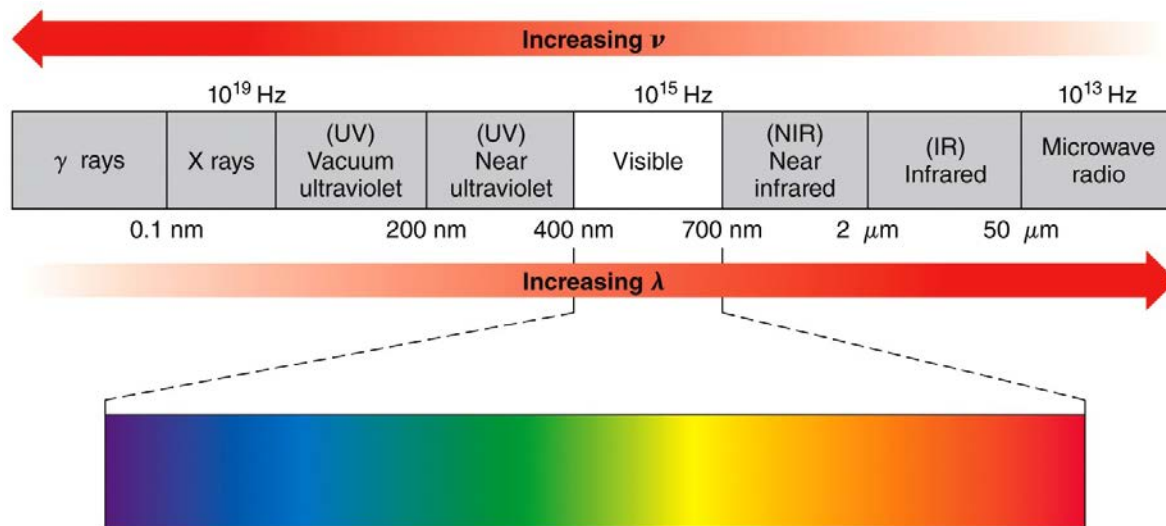
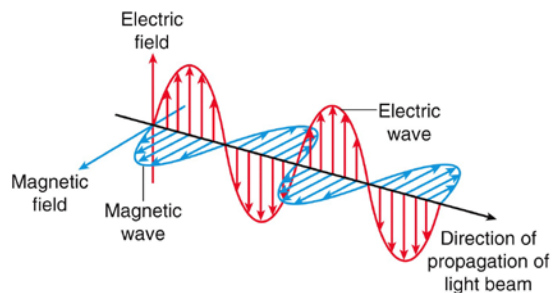


