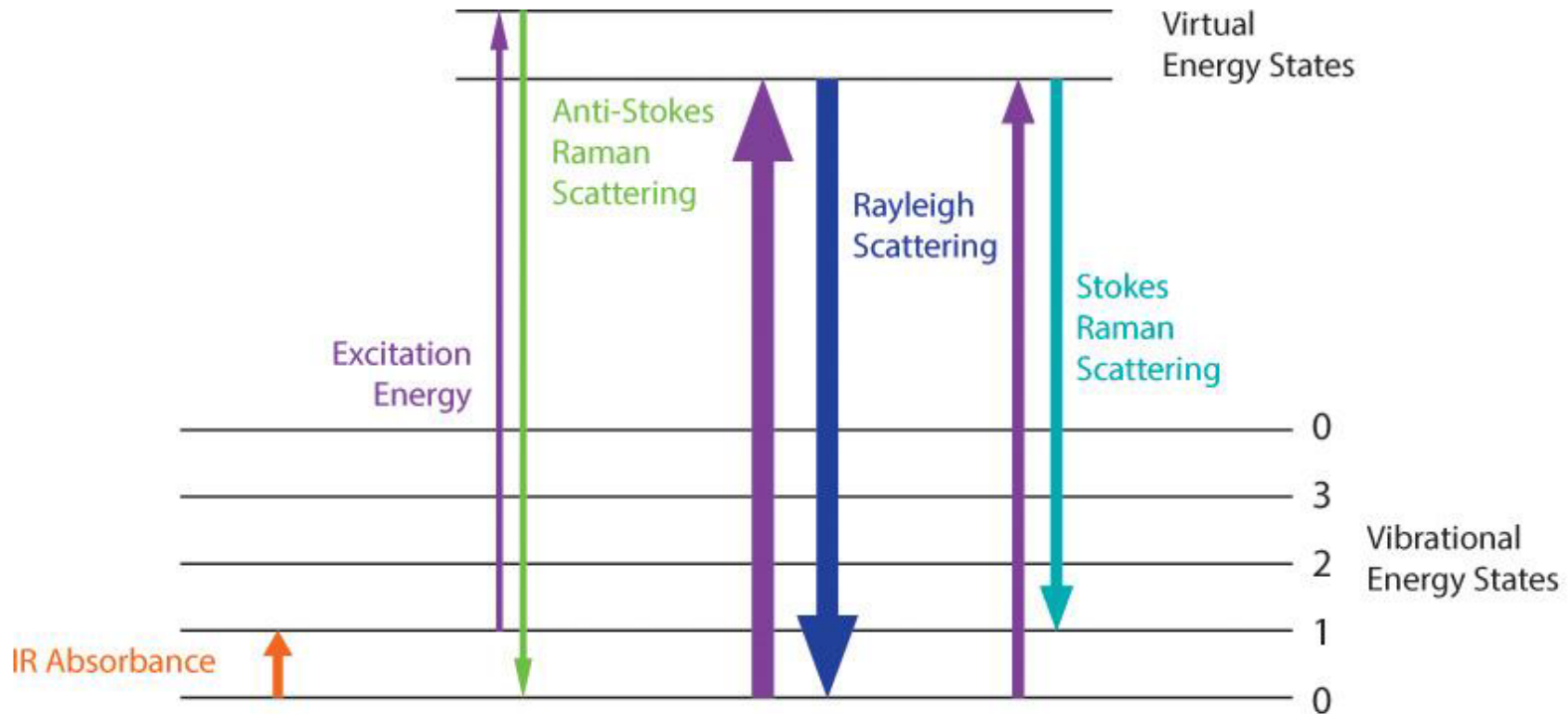
$$\mu_i = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} Q E_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu) t + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} Q E_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu) t$$

Jeśli w trakcie drgania $\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_{q=0} \neq 0$, to drgania dipola indukowanego będą miały

3 składowe o częstotliwościach ν_0 , $(\nu_0 - \nu)$ i $(\nu_0 + \nu)$, co oznacza wystąpienie

3 pasm w widmie promieniowania rozproszonego przez próbkę

- Rozpraszanie Rayleigha: $\nu_{\text{Rayleigh}} = \nu_0$ oddziaływanie elastyczne; brak transferu energii między fotonem i molekułą
- Rozpraszanie **Ramana**: $\nu_{\text{sc}} \neq \nu_0$ oddziaływanie nieelastyczne; występuje transfer energii między fotonem i molekułą

