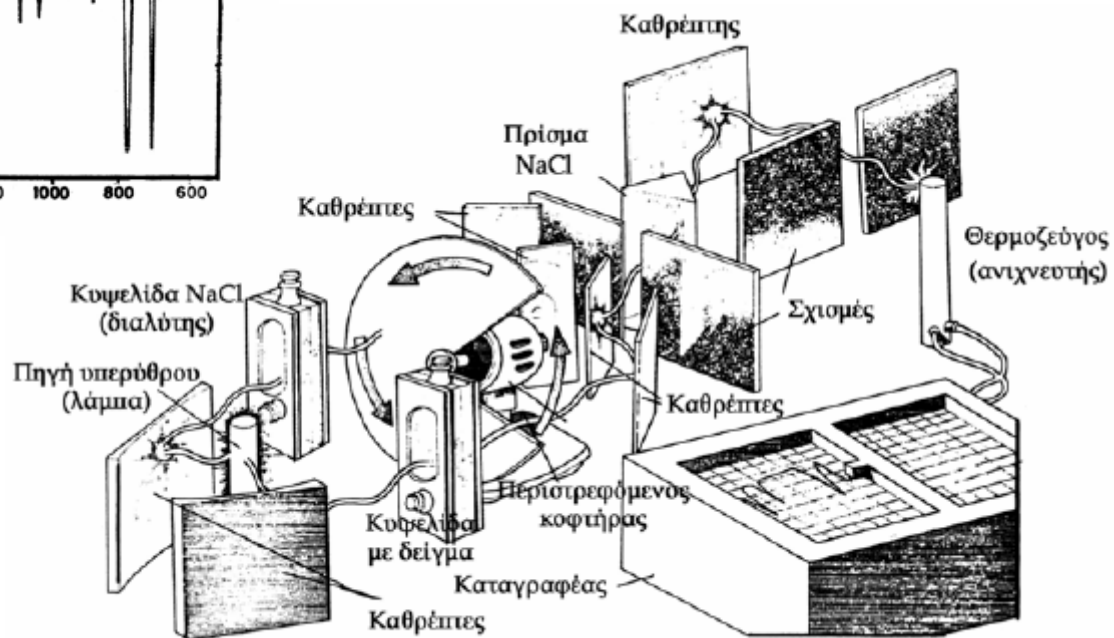
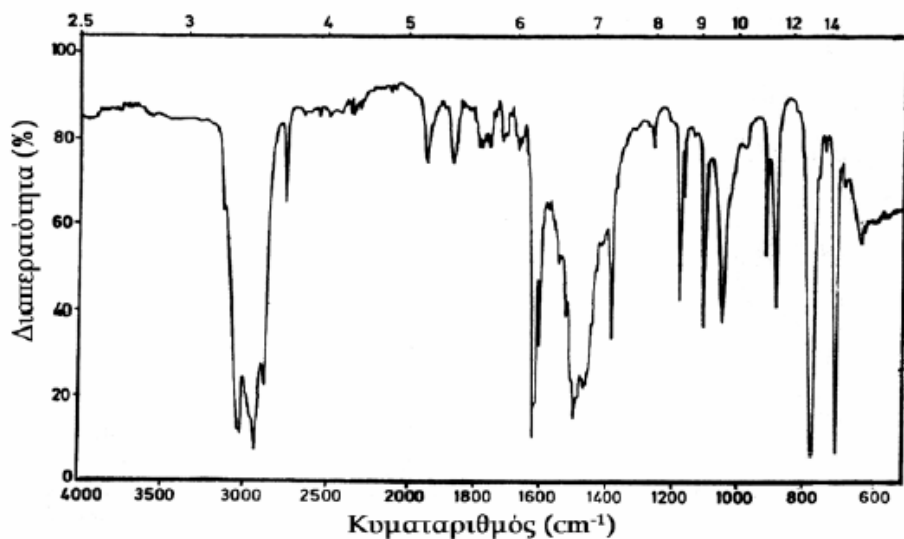


# ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (IR)



## ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (IR)

- Χαρακτηρίζεται ως φασματοσκοπική τεχνική μοριακής δόμησης (ή περιστροφής), καθώς η ακτινοβολία προκαλεί διέγερση των μορίων σε υψηλότερες στάθμες δόνησης ή περιστροφής.
- Δίνει πληροφορίες σχετικά με τις χαρακτηριστικές ομάδες που βρίσκονται στο μόριο, ακόμα και για τον προσανατολισμό τους στον χώρο.
- Έχει μεγάλη εκλεκτικότητα, γι' αυτό και το φάσμα τους χαρακτηρίζεται ως δακτυλικό αποτύπωμα της ένωσης.
- Είναι μη καταστροφική.

