

SPEKTROSKOPIA IR W IDENTYFIKACJI ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH



KATEDRA
CHEMII

dr inż. Piotr Niemiec
Katedra Chemii,
Wydział Nauk Chemicznych i Przyrodniczych
Akademia Tarnowska
mail: p_niemiec@atar.edu.pl
www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

Literatura:

1. Cząsteczka:

1. P. W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa, 2017;
2. Z. Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, PWN, Warszawa, 2013;

2. Spektroskopia IR w chemii organicznej:

1. J. McMurry, Chemia Organiczna, PWN, Warszawa, 2017, T2-T5;
2. R. T. Morrison, R. N. Boyd, Chemia organiczna, PWN, Warszawa, 2010, T1-2
3. R. M. Silverstein, Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, PWN, Warszawa, 2018

https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/

NIST National Institute of Standards and Technology
U.S. Department of Commerce

NIST Chemistry WebBook, SRD 69

[Home](#) [Search ▼](#) [NIST Data ▼](#) [About ▼](#)

Search for Species Data by Chemical Name

Please follow the steps below to conduct your search ([Help](#)):

- Enter a chemical species name or pattern: (e.g., methane, *2-hexene)
- Select the desired units for thermodynamic data:
☒ SI ☐ calorie-based
- Select the desired type(s) of data:

Thermodynamic Data	Other Data
☐ Gas phase	☒ IR spectrum
☐ Condensed phase	☐ THz IR spectrum
☐ Phase change	☐ Mass spectrum
☐ Reaction	☐ UV/Vis spectrum
☐ Ion energetics	☐ Gas Chromatography
☐ Ion cluster	☐ Vibrational & electronic energy levels
	☐ Constants of diatomic molecules
	☐ Henry's Law
- Press here to search:

Name Search Help ([Back to search](#))

<https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>

IR Spectrum

Go To: [Top](#), [References](#), [Notes](#)

Data compiled by: [Coblentz Society, Inc.](#)

- GAS (15 mmHg, N2 ADDED, TOTAL PRESSURE 600 mmHg); DOW KBr FOREPRISM-GRATING; DIGITIZED BY COBLENTZ SOCIETY (BATCH I) FROM HARD COPY; 2 cm⁻¹ resolution
- SOLUTION (10% IN CCl4 FOR 3800-1300, 10% IN CS2 FOR 1300-650, 10% IN CCl4 FOR 650-250 CM⁻¹) VERSUS SOLVENT; PERKIN-ELMER 521 (GRATING); DIGITIZED BY NIST FROM HARD COPY (FROM TWO SEGMENTS); 4 cm⁻¹ resolution

Data compiled by: [NIST Mass Spec Data Center](#), S.E. Stein, director

- [gas](#)

<https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>

Infrared Spectrum

[Go To: Top, References, Notes](#)

Data compilation [copyright](#) by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the U.S.A. All rights reserved.

Data compiled by: [Coblentz Society, Inc.](#)

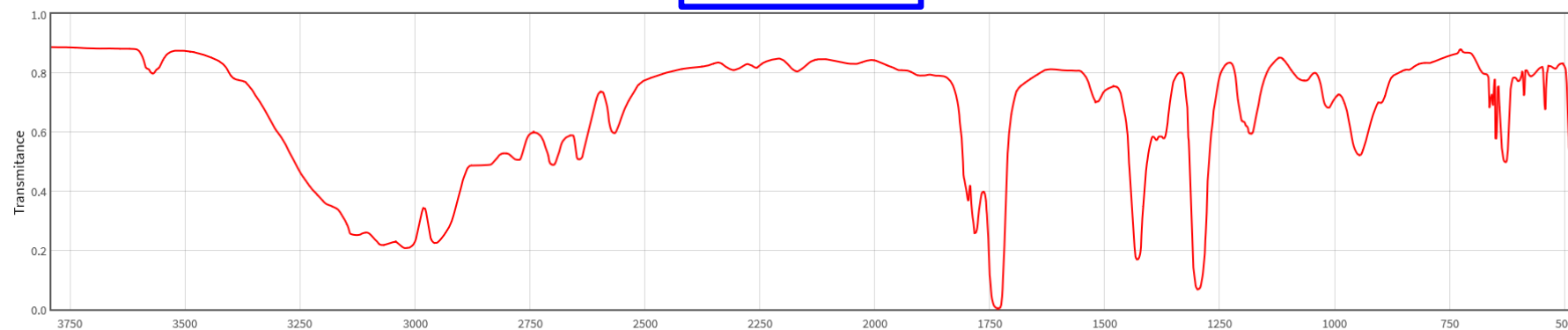
Gas Phase Spectrum

Plot

[Help / Software credits](#)

Acetic acid

Infrared Spectrum



Wavenumbers (cm-1)

reverse X cm-1 Transmittance

Wavenumbers (cm-1)

reverse X cm-1 Transmittance

Literatura:

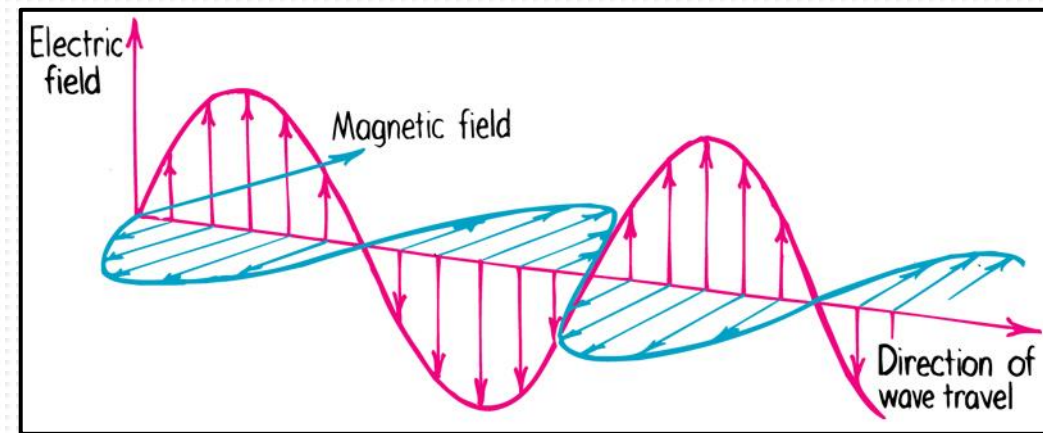
1. Cząsteczka:

1. P. W. Atkins, Chemia fizyczna, PWN, Warszawa, 2017;
2. Z. Kęcki, Podstawy spektroskopii molekularnej, PWN, Warszawa, 2013;

2. Spektroskopia IR w chemii organicznej:

1. J. McMurry, Chemia Organiczna, PWN, Warszawa, 2017, T2-T5;
2. R. T. Morrison, R. N. Boyd, Chemia organiczna, PWN, Warszawa, 2010, T1-2
3. R. M. Silverstein, Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, PWN, Warszawa, 2018
4. K. Ostrowska, M. Burgiel i in., Wprowadzenie do spektroskopii w podczerwieni"

- fala EM to drgające zaburzenie elektryczne i magnetyczne;
- składa się z dwóch składowych:
 - pola elektrycznego;
 - magnetycznego;

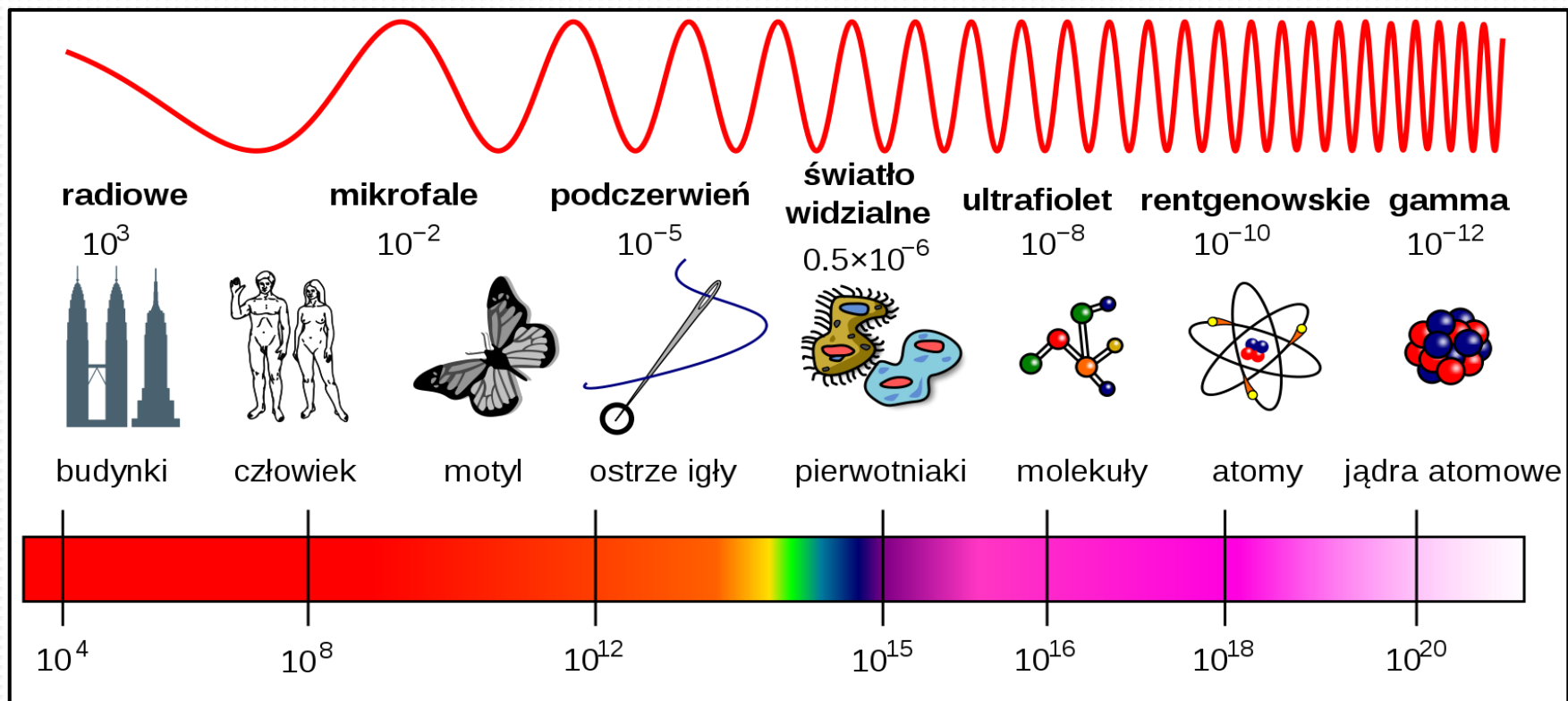


- Wielkości charakteryzujące fale:
 - Długość [nm]: odległość pomiędzy maksymami fali;
 - Częstotliwość [Hz]: ile razy długość fali pojawi się ciągu jednej sekundy;
 - Liczba falowa [cm^{-1}]: całkowita wielokrotność długości fali mieszcząca się na odległości 1 cm; np. liczba falowa wynosi 5 cm^{-1} = w 1 cm mieści się całkowicie 5 długości fali;
-
- Zjawiska typowe dla fali:
 - dyfrakcja – załamanie;
 - interferencja – nakładanie (wygaszanie lub wzmacnianie);

Związek energii przenoszonej przez kwanty promieniowania z wielkościami charakteryzującymi promieniowanie jako falę opisuje równanie **Maxa Plancka**:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

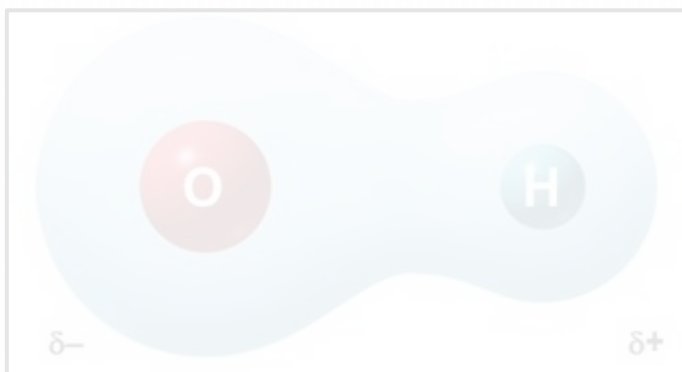
gdzie: h – stała Plancka, c – szybkość światła w próżni, λ – długość fali;



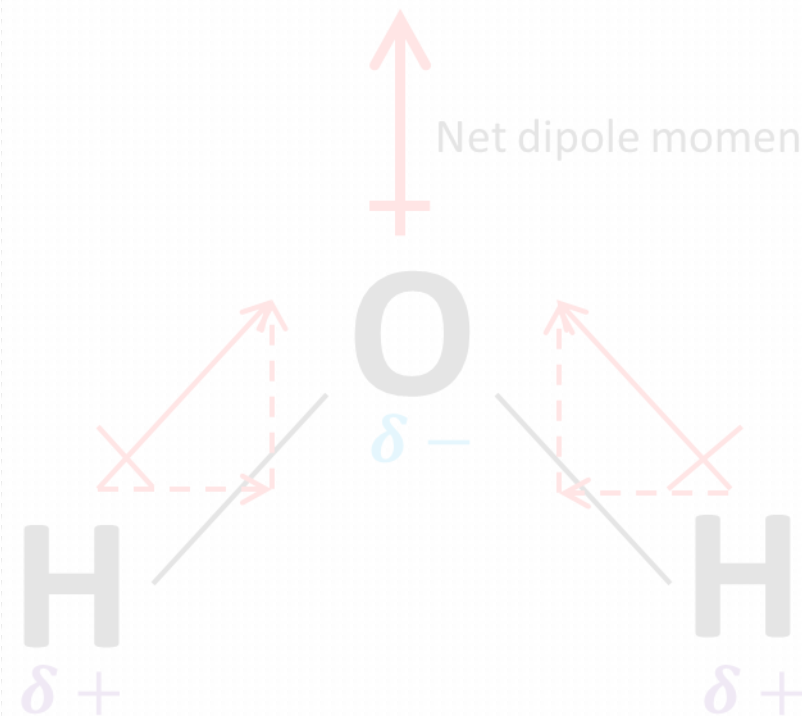
<https://phet.colorado.edu/en/simulation/molecules-and-light>

Elektroujemność – miara zdolności atomu, będącego składnikiem cząsteczki, do przyciągania ku sobie elektronów drugiego atomu;

H							
2,1							
Li	Be						
1,0	1,5						
		B	C	N	O	F	
		2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	
Na	Mg						
1,0	1,2						
K	Ca	Al	Si	P	S	Cl	
0,9	1,0	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	
						Br	
						2,8	
						I	
						2,5	



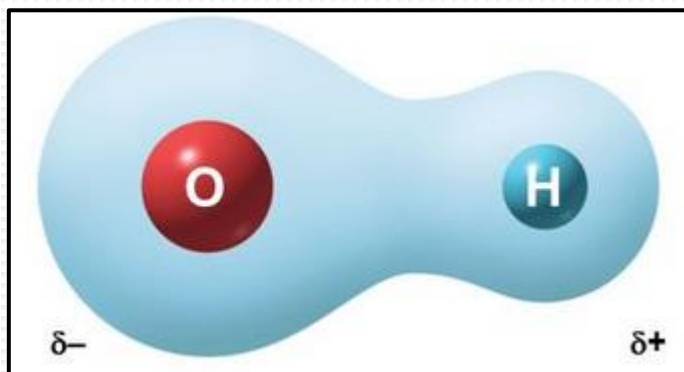
C-H	0,4
N-H	1,3
O-H	1,5
C-C	0
C-N	0,2
C-O	0,7
C-F	1,4
C-Cl	1,5
C-Br	1,4
C-I	1,2