# Infračervená spektroskopie

Wiley, Organic chemistry 2<sup>ND</sup> Edition,  
David Klein

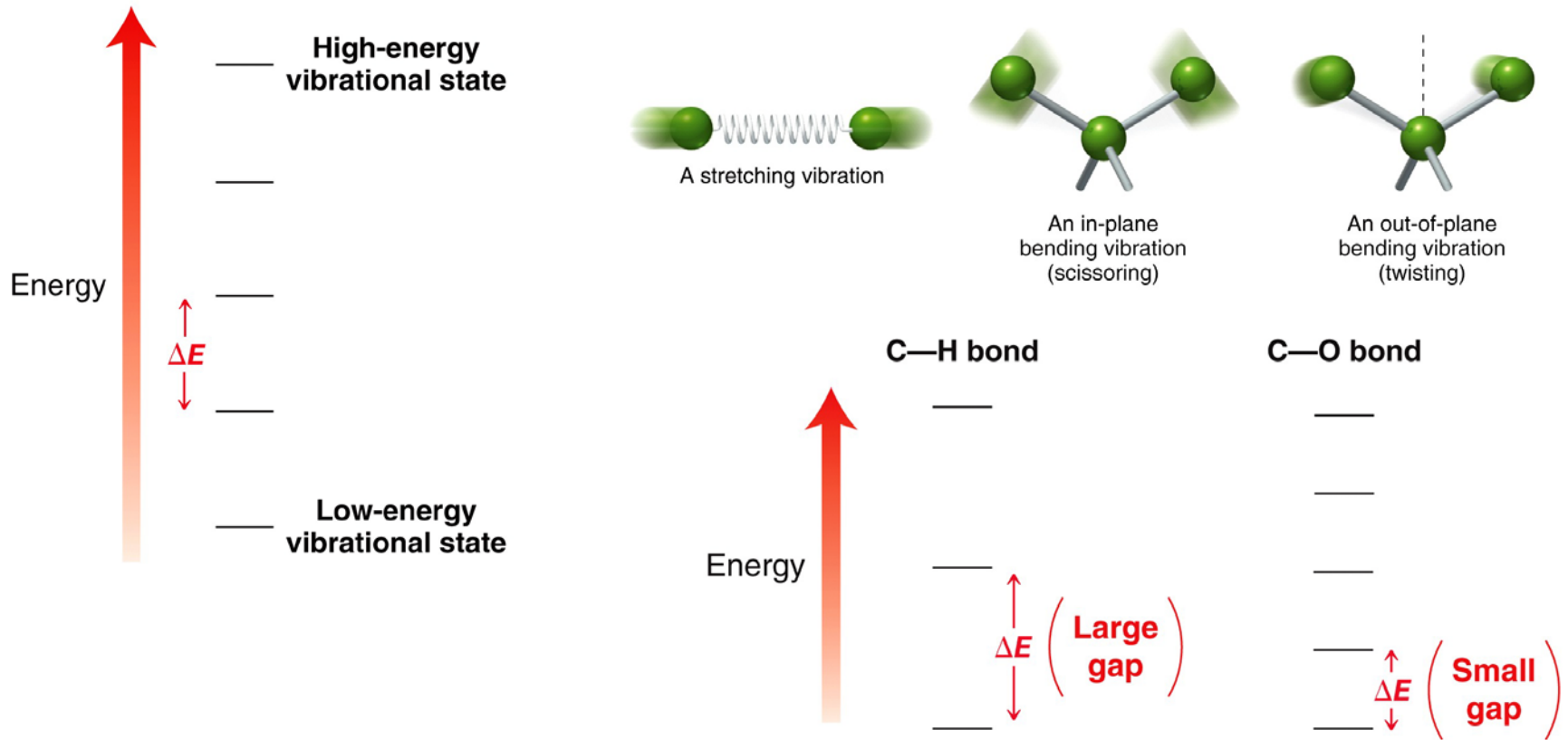
# Svetlo



**TABLE 15.1 SOME COMMON FORMS OF SPECTROSCOPY AND THEIR USES**

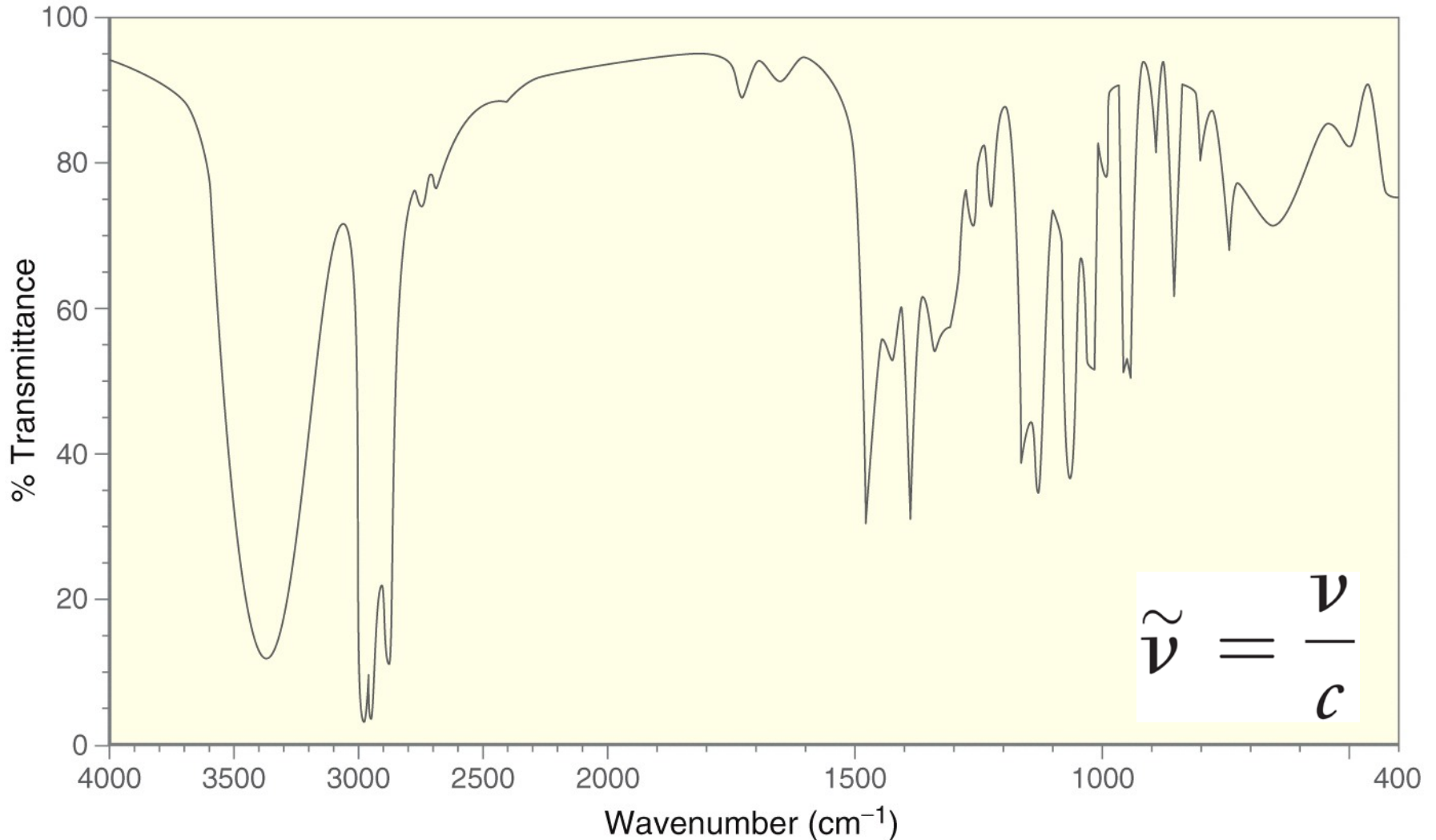
| TYPE OF SPECTROSCOPY                          | REGION OF ELECTROMAGNETIC SPECTRUM | INFORMATION OBTAINED  |
|---|------------------------------------|---|
| Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy | Radio waves                        | The specific arrangement of all carbon and hydrogen atoms in the compound |
| IR spectroscopy                               | Infrared                           | The functional groups present in the compound                             |
| UV-VIS spectroscopy                           | Visible and ultraviolet            | Any conjugated $\pi$ system present in the compound                       |

# IČ Spektroskopia



V prípade absorpcie fotónu z IČ-oblasti spektra dôjde po absorpcii študovanou látkou k excitácii vibračného či rotačného stavu molekúl zo základnej na vyššiu energetickú hladinu. (IČ-žiarenie energeticky nepostačuje k excitácii elektrónov!). Molekuly nie sú tvorené rigidnými väzbami. Naopak, väzba vykazuje do určitej miery pružnosť a celý systém atómov vibruje. Poznáme veľa druhov vibrácií – jedná sa o zmeny dĺžok alebo uhlov väzieb, na obr. sú znázornené len niektoré typy. Energetický rozdiel medzi vibračnými hladinami je daný samotnými atómami tvoriacimi chemickú väzbu (C-H vs. C-O). Z  $\Delta E$  medzi základným a prvým excitovaným stavom vyplýva minimálna energia fotónu potrebná k excitácii vibrácií molekúl.  $\Delta E$  vibrácie C-O väzby je nižšia než  $\Delta E$  vibrácie C-H väzby, teda k excitácii vibrácii C-O väzby postačuje fotón o nižšej energii.

# IČ spektrum



Vlnočet  $\tilde{\nu}$  je frekvencia žiarenia delená konštantou – rýchlosťou svetla. Vlnočet (cm<sup>-1</sup>) si preto nemýľte s vlnovou dĺžkou (nm). Detekujeme žiarenie, ktoré vzorkou prešlo (a teda nie absorbciu), preto je výsledné spektrum zobrazené v správnom formáte.

# IČ Spektroskopia

$$\tilde{\nu} = \left( \frac{1}{2\pi c} \right) \left( \frac{f}{m_{\text{red}}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

force constant (bond strength)