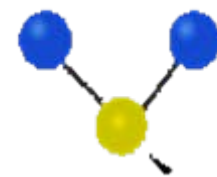
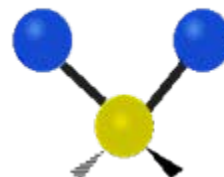
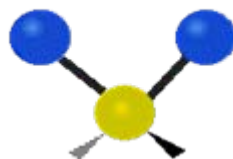
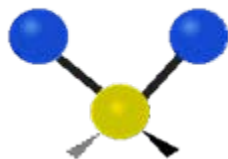
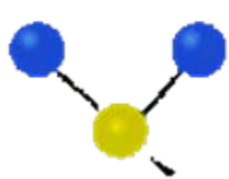
# ΥΠΕΡΥΘΡΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ (IR)

- ❑ Έχει δυνατότητα ανάλυσης σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων (ακόμα και ίχνη)
- ❑ Το δείγμα μπορεί να είναι αέριο, υγρό ή στερεό.

Προσδιορίζεται το ποσοστό απορρόφησης της υπέρυθρης ακτινοβολίας από το εξεταζόμενο δείγμα.

- **IR:** 2,5-25  $\mu\text{m}$  ή σε κυματαριθμούς 4000-400  $\text{cm}^{-1}$
- **Ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία μόνο εφόσον η διπολική ροπή του μορίου μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της δόνησης διαφορετικά η δόνηση θεωρείται ανενεργή στο υπέρυθρο**
- Όσο μεγαλύτερη η μεταβολή της διπολικής ροπής τόσο μεγαλύτερη η χαρακτηριστική απορρόφηση στο IR

Υπάρχουν διάφοροι τρόποι δόνησης των ατόμων (τάσης, κάμψης, σείσης αιώρησης, συστροφής κ.α.



Συμμετρική  
δόνηση τάσης  
(Symmetrical  
stretching)

Αντισυμμετρική  
δόνηση τάσης  
(Antisymmetrical  
Stretching)

Ψαλιδοειδής  
(Scissoring)

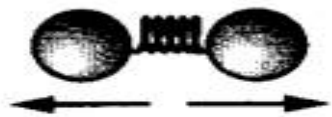
Συστροφής  
(Twisting)

Σείσης  
(Wagging)

Αιώρησης  
(Rocking)

Δονήσεις ατόμων της ομάδας  $-\text{CH}_2-$

Όταν ένα μόριο απορροφά ακτινοβολία IR, η μοριακή δόνηση (τάση ή κάμψη), που έχει συχνότητα ίση με εκείνη της ακτινοβολίας αυξάνει το πλάτος της (το ελατήριο που συνδέει τα δύο διαδοχικά άτομα εκτείνεται και συμπιέζεται).



ισορροπία - μήκος δεσμού

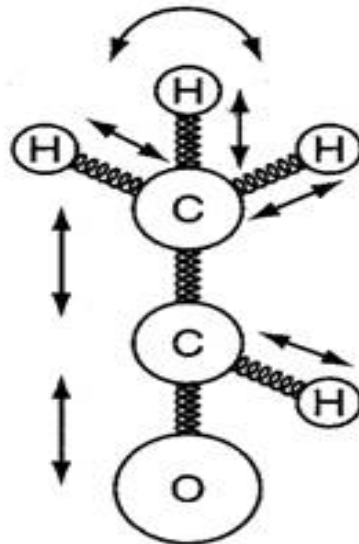
**-CH<sub>3</sub> δονήσεις κάμψης**  
 $1460\text{ cm}^{-1}$  ( $6,85\ \mu\text{m}$ )  
 $1365\text{ cm}^{-1}$  ( $7,33\ \mu\text{m}$ )

**C-H δονήσεις τάσης CH<sub>3</sub>**  
 $2960\text{ cm}^{-1}$  ( $3,38\ \mu\text{m}$ )  
 $2870\text{ cm}^{-1}$  ( $3,48\ \mu\text{m}$ )

**C-C δονήσεις τάσης**  
 $\sim 1165\text{ cm}^{-1}$  ( $\sim 8,6\ \mu\text{m}$ )

**C-H δονήσεις τάσης CHO**  
 $2720\text{ cm}^{-1}$  ( $3,68\ \mu\text{m}$ )

**C=C δονήσεις τάσης**  
 $1730\text{ cm}^{-1}$  ( $5,77\ \mu\text{m}$ )



- Σε πολλές από τις βασικές δονήσεις συμμετέχουν κυρίως δύο άτομα και ο χημικός δεσμός τους.

Οι συχνότητες εξαρτώνται κυρίως :

- Από τις μάζες των δυο ατόμων
- Από την ισχύ του δεσμού
- Και λιγότερο από τα άλλα άτομα.

Η συχνότητα  $\nu$ , υπολογίζεται με βάση την εξίσωση ενός αρμονικού ταλαντωτή

- Και

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\kappa \left( \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)}$$

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\kappa \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}}$$

- $\kappa$  = σταθερά δυνάμεως δεσμού (dyn/cm).

Ο θεωρητικός αριθμός των βασικών δονήσεων ενός μορίου είναι συνάρτηση του αριθμού των ατόμων και της γεωμετρίας του και μπορεί να υπολογισθεί:

$3N-6$  για ένα μη γραμμικό μόριο με  $N$  άτομα

$3N-5$  για ένα γραμμικό μόριο με  $N$  άτομα.

