

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9
ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ
ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (IR)

Φασματοφωτομετρία (φασματοσκοπία) Υπερύθρου (InfraRed, IR) (1)

- Μία από τις καλύτερες τεχνικές διερεύνησης μοριακής σύνταξης και ταυτοποίησης οργανικών ενώσεων
- Ευρεία εφαρμογή:
 - Οργανική Χημεία
 - Φαρμακευτική Χημεία
 - Φαρμακογνωσία
 - Ανάλυση Φαρμάκων (Έλεγχος Ποιότητας Φαρμάκων)
 - Πετρελαιοειδή
 - Πολυμερή

Φασματοφωτομετρία (φασματοσκοπία) Υπερύθρου (InfraRed, IR) (2)

- Φασματοφωτόμετρο IR απαραίτητο σε ένα σύγχρονο αναλυτικό εργαστήριο, ιδιαίτερα εργαστηρίου ελέγχου φαρμάκων

Απορρόφηση Ακτινοβολίας στην Περιοχή IR

- Προκαλεί διεγέρσεις μεταξύ διαφόρων ενεργειακών σταθμών δονήσεως και περιστροφής του μορίου
- Το μόριο παραμένει στη θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση
- Φάσμα IR χαρακτηρίζεται από ταινίες απορροφήσεως μικρού εύρους
 - Σε αντίθεση με φάσματα UV-Vis
 - Προκαλούνται από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις (διεγέρσεις)
 - Χαρακτηρίζονται από ταινίες μεγάλου εύρους

Περιοχή IR

- Εκτείνεται από ορατό μέχρι τα μικροκύματα (0,75 – 1000 μm)
- Χρησιμοποιούνται:
 - μονάδες μήκους κύματος λ σε μm
 - συχνότητα $\bar{\nu}$ σε κυματαριθμούς (cm^{-1})
- Υποδιαιρείται
 - Εγγύς Υπέρυθρο (NIR) (0,75 – 2,5 μm , 13300-4000 cm^{-1})
 - Θεμελιώδη Περιοχή (IR) (2,5 – 25 μm , 4000 – 400 cm^{-1})
 - Άπω Υπέρυθρο (FIR) (25 – 1000 μm , 400 – 10 cm^{-1})

Infrared

10,000 cm⁻¹ to 100 cm⁻¹

Converted in Vibrational energy in molecules

Vibrational Spectra appears as bands instead of sharp lines => as it is accompanied by a number of rotational changes

Wave Number => $\bar{\nu}$ (cm⁻¹) => proportional to energy

Older system uses the wavelenght **l** (μm => 10⁻⁶ m)

$$\text{cm}^{-1} = 10^4 / \text{mm}$$

$\bar{\nu}$ Depends on:

- Relative masses of atoms
- Force constant of bonds
- Geometry of atoms

The Units:

The frequency ν (s^{-1}) \Rightarrow # vibrations per second

For molecular vibrations, this number is very large (10^{13} s^{-1}) \Rightarrow inconvenient

More convenient : $\bar{\nu}$ Wavenumber

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (\text{Frequency} / \text{Velocity})$$

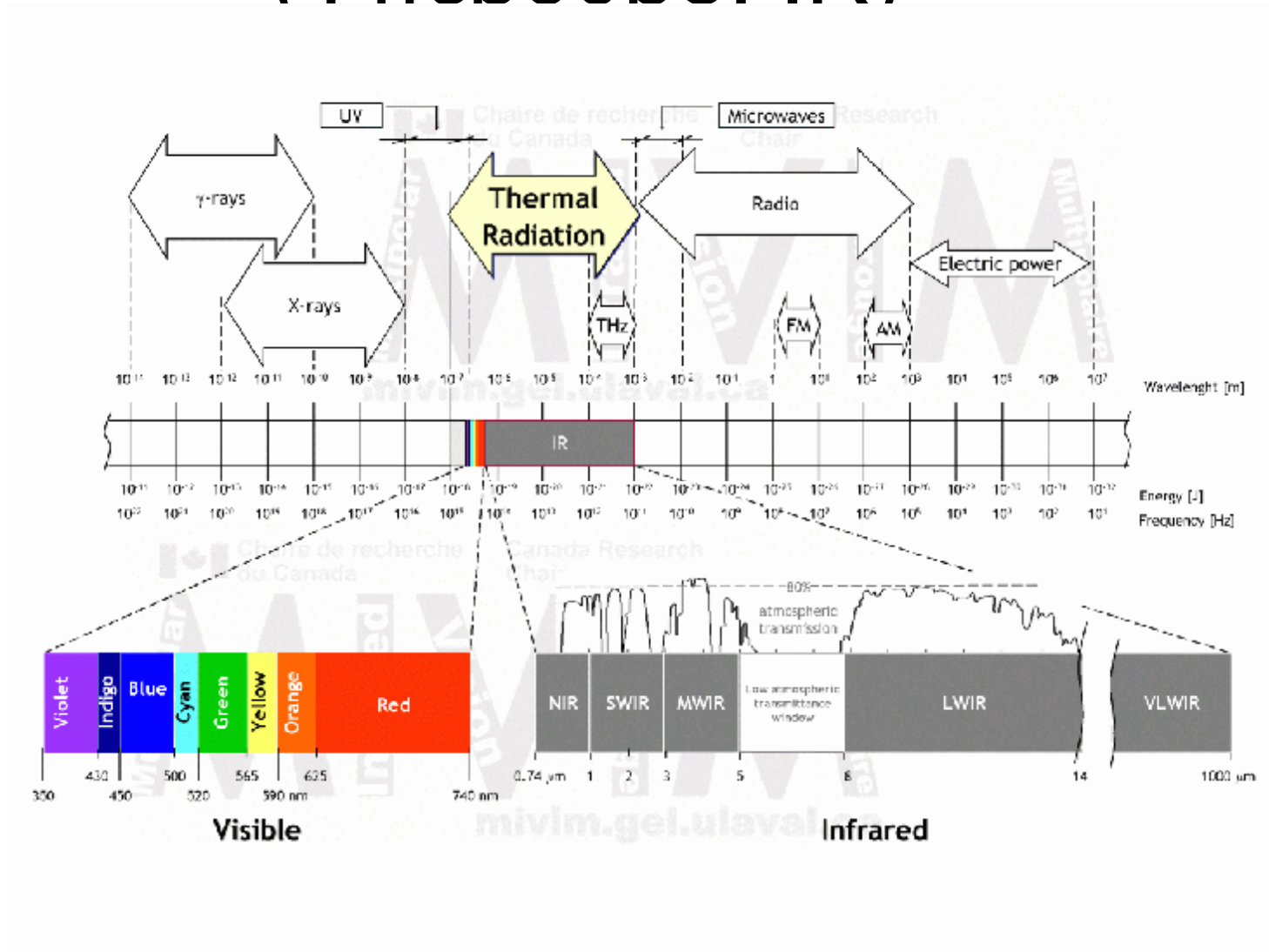
e.g. $\nu = 3 * 10^{13} \text{ s}^{-1}$ $\bar{\nu} = \frac{3 * 10^{13} \text{ s}^{-1}}{3 * 10^{10} \text{ cm s}^{-1}}$

$$\bar{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$$

Wave Length : λ

$$\frac{1}{\lambda} = \bar{\nu}$$

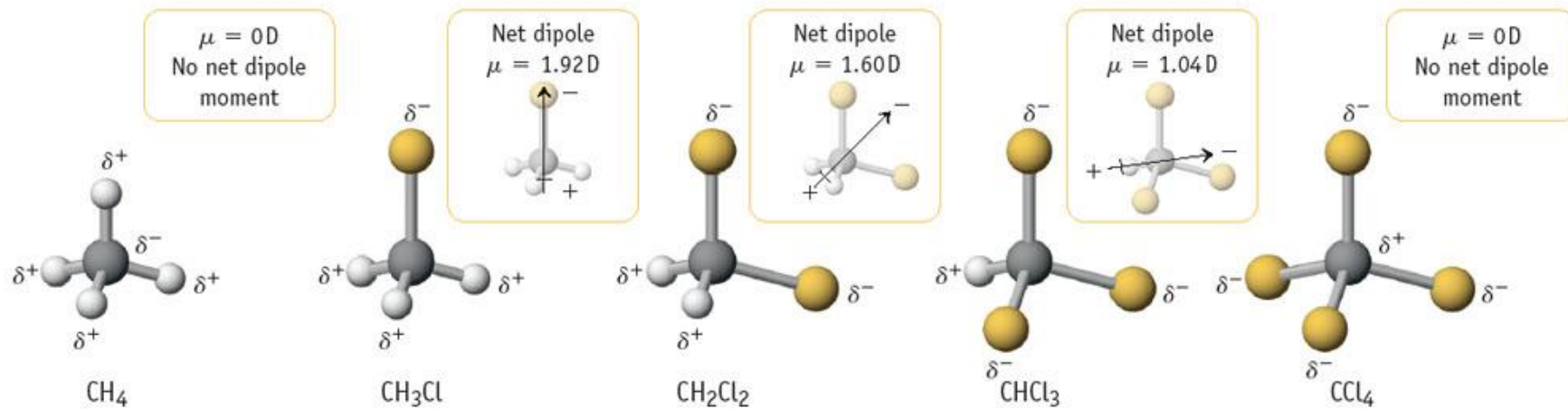
Περιοχή Υπέρουθρης Ακτινοβολίας (Υπέρουθο. IR)



Δυνατότητα Μορίου Να Απορροφήσει Ακτινοβολία IR

- 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 ισχυρότερη η απορρόφηση

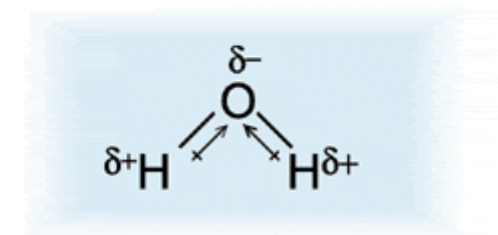
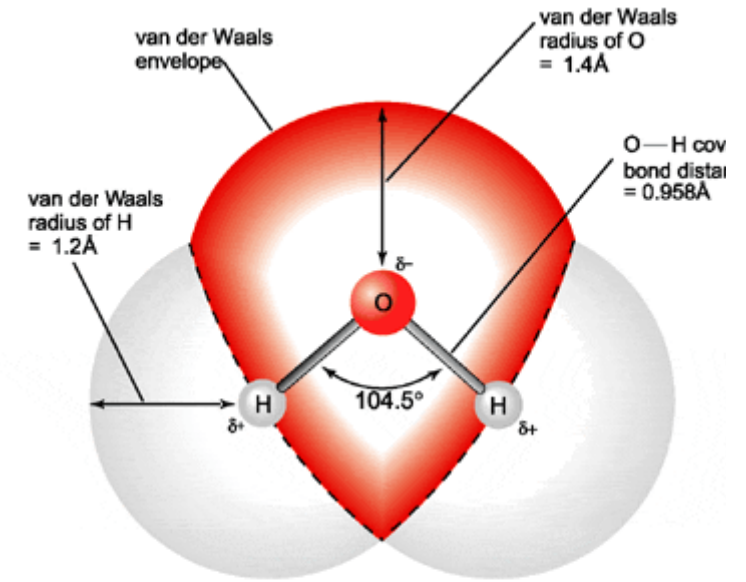
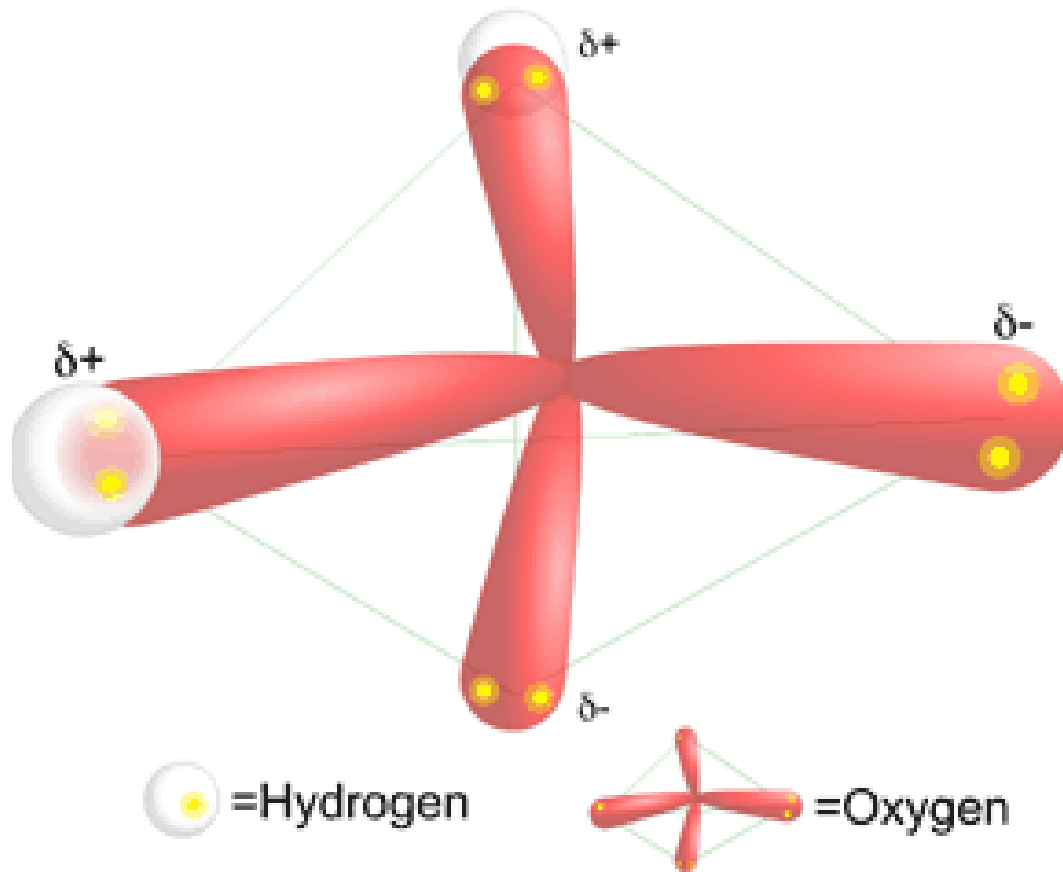
Παραδείγματα Διπολικών Ροπών



Θεωρητικός Αριθμός Βασικών Δονήσεων Μορίου (1)

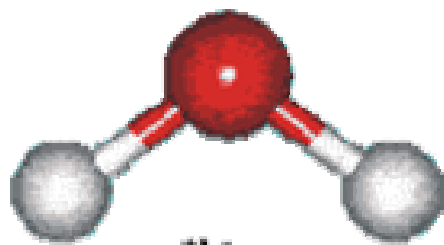
- Συνάρτηση αριθμού ατόμων και γεωμετρίας μορίου
- Μη γραμμικό μόριο με N άτομα: $3N-6$ δονήσεις (από τους $3N$ βαθμούς ελευθερίας αφαιρούνται 3 βαθμοί για κίνηση και 3 βαθμοί για περιστροφή μορίου)
- Γραμμικό μόριο με N άτομα: $3N-5$ δονήσεις