reduced mass =  $\left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)$



~3000 cm<sup>-1</sup>



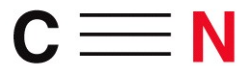
~2200 cm<sup>-1</sup>



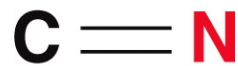
~1100 cm<sup>-1</sup>



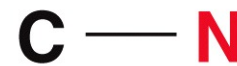
~700 cm<sup>-1</sup>



~2200 cm<sup>-1</sup>



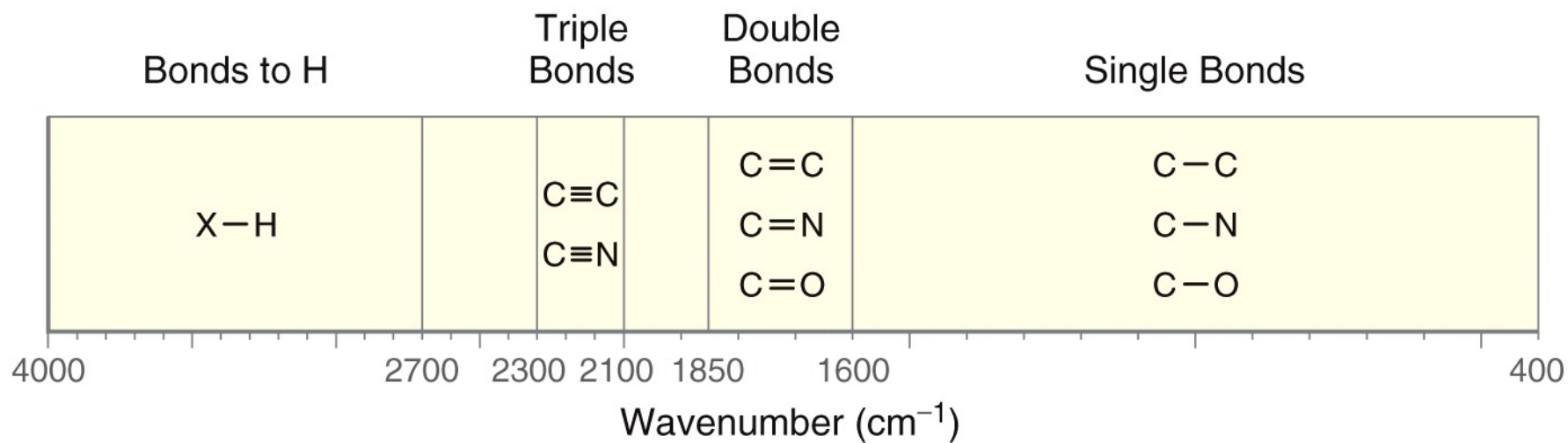
~1600 cm<sup>-1</sup>



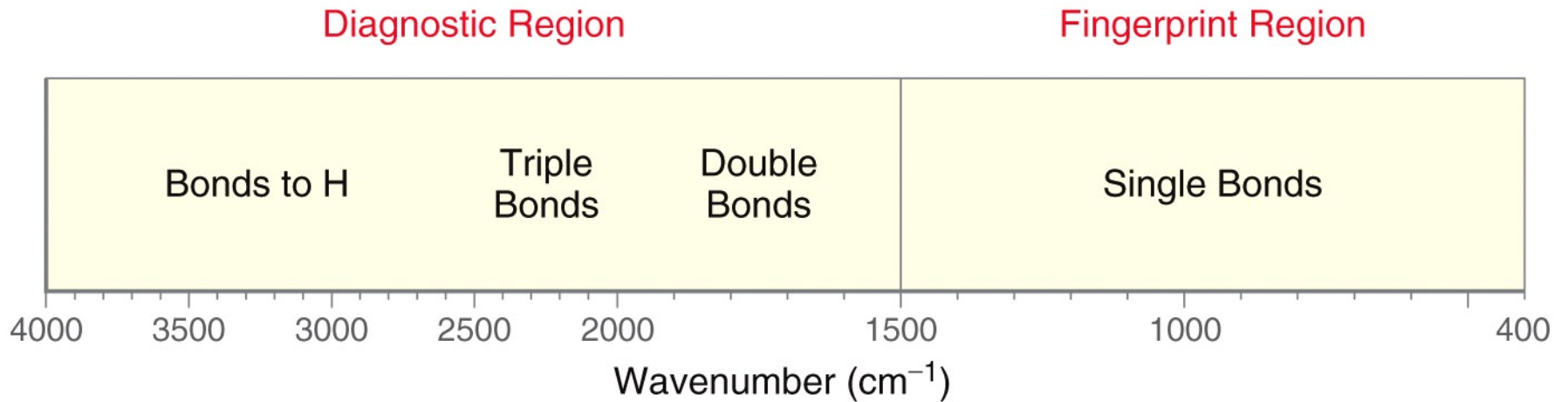
~1100 cm<sup>-1</sup>

Vlnočet  $\tilde{\nu}$  závisí priamo úmerne na silovej konštante = sile väzby a nepriamo úmerne na redukovanej hmotnosti oboch atómov tvoriacich väzbu. Z toho vyplýva pozorované zvyšovanie  $\tilde{\nu}$  v smere od najťažšieho Cl k najľahšiemu H alebo v smere od jednoduchej väzby k trojitej.

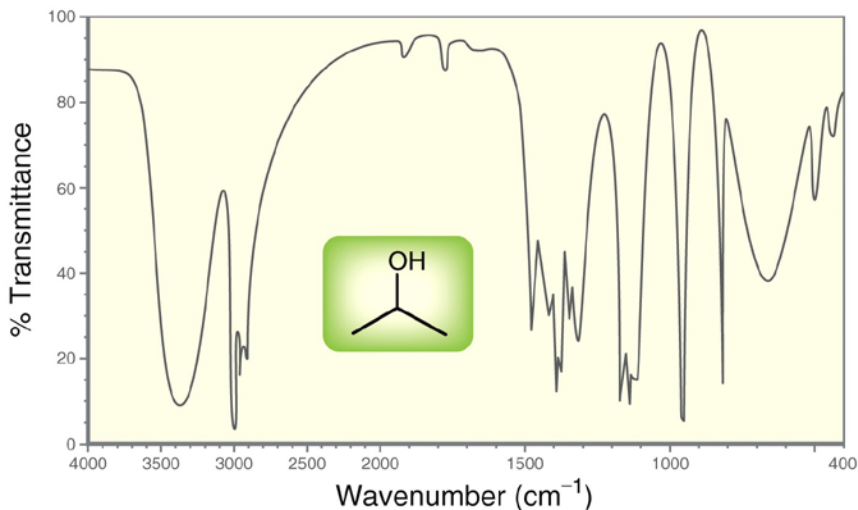
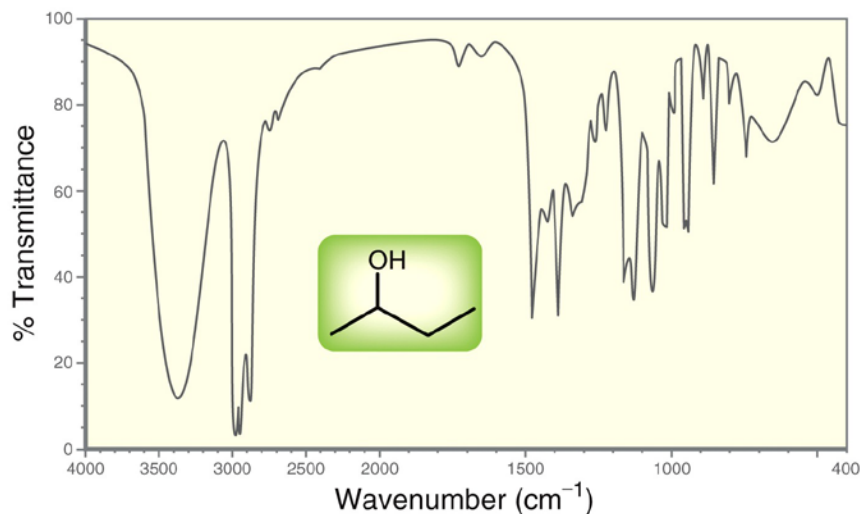
# Charakteristické vlnové číslo



# Rôzne oblasti IČ-spektra



# Rôzne oblasti IČ-spektra

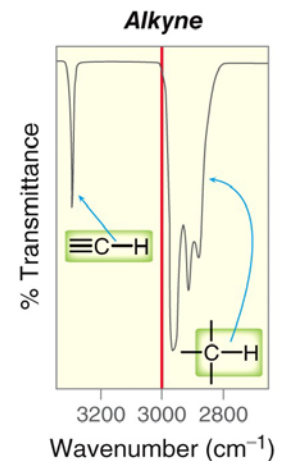
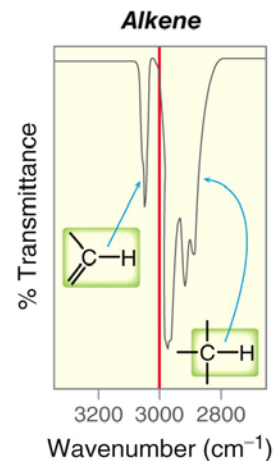
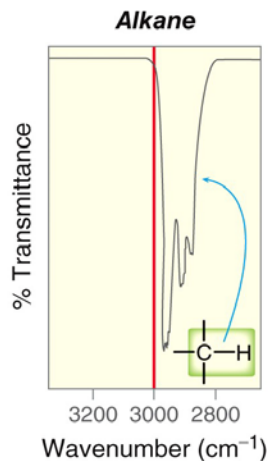
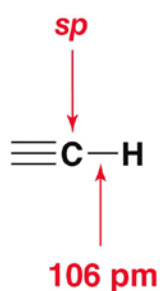
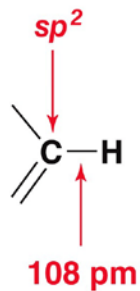
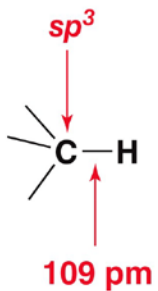
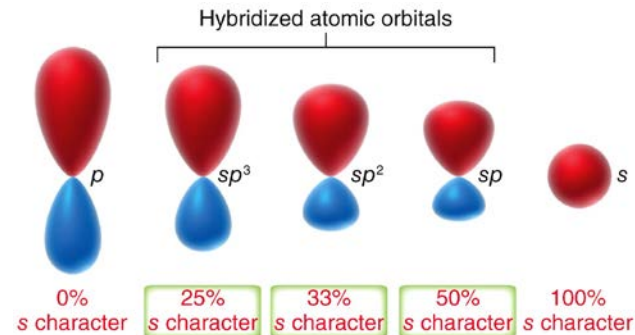
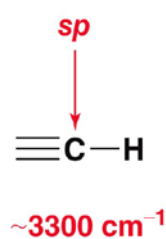
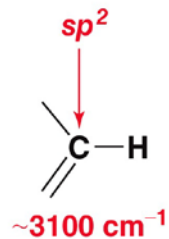
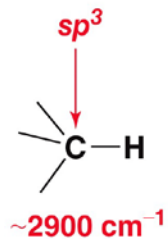


