

Lucrarea

Interpretarea spectrelor de absorbție IR

Obiectivele lucrării. Identificarea regiunilor de absorbție caracteristice diferitelor grupări moleculare. Interpretarea spectrelor IR ale alcanilor, alchenelor, alchinelor, alcoolilor, cetonei și amidelor.

Regiuni de absorbție caracteristice. Energia vibrațiilor moleculare corespunde regiunii infraroșu din spectrul electromagnetic. Poziția benzilor de absorbție este indicată în numere de undă, cu unitatea cm^{-1} . De regulă, spectrul IR poate fi înregistrat în domeniul 450-4000 cm^{-1} .

Un avantaj important al spectroscopiei IR constă în posibilitatea de identificare a grupelor funcționale ale moleculelor din probă, pe baza spectrului IR. Grupele funcționale sunt grupe specifice de atomi în cadrul moleculelor, care conferă proprietățile fizice și chimice ale acelor molecule.

În Figura 1 sunt prezentate diferitele regiuni de absorbție caracteristice diferitelor grupări moleculare.

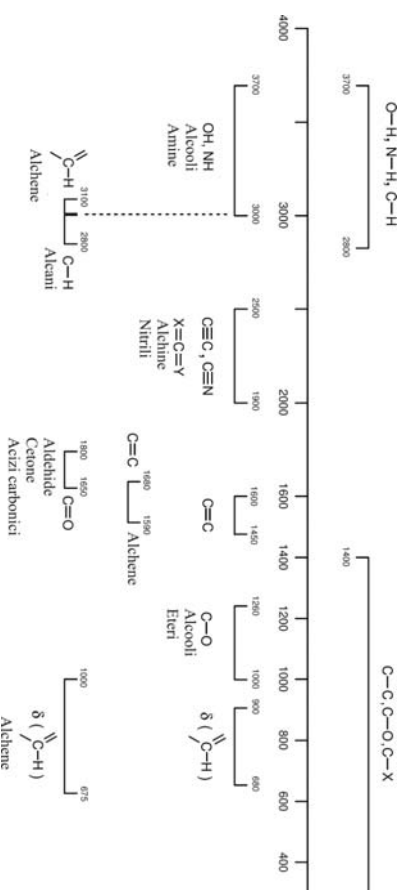


Figura 1. Regiuni de absorbție caracteristice diferitelor grupări moleculare.

Spectrul IR se obține prin înregistrarea intensității radiației în lipsa probei de analiză (spectrul background) și a intensității radiației IR după ce aceasta trece prin probă. În urma trecerii prin probă, intensitatea fasciculului se va atenua datorită absorbției de radiație de către moleculele probei. Astfel, spectrul IR reprezentat va fi dat de mărimea: $T = I/I_0$ unde, T este transmittanța, I intensitatea radiației IR după, iar I_0 înainte de a traversa proba. Valorile transmittanței sunt între 0 și 1, sau 0-100% pentru transmittanța exprimată în procente.

Între transmittanță și concentrația unui compus relația este logaritmică. Astfel, pe baza legii Lambert-Beer, în locul transmittanței se poate folosi absorbanta A : $A = \lg \frac{1}{T} = -\lg T$

În continuare este prezentată interpretarea spectrelor vibraționale a câtorva compuși organici care pot conține carbon, hidrogen, oxigen și azot: alcani, alchene, alchine, alcooli, cetone și amide. Un accent deosebit este pus pe vibrațiile caracteristice fiecărei clase de compuși.

Alcani. Spectrele alcanilor sunt de regulă simple. Vibrațiile caracteristice ale alcanilor sunt datorate de regulă vibrațiilor de întindere și deformare -C-H. Identificarea acestor vibrații în spectru este importantă, deoarece majoritatea substanțelor organice includ grupări CH_2 sau CH_3 . Figura 2 prezintă spectrul de absorbție IR al n-hexanului. Vibrațiile de întindere -C-H apar în domeniul 2700-3000 cm^{-1} , iar peak-urile atribuite vibrațiilor de deformare -C-H în domeniul 1350-1480 cm^{-1} .