Γεωμετρία Μορίου Νερού και Διπολική Ροπή



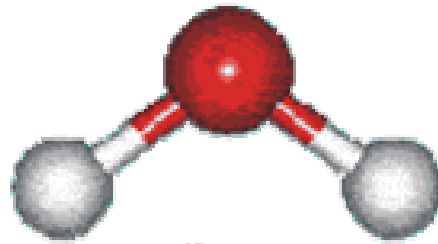
Βασικές Δονήσεις H₂O

$3N-6=3$



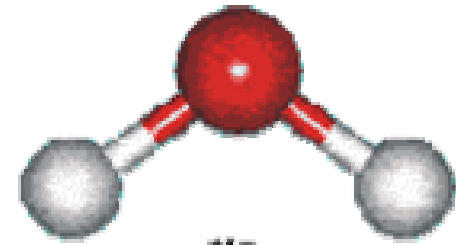
ν_1

symmetric stretch



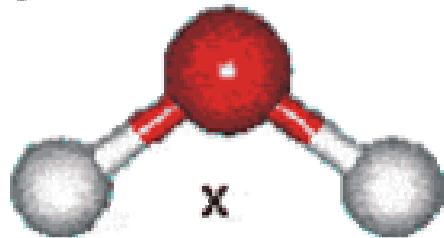
ν_3

asymmetric stretch

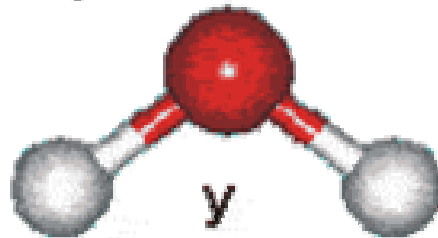


ν_2

bend

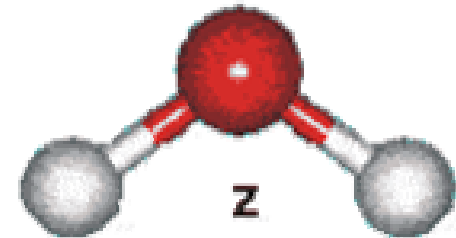


x



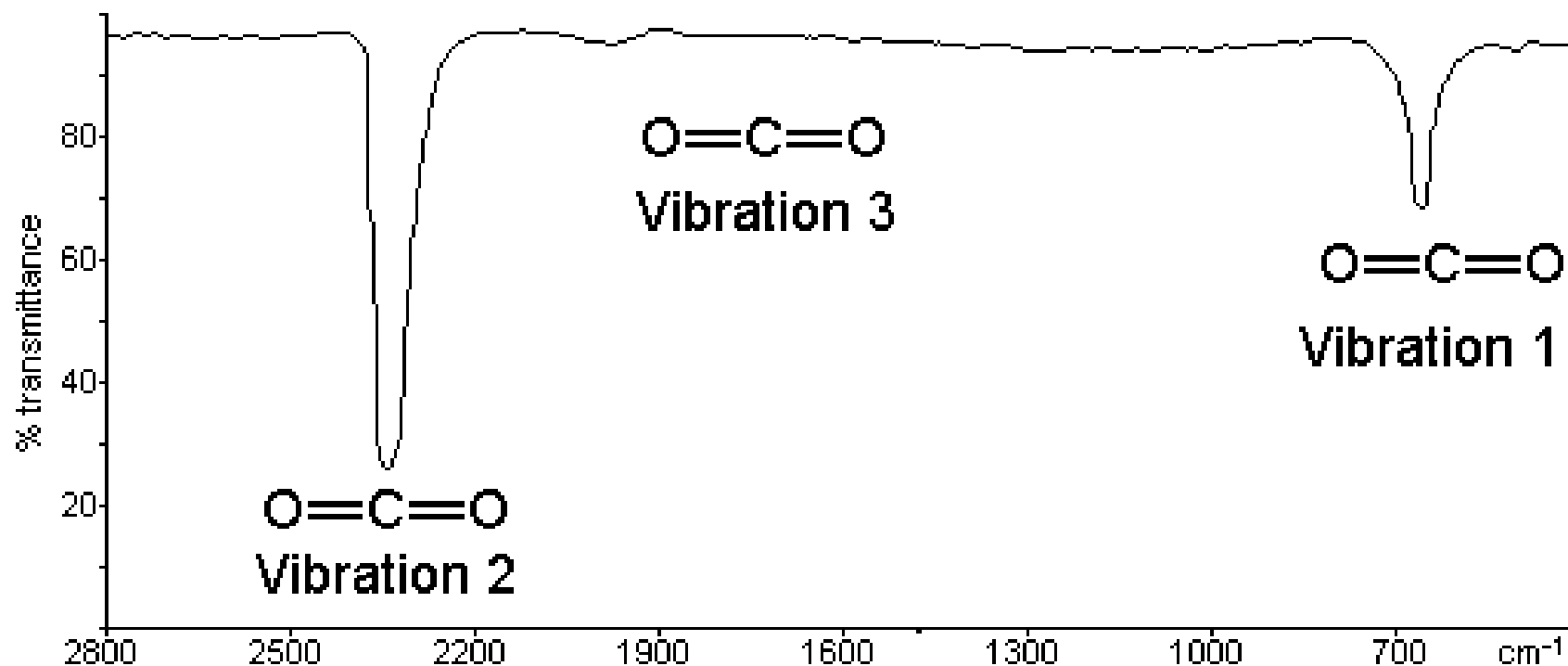
y

librations

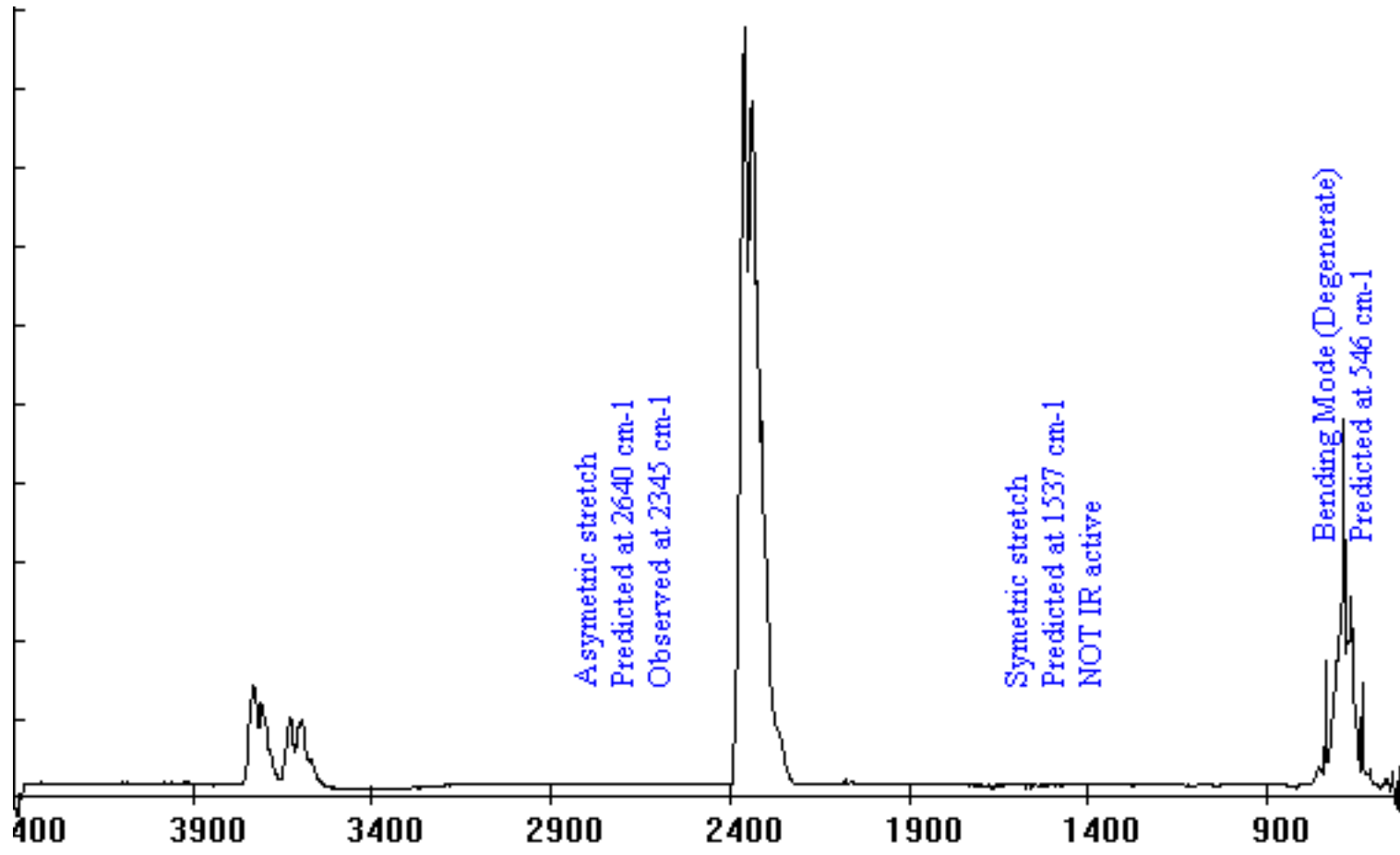


z

Βασικές Δονήσεις CO₂
3N-5 = 4 (2 δονήσεις τάσεως (η μια είναι ανενεργή) και 2 κάμψεως)



Φάσμα IR CO₂



Θεωρητικός Αριθμός Βασικών Δονήσεων Μορίου (2)

- Στην πράξη, ο αριθμός παρατηρούμενων ταινιών στο φάσμα IR συνήθως είναι διαφορετικός από το θεωρητικό αριθμό:
 - Ορισμένες δονήσεις είναι ανενεργές
 - Δύο δονήσεις έχουν την ίδια συχνότητα λόγω συμμετρίας και ταυτίζονται (εκφυλισμένες δονήσεις)
 - Μια ταινία απορροφήσεως εκτός της λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου
 - Μη διαχωριζόμενες ταινίες (παραπλήσιες συχνότητες)

Θεωρητικός Αριθμός Βασικών Δονήσεων Μορίου (3)

- Εμφάνιση πρόσθετων ταινιών απορρόφησης
 - Υπερτονικές (πολλαπλάσια συχνότητα της βασικής)
 - Συνδυασμού (άθροισμα ή διαφορά περισσότερων δονήσεων)
 - Συζεύξεως (ενιαία δόνηση γειτονικών ομάδων)

Πολυπλοκότητα Φάσματος

- Ο μεγάλος αριθμός ταινιών καθιστά το φάσμα IR πολύπλοκο
- Η πολυπλοκότητα προσδίδει μοναδικότητα και ιδιαιτερότητα
- Επιτρέπει την ταυτοποίηση της ένωσης με πλήρη βεβαιότητα και διάκριση από ενώσεις παρόμοιας σύνταξης

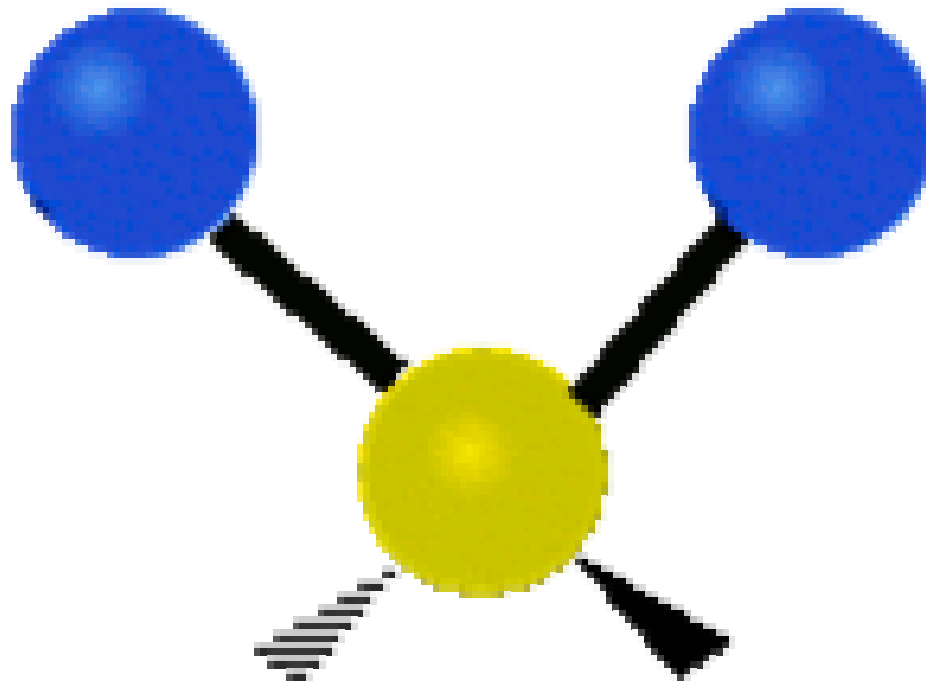
Είδη Δονήσεων (1)

- Δονήσεις Τάσεως ή Εκτατικές (Stretching vibration). Σύμβολο ν
 - Δόνηση κατά μήκος του χημικού δεσμού που συνδέει τα δονούμενα άτομα
 - Αλλάζει η απόσταση μεταξύ των ατόμων
 - Συμμετρική (σύμπτωση κέντρων θετικού και αρνητικού φορτίου σε κάθε δονητική θέση)
 - Ασύμμετρη

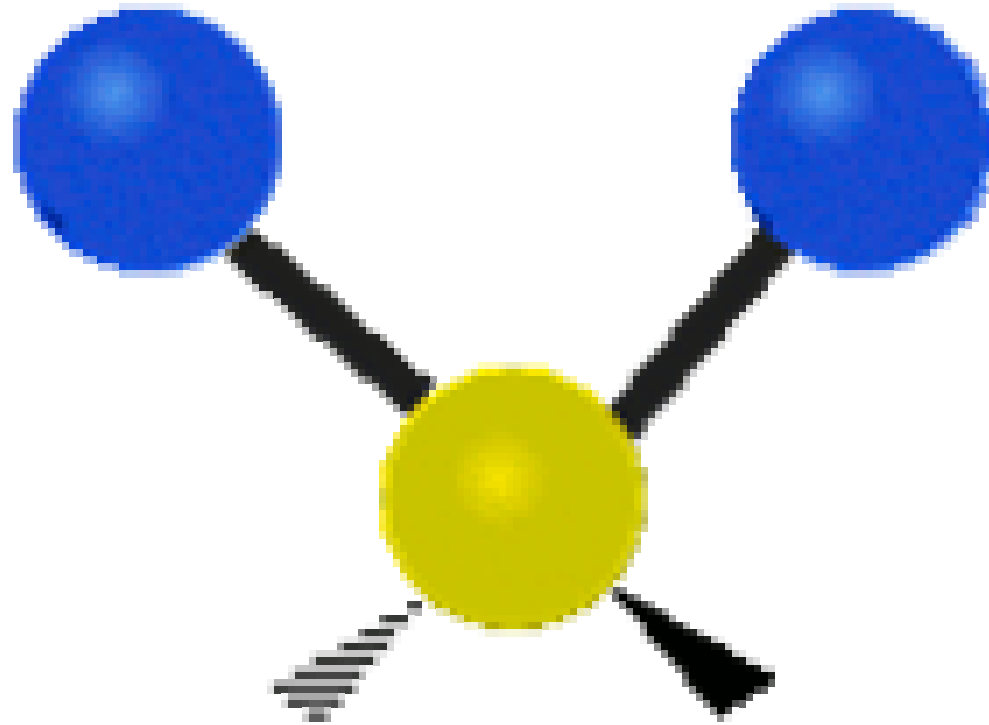
Είδη Δονήσεων (2)

- Δονήσεις κάμψεως (σύμβολο δ)
 - Αλλάζει η γωνία μεταξύ δύο δεσμών
 - Ψαλιδοειδής
 - Λικνιζόμενη
 - Παλλόμενη
 - Συστρεφόμενη

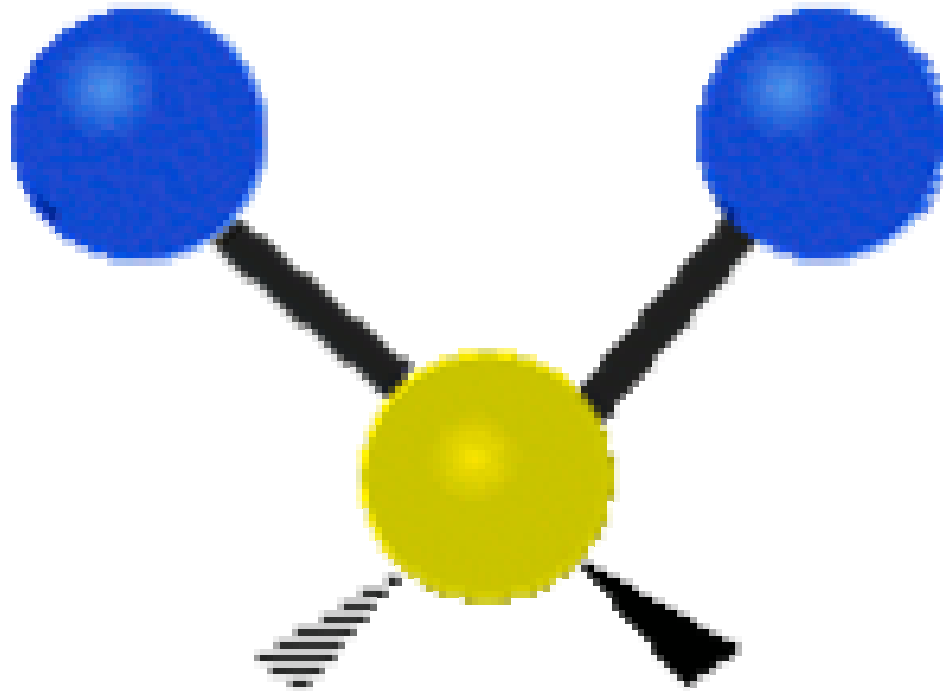
Συμμετρική Δόνηση Τάσεως (Symmetric Stretching Vibration)