V skúmanej oblasti (cca 2000 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) sú obe spektrá takmer totožné (vzhľadom k prítomnosti totožnej OH-skupiny).

V oblasti „otisku prstov“ (cca 400 – 1500  $\text{cm}^{-1}$ ) sú obe spektrá rozdielne – unikátna oblasť charakterizujúca vibrácie/rotácie danej molekuly.

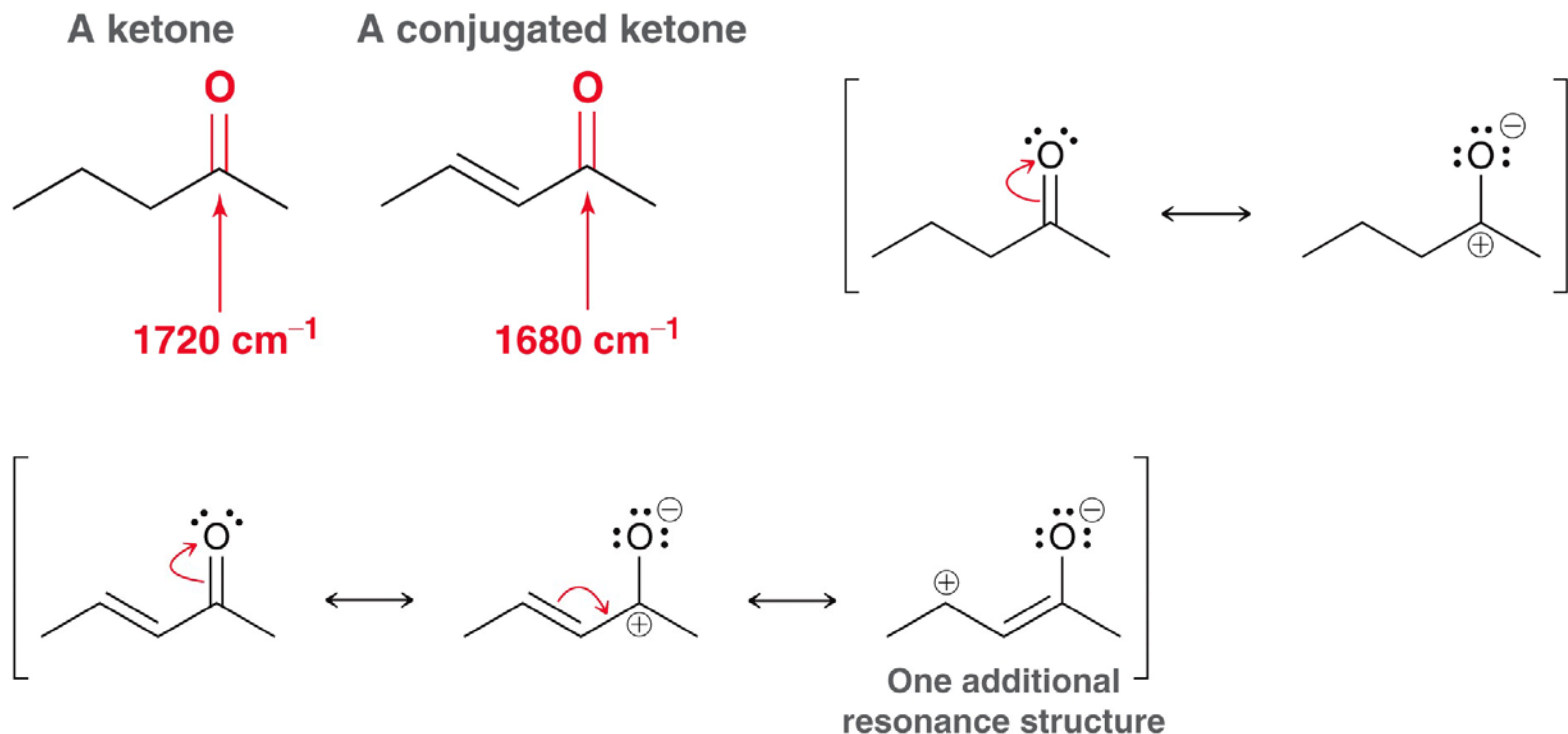


# Efekt hybridizácie na absorbciu IČ-žiarenia



$sp$  hybridizované orbitály majú percentuálne viac  $s$ -charakteru než  $sp^3$  orbitály, čo vedie k zvýšenej elektrónovej hustote v okolí jadra a ku kratším  $C_{sp}$ -H väzbám v porovnaní s  $C_{sp^3}$ -H väzbami. Vo výsledku majú  $C_{sp}$ -H väzby vyšší  $\tilde{\nu}$  než  $C_{sp^3}$ -H väzby.