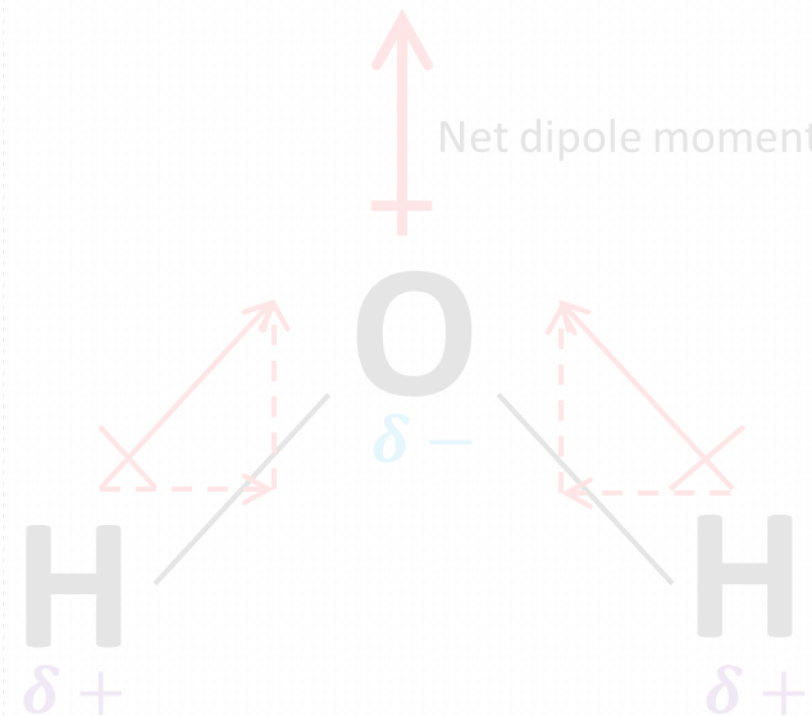
Moment dipolowy cząsteczki = suma momentów dipolowych wszystkich wiązań

Elektroujemność – miara zdolności atomu, będącego składnikiem cząsteczki, do przyciągania ku sobie elektronów drugiego atomu;

H							
2,1							
Li	Be	B	C	N	O	F	
1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
1,0	1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	
K	Ca					Br	
0,9	1,0					2,8	
						I	
						2,5	



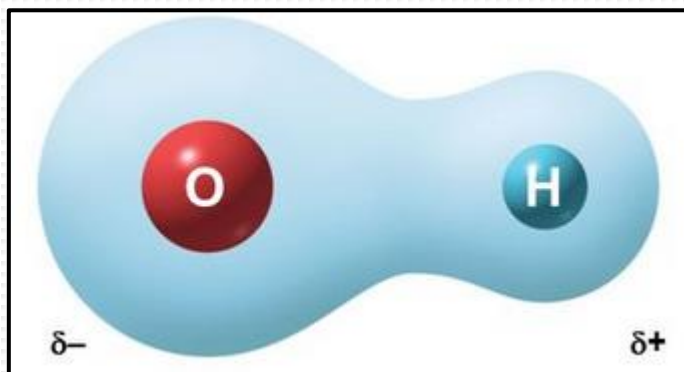
C-H	0,4
N-H	1,3
O-H	1,5
C-C	0
C-N	0,2
C-O	0,7
C-F	1,4
C-Cl	1,5
C-Br	1,4
C-I	1,2



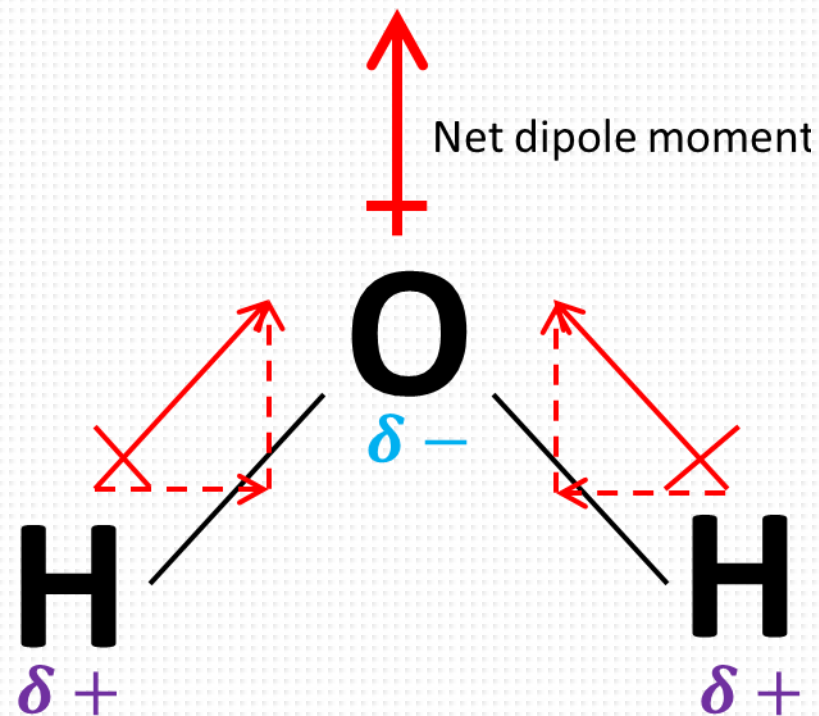
Moment dipolowy cząsteczki = suma momentów dipolowych wszystkich wiązań

Elektroujemność — miara zdolności atomu, będącego składnikiem cząsteczki, do przyciągania ku sobie elektronów drugiego atomu;

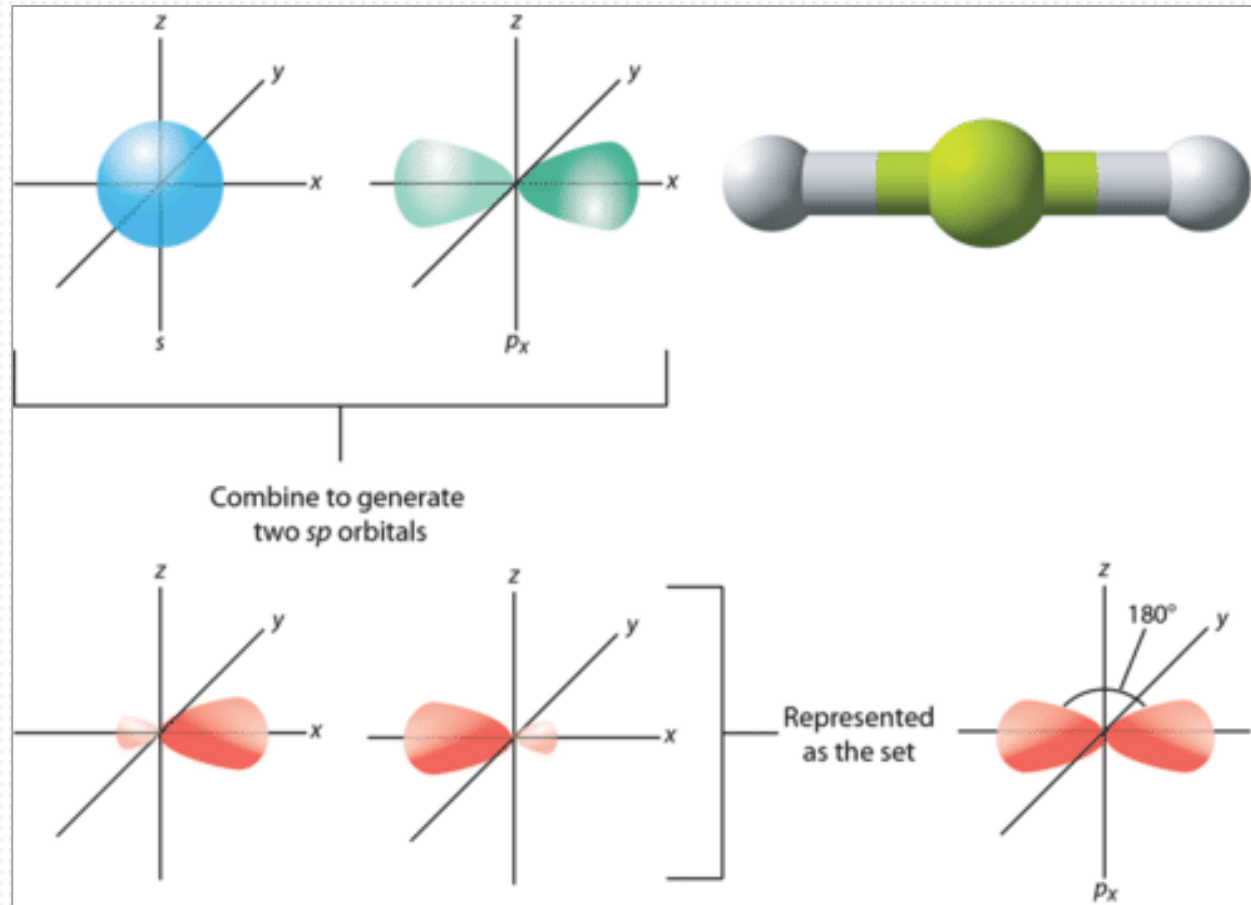
H							
2,1							
Li	Be						
1,0	1,5						
		B	C	N	O	F	
		2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	
Na	Mg						
1,0	1,2						
		Al	Si	P	S	Cl	
		1,5	1,8	2,1	2,5	3,0	
K	Ca						
0,9	1,0						
						Br	
						2,8	
						I	
						2,5	



