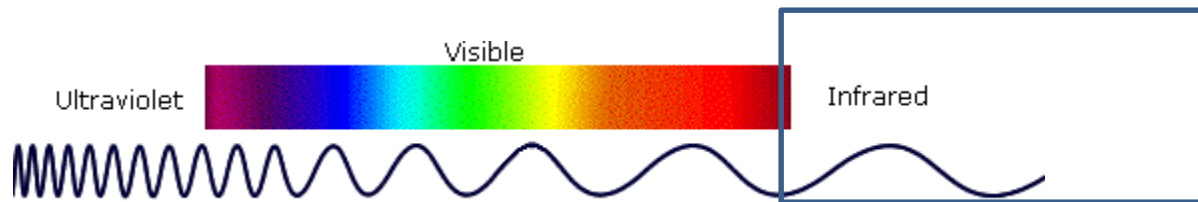
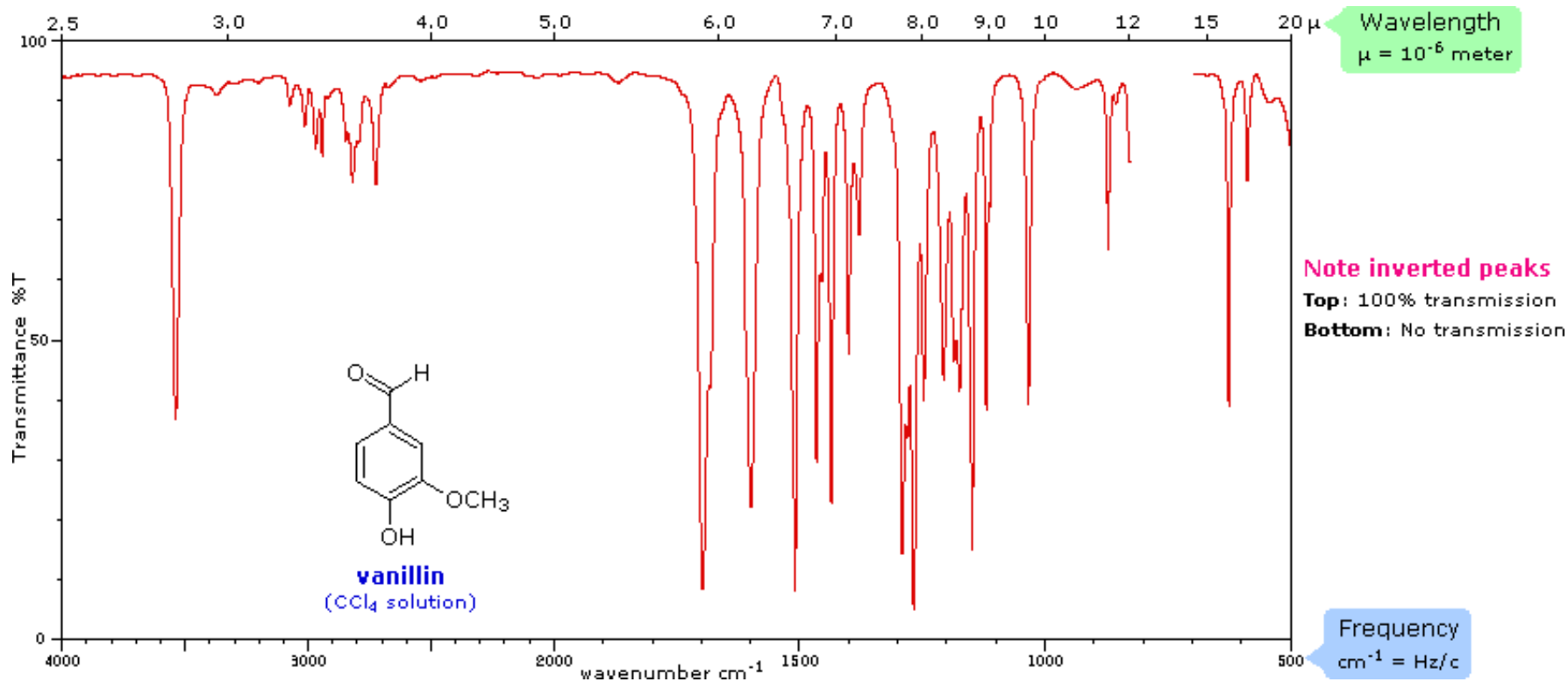


- Atomii, chiar în starea fundamentală nu sunt immobili
- Mișcări de vibrație corelate cu anumite nivele energetice
- $E_{\text{totala}} = E_{\text{electronica}} + E_{\text{vibrazionala}} + E_{\text{rotationala}} + E_{\text{translationala}}$
- Domeniul acoperit:



Unitate de măsură = numărul de undă  $\tilde{\nu} = [\text{cm}^{-1}]$

Aspectul unui spectru:



**Subdomenii de lucru:**

**IR apropiat (NIR):                    12500 – 4000 cm<sup>-1</sup>**

**IR propriu-zis (uzual):                4000 – 400 cm<sup>-1</sup>**

**IR îndepărtat (FIR):                 400 – 50 cm<sup>-1</sup>**

**Absorbția de energie = treceri pe alte nivele energetice**

**Prin absorbție de energie molecula trece pe un nivel energetic superior.**

**Absorbția este cuantificată (ca și orice tranziție energetic la nivel cuantic)**

**Noțiunile generale prezentate la absorbția radiației rămân valabile și în cazul spectroscopiei vibraționale.**

**Spectrul IR = benzi de absorbție (suprapuneri cu rotația moleculară)**

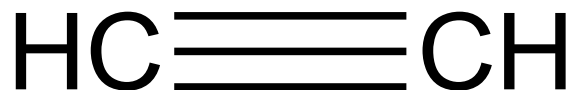
Nu orice vibrație a unei legături va determina apariția unui maxim de absorbție

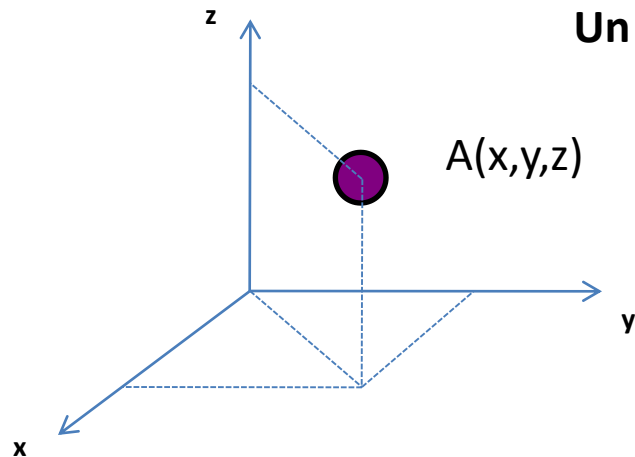
Este necesară modificarea distribuției de sarcină pe moleculă:

Modificarea momentului dipolar (mărimea sau direcția sa)

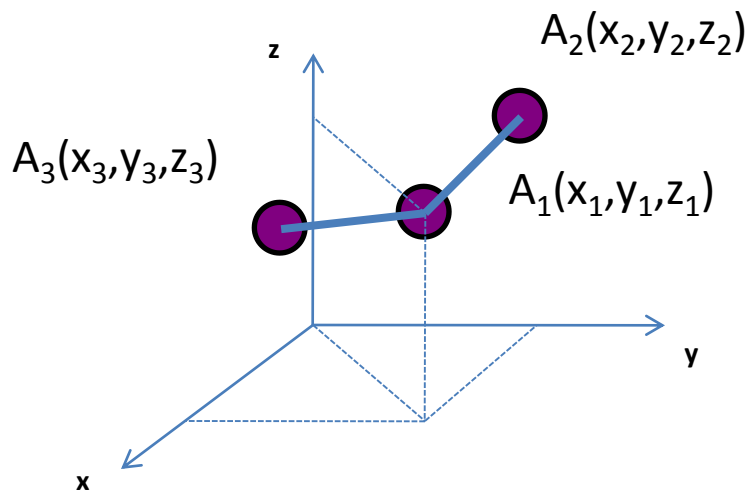
Consecință: moleculele care conțin anumite elemente de simetrie (centru de exemplu) nu prezintă activitate IR a vibrațiilor centrosimetrice.

Ex: vibrațiile de legătură simetrice nu sunt active în IR pentru CO<sub>2</sub> și C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>





Un atom  $\rightarrow$  3 coordonate  $\rightarrow$  N atomi nelegati  $\rightarrow$   
 **$3N$  coordonate =  $3N$  grade de libertate**



N atomi legati (molecula)  $\rightarrow$   
 **$3N - 6$  coordonate =  $3N - 6$  grade de libertate de vibrație**

Atomii în moleculă formează un ansamblu organizat, caracterizat printr-un centru de greutate.

Centrul de greutate se caracterizează prin 3 coordonate (x,y,z). Acestea nu sunt independente ci pot fi obținute printr-o combinație liniară a celor  $3N$  coordonate ale ansamblului. **Reprezintă gradele de libertate de translație.**

Se adaugă și 3 coordonate unghiulare care caracterizează rotația moleculei în jurul centrului de greutate. **Reprezintă gradele de libertate de rotație.** Dacă molecula este liniară sunt doar două coordonate unghiulare.

Rezultă pentru întreg ansamblul molecular (atomi legați)  **$3N-6$  ( $3N-5$  – la moleculele liniare) grade de libertate de vibrație.**

### Observații:

**Translatarea și rotirea unei molecule nu modifică forma ei** (deși modifică valorile coordonatelor carteziene ale atomilor fata de sistemul de referinta) – molecula este văzută ca un ansamblu rigid.

**Modificarea oricărui grad de libertate “intern”** (coordonate ale atomilor componenți) **va produce modificarea formei molecule** (a poziției relative a atomilor) fără a fi necesară translatarea sau rotirea moleculei.

Cele  $3N-6$  ( $3N-5$ ) grade de libertate sunt de fapt **gradele de libertate de vibrație** ale unei molecule și reprezintă **vibrațiile fundamentale** ale unei molecule (**moduri normale de vibrație**). Orice altă vibrație poate fi reprezentată printr-o combinație a vibrațiilor fundamentale.

Există un număr foarte mare de vibrații normale, care crește cu creșterea numărului atomilor.

Unele nu sunt active în IR, apar uneori benzi suplimentare, altele nu există unele benzi, situații care complică modul de analiză.

### Creșterea numărului de benzi:

-Apariția “**armonicelor**” (benzi de intensitate mică – apar la nr undă duble față de modul normal  $> 3500 \text{ cm}^{-1}$  – până în NIR)

-**Benzi de combinare** (benzi de intensitate mică – sumă sau diferență a două benzi fundamentale)

-**Rezonanța Fermi** (scindarea unei benzi fundamentale dacă în apropierea ei se găsește o armonică sau o bandă de combinare)



Scăderea numărului de benzi:

Vibrații care **nu produc modificarea momentului dipolar.**

Vibrații **degenerate** (valori ale absorbției la aceleași lungimi de undă)

Vibrații **situate în afara domeniului de măsură uzual** ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ )

Numărul mare de moduri normale de vibrație + suplimentarea nr. de benzi + dispariția altor benzi → **analiză dificilă și stabilirea structurii este greoaie**

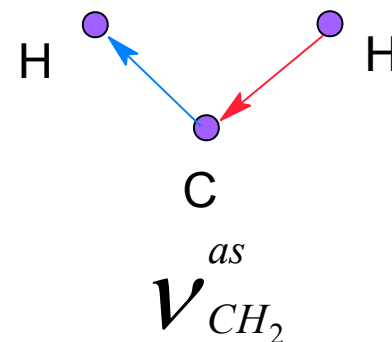
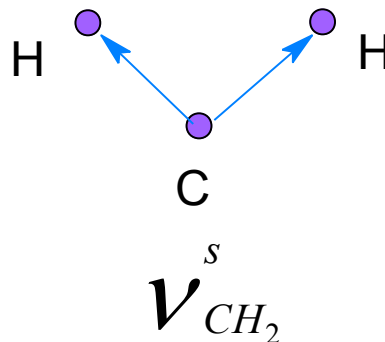
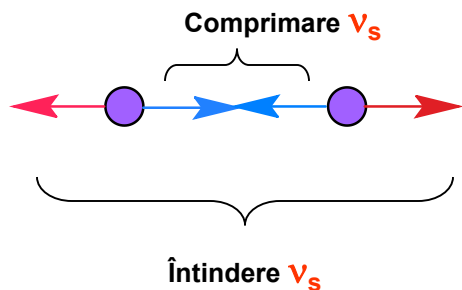
Necesitatea pentru chimiști: corelări între poziția benzilor și elemente structurale din molecule (legături, grupe funcționale, etc.) → clasificarea empirică bazată pe observații experimentale.

