



Podstawy spektrometrii mas i spektroskopii IR

dr inż. Piotr Niemieć

mail: p_niemiec@atar.edu.pl, www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

Katedra Chemii, Wydział Nauk Chemicznych i Przyrodniczych, Akademia Tarnowska

Spis treści

Wstęp	6
Cześć 1 - spektrometria mas	7
Teoria	7
Aparatura	7
Metody jonizacji	7
Analizatory mas	7
Interpretacja widm	7
Widma mas niektórych klas związków organicznych	7
Węglowodory	7
Nasycone	7
Alkeny	7
Aromatyczne	7
Związki hydroksylowe	7
Alkohole	7
Fenole	7
Etery	7
Alifatyczne	7
Aromatyczne	7
Ketony	7
Cykliczne	7
Aromatyczne	7
Aldehydy	7
Alifatyczne	7
Aromatyczne	7
Kwasy karboksylowe	8
Alifatyczne	8
Aromatyczne	8
Estry kwasów karboksylowych	8
Alifatyczne	8
Benzyłowe i fenylowe	8

Kwasów aromatycznych.....	8
Laktony	8
Aminy	8
Alifatyczne.....	8
Cykliczne.....	8
Aromatyczne	8
Amidy.....	8
Alifatyczne.....	8
aromatyczne.....	8
Związki halogenowe	8
Chlorki alifatyczne	8
Bromki alifatyczne	8
Jodki alifatyczne	8
Fluorki alifatyczne.....	8
Halogenki benzyłowe.....	8
Halogenki aromatyczne.....	8
Część 2 - Spektroskopia w podczerwieni	8
Teoria	8
Aparatura	9
Charakterystyczne pasma drgań w widmach IR.....	9
Alkany	9
Drgania rozciągające C—H	9
Drgania zginające C—H.....	9
Alkany rozgałęzione.....	10
Cykloalkany	10
Drgania rozciągające C—H	10
Drgania zginające C—H.....	11
Alkeny	11
Drgania rozciągające C=C.....	11
Cykloalkeny	11
Egzocykliczne wiązania podwójne.....	12

Układy sprzężone	12
Układy skumulowane (alleny)	12
Drgania rozciągające C—H w alkenach.....	12
Drgania zginające C—H w alkenach.....	12
Alkiny	13
Drgania rozciągające $C\equiv C$	13
Drgania rozciągające C—H.....	13
Drgania zginające C—H	13
Węglowodory aromatyczne	14
Jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne.....	14
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	14
Alkohole i fenole	15
Fenole	15
Etery	16
Nadtlenki alkilowe	17
Epoksydy.....	17
Ketonowe i aldehydowe grupy karbonylowe	17
Ketony.....	17
Aldehydy	19
Drgania rozciągające $C=O$	19
Drgania rozciągające C—H	20
Kwasy karboksylowe	20
Drgania rozciągające O—H.....	20
Drgania rozciągające $C=O$	21
Drgania rozciągające C—O i zginające O—H	21
Anion karboksylanowy	22
Estry i laktony.....	22
Drgania rozciągające $C=O$	23
Drgania rozciągające C—O	23
Halogenki kwasowe w widmach IR	24
Bezwodniki kwasów karboksylowych	25

Drgania rozciągające C=O.....	25
Drgania rozciągające C—O	25
Amidy i laktamy	25
Drgania N—H	26
Drgania C=O (I pasmo amidowe).....	26
Drgania N—H zginające (II pasmo amidowe)	27
Inne drgania.....	27
Laktamy	27
Aminy	28
Drgania rozciągające N—H.....	28
Drgania zginające N—H	28
Drgania rozciągające C—N	29
Sole amoniowe	29
Drgania rozciągające N—H.....	29
Drgania zginające N—H	29
Wskazówki przy analizie nieznanego widma IR	30
Literatura (ACS):.....	30

Wstęp

Skrypt powstał na potrzeby prowadzonego przeze mnie przedmiotu: „Spektrometria mas i spektroskopia w podczerwieni” dla studentów II roku Katedry Chemii, Wydziału Nauk Chemicznych i Przyrodniczych, Akademii Tarnowskiej.

Cześć 1 - spektrometria mas

Teoria

Aparatura

Metody jonizacji

Analizatory mas

Interpretacja widm

Widma mas niektórych klas związków organicznych

Węglowodory

Nasycone

Alkeny

Aromatyczne

Związki hydroksylowe

Alkohole

Fenole

Etery

Alifatyczne

Aromatyczne

Ketony

Alifatyczne

Cykliczne

Aromatyczne

Aldehydy

Alifatyczne

Aromatyczne

Kwasy karboksylowe

Alifatyczne

Aromatyczne

Estry kwasów karboksylowych

Alifatyczne

Benzytowe i fenyłowe

Kwasów aromatycznych

Laktony

Aminy

Alifatyczne

Cykliczne

Aromatyczne

Amidy

Alifatyczne

aromatyczne

Związki halogenowe

Chlorki alifatyczne

Bromki alifatyczne

Jodki alifatyczne

Fluorki alifatyczne

Halogenki benzyłowe

Halogenki aromatyczne

Część 2 - Spektroskopia w podczerwieni

Teoria

Aparatura

Charakterystyczne pasma drgań w widmach IR

Charakterystyczne pasma absorpcji w widmach IR są przypisywane określonym grupom funkcyjnym na podstawie badań wielu związków chemicznych. Zakresy te są dobrze znane, ale dokładna wartość częstości drgań zależy od struktury cząsteczki i jej fizycznego stanu skupienia. Częstości absorpcji mogą się nieco różnić w zależności od otoczenia chemicznego danej grupy.

Poniższy przegląd przedstawia charakterystyczne pasma drgań dla podstawowych typów grup funkcyjnych i klas związków organicznych. Skupia się on głównie na najważniejszych i najbardziej diagnostycznych pasmach.

Alkany

Widma alkanów można analizować poprzez obserwację drgań rozciągających i zginających wiązania C–H oraz C–C. Mimo, że pasma drgań C–C są słabe i mało charakterystyczne, największe znaczenie mają pasma związane z drganiami grup metylowych (CH₃) i metylenowych (CH₂).

Drgania rozciągające C–H

Węglowodory nasycone wykazują absorpcję C–H w zakresie 3000-2840 cm⁻¹.

- Grupy metylowe (CH₃):
 - Asymetryczne drgania rozciągające pojawiają się przy około 2962 cm⁻¹.
 - Symetryczne drgania rozciągające pojawiają się przy około 2872 cm⁻¹.
 - Obecność wielu grup metylowych wzmacnia intensywność tych pasm.
- Grupy metylenowe (CH₂):
 - Asymetryczne drgania pojawiają się przy ok. 2926 cm⁻¹.
 - Symetryczne drgania rozciągające pojawiają się przy ok. 2853 cm⁻¹.
 - W przypadku pierścieni z naprężeniem częstotliwości te mogą ulec nieznacznemu przesunięciu.