C-H	0,4
N-H	1,3
O-H	1,5
C-C	0
C-N	0,2
C-O	0,7
C-F	1,4
C-Cl	1,5
C-Br	1,4
C-I	1,2

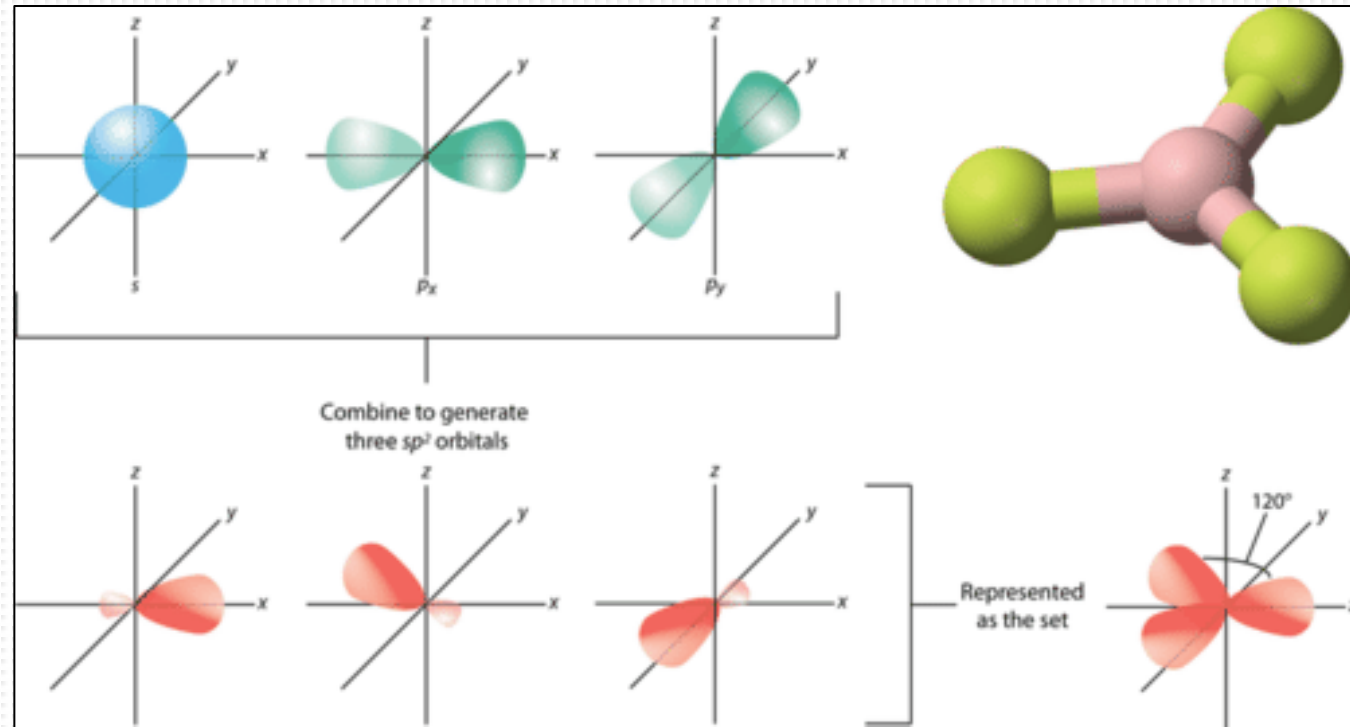


Moment dipolowy cząsteczki = suma momentów dipolowych wszystkich wiązań



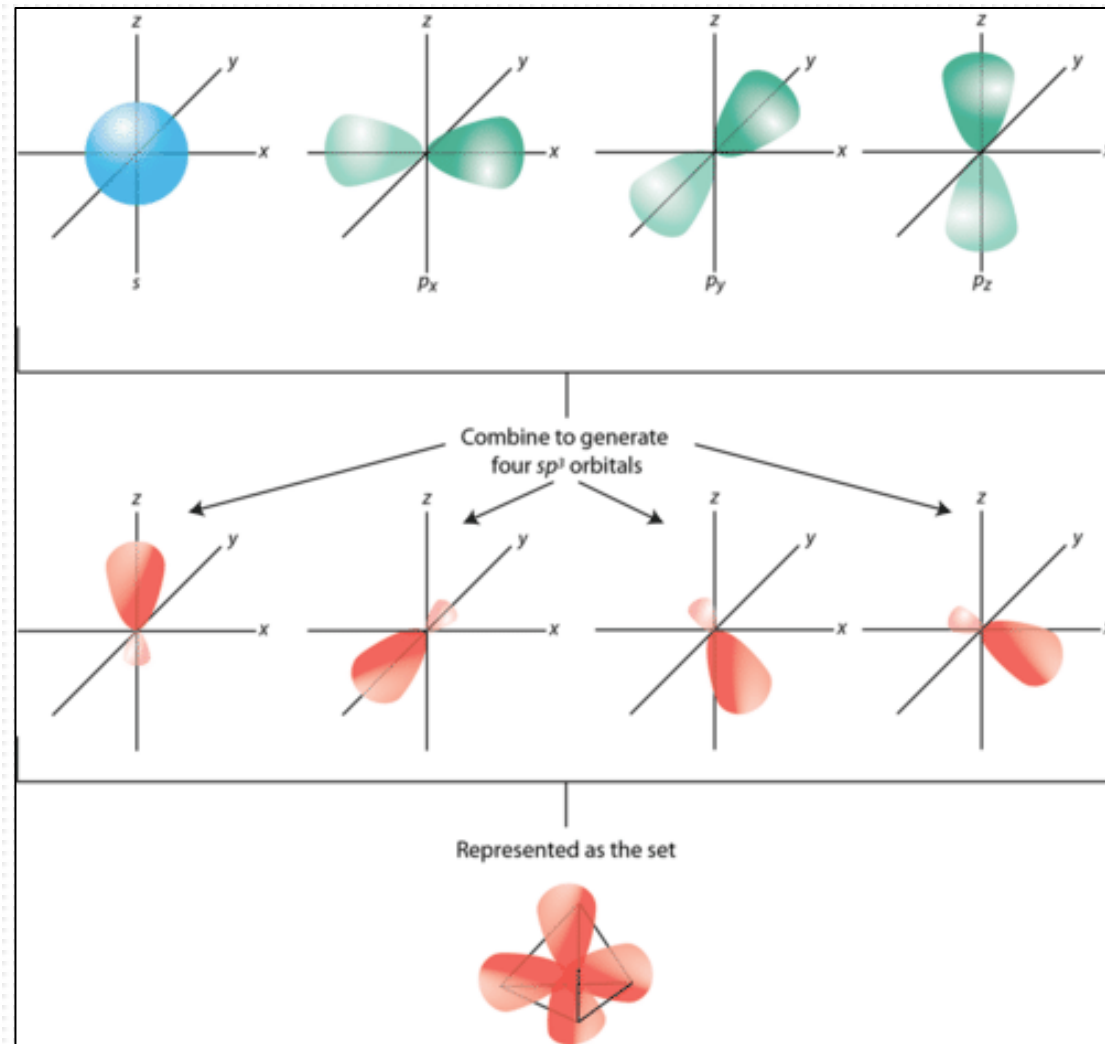
Udział orbitalu s = 50%

HYBRYDYZACJA



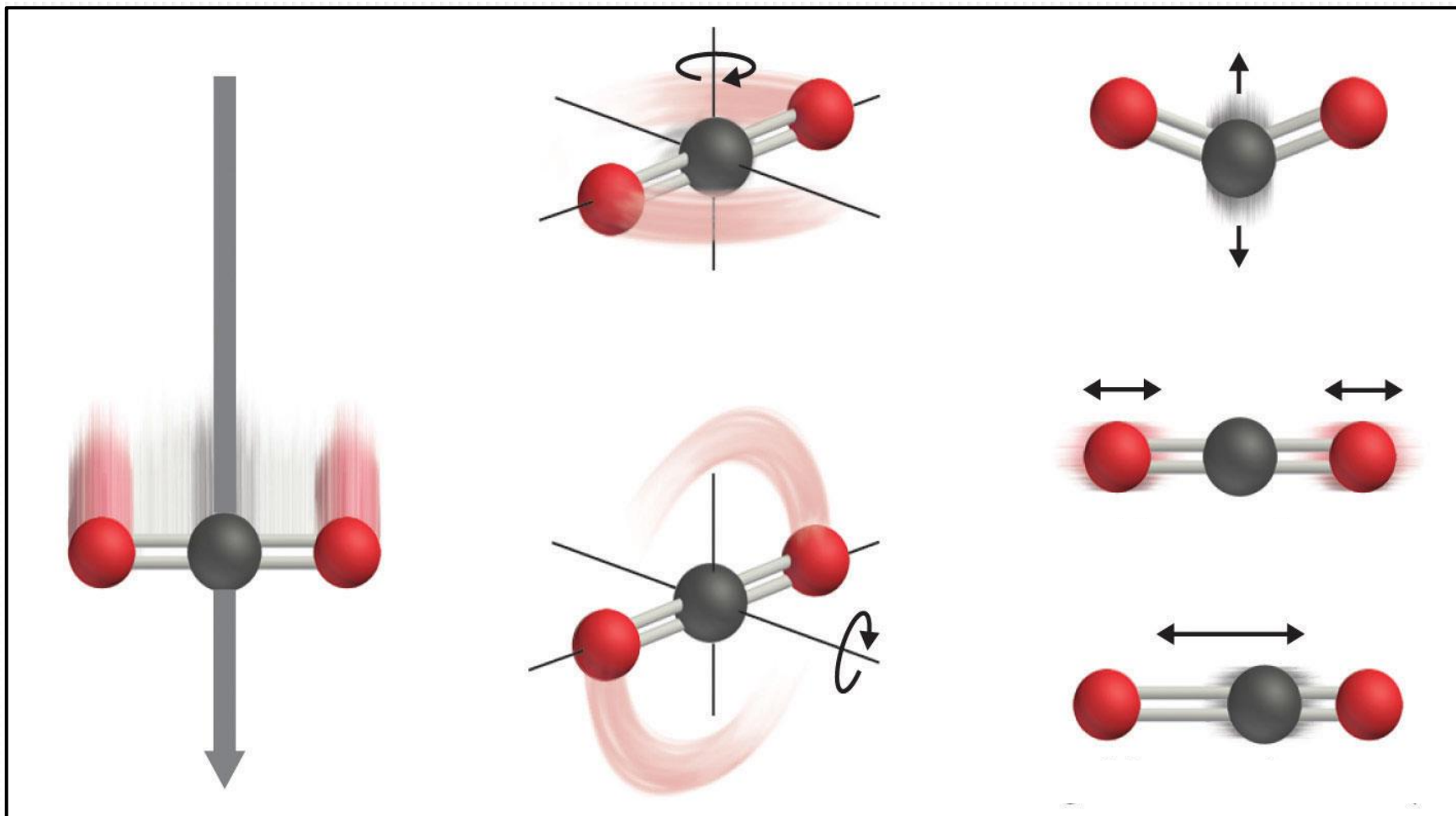
Udział orbitalu s = ok. 33%

HYBRYDYZACJA



Udział orbitalu s = 25%

Stan energetyczny – jeżeli cząsteczka ma pewną energię, związaną np. z jej ruchem jaki wykonuje, lub z określonym oddziaływaniem pomiędzy jej elementami, to mówimy, że cząsteczka znajduje się w określonym stanie energetycznym.

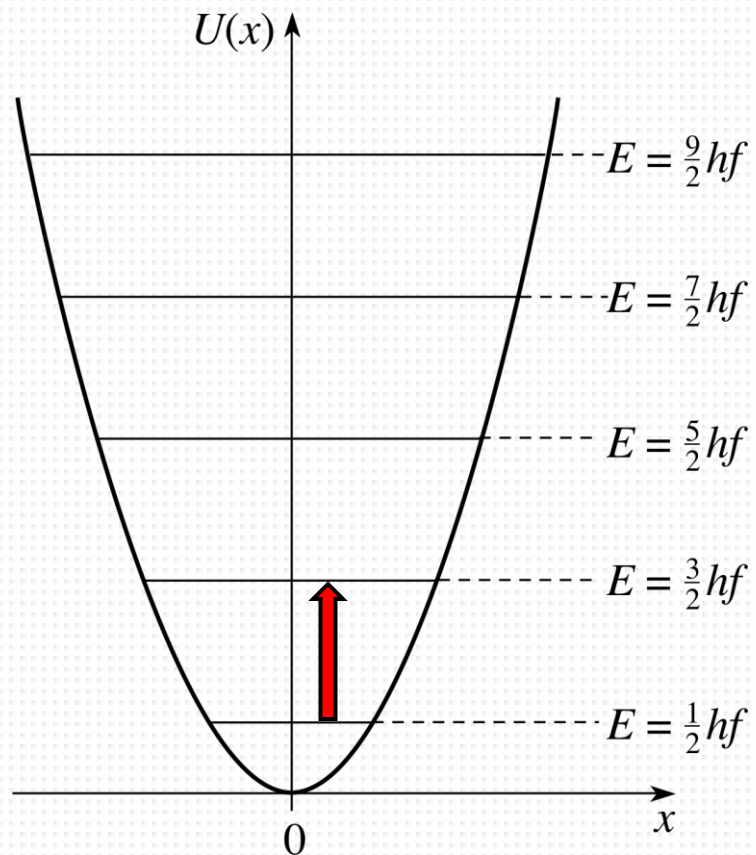


Translacja

Rotacja

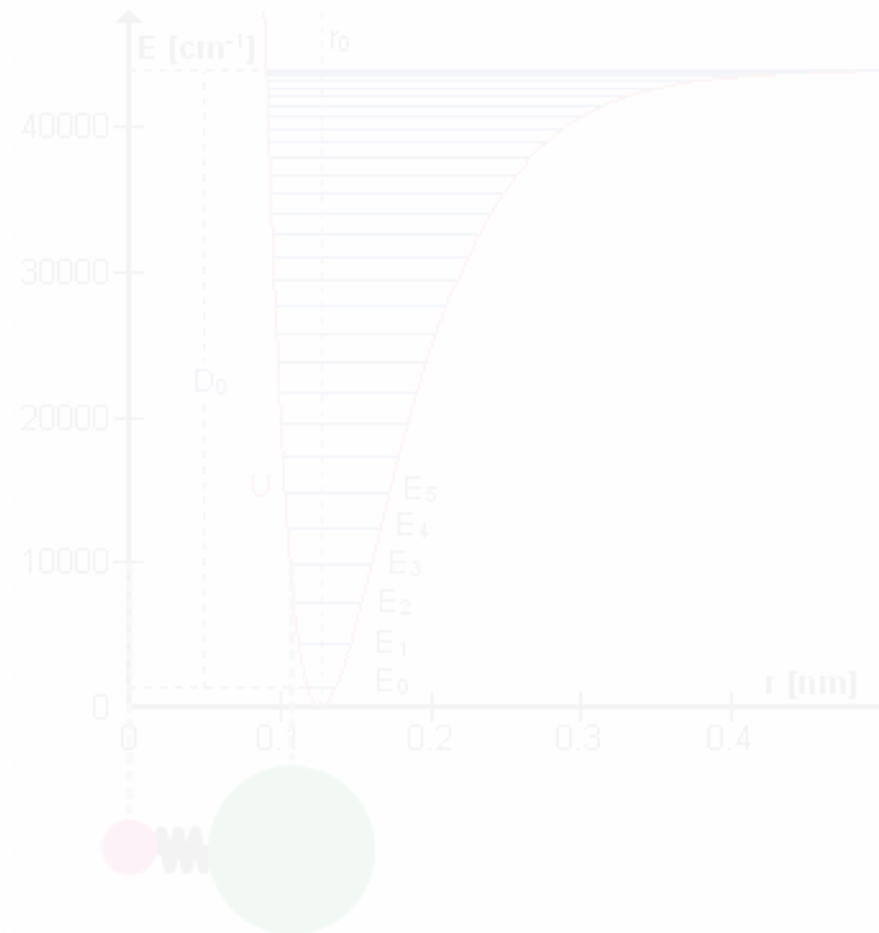
Oscylacja

OSCYLATOR HARMONICZNY

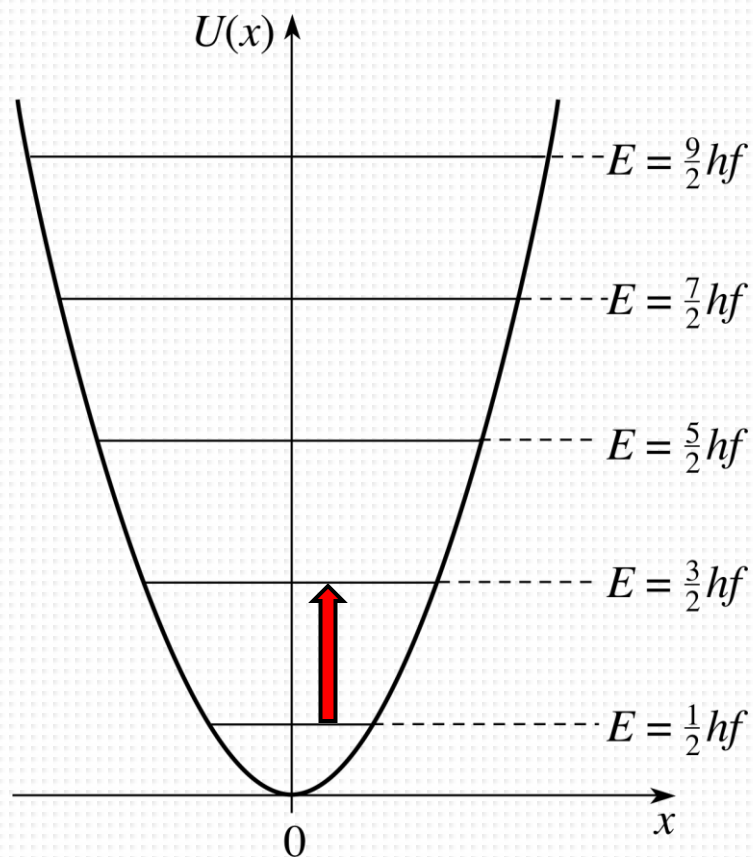


$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

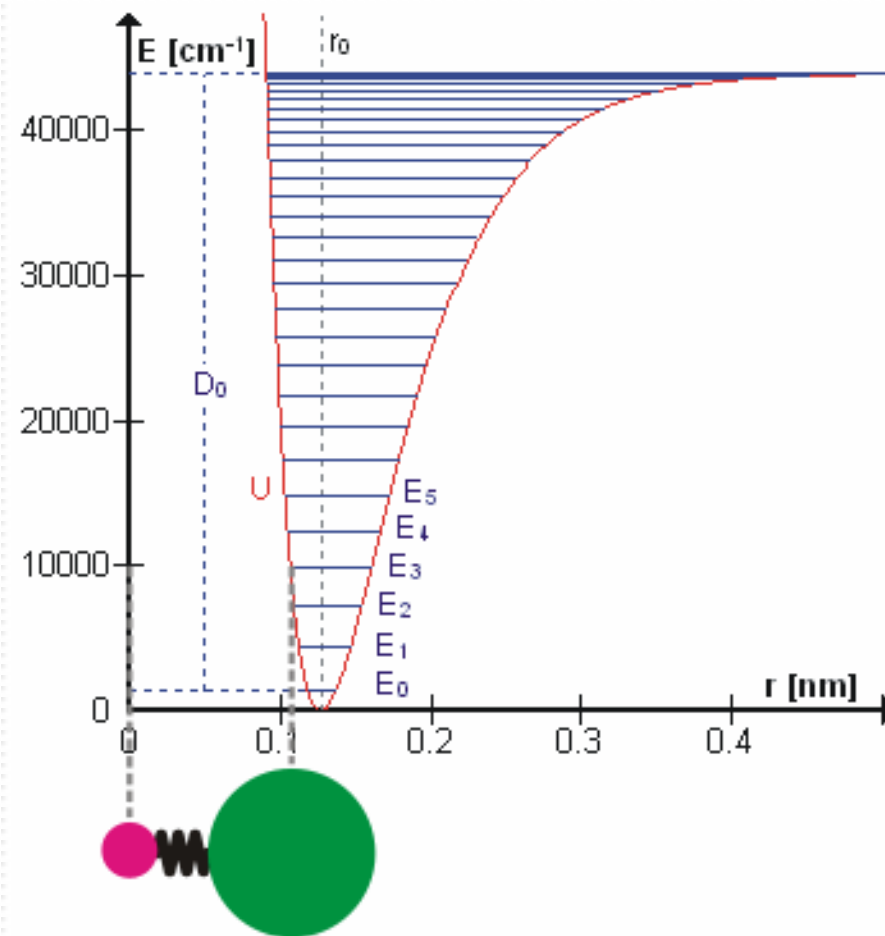
Taką „porcję energii” niesie promieniowanie podczerwone!!