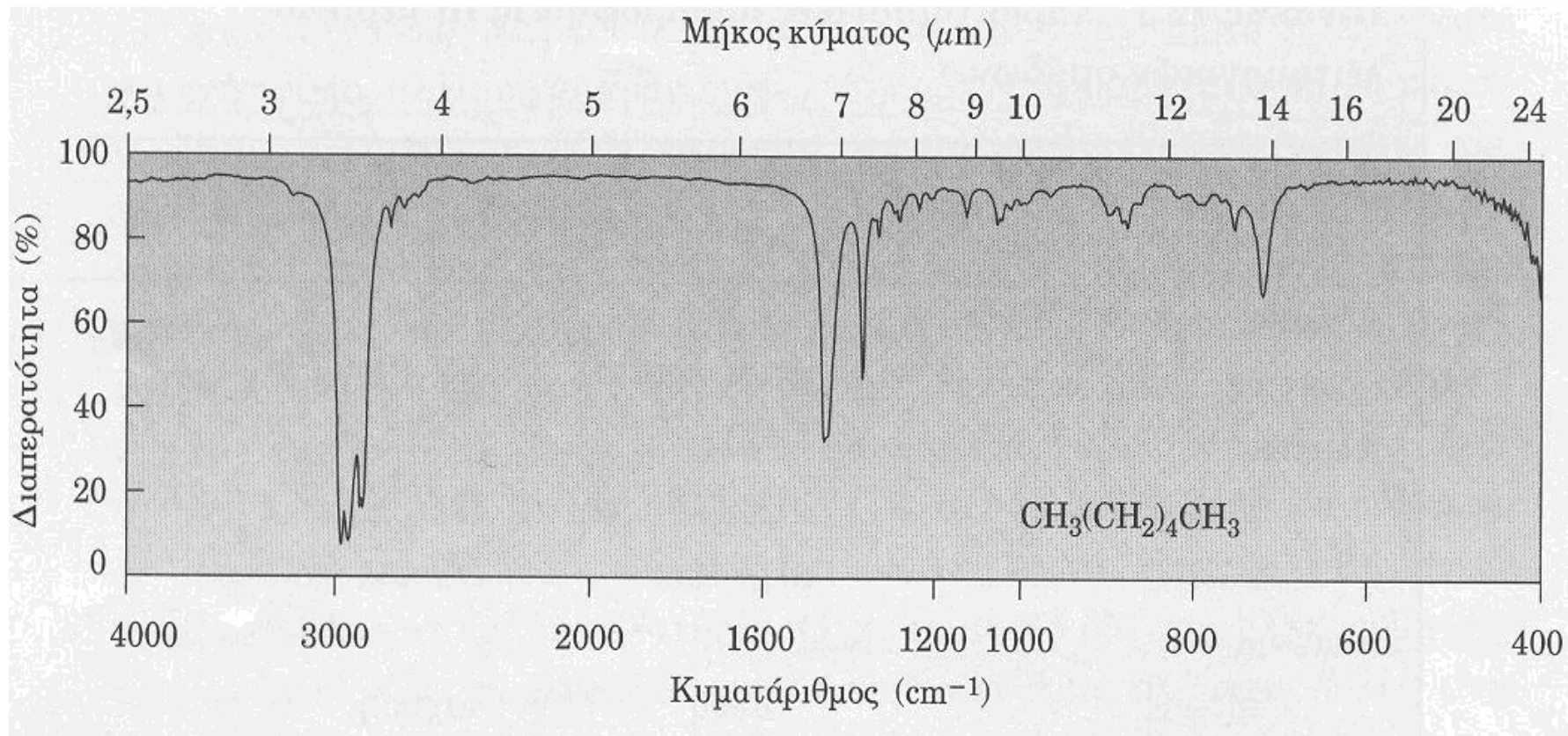
Π.χ. 1.  $H_2O$  έχει 3 δυνατές δονήσεις (μια ασύμμετρη και μη συμμετρική δόνηση τάσεως και μια δόνηση κάμψεως).

$CO_2$  έχει 4 δυνατές δονήσεις (μια ασύμμετρη και μια ανενεργή συμμετρική και δύο δονήσεις κάμψεως).

Ποια από τα κάτωθι μόρια απορροφούν στο IR.  $H_2O$ ,  $CH_3Cl$ ,  
 $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_3CH_3$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$ ,  $CH_4$

