

# ZAAWANSOWANE METODY USTALANIA BUDOWY ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

**Witold Danikiewicz**

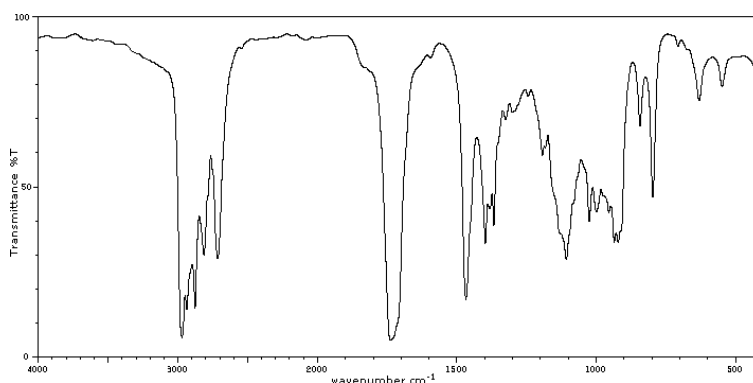


**Instytut Chemii Organicznej PAN  
ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa**

**Semestr zimowy 2017/2018**



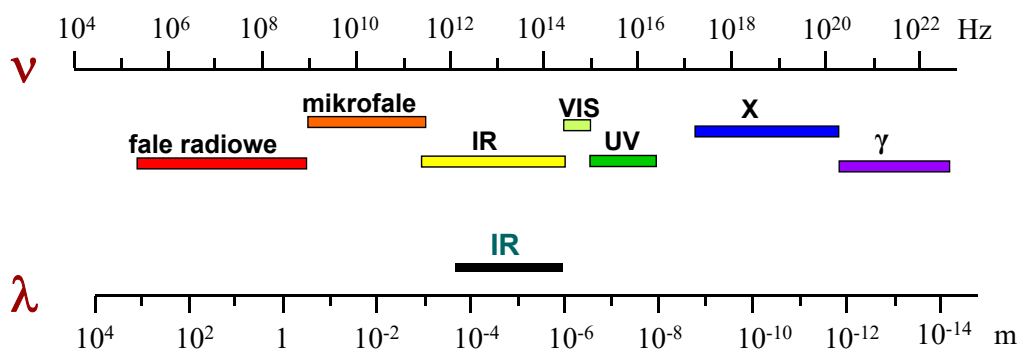
## SPEKTROSKOPIA W PODCZERWIENI



**IR**



## Spektroskopia w podczerwieni (IR)



$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

Zakres długości fal: 2,5 – 25  $\mu\text{m}$  ( $10^{-6}$  m)

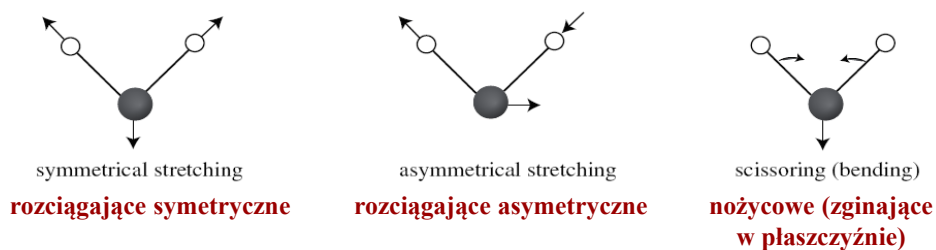
Zakres częstotliwości:  $1,2 \cdot 10^{13}$  –  $12 \cdot 10^{13}$  Hz

Zakres liczb falowych: 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  (liczba falowa to odwrotność długości fali)

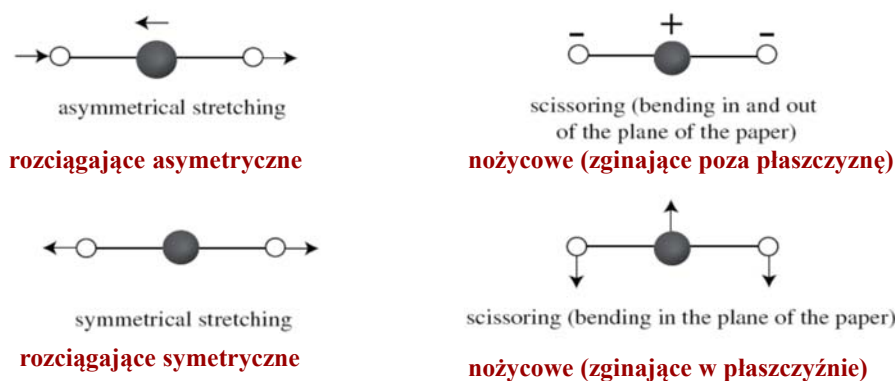
3



## Drgania normalne



## Cząsteczka $\text{H}_2\text{O}$

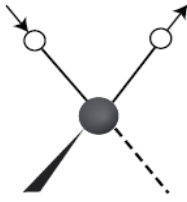


## Cząsteczka $\text{CO}_2$

4

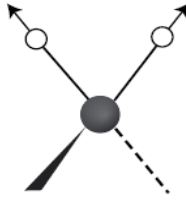


## Drgania normalne



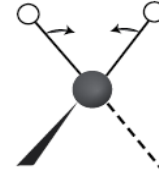
asymmetrical stretching  
2925  $\text{cm}^{-1}$

rozciągające asymetryczne



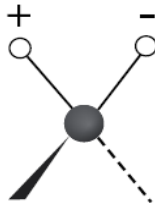
symmetrical stretching  
2850  $\text{cm}^{-1}$

rozciągające symetryczne



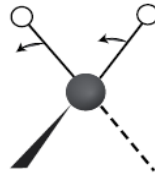
scissoring, or bending in-plane  
1465  $\text{cm}^{-1}$

nożycowe (zginające w płaszczyźnie)



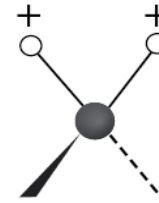
twisting, or bending out-of-plane  
1350-1150  $\text{cm}^{-1}$

skręcające (zginające poza płaszczyznę)



rocking, or bending in-plane  
720  $\text{cm}^{-1}$

wahadłowe (zginające w płaszczyźnie)



wagging, or bending out-of-plane  
1350-1150  $\text{cm}^{-1}$

wachlarzowe (zginające poza płaszczyznę)

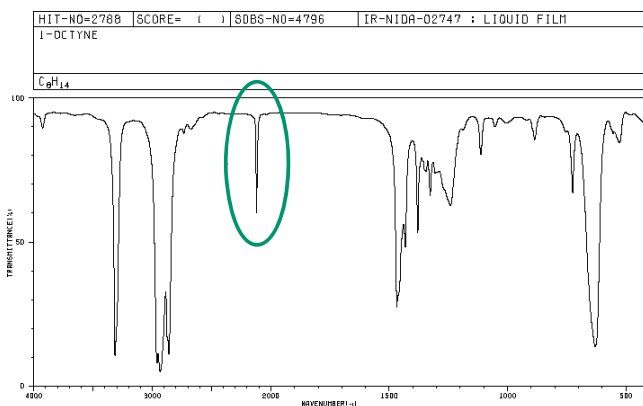
## Drgania normalne grupy metylenowej

5

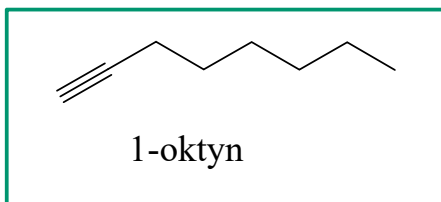
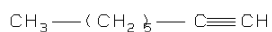


## Które drgania obserwujemy w widmach IR?

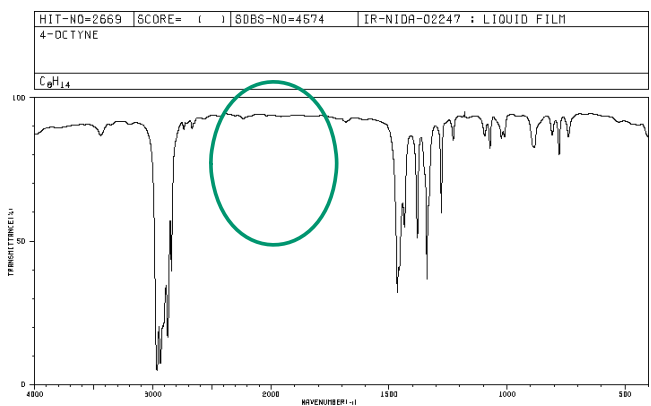
W widmach IR obserwujemy tylko te drgania, którym towarzyszy zmiana **momentu dipolowego** cząsteczki.



