

Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR, FTIR)

Εργαστήριο Ανάλυσης
ΤΕΙ Αθήνας
2016-2017

Διδάσκοντες

Βασιλεία Σινάνογλου

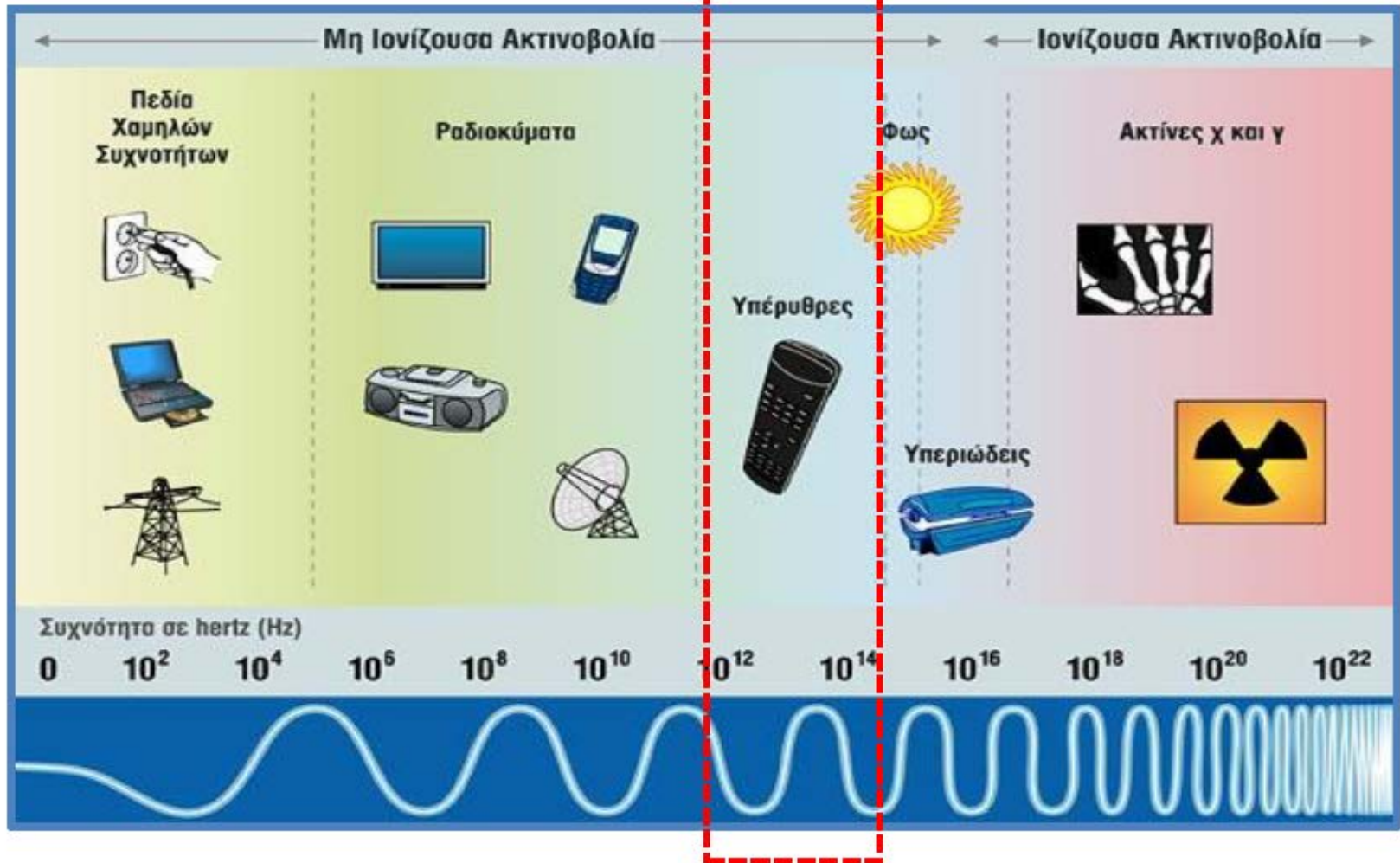
Παναγιώτης Ζουμπουλάκης

Σωτήρης Μπρατάκος

Γενικά

- Στην φασματοσκοπία υπέρυθρου μελετάμε την **απορρόφηση υπέρυθρης ακτινοβολίας** από ένα δείγμα συναρτήσει της συχνότητας.
- Η απορρόφηση ακτινοβολίας στην περιοχή του υπέρυθρου προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών **δόνησης και περιστροφής** του μορίου, ενώ το μόριο **παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση**.
- Η υπέρυθρη ακτινοβολία **δεν διαθέτει αρκετή** ενέργεια για να προκαλέσει τα είδη των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων που συναντώνται στην υψηλότερης ενέργειας ορατή και υπεριώδη ακτινοβολία.

Φάσμα Η/Μ ακτινοβολίας

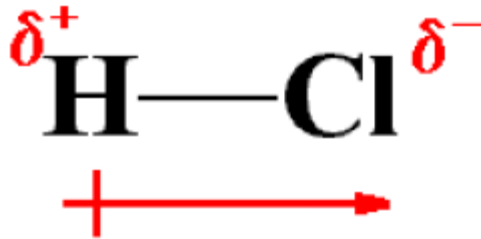


Ορισμός Υπέρυθρου φάσματος

- Η υπέρυθρη περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εκτείνεται από το ορατό μέχρι τα μικροκύματα (14.000 cm^{-1} έως 10 cm^{-1}).
- Υποδιαιρείται στις περιοχές:
 1. Εγγύς Υπέρυθρο (Near IR) (14.000 έως 4.000 cm^{-1}).
 2. **Μέσο Υπέρυθρο (Mid-IR)** (4.000 έως 400 cm^{-1}).
 3. Άπω Υπέρυθρο (Far IR) (400 έως 10 cm^{-1}).
- Το πλέον ενδιαφέρον για τη χημική ανάλυση παρουσιάζει το Mid-IR όπου συμβαίνουν **μεταβολές της δονητικής ενέργειας των μορίων** ενώ αυτά παραμένουν στη θεμελιώδη ηλεκτρονική τους κατάσταση.

IR και διπολική ροπή

- Ένα μόριο για να απορροφήσει υπέρυθη ακτινοβολία, **πρέπει να υποστεί μεταβολή της διπολικής ροπής** του ως αποτέλεσμα της δονητικής ή της περιστροφικής κίνησής του (π.χ. HCl).

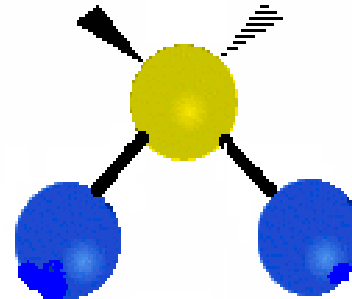
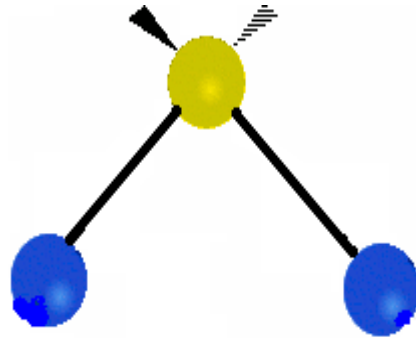
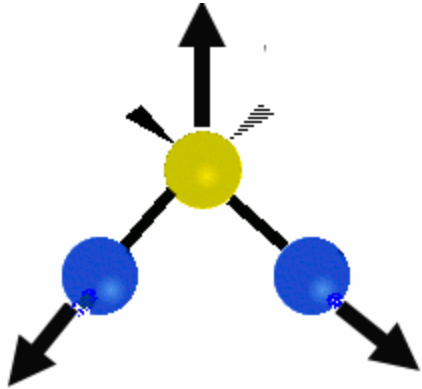


- Κατά τη δόνηση ή περιστροφή ομοπυρηνικών διατομικών μορίων, όπως τα O_2 , N_2 , ή Cl_2 , δεν πραγματοποιείται καθαρή μεταβολή στη διπολική ροπή. Τέτοιου είδους μόρια δεν απορροφούν στην υπέρυθη περιοχή του φάσματος.