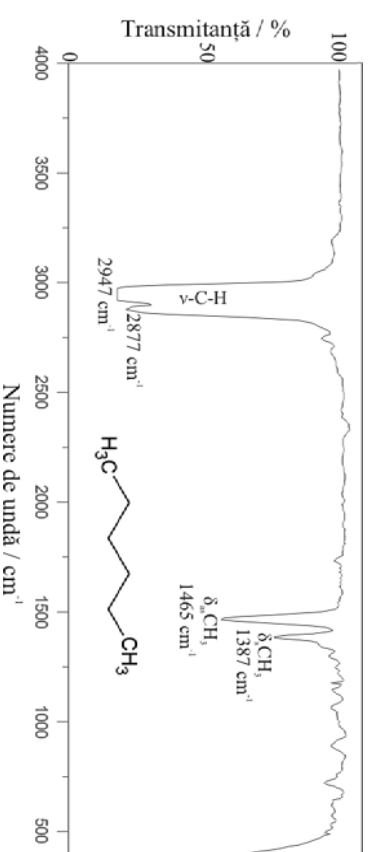


Figura 2. Spectrul IR al n-hexanului.

Alchene. Spectrul alchenelor cu o singură legătură dublă prezintă benzi suplimentare comparativ cu spectrul alcanilor. Figura 3 prezintă spectrul IR al 1-hexenei. Domeniul

vibrațiilor de întindere C-H este dominat de benzi ale vibrațiilor –C-H (carbon cu legături simple) poziționate în domeniul 2700-3000 cm^{-1} , și benzi de întindere =C-H (carbon cu dublă legătură) ce apar în domeniul 3000-3200 cm^{-1} . O altă bandă caracteristică alchenelor, este datorată vibrației de întindere C=C în jurul valorii 1650 cm^{-1} (1648 cm^{-1} în cazul 1-hexenei, Figura 3). De asemenea, în cazul alchenelor, pe lângă vibrațiile de deformare –C-H din domeniul 1350-1480 cm^{-1} , mai apar două benzi de deformare =C-H în domeniul 900-1000 cm^{-1} .

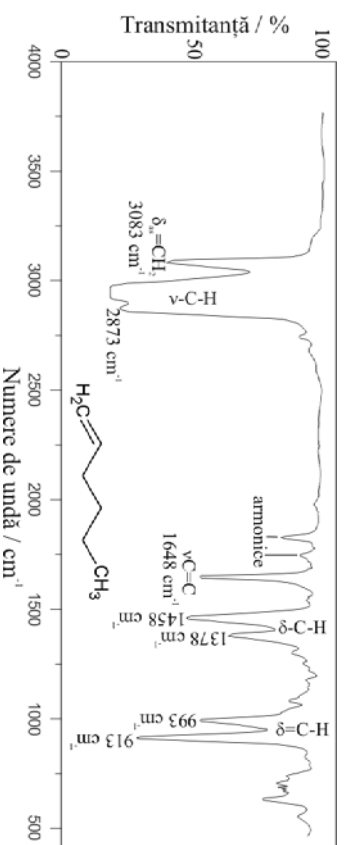


Figura 3. Spectrul IR al 1-hexenei.

Alchine. Alchinele monosubstituite, cum ar fi 1-hexina, cu spectrul IR prezentat în Figura 4, pot fi recunoscute pe baza vibrației de întindere a legăturii $\text{C} \equiv \text{C}$, ce apare ca un peak de intensitate medie în domeniul 2100-2130 cm^{-1} . O altă bandă caracteristică alchinelor

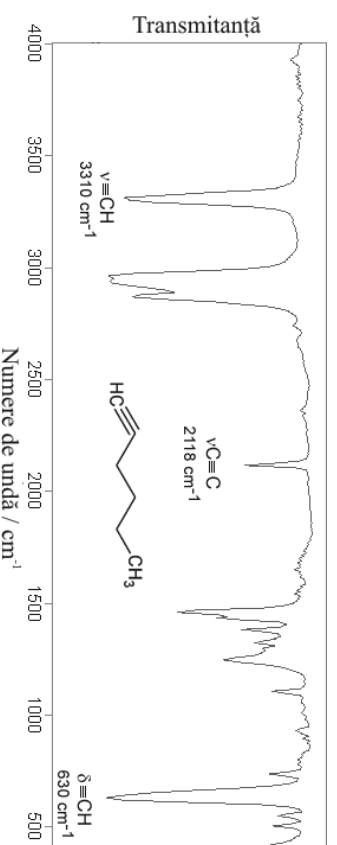


Figura 4. Spectrul IR al 1-hexinei.

monosubstituite este datorată vibrației C-H din gruparea $\text{C} \equiv \text{C}-\text{H}$, ce apare ca o bandă foarte intensă în spectrul IR în domeniul 3270-3340 cm^{-1} . De asemenea, vibrațiile de deformare ale acestei grupări generează o bandă foarte intensă în domeniul 610-680 cm^{-1} .