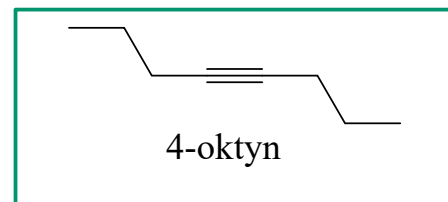
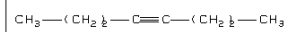
3326	86	2873	86	1327	84
3315	10	2108	58	1242	80
2959	7	1468	26	1113	77
2939	4	1461	30	886	81
2874	15	1432	45	725	84
2861	10	1380	52	630	13
2734	84	1345	72	628	81



1-oktyn



3441	84	1454	31	1229	81	886	84
2963	4	1456	38	1094	84	779	77
2936	7	1435	52	1072	79	740	64
2874	15	1380	49	1024	81		
2842	39	1339	35	1016	84		
2736	85	1333	60	1010	84		
2669	85	1278	67	886	79		

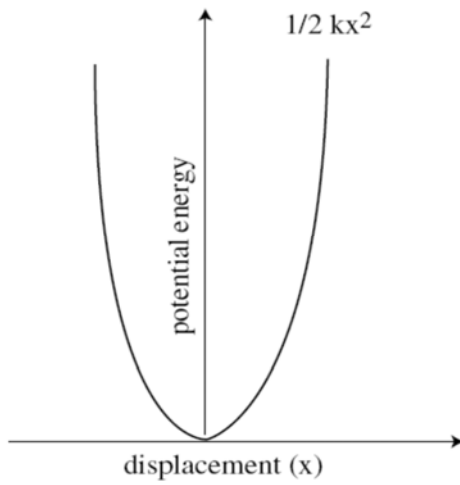


4-oktyn

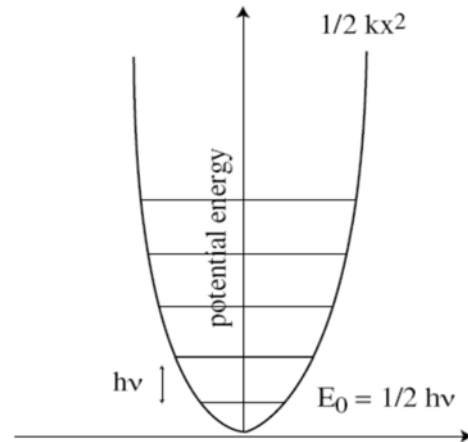
6



## Oscylator harmoniczny klasyczny i kwantowy



Oscylator klasyczny – może przyjmować dowolne wartości energii

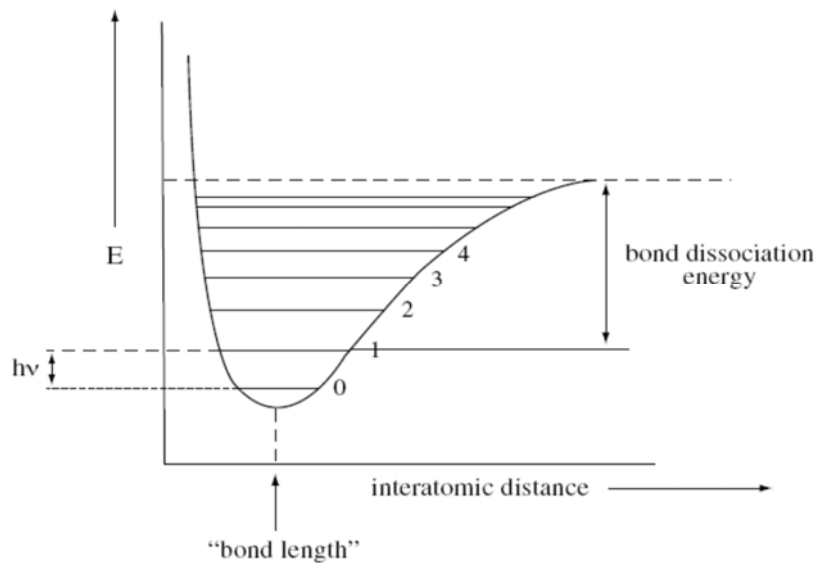


Oscylator kwantowy – może przyjmować tylko określone wartości energii

7



## Wiązanie w cząsteczce jako oscylator anharmoniczny



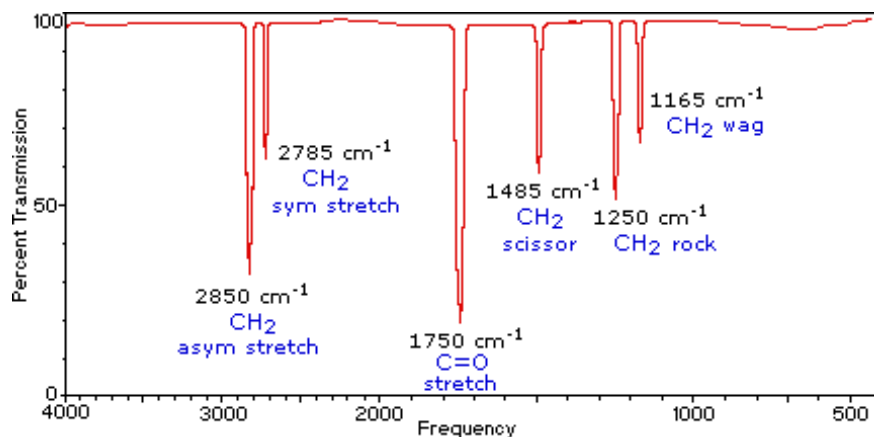
Po przekroczeniu energii równej energii wiązania wiązanie ulega rozerwaniu

8

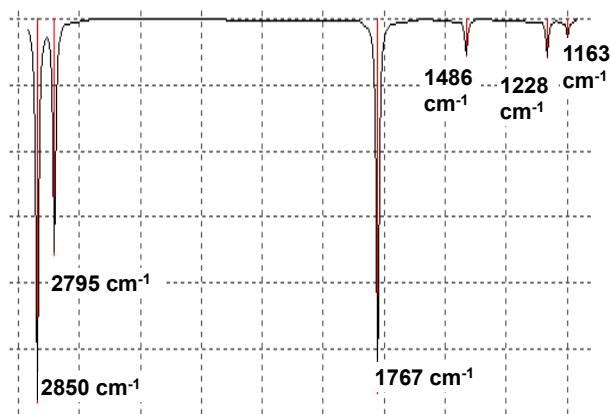


## Formaldehyd

widmo IR w  
fazie  
gazowej



widmo IR obliczone metodą  
B3LYP/6-311+G(3df,2p), SF=0,97

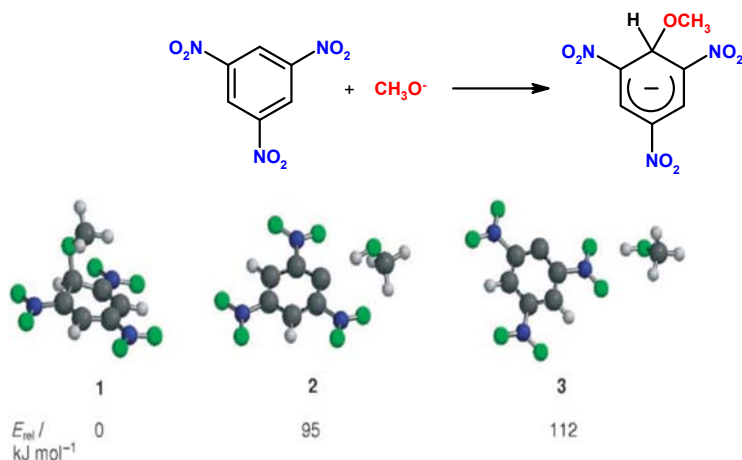


9



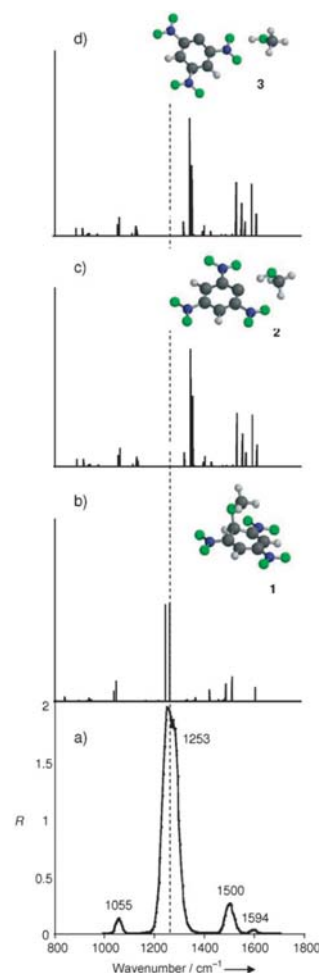
## Wykorzystanie obliczonych widm IR do potwierdzenia struktury jonu w fazie gazowej

*Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1995–1998



**Figure 1.** Geometries and relative energies for exemplary  $[\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3]$  species calculated at the B3LYP/6-311++G(d,p) level. C gray, N blue, O green, H white

**Figure 2.** IRMPD spectrum of mass-selected  $[\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3]$  ions (a) and calculated IR spectra for 1–3 (b–d). The dashed line is meant to guide the eye.