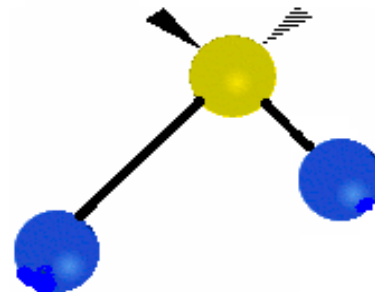
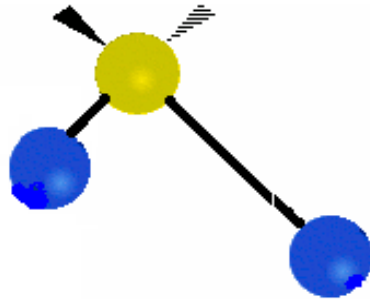
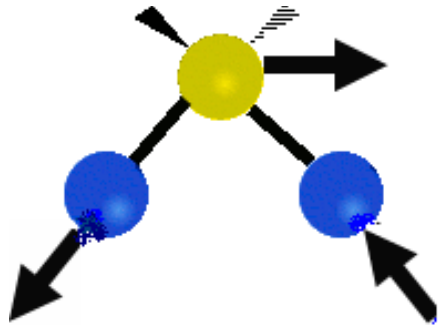
Είδη μοριακών δονήσεων

- Οι δονήσεις διακρίνονται σε:
 1. Δονήσεις **τάσεως** ή εκτατικές (**v**) όπου η δόνηση γίνεται κατά μήκος του άξονα του δεσμού αλλάζοντας την απόσταση των συνδεόμενων δονούμενων ατόμων. Διακρίνονται σε συμμετρικές και ασύμμετρες.
 2. Δονήσεις **κάμψης** ή παραμορφώσεως (**δ**) όπου η δόνηση επιδρά στη γεωμετρία του μορίου μεταβάλλοντας τις γωνίες μεταξύ των μοριακών δεσμών. Διακρίνονται σε ψαλιδοειδείς, λικνιζόμενες, παλλόμενες και συστρεφόμενες.

Δονήσεις τάσεως (ν) ομάδας CH_2

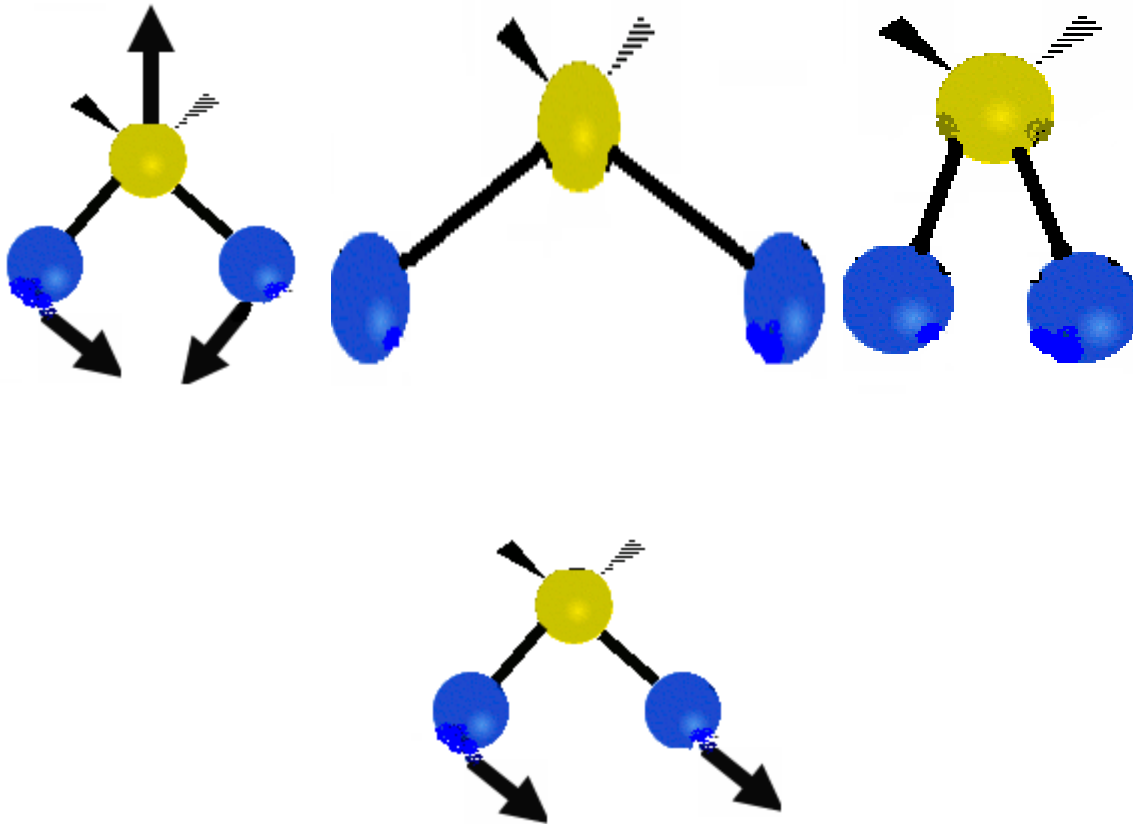


- Συμμετρική δόνηση (ν) στα 2850 cm^{-1}



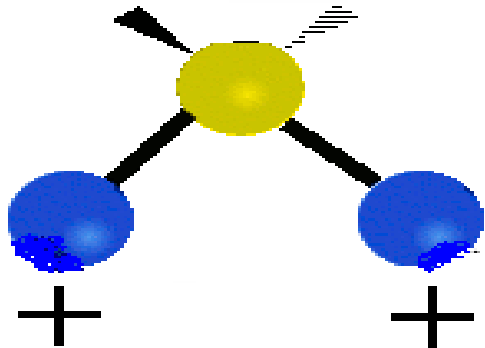
- Ασύμμετρη δόνηση (ν) στα 2295 cm^{-1}

Δονήσεις κάμψης (δ) ομάδας CH_2

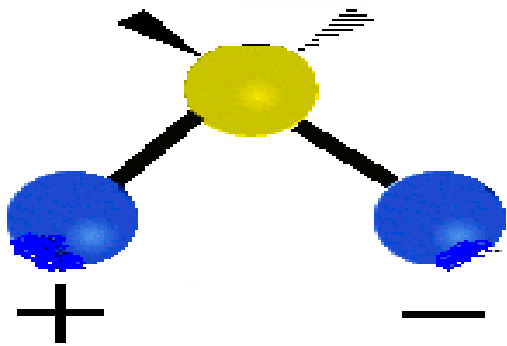


- Ψαλιδοειδής δόνηση (δ) στα 1450 cm^{-1} . Μεταβολή γωνίας δεσμών.
- Λικνιζόμενη δόνηση (δ) στα 720 cm^{-1} .

Δονήσεις κάμψης (δ) ομάδας CH_2

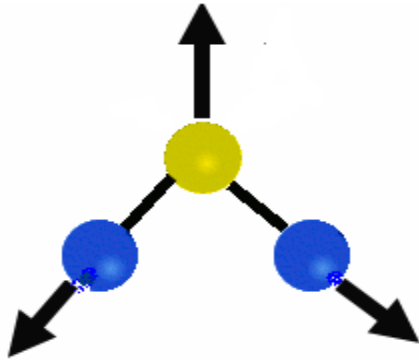


- Παλλόμενη δόνηση (δ) στα 1300 cm^{-1} . Δόνηση ομόρροπη πάνω ή κάτω από το επίπεδο της αλυσίδας.

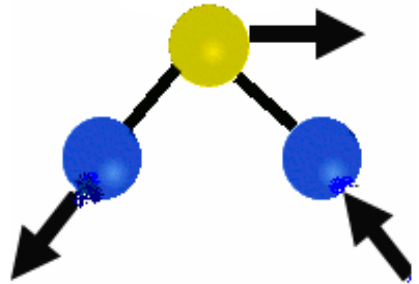


- Συστρεφόμενη δόνηση (δ) στα 1300 cm^{-1} . Δόνηση αντίρροπη πάνω και κάτω από το επίπεδο της αλυσίδας.