Drgania zginające C–H

- Grupy metylowe:

- Drgania symetryczne występują przy około 1375 cm^{-1} .
- Drgania asymetryczne w pobliżu 1450 cm^{-1} .
- Drgania te mogą się nakładać z pasmami metylenowymi.
- Grupy metylenowe:
 - Drgania nożycowe pojawiają się przy około 1465 cm^{-1} .
 - Drgania wahadłowe występują w pobliżu 720 cm^{-1} (dla alkanów z dłuższym łańcuchem).
 - Wachlarzowe i skręcające drgania obserwuje się w zakresie $1350\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$, ale są one słabe i mniej diagnostyczne.

Alkany rozgałęzione

Widma rozgałęzionych alkanów wykazują dodatkowe pasma wynikające z obecności trzeciorzędowych grup alkilowych i geminalnych grup metylowych.

- Grupy trzeciorzędowe:
 - Drgania rozciągające C—H pojawiają się słabo w okolicy 2890 cm^{-1} .
- Geminalne grupy metylowe (np. izopropylowe, t-butylowe):
 - Występują charakterystyczne dublety:
 - izopropyl: $1385\text{-}1380$ i $1370\text{-}1365\text{ cm}^{-1}$.
 - t-butyl: $1395\text{-}1385$ i ok. 1370 cm^{-1} .
 - Dublety te wynikają z interakcji między zgodnymi i niezgodnymi w fazie drganiami zginającymi grup CH_3 przyłączonych do tego samego atomu węgla.
 - Drgania wahadłowe w tych grupach dają słabe sygnały, typowo w rejonie $932\text{-}919\text{ cm}^{-1}$.

Cykloalkany

Drgania rozciągające C—H

W cykloalkanach, w których pierścień nie jest naprężony, pasma rozciągające grup CH_2 mają podobne położenie jak w alkanach prostych. Jednak gdy pierścień jest napięty (np. w małych cyklicznych cząsteczkach), pasma te przesuwają się w stronę wyższych częstości. Przykładowo,

grupy CH_2 i CH w związkach o małych pierścieniach, takich jak monoalkilocyklopropany, wykazują absorpcję w zakresie $3100\text{--}2990\text{ cm}^{-1}$.

Drgania zginające C–H

Obecność pierścienia wpływa na częstość drgań nożycowych grup CH_2 . W porównaniu z liniowymi alkanami, w cykloalkanach pasma te przesuwają się ku niższym częstościom. Efekt ten pozwala często rozróżnić pasma związane z grupami metylenowymi (CH_2) i metylowymi (CH_3), które w innych przypadkach mogą się pokrywać.

Alkeny

Drgania rozciągające C=C

Obecność wiązania podwójnego w cząsteczce wprowadza nowe rodzaje drgań: rozciąganie wiązania $\text{C}=\text{C}$, rozciąganie wiązań $\text{C}-\text{H}$ przy węglu alkenowym oraz zginanie tych wiązań w płaszczyźnie i poza nią.

W alkenach niesprężonych drgania rozciągające $\text{C}=\text{C}$ zazwyczaj objawiają się jako pasmo o średniej lub słabej intensywności w zakresie $1667\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$. Grupy winylowe dają pasma w pobliżu 1640 cm^{-1} , a alkeny bardziej podstawione wyżej, do ok. 1670 cm^{-1} . *Cis*-alkeny zwykle wykazują silniejsze pasma niż ich odpowiedniki typu *trans*. Gdy wiązanie podwójne znajduje się wewnątrz cząsteczki, absorpcja może być słabsza niż w przypadku wiązania końcowego.

Grupy zawierające atomy fluoru przy wiązaniu podwójnym mogą absorbować znacznie wyżej do około $1750\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$, natomiast podstawienie halogenami innymi niż fluor przesuwa pasma w kierunku niższych wartości liczby falowej.

Cykloalkeny

W cząsteczkach cyklicznych, napężenie pierścienia wpływa na częstość absorpcji drgań $\text{C}=\text{C}$. W mniejszych pierścieniach, takich jak cyklobuten czy cyklopropen, obserwuje się przesunięcia częstości, czasem znaczne. Zastąpienie atomu wodoru grupą alkilową może dodatkowo zwiększyć te przesunięcia.

Egzocykliczne wiązania podwójne

W przypadku egzocyklicznych wiązań podwójnych częstość absorpcji wzrasta wraz ze zmniejszeniem rozmiaru pierścienia. Mniejsze pierścienie sprzyjają przesunięciu pasm ku wyższym częstościom.

Układy sprzężone

Dieny sprzężone mogą wykazywać dwa pasma rozciągające C=C przy ok. 1650 i 1600 cm^{-1} , jeśli cząsteczka jest niesymetryczna. W cząsteczkach symetrycznych obserwuje się zazwyczaj tylko jedno pasmo, drugie może być nieaktywne w podczerwieni.

Gdy alken jest sprzężony z grupą karbonylową lub aromatyczną, przesunięcie pasma C=C może być istotne. W sprzężeniu z karbonyłem częstość absorpcji maleje, a intensywność wzrasta – szczególnie w układach s-cis. Układy s-trans absorbują słabiej.

Układy skumulowane (alleny)

Alleny, posiadające dwa sąsiadujące wiązania podwójne, wykazują absorpcję w zakresie 2000-1900 cm^{-1} . Jest to efekt asymetrycznych drgań rozciągających tych wiązań i przypomina zachowanie egzocyklicznych wiązań C=C.

Drgania rozciągające C–H w alkenach

Pasmo rozciągające C–H w alkenach występuje powyżej 3000 cm^{-1} . Pasmo rozciągające C–H powyżej 3000 cm^{-1} jest charakterystyczne dla atomów wodoru przy atomach węgla sp^2 , występujących m.in. w alkenach, arenach oraz związkach heterocyklicznych. W przypadku grupy winylowej obserwuje się trzy pasma – dwa odpowiadają za drgania końcowych wiązań C–H, a trzecie za centralne.

Drgania zginające C–H w alkenach

Zginanie wiązań C–H alkenowych może zachodzić w płaszczyźnie wiązania lub poza nią. W płaszczyźnie pojawiają się pasma w okolicy 1416 cm^{-1} (np. dla grupy winylowej), a także w podobnym zakresie dla alkenów typu cis.

Najbardziej charakterystyczne dla alkenów są drgania zginające poza płaszczyznę, które pojawiają się między 1000 a 600 cm^{-1} . Są to często najsilniejsze pasma i są szczególnie dobrze widoczne dla grup winylowych, winylidenowych i struktur typu trans.

W allenach obserwuje się silną absorpcję wachlarzową grup $=\text{CH}_2$ w zakresie około 850 cm^{-1} , czasem również nadtony.

Alkiny

Drgania rozciągające $\text{C}\equiv\text{C}$

Alkiny wykazują charakterystyczne pasmo rozciągające wiązanie potrójne $\text{C}\equiv\text{C}$ w zakresie 2260-2100 cm^{-1} . W cząsteczkach symetrycznych (np. z dwoma identycznymi podstawnikami) pasmo to może nie być obecne w widmie IR ze względu na brak zmiany momentu dipolowego. Jednopodstawione alkiny dają wyraźne pasmo w zakresie 2140-2100 cm^{-1} , natomiast dwupodstawione z różnymi podstawnikami absorbują nieco wyżej, przy 2260-2190 cm^{-1} . Gdy podstawniki mają podobne właściwości fizykochemiczne, pasmo może być bardzo słabe lub niewidoczne. Terminalne wiązania $\text{C}\equiv\text{C}$ (czyli na końcu łańcucha) dają zazwyczaj wyraźniejsze pasma niż wiązania wewnętrzne. Intensywność pasma $\text{C}\equiv\text{C}$ wzrasta w obecności grup sprzężonych, takich jak karbonyłowe.