10



## Sposoby pomiaru widm IR

- Klasyczny spektrometr transmisyjny.
- Spektrometr transmisyjny z transformacją Fouriera (FT-IR).
- Spektrometr refleksyjny (odbiciowy) z transformacją Fouriera.

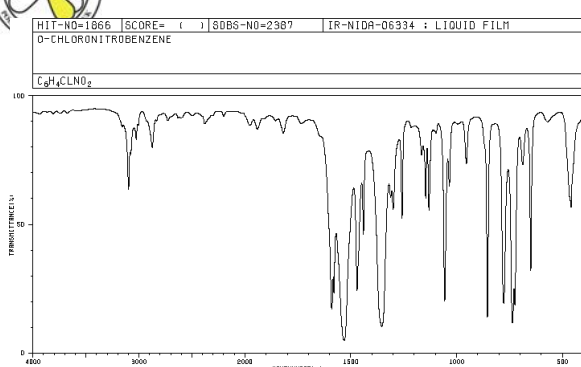
## Sposoby przygotowania próbki

- Ciekły film – dla niezbyt lotnych cieczy.
- Roztwór w odpowiednim rozpuszczalniku ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ )
- Pastyłka z KBr – dla ciał stałych.
- Zawiesina w oleju mineralnym (Nujol) – dla ciał stałych.
- Próbkę gazowa w odpowiedniej kiuwecie – może być to wyciek z kolumny chromatografu gazowego.

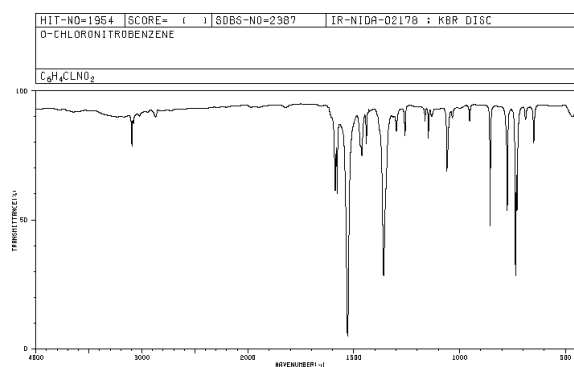
11



## Jak postać widma IR zależy od metody pomiaru?

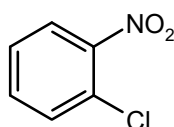


3098	60	1918	81	1364	10	1097	81	726	18
3077	74	1734	85	1312	58	1054	20	688	70
3026	79	1690	16	1201	53	1034	62	650	31
2874	77	1680	22	1269	60	984	70	671	86
2370	86	1522	4	1166	74	855	13	480	55
1577	84	1471	23	1147	30	776	10		
1540	84	1441	44	1131	63	736	11		

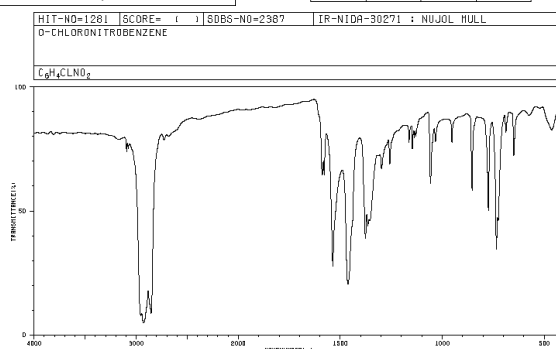


3098	74	1462	72	1050	66	690	84
3079	84	1441	77	1036	86	650	77
2871	85	1350	26	853	84		
1690	68	1300	81	856	46		
1570	68	1250	78	776	52		
1530	4	1163	84	736	26		
1468	74	1148	79	730	62		

film



tt. 31-33 °C



3094	72	1688	82	1299	64	1034	74	660	70
3077	72	1578	62	1058	86	853	74	574	86
2366	7	1538	28	1164	74	854	57	464	79
1926	4	1481	20	1148	72	774	48		
1870	12	1378	37	1137	77	735	34		
1556	9	1368	42	1130	77	736	44		
1526	77	1355	44	1058	68	689	70		

KBr

Nujol

12



## Najważniejsze grupy funkcyjne i wiązania, które można identyfikować za pomocą IR

- grupa karbonylowa C=O
- wiązania podwójne C=C i C=N
- wiązania potrójne C≡C i C≡N
- grupa nitrowa –NO<sub>2</sub>
- grupy –SO<sub>2</sub>– i –SO–
- grupy –OH, –NH<sub>2</sub> i –NHR
- wiązania C–H

13



## Pasma IR węglowodorów

Grupa związków	Drgania rozciągające			Drgania zginające		
	Zakres (cm <sup>-1</sup> )	Intensywność	Przypisanie	Zakres (cm <sup>-1</sup> )	Intensywność	Przypisanie
<b>Alkany</b>	2850-3000	s	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> i CH 2 lub 3 pasma	1350-1470	m	CH <sub>2</sub> i CH <sub>3</sub> deformacyjne CH <sub>3</sub> deformacyjne CH <sub>2</sub> wahadłowe
				1370-1390	m	
				720-725	w	
<b>Alkeny</b>	3020-3100	m	=C-H i =CH <sub>2</sub> (zazwyczaj ostre) C=C (symetria obniża intensywność) C=C (asymetryczne)	880-995	s	=C-H i =CH <sub>2</sub> (zginające poza płaszczyznę) <i>cis</i> -RCH=CHR
	1630-1680	v		780-850	m	
	1900-2000	s		675-730	m	
<b>Alkiny</b>	3300	s	C-H (zazwyczaj ostre) C≡C (symetria obniża intensywność)	600-700	s	C-H deformacyjne
	2100-2250	v				
<b>Areny</b>	3030 1600 i 1500	v m – w	C-H (możliwych kilka pasm) C=C (w pierścieniu) (2 pasma, 3 jeśli sprzężone)	690-900	s – m	C-H zginające i deformujące pierścień

Oznaczenia intensywności pasm:

s – silne (*strong*), m – średnie (*medium*), w – słabe (*weak*), v – zmienne (*variable*)

14



## Pasma IR alkoholi i amin

Grupa związków	Drgania rozciągające			Drgania zginające		
	Zakres (cm <sup>-1</sup> )	Intensywność	Przypisanie	Zakres (cm <sup>-1</sup> )	Intensywność	Przypisanie
Alkohole i fenole	3580-3650	v	O-H (wolne), najczęściej ostre	1330-1430	m	O-H zginające (w płaszczyźnie)
	3200-3550	s	O-H (z wiązaniem wodorowym), najczęściej szerokie	650-770	v – w	O-H zginające (poza płaszczyznę)
	970-1250	s	C-O			
Aminy	3400-3500 (roztw. rozc.)	w	N-H (aminy I-rz.), 2 pasma	1550-1650	m – s	NH <sub>2</sub> nożycowe (aminy I-rz.)
	3300-3400 (roztw. rozc.)	w	N-H (aminy II-rz.)	660-900	v	NH <sub>2</sub> i N-H wachlarzowe (położenie zależy od wiązania wodorowego)
	1000-1250	m	C-N			