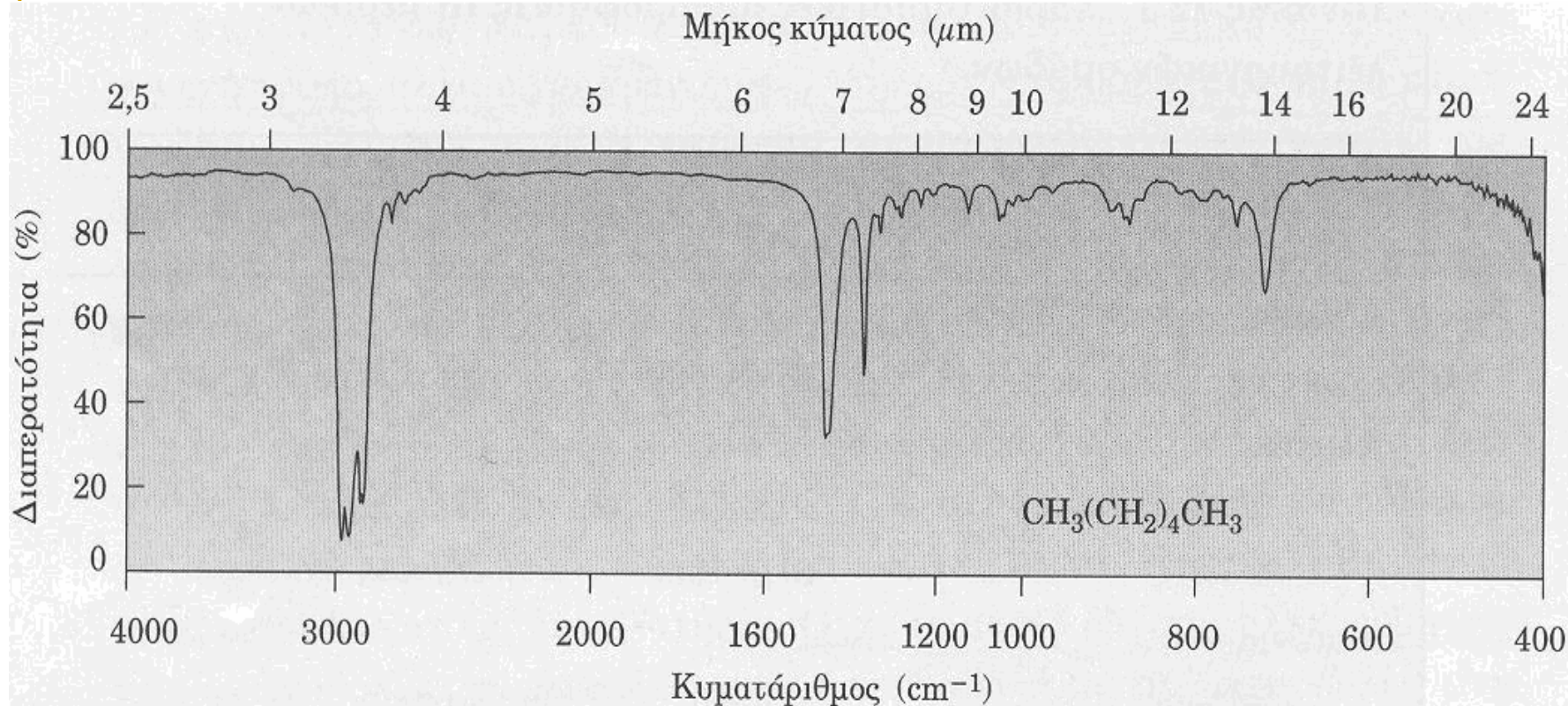


# ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣ



- Το φάσμα IR έχει τεταγμένη την % διαπερατότητα του δείγματος και τετμημένη τον κυματαριθμό σε  $\text{cm}^{-1}$
- Η απορρόφηση εμφανίζεται ως ανάποδη κορυφή και χαρακτηρίζεται από τον κυματαριθμό και την ένταση.

# ΕΡΜΗΝΕΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣ



- Το φάσμα περιλαμβάνει δεκάδες περιοχές απορρόφησης πράγμα που το κάνει πολύπλοκο αλλά και χρήσιμο καθώς μπορεί να λειτουργήσει σαν είδος αποτυπώματος.
- Η ταυτοποίηση μιας ουσίας γίνεται με σύγκριση του φάσματός της με το φάσμα μιας πρότυπης ουσίας.