Drgania rozciągające $\text{C}-\text{H}$

Dla jednopodstawionych alkinów (posiadających grupę $\equiv\text{C}-\text{H}$) charakterystyczne jest silne, wąskie pasmo w zakresie 3333–3267 cm^{-1} . Pasma te są znacznie bardziej wyraziste niż w przypadku grup $\text{O}-\text{H}$ lub $\text{N}-\text{H}$, ponieważ nie dochodzi tu do tworzenia wiązań wodorowych, które mogłyby je poszerzyć.

Drgania zginające $\text{C}-\text{H}$

Alkiny z końcową grupą $\text{C}-\text{H}$ wykazują silne pasmo zginające w zakresie 700-610 cm^{-1} . Dodatkowo może pojawić się pierwszy nadton tych drgań jako słabe i szerokie pasmo w zakresie 1370-1220 cm^{-1} .

Węglowodory aromatyczne

Jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Związki aromatyczne wykazują charakterystyczne pasma w podczerwieni, zwłaszcza w zakresie niskich częstotliwości. Najbardziej wyraźne są pasma związane z drganiami zginającymi wiązań C—H poza płaszczyznę, które pojawiają się między 900 a 675 cm^{-1} . Drgania zginające C—H w płaszczyźnie są obserwowane w zakresie 1300-1000 cm^{-1} . Dodatkowo pojawiają się pasma drgań rozciągających wiązań C—C w pierścieniu, zazwyczaj w zakresie 1600-1400 cm^{-1} . Ich dokładne położenie zależy od rodzaju podstawników i może przyjmować postać dubletów.

Rozciągające drgania C—H pojawiają się w wyższym zakresie, pomiędzy 3100 a 3000 cm^{-1} . W zakresie 2000-1650 cm^{-1} można zauważyć słabe pasma nadtonów i tonów kombinacyjnych, których intensywność rośnie w próbkach o większej grubości.

Drgania zginające C—H poza płaszczyznę pierścienia są silnie uzależnione od liczby i rozmieszczenia sąsiadujących atomów wodoru. Pasma te są intensywne i można je łatwo rozpoznać. Ich obecność oraz położenie są użyteczne w określaniu typu podstawienia w pierścieniu. W dolnym zakresie widma (600-420 cm^{-1}) mogą również pojawić się pasma pochodzące od drgań zginających całego pierścienia poza jego płaszczyznę.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

Związki zawierające więcej niż jeden pierścień aromatyczny mają widma zbliżone do związków jednopierścieniowych. Drgania rozciągające C—H i drgania szkieletowe pierścienia występują w tych samych zakresach, co wcześniej zostało opisane. Jednak dla WWA szczególnie istotne są pasma drgań zginających C—H poza płaszczyznę, pojawiające się w zakresie 900-675 cm^{-1} .

Częstość i liczba tych pasm są zależne od liczby sąsiednich atomów wodoru w poszczególnych pierścieniach. Na przykład, w niektórych izomerach naftalenu można zaobserwować charakterystyczne zestawy pasm, które odpowiadają różnym konfiguracjom atomów wodoru. Zmiana miejsca podstawienia powoduje zmianę układu pasm w tym zakresie. W wyniku

złożonej struktury mogą również występować dodatkowe pasma, związane z drganiami całego układu pierścieniowego.

Alkohole i fenole

Alkohole i fenole wykazują charakterystyczne pasma w widmach w podczerwieni, związane głównie z drganiami rozciągającymi grupy O—H oraz C—O. Oba typy drgań są silnie uzależnione od obecności wiązań wodorowych. W rzeczywistości drgania rozciągające C—O oraz zginające O—H nie są niezależne, ponieważ ulegają sprzężeniu z drganiami sąsiednich grup chemicznych.

Wolne grupy hydroksylowe, które nie uczestniczą w wiązaniach wodorowych, pochłaniają promieniowanie w zakresie $3700\text{--}3584\text{ cm}^{-1}$. Takie pasma można zaobserwować w fazie gazowej, w bardzo rozcieńczonych roztworach lub w przypadkach, gdy grupa OH jest osłonięta przestrzennie. W miarę zwiększania stężenia substancji rośnie udział wiązań wodorowych między cząsteczkami, co prowadzi do pojawienia się szerokiego pasma o niższej częstotliwości, zazwyczaj w zakresie $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, przy jednoczesnym osłabieniu pasma wolnej grupy OH.

Drgania rozciągające C—O w alkoholach i fenolach powodują wyraźne pasma w zakresie $1260\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. W przypadku alkoholi pierwszorzędowych, pasma te są powiązane z asymetrycznymi drganiami układu C—C—O, które są dodatkowo modulowane przez rozgałęzienie łańcucha węglowego lub obecność nienasycenia w sąsiedztwie grupy hydroksylowej.

Fenole

Fenole w stanie stałym wykazują charakterystyczne pasma w rejonie $1390\text{--}1330$ oraz $1260\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$, wynikające ze sprzężenia drgań zginających O—H z drganiami rozciągającymi C—O. Zazwyczaj pasmo o niższej częstotliwości jest silniejsze, a położenie obu pasm może się przesuwąć, jeśli badana jest próbka w postaci ciekłej.

Drgania zginające O—H w płaszczyźnie występują w zakresie $1420\text{--}1330\text{ cm}^{-1}$. W alkoholach pierwszo- i drugorzędowych są one sprzężone z wachlarzowymi drganiami C—H, co prowadzi do obecności dwóch pasm o małej wartości analitycznej. W alkoholach trzeciorzędowych, gdzie takie sprzężenie nie występuje, pojawia się pojedyncze pasmo, którego położenie zależy od siły wiązania wodorowego.

W zakresie $769\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ pojawia się szerokie pasmo pochodzące od drgań zginających O–H poza płaszczyznę, co jest szczególnie widoczne w widmach w fazie ciekłej.

Etery

Charakterystyczne pasma eterów w widmach podczerwieni pochodzą głównie od drgań rozciągających układ C–O–C. Choć układ ten jest podobny do C–C–C, udział atomu tlenu powoduje większe zmiany momentu dipolowego, co skutkuje wyraźniejszymi pasmami. Te drgania często sprzęgają się z innymi w cząsteczce.

W eterach alifatycznych szczególnie dobrze widoczne jest pasmo asymetrycznych drgań rozciągających C–O–C w zakresie $1150\text{--}1085\text{ cm}^{-1}$, najczęściej w okolicach 1125 cm^{-1} . Drgania symetryczne są zazwyczaj słabsze, ale lepiej widoczne w widmach Ramana.