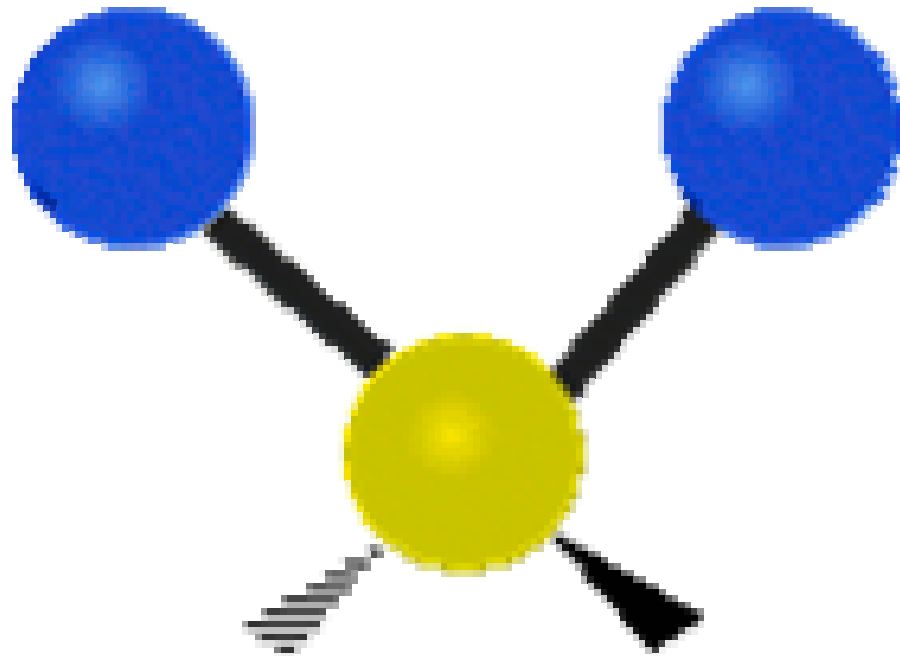
Ασύμμετρη Δόνηση Τάσεως (Asymmetric Stretching Vibration)



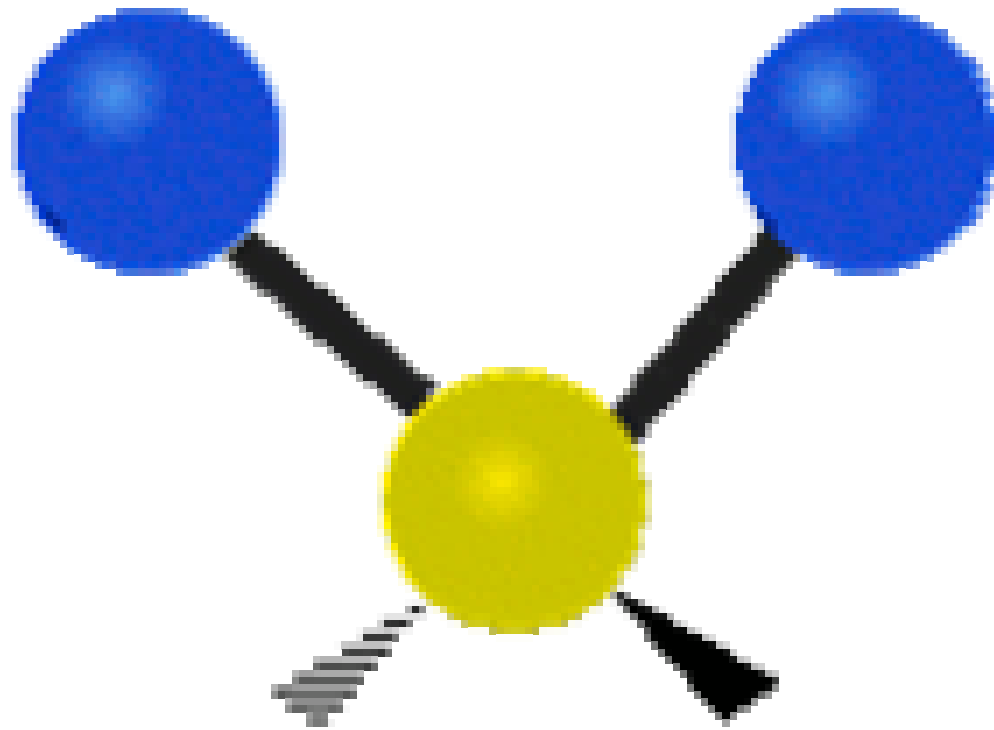
Ψαλιδοειδής Δόνηση Κάμψεως (Scissoring Bending Vibration)



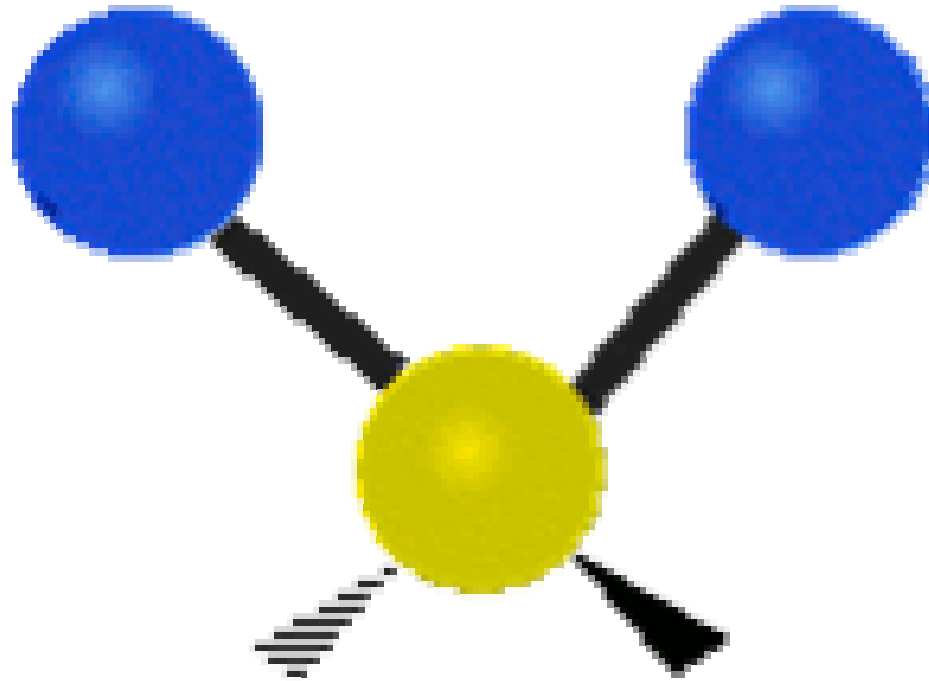
Λικνιζόμενη Δόνηση Κάμψεως (Rocking Bending Vibration)



Παλλόμενη Δόνηση Κάμψεως (Wagging Bending Vibration)



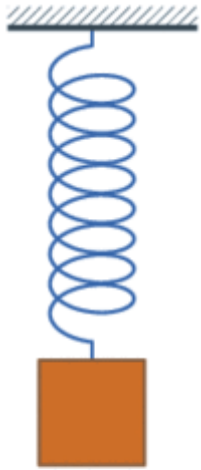
Συστρεφόμενη Δόνηση Κάμψεως (Twisting Bending Vibration)



Υπολογισμός Κατά Προσέγγιση της Συχνότητας Δόνησης ν Δεσμού 2 Ατόμων A-B

- Η συχνότητα δόνησης εξαρτάται από:
 - μάζες δονούμενων ατόμων A και B
 - τα άτομα εκτελούν ταλάντωση σαν 2 σφαίρες συνδεδεμένες με ελατήριο
 - Ισχύ του δεσμού A-B
 - Επηρεάζονται σε μικρό βαθμό από άλλα άτομα που συνδέονται μαζί τους

Υπολογισμός Συχνότητας Δόνησης (1)



$$\bar{\nu} = \frac{1}{2pc} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2pc} \sqrt{k \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 \times m_2} \right)}$$

Υπολογισμός Συχνότητας Δόνησης (2)

- π = σταθερά = 3,1416...
- κ = σταθερά δυνάμεως δεσμού (dyn/cm)
- μ = ανηγμένη μάζα $(m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$
όπου m_1 και m_2 οι μάζες των δύο
ατόμων σε γραμμάρια
- c = ταχύτητα φωτός

Calculating stretching frequencies

Hooke's law :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{m}}$$

$\bar{\nu}$: Frequency in cm^{-1}

c : Velocity of light $\Rightarrow 3 * 10^{10}$ cm/s

K : Force constant \Rightarrow dynes /cm

m : masses of atoms in grams

$$m = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2 (6.02 * 10^{23})}$$

$$\bar{\nu} = 4.12 \sqrt{\frac{K}{m}}$$

C—C $K = 5 * 10^5$ dynes/cm

C=C $K = 10 * 10^5$ dynes/cm

C \circ C $K = 15 * 10^5$ dynes/cm

Συσχέτιση Συχνότητας - Δομής

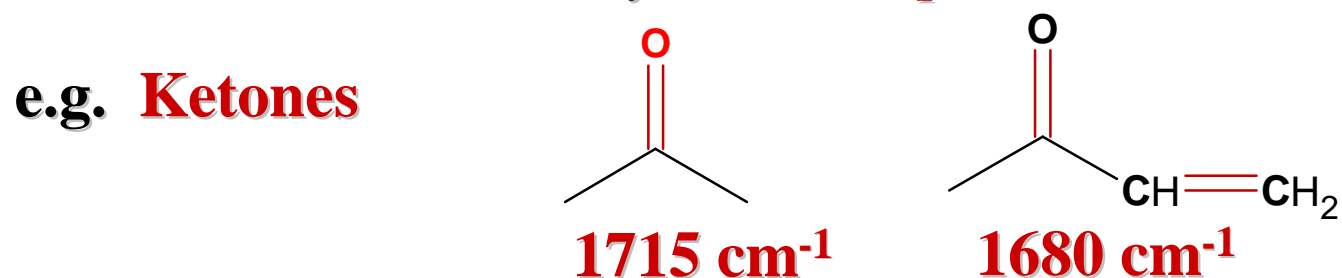
- Η συχνότητα δονήσεως δεσμού μεταξύ δύο ατόμων ή ομάδων ατόμων επηρεάζεται ελάχιστα από αλλαγές στο μοριακό περιβάλλον
- Παράδειγμα η καρβονυλική ομάδα $C=O$ απορροφά σε συχνότητα 1700 cm^{-1} , για όλες τις αλδεΐδες και κετόνες

General IR comments

Precise treatment of vibrations in molecule is not feasible here
Some information from IR is also contained in MS and NMR

Certain bands occur in **narrow regions** : OH, CH, C=O

Detail of the structure is revealed by the **exact position** of the band



Region 4000 – 1300 : Functional group

Absence of band in this region can be used to deduce absence of groups

Caution: some bands can be very broad because of hydrogen bonding

e.g. **Enols v. broad OH, C=O absent!!**

Weak bands in high frequency are extremely useful : S-H, C≡C, C≡N

Lack of strong bands in 900-650 means no aromatic

Stretch	Alkanes,	Alkenes,	Alkynes
C-H :	<3000 cm ⁻¹	>3000 cm ⁻¹	3300 cm ⁻¹ sharp
C-C	Not useful		
C=C		1660-1600 cm ⁻¹ conj. Moves to lower values Symmetrical : no band	
C ^o C			2150 cm ⁻¹ conj. Moves to lower values Weak but very useful Symmetrical no band
Bending	CH ₂ Rocking 720 cm ⁻¹ indicate Presence of 4-CH ₂	1000-700 cm ⁻¹ Indicate substitution pattern	^o C-H ~630 cm ⁻¹ Strong and broad Confirm triple bond

Περιοχές Φάσματος IR με βάση τα άτομα ή ομάδες των οποίων οι δονήσεις προκαλούν απορρόφηση στην περιοχή

1. **Περιοχή τάσεως υδρογόνου** (4000-2500 cm^{-1}). Απορροφούν δονήσεις τάσεως C-H, O-H, N-H, S-H
2. **Περιοχή τάσεως τριπλού δεσμού** (2500-2000 cm^{-1}). Απορροφούν τριπλοί δεσμοί άνθρακος – άνθρακος και άνθρακος – αζώτου, και οι δύο διπλοί δεσμοί (C=C=C, N=C=O)

Περιοχές Φάσματος IR με βάση τα άτομα ή ομάδες των οποίων οι δονήσεις προκαλούν απορρόφηση στην περιοχή

3. **Περιοχή τάσεως διπλού δεσμού** ($2000-1600\text{ cm}^{-1}$).
Υπεύθυνες για απορρόφηση οι δονήσεις δεσμών C=C, C=O, C=N

4. **Περιοχή τάσεως και κάμψεως απλού δεσμού** ($1500-700\text{ cm}^{-1}$).

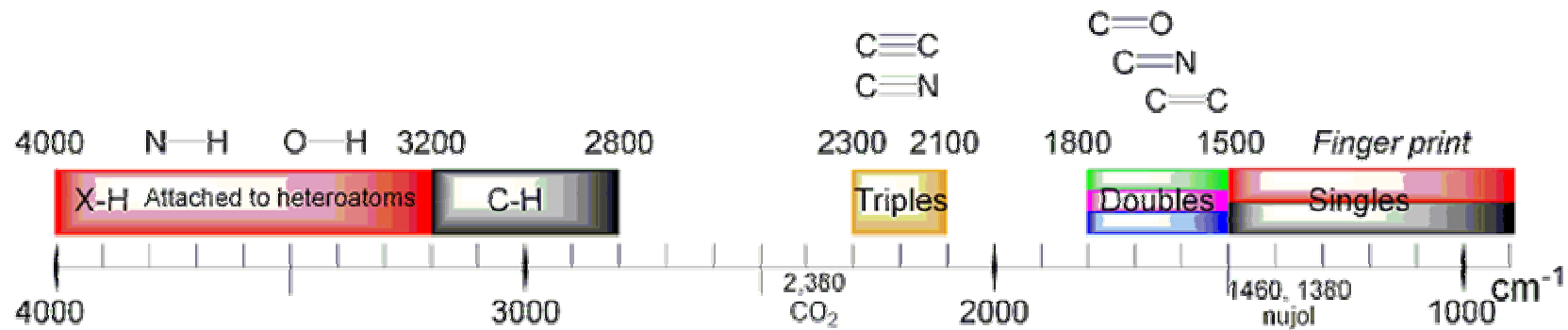
Εμφανίζονται πολλές απορροφήσεις, δονήσεις κάμψεως δεσμών C-H και δονήσεις τάσεως και κάμψεως απλών δεσμών μεθυλενίου, μεθυλίου, αμινομάδων.