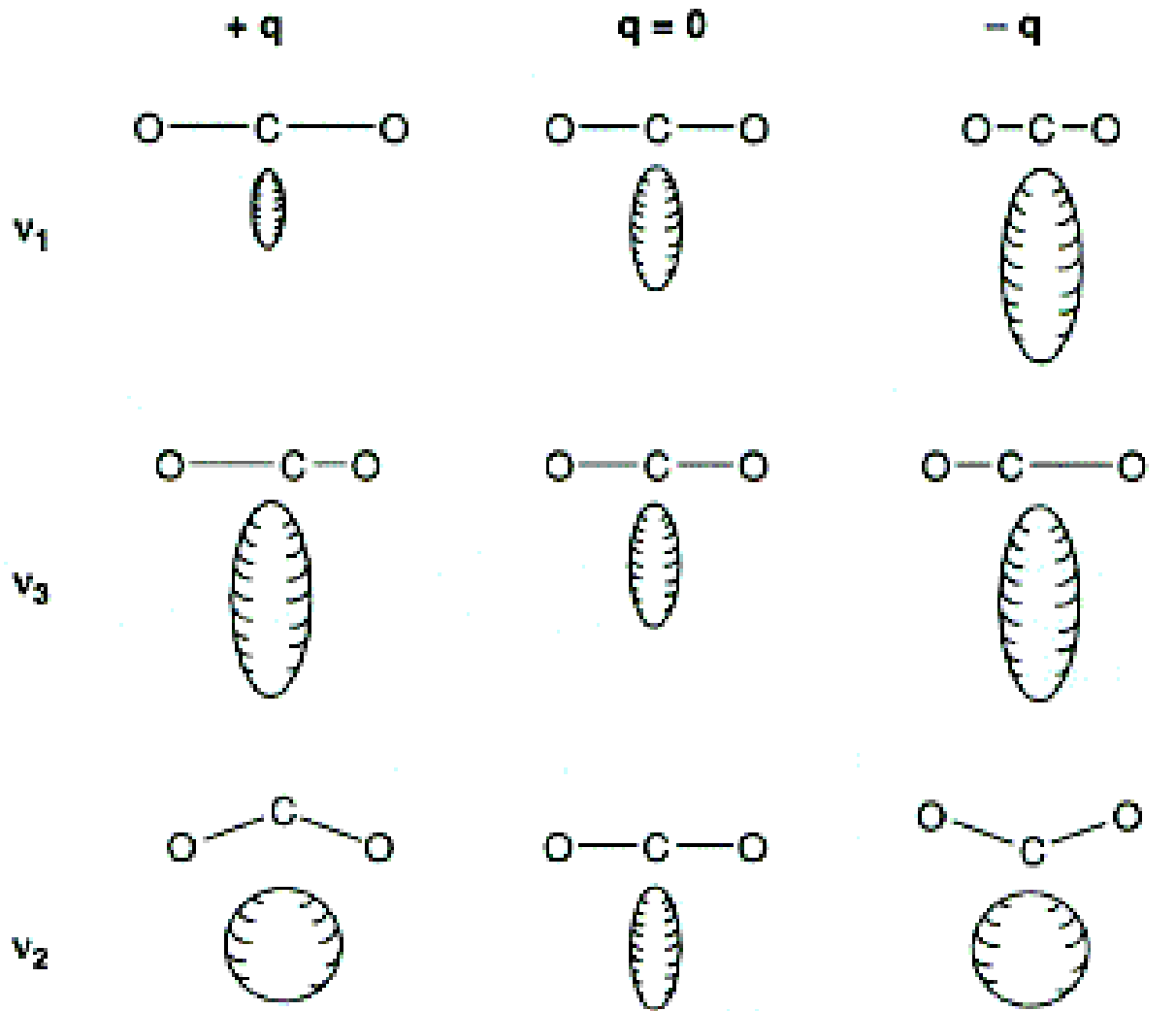


- Linia Stokesa: energia fotonu maleje: $\nu_{\text{stokes}} < \nu_0$ (energia oscylacji cząsteczki wzrasta)
- Linia Anti-Stokesa: energia of fotonu wzrasta: $\nu_{\text{anti-stokes}} > \nu_0$ (energia oscylacji cząsteczki maleje)

Stokes vs anti-Stokes

- wzór przesunięć Ramanowskich jest taki sam po obu stronach pasma Rayleigha
- wielkość tego przesunięcia jest niezależna od długości fali wzbudzającej
- linie anti-stokesowskie są znacznie mniej intensywne niż odpowiadające im linie stokesowskie
- stosunek intensywności linii anti-stokesowskich względem stokesowskich będzie wzrastał wraz ze wzrostem temperatury, bo rośnie osadzenie wyższych poziomów oscylacyjnych
- zazwyczaj tylko linie stokesowskie są pokazywane w widmie Ramana

Cząsteczka CO₂



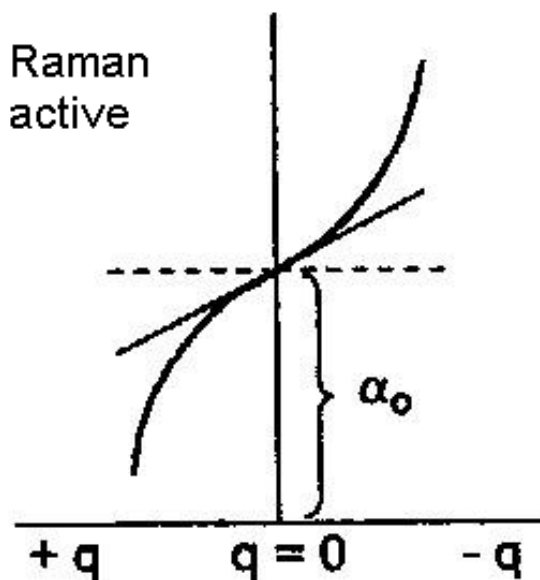
**Aktywne
w widmie Ramanie**

Aktywne w IR

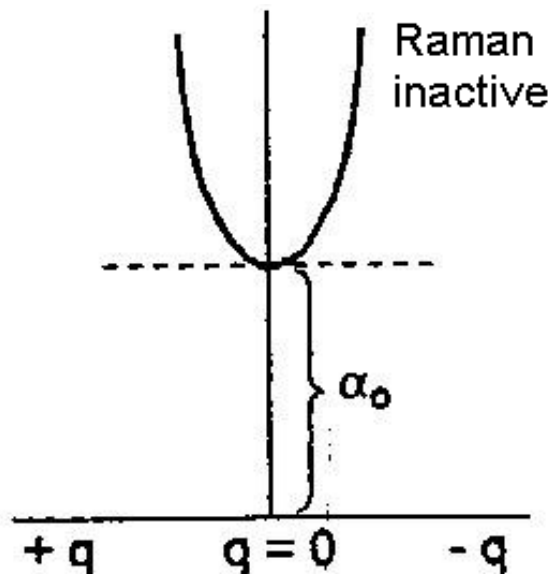
Aktywne w IR

Reguły wyboru w widmie oscylacyjnym Ramana

- $\Delta v = \pm 1$ (następuje zmiana oscylacyjnej liczby kwantowej)
- Polaryzowalność molekuly α musi się zmieniać w czasie drgania - ściślej pochodna α w punkcie równowagi ($q = 0$) musi być różna od zera