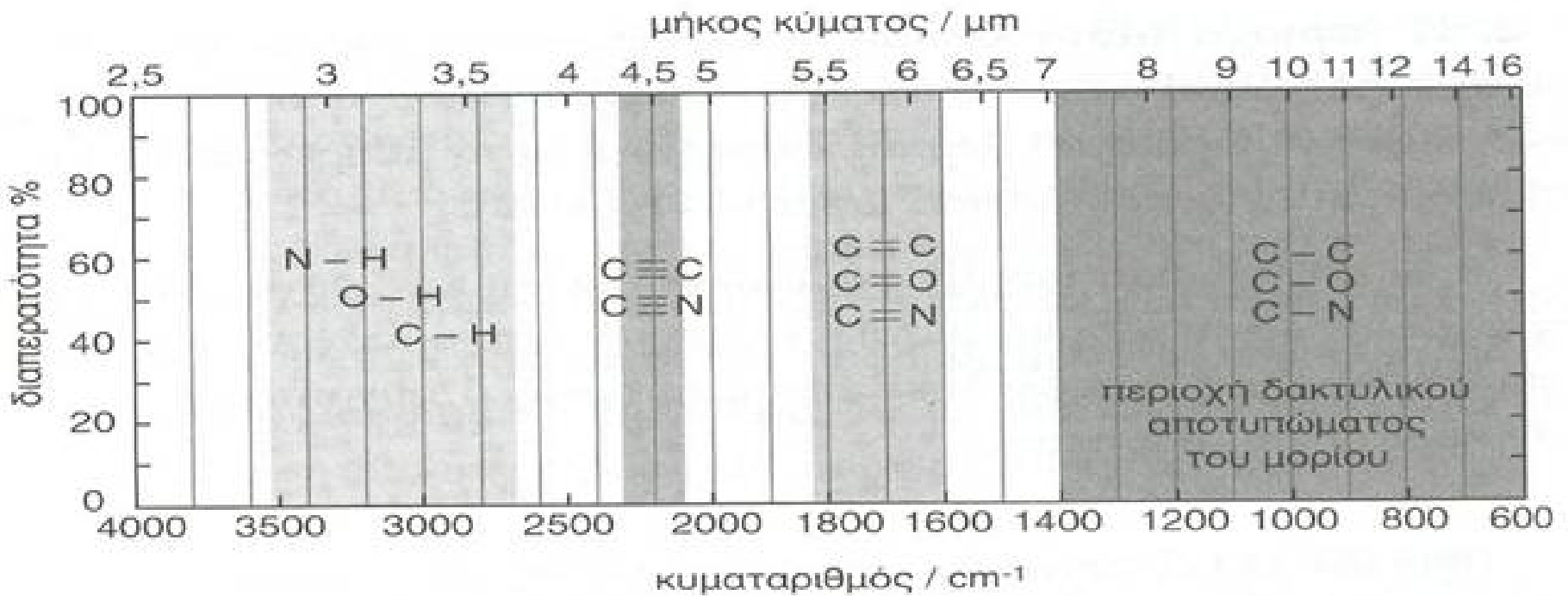


**ΠΙΝΑΚΑΣ 12.1** Προσεγγιστικές θέσεις ορισμένων ζωνών απορρόφησης

ομάδα	κυματριθμός / $\text{cm}^{-1}$	μήκος κύματος / $\mu\text{m}$
C – H (αλειφατικός)	2700-3000	3,33-3,70
C – H (αρωματικός)	300-3100	3,23-3,33
O – H (φαινολικός)	3700	2,70
O – H (φαινολικός δεσμός υδρογόνου)	3300-3700	2,70-3,03
S – H	2570-2600	3,85-3,89
N – H	3300-3370	2,97-3,03
C – O	1000-1050	9,52-10,00
C = O (αλδεΐδη)	1720-1740	5,75-5,8
C = O (κετόνη)	1705-1725	5,80-5,86
C = O (οξύ)	1650	6,06
C = O (εστέρας)	1700-1750	5,71-5,88
C – N	1590-1660	6,02-6,23
C – C	750-1100	9,09-13,33
C = C	1620-1670	5,99-6,17
C $\equiv$ C	2100-2250	4,44-4,76
C $\equiv$ N	2100-2250	4,44-4,76
CH <sub>3</sub> –, –CH <sub>2</sub> –	1350-1480	6,76-7,41
C – F	1000-1400	7,14-10,00
C – Cl	600-800	12,50-16,67
C – Br	500-600	16,67-20,00
C – I	500	20,00

Στα υπέρυθρα φάσματα διακρίνονται δύο περιοχές:

- Η περιοχή ταυτοποίησης των χαρακτηριστικών ομάδων καλύπτει το εύρος κυματαριθμών 4000–1400 $\text{cm}^{-1}$ . Στην περιοχή αυτή έχουμε απορροφήσεις που προκύπτουν από τη δόνηση ομάδων δύο ατόμων.
- Η περιοχή ταυτοποίησης ολόκληρου του μορίου (δακτυλικό αποτύπωμα) αποτυπώνει ζώνες απορρόφησης που συσχετίζονται με δονήσεις ολόκληρου του μορίου (κάτω του 1400  $\text{cm}^{-1}$ )