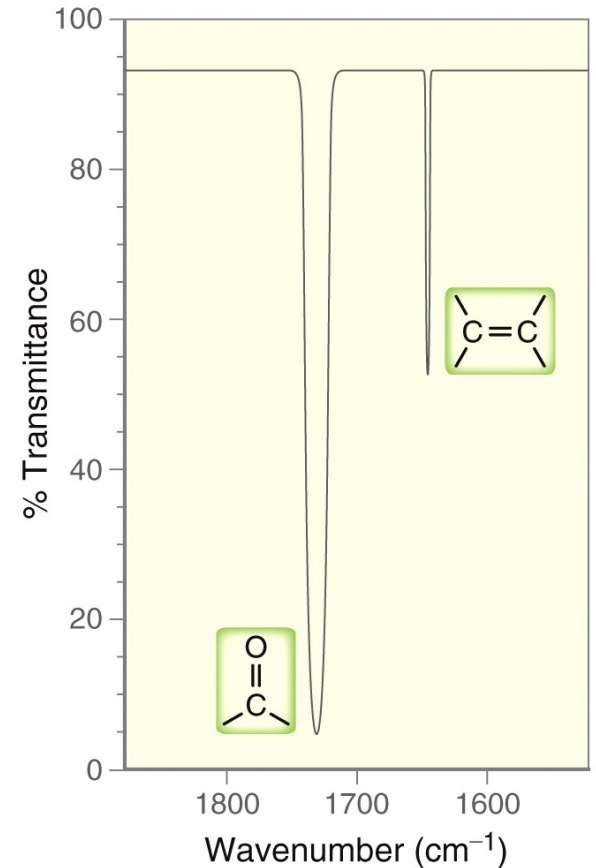
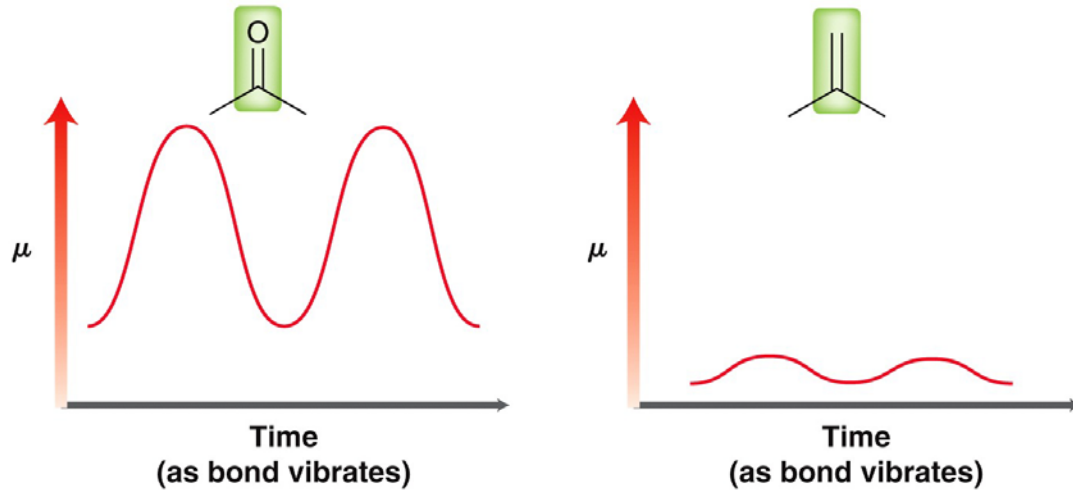
# Efekt rezonancie na absorbciu IČ-žiarenia



Po nakreslení rezonančných štruktúr vidíme, že u ketónu má karbonylová skupina charakter C=O väzby a zároveň C-O väzby. Nakreslením C s kladným nábojom nespĺňame oktetové pravidlo. Preto táto rezonančná štruktúra neprispieva významne k C-O charakteru väzby a dominuje C=O charakter, ktorý má vyšší vlnočet.

U konjugovaného ketónu má karbonylová skupina taktiež charakter C=O väzby a C-O väzby. Ako vidíme, C s kladným nábojom opäť neprispieva významne k C-O charakteru väzby, ale môžeme vytvoriť ďalšiu rezonančnú štruktúru, ktorá zaväz v priemernom rezonančnom hybride. V konjugovanom diéne má teda karbonylová skupina naozaj o niečo významnejší charakter jednoduchej C-O väzby, preto má v spektre nižší vlnočet.

# Intenzita

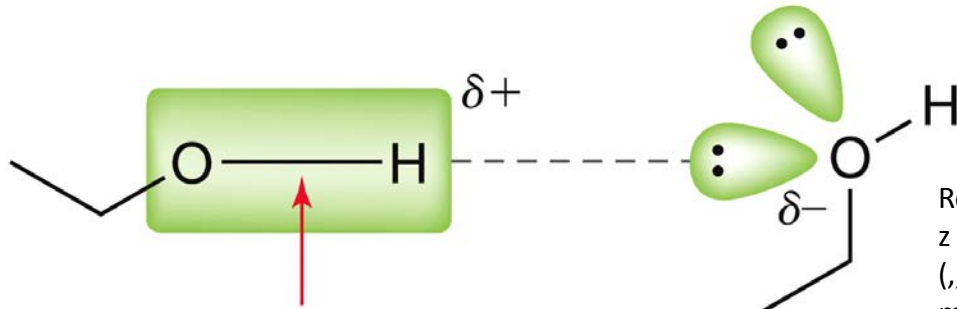


Intenzita píku závisí na dipólovom momente, ktorý sa mení s vibráciami molekuly.

Dipólový moment závisí priamo úmerne na veľkosti parciálnych nábojov  $\delta^+$  a  $\delta^-$  a ich vzájomnej vzdialenosti. Dipólové momenty uvedených molekúl sú odlišné – u acetonu v rámci karbonylovej skupiny máme elektronegatívny O s  $\delta^-$  a C s  $\delta^+$ , čo spôsobuje väčší dipólový moment než u 2-methylpropenu s malým dipólovým momentom.

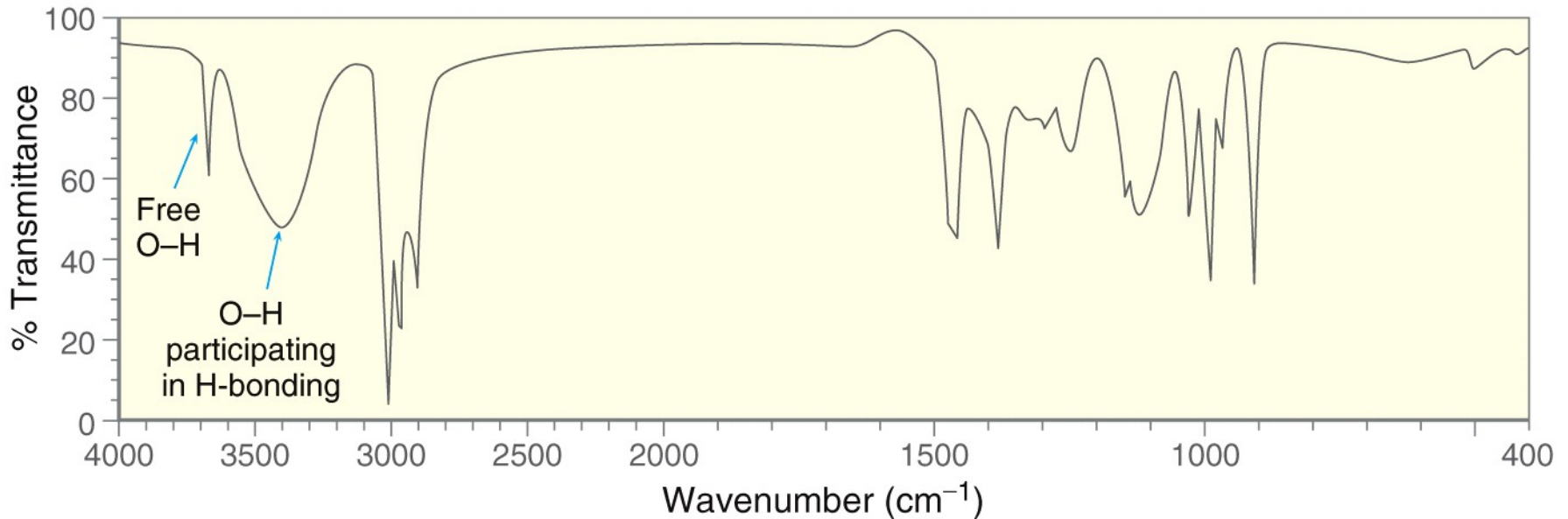
Karbonylová skupina absorbuje výraznejšie → intenzívnejší pík.