Acest tip de clasificare permite gruparea benzilor în funcție de anumite elemente structurale moleculare, astfel încât analiza structurală sa fie cât mai simplă.

1 – **Vibrațiile de schelet (sk)** : vibrațiile normale la care pot participa în egală măsură (sau aprox egală) toți atomii din moleculă. Sunt caracteristice întregii molecule.

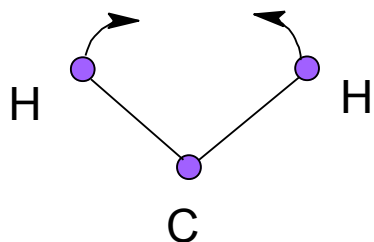
2 – **Vibrații de legătură**: vibrații la care participă doar doi sau trei atomi (sau două (trei) grupe de atomi), contribuția celorlalți fiind neglijabilă. Notația face referire de regulă la legătura atomului central al grupei cu alt atom din molecula de care se leagă. În acest caz se disting mai multe tipuri de vibrații:

- **Vibrații de valență ( $\nu$ )** – afectează lungimile legăturilor dintre atomii implicați, prin întindere și comprimare. Față de un element de simetrie se pot distinge vibrații de legătură **simetrice ( $\nu_s$ )** respectiv **antisimetrice ( $\nu_{as}$ )**

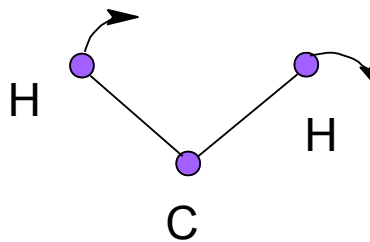


- **Vibrațiile de deformare** afectează unghiurile de legătură dintre atomii implicați.

deformări în plan ( $\delta$ )

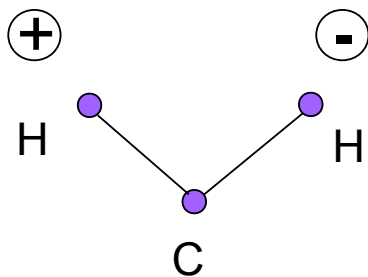


$\delta^s$  (forfecare)

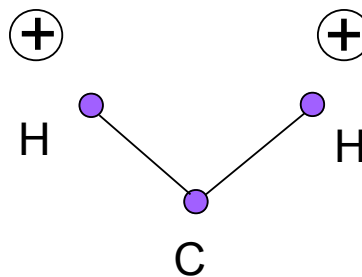


$\delta^{as}$  (pendulare)

În afara planului ( $\gamma$ )



$\gamma^{as}$  (rasucire)



$\gamma^s$  (balansare)

**Poziția unui maxim de absorbție** în spectrul IR este dependentă și de **tăria legăturii** (prin constanta de forță **k**) , de **masa redusă** a sistemului care cuprinde legătura și de o serie de alți factori intra- și intermoleculari.

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Deși relația este doar aproximativă, pe baza ei se pot explica o serie de modificări ale pozițiilor unor maxime.

Utilitatea se constată mai ales atunci când apar înlocuiri ale unui atom cu un izotop al său

Ex:

O valoare mai mare a lui  $k \rightarrow$  numere de undă mai mari

$C\equiv C$       $2200 \text{ cm}^{-1}$

$C=C$       $1600 \text{ cm}^{-1}$

$C-C$       $1200 \text{ cm}^{-1}$

O valoare mai mică a masei reduse  $\rightarrow$  numere de undă mai mari

$C-H$       $\mu = 12/13$       $2900 \text{ cm}^{-1}$

$C-D$       $\mu = 24/14$       $2200 \text{ cm}^{-1}$

**Orice vibrație normală – afectează întreaga moleculă → Există o dependență clară între structură și poziția benzilor de vibrație**

**Factorii pot fi :**

- Intermoleculari**
- Intramoleculari**

**Cunoașterea acestor influențe este extrem de importantă, deoarece prin variația factorilor se pot induce constrângeri care să se regăsească în spectrul IR și în acest fel să putem trage concluzii cu privire la structura compușilor organici.**



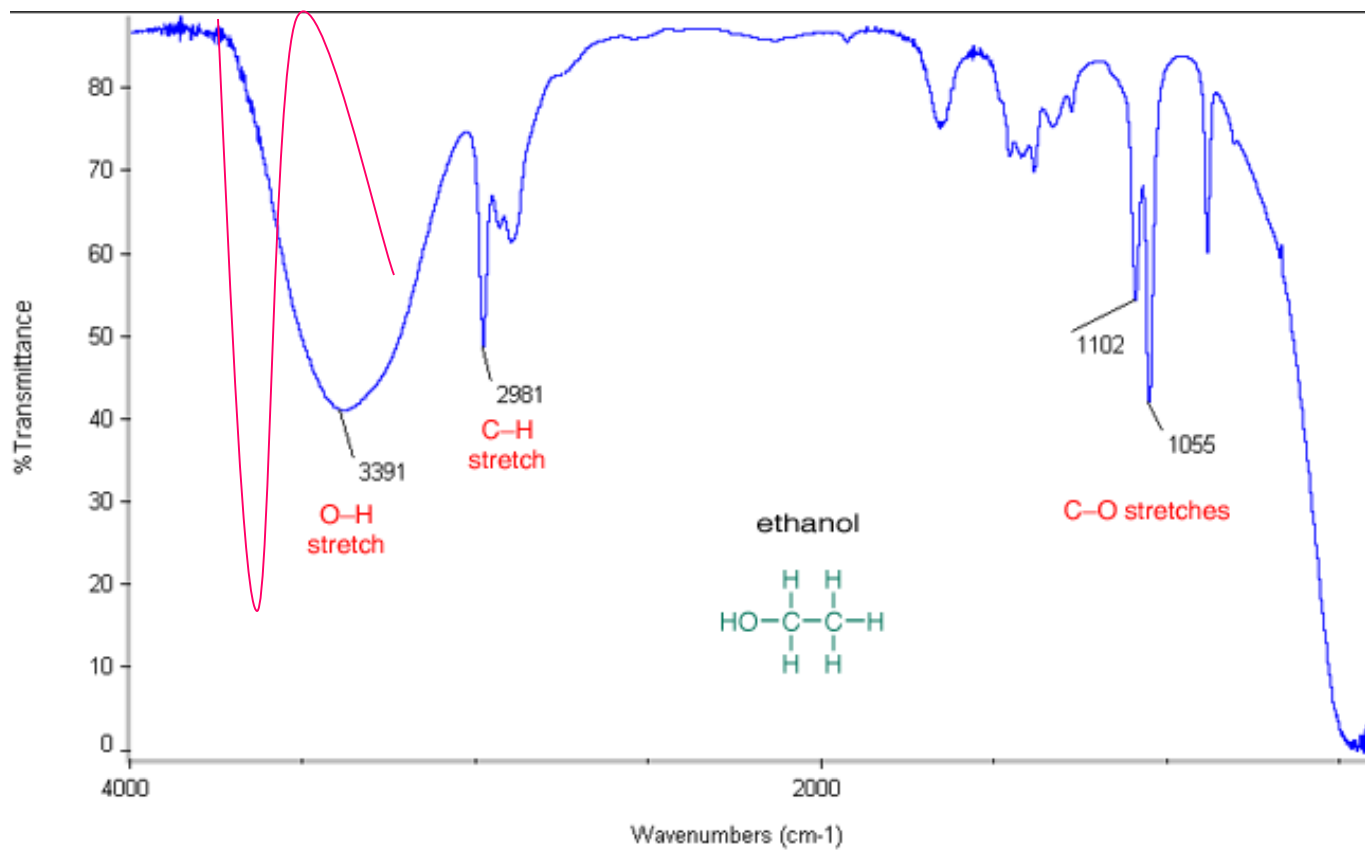
**Modul de pregătire a probei (tipul probei):**

**1 – fază gazoasă – molecule neasociate**

**2 – fază lichidă:**

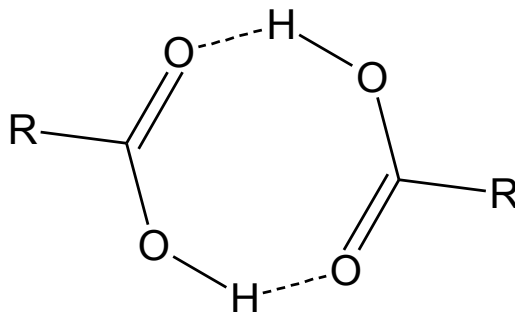
**a) – film lichid – surprinde foarte bine asocierile intermoleculare (mai ales leg de H)**

**b) – soluție (solvent) – se pot anula asocierile folosind solvenți adecvați sau se pot urmări asocierile în funcție de temperatură**



În cazul utilizării unui solvent nepolar banda de la 3391 se deplasează la ~3600 cm<sup>-1</sup>

Aceași observație e valabilă și la acizii carboxilici. În plus, în cazul acestora putem demonstra asocierea lor în dimeri sau lipsa asocierii prin utilizarea solvenților nepolari.



- Sistem asociat: 2500 – 3300  $\text{cm}^{-1}$
- Sistem neasociat 3550  $\text{cm}^{-1}$

**3 – fază solidă**

a) film solid (polimeri)

b) pastilă KBr

**Foarte bine vizualizată zona amprentelor digitale.**

**Utilizarea Nujol-ului**

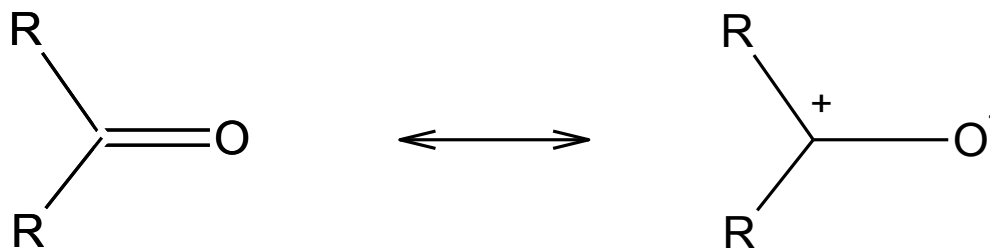
De regulă se lucrează în mediu de solvenți nepolari, la diluții mari, când efectele asociative intermoleculare sunt minime.

**1** – Când o legătură de tip X – H își diminuează frecvența vibrației de întindere  $\nu_{X-H}$  (datorită unor factori externi – leg H), atunci simultan apare o creștere a vibrației de deformare în plan  $\delta_{X-H}$

**2** – În cazul legăturilor multiple, orice factor care duce la scăderea ordinului de legătură, duce la scăderea vibrației de valență (scade constanta de forță).

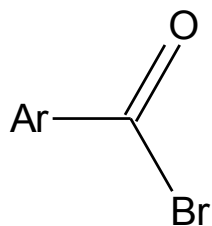
De exemplu efectele electronice (inductive + mezomere):

Legătura X – H (X = C, O, N, F, S) – prezintă o frecvență de vibrație proporțională cu efectul –I al atomului X

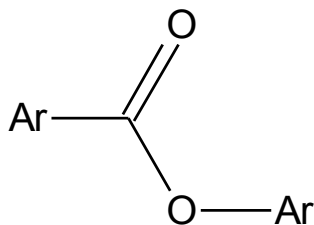


Constantă de forță mai mare →  $\nu$  mai mare

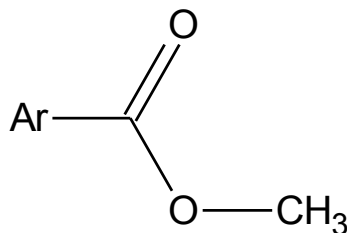
Constantă de forță mai mică →  $\nu$  mai mică



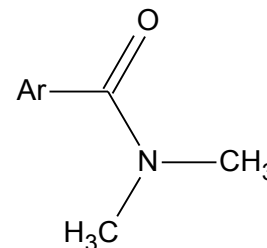
**-I 1760 cm<sup>-1</sup>**



**-I (+M) 1750 cm<sup>-1</sup>**

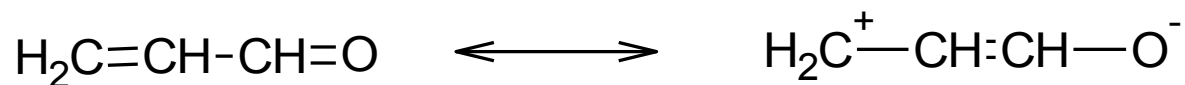


**-I +M 1735 cm<sup>-1</sup>**



**(-I) +M 1660 cm<sup>-1</sup>**

**3 – Conjugarea grupelor nesaturate modifică benzile caracteristice (scade numărul de undă și crește intensitatea)**



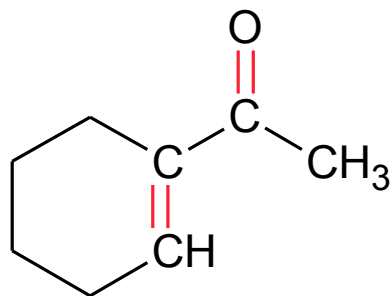
C=C izolat  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (val medie)