Ονομάζεται **περιοχή αποτυπωμάτων** (fingerprint region). Το φάσμα στην περιοχή αυτή χαρακτηρίζει το μόριο ως σύνολο (**δακτυλικό αποτύπωμα**)

Περιοχές Φάσματος IR με βάση τα άτομα ή ομάδες των οποίων οι δονήσεις προκαλούν απορρόφηση στην περιοχή

5. Περιοχή **άπω υπερύθρου** ($\bar{\nu} < 400 \text{ cm}^{-1}$), συμβαίνουν δονήσεις σκελετού ή αναπνοής, αναφέρονται στο σύνολο των δεσμών, κυρίως σε κυκλικές ενώσεις

Περιοχές Φάσματος IR

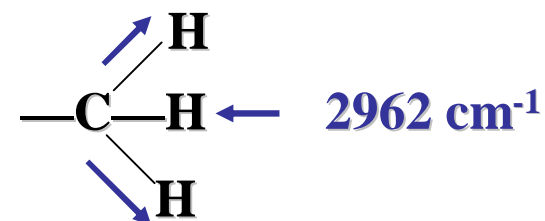
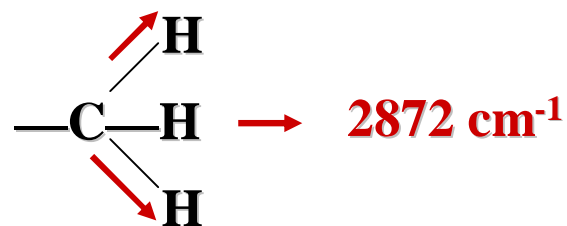


Symmetrical and asymmetrical stretch

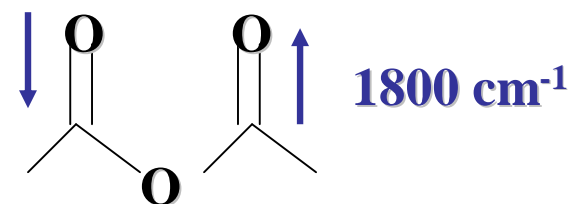
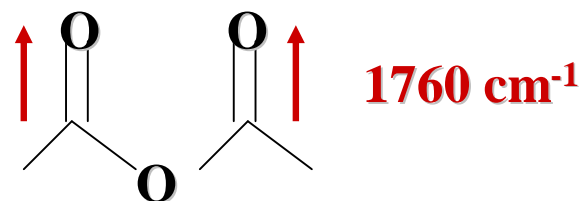
Symmetrical Stretch

Asymmetrical Stretch

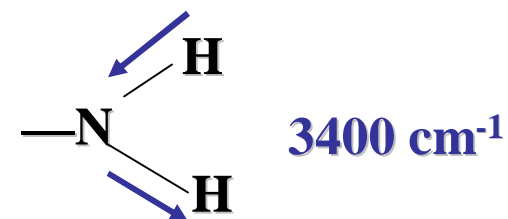
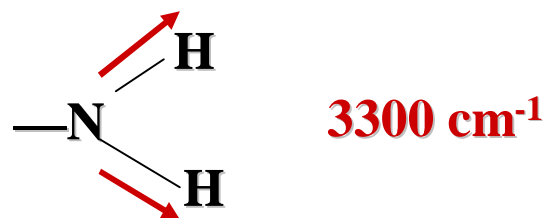
Methyl



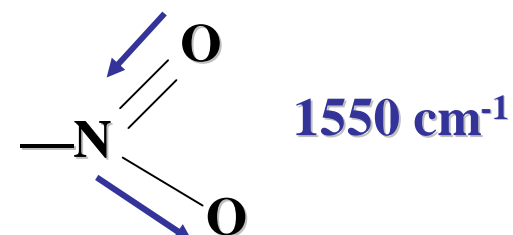
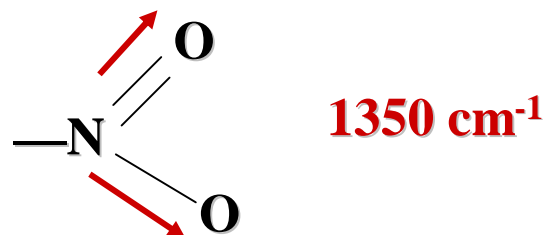
Anhydride



Amino



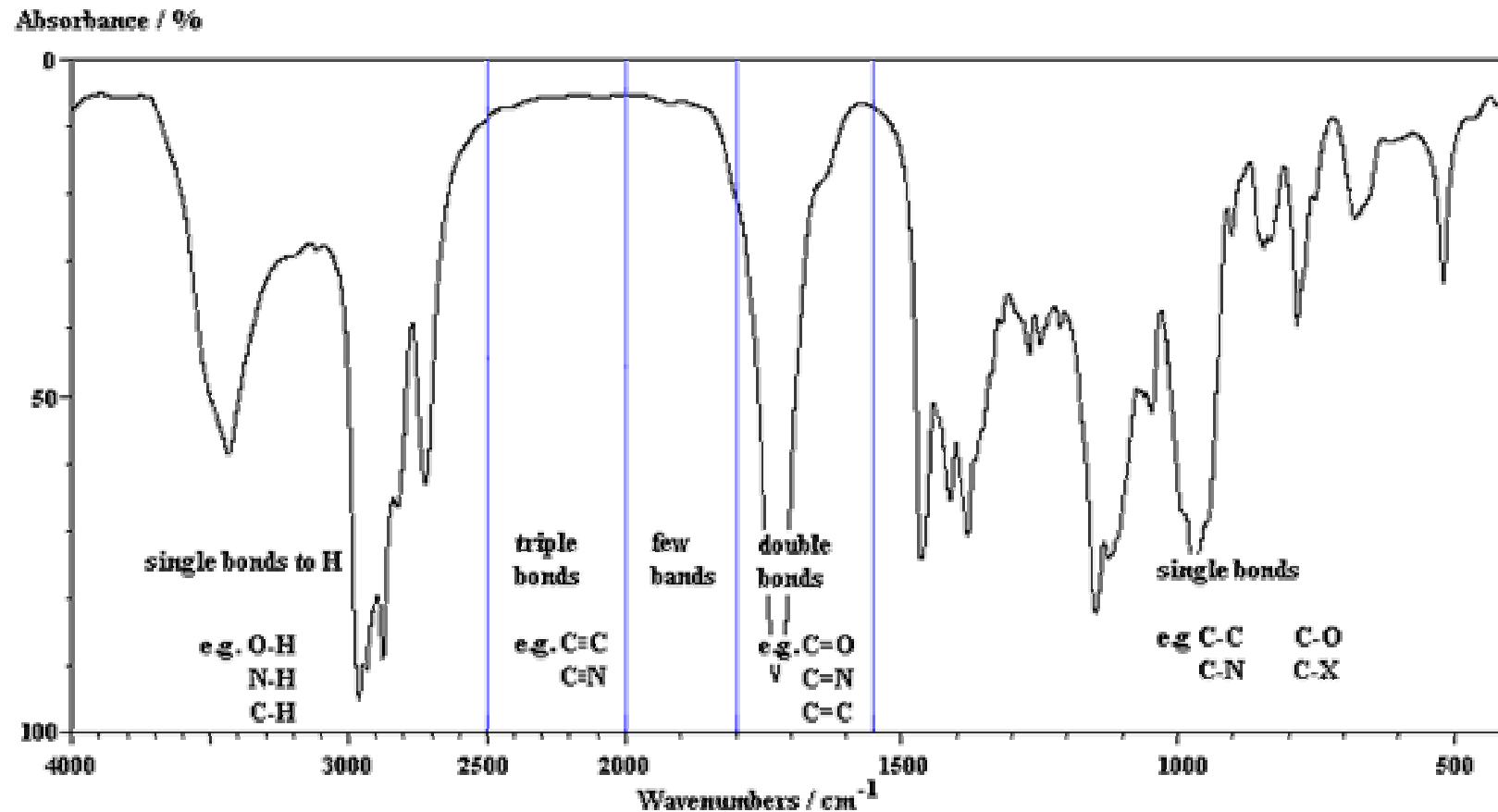
Nitro



Γραφική Απεικόνιση Φάσματος IR

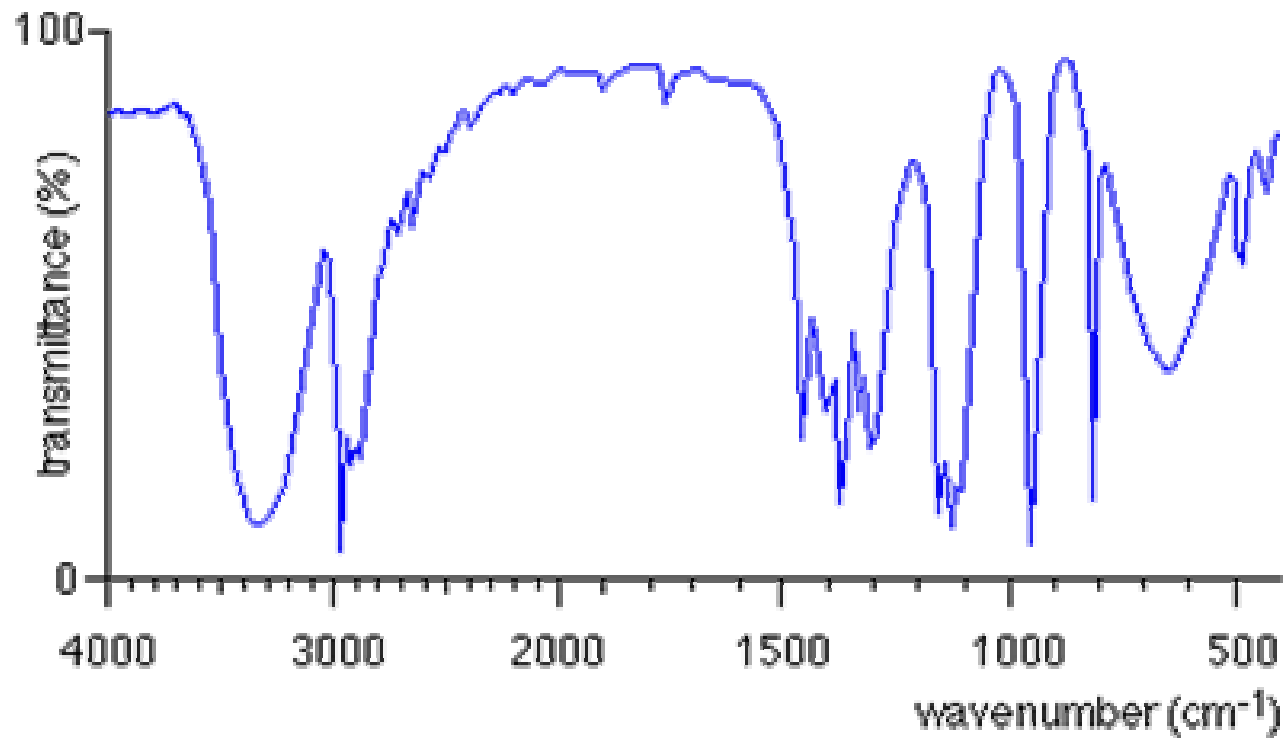
- Μεταβολή διαπερατότητας (τεταγμένη) ή απορρόφησης (σπάνια) συναρτήσει μήκους κύματος σε μm ή συνηθέστερα του κυματαριθμού σε cm^{-1}

Περιοχές Φάσματος IR

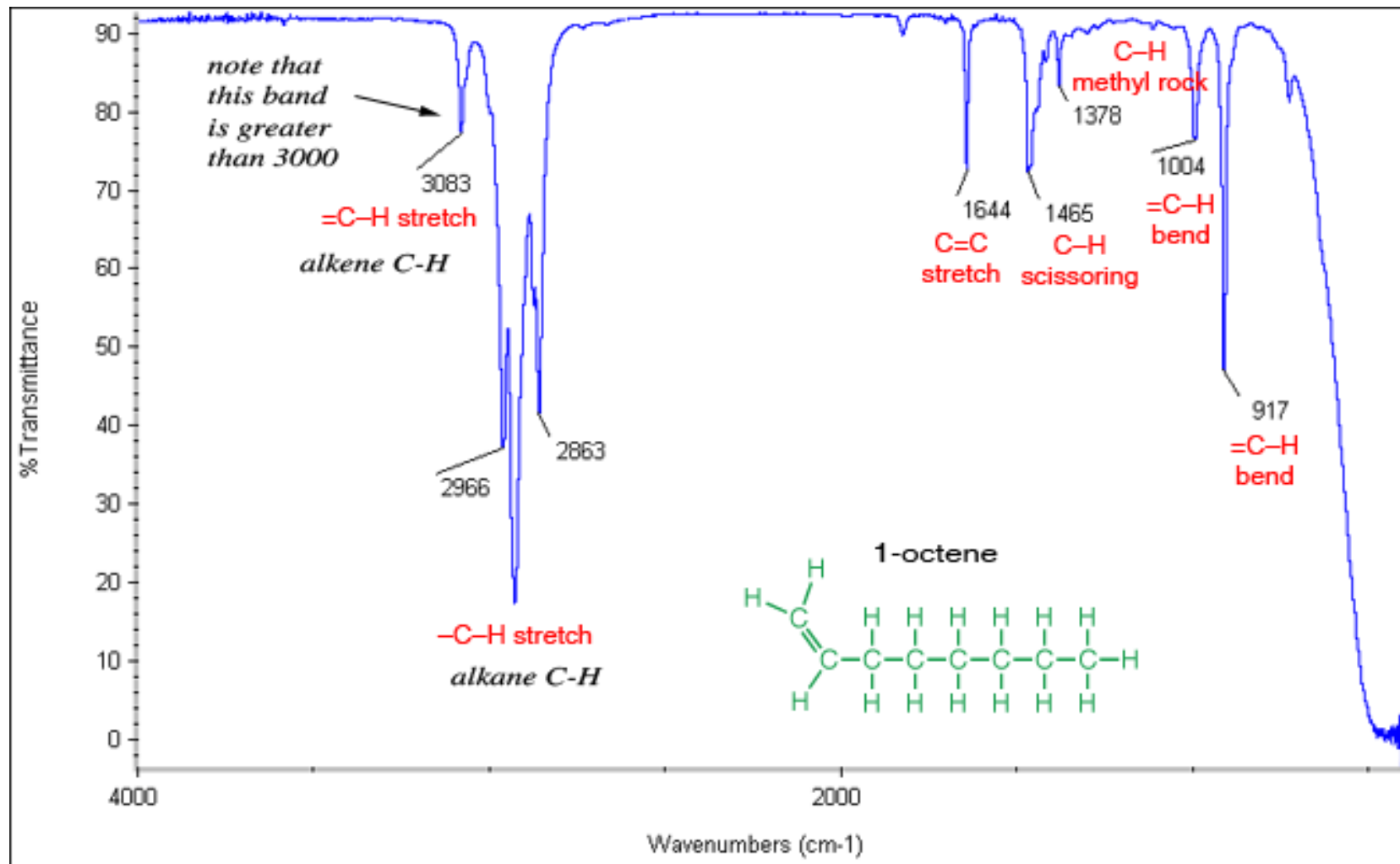


Φάσμα IR Προπανόλης-2

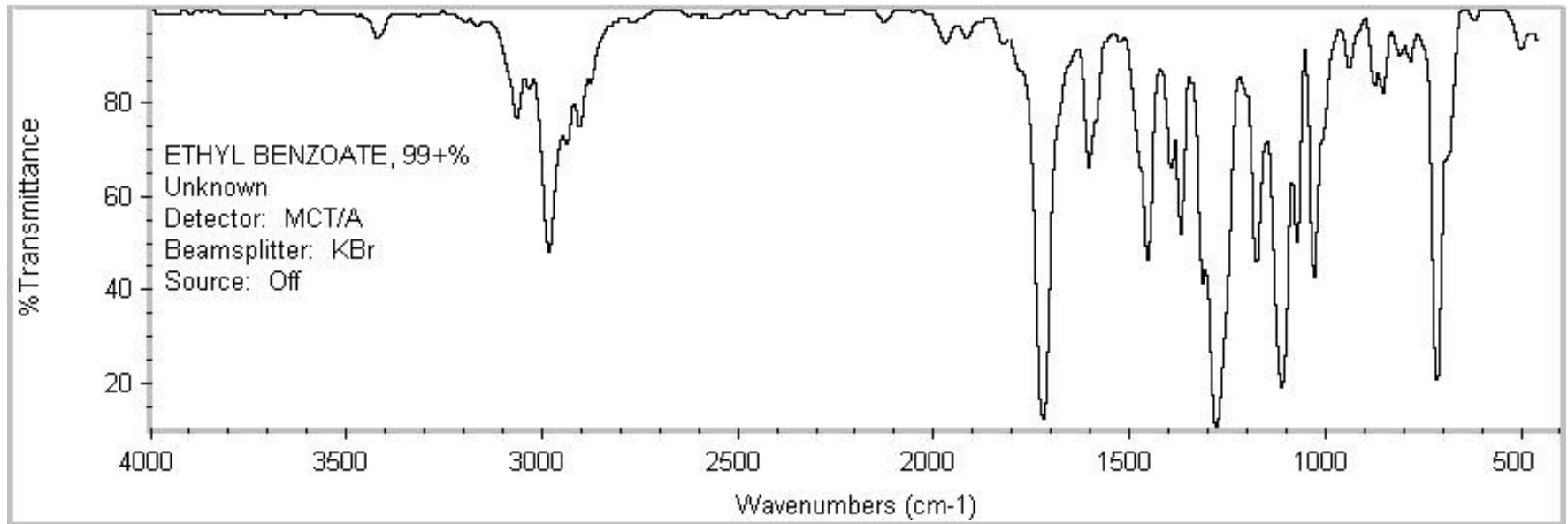
infra-red spectrum of propan-2-ol, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$