15



## Pasma IR związków karbonylowych

16

Grupa związków	Drgania rozciągające			Drgania zginające		
	Zakres (cm <sup>-1</sup> )	Intensywność	Przypisanie	Zakres (cm <sup>-1</sup> )	Intensywność	Przypisanie
Aldehydy i ketony	2690-2840 (2 bands)	m	C-H (C-H aldehydowe)	1350-1360	s	α-CH <sub>3</sub> zginające
	1720-1740	s	C=O (aldehyd nasycony)	1400-1450	s	α-CH <sub>2</sub> zginające
	1710-1720	s	C=O (keton nasycony)	1100	m	C-C-C zginające
		s	keton aryłowy			
	1690	s	zw. α, β-nienasycone			
	1675	s	cyclopentanon			
	1745 1780	s s	cyclobutanon			
Kwasy karbonylowe i ich pochodne	2500-3300 (kwasy) nakłada się C-H	s	O-H (bardzo szerokie)	1395-1440	m	C-O-H zginające
	1705-1720 (kwasy)	s	C=O (wiąz. wodorowe)			
	1210-1320 (kwasy)	m – s	O-C (niekiedy 2 piki)			
	1785-1815 (halogenki kwasowe)	s	C=O			
	1750 i 1820 (bezwodniki)	s	C=O (2 pasma)			
	1040-1100	s	O-C	1590-1650	m	N-H (amidy I-rz.)
	1735-1750 (estry)	s	C=O			II pasmo amidowe
	1000-1300	s	O-C (2 pasma)	1500-1560	m	N-H (amidy II-rz.)
1630-1695(amidy)	s	C=O (I pasmo amidowe)			II pasmo amidowe	





## Pasma IR innych grup funkcyjnych

Grupa związków	Drgania rozciągające		
	Zakres (cm <sup>-1</sup> )	Intensywność	Przypisanie
Związki nitrowe i nitrozowe	1500-1600 (nitrozozwiązki)	s	N=O
	1510-1550 (nitrozwiązki)	s	N=O asymetryczne
	1320-1380 (nitrozwiązki)	s	N=O symetryczne
Nitryle	2240-2260 (ostre)	m	C≡N
Związki z wiązaniami S=O	1030-1060 (sulfotlenki)	s	S=O
	1300-1350 (sulfony)	s	S=O asymetryczne
	1120-1160 (sulfony)	s	S=O symetryczne
	1345 (kwasy sulfonowe)	s	S=O
	1360-1370 (sulfochlorki)	s	S=O asymetryczne
	1170-1190 (sulfochlorki)	s	S=O symetryczne
	1350-1450 (siarczany)	s	S=O

17



## Najważniejsze pasma IR w kolejności malejących liczb falowych (częstości)

Liczba falowa, cm <sup>-1</sup>	Wiązanie i rodzaj drgania	Klasa związków
3640–3610 (s, sh)	O–H rozc., wolne OH	alkohole, fenole
3500–3200 (s,b)	O–H rozc., wiązanie wodorowe	alkohole, fenole
3400–3250 (m)	N–H rozc.	aminy I- i II-rz., amidy I- i II-rz.
3300–2500 (m)	O–H rozc.	kwasy karboksylowe
3330–3270 (n, s)	–C≡C–H; C–H rozc.	alkiny (terminalne)
3100–3000 (s)	C–H rozc.	związki aromatyczne
3100–3000 (m)	=C–H rozc.	alkeny
3000–2850 (m)	C–H rozc.	alkany
2830–2695 (m)	H–C=O; C–H rozc.	aldehydy
2260–2210 (v)	–C≡N rozc.	nitryle
2260–2100 (w)	–C≡C– rozc.	alkiny

18



## Najważniejsze pasma IR w kolejności malejących liczb falowych (częstości) – c.d.

Liczba falowa, $\text{cm}^{-1}$	Wiązanie i rodzaj drgania	Klasa związków
1760–1665 (s)	C=O rozc.	związki karbonylowe (ogólnie)
1760–1690 (s)	C=O rozc.	kwasy karboksylowe
1750–1735 (s)	C=O rozc.	estry (alifatyczne nasycone)
1740–1720 (s)	C=O rozc.	aldehydy (alifatyczne nasycone)
1730–1715 (s)	C=O rozc.	estry $\alpha,\beta$ -nienasycone
1715 (s)	C=O rozc.	ketony (alifatyczne nasycone)
1710–1665 (s)	C=O rozc.	$\alpha,\beta$ -nienasycone aldehydy i ketony
1680–1640 (m)	C=C rozc.	alkeny
1650–1580 (m)	N-H zgin.	aminy I-rz.
1600–1585 (m)	C-C rozc. (w pierścieniu)	związki aromatyczne
1550–1475 (s)	N-O asym. rozc.	związki nitrowe
1500–1400 (m)	C-C rozc. (w pierścieniu)	związki aromatyczne

19



## Najważniejsze pasma IR w kolejności malejących liczb falowych (częstości) – dokończenie

Liczba falowa, $\text{cm}^{-1}$	Wiązanie i rodzaj drgania	Klasa związków
1470–1450 (m)	C-H zgin.	alkany
1370–1350 (m)	C-H wahadłowe	alkany
1360–1290 (m)	N-O sym. rozc.	związki nitrowe
1335–1250 (s)	C-N rozc.	aminy aromatyczne
1320–1000 (s)	C-O rozc.	alkohole, kwasy karboksylowe, estry, etery
1300–1150 (m)	C-H wachl. ( $-\text{CH}_2\text{X}$ )	halogenki alkilowe
1300–1150 (m)	C-H wachl. ( $-\text{CH}_2\text{X}$ )	halogenki alkilowe
1250–1020 (m)	C-N rozc.	aminy alifatyczne
1000–650 (s)	=C-H zgin.	alkeny
950–910 (m)	O-H zgin.	kwasy karboksylowe
910–665 (s, b)	N-H wachl.	aminy I- i II-rz.
900–675 (s)	C-H zgin. poza płaszc.	związki aromatyczne

20



## Przykładowe widma IR różnych klas związków organicznych

Jeśli nie podano odsyłacza, to widmo pochodzi ze strony WWW:

<http://www.orgchemboulder.com/Spectroscopy/irtutor/tutorial.shtml>

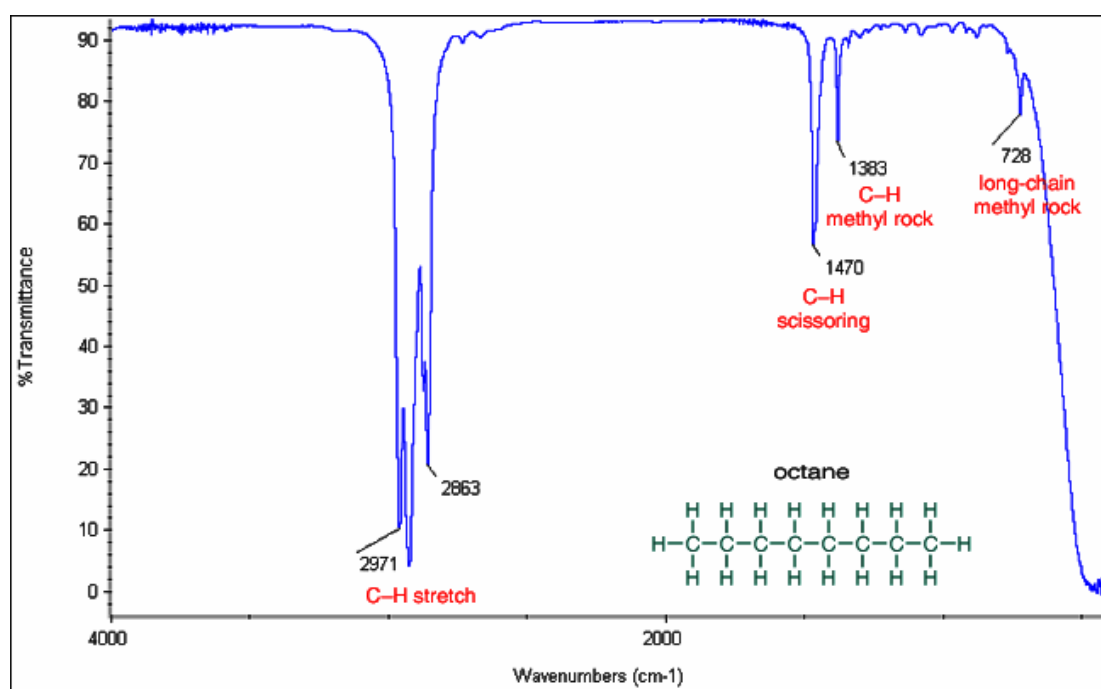
Widma wykonane są dla roztworów w  $\text{CCl}_4$ .

Original content © University of Colorado at Boulder, Chemistry and Biochemistry Department, 2011. The information on these pages is available for academic use without restriction.