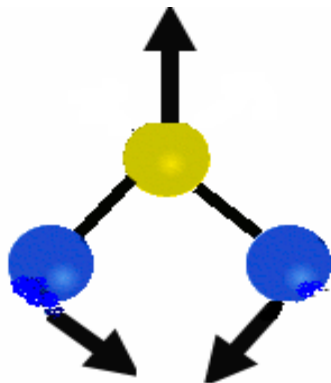
Χαρακτηριστικές δονήσεις H₂O



- συμμετρική δόνηση τάσης

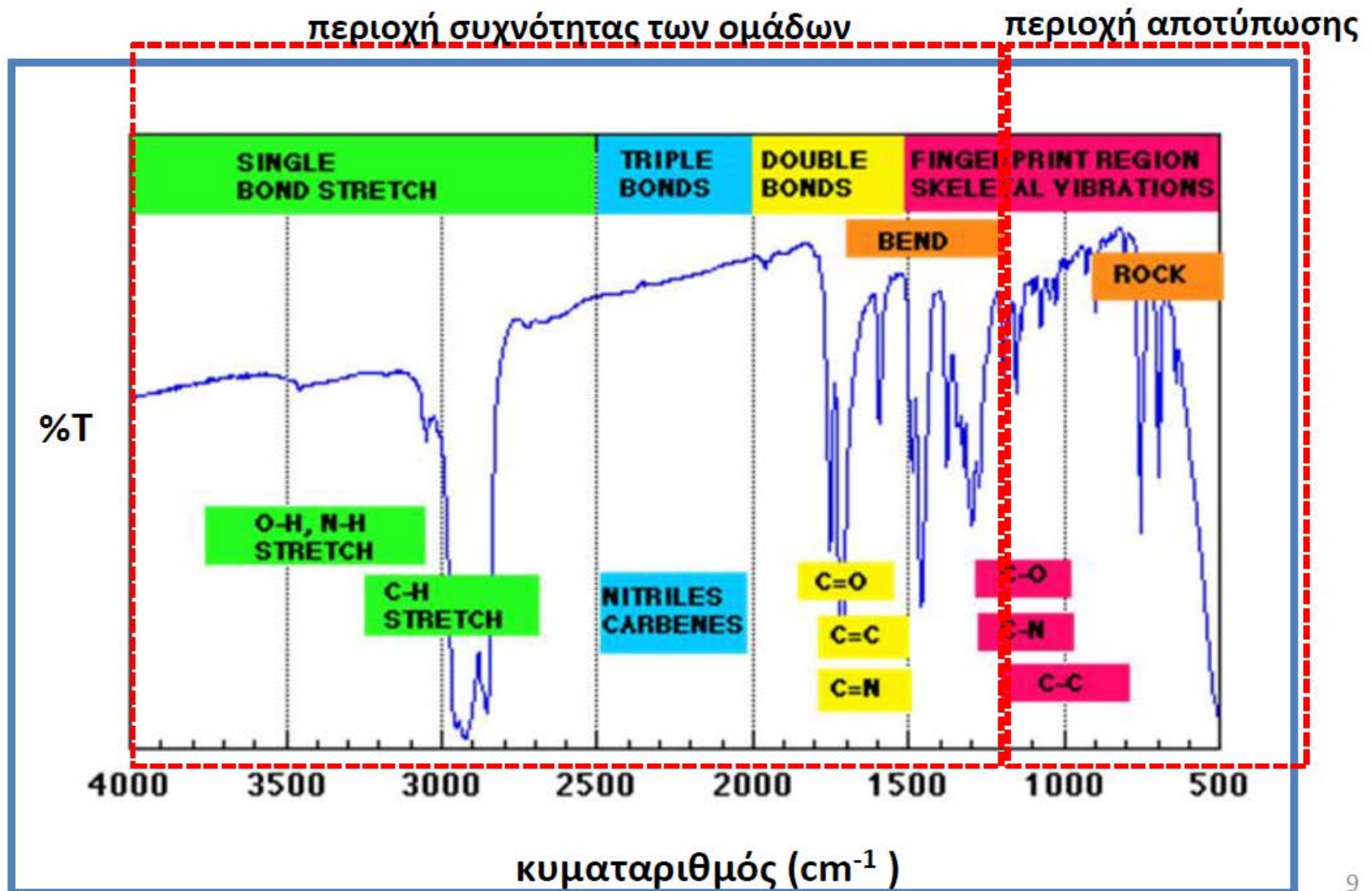


- ασύμμετρη δόνηση τάσης



- δόνηση κάμψης

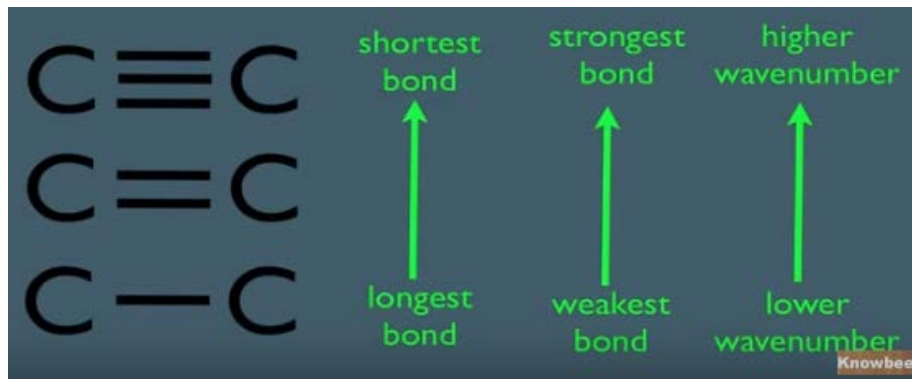
Συχνότητες χαρακτηριστικών οργανικών ομάδων



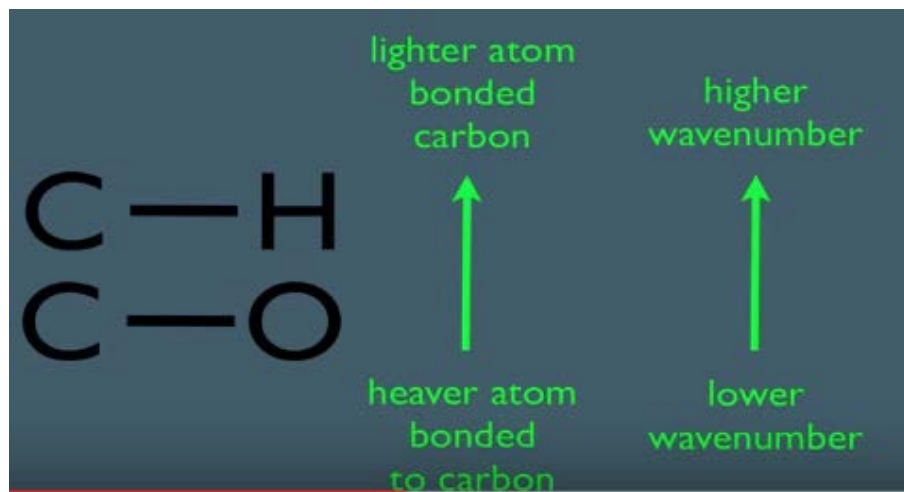
Αποτίμηση φασμάτων IR

Για την ερμηνεία των φασμάτων IR ισχύουν τα εξής:

- Οι απορροφήσεις **χαρακτηριστικών ομάδων** εμφανίζονται στην περιοχή $4000-1500\text{ cm}^{-1}$.
- Οι απορροφήσεις **σκελετού** εμφανίζονται στην περιοχή κάτω των 1500 cm^{-1} (περιοχή δακτυλικών αποτυπωμάτων).
- Οι χαρακτηριστικές ομάδες δίνουν απορροφήσεις, που εξαρτώνται από τη θέση τους στο μόριο.

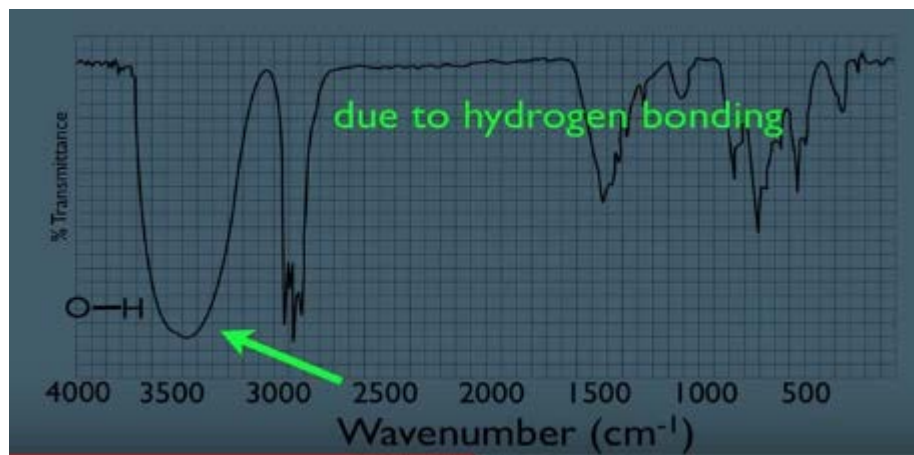
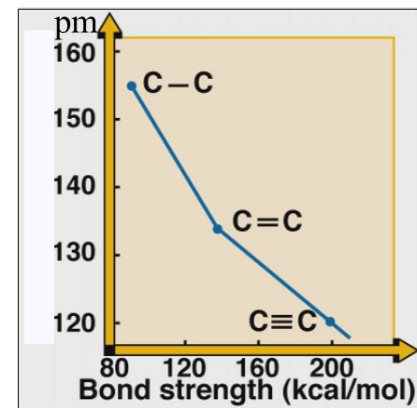


BOND TYPE	COVALENT BOND LENGTH (PM)
C-C	154
C=C	133
C≡C	120



Bond Lengths and Bond Energies

	Bond Length (nm)	Bond Energy (kJ/mol)
H-H	0.074	435
H-Cl	0.127	431
Cl-Cl	0.198	243
H-C	0.109	414
C-Cl	0.177	328
C-C	0.154	331
C=C	0.134	590
C≡C	0.120	812
C-O	0.143	326
C=O	0.120	803
C≡O	0.113	1075
N-N	0.145	159
N=N	0.125	473
N≡N	0.110	941