$$(d\alpha/dq)_0 \neq 0$$

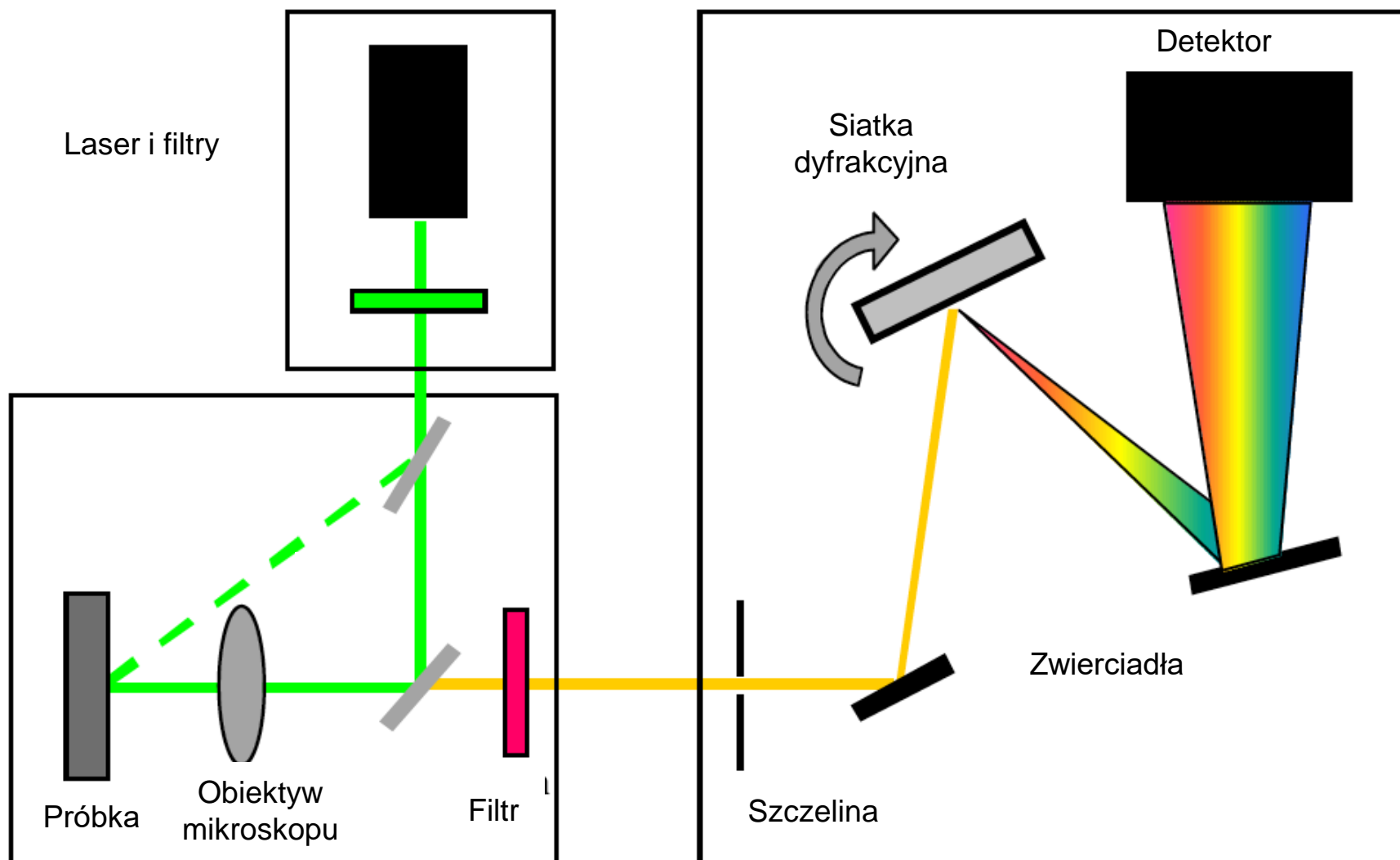


$$(d\alpha/dq)_0 = 0$$

Cząsteczka CO₂

- Drganie rozciągające symetryczne – polaryzowalność zmienia się w czasie oscylacji → pasmo w widmie Ramana 1340 cm⁻¹
- Moment dipolowy nie zmienia się → brak pasma w widmie IR przy 1340 cm⁻¹
- Drganie rozciągające asymetryczne – polaryzowalność nie zmienia się w czasie oscylacji → brak pasma w widmie Ramana przy 2350 cm⁻¹
- Moment dipolowy zmienia się → pasma w widmie IR przy 2349 cm⁻¹

Schemat spektrometru Ramana





Źródła promieniowania

Widmo Ramana wzbudzane jest w świetle widzialnym lub bliskim nadfiolecie

Słaba intensywność widm Ramana – wymagana duża intensywność stosowanych źródeł promieniowania

Ar⁺ : 488.0 i 514.5 nm

Kr⁺ : 530.9 i 647.1 nm

He:Ne: 632.8 nm

Diody Laserowe: 782 i 830 nm

Nd: YAG: 1064 (Nd:Y₃Al₅O₁₂ - *neodymium-doped yttrium aluminum garnet*); (532 nm podwojona częstość)

Zalety spektroskopii Ramana

- Nie niszczy preparatów
- Skuteczna w wysokich temperaturach
- Łatwo osiągalny zakres małych wartości liczby falowej rzędu 100 cm^{-1}
- Możliwość połączenia mikroskopu ze spektrometrem Ramana
- Problem wody jest mniej istotny niż w IR: widma IR są przesłaniane przez wodę, w widmach Ramana pasma drgań H_2O są o wiele mniej intensywne, choć jej obecność może obniżać czułość

Natężenie pasm w widmach IR i Ramana (R)

1. Niepolarnym lub słabo polarnym ugrupowaniom atomów odpowiadają pasma o dużym natężeniu w R natomiast silnie polarnym grupom – pasma o dużym natężeniu w IR.
2. Cząsteczkom mającym środek symetrii odpowiadają inne pasma w R, a inne w IR (zakaz alternatywny).
3. Drgania rozciągające alifatyczne C-H są intensywne w R, słabe w IR.
4. Drgania rozciągające aromatyczne C-H są średnio intensywne w R, słabe w IR
5. Drgania zginające C-H w związkach aromatycznych są silne tylko w IR
6. Pasma odpowiadające drganiom rozciągającym grup polarnych takich jak O-H, N-H są intensywne w IR natomiast bardzo słabe w R.

Natężenie pasm w widmach IR i Ramana (R)