C=C conjugat  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (intensa)

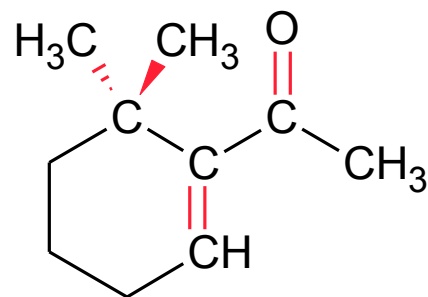
C=O izolat  $1720 \text{ cm}^{-1}$  (intensa)

C=O conjugat  $1680 \text{ cm}^{-1}$  (intensa)

Efectul opus se obține prin împiedicarea conjugării:



**1663 cm<sup>-1</sup>**



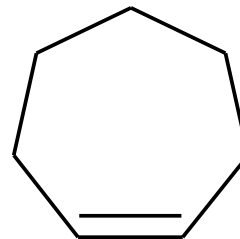
**1693 cm<sup>-1</sup>**

**4** – asocierea prin legături de hidrogen – scade numărul de undă (scade tăria legăturii inițiale (scade constanta de forță))



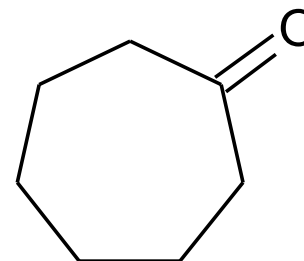
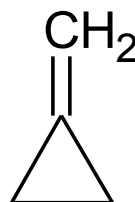
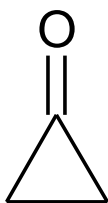
**5 – Tensiunile din cicluri (influențe majore)**

- Compușii ciclici având o legătură C=C sau C=N encociclică își diminuează puternic frecvența de vibrație a acesteia ( $\nu_{C=C}$  sau  $\nu_{C=N}$ ) dacă ciclul este de 3 sau 4, respectiv își cresc ușor aceeași frecvență dacă inelul are mai mult de 6 atomi.



Legăturile duble endociclice determină cicluri foarte tensionate → energia necesară ruperii este mică → frecvență scăzută ; în cazul ciclurilor mai mari apare o structură mai stabilă → energie de rupere mai mare → frecvență mai mare

În cazul legăturilor exociclice, fenomenul care are loc e invers



**6 – Deuterarea**

## **Aplicații în chimia organică**

### **1 – Analiza chimică**

**Compararea cu spectrele dintr-o bază de date – identificarea compurilor organici  
Monitorizarea reacțiilor chimice (urmărirea anumitor benzi și a modificărilor în timpul reacției) – studiul mecanismelor de reacție.**

### **2 – Analiza structurală**

**Determinarea grupelor funcționale + informații din alte metode → structura compușilor organici.**

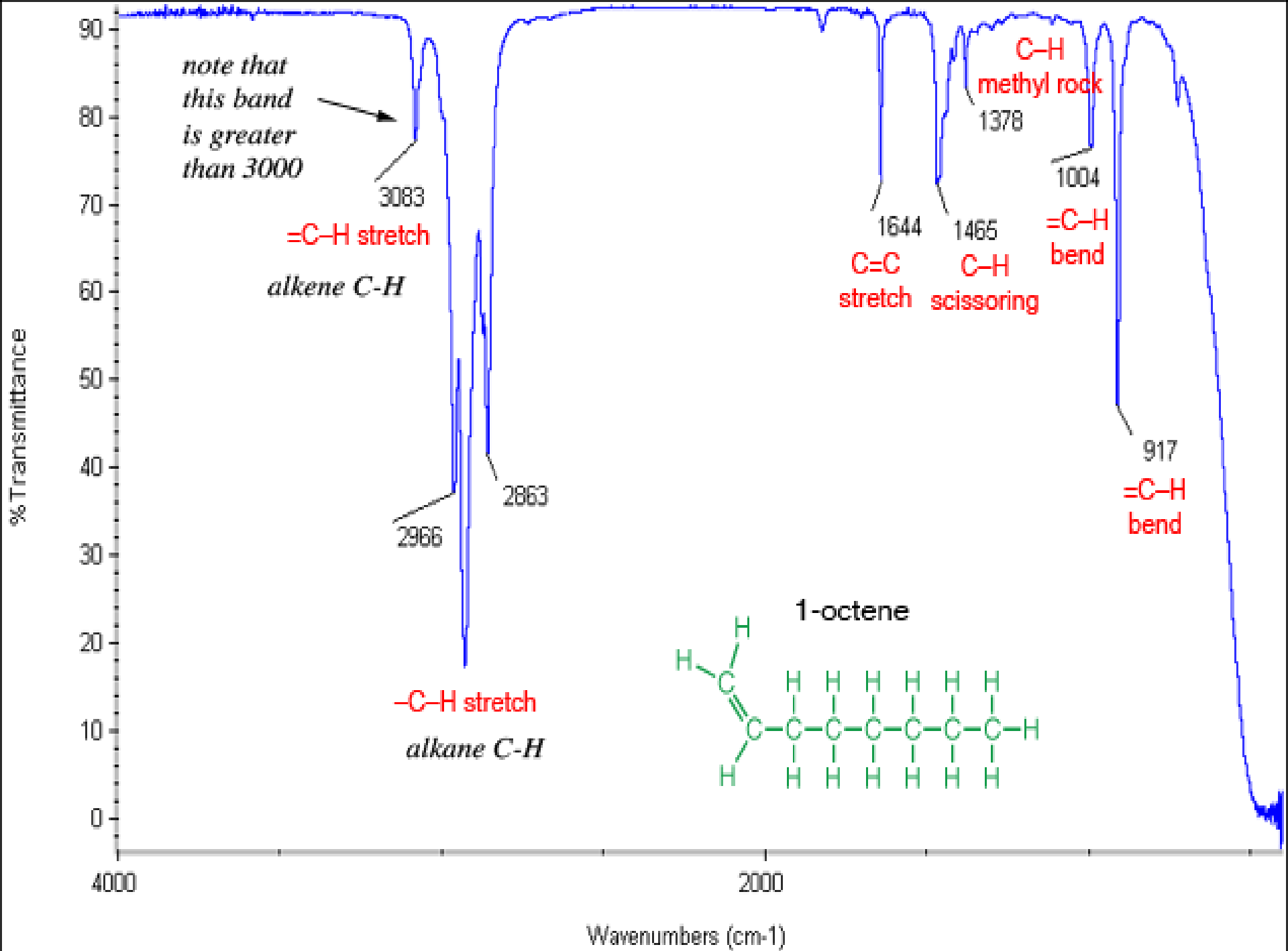
### **3 – Alte informații**

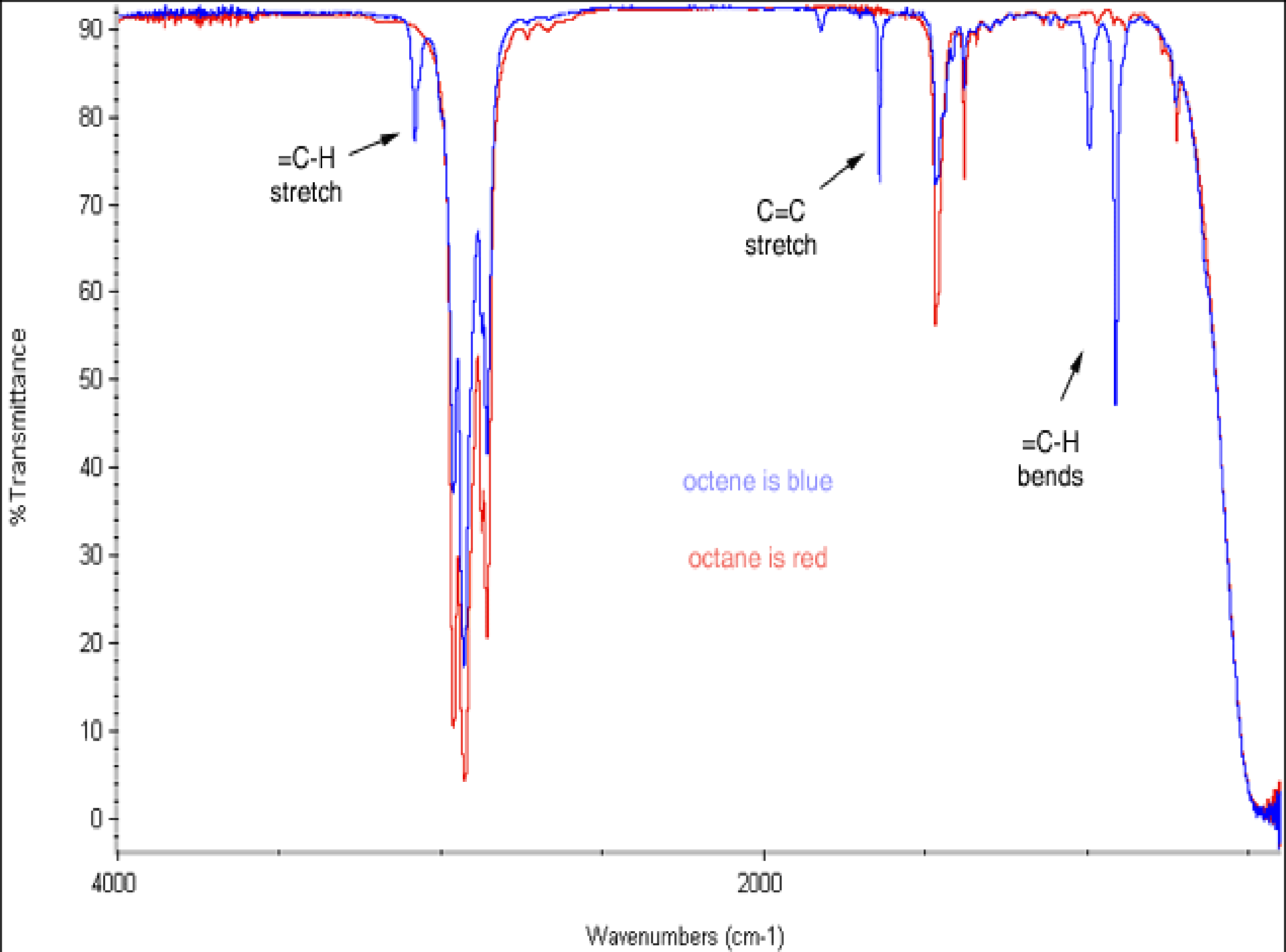
**Măsurarea conductivității optice și a unor caracteristici electronice : poate evidenția caracterul conductor electric, supraconductor, semiconductor, izolator.**