Πίνακας συχνοτήτων

Δεσμός	Είδος ένωσης	Εύρος συχνοτήτων, cm ⁻¹	Ένταση
C-H	Αλκάνια	2850-2970	Ισχυρή
		1340-1470	Ισχυρή
C-H	Αλκένια $\left(>C = C \begin{matrix} H \\ \diagup \end{matrix} \right)$	3010-3095	Μέτρια
C-H	Αλκίνια (-C≡C-H)	675-995	Ισχυρή
C-H	Αρωματικοί δακτύλιοι	3300	Ισχυρή
C-H		3010-3100	Μέτρια
O-H	Μονομερείς αλκοόλες, φαινόλες	690-900	Ισχυρή
	Αλκοόλες, φαινόλες με δεσμούς υδρογόνου	3590-3650	Κυμαινόμενη
	Μονομερή καρβοξυλικά οξέα	3200-3600	Κυμαινόμενη, μερικές φορές πλατιά
	Καρβοξυλικά οξέα με δεσμούς υδρογόνου	3500-3650	Μέτρια
		2500-2700	Πλατιά
N-H	Αμίνες, αμίδια	3300-3500	Μέτρια
C=C	Αλκένια	1610-1680	Κυμαινόμενη
C=C	Αρωματικοί δακτύλιοι	1500-1600	Κυμαινόμενη
C≡C	Αλκίνια	2100-2260	Κυμαινόμενη
C-N	Αμίνες, αμίδια	1180-1360	Ισχυρή
C≡N	Νιτρίλια	2210-2280	Ισχυρή
C-O	Αλκοόλες, αιθέρες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες	1050-1300	Ισχυρή
C=O	Αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, εστέρες	1690-1760	Ισχυρή
NO ₂	Νιτροενώσεις	1500-1570	Ισχυρή
		1300-1370	Ισχυρή

σ – δεσμοί με Η

Δεσμός	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Εμφάνιση
C-H	3000 - 2850	Αλκάνια και όλες οι οργανικές ενώσεις με C-H
=C-H	3100 - 3000	Αλκένια και αρωματικά
≡C-H	3300	Αλκίνια του τύπου RC≡C-H
O=C-H	2800 και 2700	Αλδεϋδες (δύο κορυφές)
O-H	3400 – 3000	Αλκοόλες - φαινόλες
O-H (free)	~3600	
N-H	3450 - 3100	Αμίνες

Διπλοί δεσμοί

Δεσμός	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Εμφάνιση
C=O	1840 - 1800 & 1780 - 1740	Ανυδρίτες
C=O	1750 – 1715	Εστέρες
C=O	1740 – 1680	Αλδεΐδες
C=O	1725 – 1665	Κετόνες
C=O	1720 – 1670	Καρβοξυλικά οξέα
C=O	1690 – 1630	Αμίδια
C=C	1675 – 1600	Αλκένια κλπ
C=N	1690 - 1630	
N=O	1560 - 1510 & 1370 - 1330	Νιτροενώσεις

Τριπλοί δεσμοί

Δεσμός	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Εμφάνιση
C≡C	2260 – 2120	Αλκίνια
C≡N	2260 - 2220	Νιτρίλια

σ – δεσμοί

Δεσμός	Κυματαριθμός (cm ⁻¹)	Εμφάνιση
C-C	Κυμαινόμενο	Στο πλείστον των ενώσεων
C-O, C-N	1400 – 1000	Αιθέρες, αλκοόλες, οξέα, εστέρες
C-Cl	800 – 700	Χλωρίδια
C-Br, C-I	< 650	Βρωμίδια, ιωδίδια

Ανάγνωση φασμάτων IR

- Οι πίνακες IR με τις χαρακτηριστικές απορροφήσεις (δραστικών ομάδων και σκελετού) οργανικών ενώσεων δίνουν τις γενικές εκτιμήσεις των περιοχών που απορροφούν από την βιβλιογραφία.
- Οι απορροφήσεις διακρίνονται ανάλογα με την έντασή τους σε ισχυρές (strong, s), μέτριες (medium, m), ασθενείς (weak, w) και πλατιές (broad, br). Η σύγκριση αυτή είναι ποιοτική και πρέπει να γίνεται κάτω από τις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης, χρόνου σάρωσης κ.λπ.

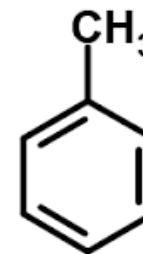
Αποτίμηση φασμάτων IR με δεδομένο το μοριακό τύπο

- Από το Μ.Τ. ανάλογα με τα περιεχόμενα ετεροάτομα (π.χ. Ο, Ν, S, κλπ.) και το πλήθος τους καταγράφουμε τις πιθανές χαρακτηριστικές ομάδες του μορίου όπως και κάνουμε πρόβλεψη της μορφής του ανθρακικού σκελετού.
- Στη συνέχεια καταγράφουμε τις απορροφήσεις του φάσματος και την έντασή τους.
- Συσχετίζοντας τα παραπάνω με τους πίνακες IR γίνεται η αποτίμηση.
- Τέλος από τα ευρήματα προτείνονται πιθανοί Σ.Τ. για το μόριο.

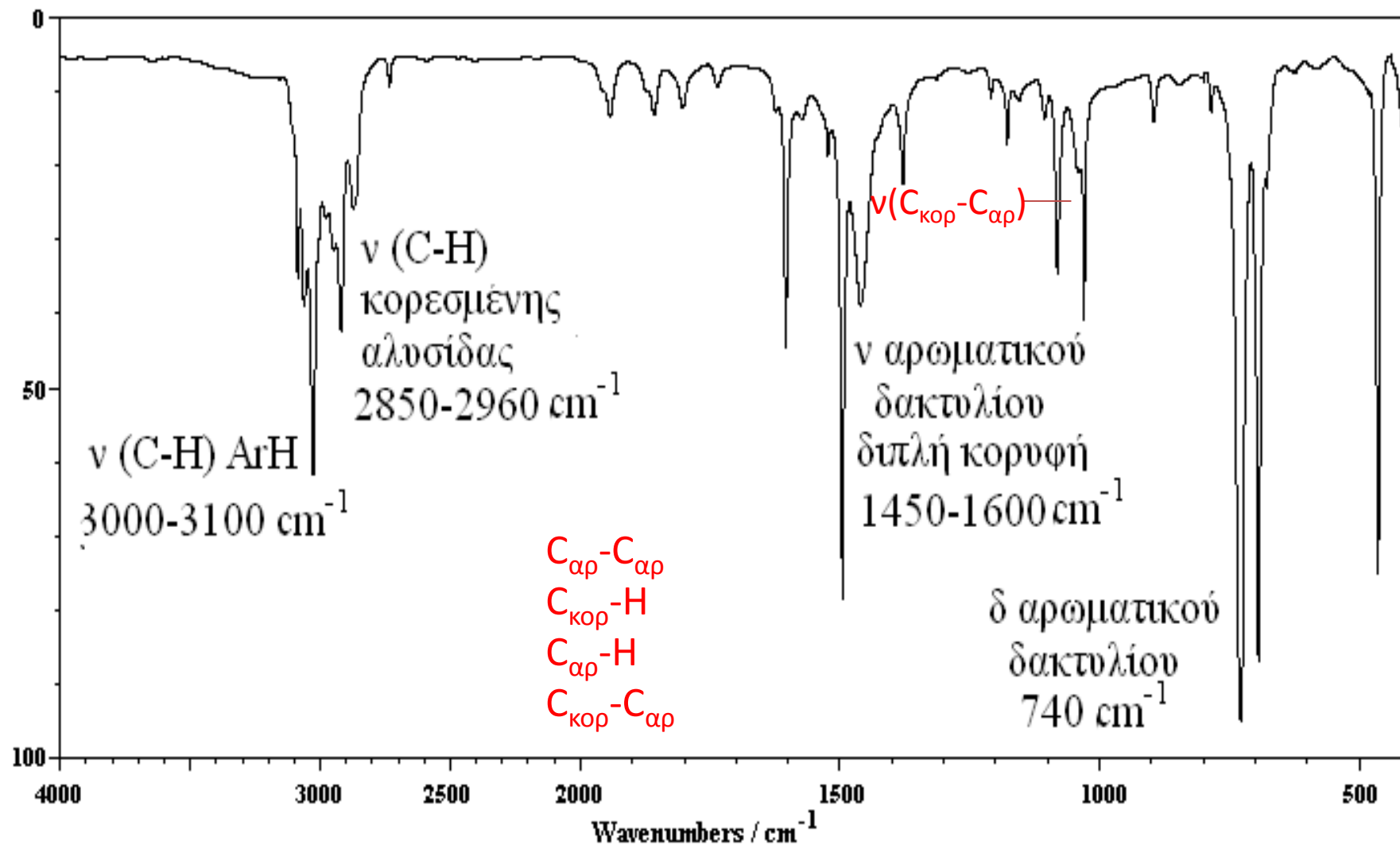
Αποτίμηση φασμάτων IR με δεδομένο τον συντακτικό τύπο

- **1^{ον}** Καταγράφουμε όλες τις χαρακτηριστικές ομάδες και δεσμούς.
- **2^{ον}** Με τη βοήθεια βιβλιοθηκών (πινάκων), ελέγχεται το φάσμα IR ώστε να βρεθούν οι δονήσεις τάσης των παραπάνω δεσμών ($4000-1500\text{cm}^{-1}$). Όπου η δόνηση τάσης (ν) δεν είναι εμφανής, τότε ελέγχεται η δόνηση κάμψης (δ) στο δακτυλικό αποτύπωμα.
- **3^{ον}** Ελέγχονται οι δονήσεις κάμψης στην περιοχή του δακτυλικού αποτυπώματος αν απαιτείται να αποδειχθεί η ισομέρεια της ένωσης.