# Tvar píku

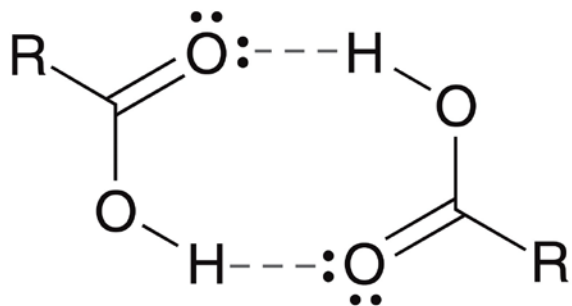


**This bond is weakened  
as a result of H bonding**

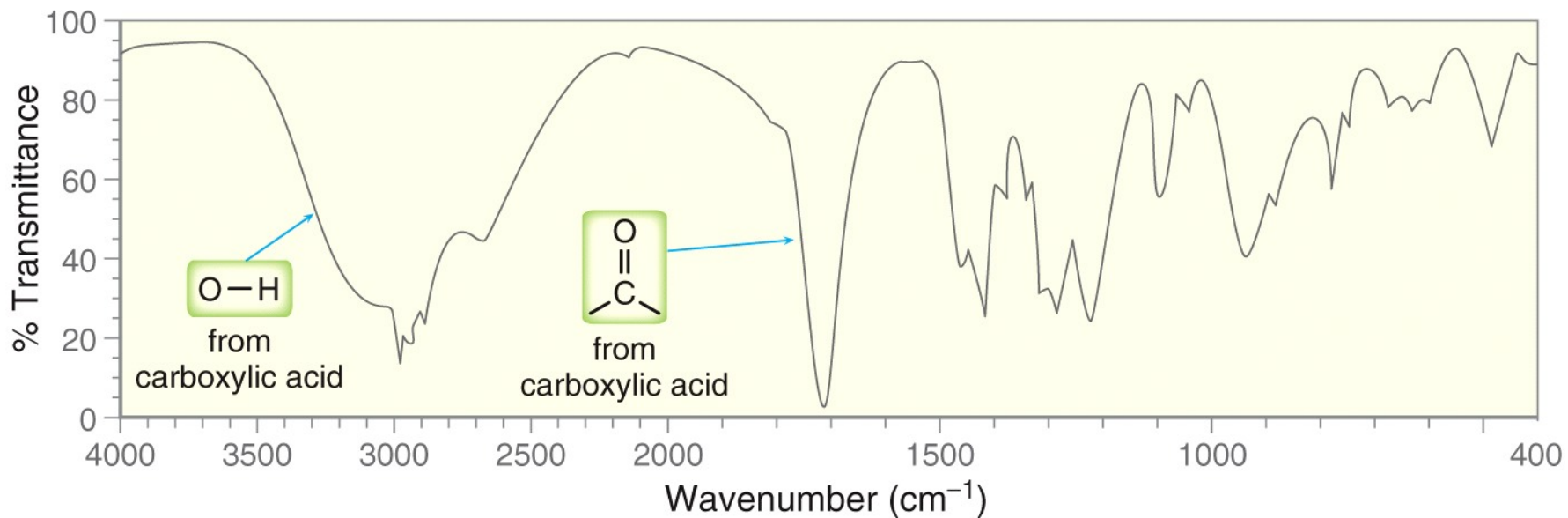
Rozširovanie píku pochádza napr. z neväzbových vodíkových interakcií („oslabujú“ existujúcu väzbu medzi O-H) medzi OH-skupinami ethanolu. Keďže sa niektoré molekuly v danom časeúčastnia H-väzby a niektoré nie (nie sú v dostatočnej blízkosti pre neväzbovú interakciu), v spektre vidíme rôzne tvary píkov.



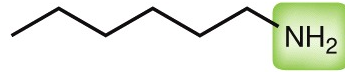
# Tvar píku



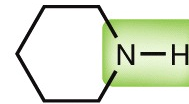
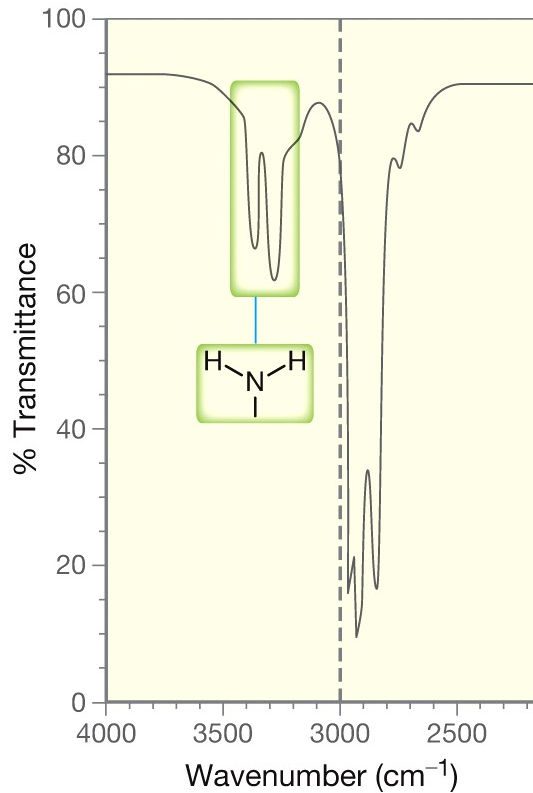
Rozšířený pík môžeme vidieť aj u karboxylátových funkčných skupín kvôli vodíkovým „väzbám“.