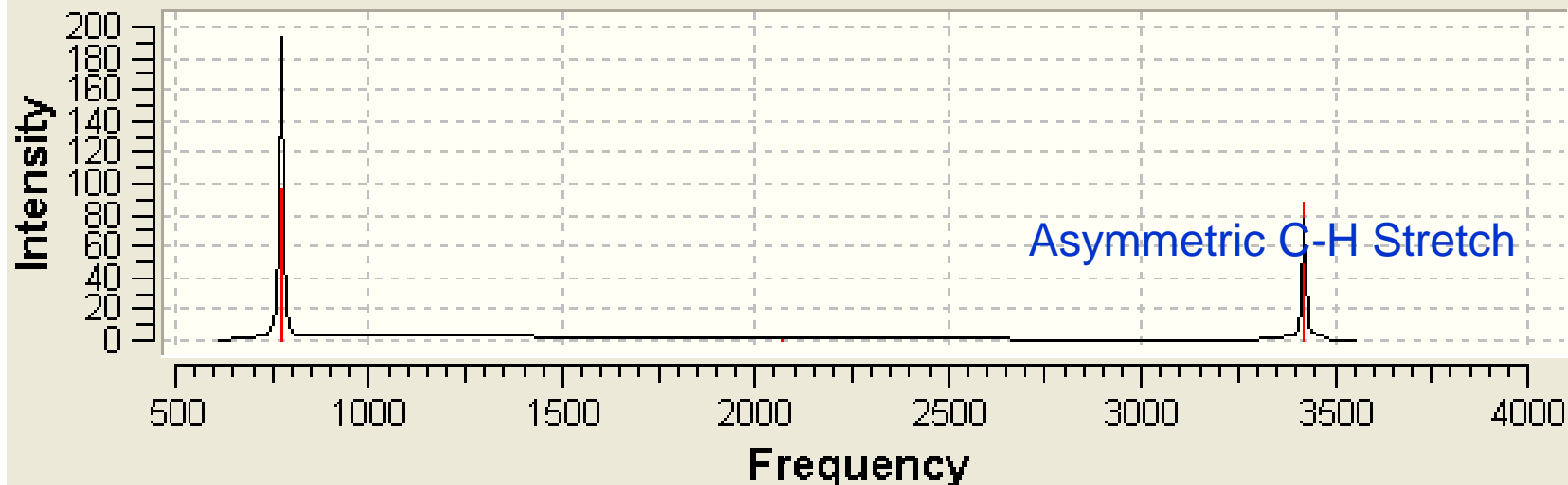
7. Pasma odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań wielokrotnych C=C, C=N, N=N itd., są bardzo intensywne w R natomiast bardzo słabe w IR.
8. Pasma C=O w IR jest bardzo intensywne a w widmie Ramana słabsze.
9. W widmie R związków pierścieniowych pojawia się tylko jedno intensywne pasmo odpowiadające drganiom symetrycznym – pulsacyjnym pierścienia. Częstość drgania pozwala określić wielkość pierścienia.
10. Pasma nadtonów i pasm kombinacyjnych są widoczne w IR a w widmach Ramana ich się nie obserwuje.

Położenie i intensywność pasm w widmach IR i Ramana

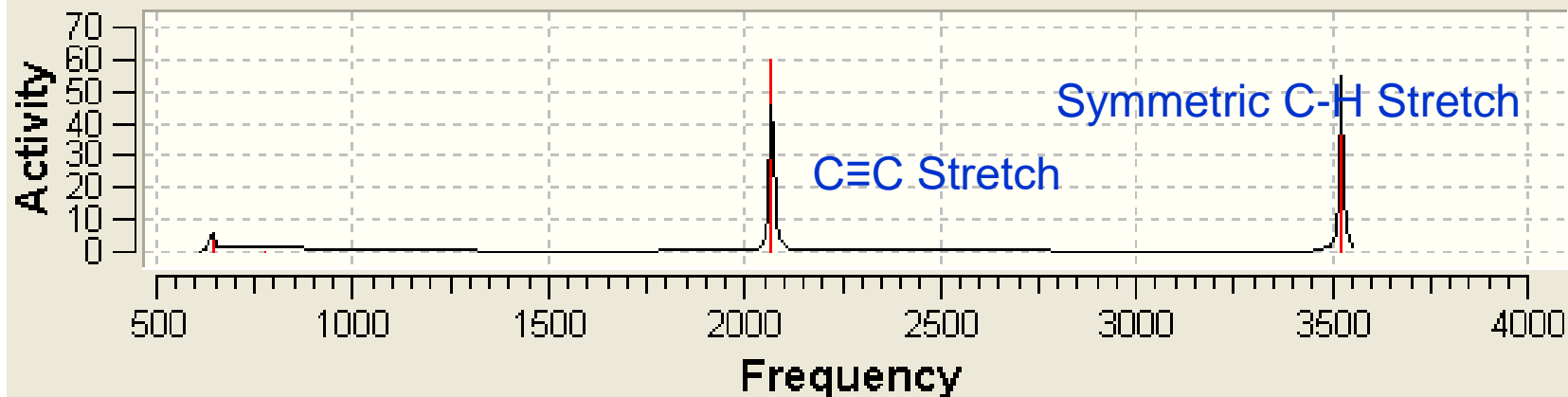
Vibration ^a	Region(cm^{-1})	Intensity ^b	
		Raman	Infrared
$\nu(\text{O—H})$	3650–3000	w	s
$\nu(\text{N—H})$	3500–3300	m	m
$\nu(\equiv\text{C—H})$	3300	w	s
$\nu(=\text{C—H})$	3100–3000	s	m
$\nu(\text{—C—H})$	3000–2800	s	s
$\nu(\text{—S—H})$	2600–2550	s	w
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	2255–2220	m–s	s–0
$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2250–2100	vs	w–0
$\nu(\text{C=O})$	1820–1680	s–w	vs
$\nu(\text{C=C})$	1900–1500	vs–m	0–w
$\nu(\text{C=N})$	1680–1610	s	m
$\nu(\text{N=N})$, aliphatic substituent	1580–1550	m	0

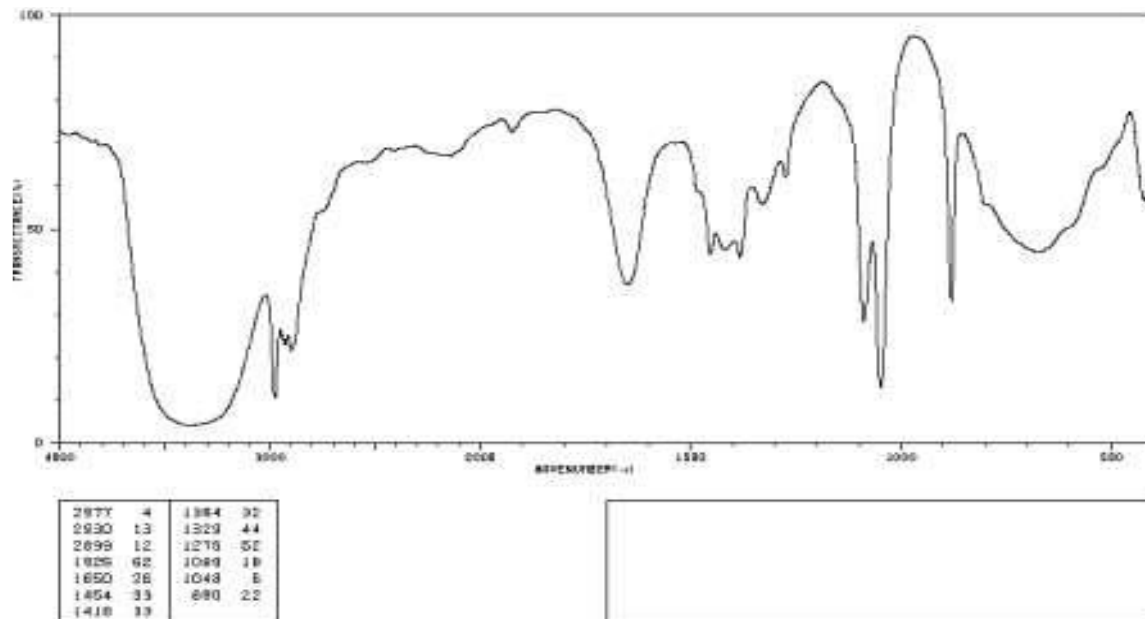
Teoretyczne widma IR i Ramana etynu $\text{H-C}\equiv\text{C-H}$