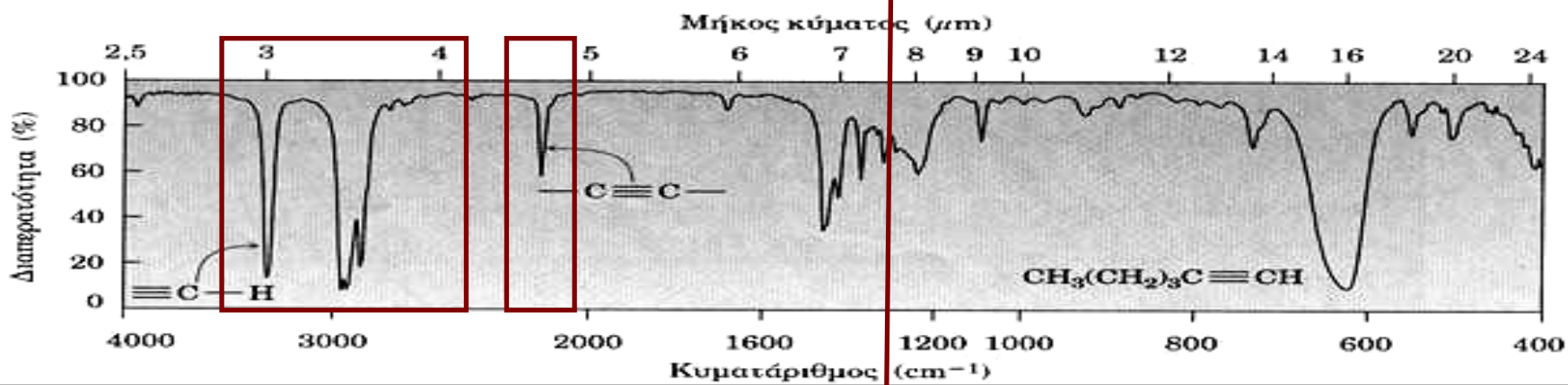
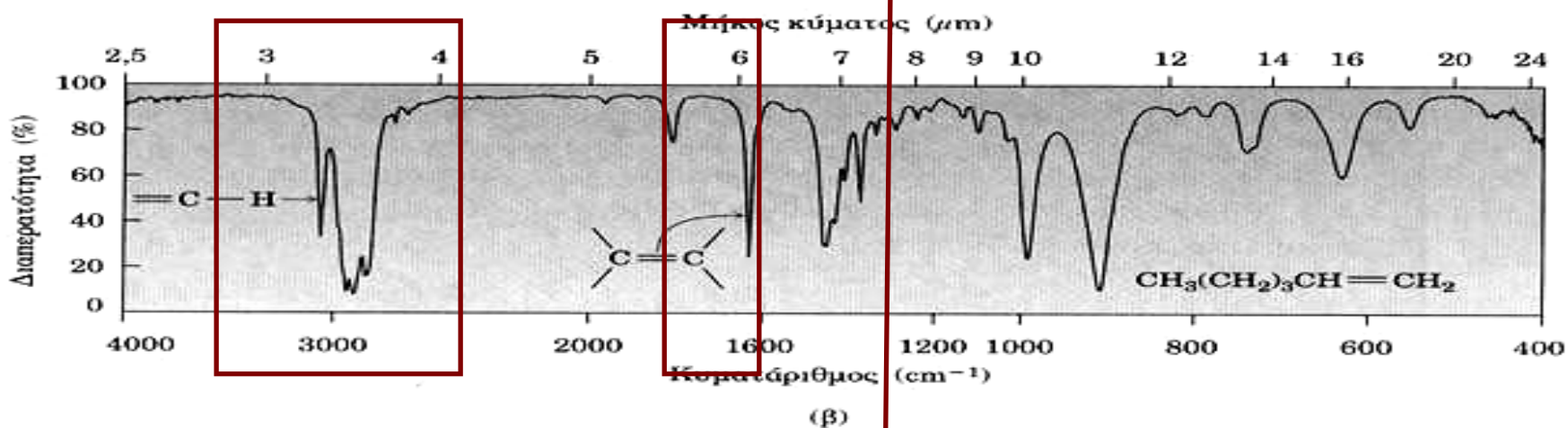
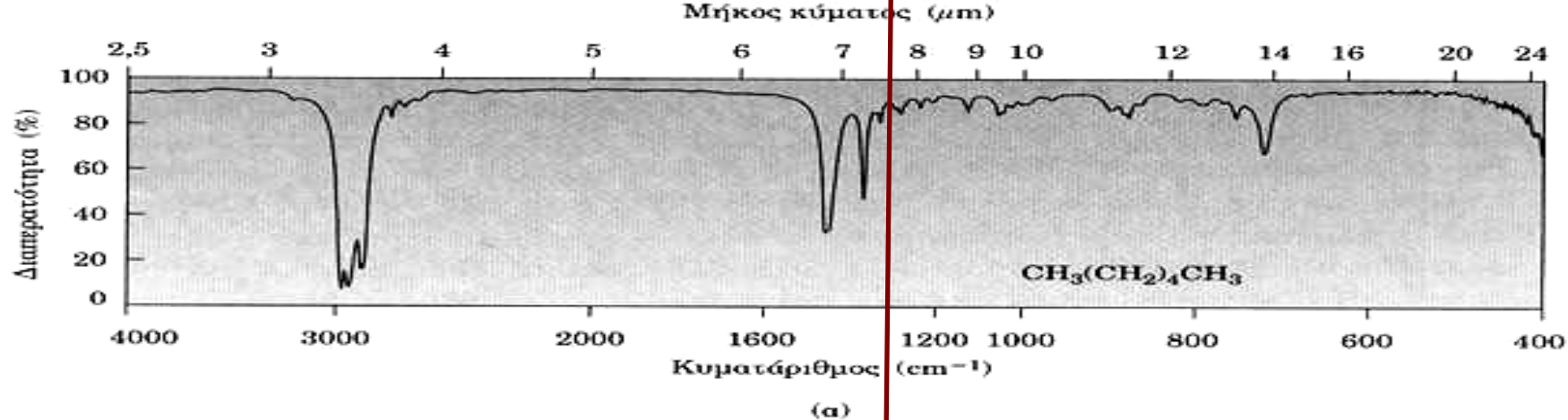