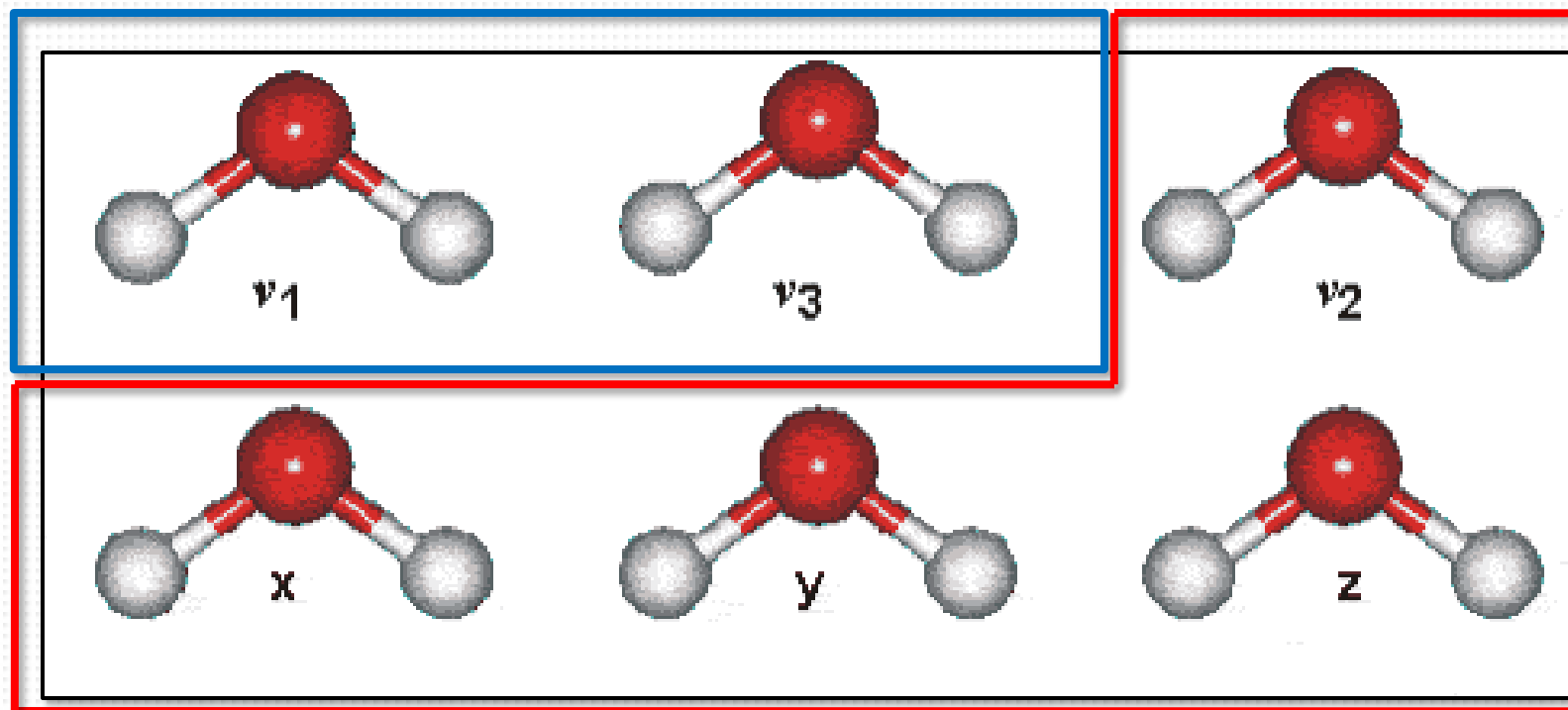
OSCYLATOR HARMONICZNY VS OSCYLATOR ANHARMONICZNY



$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$



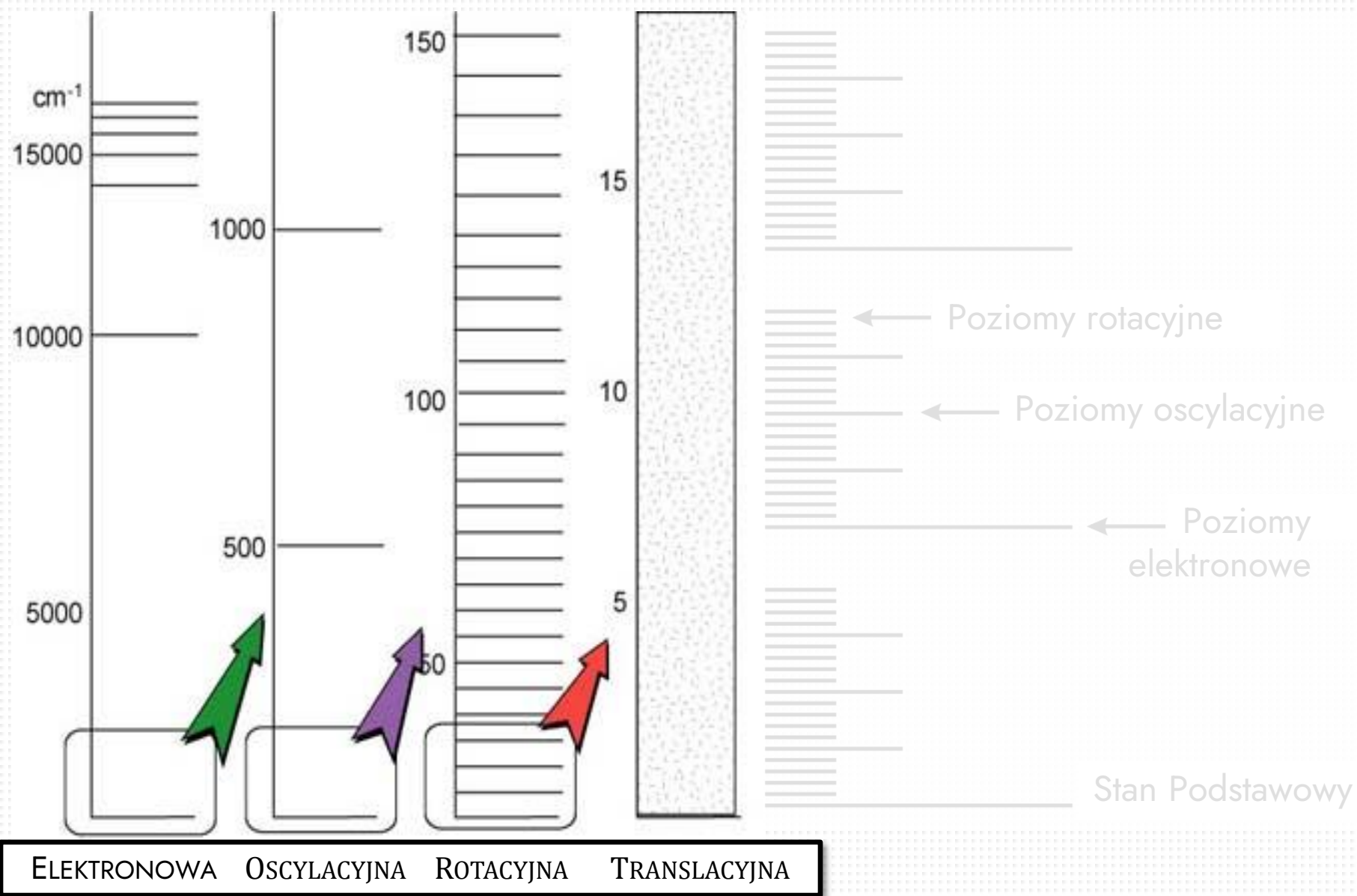
Taką „porcję energii” niesie promieniowanie podczerwone!!