21



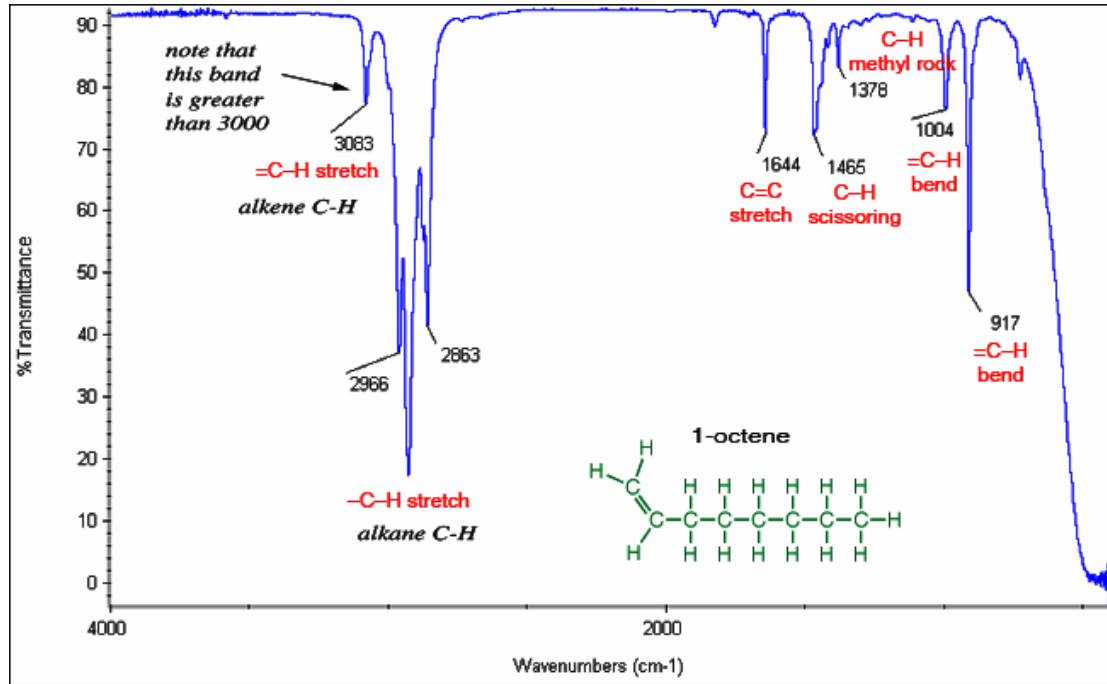
## Alkany



22



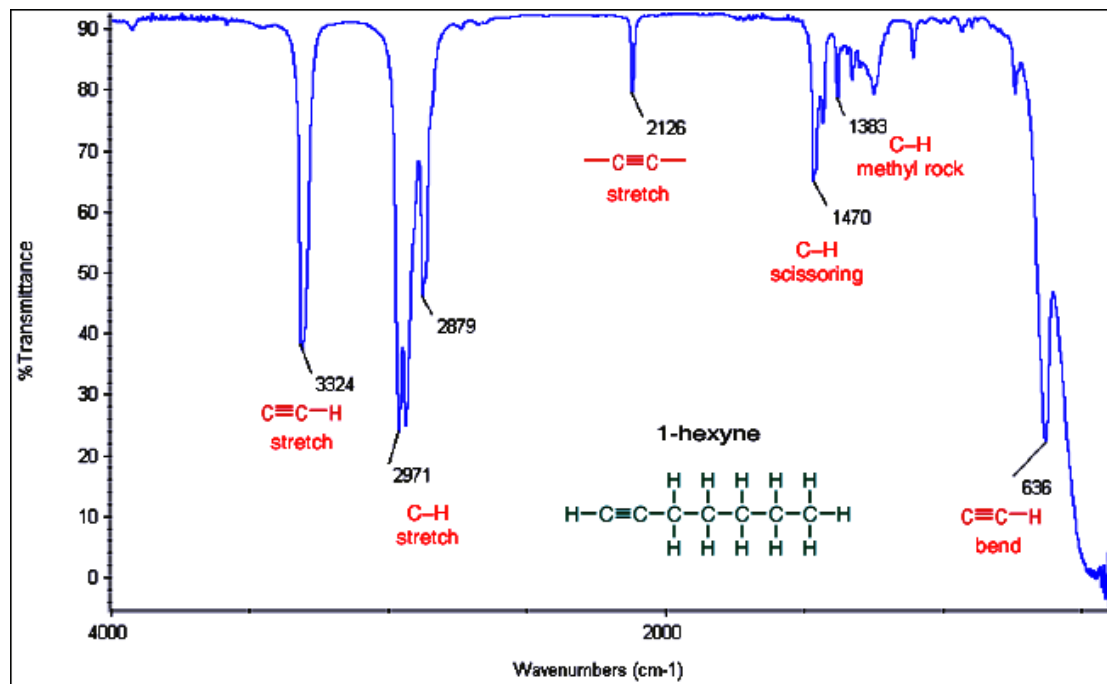
## Alkeny



23



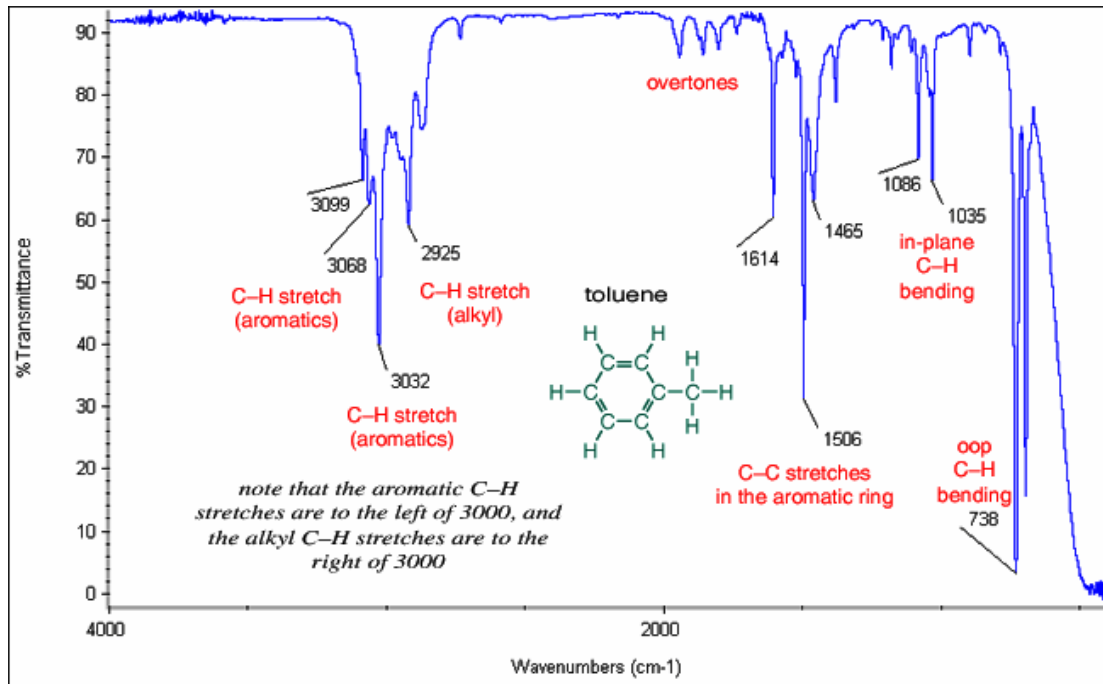
## Alkiny



24



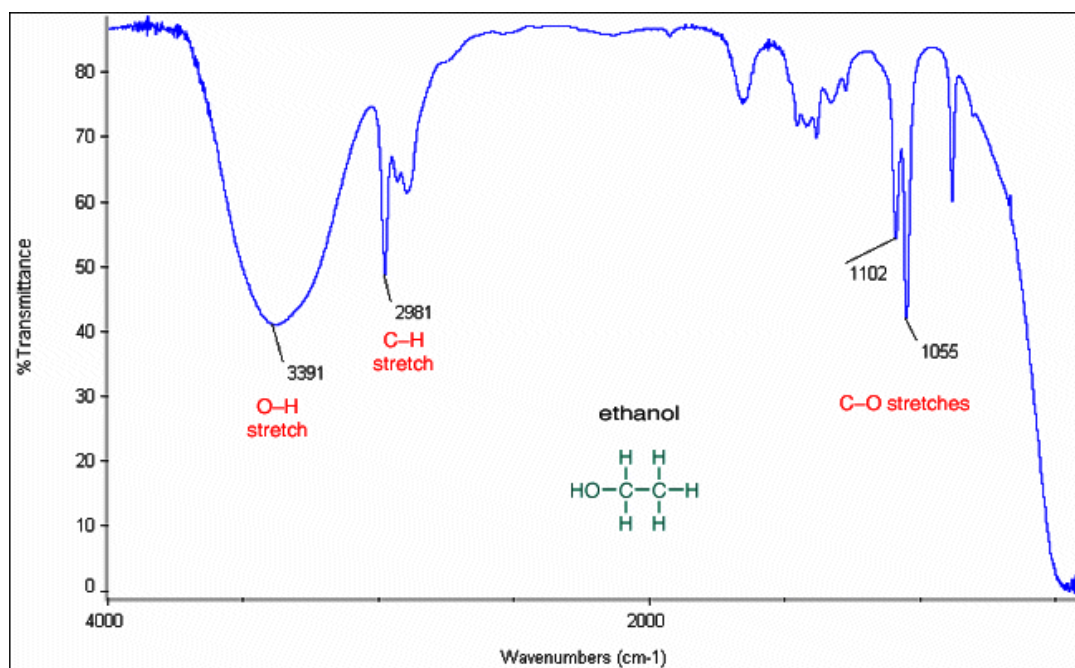
## Weglowodory aromatyczne



25



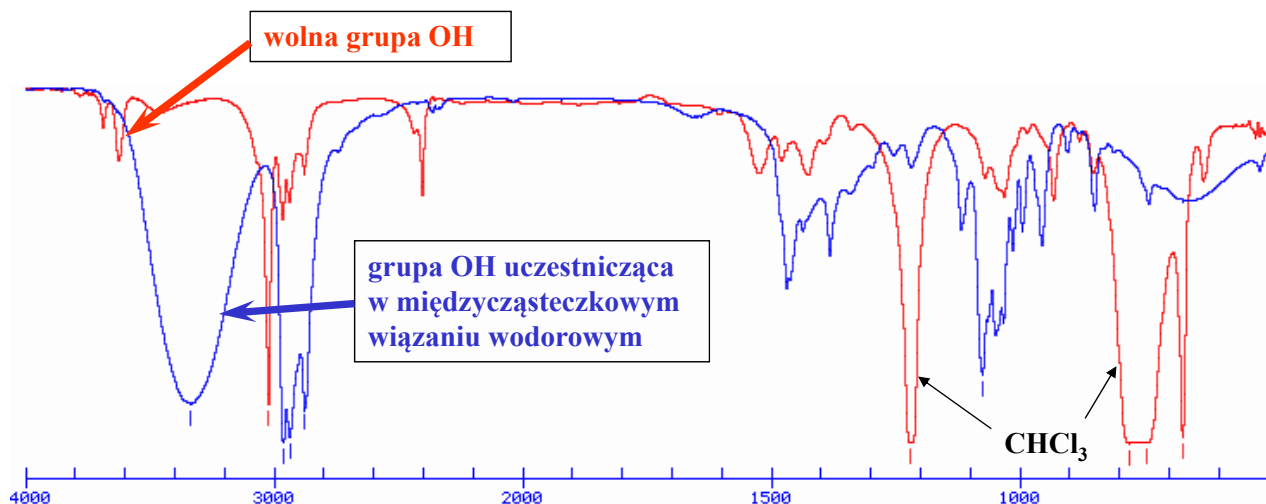
## Alkohole



26



## Zależność widma IR alkoholu od stężenia



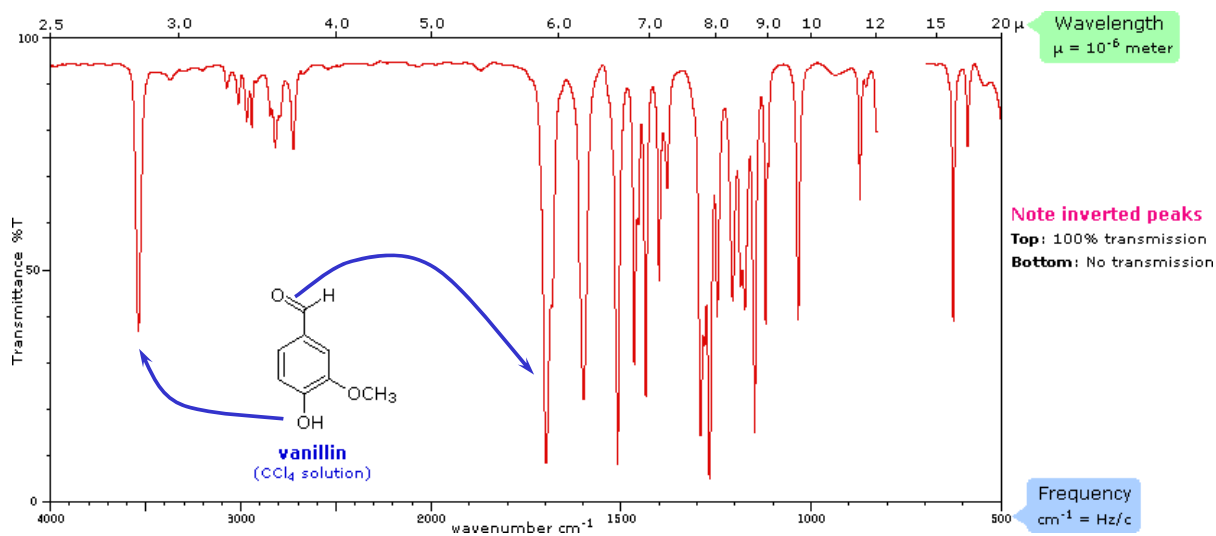
Stężony (niebieskie widmo) i bardzo rozcieńczony (czerwone widmo)  
roztwór *t*-butanolu w  $\text{CHCl}_3$