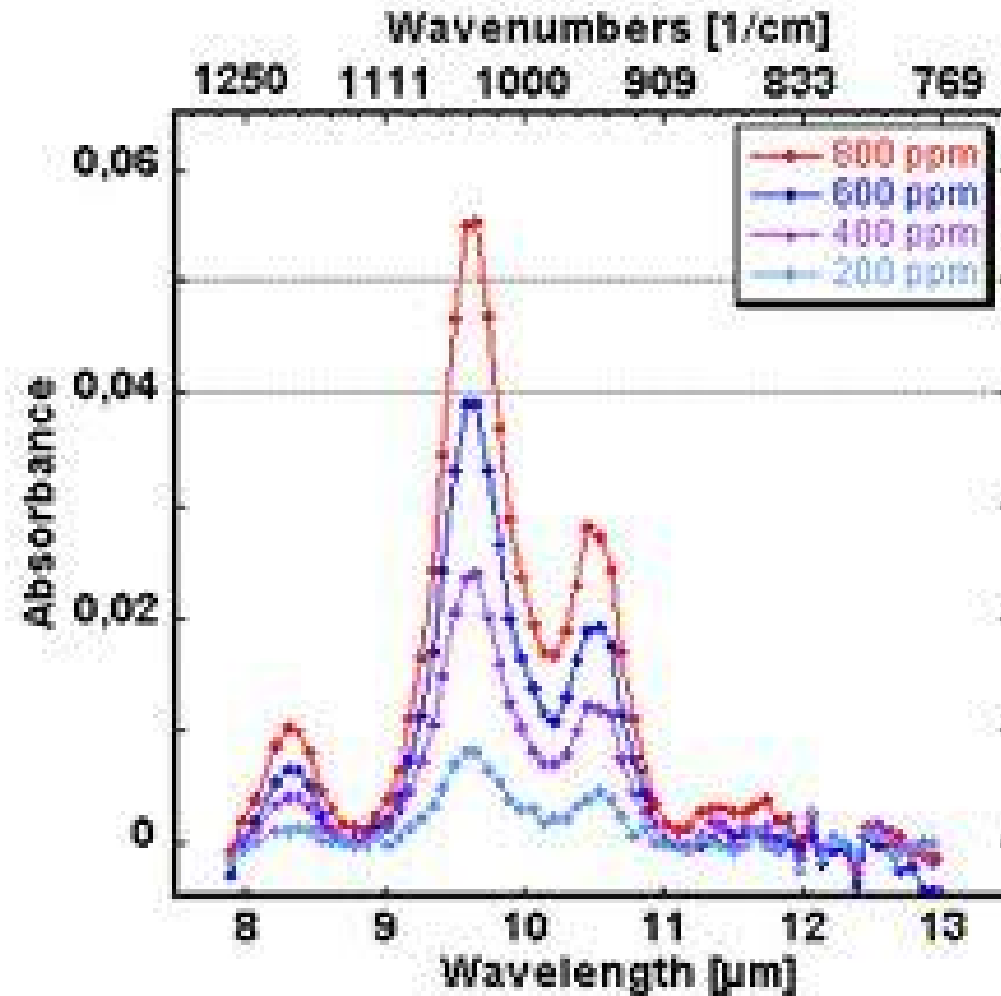
Διερεύνηση Φάσματος IR 1-Οκτενίου



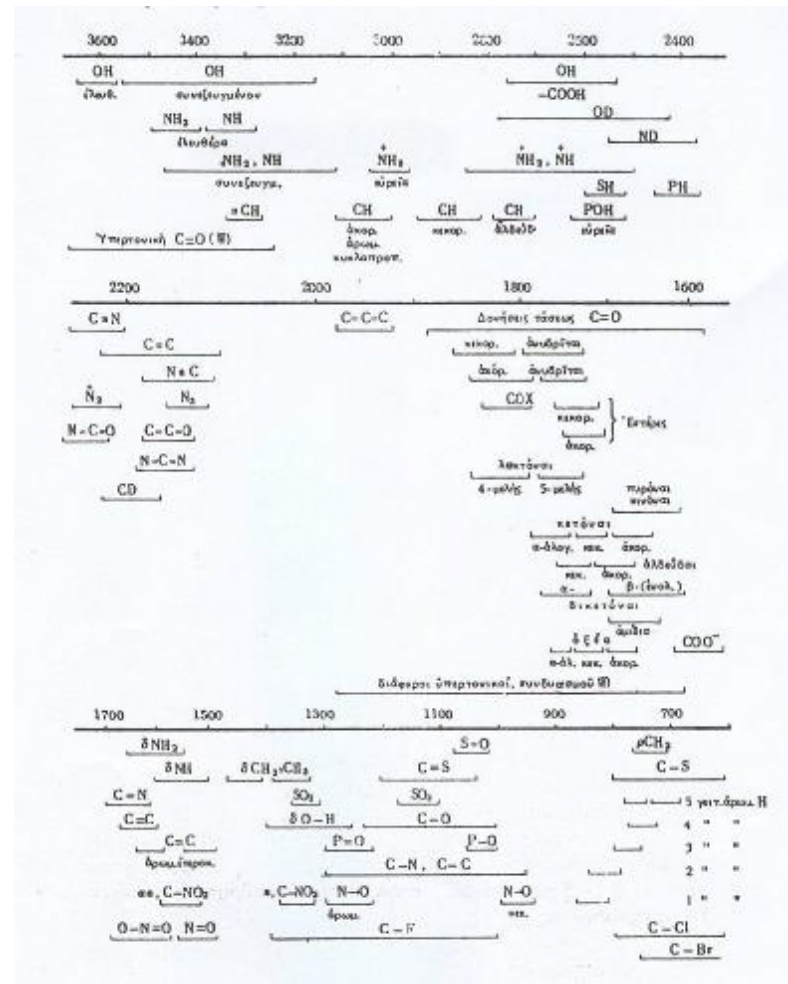
Φάσμα IR Βενζοϊκού Αιθυλεστέρα



Φάσμα Απορρόφησης IR



Πίνακας Χαρακτηριστικών Απορροφήσεων στο IR διαφόρων Ομάδων (cm^{-1})



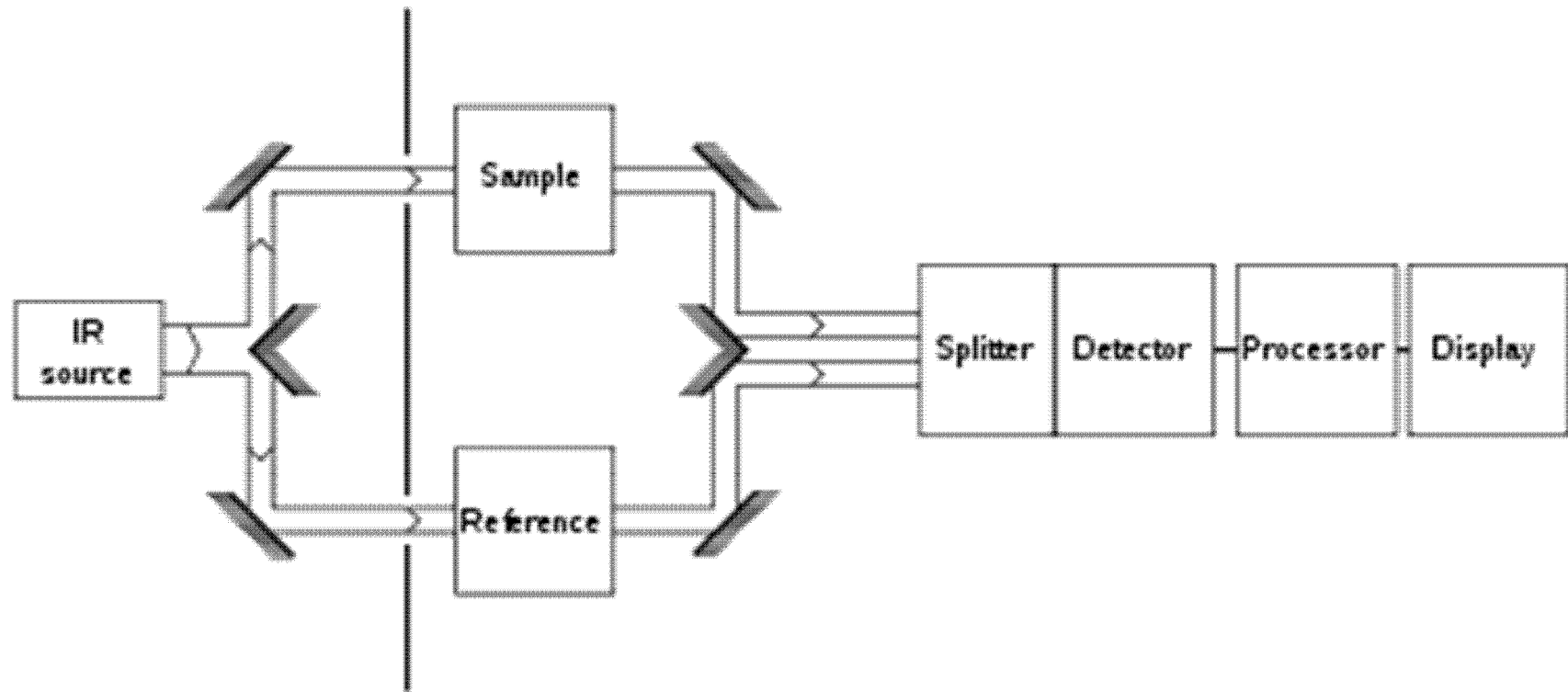
ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑΣ IR

- Ίδιες λειτουργικές μονάδες με φασματοφωτόμετρα UV-Vis
- Βασική διαφορά η θέση της κυψελίδας
 - UV-Vis: η κυψελίδα μετά το μονοχρωμάτορα για να αποφευχθεί αποσύνθεση ορισμένων ενώσεων κατά την έκθεση του δείγματος σε ισχυρή ακτινοβολία UV
 - IR: το δείγμα τοποθετείται πριν το μονοχρωμάτορα:
 - Για ελαχιστοποίηση παράσιτης ακτινοβολίας από το δείγμα και την κυψελίδα
 - Για προφύλαξη του (θερμικού) ανιχνευτή από ακτινοβολία που δεν επιλέγεται από το μονοχρωμάτορα
 - Η παράσιτη ακτινοβολία σοβαρό πρόβλημα στο IR παρά στο UV-Vis

Φασματοφωτόμετρο IR

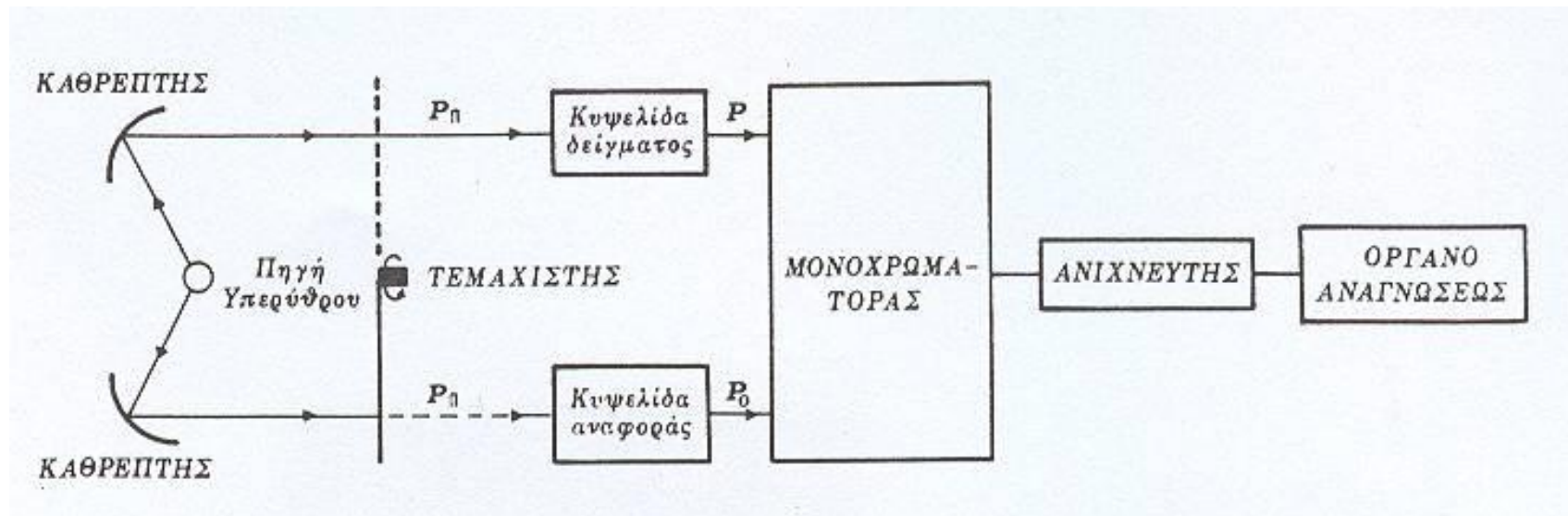
Θέση Κυψελίδας Πριν Μονοχρωμάτορα



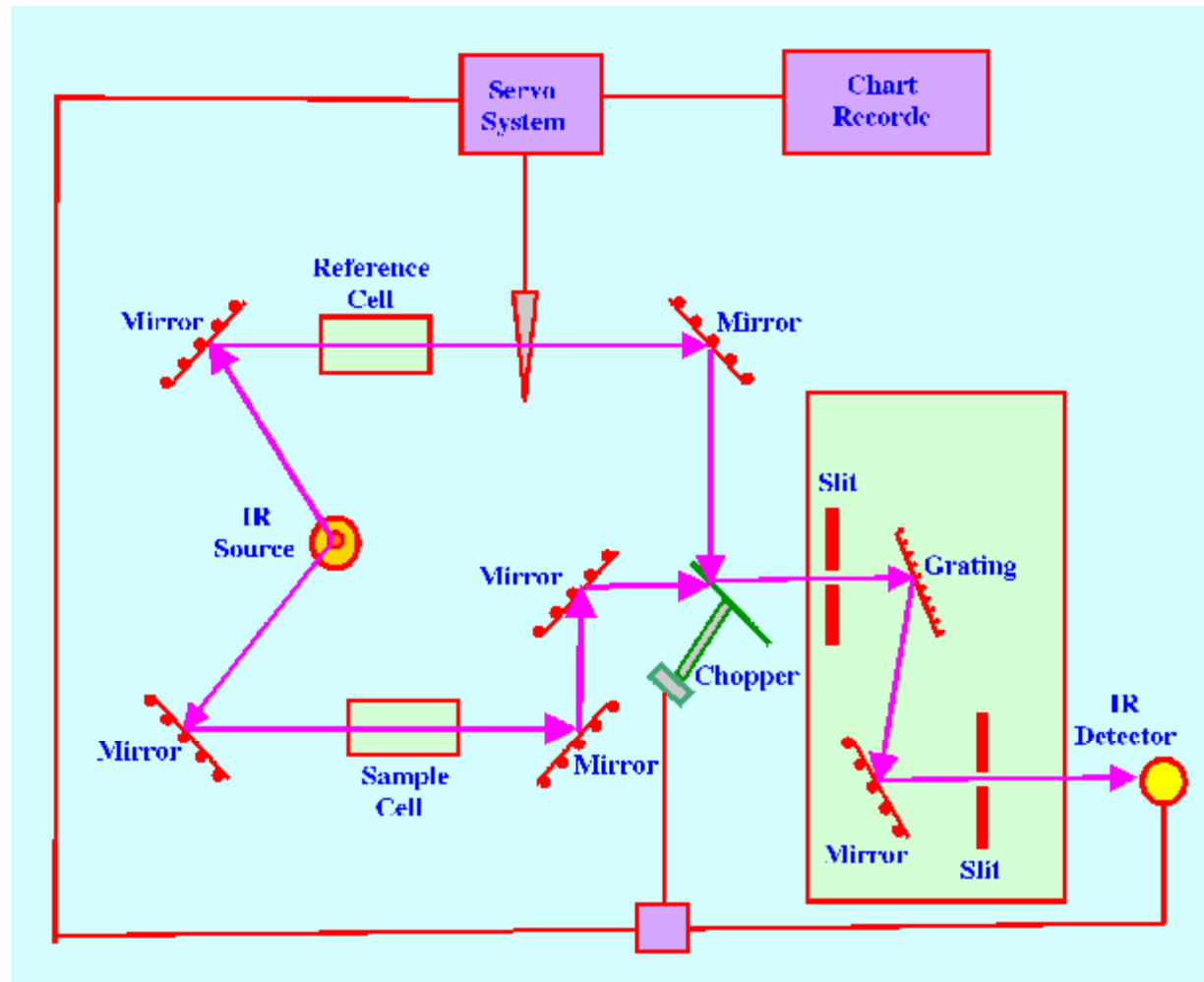
Φασματοφωτόμετρα IR

- Κατά αποκλειστικότητα διπλής δέσμης – μηδενισμού
 - Μείωση παρεμποδιστικής δράσης υδρατμών και CO₂ ατμόσφαιρας (εμφανίζουν πολλές ταινίες απορροφήσεως στην περιοχή 2,7-15 μm)
 - Ελαχιστοποίηση επίδρασης σκέδασης ακτινοβολίας