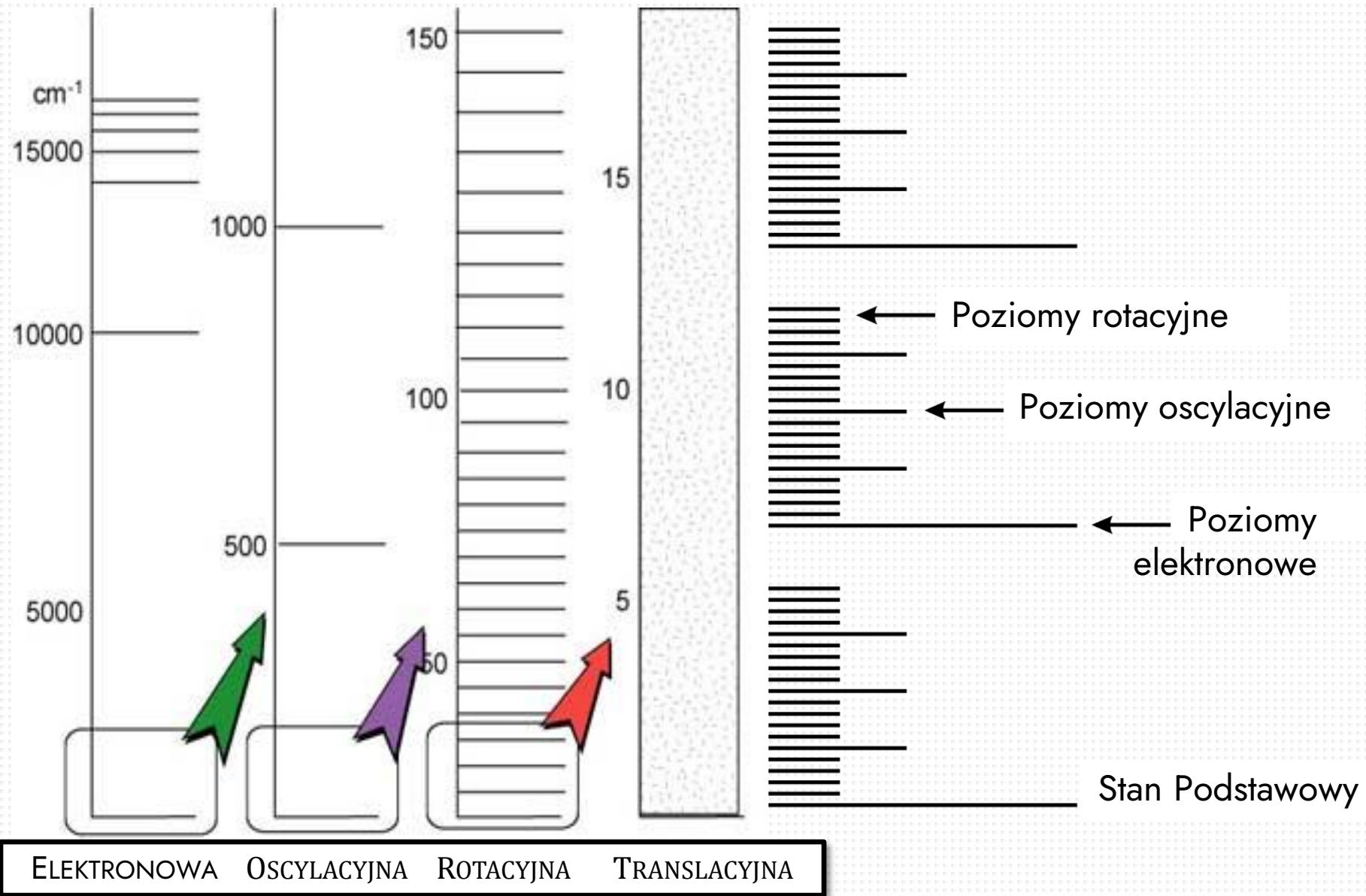
Drgania walencyjne - rozciągające

Drgania deformacyjne

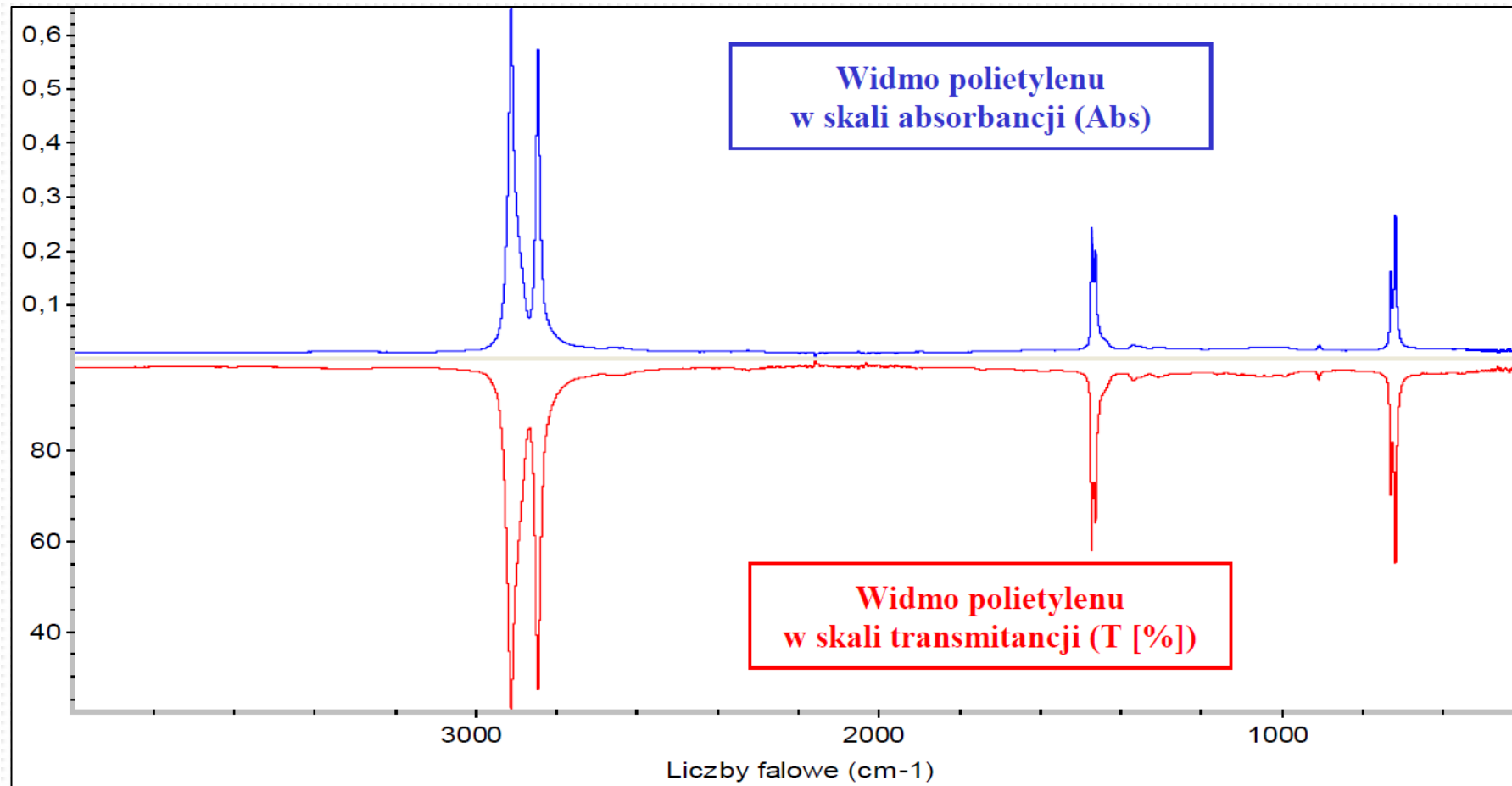
POZIOMY ENERGETYCZNE CZĄSTECZKI

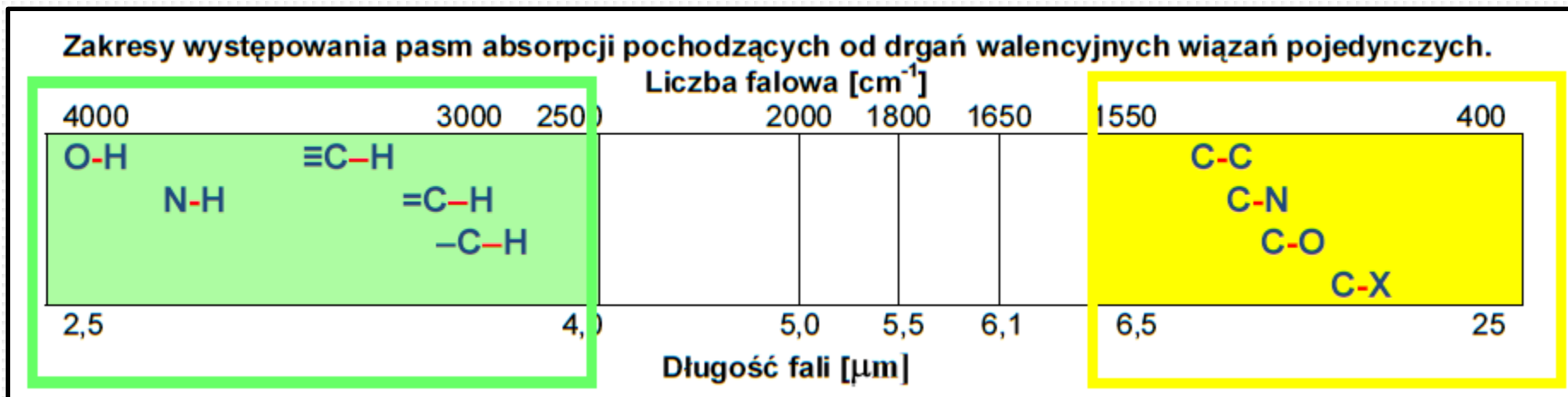


POZIOMY ENERGETYCZNE CZĄSTECZKI



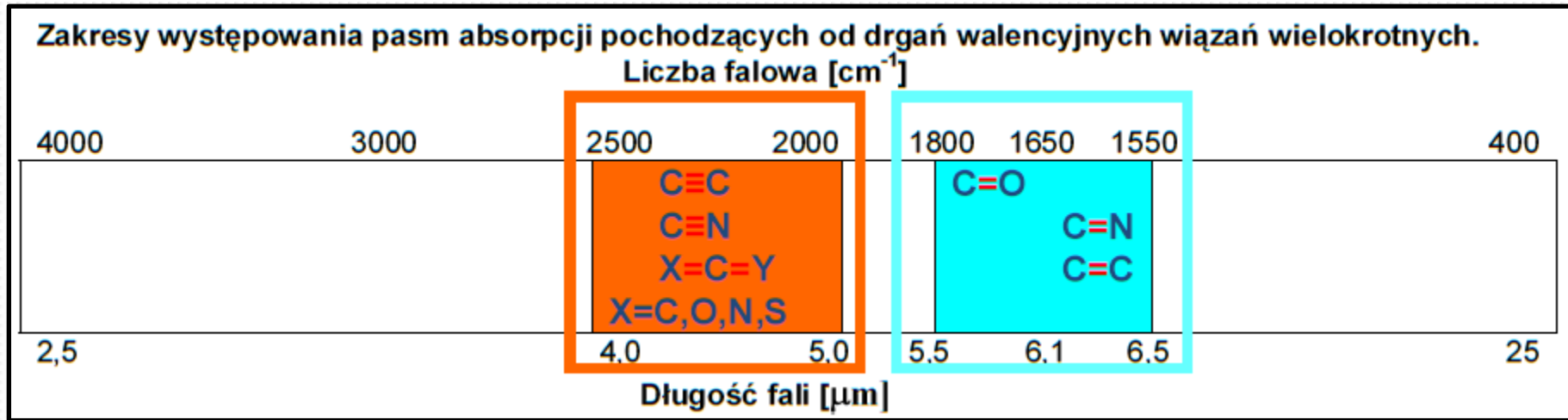
INTERPRETACJA WIDMA IR. SKALA ABSORBANCJI I TRANSMITANCJI





4000–2500 cm^{-1} , wyłącznie dla wiązań tworzonych przez atomy wodoru, posiadające małą masę atomową (np. C-H ok. 3000 cm^{-1})

1550–400 cm^{-1} , dla wiązań pomiędzy atomami o większych masach atomowych np. C-C i C-N ok. 1200 cm^{-1} , C-O ok. 1100 cm^{-1} , C-Cl ok. 750 cm^{-1} , C-Br ok. 600 cm^{-1} , C-I ok. 500 cm^{-1}

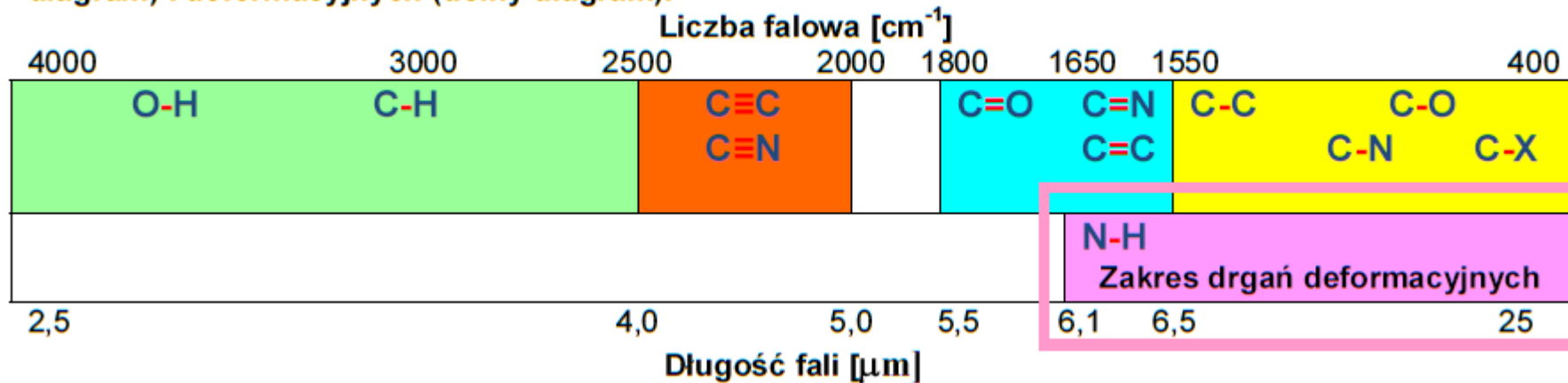


Wiązania podwójne (atomy o hybrydyzacji sp^2) w zakresie $1800 - 1550 \text{ cm}^{-1}$:
 ($\text{C}=\text{O}$: $1650-1800 \text{ cm}^{-1}$; $\text{C}=\text{N}$: $1650 - 1640 \text{ cm}^{-1}$; $\text{C}=\text{C}$ $1640 - 1550 \text{ cm}^{-1}$)

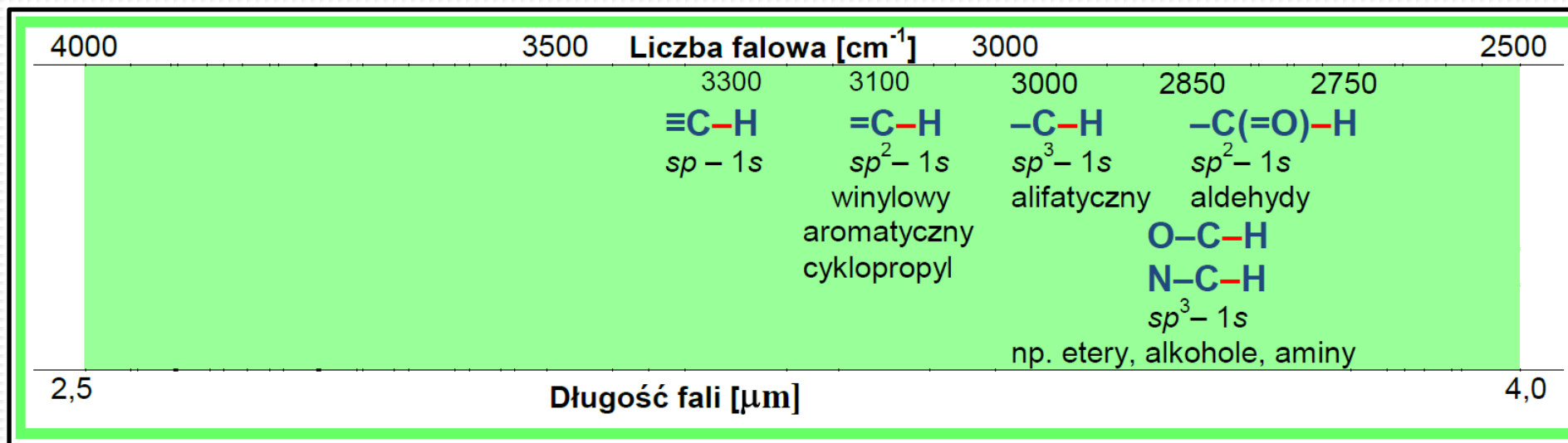
Im większa wartość momentu dipolowego wiązania, tym wiązanie absorbuje promieniowanie o większej energii (liczbie falowej)

Wiązania potrójne i skumulowane wiązania podwójne (atomy o hybrydyzacji sp) w zakresie $2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$: (niesymetrycznie podstawione $\text{C}\equiv\text{C}$ oraz $\text{C}\equiv\text{N}$: ok. 2200 cm^{-1} ; $\text{X}=\text{C}=\text{X}$ ok. 2100 cm^{-1}).

Porównanie zakresów występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań walencyjnych (górny diagram) i deformacyjnych (dolny diagram).



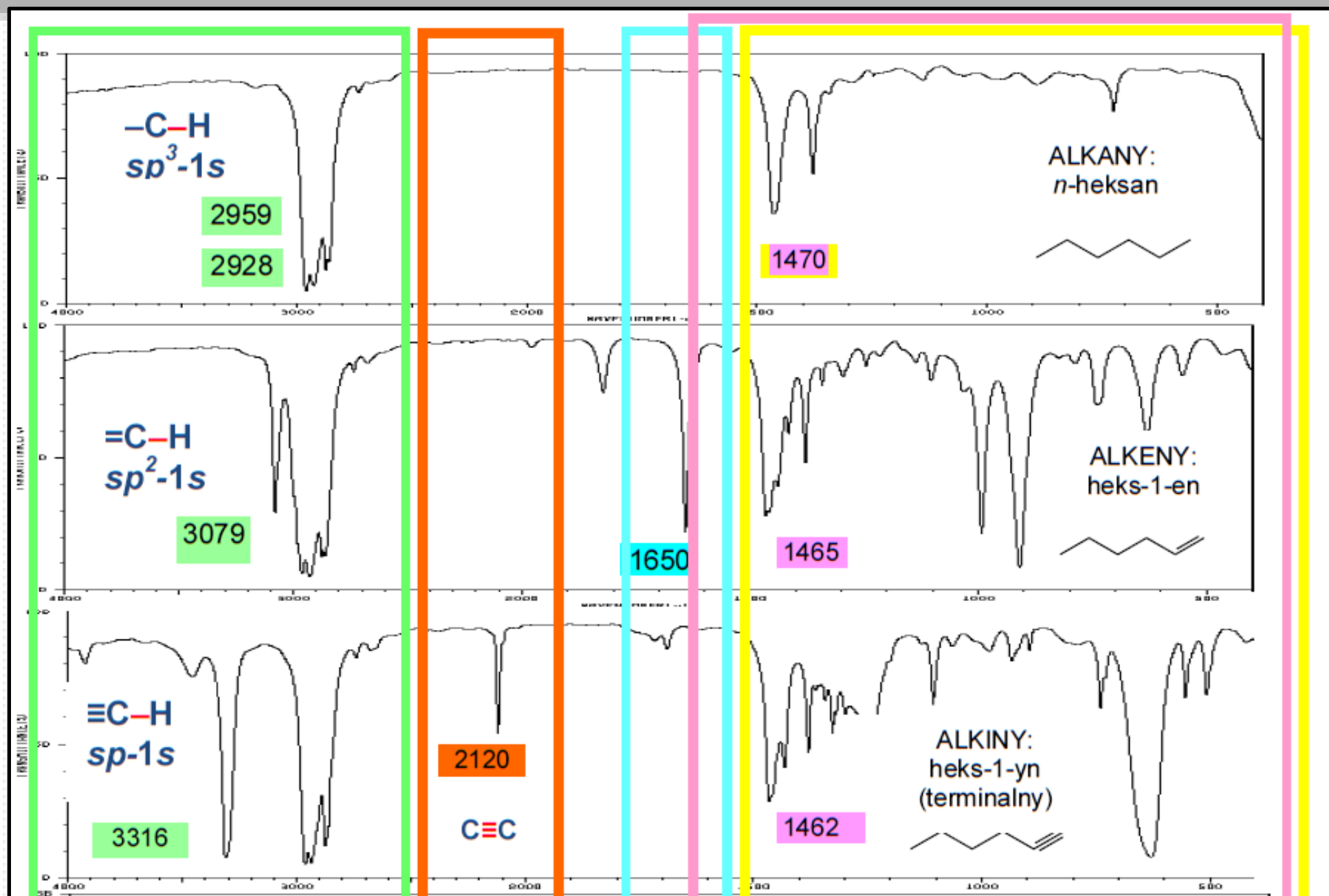
Zakresy drgań walencyjnych i deformacyjnych pokrywają się!



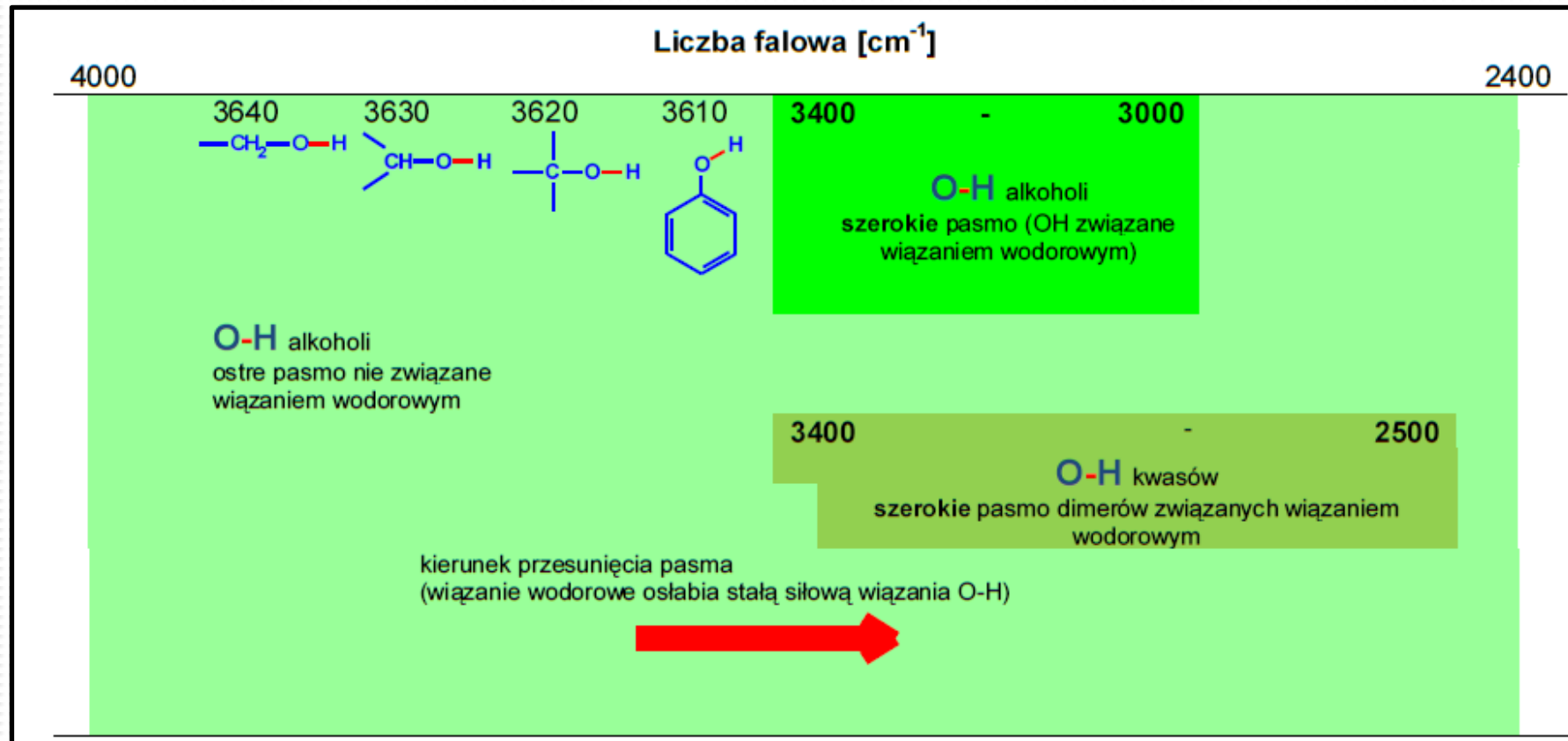
Udział orbitalu s w hybrydyzacji atomów węgla wpływa na długość i siłę wiązania (k):

1. najkrótsze jest wiązanie C-H o hybrydyzacji **sp** (3300 cm^{-1}),
2. następnie o hybrydyzacji **sp²** (3100-3010 cm^{-1})
3. najdłuższe w związkach nasyconych **sp³** (3000-2840 cm^{-1}).