Αποτίμηση φάσματος IR τολουολίου



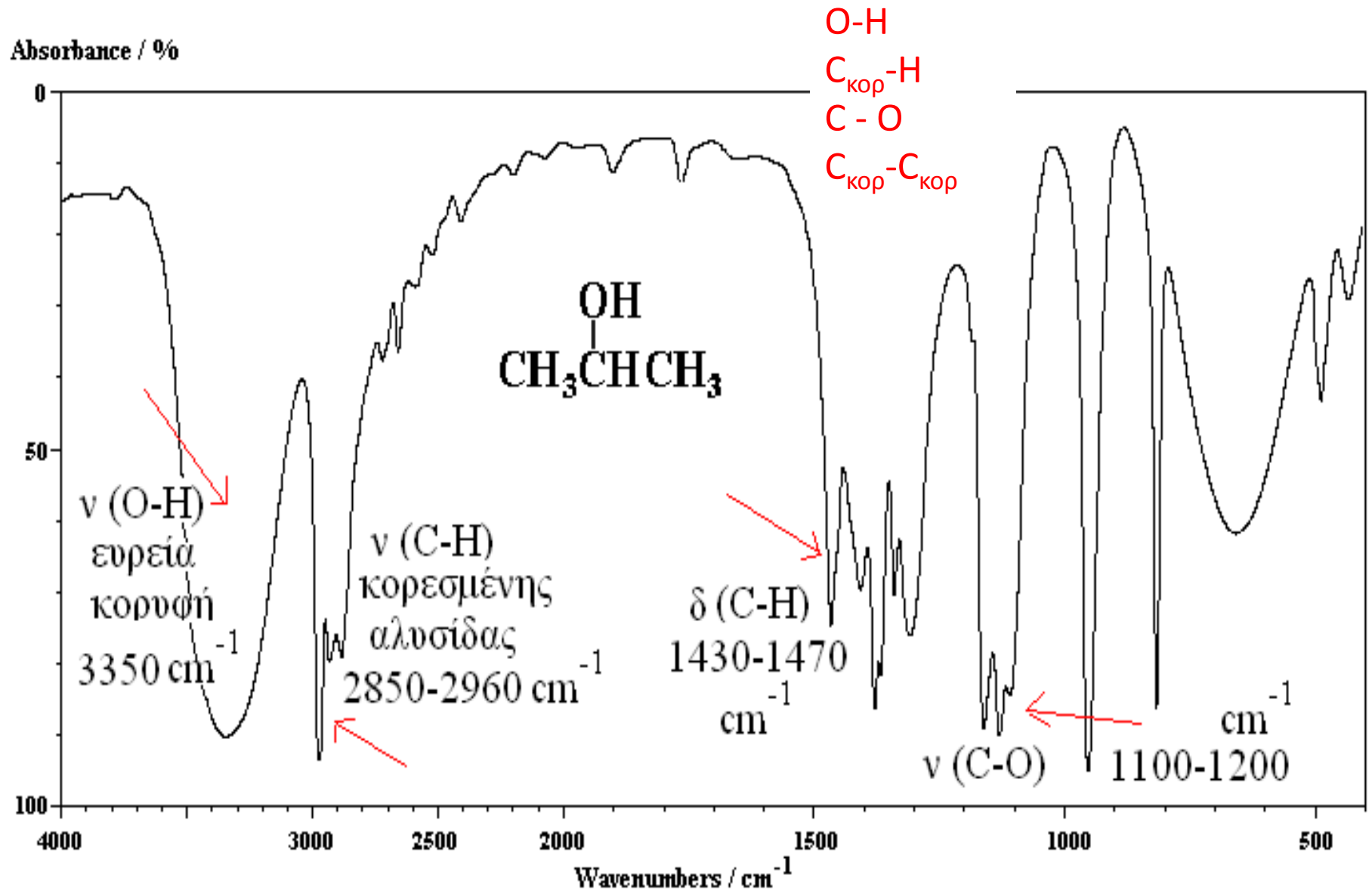
Absorbance / %



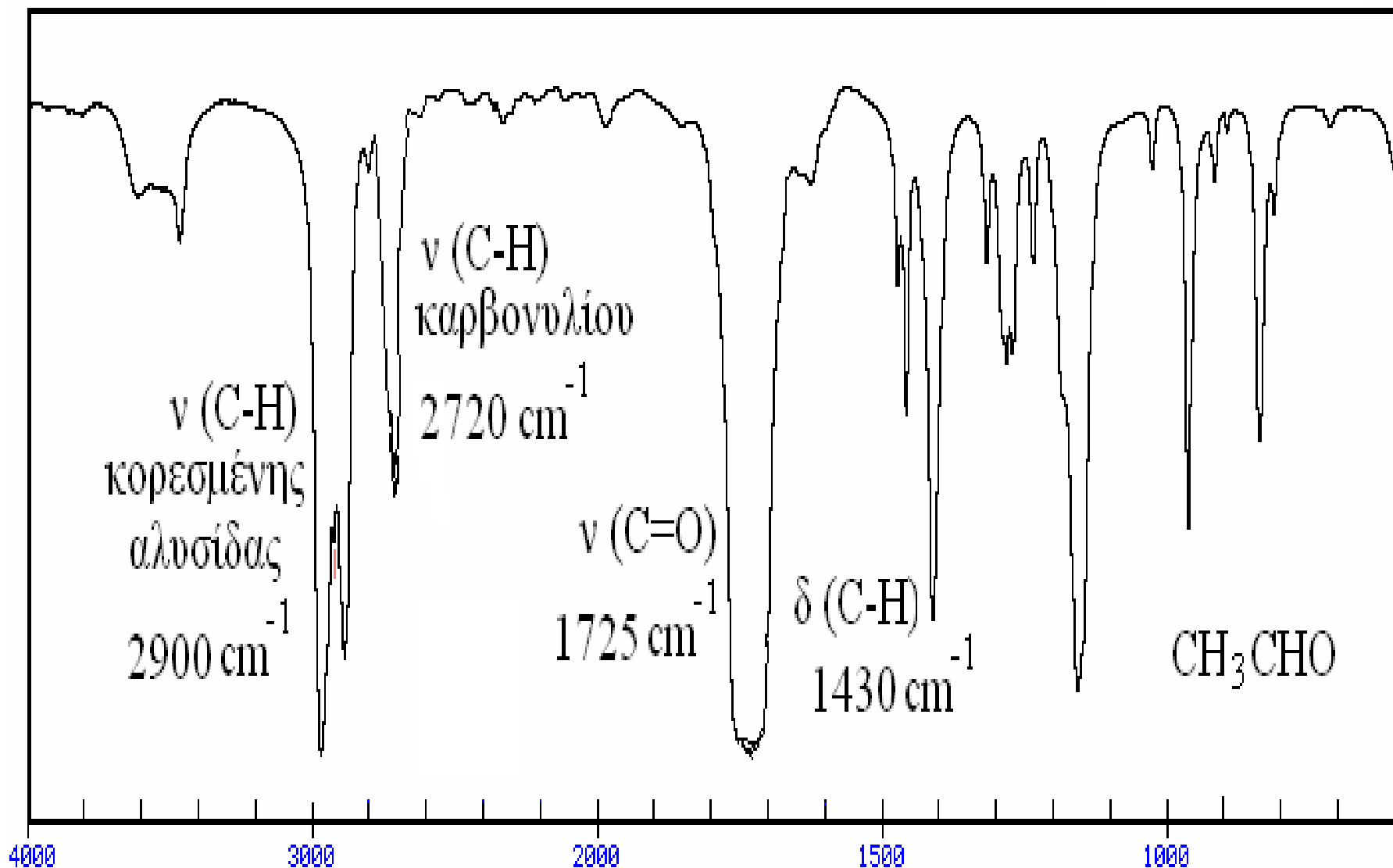
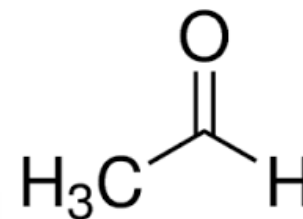
Συμπεράσματα

- Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν μεγάλο αριθμό δονήσεων τάσης και κάμψης για τις ομάδες C=C και C-H.
- Η δόνηση τάσης της αρωματικής ταινίας (ν C=C) εμφανίζεται στα 1600-1450 cm^{-1} (συνήθως διπλή κορυφή).
- Οι συμμετρικές και ασύμμετρες τάσεις του δεσμού C-H εμφανίζονται στα 3000-3100 cm^{-1} .
- Οι ισχυρές απορροφήσεις κάμψης για τις ομάδες C=C και C-H εμφανίζονται μεταξύ 900 και 675 cm^{-1} .