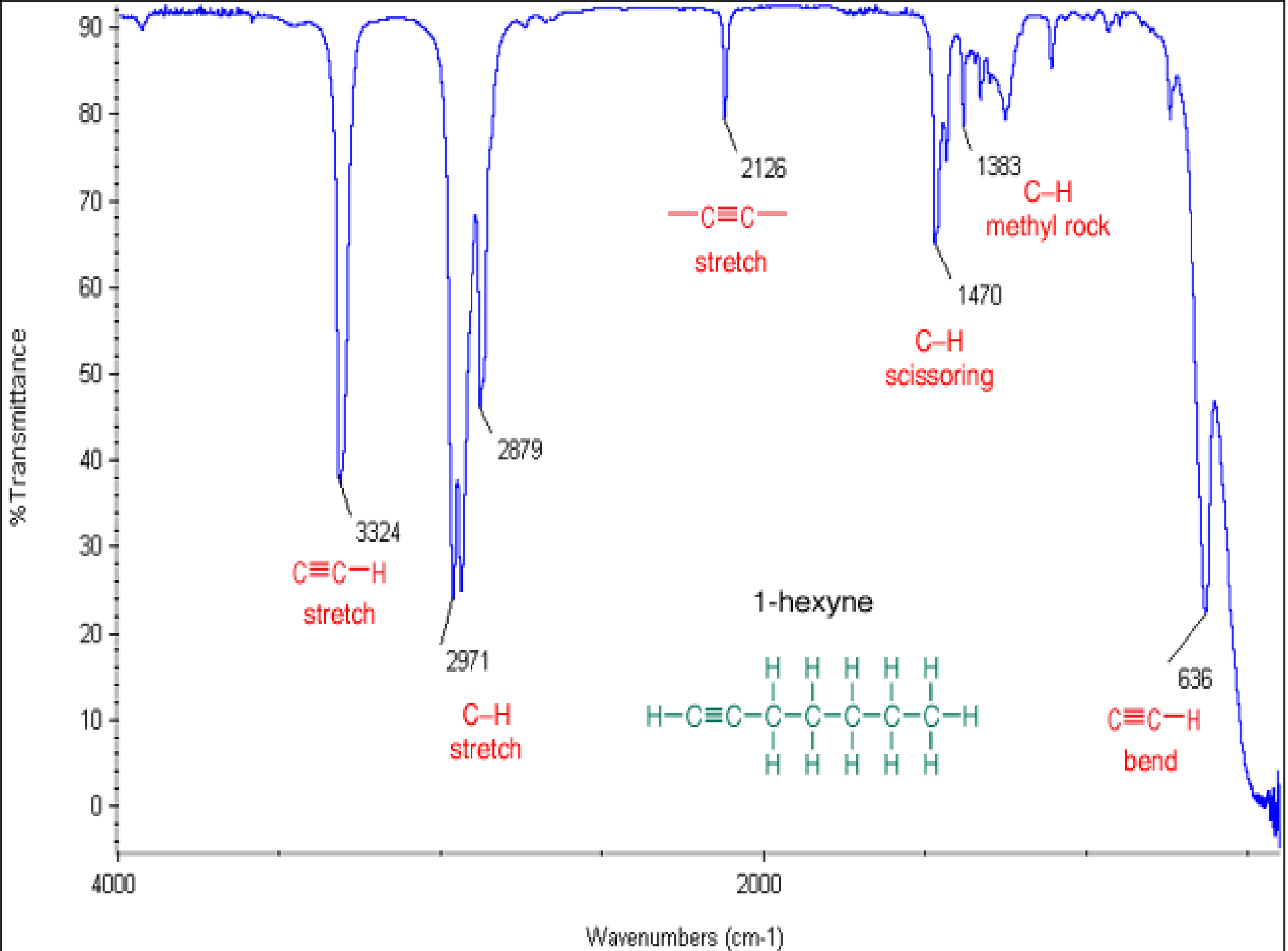
# *Aplicații ale spectroscopiei de IR*

[\*http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/tutorial.html\*](http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/tutorial.html)