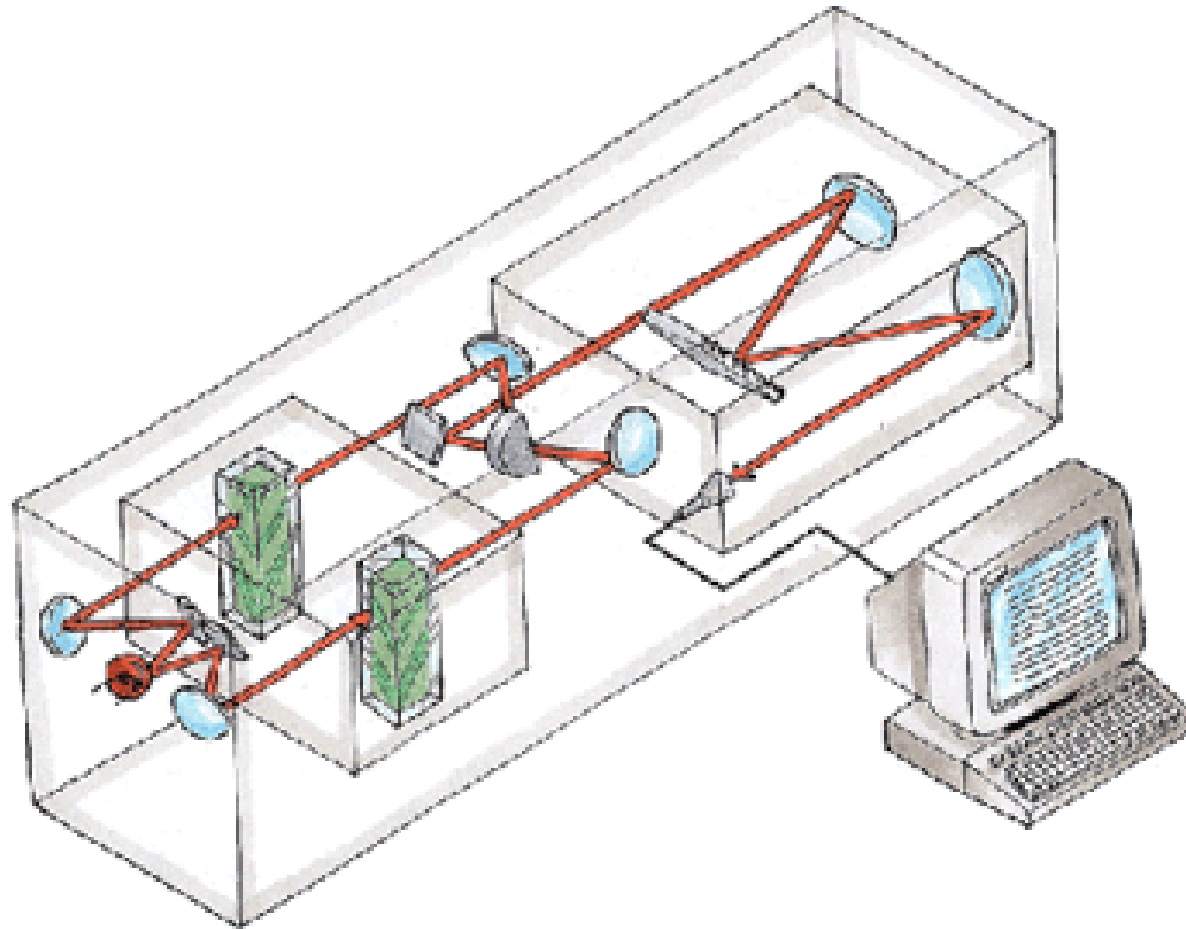
Σχηματικό Διάγραμμα Φασματοφωτομέτρου IR Διπλής Δέσμης



Σχηματικό Διάγραμμα Φασματοφωτομέτρου IR Διπλής Δέσμης



Σχηματικό Διάγραμμα Φασματοφωτομέτρου IR Διπλής Δέσμης



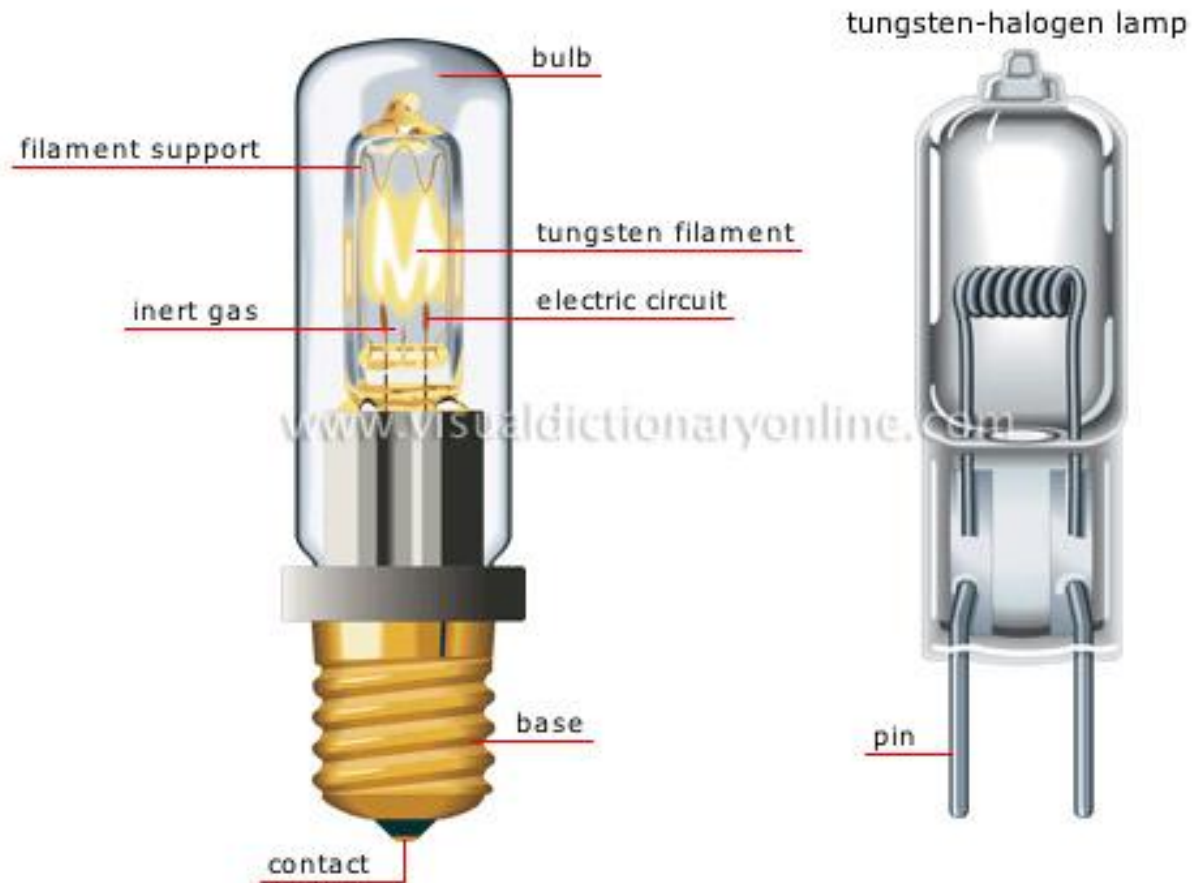
Πηγές Ακτινοβολίας IR

- Λυχνία βολφραμίου (σε φθηνά όργανα)
- Κυρίως:
 - **Λυχνία πυρακτώσεως Nernst** (0,4-20 μm)
Οξειδία σπάνιων γαιών ($\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$), σχήμα κοίλης καθόδου, θερμαίνεται ηλεκτρικά 1500 – 2000 $^{\circ}\text{C}$
 - **Λυχνία Globar** (1-10 μm)
Ράβδος από φρυγμένο πυριτιοκαρβίδιο (SiC), θερμαίνεται στους 1300-1700 $^{\circ}\text{C}$

Πηγές Ακτινοβολίας IR

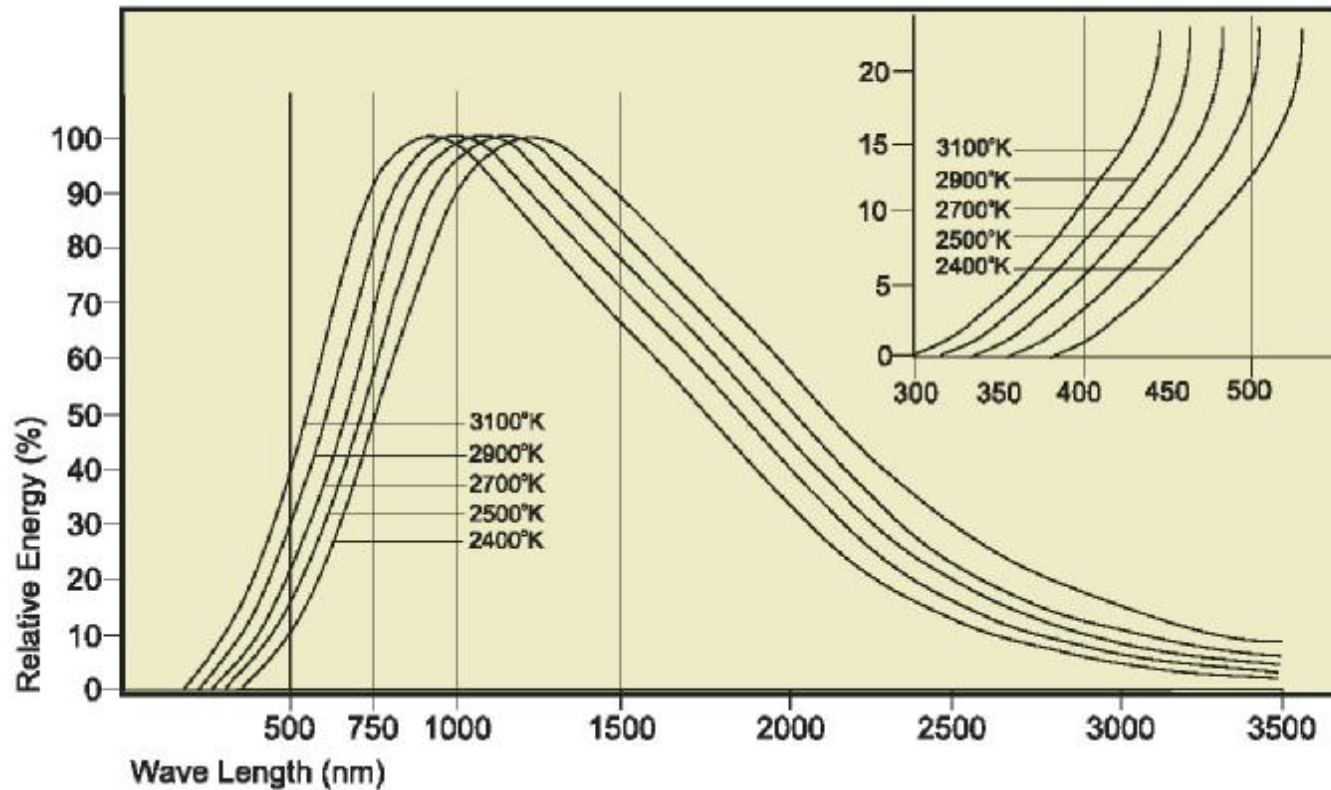
- Φάσμα εκπομπής πηγών εμφανίζει μέγιστο 2-3 μm , με απότομη πτώση σε μικρότερα και μεγαλύτερα μήκη κύματος
- Ανάγκη χρήσεως διάταξης διπλής δέσμης
- Κύριο πρόβλημα η μικρή ένταση πηγών ακτινοβολίας
 - Υπερνίκηση προβλήματος με χρήση λυχνίας λέιζερ