W eterach cyklicznych sześciocząłowych pasma pojawiają się w podobnym zakresie co w strukturach acyklicznych. Wraz ze zmniejszaniem rozmiaru pierścienia pasma asymetryczne przesuwają się ku niższym wartościom, a symetryczne ku wyższym.

Obecność rozgałęzienia przy węglu sąsiadującym z tlenem może powodować rozszczepienie pasma C–O–C. Przykładem jest eter diizopropylowy, w którym obserwuje się kilka zbliżonych pasm.

W eterach alkiloarylowych pasma asymetryczne C–O–C występują wyżej, w zakresie $1275\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, a symetryczne w pobliżu $1075\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$. Dla eterów winylowych silna absorpcja obserwowana jest odpowiednio w okolicach $1225\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ i $1075\text{--}1020\text{ cm}^{-1}$. Efekty rezonansowe, zwłaszcza w układach aromatycznych lub winylowych, powodują przesunięcie pasm oraz wzmocnienie wiązania C–O.

W izomerach trans rezonans występuje efektywniej niż w cis, ze względu na korzystniejsze ustawienie przestrzenne, co wpływa na charakterystyczne cechy widma.

Etery winylowe wykazują również pasma pochodzące od drgań grupy $=\text{C}\text{--}\text{H}$, które w wyniku rezonansu są przesunięte ku niższym wartościom w porównaniu do standardowych alkenów.

Nadtlenki alkilowe

Nadtlenki alkilowe i aryłowe mają charakterystyczne pasmo absorpcji układu C–C–O w zakresie 1198-1176 cm^{-1} . Z kolei nadtlenki acylowe i aryłowe dają dwa pasma związane z grupami karbonyłowymi, w zakresie 1818-1754 cm^{-1} , będące wynikiem wzajemnego oddziaływania tych grup.

Epoksydy

Epoksydy mają charakterystyczne drgania symetryczne pierścienia, przypominające „oddychanie”, które występują w okolicach 1250 cm^{-1} . Drgania asymetryczne, w których jedno wiązanie się rozciąga, a drugie kurczy, pojawiają się między 950 a 810 cm^{-1} . Dodatkowe pasmo, związane z układem pierścieniowym, znajduje się między 840 a 750 cm^{-1} . Drgania rozciągające C–H w epoksydach pojawiają się w zakresie 3050-2990 cm^{-1} .

Ketonowe i aldehydowe grupy karbonyłowe

Ketony

Związki zawierające grupę karbonyłową takie jak ketony, aldehydy, kwasy karboksylowe, estry, laktony, halogenki acylowe, bezwodniki, amidy i laktamy wykazują silne pasmo absorpcji w zakresie 1870-1650 cm^{-1} . Jest ono związane z drganiami rozciągającymi wiązanie C=O i należy do najłatwiejszych do zidentyfikowania sygnałów w widmach IR ze względu na dużą intensywność, stosunkowo stałe położenie oraz brak konkurencyjnych pasm w tym obszarze.

Położenie tego pasma zależy od kilku czynników: stanu skupienia, elektronowych właściwości podstawników sąsiadujących z grupą karbonyłową, ich masy, możliwości tworzenia sprzężeń i wiązań wodorowych, a także od naprężeń wynikających z budowy pierścieni. Analiza tych zależności pozwala wnioskować o chemicznym otoczeniu grupy C=O.

Jako punkt odniesienia przyjmuje się wartość 1715 cm^{-1} , odpowiadającą absorpcji czystego, nasyconego ketonu alifatycznego określaną jako częstość „normalna”. Różne czynniki mogą powodować zarówno przesunięcie tego pasma ku wyższym, jak i ku niższym wartościom.

Wpływ rozpuszczalnika również ma znaczenie: rozpuszczalniki niepolarne zwykle powodują niewielkie przesunięcie pasma ku wyższym częstościom, natomiast polarne – w przeciwną stronę. Zmiana ta nie przekracza zazwyczaj 25 cm^{-1} .

Jeśli w cząsteczce podstawnik alkilowy zostanie zastąpiony heteroatomem, położenie pasma $\text{C}=\text{O}$ zależy od charakteru oddziaływań elektronowych - efekt indukcyjny może podwyższyć częstość, a rezonansowy ją obniżyć.

Układy zawierające sprzężone wiązania często przyjmują konformacje planarno-sprężone. Gdy taka konformacja nie jest zaburzona przez efekty przestrzenne, sprzężenie jest silniejsze. W ketonach α,β -nienasyconych mogą występować formy s-cis i s-trans, a każda z nich daje osobne pasmo w widmie. Dodatkowo, sprzężenie $\text{C}=\text{C}$ z grupą $\text{C}=\text{O}$ przesuwą pasmo wiązania podwójnego ku niższym częstościom, a jego intensywność zwykle wzrasta - szczególnie w formie s-cis.

Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe również wpływają na pasmo karbonylowe. Na przykład, dla ketonu etylowo-metylowego w czystej postaci pasmo to znajduje się przy 1715 cm^{-1} , a w 10% roztworze w metanolu przesuwą się do 1706 cm^{-1} .

β -Diketony występują w postaci mieszaniny form ketonowej i enolowej. Enolowa forma nie daje typowego pasma karbonylowego, ale charakteryzuje się szerokim i intensywnym pasmem w zakresie $1640\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$. Jest to efekt silnego rezonansu i utworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego.

Z kolei α -diketony, mimo że formalnie zawierają sprzężone grupy karbonylowe, zazwyczaj dają tylko jedno pasmo w zakresie typowym dla zwykłych ketonów. Dzieje się tak dlatego, że rezonans pomiędzy grupami $\text{C}=\text{O}$ jest nieefektywny ze względu na niekorzystne rozmieszczenie ładunków na atomach tlenu. Dlatego diacetyl absorbuje przy 1718 cm^{-1} , a dibenzoil przy 1681 cm^{-1} czyli bez typowego rozszczepienia pasm.

W chinonach, które zawierają dwie grupy karbonylowe w tym samym pierścieniu, absorpcja zachodzi w zakresie $1690\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$. Gdy grupy te znajdują się w osobnych pierścieniach i są oddalone, pasmo przesuwą się jeszcze niżej do zakresu $1655\text{--}1635\text{ cm}^{-1}$.

W ketonach zawierających atom chloru w α -pozycji (α -chloroketony), możliwe są różne konformacje, które wpływają na pozycję pasma $\text{C}=\text{O}$. Jeśli atom Cl znajduje się blisko atomu tlenu karbonylowego, powstaje tzw. efekt pola, który wzmacnia wiązanie $\text{C}=\text{O}$ i powoduje przesunięcie pasma do wyższej częstości ok. 1745 cm^{-1} . W konformacji, gdzie chlor i tlen są dalej od siebie, pasmo to pojawia się przy niższej wartości ok. 1725 cm^{-1} .

W związkach cyklicznych, częstość pasma karbonylowego zależy od wielkości pierścienia. W małych, naprężonych pierścieniach kąt wiązań jest mniejszy niż 120° , co zwiększa energię potrzebną do rozciągania wiązania $\text{C}=\text{O}$ i skutkuje wyższą częstością drgań. Stąd cykloheptanon absorbuje przy 1709 cm^{-1} , cykloheksanon przy 1715 cm^{-1} , cyklopentanon przy 1751 cm^{-1} , a cyklobutanon przy 1775 cm^{-1} .