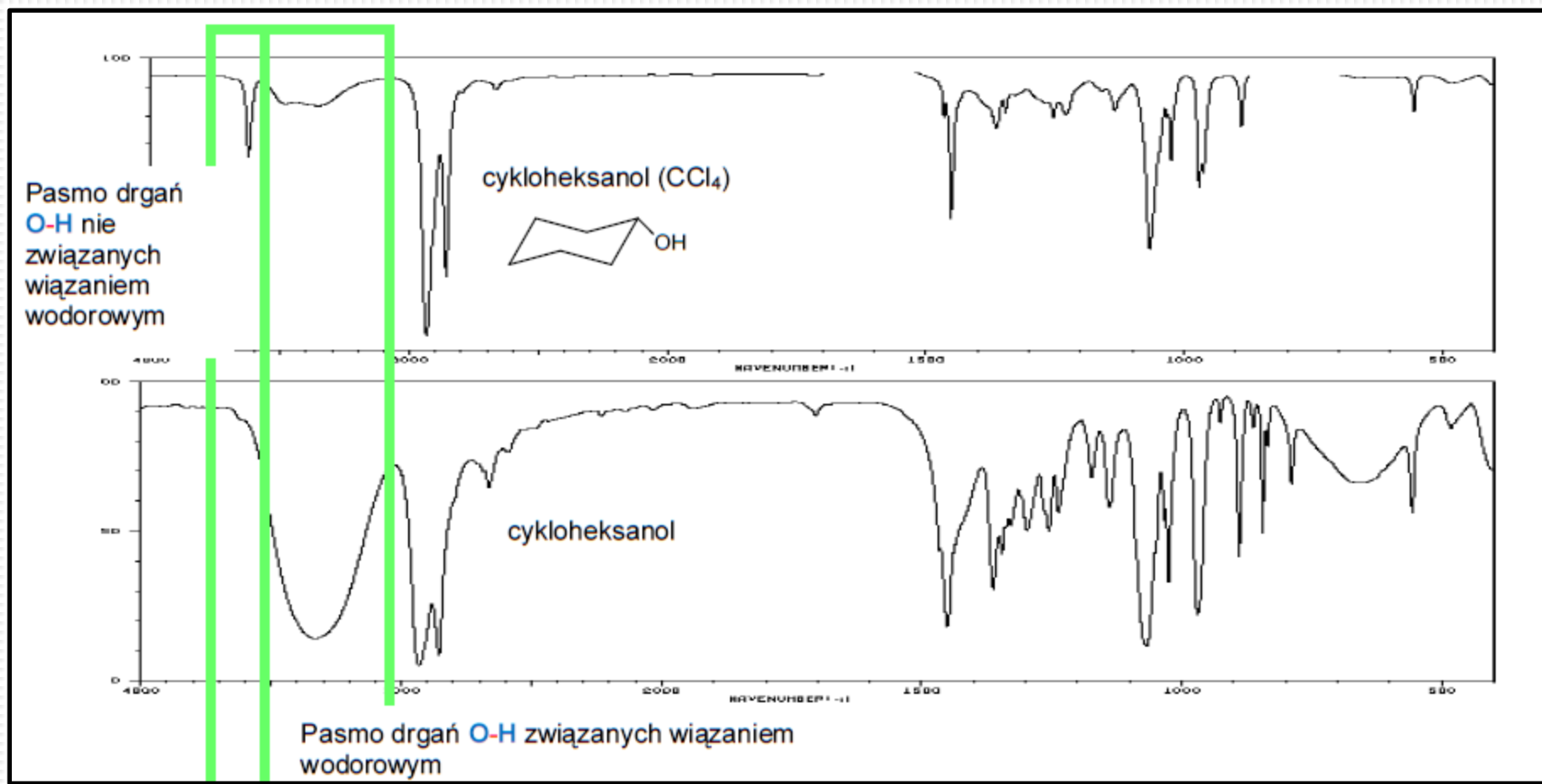
PASMA CHARAKTERYSTYCZNE



WIĄZANIE O—H (alkohole, fenole, kwasy karboksylowe)

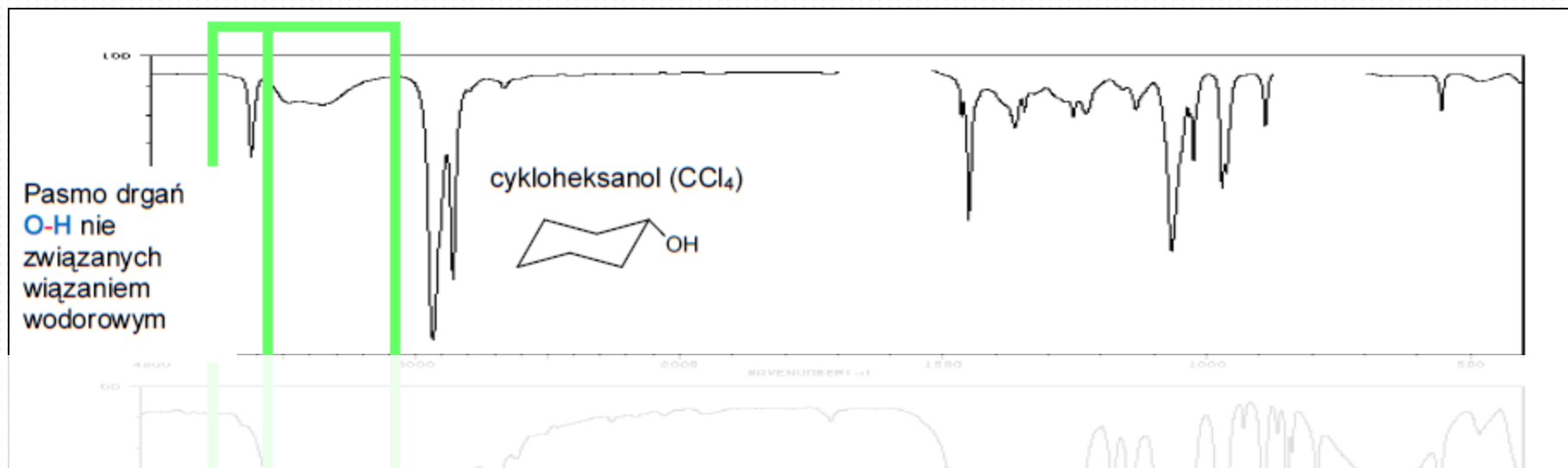


WIĄZANIE O–H (alkohole, fenole, kwasy karboksylowe)



Intensywność oraz szerokość pasm grupy OH zależy od obecności **wiązań wodorowych!!**

WIĄZANIE O–H (alkohole, fenole, kwasy karboksylowe)

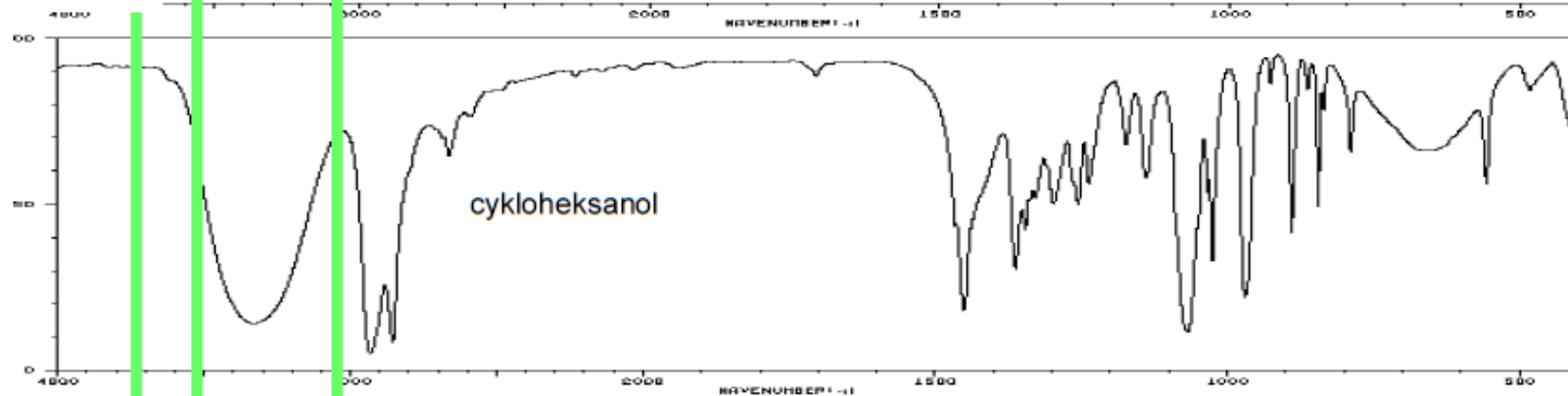
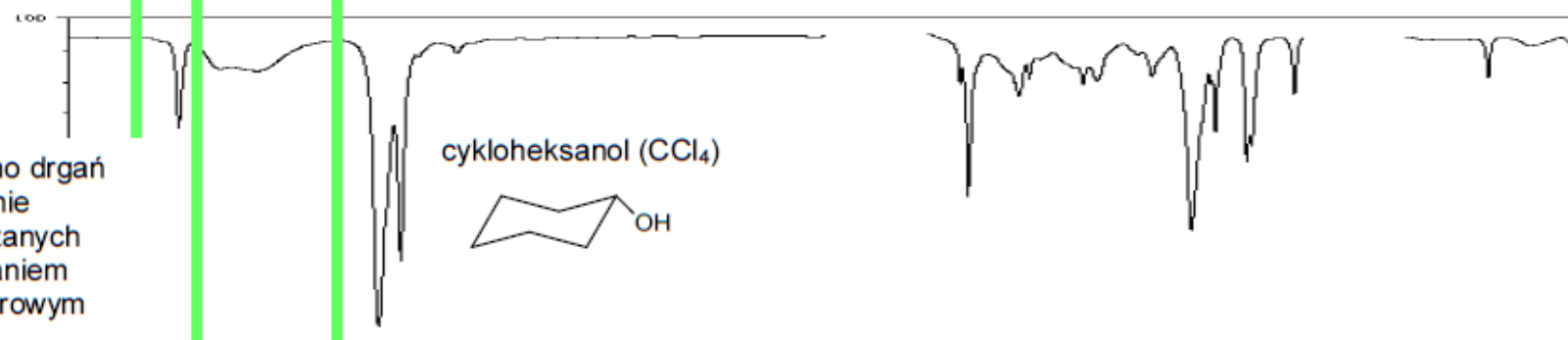


Położenie pasm drgań walencyjnych C-O występujących przy około (1100 cm^{-1}) :

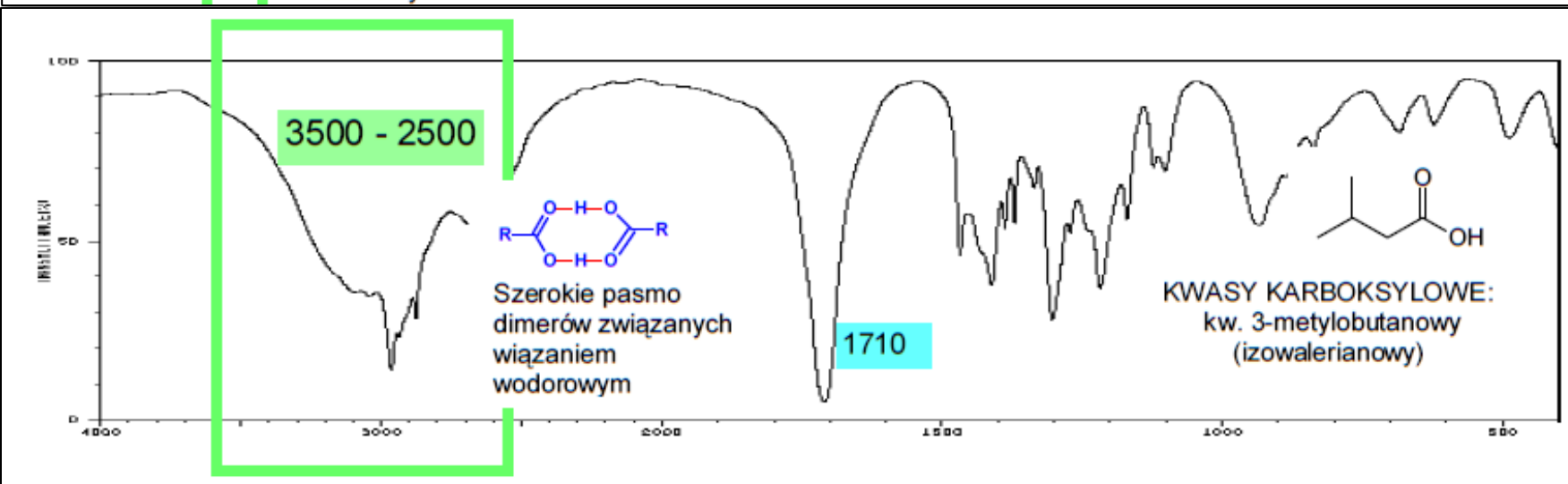
- 1060 cm^{-1} wskazuje na obecność alkoholu 1°
- 1100 cm^{-1} wskazuje na obecność alkoholu 2°
- 1150 cm^{-1} wskazuje na obecność alkoholu 3°
- 1220 cm^{-1} wskazuje na obecności fenolu,

Intensywność oraz szerokość pasm grupy OH zależy od obecności **wiązań wodorowych!!**

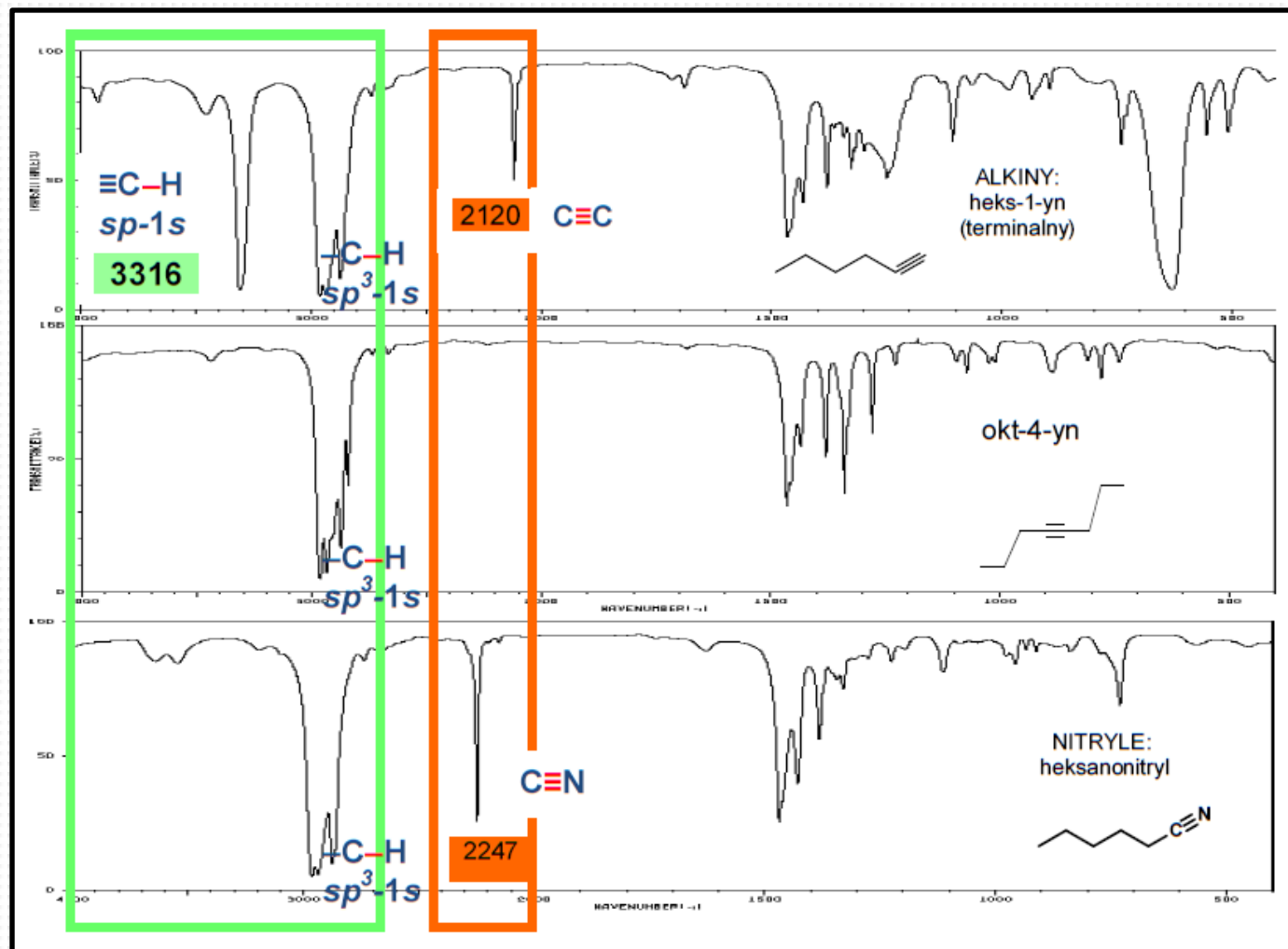
Pasmo drgań
O-H nie
związanych
wiązaniem
wodorowym