Αποτίμηση φάσματος IR ισοπροπανόλης

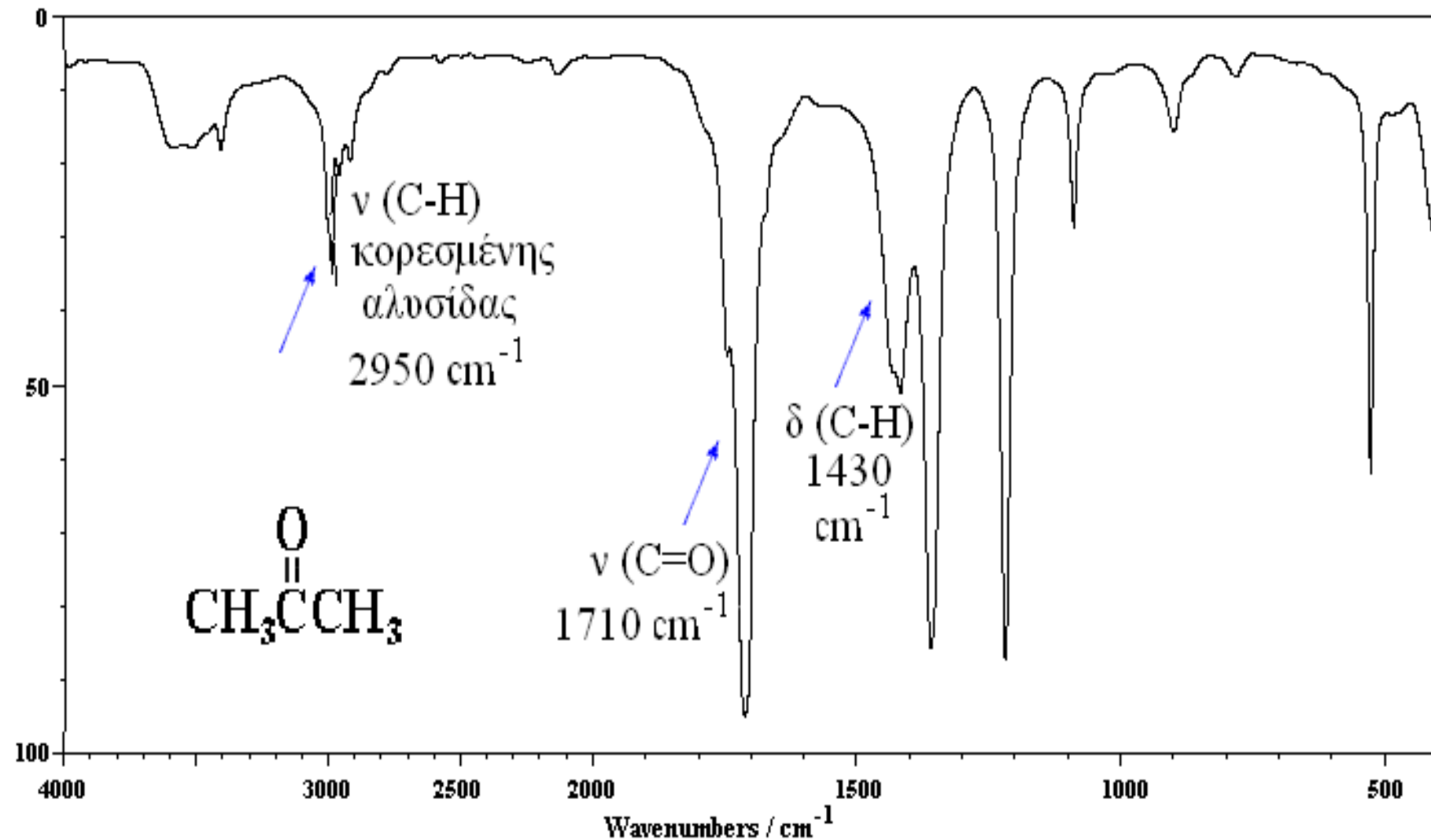


Αποτίμηση φάσματος IR ακεταλδεΐδης



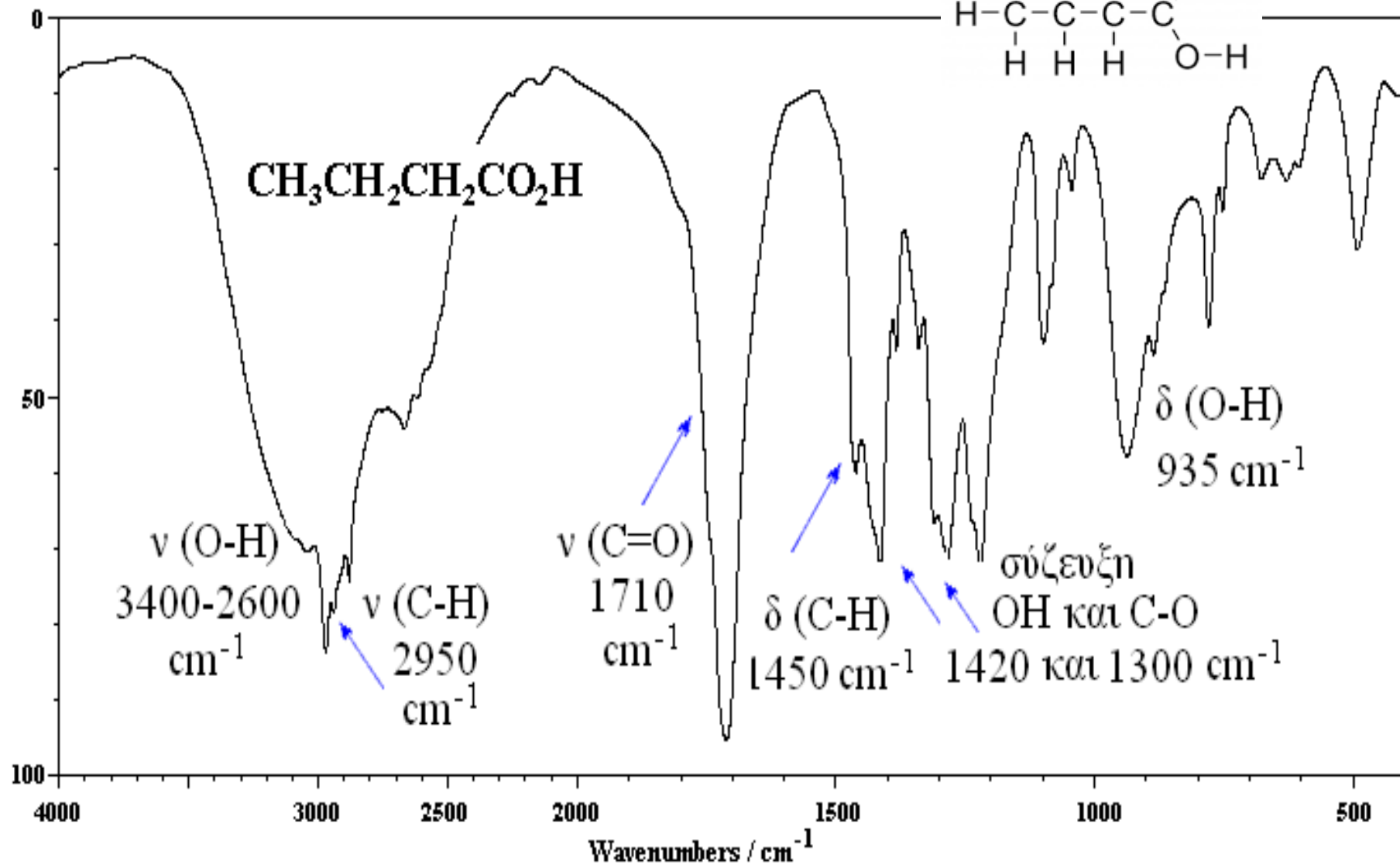
Αποτίμηση φάσματος IR ακετόνης

Absorbance / %



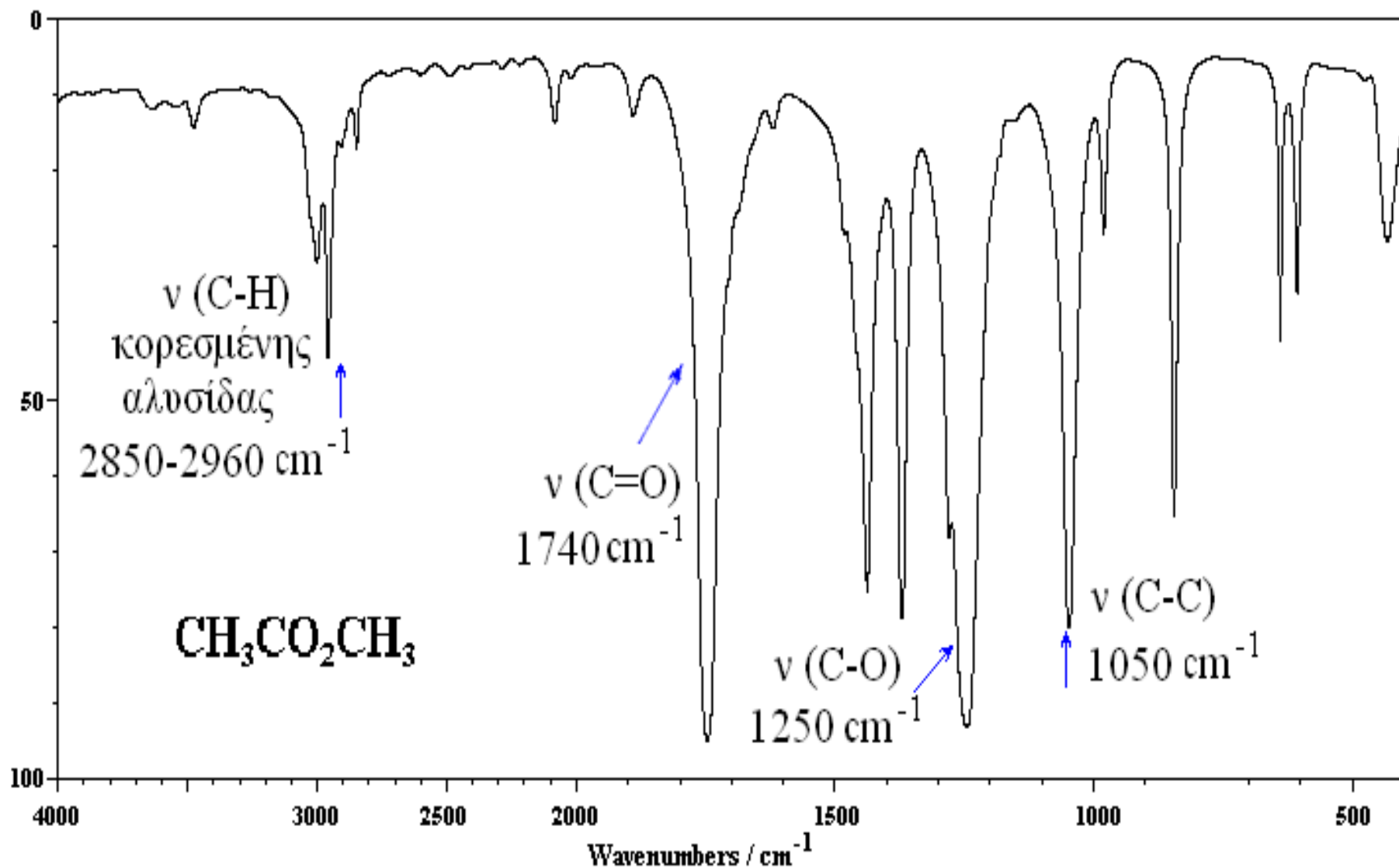
Αποτίμηση φάσματος IR βουτανικού οξέος

Absorbance / %

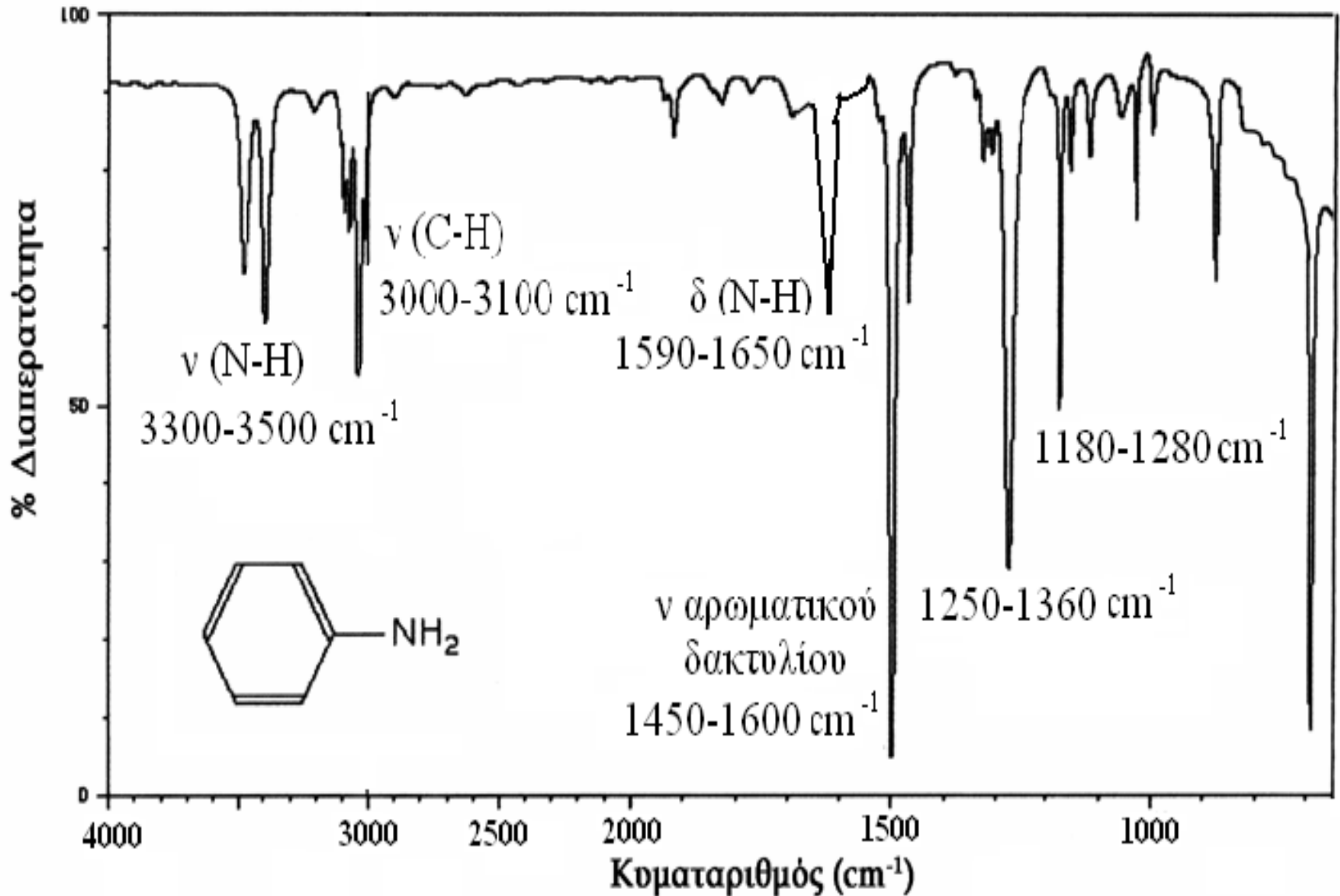


Αποτίμηση φάσματος IR οξικού μεθυλεστέρα

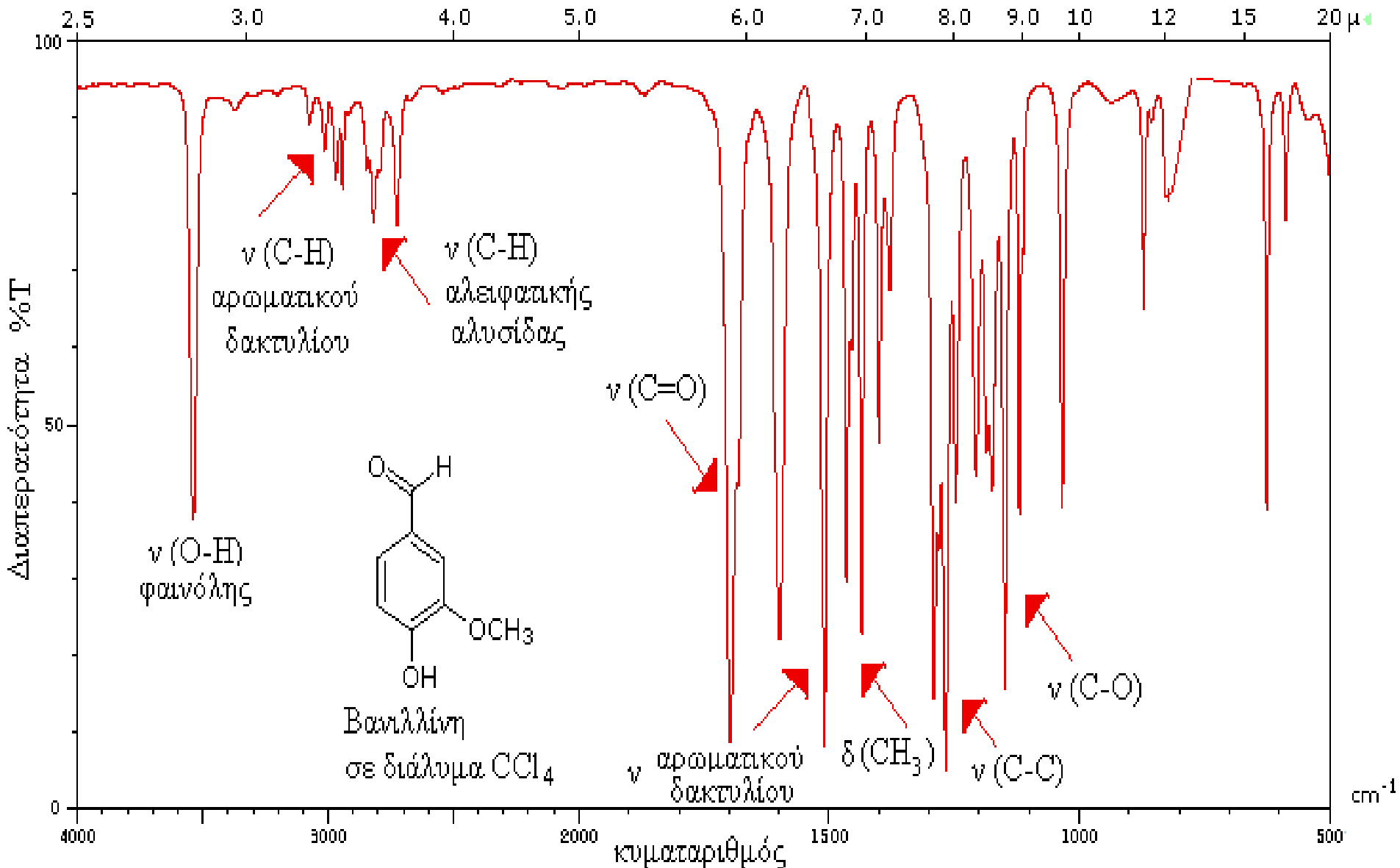
Absorbance / %



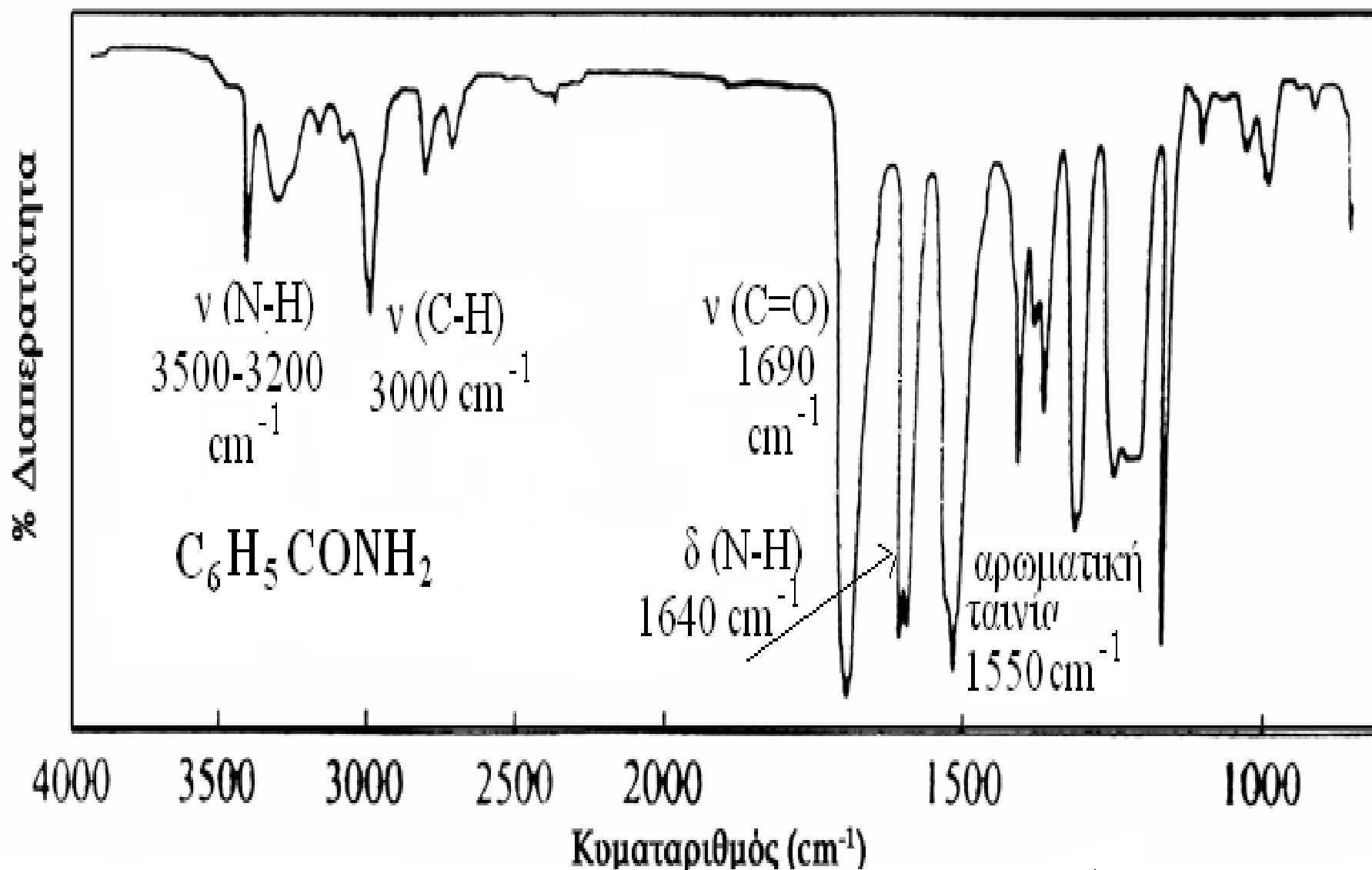
Αποτίμηση φάσματος IR ανιλίνης



Αποτίμηση φάσματος IR βανιλίνης



Αποτίμηση φάσματος IR αρωματικού αμιδίου



Εφαρμογές