Poza głównym pasmem $\text{C}=\text{O}$, ketony wykazują też umiarkowane pasma w zakresie $1300\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, które są związane z drganiami rozciągającymi wiązania $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ oraz zginającymi układu $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}$. W przypadku alifatycznych ketonów pasma te występują zwykle między 1230 a 1100 cm^{-1} , natomiast dla ketonów aromatycznych przesuwają się ku górnemu zakresowi tego przedziału.

Aldehydy

Drgania rozciągające $\text{C}=\text{O}$

Grupa karbonylowa aldehydów absorbuje promieniowanie IR przy nieco wyższej częstości niż w odpowiadających im ketonach metylowych. Dla prostych aldehydów alifatycznych pasmo to znajduje się zwykle w zakresie $1740\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$.

Zmiany strukturalne w cząsteczce wpływają na położenie tego pasma w podobny sposób, jak w przypadku ketonów. Na przykład, obecność silnie elektroujemnego podstawnika przy atomie węgla α zwiększa częstość absorpcji. Dla porównania: aldehyd octowy absorbuje przy 1730 cm^{-1} , natomiast aldehyd trichlorooctowy przy 1768 cm^{-1} .

Sprężenie grupy karbonylowej z układem wiązań podwójnych obniża jej częstość absorpcji. Aldehydy α,β -nienasycone oraz aldehyd benzoesowy wykazują pasma w zakresie $1710\text{--}1685\text{ cm}^{-1}$. Jeżeli cząsteczka umożliwia utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania

wodorowego, jak np. w aldehydzie salicylowym, częstość przesuwana się jeszcze niżej - nawet do około 1666 cm^{-1} .

Niektóre dialdehydy, jak glioksal, mimo że zawierają dwie grupy karbonylowe, wykazują tylko jedno pasmo absorpcji w okolicach wartości typowej dla pojedynczych aldehydów, bez wyraźnego przesunięcia.

Drgania rozciągające C—H

Większość aldehydów wykazuje charakterystyczne pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązanie C—H przy atomie węgla karbonylowego. Obserwuje się je w zakresie $2830\text{--}2695\text{ cm}^{-1}$ jako dwa pasma o średniej intensywności. Obecność dwóch pasm wynika z rezonansu Fermiego czyli zjawiska polegającego na nakładaniu się podstawowego drgania rozciągającego z nadtonem drgania zginającego, które zwykle pojawia się w okolicy 1390 cm^{-1} .

Jeśli w aldehydzie drganie zginające C—H leży wyraźnie poza tym obszarem, obserwuje się zazwyczaj tylko jedno pasmo rozciągające. W niektórych aldehydach aromatycznych zawierających silnie elektroujemne grupy w pozycji orto, pasma C—H mogą pojawić się nawet w okolicy 2900 cm^{-1} .

Pojawienie się średnio intensywnego pasma w okolicy 2720 cm^{-1} , które występuje łącznie z pasmem karbonylowym, jest uważane za dowód obecności grupy aldehydowej.

Kwasy karboksylowe

Drgania rozciągające O—H

W stanie ciekłym, stałym oraz w stężonych roztworach niepolarnych rozpuszczalników, kwasy karboksylowe występują głównie w postaci dimerów, tworząc silne wiązania wodorowe. Taka forma asocjacji wynika z udziału struktur rezonansowych, które stabilizują układ dwóch cząsteczek połączonych wzajemnymi wiązaniami wodorowymi.

Wskutek tych oddziaływań pasmo drgań rozciągających grupy hydroksylowej przesuwana się znacząco ku niższym częstościom i staje się bardzo szerokie. Typowy zakres tego pasma to $3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$, z maksimum w pobliżu 3000 cm^{-1} . Często nakłada się ono na inne pasma (np. C—H), przez co te ostatnie mogą być trudne do zauważenia.

W bardzo rozcieńczonych roztworach niepolarnych lub w fazie gazowej można zaobserwować również pasmo „wolnej” grupy OH przy ok. 3520 cm^{-1} , ale w typowych warunkach laboratoryjnych jest ono niewidoczne.

Kwasy mogą również oddziaływać z rozpuszczalnikami zawierającymi wolne pary elektronowe (np. etery), co prowadzi do powstawania wiązań wodorowych. W takich układach pasmo O—H występuje w okolicy 3100 cm^{-1} .

Drgania rozciągające C=O

Pasma drgań rozciągających grupy karbonylowej C=O w kwasach są bardzo intensywne i silniejsze niż analogiczne pasma dla ketonów. W przypadku monomerów nasyconych kwasów alifatycznych pojawiają się one w okolicach 1760 cm^{-1} .

Dla dimerów, które są najczęściej spotykaną formą, absorpcja C=O przesuwa się ku niższym częstościom ($1720\text{--}1706\text{ cm}^{-1}$), co jest skutkiem rezonansu i osłabienia wiązania w wyniku wiązań wodorowych. Dla tych układów aktywne są tylko drgania asymetryczne.

Wewnętrzne wiązanie wodorowe, jeśli występuje, jeszcze silniej obniża częstość absorpcji C=O niż klasyczne, międzycząsteczkowe wiązania. Przykładowo, kwas salicylowy wykazuje pasmo przy 1665 cm^{-1} , a kwas *p*-hydroksybenzoesowy przy 1680 cm^{-1} .

Jeśli grupa karbonylowa jest sprzężona z wiązaniem podwójnym, jak w kwasach α,β -nienasyconych lub arylowych, obserwuje się jedynie niewielkie przesunięcie pasma C=O. Typowo, dimer takich związków absorbuje w zakresie $1710\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$.

Wprowadzenie elektroujemnego podstawnika w pozycję α , na przykład halogenu, powoduje niewielki wzrost częstości absorpcji C=O o około $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$. W takich przypadkach mogą pojawić się dwa pasma karbonylowe, co wynika z obecności różnych konformacji cząsteczki. Wyższa wartość odpowiada sytuacji, w której halogen znajduje się blisko grupy C=O.

Drgania rozciągające C—O i zginające O—H

W widmach kwasów karboksylowych obserwuje się także pasma odpowiadające innym charakterystycznym drganiom. W zakresie $1320\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$ występują pasma drgań rozciągających

C—O, a w zakresie 1440-1395 cm^{-1} - pasma zginające grupy OH. Te dwa obszary mogą być częściowo sprzężone ze sobą, a także z drganiami grup CH, jeśli sąsiadują z grupą karbonylową.

W przypadku dimerów, pasmo C—O przyjmuje często postać silnego dubletu w zakresie 1315-1280 cm^{-1} , co jest szczególnie dobrze widoczne w długołańcuchowych kwasach tłuszczowych.

Z kolei pasmo zginające grupy C—O—H poza płaszczyznę, charakterystyczne dla dimerów, pojawia się w pobliżu 920 cm^{-1} . Jest ono średnio intensywne, dość szerokie i bardzo charakterystyczne dla tej klasy związków.