Infrared Spectrum



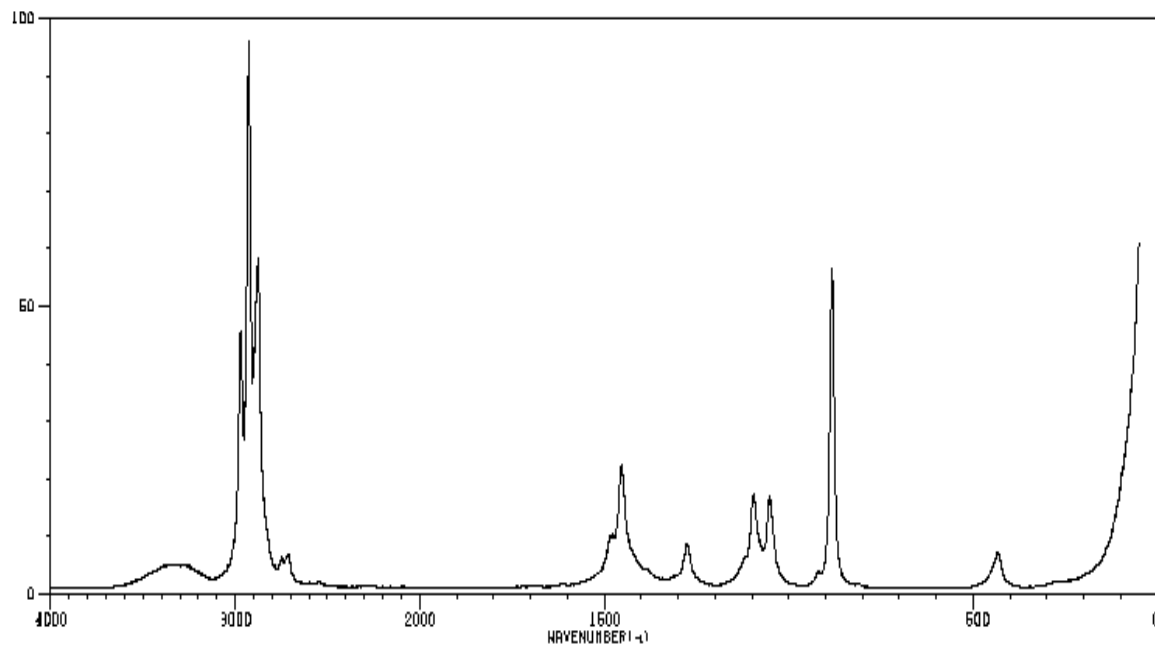
Raman Spectrum





Ethanol

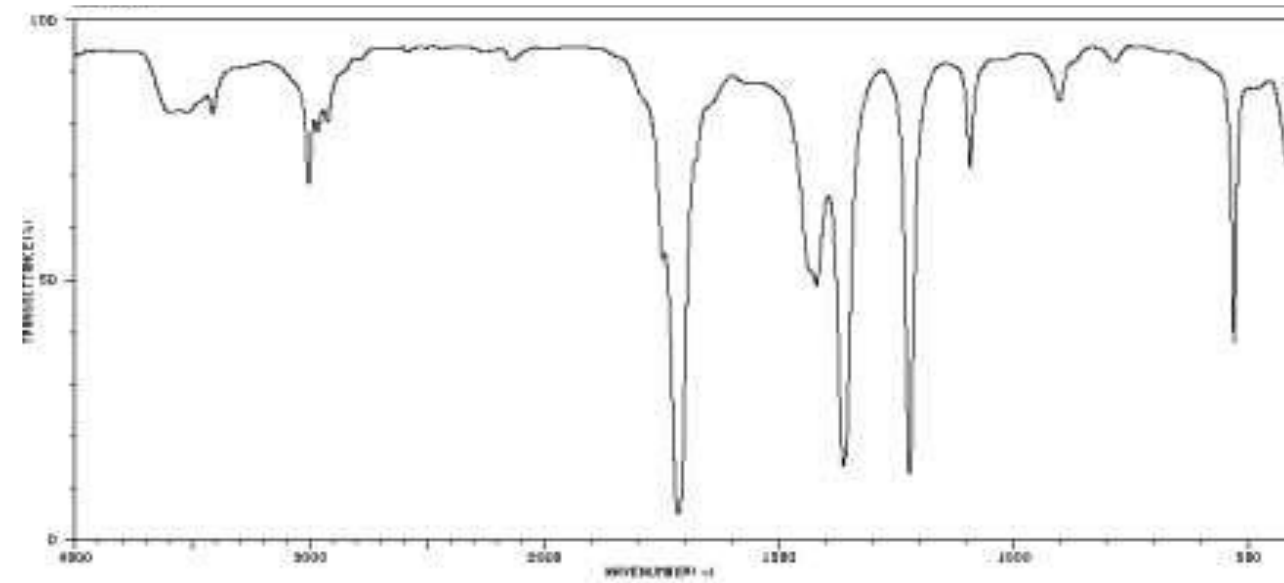
widmo IR



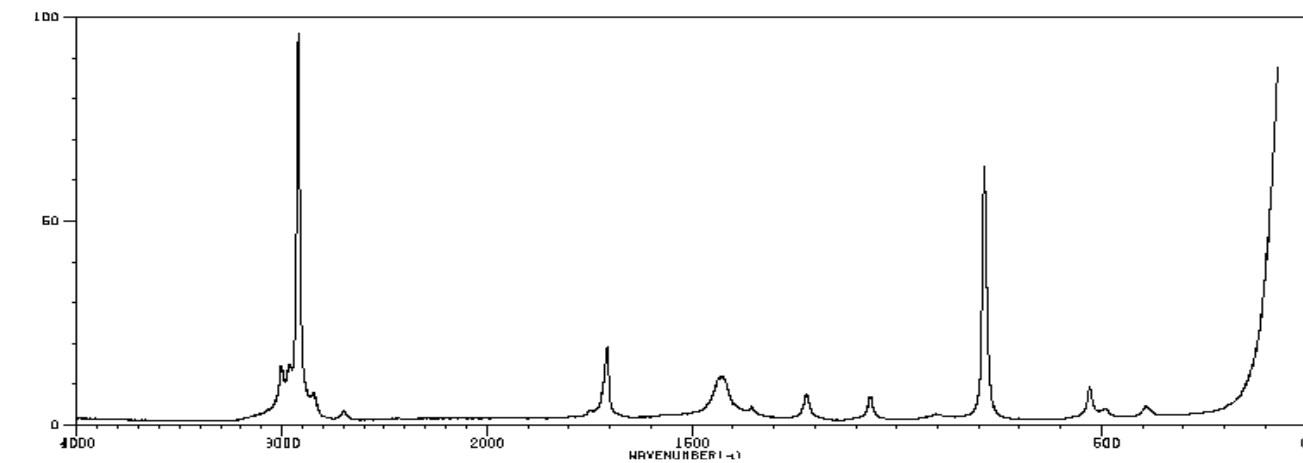