<http://www.chem.ucla.edu/cgi-bin/webspectra.cgi/rp5/l/rp4/l?nolinks=1>

27



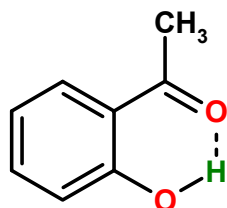
## Wanilina w $\text{CCl}_4$ (roztwór rozcieńczony)



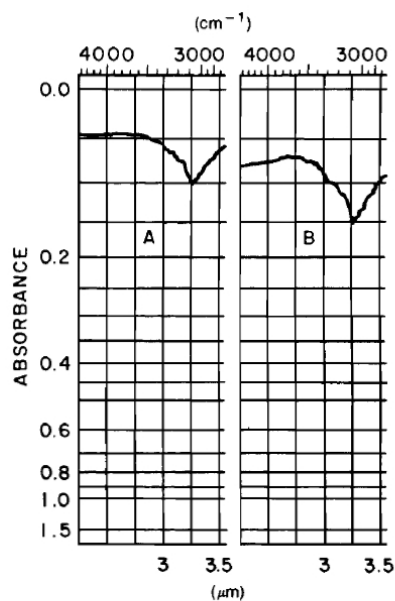
28



## Zależność położenia pasma grupy –OH od stężenia w widmie *o*-hydroksyacetonenu



Ponieważ w cząsteczce *o*-hydroksyacetonenu występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, nie obserwuje się zmiany położenia pasma drgań rozciągających O-H przy zmianie stężenia roztworu.