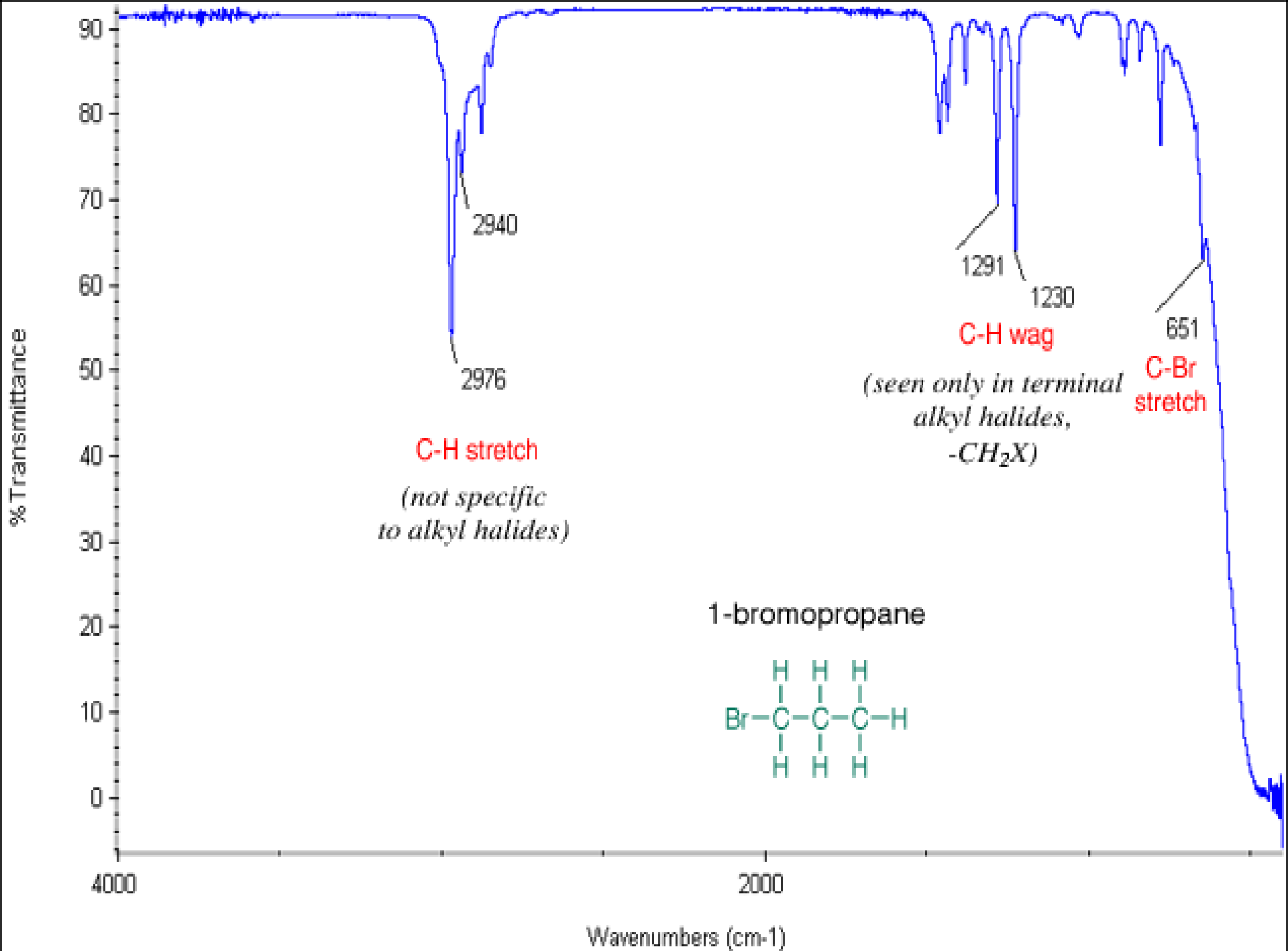


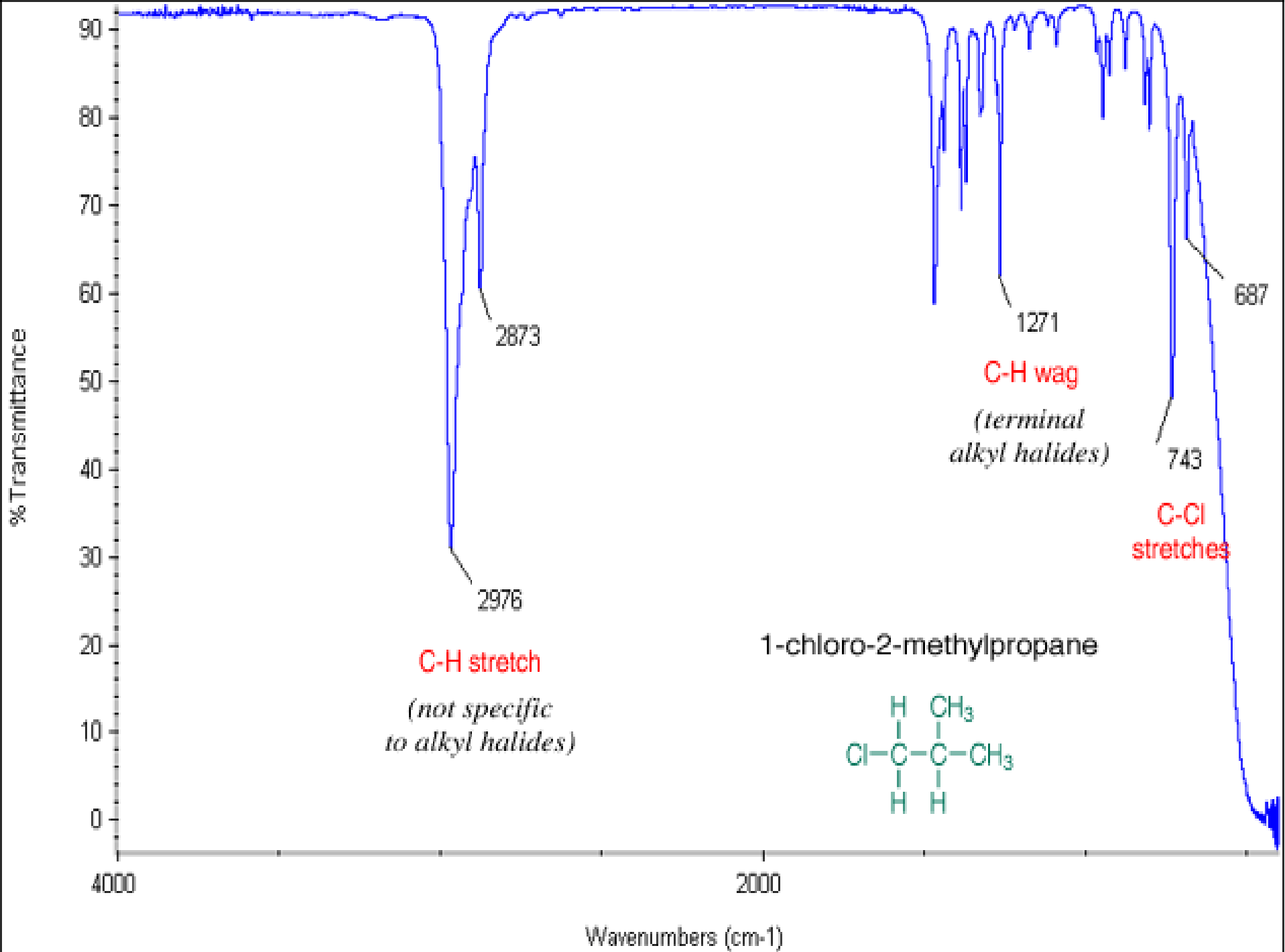


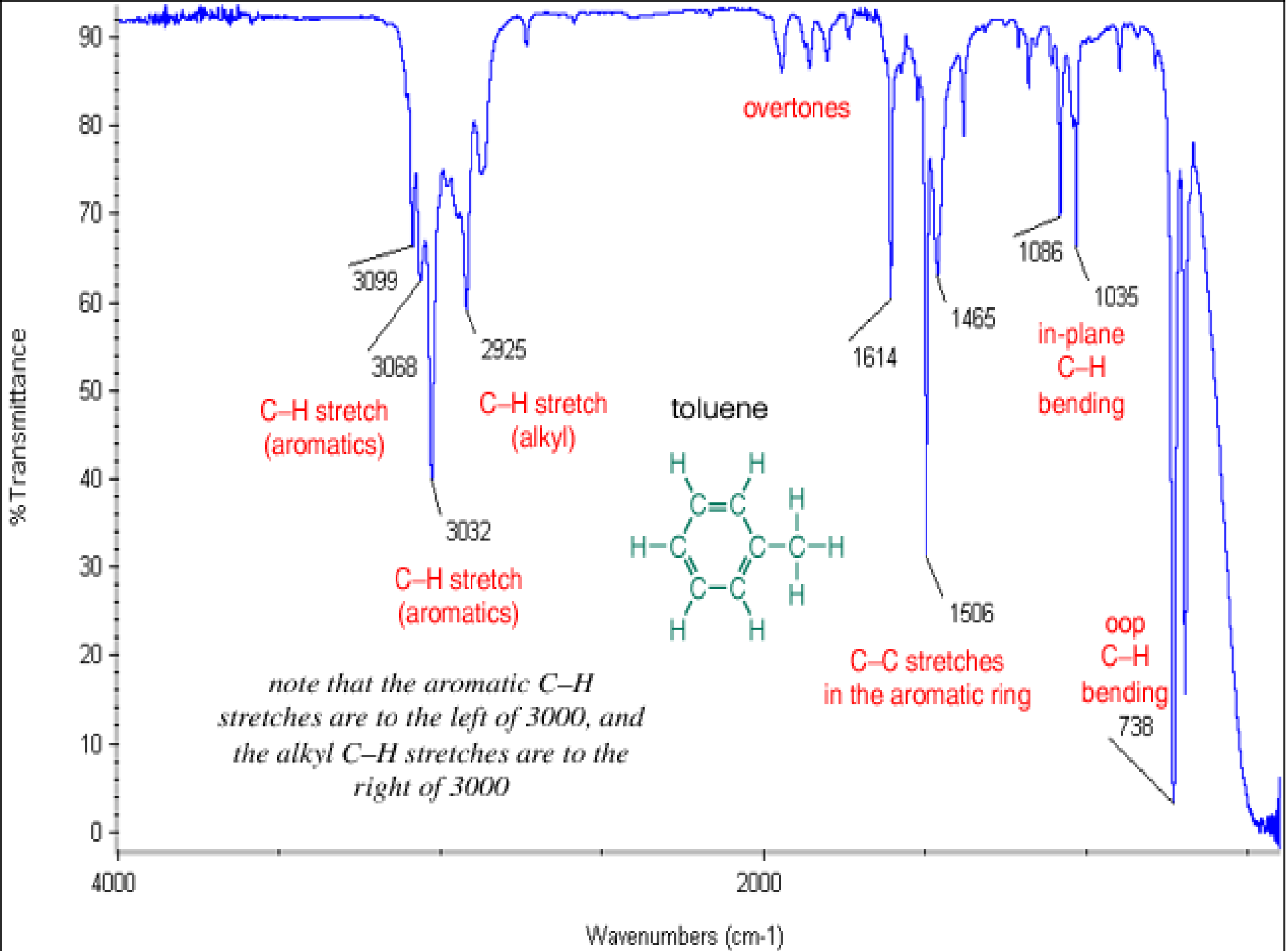


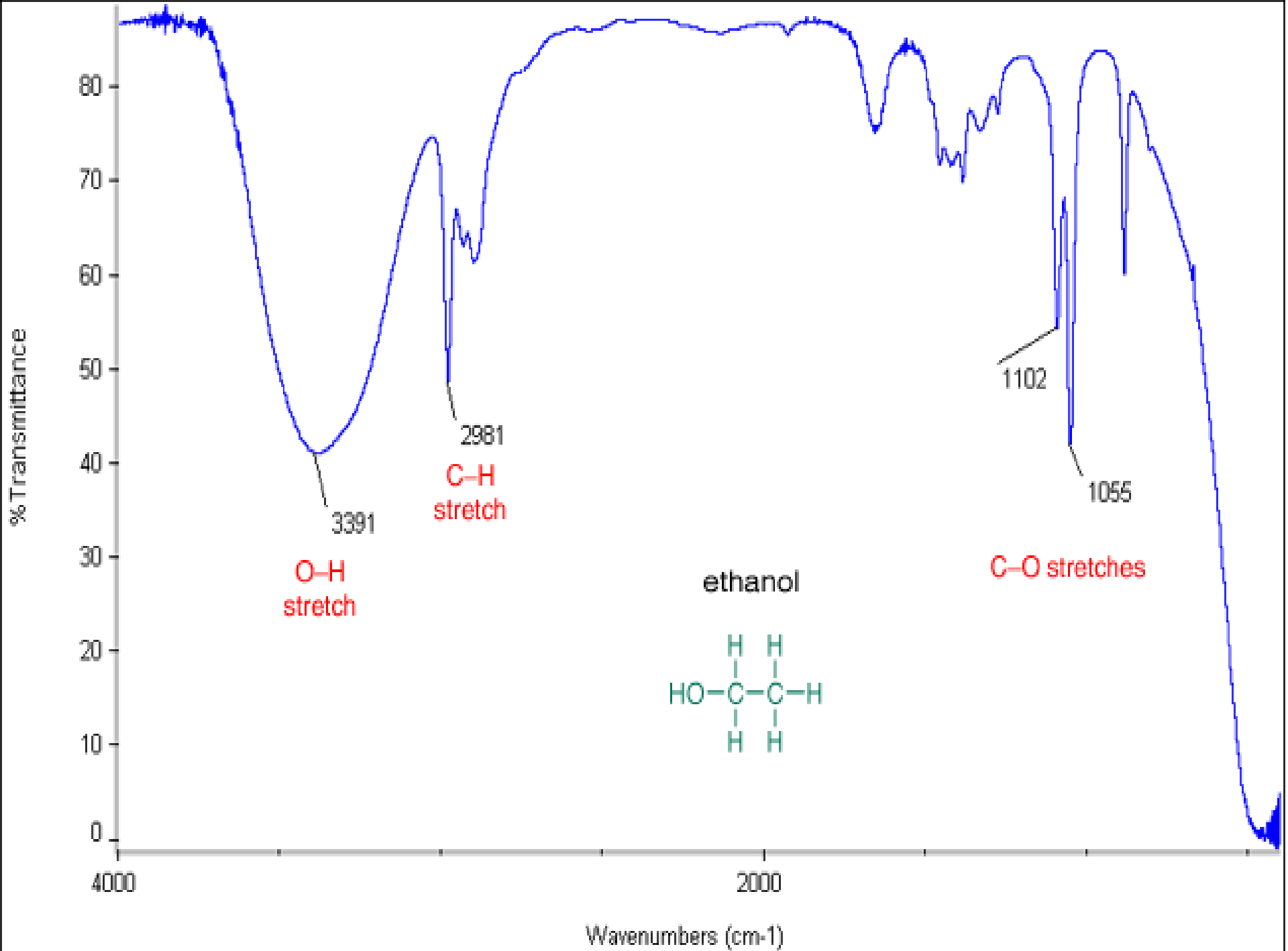


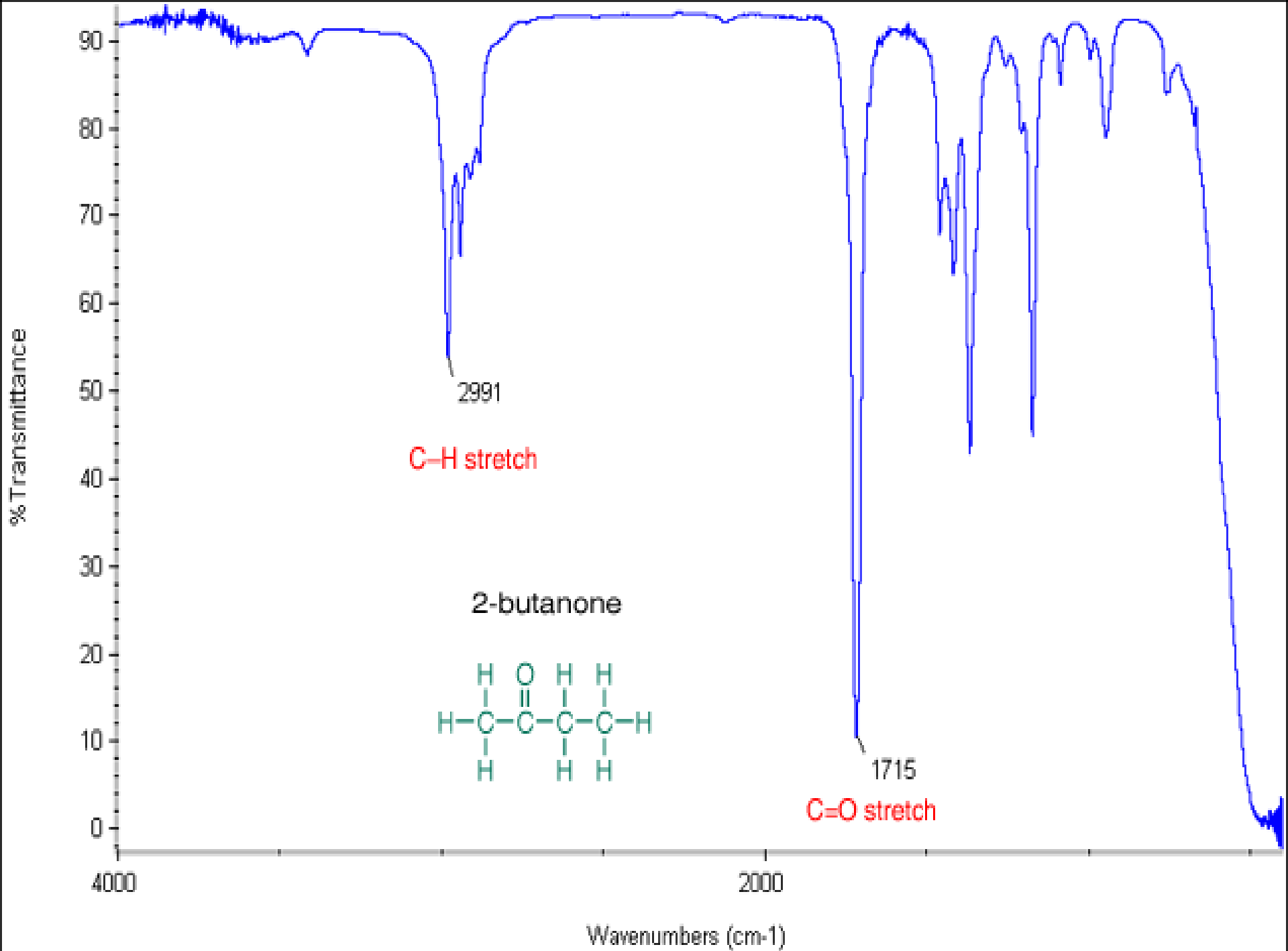