Anion karboksylanowy

Anion karboksylanowy charakteryzuje się obecnością dwóch sprzężonych wiązań o budowie pośredniej pomiędzy klasycznym wiązaniem C=O a wiązaniem C—O. Taka struktura rezonansowa prowadzi do pojawienia się dwóch charakterystycznych pasm w widmie IR.

Pierwsze z nich, intensywne, związane jest z asymetrycznymi drganiami rozciągającymi i pojawia się w zakresie 1650-1550 cm^{-1} . Drugie pasmo, słabsze, pochodzi od symetrycznych drgań rozciągających i występuje w okolicy 1400 cm^{-1} .

Obserwacja tych dwóch pasm może posłużyć jako potwierdzenie, że dana grupa karboksylowa przeszła w formę zjonizowaną. Przemianę tę można osiągnąć w warunkach laboratoryjnych, dodając trzeciorzędową aminę (np. trietyloaminę) do roztworu kwasu karboksylowego w odpowiednim rozpuszczalniku. W wyniku reakcji powstaje anion karboksylanowy, który wykazuje opisane wyżej pasma charakterystyczne, a dodatkowo traci pasmo odpowiadające grupie O—H. W takim układzie może się też pojawić dodatkowe pasmo związane z obecnością grupy amoniowej, zazwyczaj w zakresie 2700-2200 cm^{-1} .

Estry i laktony

Estry i laktony charakteryzują się obecnością dwóch silnych pasm absorpcyjnych: jednego przypisanego drganiom rozciągającym wiązanie C=O, a drugiego związanego z drganiami C—O. W porównaniu do ketonów, pasmo karbonylowe w estrach występuje przy wyższej częstotliwości. Jest

to efekt działania atomu tlenu, który przyciąga elektrony i wzmacnia wiązanie C=O (tzw. efekt indukcyjny).

Drgania rozciągające C=O

Typowy zakres pasma C=O dla nasyconych estrów alifatycznych (poza mrówczanami) mieści się w przedziale 1750-1735 cm^{-1} . Dla mrówczanów, estrów α,β -nienasyconych i benzoesanów pasmo to występuje nieco niżej: w zakresie 1730-1715 cm^{-1} . Rozszerzone sprzężenie w cząsteczce nie wpływa znacząco na pozycję pasma C=O.

W estrach winylowych i fenylowych, gdzie układ nienasycony sąsiaduje z grupą C—O—, obserwuje się wyraźny wzrost częstości karbonylowej (np. do około 1776 cm^{-1}) oraz jednocześnie obniżenie częstości pasma C—O. Dodatkowo, podstawienie halogenu w pozycji α również zwiększa częstość pasma C=O – jak np. w przypadku trichlorooctanu etylu.

W związkach zawierających dwie grupy karbonylowe (np. szczawiany, α -oksoestry), gdzie brak jest sprzężenia między grupami C=O, obserwuje się typowy zakres pasma: 1755-1740 cm^{-1} . Natomiast w β -oksoestrach, które mogą tworzyć wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe z grupą enolową, pojawia się dodatkowe pasmo w okolicy 1650 cm^{-1} .

Laktony wykazują podobne zachowania: β -laktony (pierścienie czteroczłonowe) absorbują w podobnym zakresie co proste estry. Jeśli wiązanie nienasycone sąsiaduje z atomem tlenu grupy —O—, powoduje to wzrost częstości pasma C=O, natomiast gdy sąsiaduje z samą grupą C=O – częstość się obniża. Niektóre laktony (np. α -pirony) wykazują dwa pasma karbonylowe w zakresie 1775–1715 cm^{-1} , co może być związane z rezonansem Fermiego.

Laktony pięcioczłonowe (γ -laktony) absorbują przy wyższych wartościach niż inne estry tj. zwykle między 1795 a 1760 cm^{-1} .

W nienasyconych laktonach, w których wiązanie podwójne sąsiaduje z atomem tlenu, pojawia się dodatkowe intensywne pasmo C=C w zakresie 1685-1660 cm^{-1} .

Drgania rozciągające C—O

Drgania rozciągające wiązanie C—O w estrach składają się z dwóch rodzajów sprzężonych drgań: C—C(=O)—O i O—C—C. Większe znaczenie mają te pierwsze, czyli związane

bezpośrednio z grupą karbonylową. Typowy zakres dla obu rodzajów pasm mieści się między 1300 a 1000 cm^{-1} , jednak pasma symetryczne są zwykle słabe i mniej istotne.

W estrach nasyconych (z wyjątkiem octanów) silne pasmo $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ występuje w zakresie 1210–1163 cm^{-1} . W wielu przypadkach ma ono większą intensywność niż samo pasmo $\text{C}=\text{O}$. Dla octanów nasyconych alkoholi wartość ta przesuwa się do ok. 1240 cm^{-1} . Estrы winylowe i fenyłowe dają to pasmo przy niższych częstościach od ok. 1190 do 1140 cm^{-1} .

W estrach α,β -nienasyconych kwasów obserwuje się multiplet w zakresie 1300–1160 cm^{-1} . Estrы kwasów aromatycznych mają wyraźne pasma między 1310 a 1250 cm^{-1} . Laktony wykazują podobne drgania $\text{C}-\text{O}$ w zakresie 1250-1111 cm^{-1} .

W przypadku drugiego typ pasma: $\text{O}-\text{C}-\text{C}$, czyli drgania rozciągające wiązanie między tlenem a węglem „alkoholowym”, jego pozycja zależy od rodzaju alkoholu. W estrach alkoholi pierwszorzędowych pojawiają się one między 1164 a 1031 cm^{-1} , a dla alkoholi drugorzędowych około 1100 cm^{-1} . Aromatyczne estrы alkoholi pierwszorzędowych absorbują w okolicy 1111 cm^{-1} .

Estrы metylowe długołańcuchowych kwasów tłuszczowych charakteryzują się trzema pasmami w pobliżu 1250, 1205 i 1175 cm^{-1} , z czego ostatnie jest najsilniejsze.

Halogenki kwasowe w widmach IR

Halogenki kwasowe charakteryzują się intensywnym pasmem absorpcyjnym pochodzącym od drgań rozciągających wiązanie $\text{C}=\text{O}$. W przypadku chlorków kwasowych, które nie są sprzężone z układem wiązań podwójnych, pasmo to pojawia się zazwyczaj w zakresie 1815-1785 cm^{-1} . Fluorki kwasowe wykazują jeszcze wyższą częstość, dla przykładu fluorek acetylu w fazie gazowej absorbuje blisko 1869 cm^{-1} .

Gdy halogenek kwasowy jest sprzężony z układem nienasyconym lub pierścieniem aromatycznym, obserwuje się nieznaczne obniżenie częstości absorpcji. Jest to związane z efektem rezonansu, który osłabia wiązanie $\text{C}=\text{O}$ i zmniejsza jego sztywność. Aromatyczne chlorki kwasowe zazwyczaj absorbują silnie w zakresie 1800-1770 cm^{-1} .