Λυχνία Βολφραμίου για IR

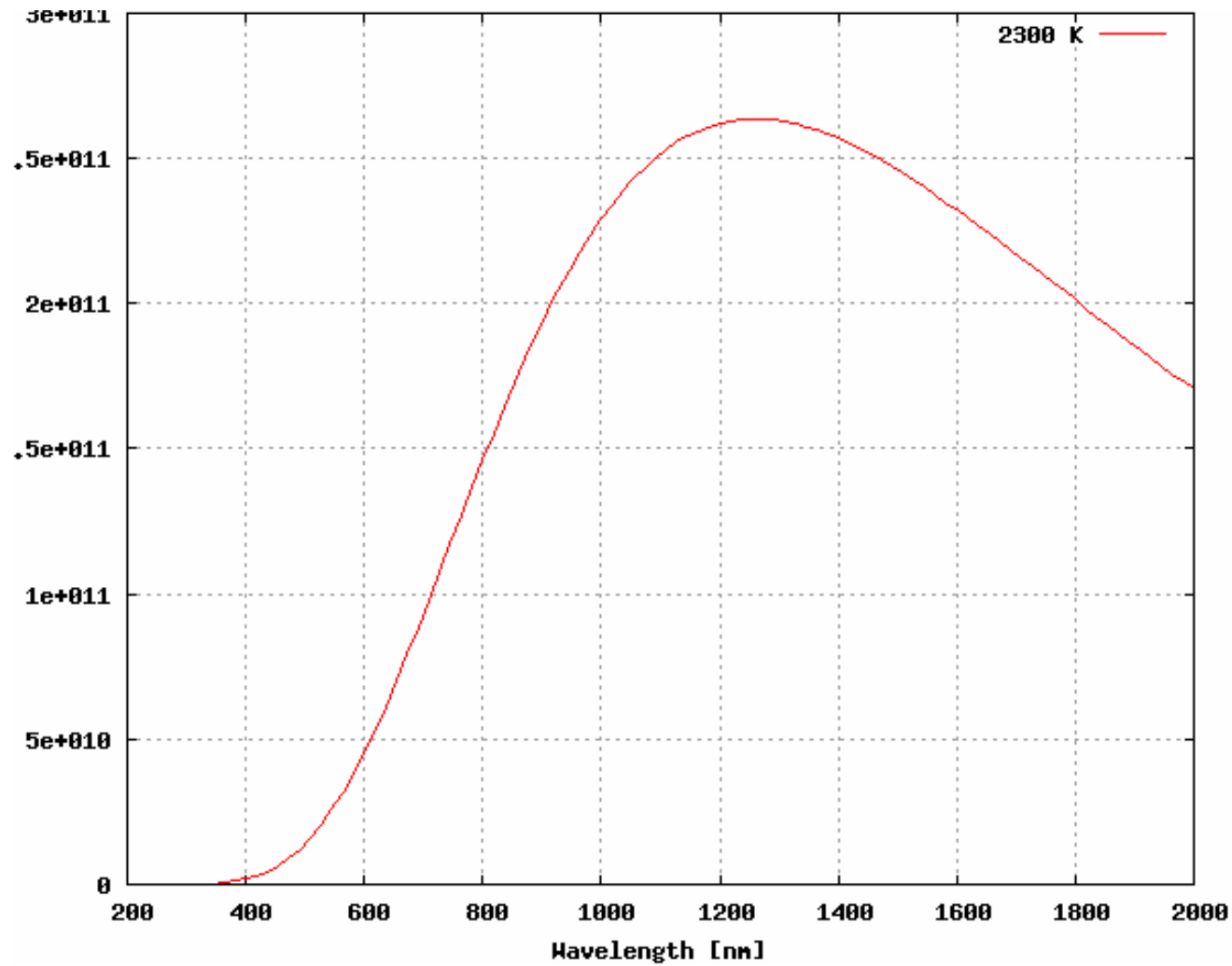


Φάσμα εκπομπής λυχνίας βολφραμίου

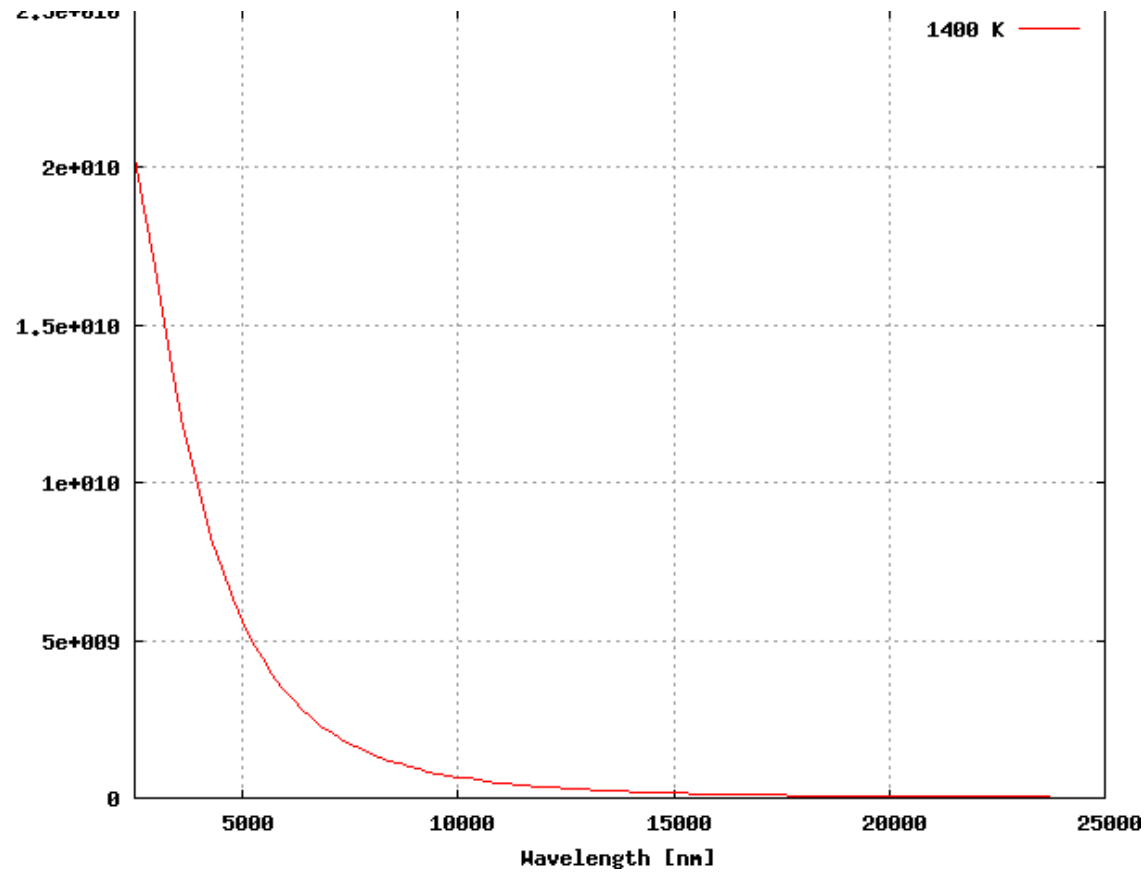
Figure 2: Spectral Radiation Output for Tungsten Filament Lamps (Including Halogen Lamps & Technical Lamps).



Λυχνία Nernst



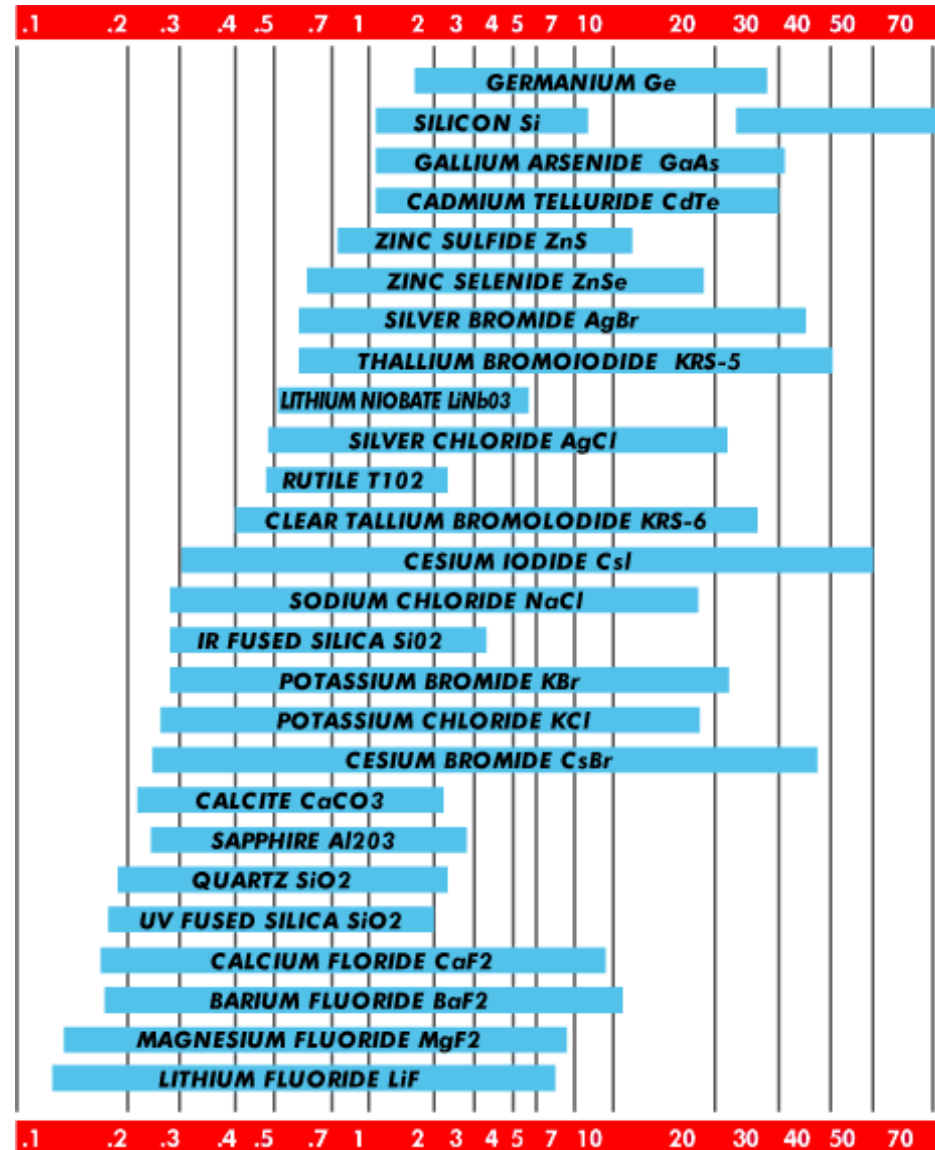
Λυχνία Global (Glow + Bar)



Επιλογείς Μήκους Κύματος περιοχή IR

- Φίλτρα συμβολής
- Πρίσματα
- Φράγματα
- Η ύαλος δεν επιτρέπει δίοδο ακτινοβολίας IR
 - Φακοί και πρίσματα κατασκευασμένα από υλικά περατά στο IR, NaCl και CsBr
 - Αντί δαπανηρών και εύθραυστων πρισματών και φακών χρησιμοποιούνται ανακλαστικά φράγματα και κοίλα κάτοπτρα

Υλικά Περαιτά στο IR



Ανιχνευτές IR (1)

- Θερμοζεύγη (θερμοηλεκτρικές στήλες)
 - Ανιχνεύουν θερμότητα που παράγεται κατά την απορρόφηση ακτινοβολίας IR από μαυρισμένη επιφάνεια (θερμοηλεκτρικό φαινόμενο)
- Φωτοαγωγικά κύτταρα
 - Αγωγιμότητα λεπτού στρώματος ημιαγωγού CdS ή PbS αυξάνει κατά την πρόσπτωση ακτινοβολίας IR

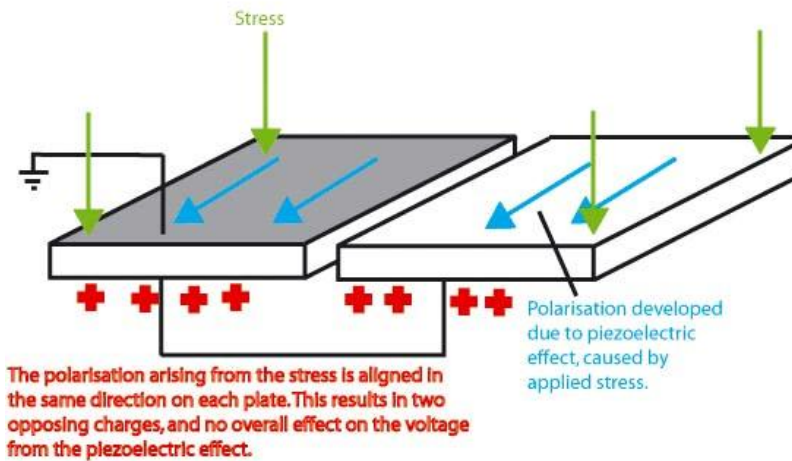
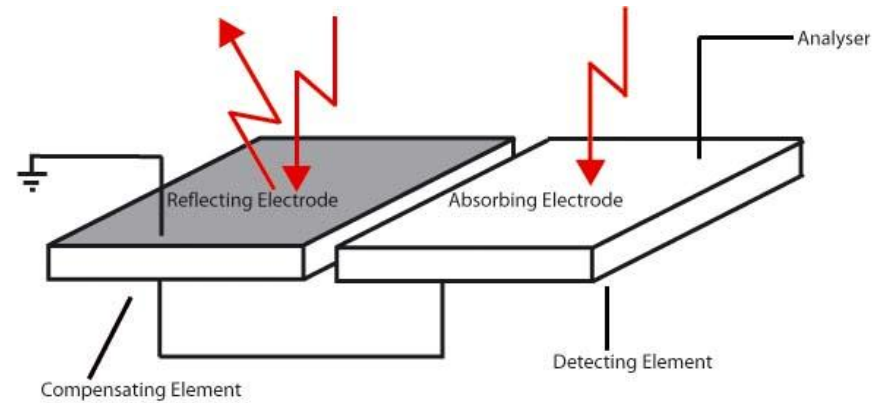
Ανιχνευτές IR (2)

- Βολόμετρα ή θερμίστορς
 - Παρακολουθείται η μεταβολή αντίστασης ελάσματος με μεγάλο θερμικό συντελεστή κατά την πρόσπτωση ακτινοβολίας IR
- Αερικά κύτταρα Golay
 - Δοχείο πλήρες αερίου με τοιχώματα ελαστικής μεμβράνης.
 - Η ακτινοβολία διαστέλλει το αέριο και μετακινείται διάφραγμα με κατοπτρική επιφάνεια
 - Ανακλάται φωτεινή δέσμη που παρακολουθείται από φωτοκύτταρο

Ανιχνευτές IR (3)

- Σχετικά χαμηλής ευαισθησίας
- Αυξημένοι χρόνοι (5-15 min) για εξέταση δείγματος

Αρχή Θερμοηλεκτρικού Ανιχνευτή IR



Θερμοηλεκτρικός Ανιχνευτής IR (Pyroelectric Sensor)

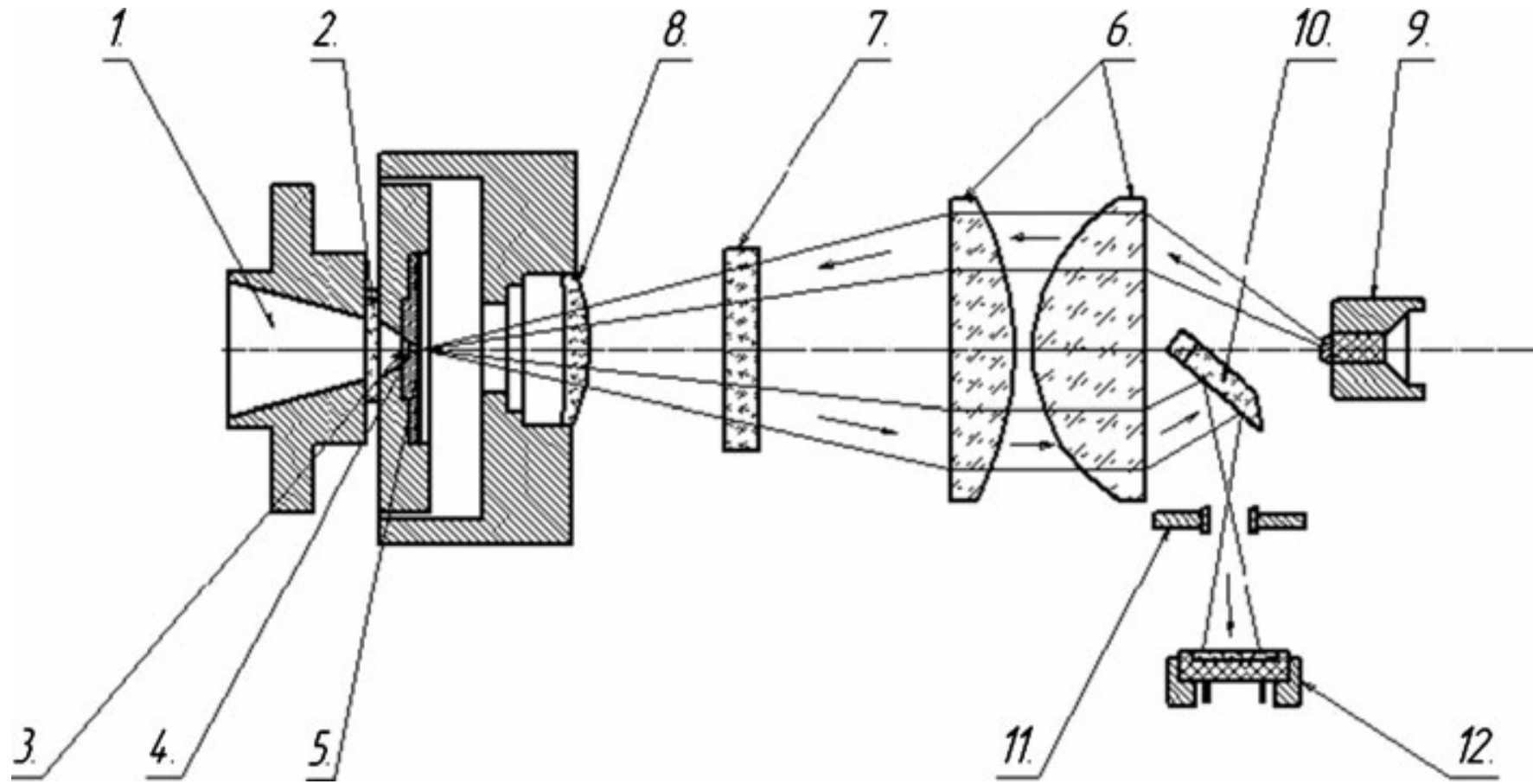


Ανιχνευτής Θερμίστορ



Σχηματικό Διάγραμμα Αερικού Κυττάρου Golay

(3) Φίλτρο απορρόφησης, (5) Μεμβράνη



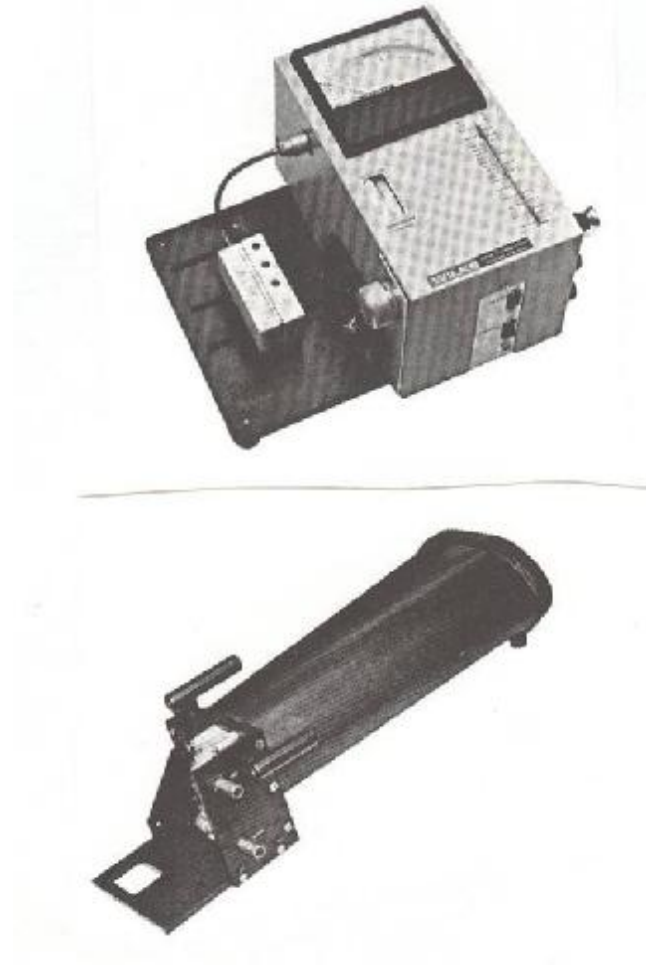
Φωτόμετρα IR χωρίς επιλογή μήκους κύματος (1)