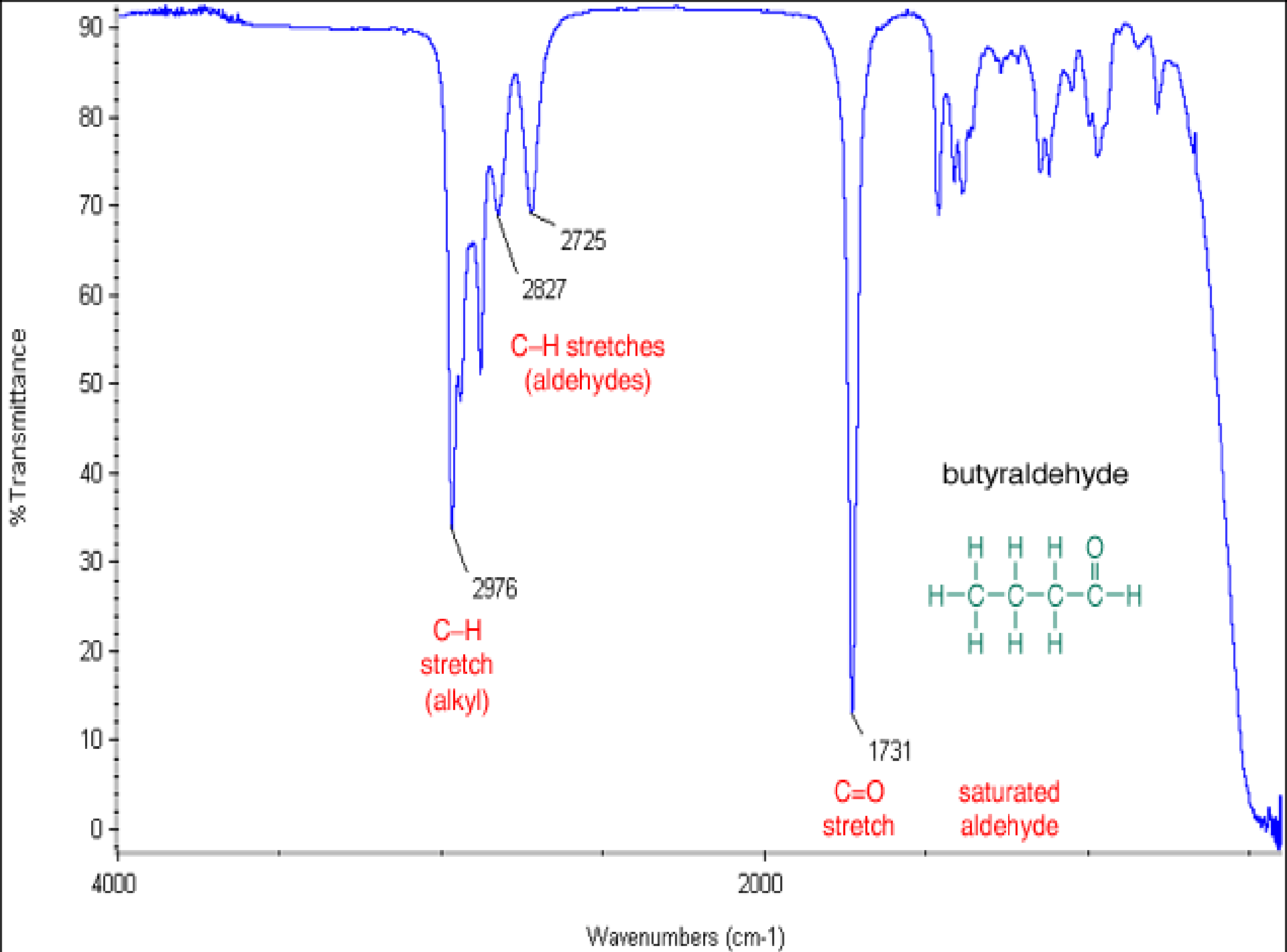


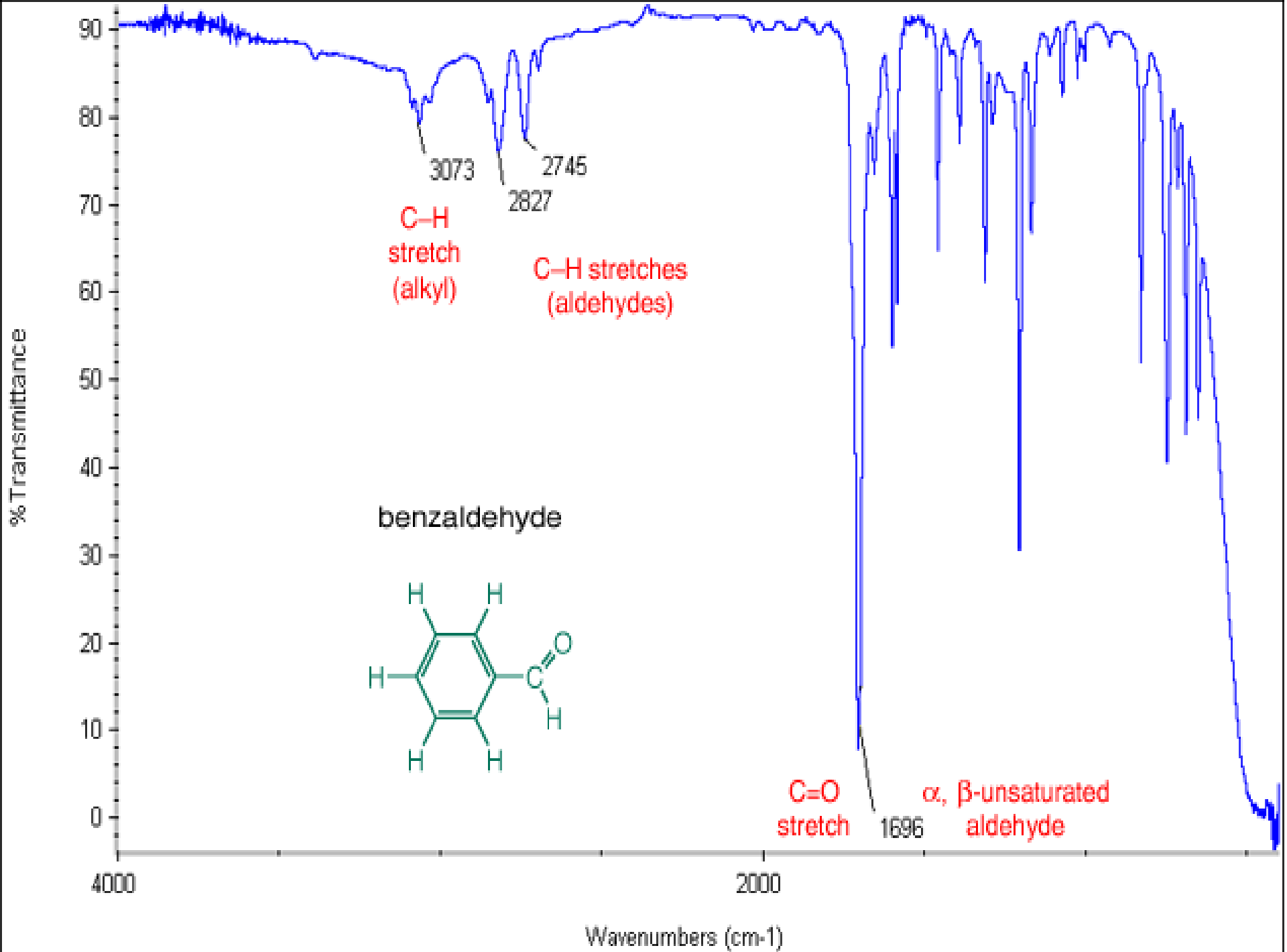


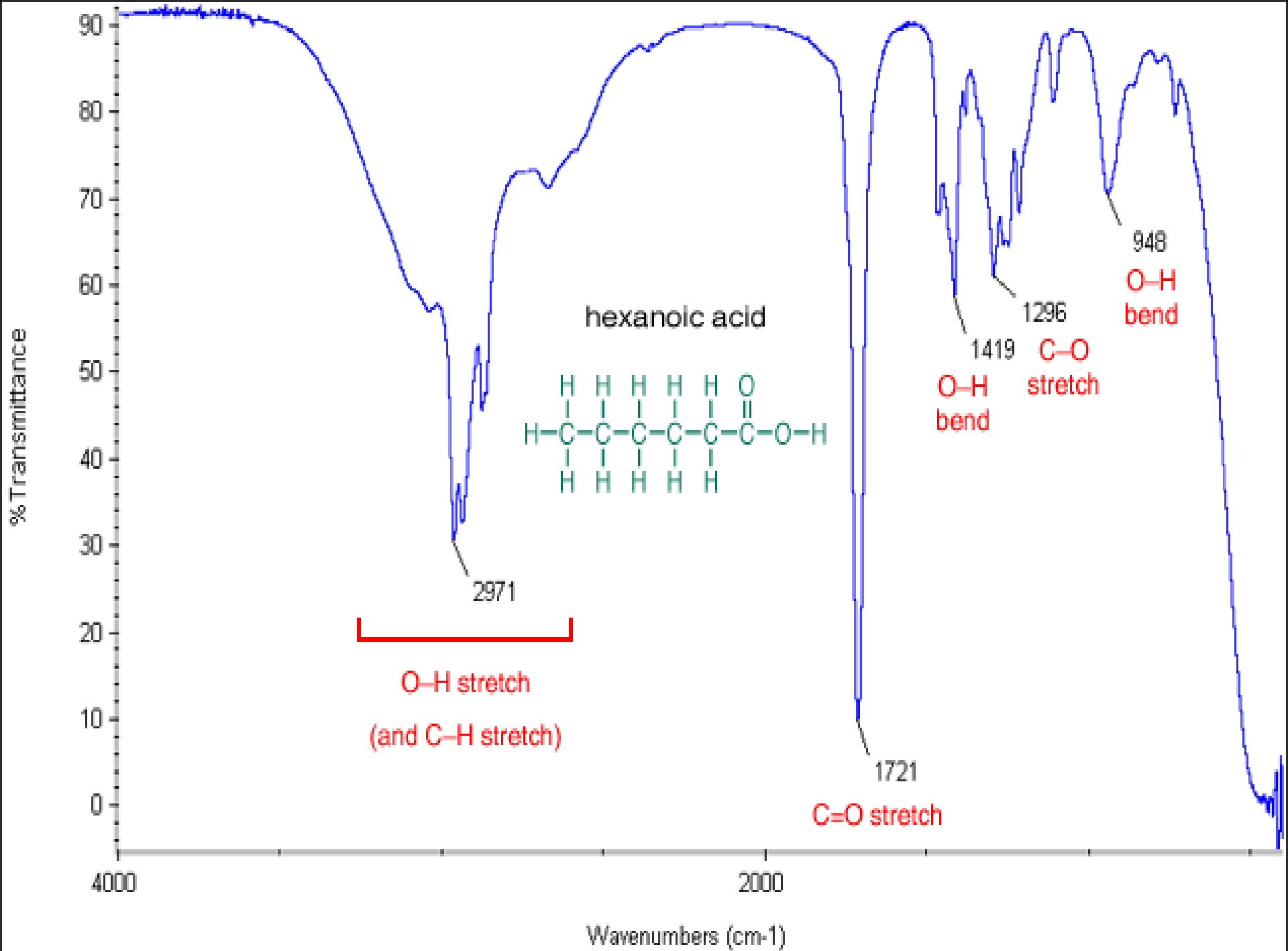




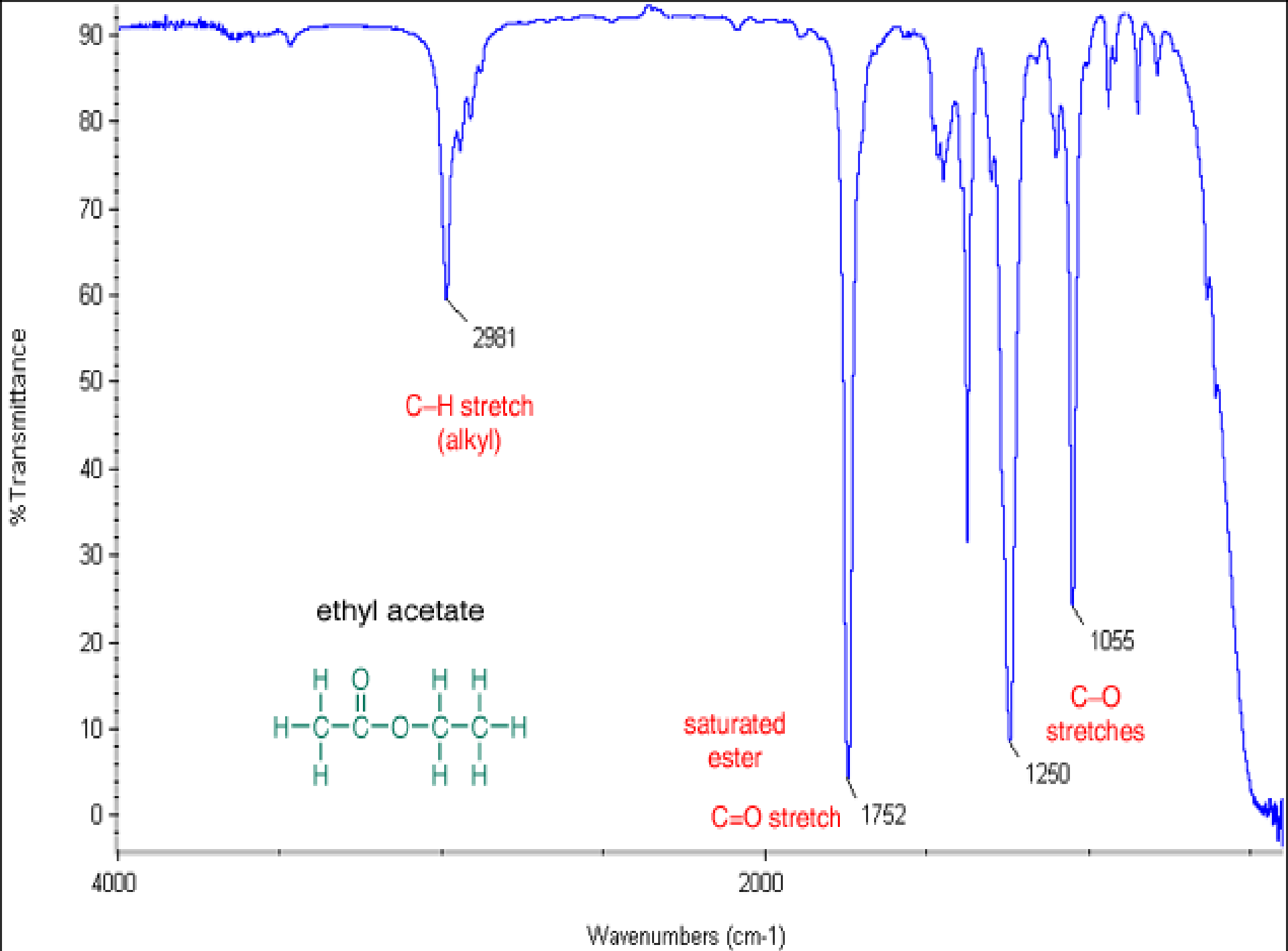