Czasami w widmach chlorków pochodnych kwasów aromatycznych pojawia się dodatkowe, słabsze pasmo w zakresie 1750-1735 cm^{-1} . Może być ono wynikiem rezonansu Fermiego, zjawiska,

w którym podstawowe pasmo absorpcyjne nakłada się z nadtonem niższego drgania, co prowadzi do powstania dodatkowego piku.

Bezwodniki kwasów karboksylowych

Drgania rozciągające C=O

Bezwodniki kwasowe charakteryzują się występowaniem dwóch pasm drgań rozciągających wiązanie C=O - jedno odpowiada drganiom asymetrycznym, drugie symetrycznym. Dla nasyconych bezwodników o budowie acyklicznej typowe są pasma w okolicy 1818 i 1750 cm^{-1} . W przypadku związków sprzężonych z układami nienasyconymi obserwuje się przesunięcie tych pasm do niższych częstości czyli odpowiednio około 1775 i 1720 cm^{-1} . Obniżenie to jest wynikiem rezonansu, który zmniejsza sztywność wiązania karbonylowego. Z dwóch pasm bardziej intensywne jest zwykle to o wyższej częstości.

Cykliczne bezwodniki o pierścieniu pięcioczłonowym, ze względu na napężenie pierścienia, wykazują absorpcję przesuniętą ku wyższym częstościom, w okolicy 1865 i 1782 cm^{-1} . Ponadto pasmo o niższej częstości (czyli przy dłuższej fali) jest zazwyczaj silniejsze.

Drgania rozciągające C—O

W widmach bezwodników obecne są również silne pasma związane z drganiami rozciągającymi wiązania typu C—C—O—C—C. Dla niesprężonych bezwodników o budowie liniowej typowe jest pasmo w okolicach 1047 cm^{-1} .

Cykliczne bezwodniki kwasowe wykazują dodatkowe pasma w zakresie 952–909 cm^{-1} oraz 1299–1176 cm^{-1} . Dla porównania, bezwodnik octowy absorbuje w tym zakresie przy około 1125 cm^{-1} .

Bezwodniki aromatyczne mają podobną charakterystykę, a ich widma również zawierają opisywane pasma.

Amidy i laktamy

Amidy charakteryzują się obecnością charakterystycznego pasma karbonylowego, nazywanego I pasmem amidowym. Jego pozycja zależy od tego, w jakim stopniu dana cząsteczka tworzy wiązania wodorowe, a więc także od stanu fizycznego próbki.

W pierwszorzędowych amidach występują dwa pasma drgań rozciągających wiązanie N—H, które odpowiadają drganiom symetrycznym i asymetrycznym. W drugorzędowych amidach oraz w laktamach obserwuje się tylko jedno takie pasmo. W obu przypadkach wiązania wodorowe powodują obniżenie częstości absorpcji, choć efekt ten jest słabszy niż w przypadku wiązań O—H. Często pasma N—H i O—H mogą się na siebie nakładać, co utrudnia ich rozróżnienie.

Dodatkowo, w widmach pierwszo- i drugorzędowych amidów pojawia się drugie pasmo amidowe (tzw. II pasmo amidowe) w zakresie 1650-1515 cm^{-1} . Wynika ono ze sprzężenia drgań zginających N—H z innymi drganiami w cząsteczce i występuje tylko wtedy, gdy grupa amidowa ma geometrię trans. Ponadto, dla pierwszorzędowych i drugorzędowych amidów obecne są szerokie pasma wachlarzowe (N—H poza płaszczyznę) w zakresie 800-666 cm^{-1} .

Drgania N—H

W roztworach rozcieńczonych amidy pierwszorzędowe wykazują dwa średnio intensywne pasma przy około 3250 i 3400 cm^{-1} . W stanie stałym są one przesunięte do ok. 3350 i 3180 cm^{-1} . Drugorzędowe amidy dają pojedyncze pasmo N—H, które może pojawiać się w zakresie 3500-3400 cm^{-1} w roztworze, lub w zakresie 3330-3060 cm^{-1} w stanie stałym. Powstawanie dimerów i polimerów amidowych wpływa na złożoność tych pasm.

Drgania C=O (I pasmo amidowe)

Grupa karbonylowa w amidach absorbuje przy niższych częstościach niż w typowych związkach karbonylowych z powodu rezonansu. Położenie tego pasma zależy od obecności wiązań wodorowych oraz od środowiska chemicznego. W stanie stałym amidy pierwszorzędowe absorbują w rejonie ok. 1650 cm^{-1} , natomiast w roztworach rozcieńczonych tj. w okolicach 1690 cm^{-1} . Drugorzędowe amidy wykazują pasma w zakresie 1640-1680 cm^{-1} , a dla anilidów może to być nawet do 1700 cm^{-1} ze względu na rezonans z pierścieniem aromatycznym.

W przypadku trzeciorzędowych amidów, które nie mogą tworzyć wiązań wodorowych, częstość absorpcji C=O nie zależy od stanu fizycznego próbki i mieści się w zakresie 1680-1630 cm^{-1} . Jednak w obecności rozpuszczalników ze skłonnością do tworzenia wiązania wodorowego z atomem tlenu obserwuje się niewielkie przesunięcia tego pasma.

Grupy elektronoujemne przy atomie azotu mogą zwiększać częstość drgań $C=O$, ponieważ konkurują z tlenem o parę elektronową azotu, wzmacniając wiązanie $C=O$.

Drgania $N-H$ zginające (II pasmo amidowe)

Pierwszorzędowe amidy wykazują ostre pasmo zginające $N-H$ (II pasmo amidowe) w zakresie $1655-1620\text{ cm}^{-1}$ w ciałach stałych i $1620-1590\text{ cm}^{-1}$ w roztworach rozcieńczonych. Czasami może być ono przykryte przez I pasmo amidowe. W stężonych roztworach pojawiają się często złożone układy pasm wynikające z obecności różnych form cząsteczek.

Drugorzędowe amidy w stanie stałym absorbują w zakresie $1570-1515\text{ cm}^{-1}$, natomiast w roztworach rozcieńczonych w okolicy $1550-1510\text{ cm}^{-1}$. Pochodzące od nich pasma są efektem sprzężenia z drganiami rozciągającymi wiązanie $C-N$. Dodatkowe, słabsze pasmo w okolicach 1250 cm^{-1} także wynika z tych interakcji.

Inne drgania

Dla amidów pierwszorzędowych w pobliżu 1400 cm^{-1} występują drgania rozciągające $C-N$. Dodatkowo, zarówno pierwszo- jak i drugorzędowe amidy wykazują szerokie pasmo wachlarzowe $N-H$ poza płaszczyznę, w zakresie $800-666\text{ cm}^{-1}$.

Laktamy

Laktamy o średnim rozmiarze pierścienia często przyjmują konformację *s-cis*. W stanie stałym silnie absorbują w zakresie ok. 3200 cm^{-1} z powodu obecności grupy $N-H$. Częstość ta nie zmienia się znacząco przy rozcieńczaniu, ponieważ forma *s-cis* pozostaje stabilna nawet przy niskim stężeniu.