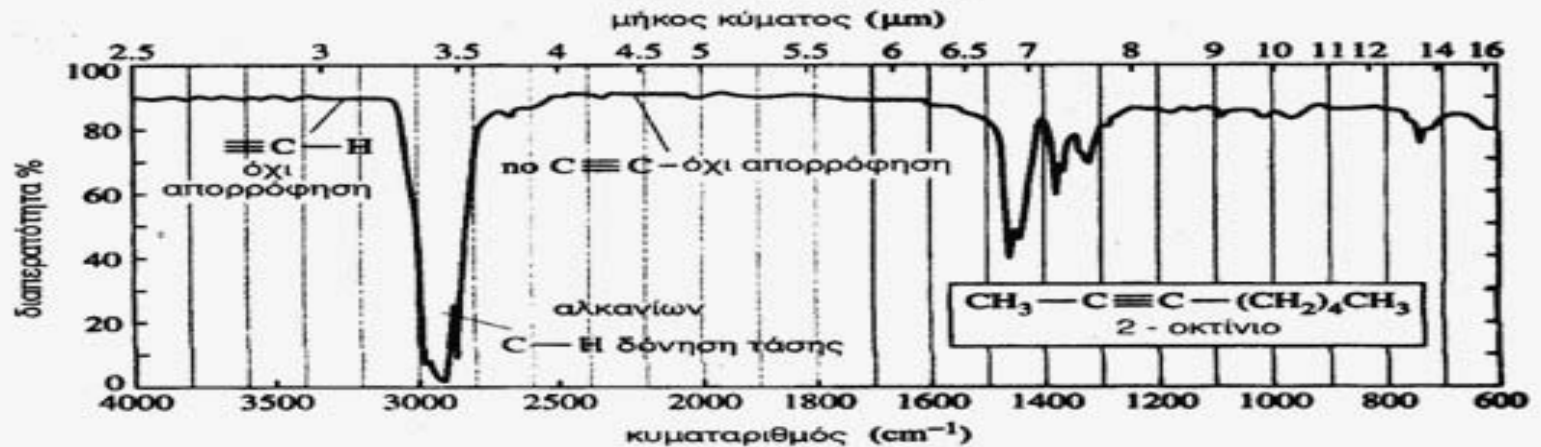
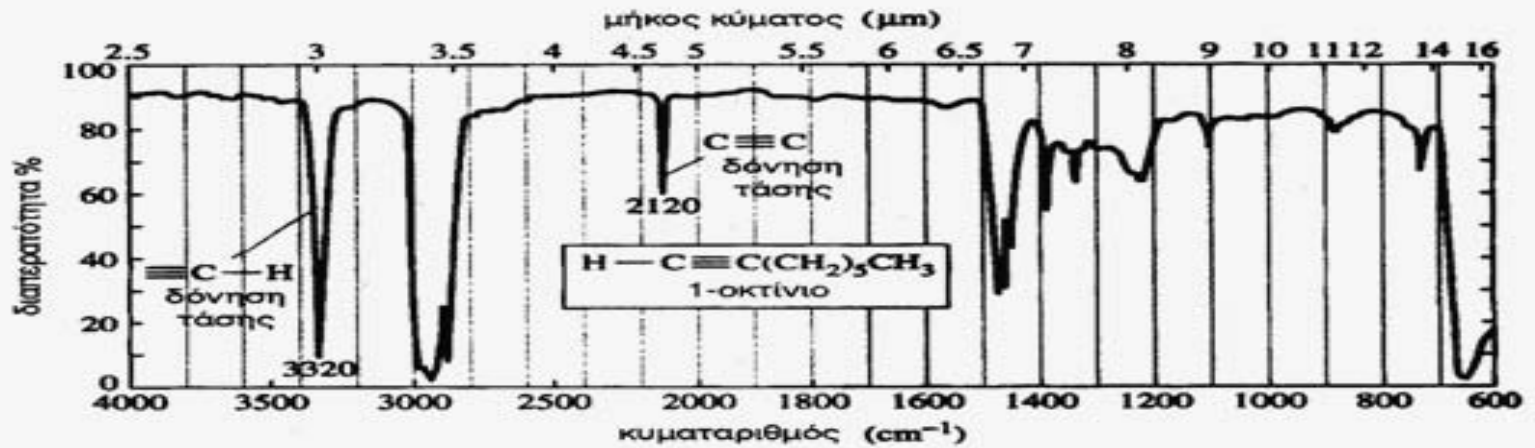
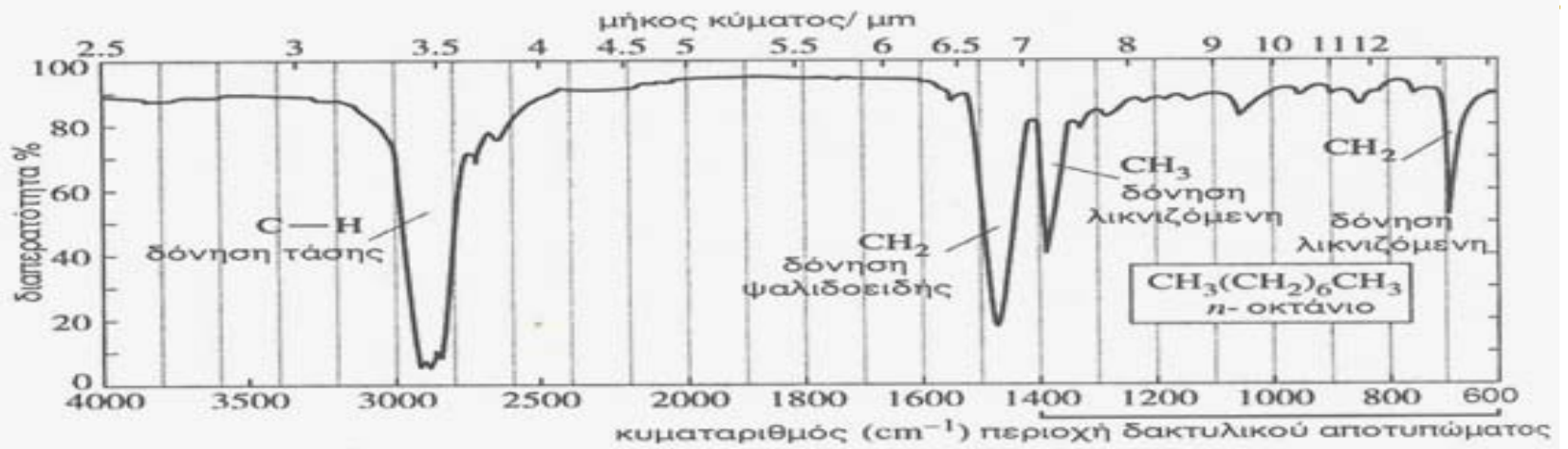
**Η περιοχή ταυτοποίησης των χαρακτηριστικών ομάδων:**  
 4000–2500cm<sup>-1</sup>, απορροφήσεις (δονήσεις τάσης) απλών δεσμών,  
 2500–2000cm<sup>-1</sup>, απορροφήσεις (δονήσεις τάσης) τριπλών δεσμών,  
 2000–1400cm<sup>-1</sup>, απορροφήσεις (δονήσεις τάσης) διπλών δεσμών.