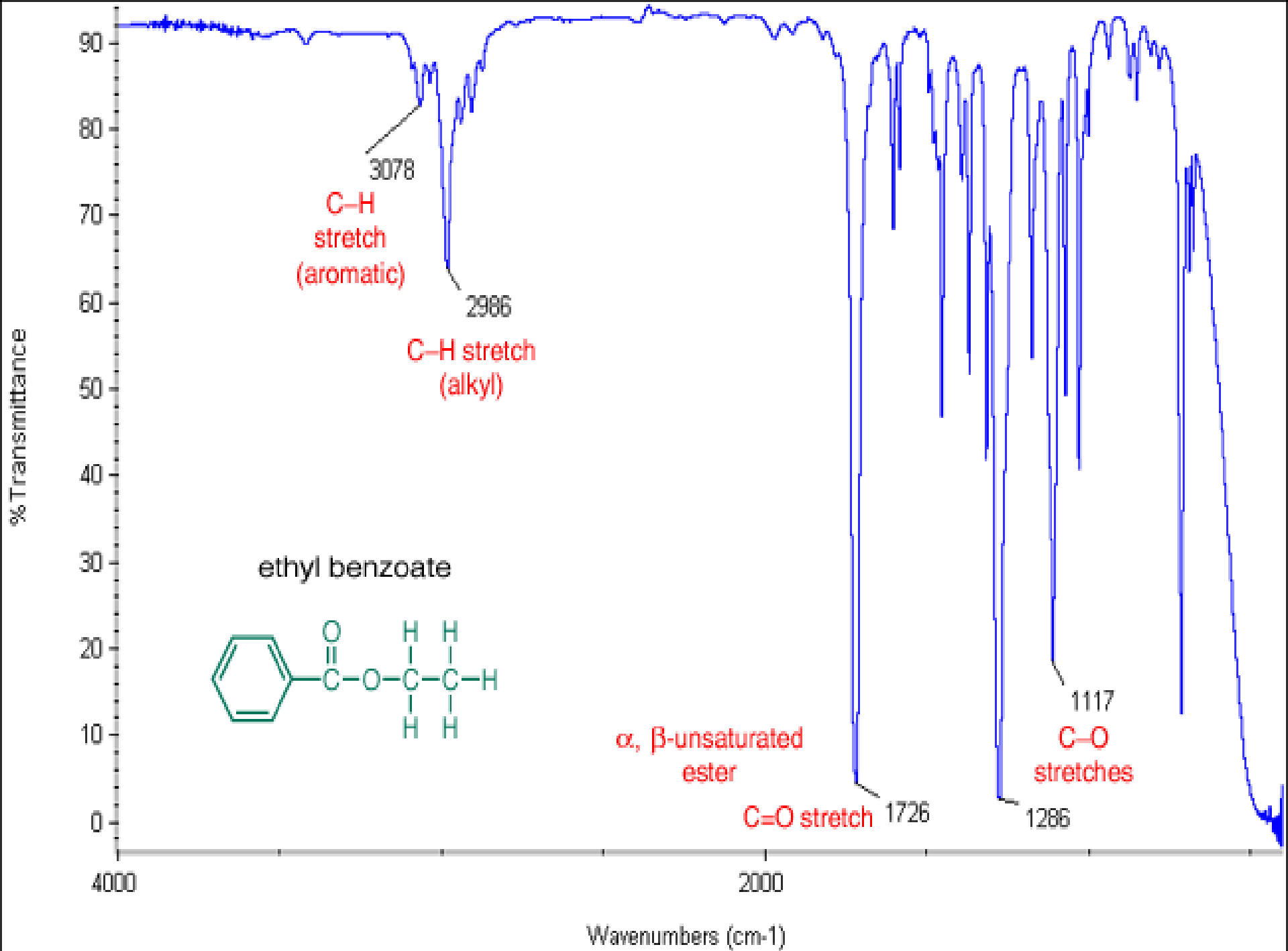


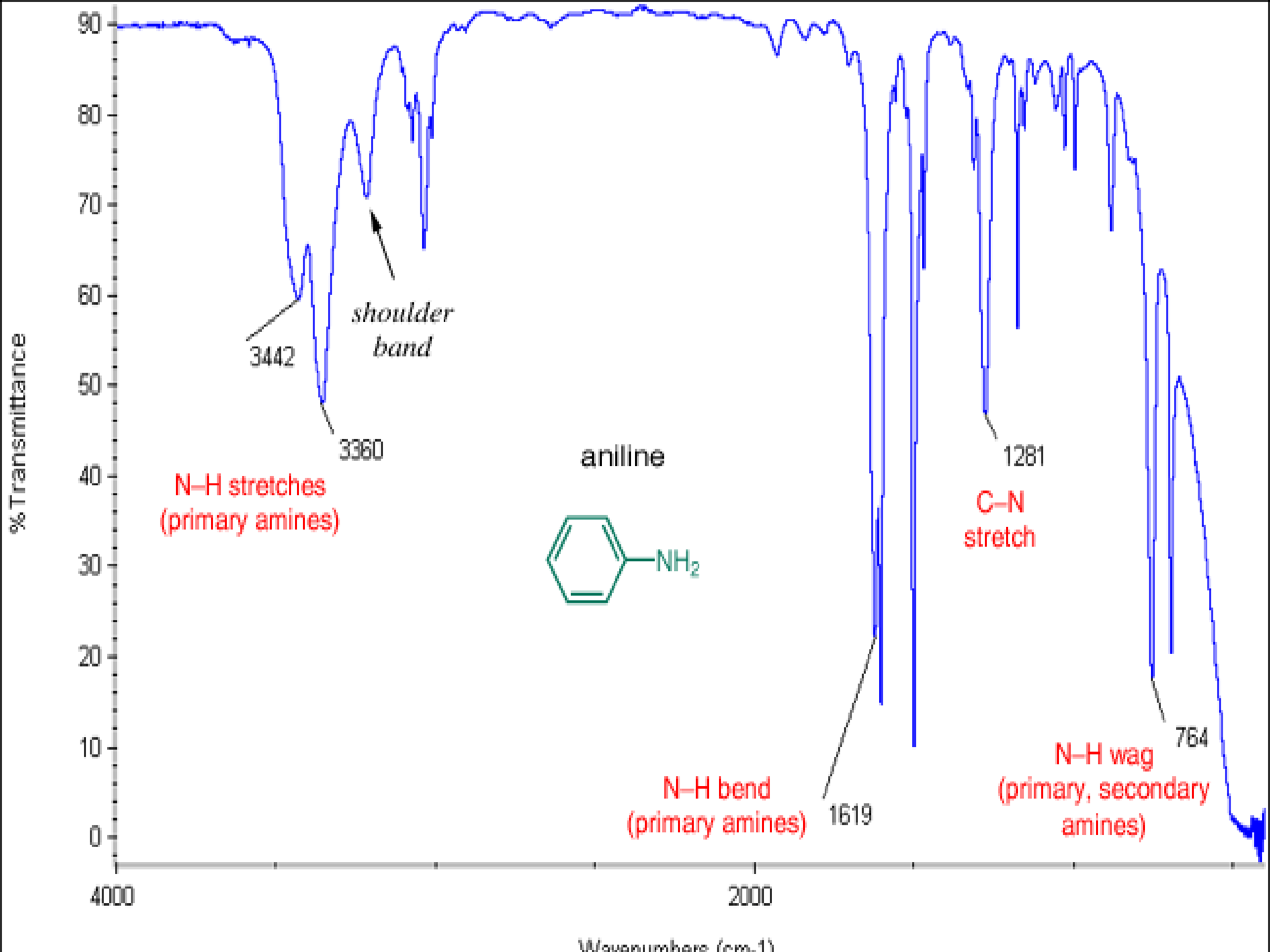


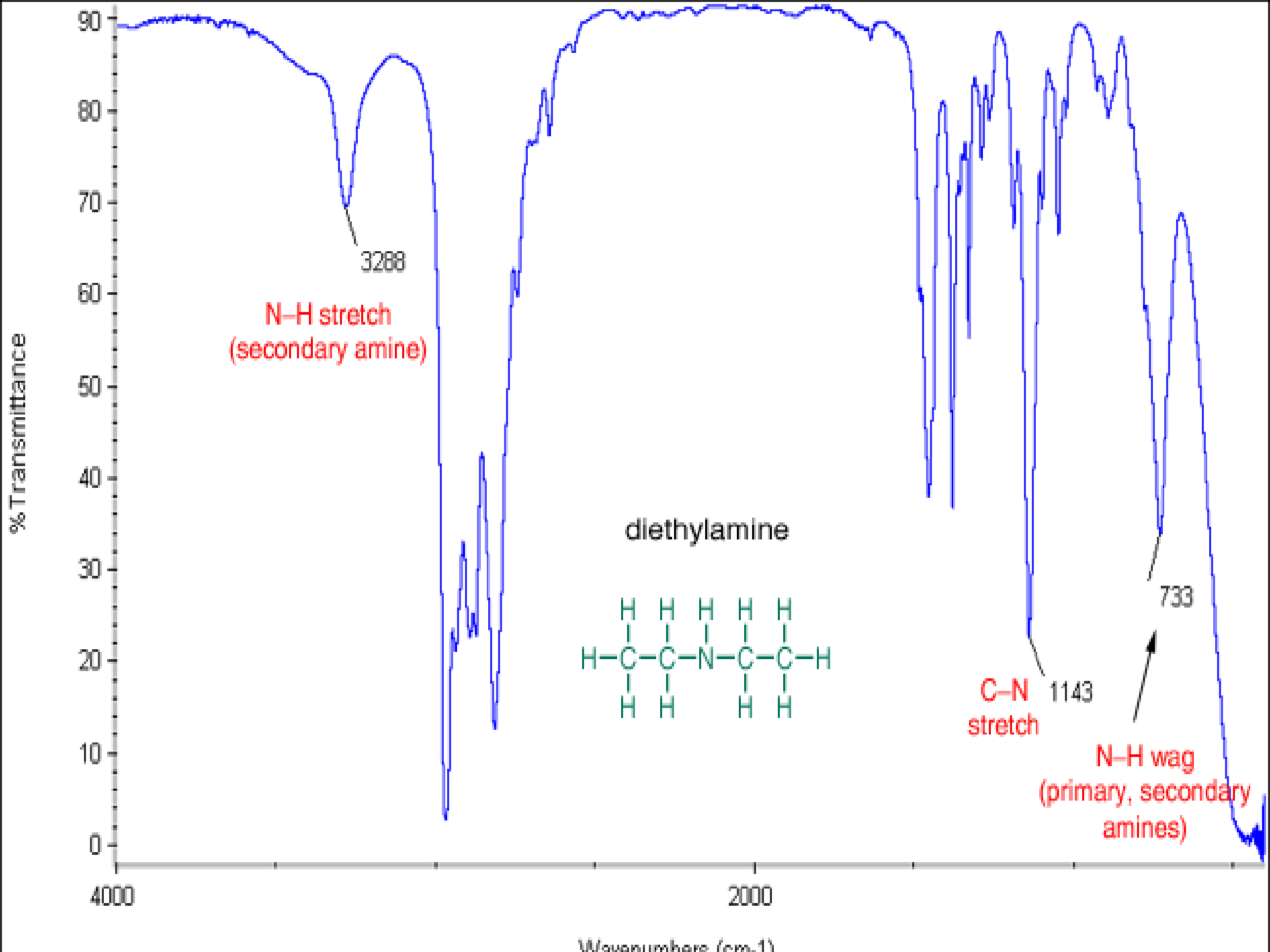


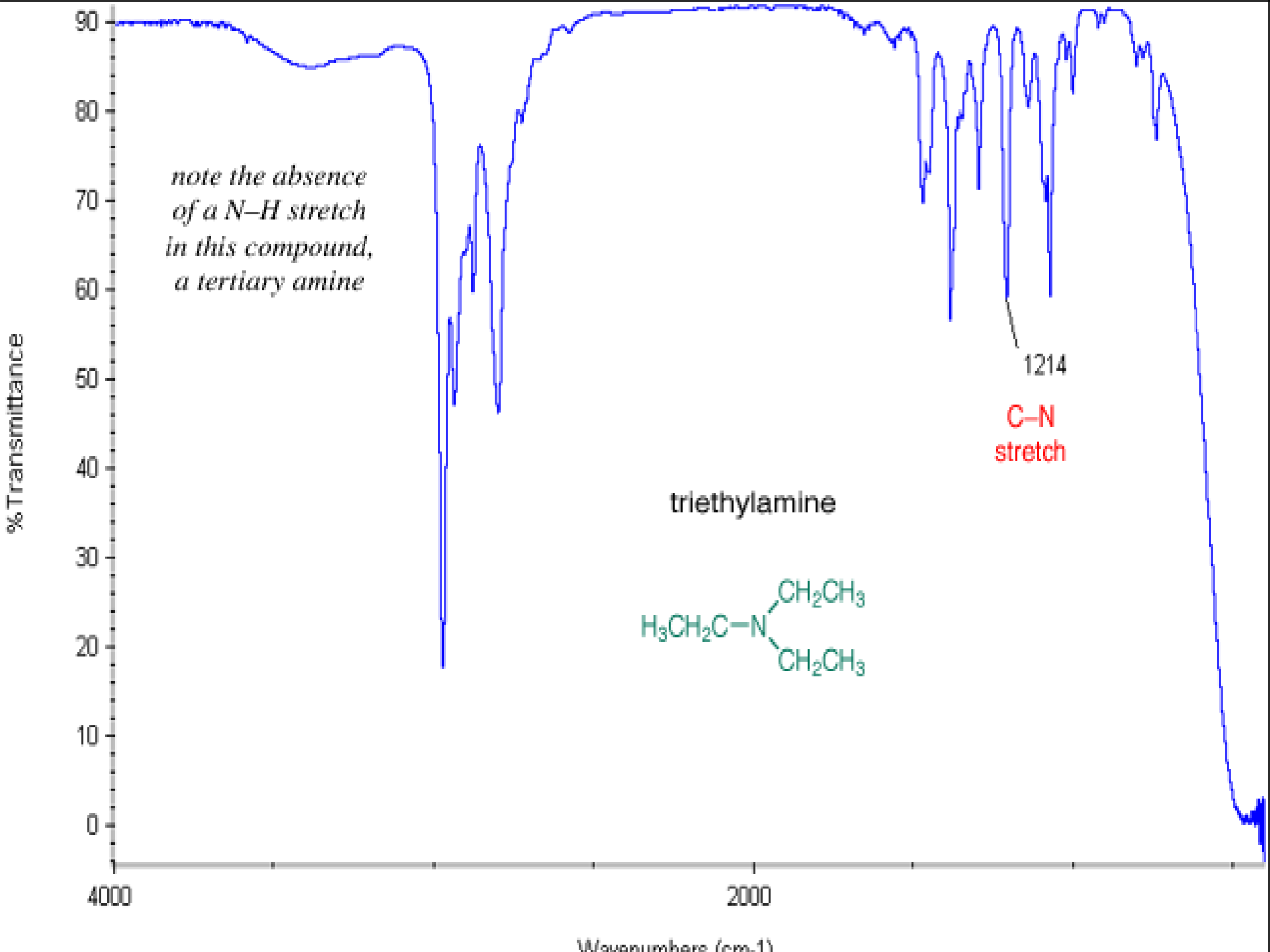


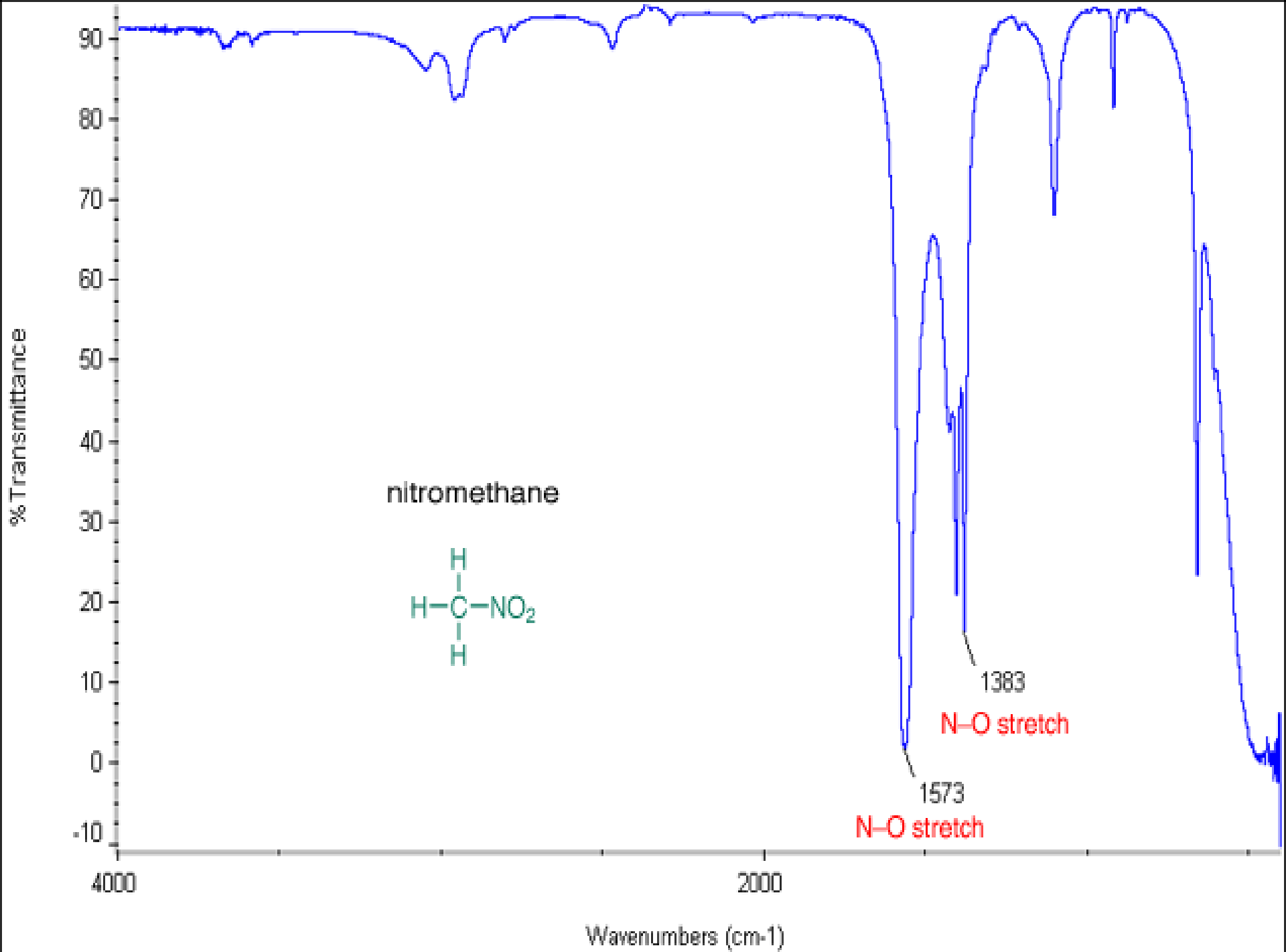