widmo Ramana

Aceton

widmo IR

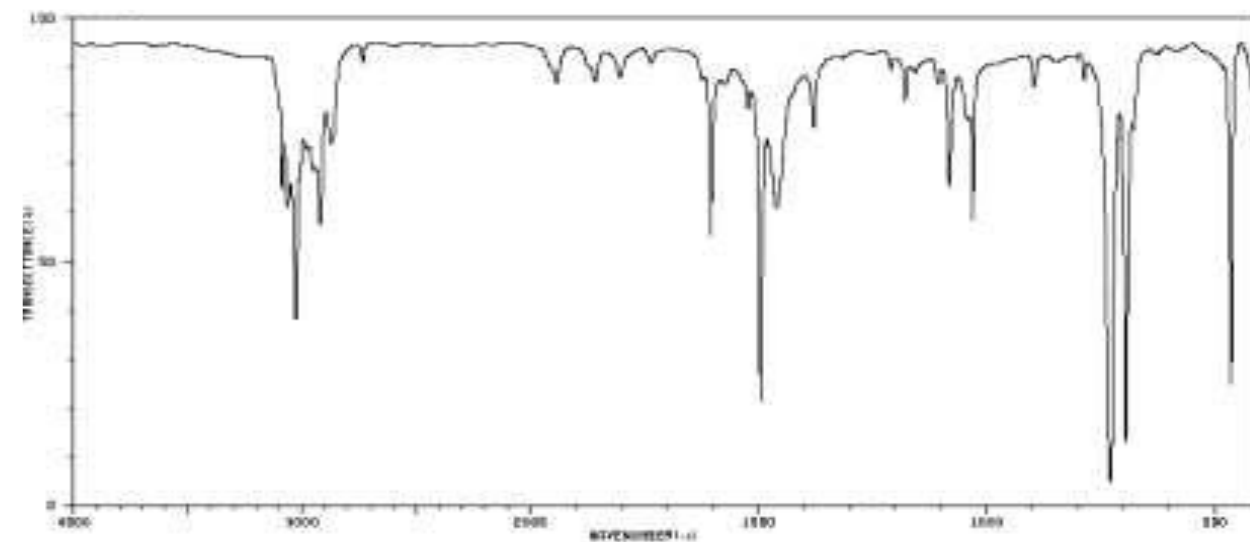


widmo Ramana

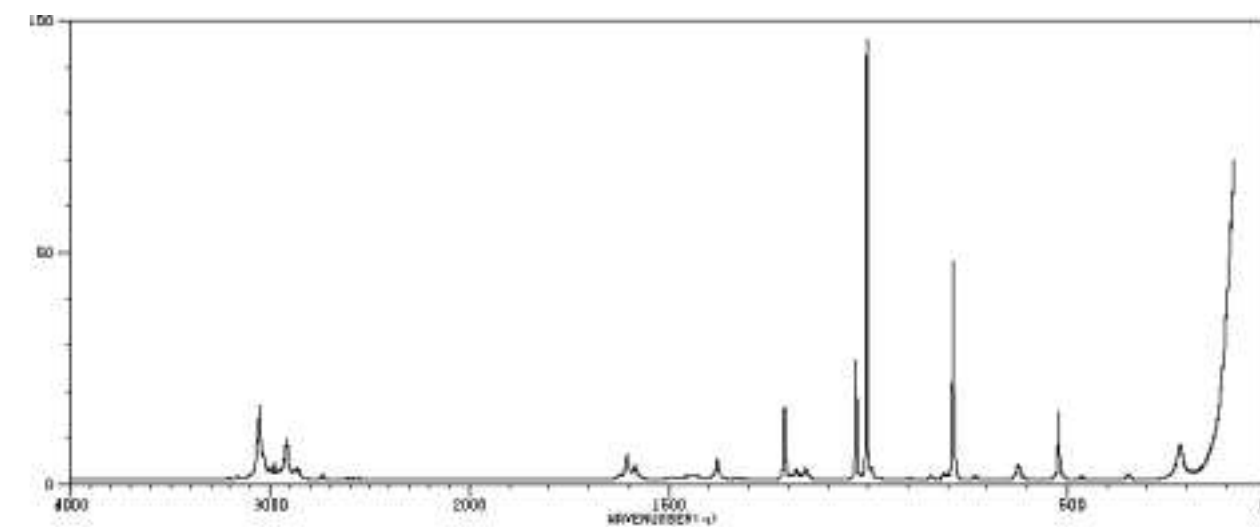


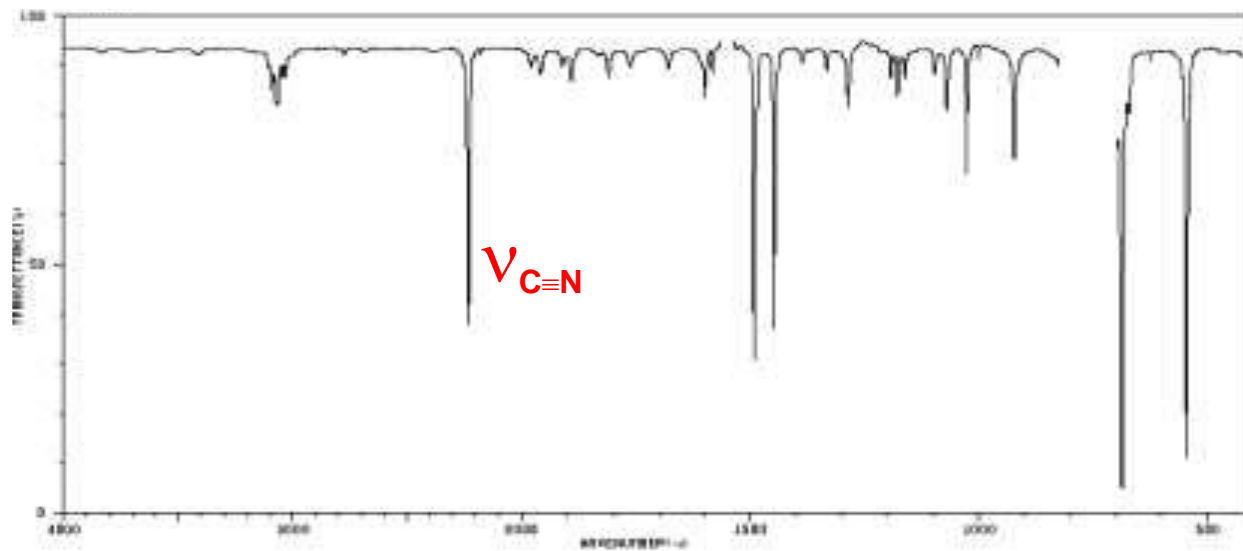