Pasmo drgań O-H związanych wiązanem
wodorowym

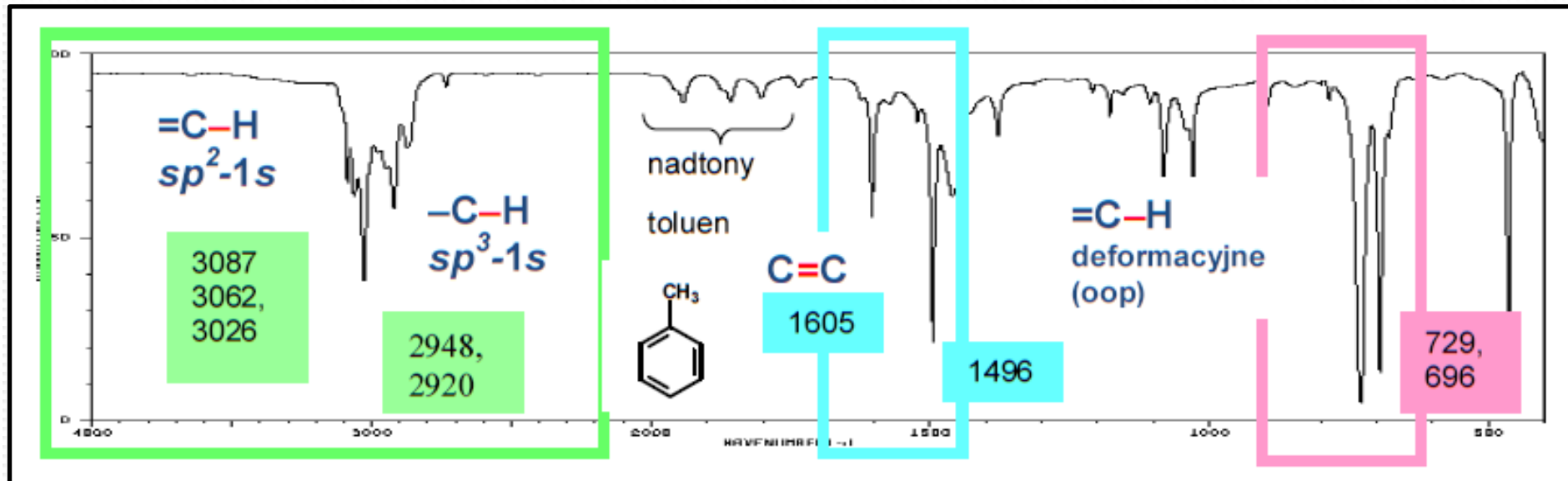


Wiązania potrójne $C\equiv C$ absorbują promieniowanie w charakterystycznym zakresie $2100\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$.
UWAGA!! symetrycznie podstawione alkiny dają jedynie pasma absorpcji charakterystyczne dla drgań walencyjnych alkanów (brak momentu dipolowego wiązania potrójnego).



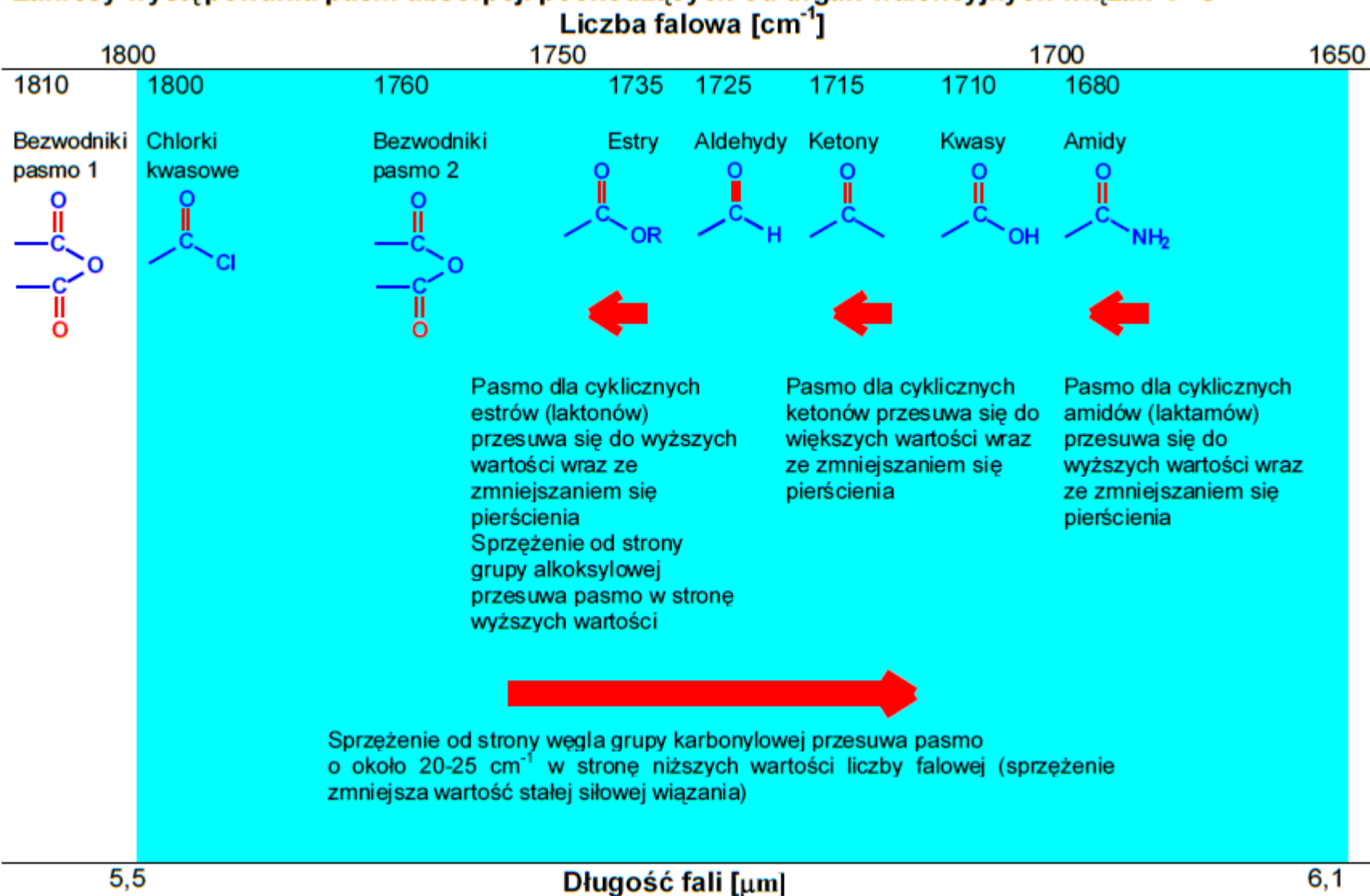
WIĄZANIE PODWÓJNE C=C (alkeny, areny)

Drgania wiązań C=C są źródłem pasm absorpcyjnych przy ok. 1650 cm⁻¹.

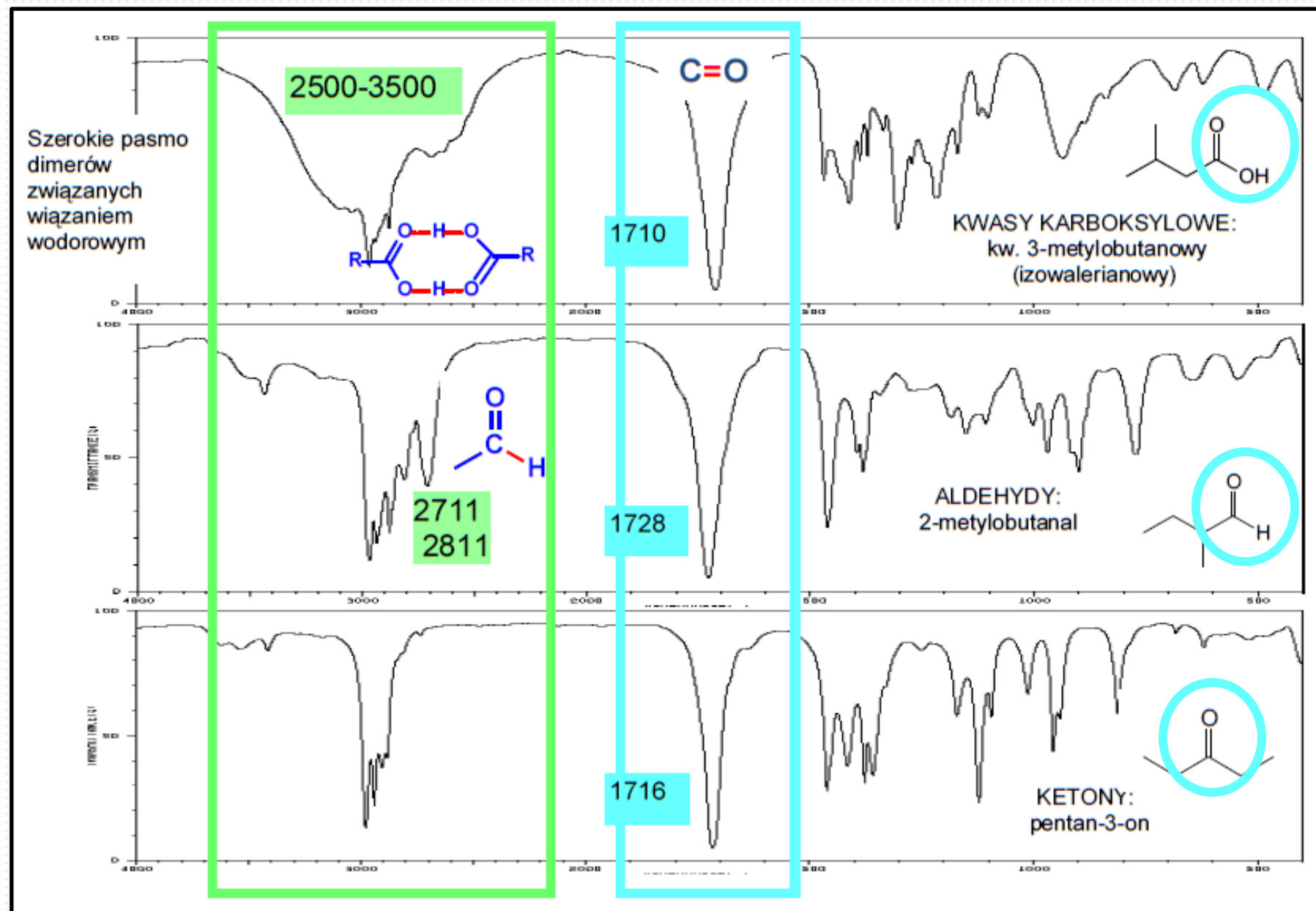


ARENY: Jednak położenie pasm drgań rozciągających C=C (będących zarazem drganiami deformacyjnymi pierścienia) jest, ze względu na sprzężenie, przesunięte w stronę niższych wartości liczb falowych i występuje zazwyczaj w postaci dwóch pasm przy 1600 cm⁻¹ oraz przy ok. 1500 - 1475 cm⁻¹.

Zakresy występowania pasm absorpcji pochodzących od drgań walencyjnych wiązań C=O



PASMA CHARAKTERYSTYCZNE

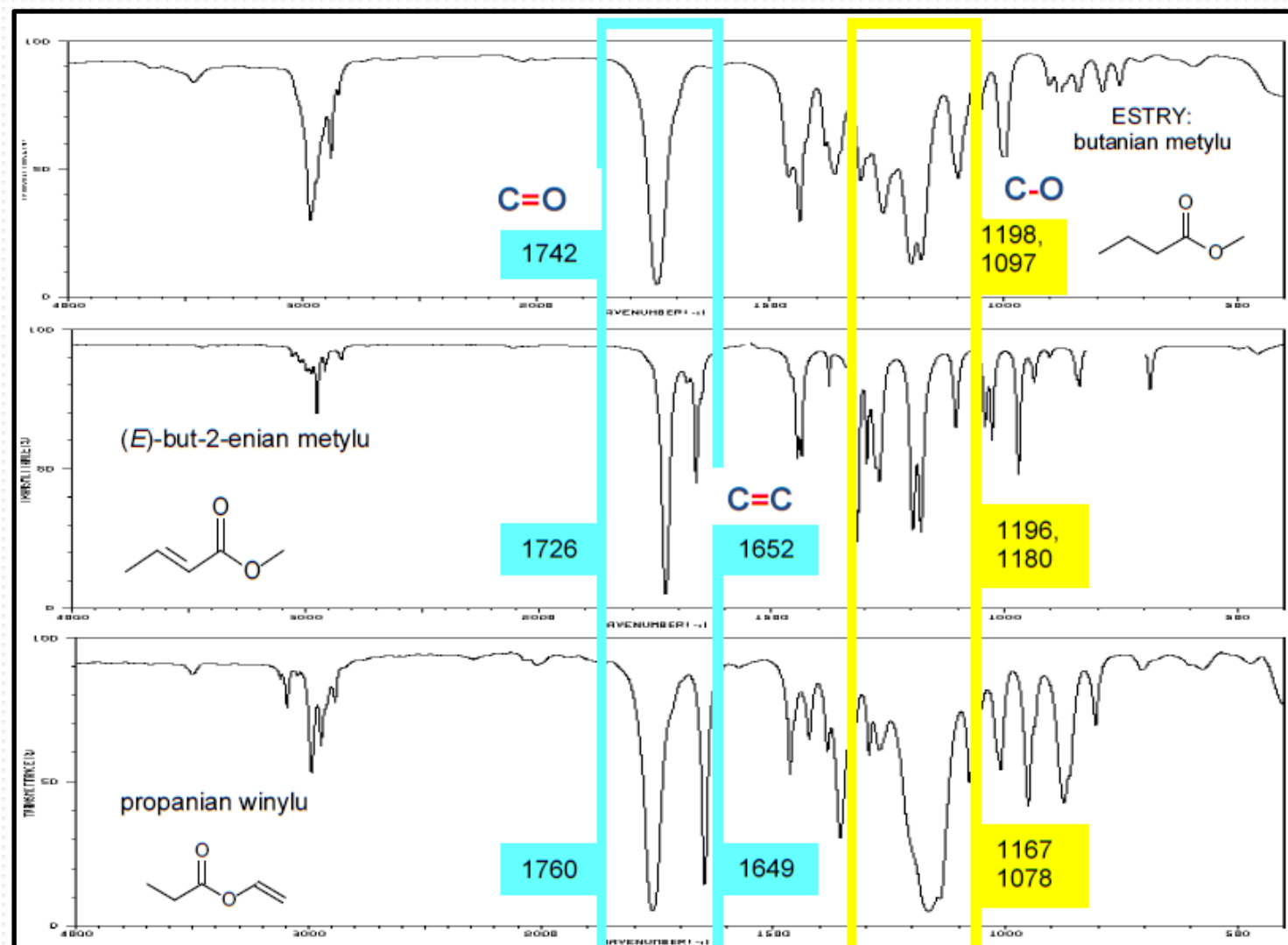


ALDEHYDY, KETONY I ESTRY

Aldehydy można łatwo odróżnić od ketonów na podstawie drgań walencyjnych C-H w grupie CHO aldehydu, dających zazwyczaj dwa średnio intensywne pasma przy ok. 2820 cm^{-1} i ok. 2700 cm^{-1} . Uwaga: pierwsze z pasm może być zakryte na skutek drgań walencyjnych C-H grup alifatycznych, ale to drugie jest na ogół dość intensywne.