Κάτω από τα 1400cm<sup>-1</sup>, περιοχή δακτυλικού

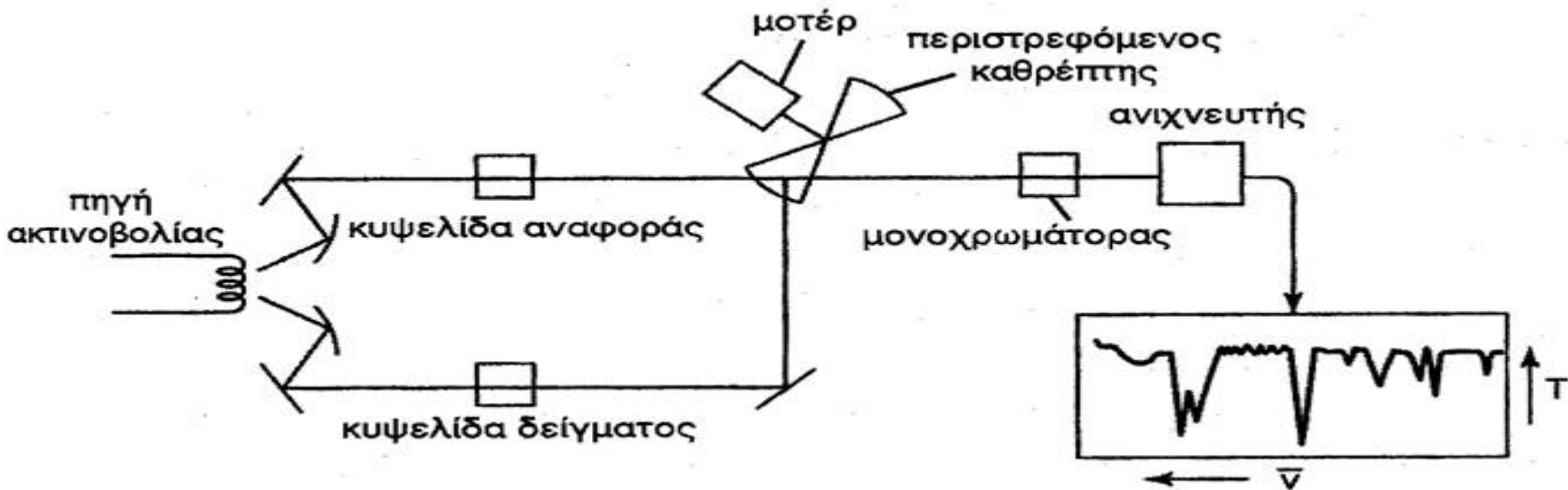
αποτυπώματος







# ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ



Ως πηγή ακτινοβολίας χρησιμοποιούνται συνήθως οι λυχνίες πυρακτώσεως Nerst και Globar. Η θέση του μονοχρωμάτορα είναι μετά το δείγμα και αυτό γιατί η υπεριώδης ακτινοβολία έχει υψηλή ενέργεια και προκαλεί αλλοίωση του δείγματος.

Οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται για την φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι θερμικοί (θερμοζεύγη) οι οποίοι προσδιορίζουν την θερμότητα που παράγεται κατά την απορρόφηση της ακτινοβολίας.