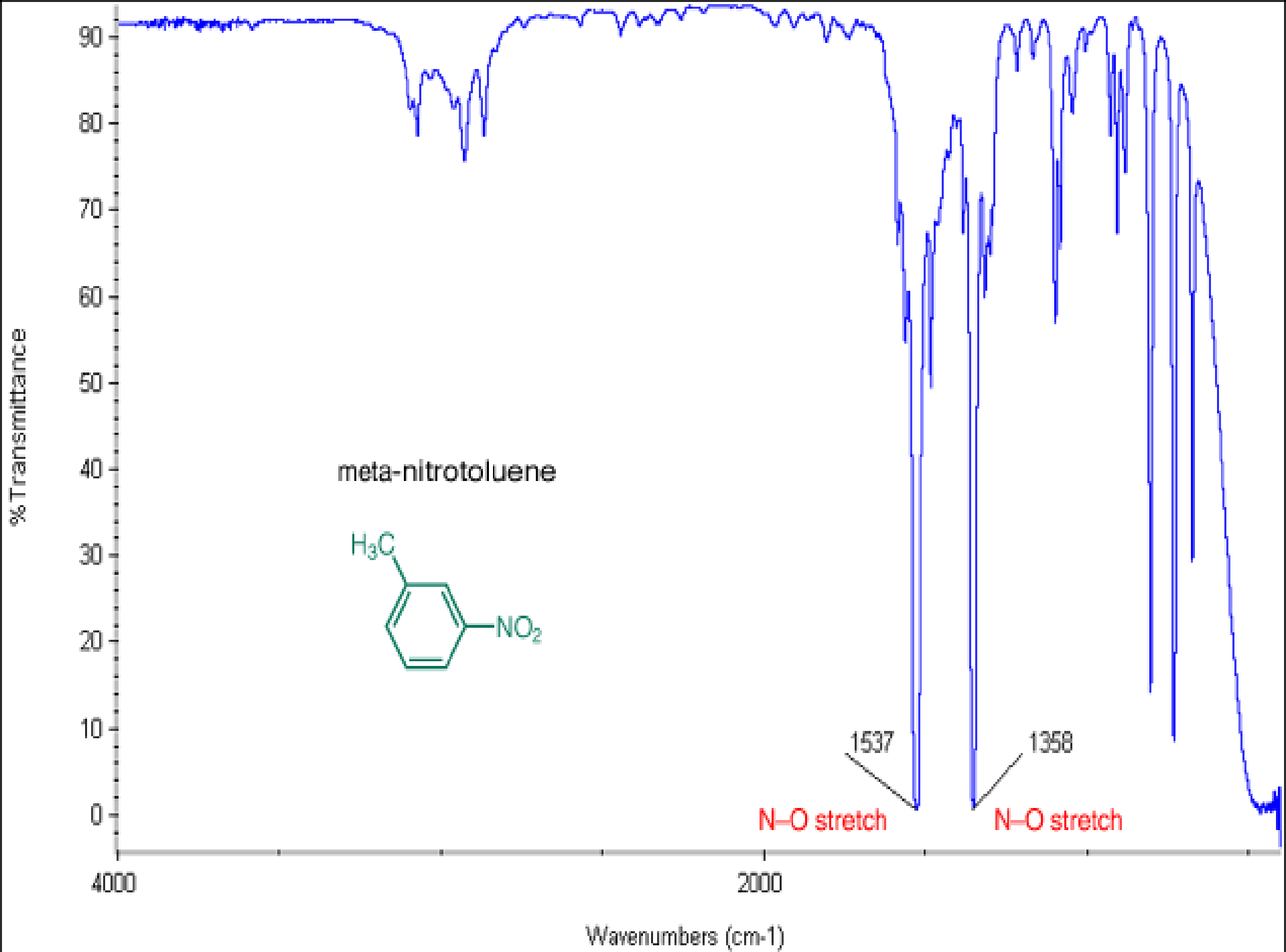






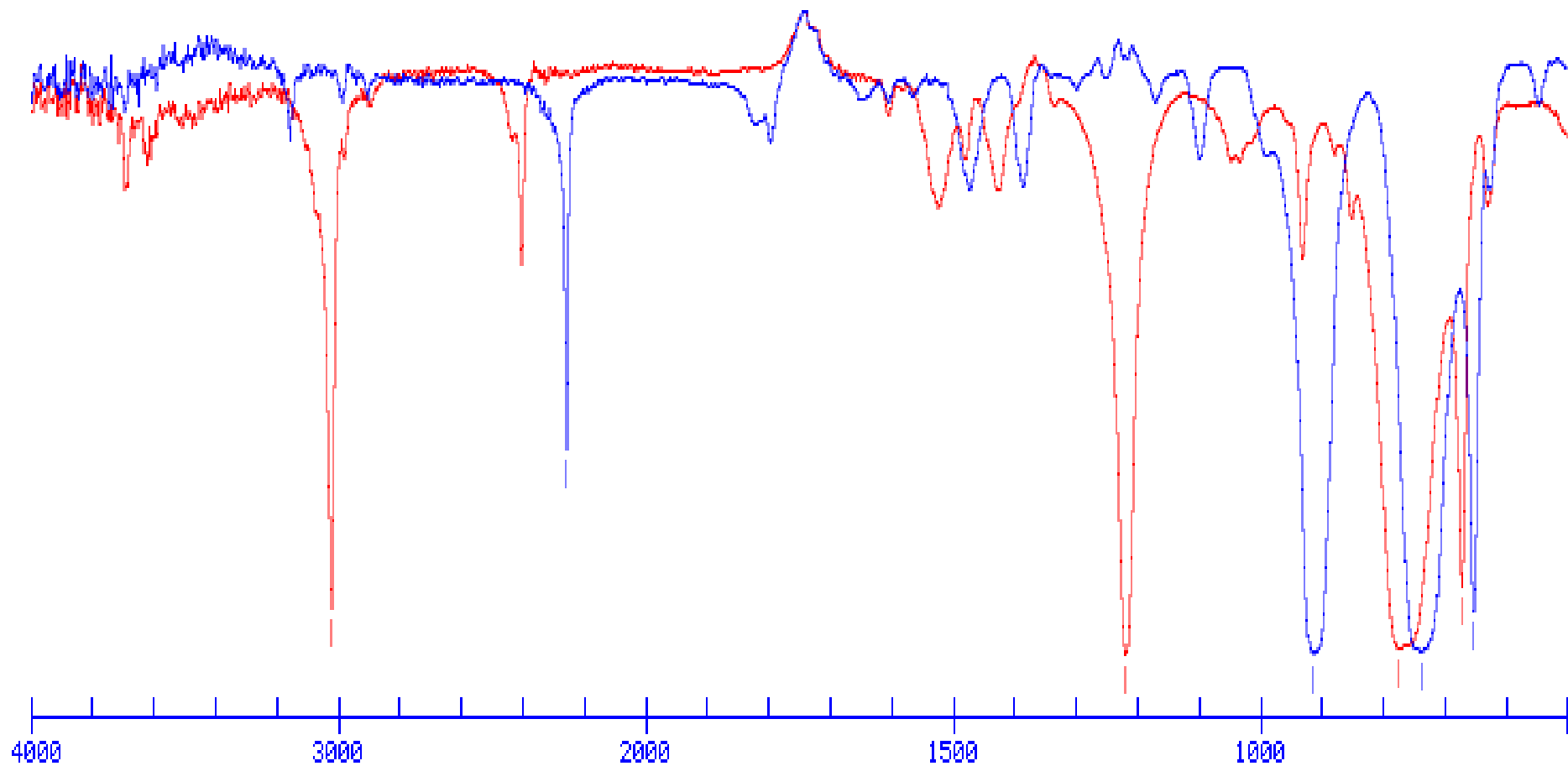






chloroform

deuteriochloroform





**t-butanol diluat (solutie in cloroform)**

**t-butanol concentrat (film lichid)**