Alcooli. Banda caracteristică a unui alcool primar este datorată vibrațiilor de întindere –O-H din domeniul 2800-3500 cm^{-1} , cu un maxim în jurul valorii 3300 cm^{-1} . Banda este foarte intensă și de asemenea și foarte largă datorită legăturilor de hidrogen intermoleculare. O altă bandă caracteristică alcoolilor primari este banda datorată vibrației de întindere a legăturii C-O ce apare în domeniul 1000-1250 cm^{-1} . De regulă, benzile CO apar largite datorită legăturilor de hidrogen în care este implicat atomul de O. Figura 5 prezintă spectrul IR al 1-hexanol.

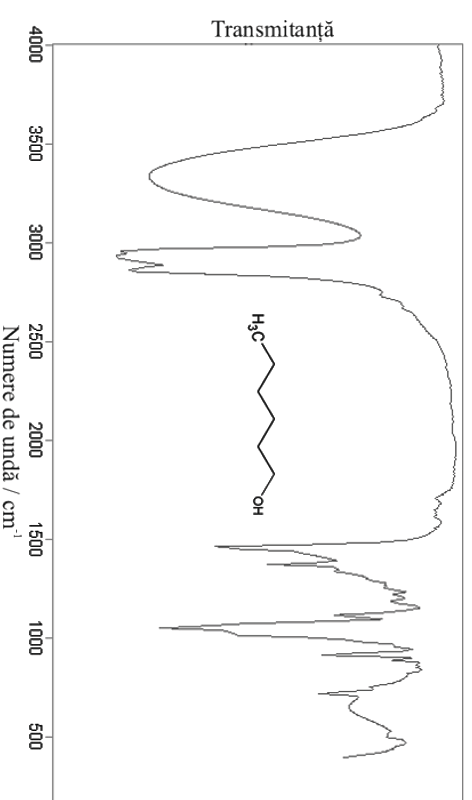


Figura 5. Spectrul IR al 1-hexanol.

Cetone. O bandă caracteristică cetoneilor este vibrația de întindere $\text{C}=\text{O}$, poziționată la 1715 cm^{-1} în cazul acetonei, ce apare lărgită (Figura 6). Benzile de deformare –C-H se deplasează cu 15-30 cm^{-1} spre valori mai mici de energie, comparativ cu spectrul alcanilor. De asemenea, în cazul acetonei, banda C-C prezintă intensitate considerabilă și este relativ îngustă.

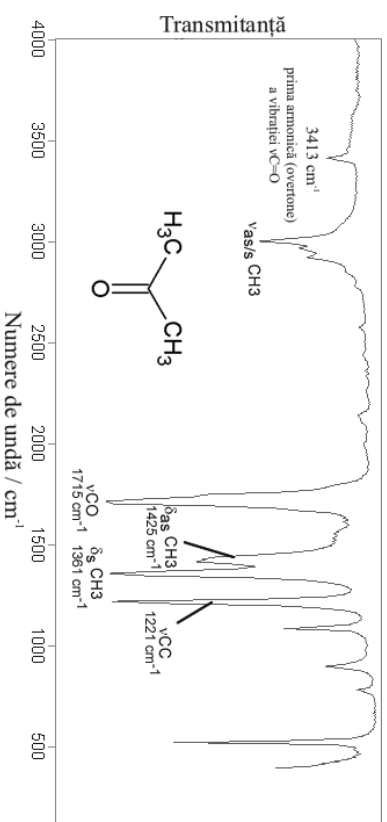


Figura 6. Spectrul IR al acetonei.

Acetamide. Amidele primare prezintă o bandă intensă IR în domeniul 1640-1690 cm^{-1} , atribuită vibrației de întindere C=O . Această bandă mai poartă denumirea de Amidă I. Datorită vecinătății grupării donoare de electroni amino, vibrația de valență C=O apare la numere de undă mai mici decât alte grupări carbonil. Banda Amidă II apare în spectrul IR între 1640 și 1620 cm^{-1} , în cazul acetamidei aceasta poate fi observată doar ca un umăr și este datorată vibrației de deformare a grupării amino (Figura 7). Banda Amidă III este cauzată în principal de vibrații de întindere C-N și apar în spectrul IR în intervalul 1430 - 1390 cm^{-1} . De menționat sunt și benzile intense și largite ale vibrațiilor de întindere simetrice și antisimetrice N-H . În cazul acetamidei aceste benzi apar la 3180 și respectiv 3350 cm^{-1} .

