

## Spektroskopia w podczerwieni

# Techniki stosowane do identyfikacji związków organicznych

Alicja Skrzypek, Joanna Matysiak\*

**W celu zbadania cząsteczek i atomów – ich jąder i cząstek elementarnych – stosowane są różne metody spektralne, które ogólnie określa się mianem spektroskopii. Badania za pomocą metod spektralnych polegają na otrzymaniu i interpretacji widma energii, jaką emitują, pochłaniają lub rozpraszają dane atomy, czy jądra atomów. W celu identyfikacji budowy cząsteczek związków organicznych stosuje się oprócz innych metod (NMR, MS, UV-VIS) również analizę widm IR. Technika spektroskopii w podczerwieni została zastosowana jako jedna z metod potwierdzających budowę nowo zsyntezowanych związków z grupy 2,5-dipodstawionych 1,3,4-tiadiazoli oraz 4H-3,1-benzotiazyn o potwierdzonym działaniu biologicznym.**

## Wprowadzenie

Ze względu na to, jaki typ promieniowania jest wykorzystywany przy otrzymaniu widma energetycznego, spektroskopię można podzielić na kilka rodzajów: rentgenowską, optyczną (wykorzystującą promieniowanie podczerwone, widzialne, ultrafioletowe), spektroskopię promieniowania gamma, radiospektroskopię oraz spektroskopię wykorzystującą promieniowanie korpuskularne (alfa i beta) lub wiązkę neutronów. Stosowany jest także drugi podział, ze względu na rodzaj materii, który jest poddawany badaniom. Wyróżnia się więc spektroskopię: subjądrową, jądrową, atomową, molekularną i spektroskopię kryształów. Jedną z częściej stosowanych technik spektroskopii optycznej jest technika wykorzystująca światło pod-

zerwone tzw. absorpcyjna spektroskopia w podczerwieni (IR). Podczerwień obejmuje część widma promieniowania elektromagnetycznego w zakresie pomiędzy promieniowaniem widzialnym i mikrofalowym. Praktyczne znaczenie ma zakres pomiędzy 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , chociaż ostatnio wzrasta zainteresowanie bliższą (14300 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) oraz daleką podczerwienią (700 - 200  $\text{cm}^{-1}$ ).

Każda cząsteczka znajduje się w określonym stanie energii rotacyjnej, oscylacyjnej i elektronowej, które określają jej całkowity stan energetyczny (pomijając energię kinetyczną ruchu bezwładnego). W wyniku padania promieniowania elektromagnetycznego na zbiór cząsteczek następuje absorpcja pewnych kwantów energii i to osłabienie pierwotnego promienio-

wania jest rejestrowane jako widmo absorpcji. Widmo IR jest to wykres zależności wielkości absorpcji od energii promieniowania. Miarą absorpcji promieniowania może być intensywność wiązki po przejściu przez próbkę ( $I$ ), transmitancja ( $T$ ) lub najczęściej absorbcja ( $A$ ). Wielkości te są związane ze sobą następującymi zależnościami:

$$T = I / I_0$$

$$A = \log(I_0 / I) = -\log T$$

gdzie:  $I_0$  - intensywność wiązki padającej na próbkę,  $I$  - intensywność wiązki po przejściu przez próbkę.

W miejscu energii promieniowania (często wyrażonej w eV) można używać długości fali ( $\lambda$ , nm) lub częstości promieniowania ( $\nu$ , Hz) lub najczęściej w podczerwieni liczbę falową ( $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) [1].

Energii absorpcji odpowiada jedynie maksimum pasma absorpcji dla danego drgania. Pasma nigdy nie są idealnie „ostre”. Głównym czynnikiem wpływającym na szerokość pasm w spektroskopii w podczerwieni jest występowanie oddziaływań międzycząsteczkowych. Z tego powodu każda z cząsteczek próbki znajduje się w nieznacznie innym polu potencjału pochodzącym od innych cząsteczek (w szczególności w cieczach i amorficznych ciałach stałych). Zewnętrzny potencjał nieznacznie wpływa na częstości drgań oraz na położenia pasm absorpcyjnych, widoczne na widmie poszerzone pasmo jest sumą pasm o nieznacznie różniących się liczkach falowych.