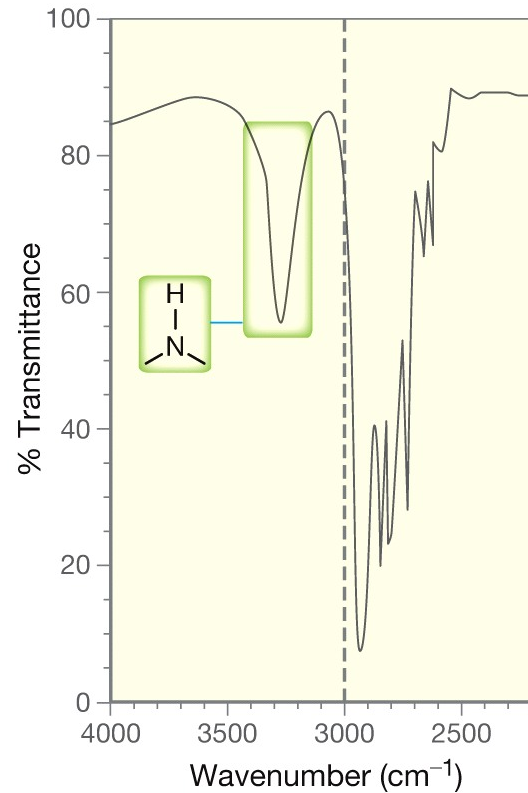
# Amíny



**Hexylamine**  
(a primary amine)

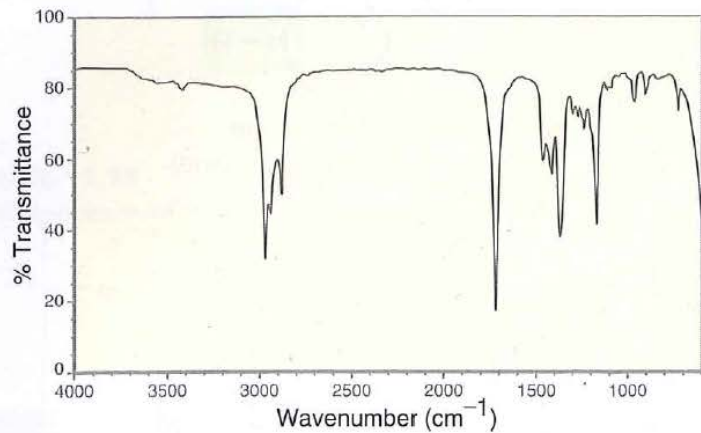


**Piperidine**  
(a secondary amine)

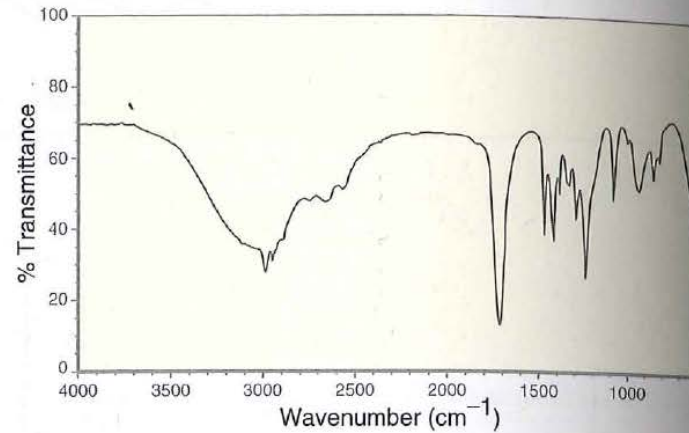


NH<sub>2</sub>-skupina 1° amínu môže kmitať symetricky aj asymetricky zároveň. V daný čas bude asi ½ molekúl kmitať symetricky a druhá ½ antisymetricky. Vibrácie sa líšia v energii, preto vidíme 2 samostatné píky.

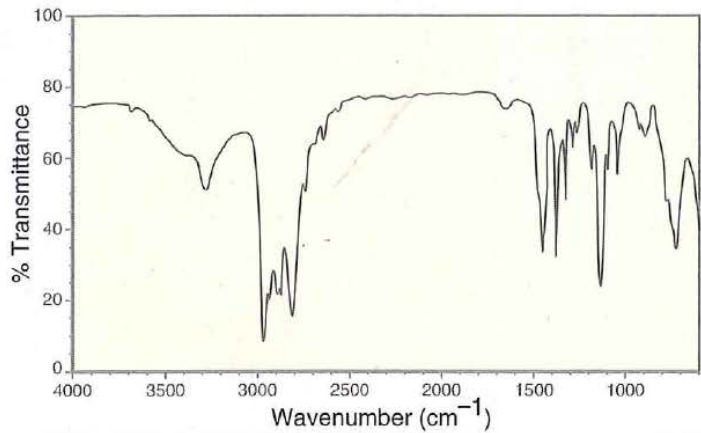
# Úloha 1: Určte charakteristickú funkčnú skupinu v IČ-spektrách:



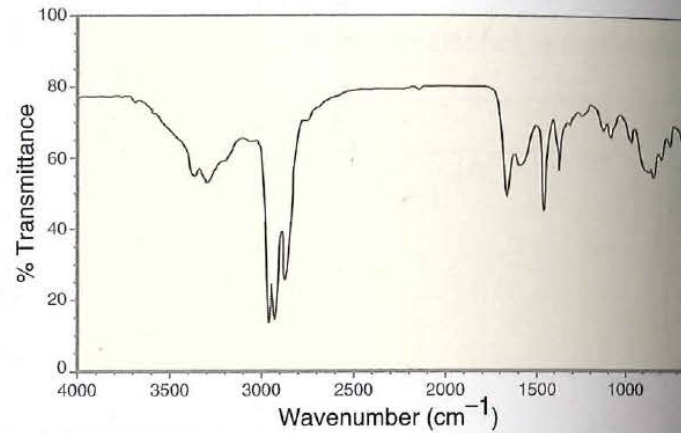
(a)



(b)

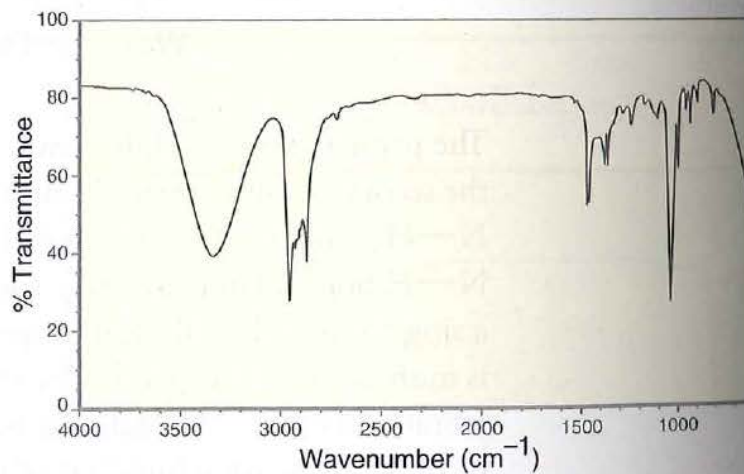
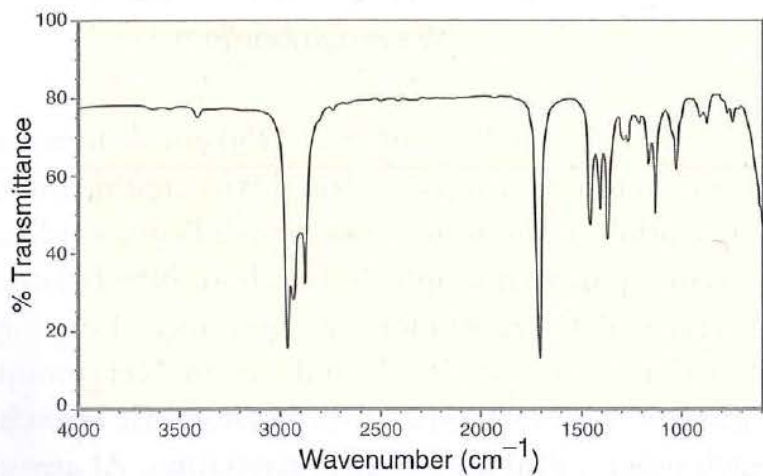


(c)



(d)

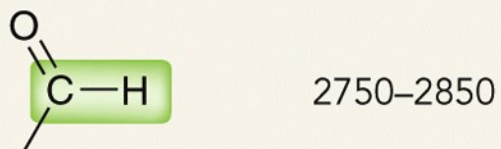
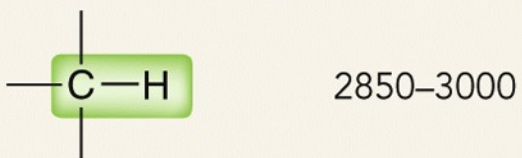
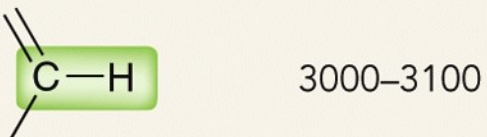
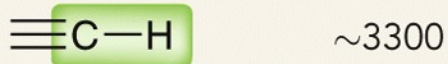
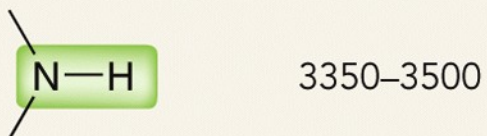
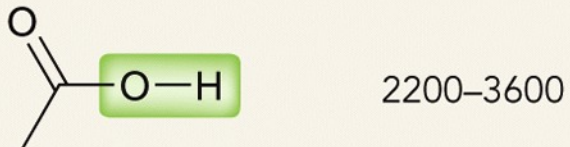
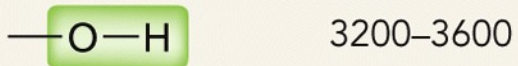
## Úloha 1 – pokračovanie...