Τα NIR φάσματα περιέχουν ταινίες απορρόφησης που οφείλονται κυρίως σε τρεις χημικούς δεσμούς, δηλαδή, C-H (λίπη, υδρογονάνθρακες), O-H (νερό, αλκοόλες) και N-H (πρωτεΐνες, αμινοξέα).

Η Mid IR φασματοσκοπία είναι κυρίως ποιοτική τεχνική, ενώ η NIR είναι κυρίως ποσοτική.

Υπάρχουν τρεις φασματικές περιοχές του NIR 1) ανάκλασης, 2) μεταφοράς και 3) σκέδασης.

Χρησιμοποιείται για την ανάλυση μεγάλου αριθμού δειγμάτων π.χ στο γάλα

- 3480 nm για τις ομάδες (CH₂) των λιπιδίων
- 5723 nm για τις ομάδες (C=O) των λιπιδίων
- 6465 nm για τις ομάδες (NH) των πρωτεϊνών
- 9610 nm για τις ομάδες (C-OH) της λακτόζης
- 4300 nm για τα μόρια του νερού.

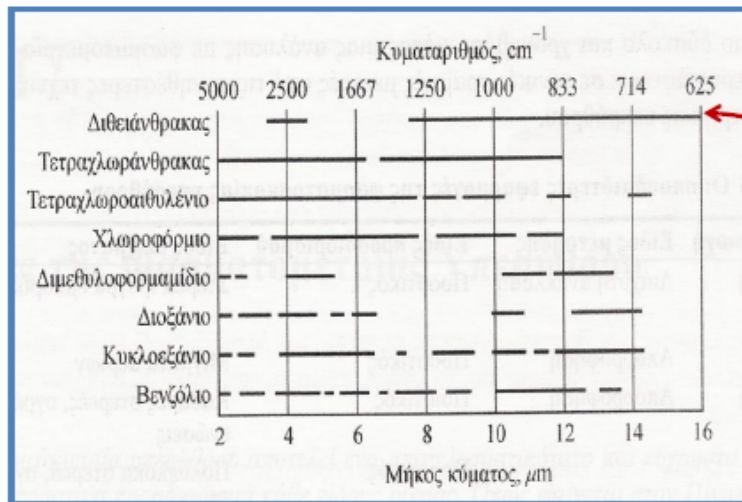
Φασματοφωτόμετρο FTIR



Χειρισμός δείγματος

Τα δείγματα μπορεί να είναι σε αέρια, υγρή ή στερεή κατάσταση.

Διαλύτες υπερύθρου



οι οριζόντιες γραμμές δείχνουν τις περιοχές στις οποίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο διαλύτης

Το **νερό και οι αλκοόλες** χρησιμοποιούνται σπάνια όχι μόνο επειδή απορροφούν ισχυρά, αλλά και επειδή προσβάλλουν τα αλογονίδια των αλκαλίων, τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως ως παράθυρα στις κυψελίδες. Γι' αυτό, οι διαλύτες του σχήματος πρέπει να ξηραίνονται με ιδιαίτερη προσοχή πριν τη χρήση.

FTIR με ATR

Attenuated total reflection

- Δεν απαιτείται προετοιμασία δείγματος
- Το δείγμα σε υγρή ή στερεά μορφή
- Μήκος διείσδυσης 0,5-2 μ m