Estry od ketonów można odróżnić na podstawie drgań walencyjnych C-O dających dwa pasma w zakresie $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Pasma drgań walencyjnych grupy C=O estru występuje przy wyższych częstotliwościach, w stosunku do analogicznych pasm dla ketonów: ok. 1735 cm^{-1} i ok. 1715 cm^{-1}

ALDEHYDY, KETONY I ESTRY

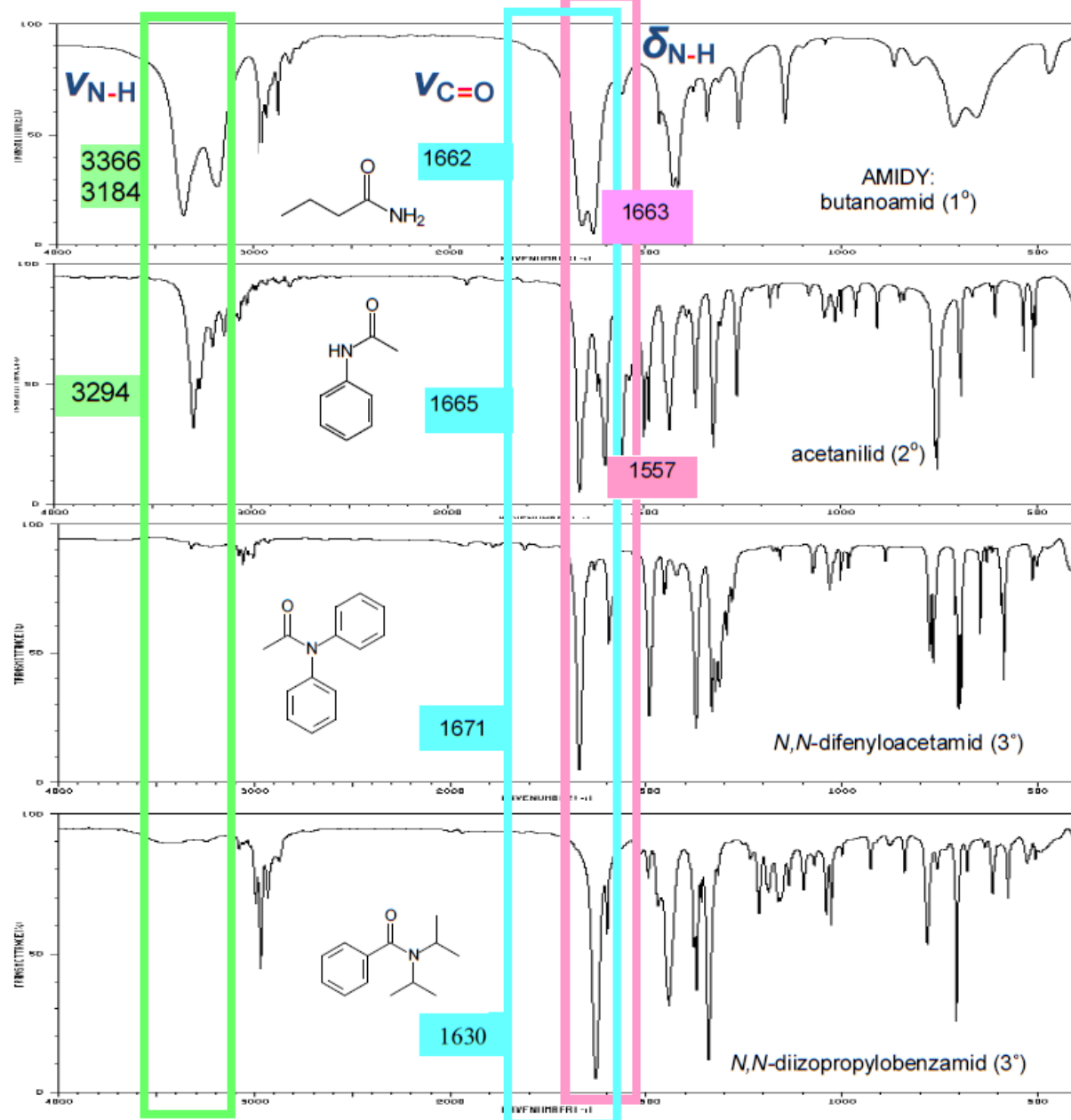


Intensywne pasmo absorpcji C=O w **AMIDACH** jest położone najniżej ze wszystkich pochodnych zawierających grupę karbonylową przy 1680-1630 cm^{-1} .

Amidy 1° i 2° można rozróżnić na podstawie liczby pasm N-H w zakresie 3400 – 3100 cm^{-1} :

- 1° dwa pasma absorpcji przy ok. 3180 i 3350 cm^{-1} ;
- 2° jedno pasmo absorpcji przy 3300 cm^{-1} ;

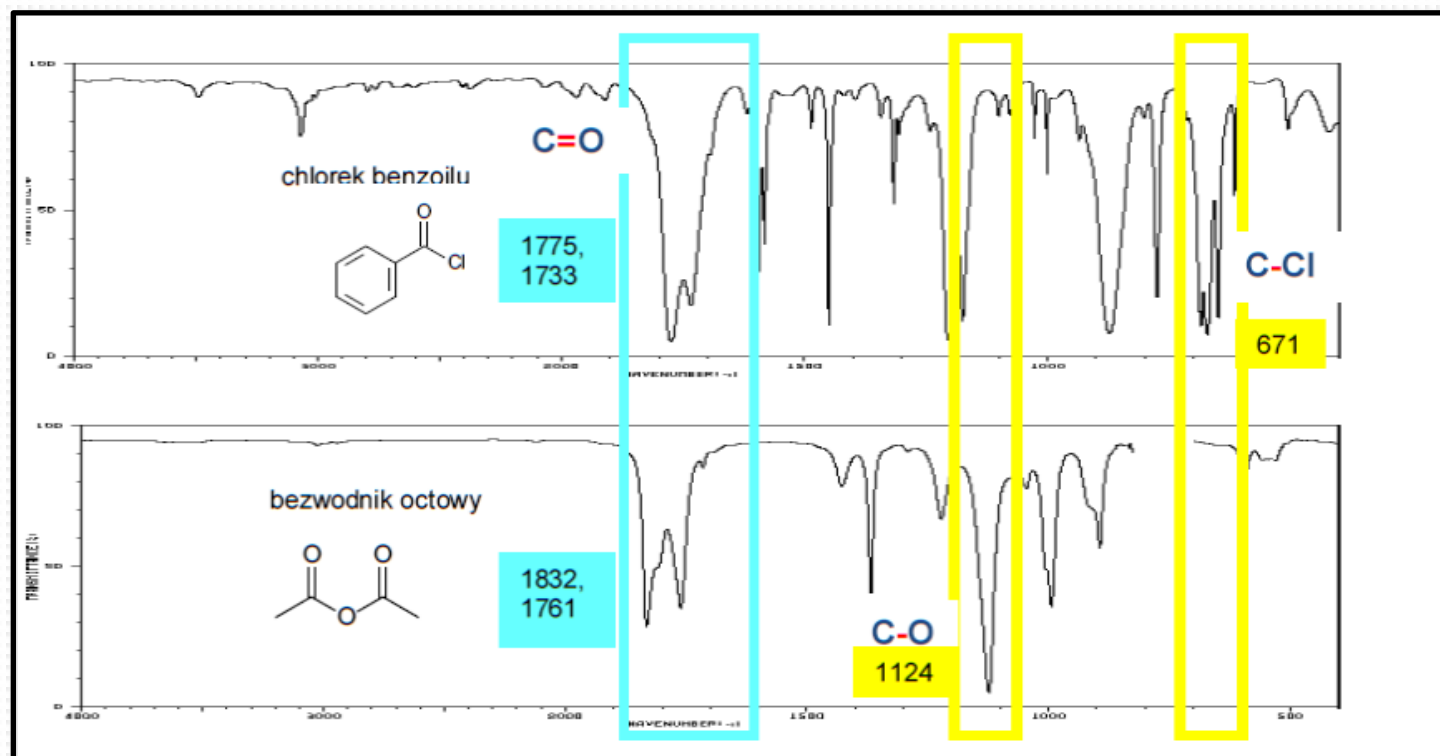
Na pasmo grupy karbonylowej może nałożyć się pasmo drgań deformacyjnych (δ) grupy N-H. Amidy trzeciorzędowe ze względu na brak pasm N-H trudno jest zidentyfikować. Pasma dla C=O wykazuje mniejszą intensywność (3° amin) ze względu na mniejszą wartość momentu dipolowego;



Intensywne pasmo absorpcji C=O w AMIDACH jest położone najniżej ze wszystkich pochodnych zawierających grupę karbonylową przy 1680-1630 cm^{-1} .

Chlorki kwasowe i bezwodniki można odróżnić na podstawie obecności intensywnych pasm rozciągających C-Cl występujących w zakresie 730-550 cm^{-1} .

- Chlorki kwasowe dają często dwa pasma absorpcji grupy karbonylowej przy ok. 1800-1775 cm^{-1} . Niżej położone pasmo jest zazwyczaj mniej intensywne i powstaje w wyniku rezonansu Fermiego
- Bezwodniki wykazują dwa intensywne pasma przy odpowiednio ok. 1775-1740 cm^{-1} i 1830-1800 cm^{-1} , pochodzą one kolejno od symetrycznych i asymetrycznych drgań walencyjnych

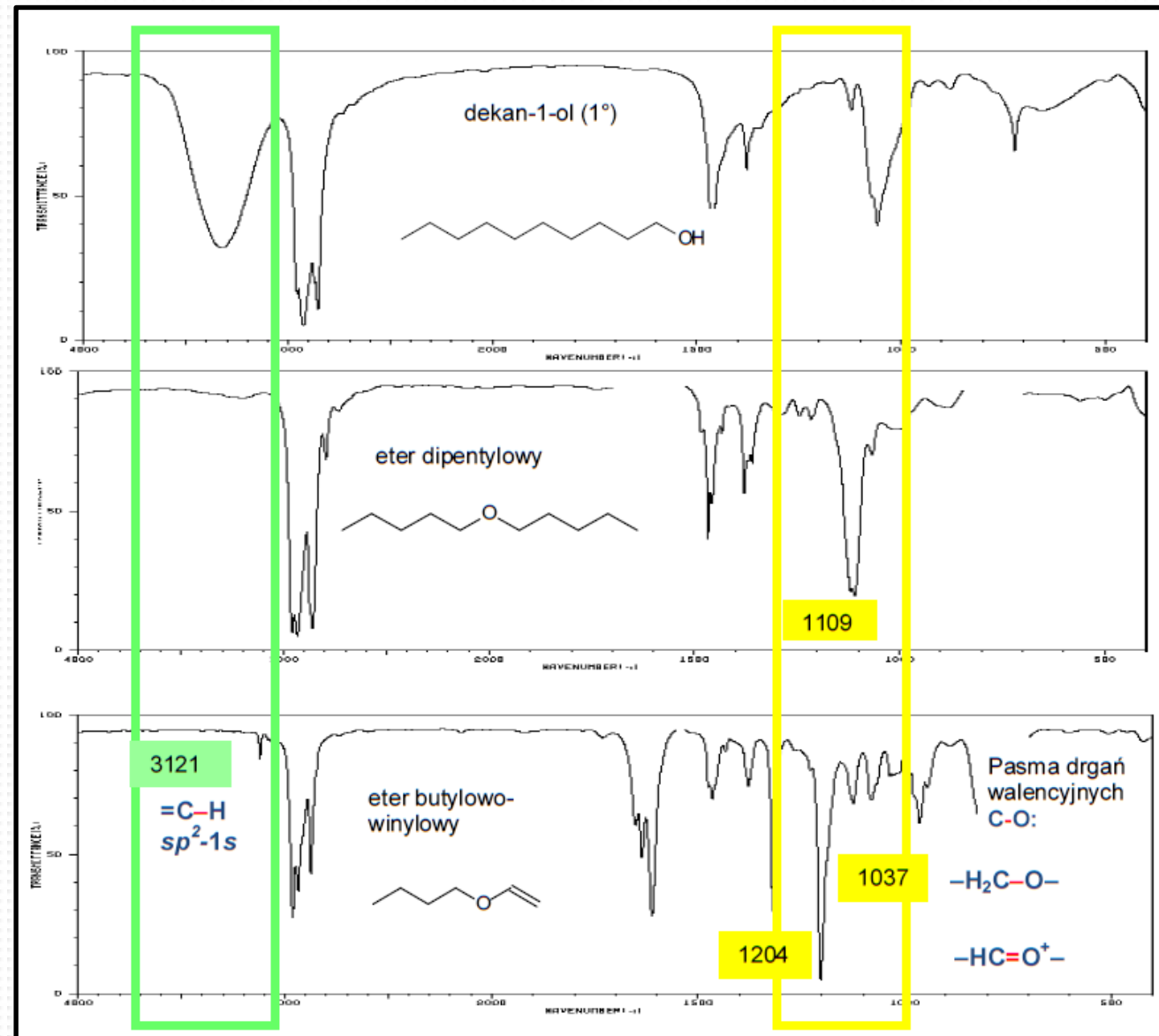


Analiza zakresu pasm absorpcji drgań pojedynczych C-O, CH₂-X, C-X (etery, alkohole, halogenki alkilowe)

Rozróżnienie alkoholu od eteru: brak pasm OH w zakresie 3400-3300 cm⁻¹ i obecność dość intensywnego pasma przy 1300-1000cm⁻¹ może świadczyć o obecności eteru.

Etery arylowo-alkilowe i winylowo-alkilowe dają dwa pasma absorpcji w zakresie 1250cm⁻¹ i 1050 cm⁻¹.

PASMA CHARAKTERYSTYCZNE



W tym zakresie co pasma drgań deformacyjnych C=O występują również pasma drgań deformacyjnych CH₂X. Dlatego należy rozróżnić etery od związków zawierających grupę CH₂X na podstawie (lub braku) pasm C-X – co często bywa dość trudne.

Obecność pasm drgań deformacyjnych CH₂ podstawionej fluorowcem występują odpowiednio przy:

- 1300-1230 cm⁻¹ (CH₂Cl),
- 1250-1190 cm⁻¹ (CH₂Br),
- 1200-1150 cm⁻¹ (CH₂I).

Pasma drgań normalnych C-X występują przy:

- ok. 750 cm⁻¹ dla C-Cl,
- ok. 600 cm⁻¹ dla C-Br
- poniżej 500 cm⁻¹ dla C-I