- Για συνεχή παρακολούθηση συγκέντρωσης συστατικού σε ρεύματα αερίων (process-stream analyzers)
- Η ακτινοβολία IR διέρχεται ταυτόχρονα από δύο όμοιες κυψελίδες
- Στη μια κυψελίδα τίθεται ή διέρχεται το δείγμα και στην άλλη βρίσκεται υλικό αναφοράς (π.χ. Καθαρός αέρας για ανάλυση ατμοσφαιρικών ρύπων)

Φωτόμετρα IR χωρίς επιλογή μήκους κύματος (2)

- Ανίχνευση ακτινοβολίας από δύο ανιχνευτές
- Καταγράφεται η διαφορά των δύο σημάτων, που είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του μετρούμενου συστατικού

Φασματοφωτόμετρα IR χωρίς Επιλογή Μηκών Κύματος



Αναλυτής CO



Φασματοφωτομετρία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier

Fourier Transform InfraRed (FTIR) (1)

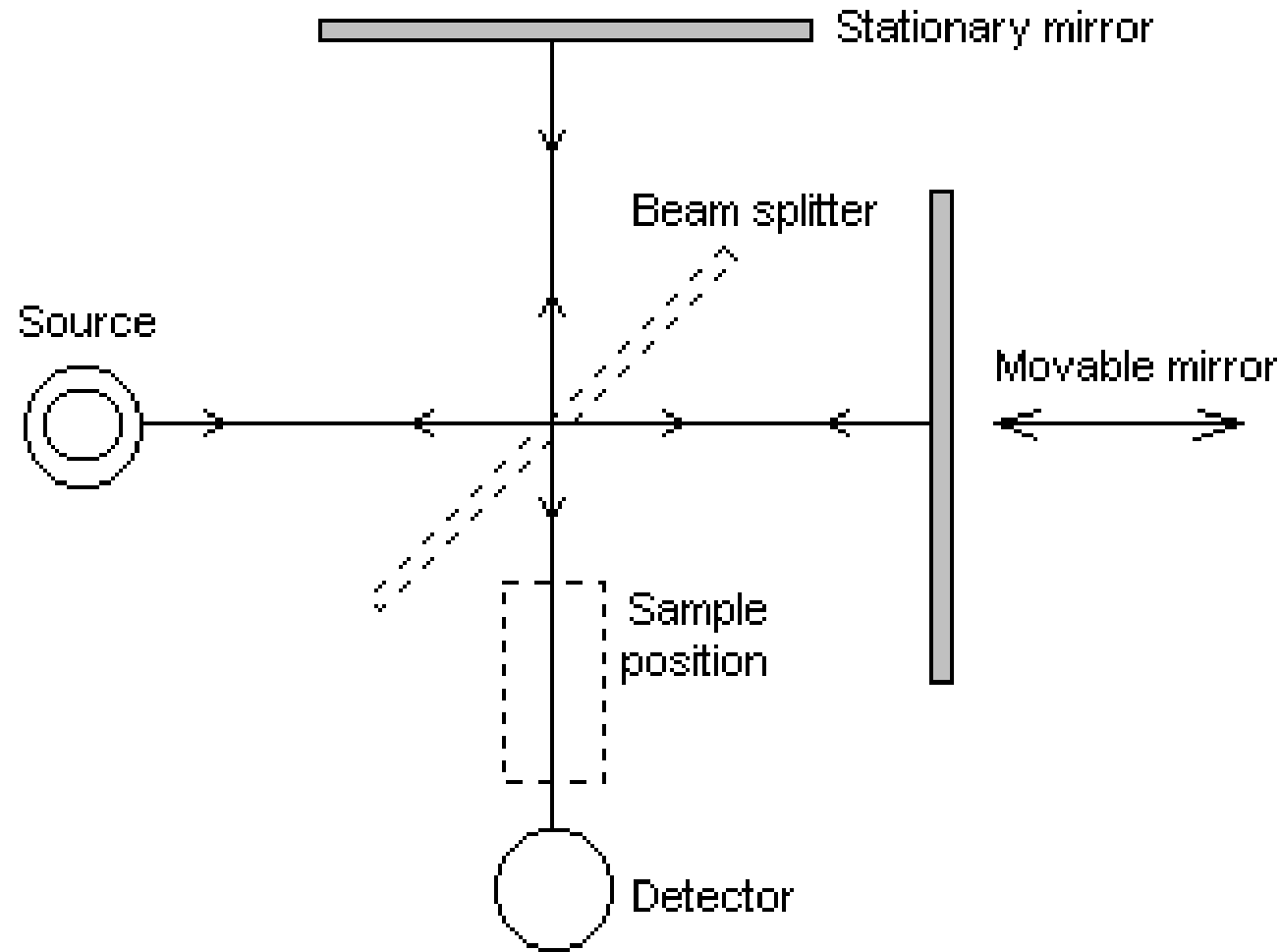
- Χωρίς επιλογή μήκους κύματος
- Ακτινοβολία IR υφίσταται το φαινόμενο συμβολής με συμβολόμετρο Michelson (Interferometer). Αποτελείται από:
 - Διαιρέτη ακτινοβολίας
 - Δύο κάτοπτρα, κάθετα μεταξύ τους, το ένα ακίνητο, το άλλο κινείται με τη βοήθεια εμβόλου

Φασματοφωτομετρία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier

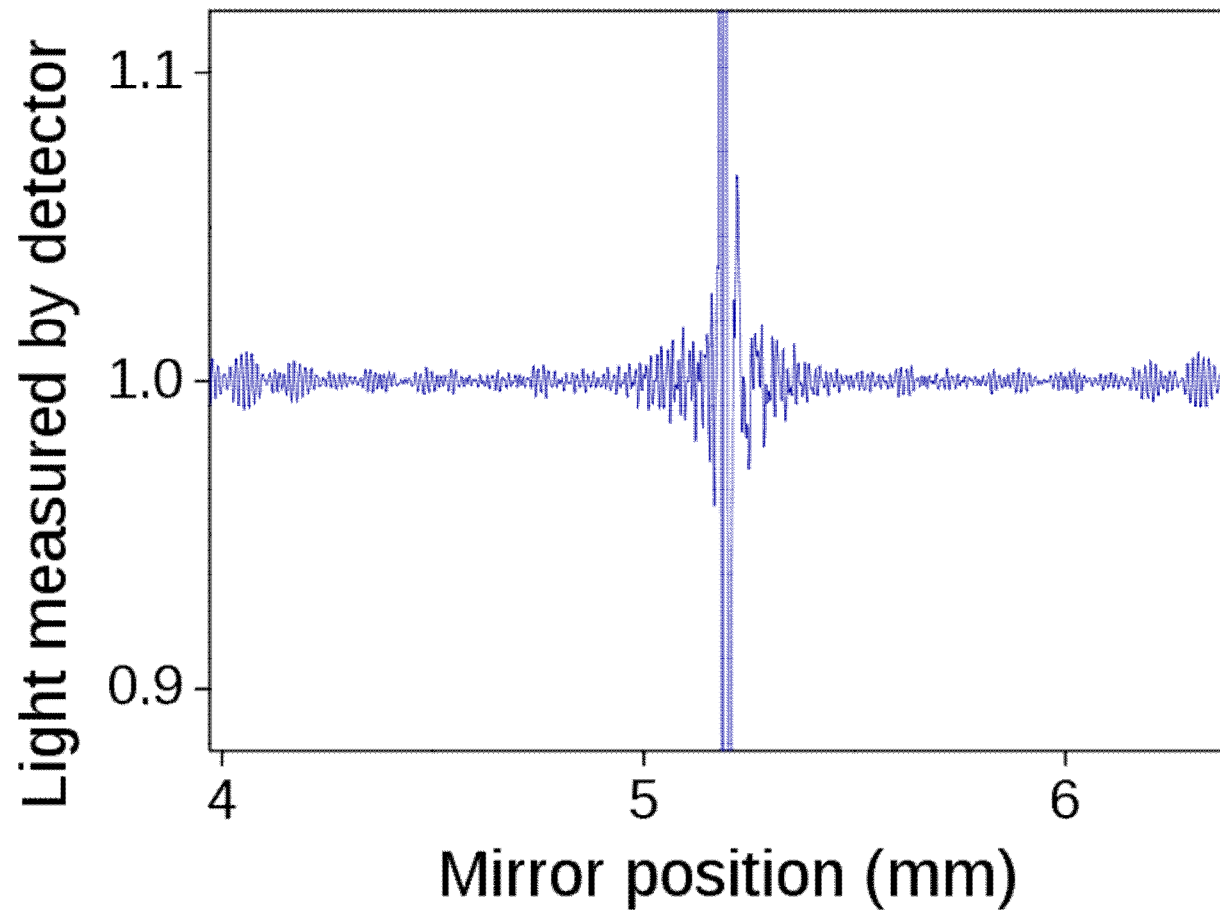
Fourier Transform InfraRed (FTIR) (2)

- Η διαμορφωμένη λόγω συμβολής ακτινοβολία IR διέρχεται από κυψελίδα δείγματος και ανιχνεύεται από αερικό κύτταρο Golay
- Το **συμβολόγραμμα** (interferogram) μετασχηματίζεται κατά Fourier με τη βοήθεια υπολογιστή σε τυπικό φάσμα IR (%T συναρτήσει ν)

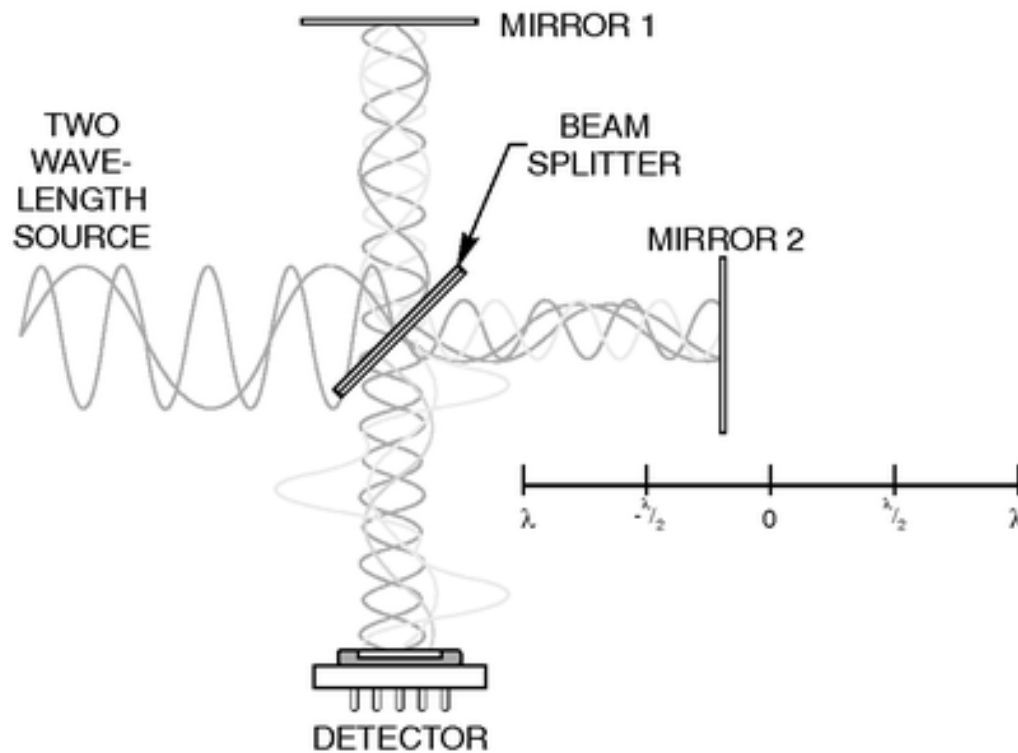
Συμβολόμετρο (Interferometer) Michelson



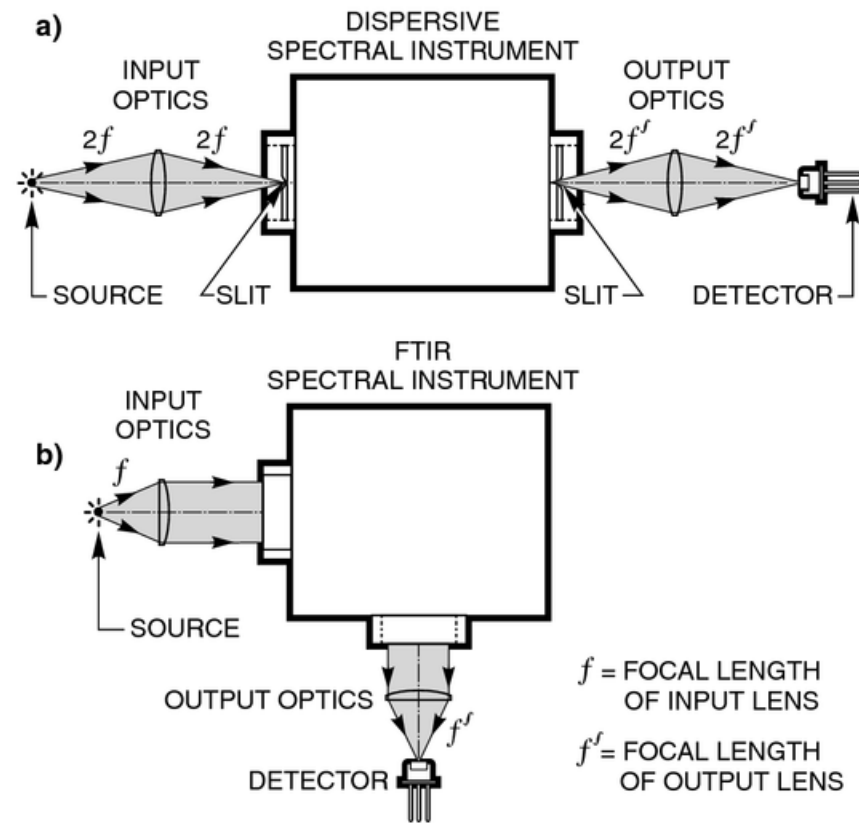
Συμβολόγραμμα



Δημιουργία Συμβολογράμματος



Σύγκριση Φασματοφωτομέτρου IR με επιλογή μήκους κύματος (α) και FTIR (b)



Φασματοφωτόμετρο FTIR



Πλεονεκτήματα Τεχνικής FTIR

- Δυνατότητα χρήσεως στο άπω IR, με μικρή ενέργεια φωτονίων
- Αυξημένος λόγος σήματος προς θόρυβο (S/N)
- Μεγάλη διακριτική ικανότητα (ιδίως εάν χρησιμοποιείται συμβολόμετρο λέιζερ)
- Ταχεία σάρωση και καταγραφή φάσματος