Toluen

widmo IR



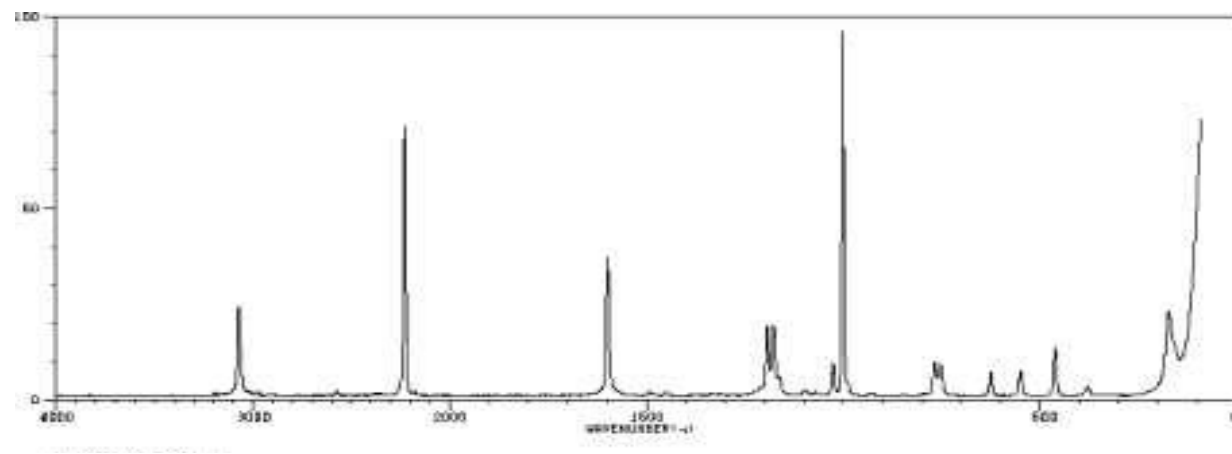
widmo Ramana



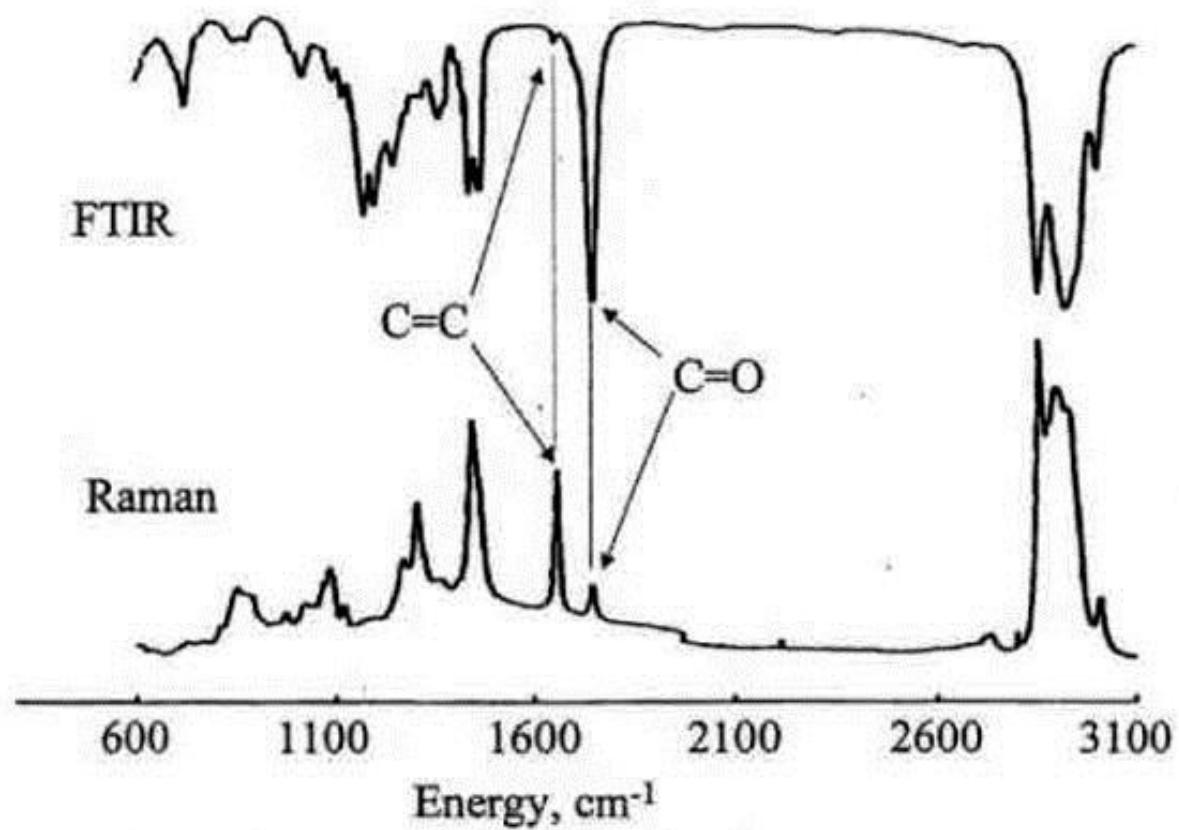
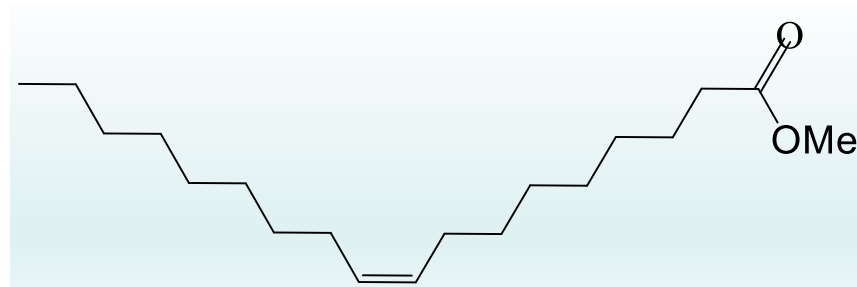