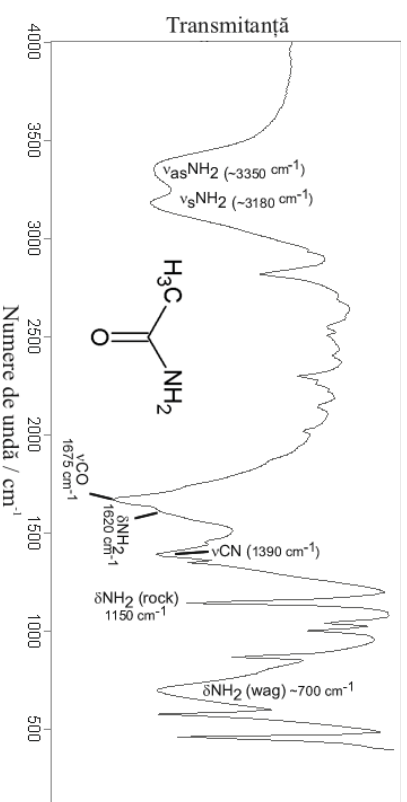


Figura 7. Spectrul IR al acetamidei.

All carbonyl compounds absorb in the region 1760-1665 cm^{-1} due to the stretching vibration of the C=O bond. This distinctive carbonyl band is particularly useful for diagnostic purposes because it has a characteristic high intensity and few other functional groups absorb in this region. Different carbonyl compounds absorb in narrow ranges within the general carbonyl region.

The exact wavenumber of the C=O stretch can give you clues as to whether the compound is a ketone, aldehyde, ester, or carboxylic acid; furthermore it can tell you whether it is an alpha, beta- carbonyl.

Tabel 1.

range	type of compound	such as:
1750-1735 cm^{-1}	saturated aliphatic esters	
1740-1720 cm^{-1}	saturated aliphatic aldehydes	
1730-1715 cm^{-1}	α , β -unsaturated esters	
1715 cm^{-1}	saturated aliphatic ketones	
1710-1665 cm^{-1}	α , β -unsaturated aldehydes and ketones	

Studiu de caz

Asociați structurile următoare spectrelor IR din Figura 8

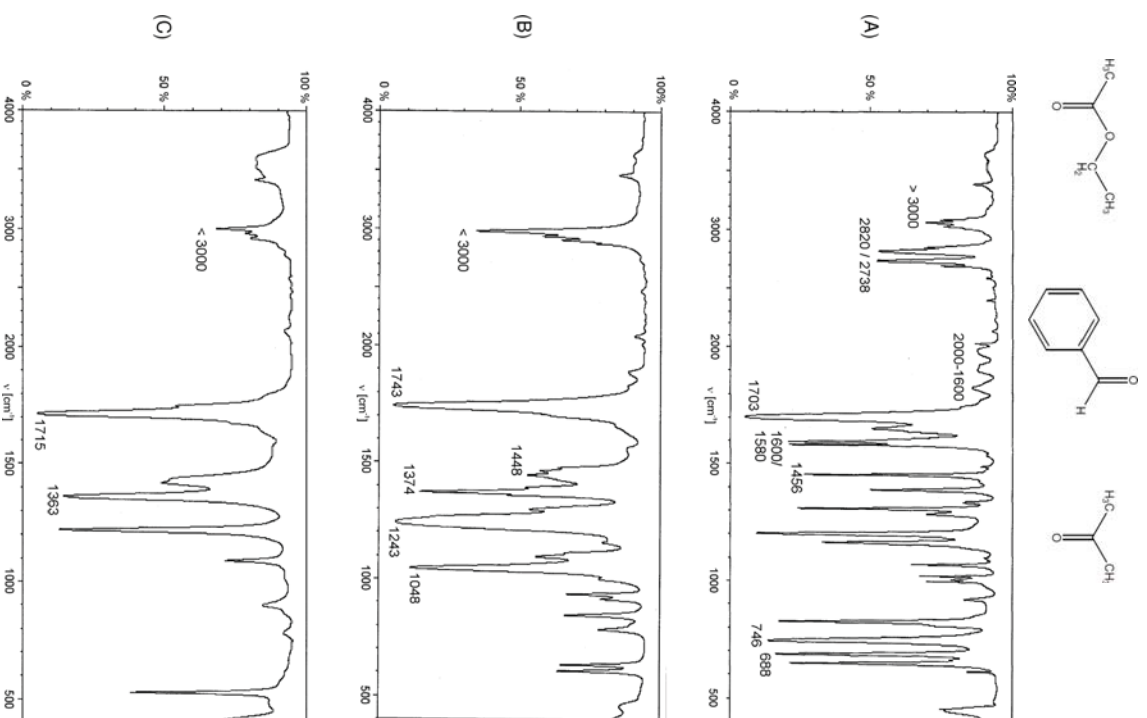


Figura 8. Spectrele IR a trei substanțe necunoscute.

Exercițiu

Evaluați frecvența de oscilație a vibrației de întindere pentru legăturile C-N și C-H, în aproximația oscilatorului armonic clasic.