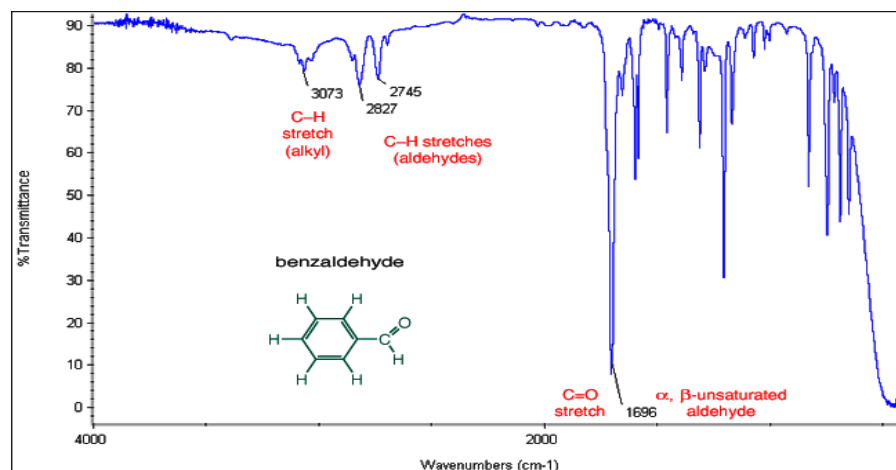
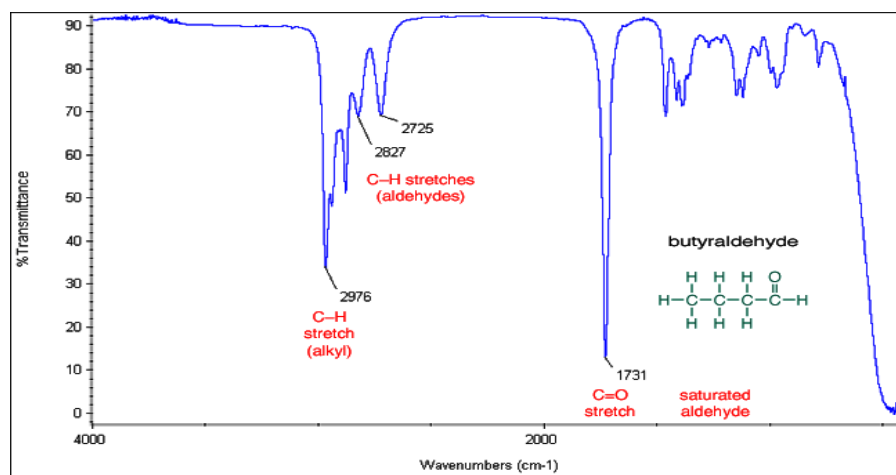
**FIGURE 2.15.** A portion of the IR spectra of *o*-hydroxyacetophenone. Peak A at 0.03 *M*, cell thickness: 0.41 mm. Peak B at 1.0 *M*, cell thickness: 0.015 mm.

Silverstein, wyd. 7

29



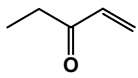
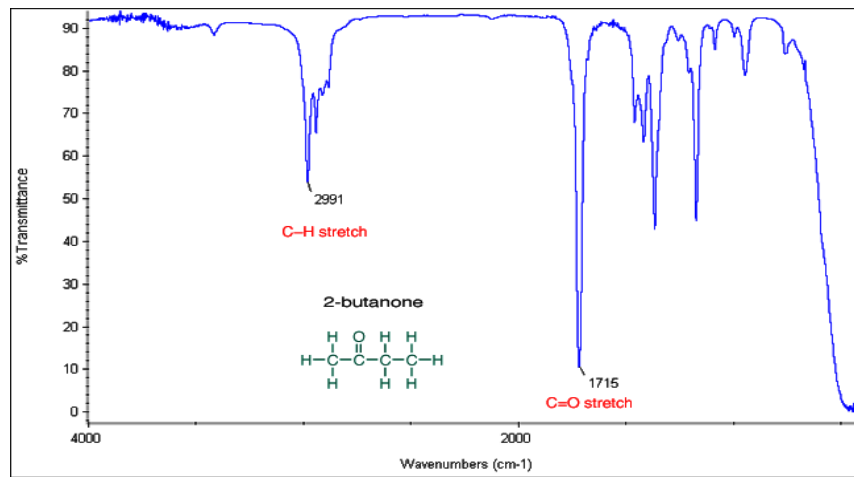
## Aldehydy



30

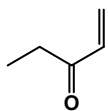


# Ketony



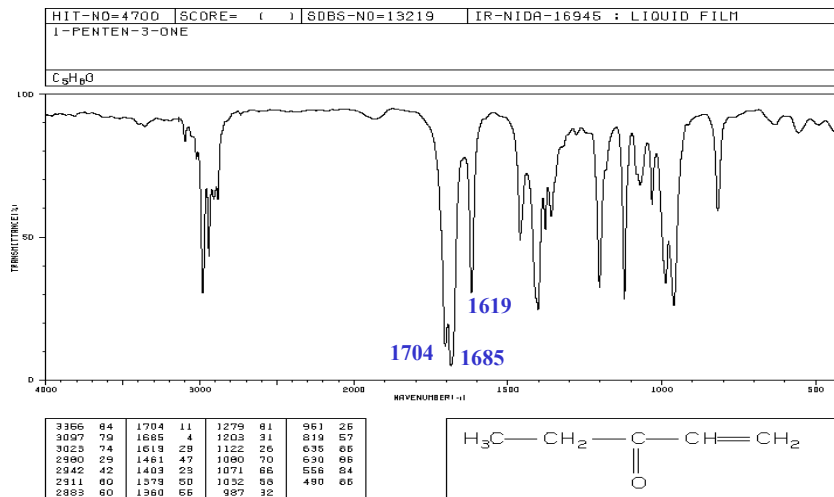
1704 cm<sup>-1</sup>

s-cis



1685 cm<sup>-1</sup>

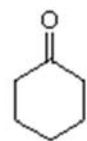
s-trans



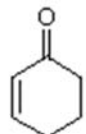
31



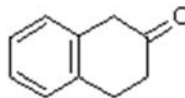
## Położenie pasma grupy karbonylowej aldehydów i ketonów w zależności od sprzężenia i wielkości pierścienia



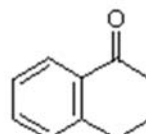
1716 cm<sup>-1</sup>



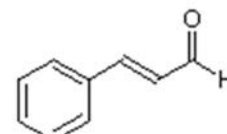
1685 cm<sup>-1</sup>  
1617 (C=C)



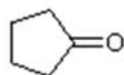
1716 cm<sup>-1</sup>



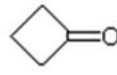
1683 cm<sup>-1</sup>



1678 cm<sup>-1</sup>  
1627 (C=C)



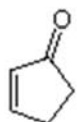
1748 cm<sup>-1</sup>



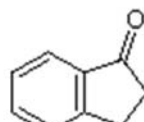
1783 cm<sup>-1</sup>



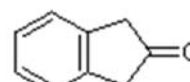
1850 cm<sup>-1</sup>



1710 cm<sup>-1</sup>  
1650 (C=C)