Benzonitril

widmo IR

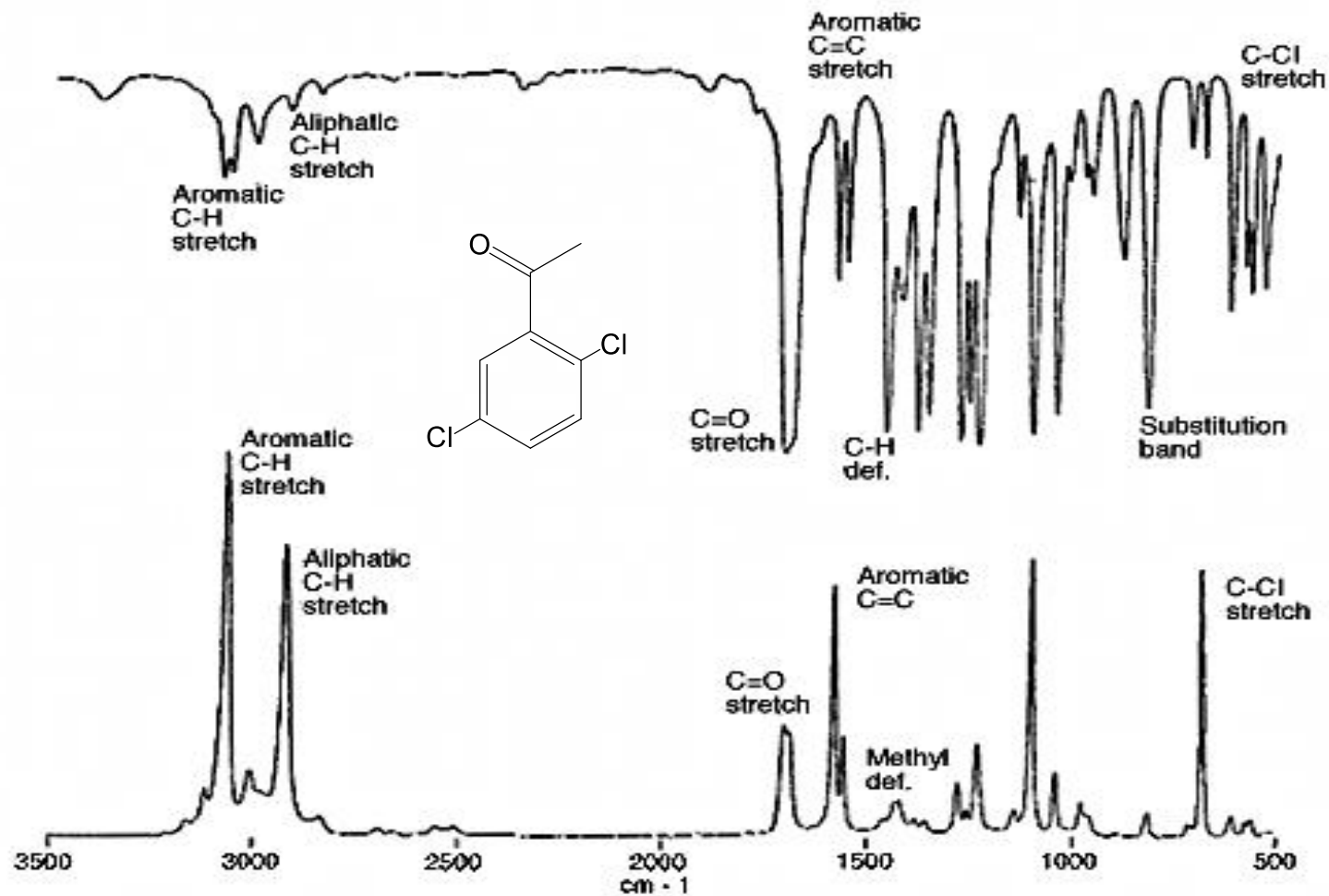


widmo Ramana



Porównanie widm IR i Ramana oleinianu metylu

2,5-Dichloroacetofenon, porównanie widm IR i Ramana



Spektroskopia Ramana:

Podsumowanie

Raman jest spektroskopią oscylacyjną podobnie jak IR.

- podstawą metody jest rozproszenie, a nie transmisja czy odbicie promieniowania
- potrzebujemy energii wzbudzającej (laser)
- w praktyce stosujemy zawsze linie stokesowskie ze względu na większą intensywność

Porównanie spektroskopii IR i Ramana

- **Zalety spektroskopii Ramana (w porównaniu z IR):**
 - unika się interferencji z rozpuszczalnikiem i z kuwetami
 - brak konieczności przygotowania próbek
 - lepsza selektywność, piki są wąskie
 - możliwa detekcja drgań nieaktywnych w IR
- **Wady spektroskopii Ramana:**
 - wrażliwość na fluorescencję wywołaną przez laser oraz na rozkład próbki
 - linie są mało intensywne, pasma Rayleigha są również obecne
 - wysoki koszt aparatury

Spektroskopia oscylacyjna: wymagania egzaminacyjne

- Pojęcia podstawowe: stała siłowa wiązania, oscylacje normalne, pasma podstawowe, nadtony, rezonans Fermiego
- Charakterystyka spektroskopowa IR głównych klas związków organicznych, w tym zwłaszcza:
 1. położenie pasm wiązań CH (efekt hybrydyzacji)
 2. położenie pasm wiązań OH (efekt wiązania wodorowego)
 3. związki karbonylowe: wpływ czynników elektronowych i sterycznych na położenie pasma grupy C=O
- Spektroskopia Ramana: podstawy fizyczne, pasma stokesowskie i antystokesowskie, wpływ charakteru wiązania na intensywność odpowiedniego pasma w widmie