Częstość drgań $C=O$ w laktamach zależy od wielkości pierścienia. Laktamy z sześciocząłowym lub większym pierścieniem absorbują w pobliżu 1650 cm^{-1} . Pięciocząłowe laktamy absorbują w zakresie $1750-1700\text{ cm}^{-1}$, a czterocząłowe (β -laktamy) w zakresie $1760-1730\text{ cm}^{-1}$. Połączenie pierścienia laktamowego z innym pierścieniem może zwiększyć częstość absorpcji nawet o $20-50\text{ cm}^{-1}$.

Większość laktamów nie wykazuje pasma w okolicach 1550 cm^{-1} , które jest typowe dla transkonformacji w acyklicznych amidach drugorzędowych. Obecność wachlarzowych drgań N–H poza płaszczyznę powoduje dodatkowe pasmo w zakresie $800\text{--}700\text{ cm}^{-1}$.

Aminy

Drgania rozciągające N–H

Aminy pierwszorzędowe w rozcieńczonych roztworach wykazują dwa słabe pasma w rejonie 3500 i 3400 cm^{-1} , które odpowiadają odpowiednio asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym grupy N–H. Aminy drugorzędowe dają pojedyncze słabe pasmo w zakresie $3350\text{--}3310\text{ cm}^{-1}$. W obecności wiązań wodorowych pasma te przesuwają się w stronę niższych częstości (dłuższych fal). Są wtedy zazwyczaj ostrzejsze, ale słabsze niż odpowiadające im pasma grup O–H.

W ciekłych próbkach amin pierwszorzędowych obserwuje się absorpcję w zakresach $3400\text{--}3300$ oraz $3330\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$. Aminy aromatyczne wykazują te pasma przy nieco wyższych częstościach. Zarówno pierwszorzędowe, jak i drugorzędowe aminy w stanie ciekłym mogą wykazywać dodatkowe osłabione pasmo po stronie niższych częstości, wynikające z nadtonu drgań zginających N–H, wzmocnionego przez rezonans Fermiego. Aminy trzeciorzędowe nie wykazują pasm rozciągających N–H.

Drgania zginające N–H

W przypadku amin pierwszorzędowych pasma zginające N–H (tzw. nożycowe) występują w zakresie $1650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ i mogą mieć średnią lub dużą intensywność. Obecność wiązań wodorowych przesuną te pasma ku wyższym częstościom. Drugorzędowe aminy alifatyczne rzadko wykazują to pasmo, natomiast w aminach aromatycznych drugorzędowych może być ono widoczne w pobliżu 1515 cm^{-1} .

Dodatkowo, zarówno aminy pierwszo-, jak i drugorzędowe w stanie ciekłym mogą wykazywać szerokie pasmo w zakresie $909\text{--}666\text{ cm}^{-1}$, pochodzące od wachlarzowych drgań grupy N–H. Położenie tego pasma zależy od siły i liczby wiązań wodorowych.

Drgania rozciągające C–N

Pasma rozciągające C–N pojawiają się w widmach IR amin alifatycznych w zakresie 1250-1020 cm^{-1} . Ich intensywność jest zwykle średnia lub niska i zależy od typu aminy oraz rodzaju podstawnika przy atomie węgla sąsiadującym z grupą aminową. Pasma te powstają w wyniku sprzężenia drgań C–N z innymi drganiami rozciągającymi w cząsteczce.

W aminach aromatycznych pasma te pojawiają się w wyższym zakresie od 1342 do 1266 cm^{-1} i są wyraźniejsze. Wyższa częstość tych pasm wynika z rezonansu, który wzmacnia wiązanie C–N poprzez oddziaływanie z pierścieniem aromatycznym.

Sole amoniowe

Drgania rozciągające N–H

Jon amoniowy wykazuje silne, szerokie pasmo absorpcji w zakresie od 3300 do 3030 cm^{-1} , związane z drganiami rozciągającymi wiązania N–H. Dodatkowo obserwuje się pasmo kombinacyjne w przedziale od 2000 do 1710 cm^{-1} .

Sole amin pierwszorzędowych charakteryzują się silną absorpcją w zakresie 3000-2800 cm^{-1} , odpowiadającą drganiom rozciągającym grupy NH_3^+ (zarówno asymetrycznym, jak i symetrycznym). Oprócz tego pojawia się wielopasmowy sygnał o średniej intensywności między 2800 a 2000 cm^{-1} , z wyraźnym pikiem w pobliżu 2000 cm^{-1} .

Sole amin drugorzędowych wykazują silne pasma w zakresie 3000-2700 cm^{-1} , również o charakterze multipletowym, rozciągającym się aż do ok. 2270 cm^{-1} . Obserwuje się też pasmo średniej intensywności w rejonie ok. 2000 cm^{-1} .

Sole amin trzeciorzędowych absorbują przy niższych liczbach falowych w zakresie 2700-2250 cm^{-1} niż sole pierwszo- i drugorzędowe. W przypadku czwartorzędowych soli amoniowych nie występują pasma drgań rozciągających N–H, ponieważ nie zawierają one wiązania N–H.

Drgania zginające N–H

Jon amoniowy wykazuje silne, szerokie pasmo drgań zginających w okolicach 1430 cm^{-1} .

W solach amin pierwszorzędowych grupy NH_3^+ absorbują w zakresie $1600\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ oraz $1550\text{--}1505\text{ cm}^{-1}$. Pasma te są związane z asymetrycznymi i symetrycznymi drganiami zginającymi, podobnymi do tych obserwowanych dla grup CH_3 .

Sole amin drugorzędowych wykazują pasmo zginające w zakresie $1620\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$. W przypadku soli amin trzeciorzędowych drgania zginające N--H są bardzo słabe i zazwyczaj nie mają większego znaczenia analitycznego.

Wskazówki przy analizie nieznanego widma IR

Interpretację widma IR najlepiej rozpocząć od poszukiwania najsilniejszych i najbardziej charakterystycznych pasm, które zazwyczaj wynikają z obecności grup funkcyjnych. Drgania rozciągające wiązania C=O i O--H są zwykle najsilniejsze i najłatwiejsze do wykrycia.

Wysokie częstotliwości (ponad 3000 cm^{-1}) mogą wskazywać na obecność wiązań N--H , O--H lub alkenowych i aromatycznych C--H . Obszar $1800\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ to główny rejon wiązań podwójnych: C=O , C=C , N=O . Zakres $1500\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ to tzw. „region odcisków palców” (*ang. fingerprint region*), gdzie obserwuje się złożone drgania różnych grup, ale o mniejszej przydatności diagnostycznej bez kontekstu.

Obecność i liczba pasm, ich intensywność, szerokość i dokładna pozycja pozwalają na określenie, czy dana grupa funkcyjna występuje i w jakim otoczeniu chemicznym się znajduje. W analizie pomocne jest także porównanie widma z widmami znanych związków.

Literatura (ACS):

1. Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J. *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*; PWN: Warszawa, Polska, 2008.
2. Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; Snyder, S. A. *Chemia organiczna*, tom 1 i 2; PWN: Warszawa, Polska, 2022.
3. Atkins, P.; de Paula, J.; Keeler, J. *Chemia fizyczna*; PWN: Warszawa, Polska, 2022.