1712 cm<sup>-1</sup>



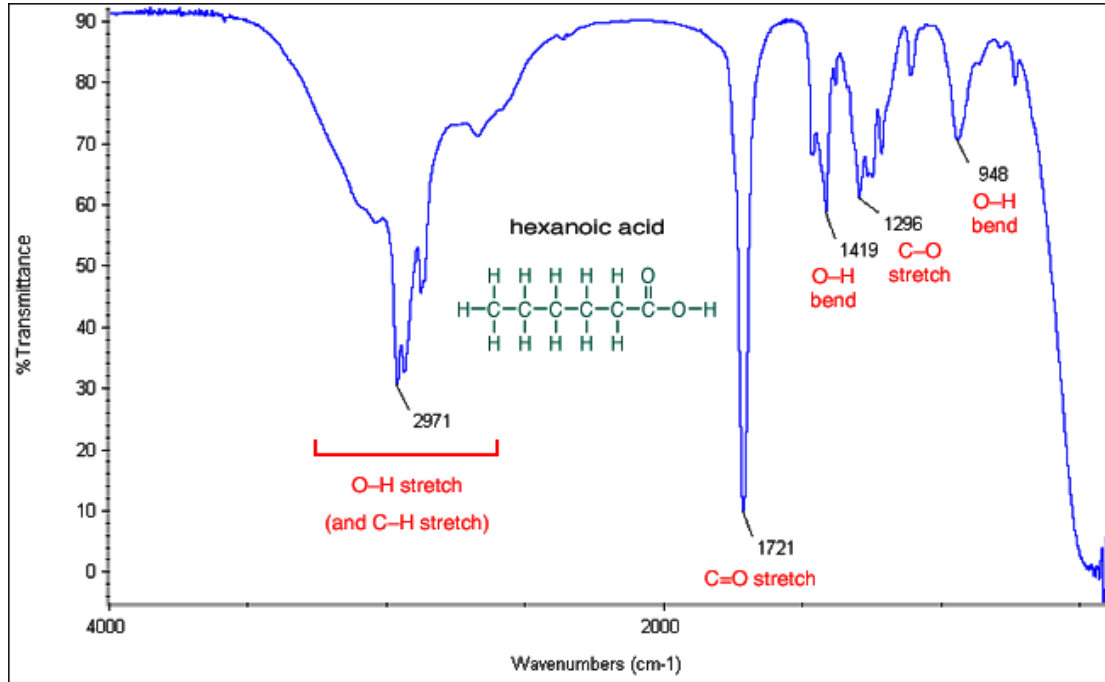
1750 cm<sup>-1</sup>

32





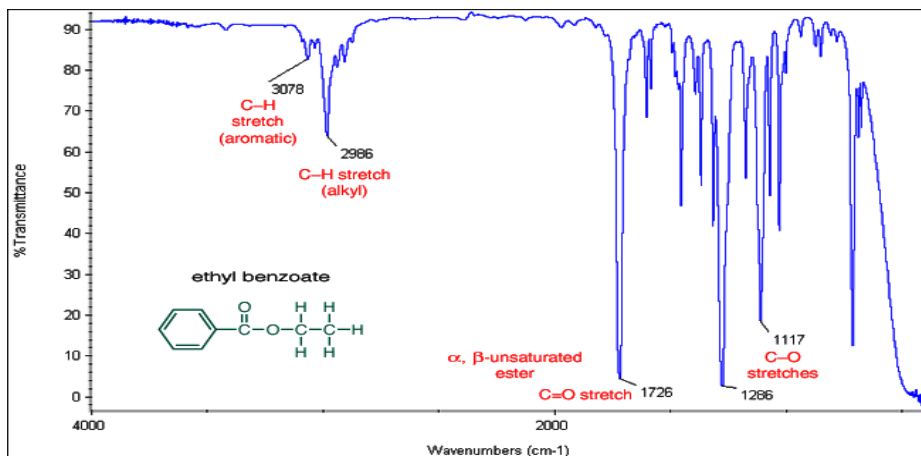
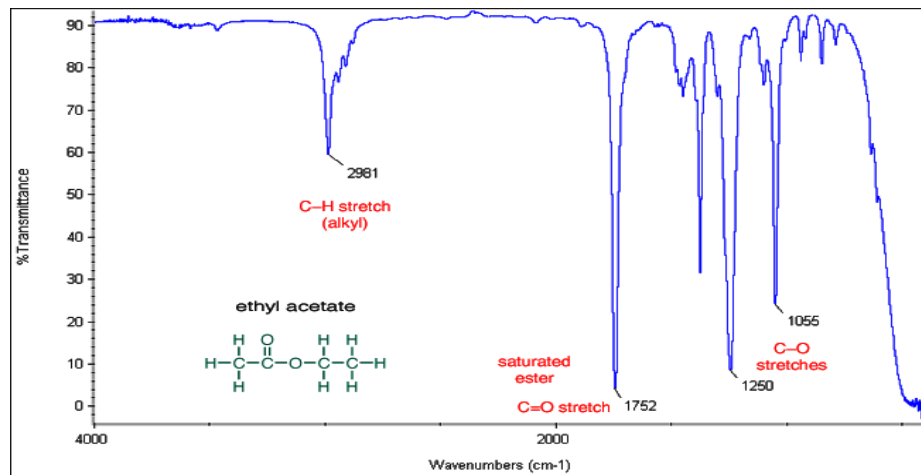
# Kwasy karboksylowe



33



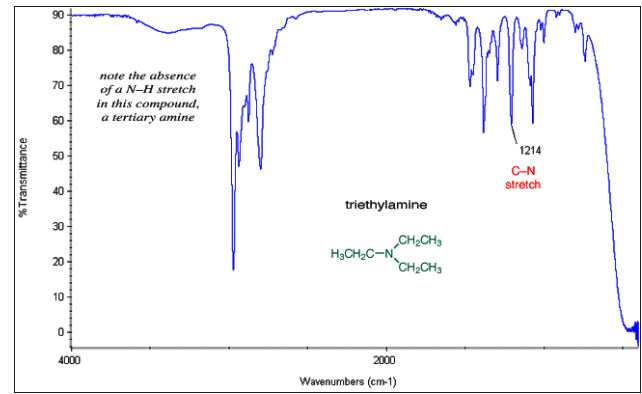
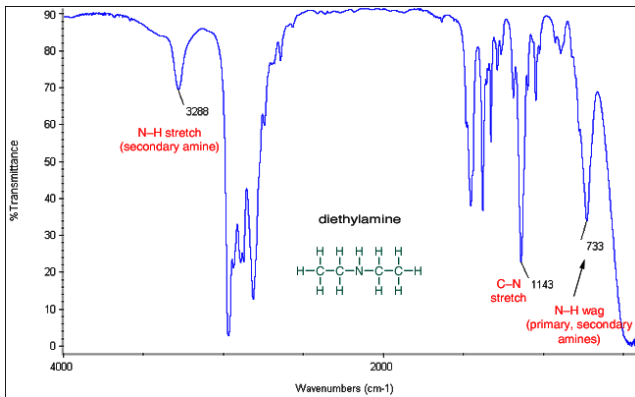
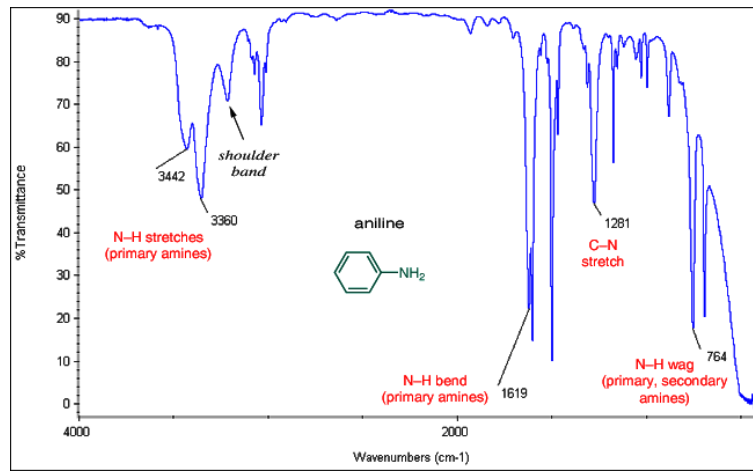
# Estry



34



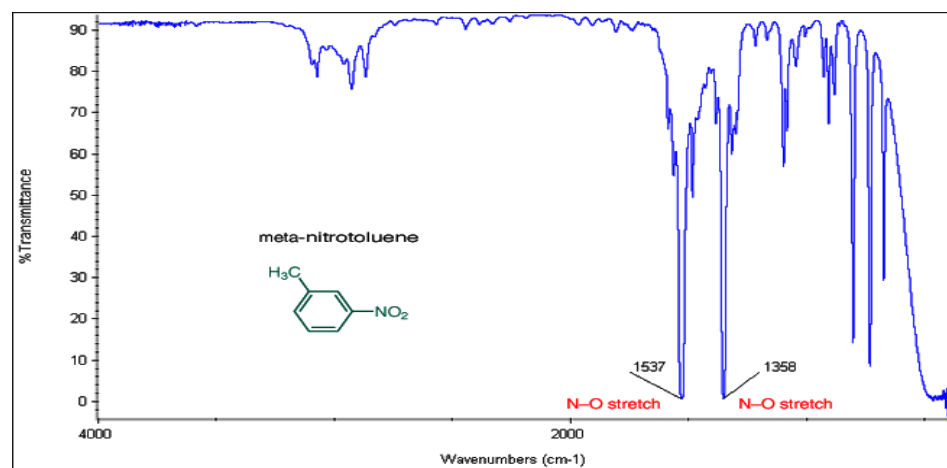
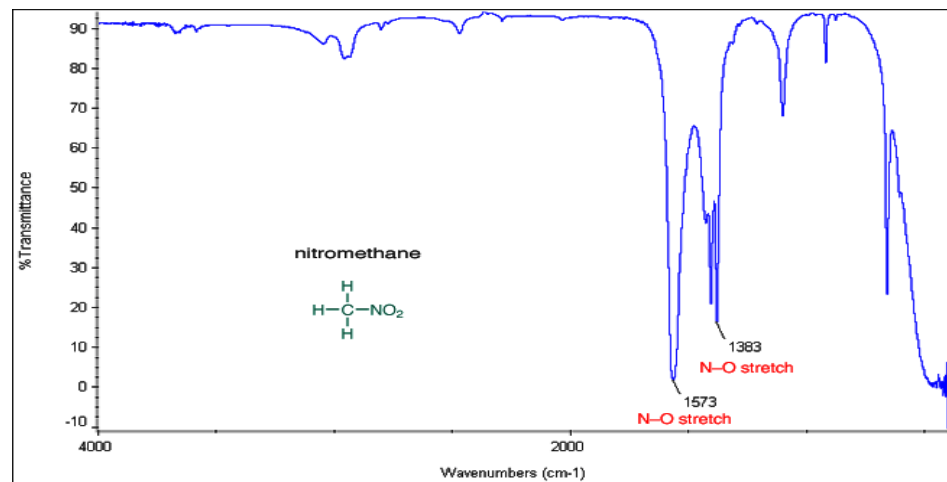
## Aminy



35



## Nitrozwiązki



36