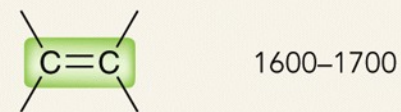
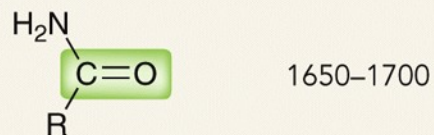
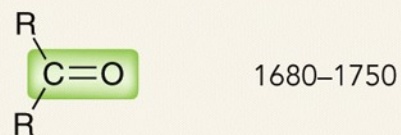
Pomôcky k úlohám na nasledujúcich slidoch...



## Single Bonds (X—H)



## Double Bonds



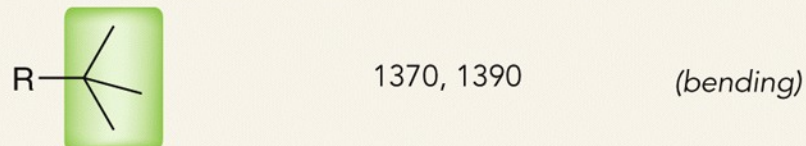
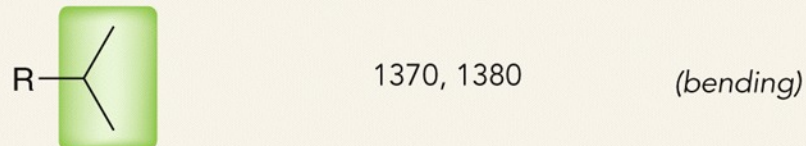
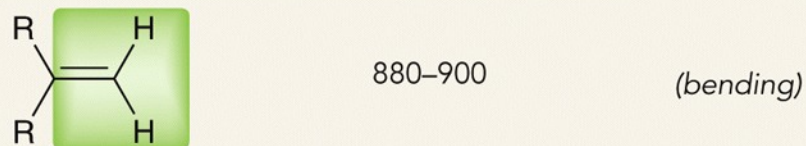
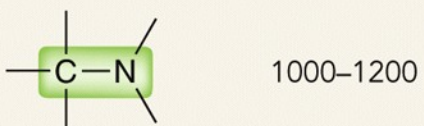
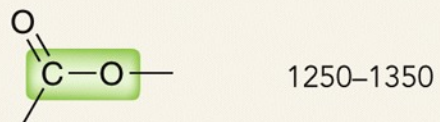
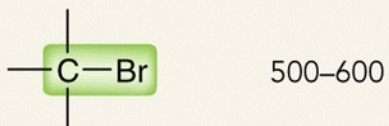
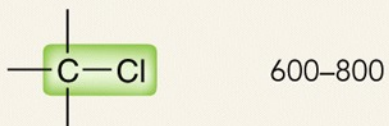
Discussed  
in  
Chapter 21

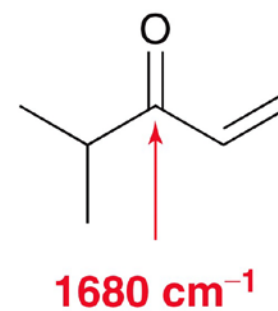
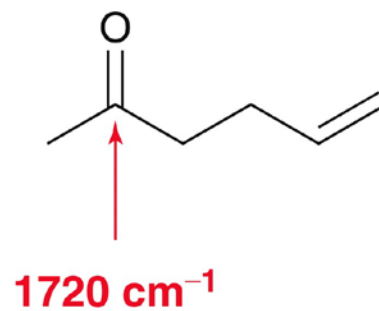
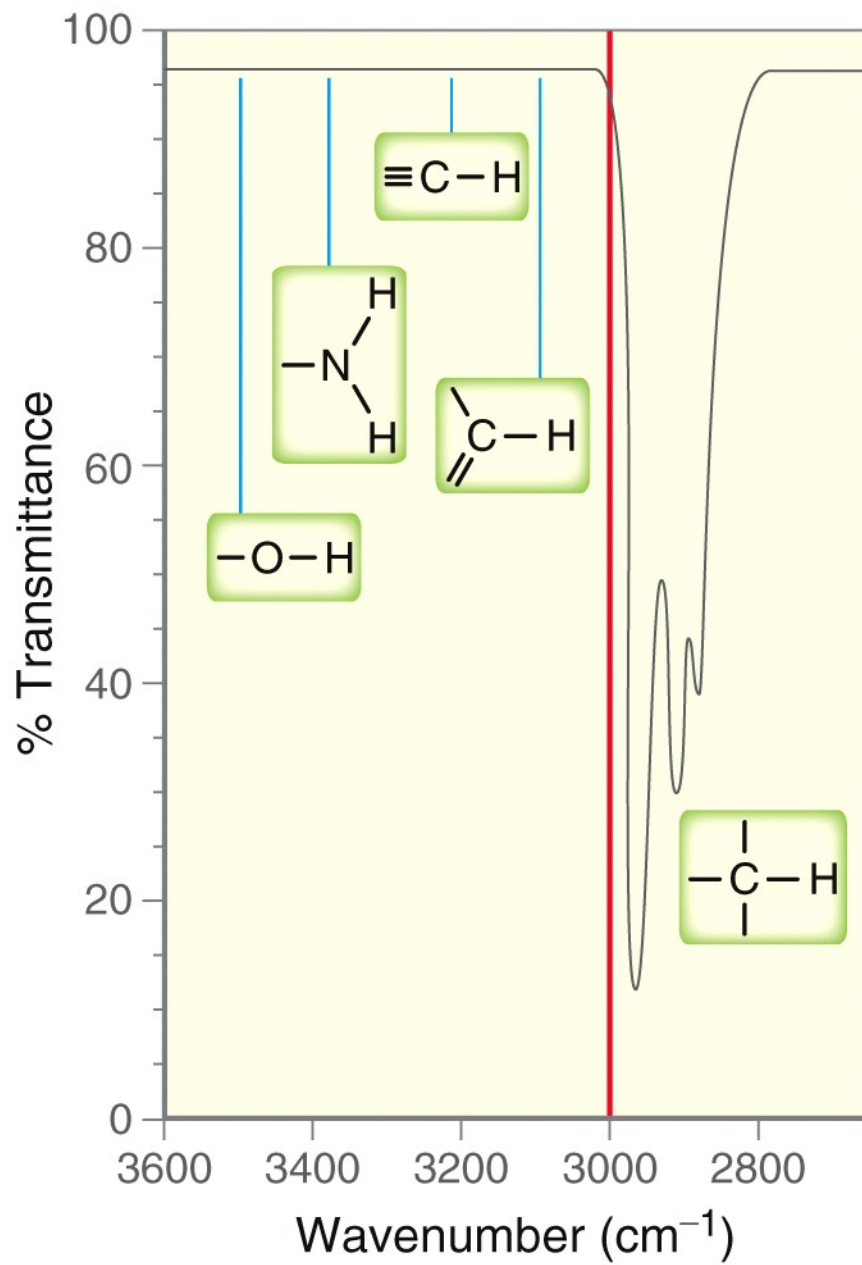
Discussed  
in  
Chapter 18

## Triple Bonds



## USEFUL SIGNALS IN THE FINGERPRINT REGION





# Správne odpovede

- a)  $1700\text{ cm}^{-1}$  C=O ketonu
- b)  $2200\text{ cm}^{-1}$  O-H vibrácie,  $1700\text{ cm}^{-1}$  C=O vibrácie → COOH skupina
- c)  $2200\text{ cm}^{-1}$  NH väzba sekundárneho amínu
- d)  $3350 - 3450\text{ cm}^{-1}$  NH väzba primárneho amínu
- e)  $1700\text{ cm}^{-1}$  C=O ketonu
- f)  $3200 - 3600\text{ cm}^{-1}$  O-H alkoholu