Promieniowanie o częstości od 10000 do 100  $\text{cm}^{-1}$  jest absorbowane i przekształcane przez cząsteczkę w energię



oscylacyjną. Widma oscylacyjne mają wygląd pasm, ponieważ każdej zmianie energii oscylacyjnej towarzyszy kilka zmian energii rotacyjnej. Natomiast promieniowanie podczerwone o częstotliwości mniejszej niż  $100\text{ cm}^{-1}$  ulega absorpcji i przekształceniu w energię rotacyjną, dlatego takie widmo składa się z oddzielnych linii, nie pasm.

Źródła promieniowania podczerwonego emitują światło o różnej częstotliwości. Przy przepuszczeniu światła podczerwonego przez próbkę następuje absorpcja tylko niektórych długości fal promieniowania. Pochłonięta część o danej długości fali jest charakterystyczna dla cząsteczek wchodzących w skład

analizowanej próbki i zależy od względnych mas atomów, siły ich oddziaływań i układu położenia przestrzennego atomów w cząsteczce. Aby była możliwa absorpcja światła podczerwonego – oprócz zgodności częstotliwości – drganie cząsteczki musi wywołać zmiany jej momentu dipolowego. Z tego powodu nie wszystkie drgania występujące w cząsteczce są aktywne w zakresie IR. Widm absorpcyjnych w podczerwieni nie wykazują cząsteczki homopolarne ( $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). Jeżeli drganie cząsteczki nie zaburza jej środka symetrii, czyli moment dipolowy nie zmienia się, wówczas także nie obserwujemy absorpcji promieniowania podczerwonego [2].

Analizując molekułę składającą się z  $N$  atomów całkowita liczba stopni swobody wynosi  $3N - 6$  dla cząsteczek nieliniowych ( $3N - 5$  dla cząsteczek liniowych) i równa jest liczbie drgań normalnych (podstawowych). W przypadku drgań normalnych wszystkie atomy w cząsteczce drgają z tą samą częstotliwością i przechodzą przez punkt równowagowy równocześnie. W widmie IR oprócz częstotliwości odpowiadających drganiom podstawowym obserwuje się pasma harmoniczne (nadtony) i pasma kombinacyjne o małej intensywności. Pasma harmoniczne odpowiadają częstotliwościom będącym wielokrotnością jednej z częstotliwości podstawowych,

a kombinacyjne – sumie lub różnicy dwóch różnych częstotliwości podstawowych.

Drgania cząsteczkowe można podzielić na trzy rodzaje: rozciągające (walencyjne), deformacyjne i szkieletowe. Drgania rozciągające mogą być symetryczne i antysymetryczne. Są to rytmiczne ruchy wzdłuż wiązań, przez co odległości między atomami na przemian zwiększają się i zmniejszają. Natomiast drgania deformacyjne powodują zmiany kątów pomiędzy wiązaniami oraz przemieszczanie się grupy atomów względem cząsteczki lub atomów w grupie względem siebie. Drgania deformacyjne można podzielić na: wahadłowe, zginające (nożycowe i koły-





**W naszej ofercie:**

- mikrowagi
- wagi analityczne, precyzyjne i przemysłowe
- komparatory
- wagosuszarki
- pH-/jonometry i elektrody
- pipety automatyczne
- aparaty do miareczkowania
- systemy analizy termicznej
- gęstościomierze, refraktometry, wiskozymetry
- automatyczne reaktory laboratoryjne
- systemy pomiarowe pH-/Redox,  $\text{O}_2$ , przewodności, zmętnienia





Mettler-Toledo Sp. z o.o., 02-822 Warszawa, ul. Poleczki 21  
 tel. (22) 545 06 80; fax (22) 545 06 88  
 e-mail: Polska@mt.com, [www.mt.com](http://www.mt.com)

szące) oraz drgania skręcające. Natomiast drgania szkieletowe są to na przykład drgania pierścienia jako całości. W widmie IR często można zaobserwować także pasma o bardzo dużej intensywności powstające w wyniku rezonansu Fermiego, który zachodzi, gdy częstość harmoniczna ma wartość bliską częstości drgania normalnego. Przykładem może być „dublet” obserwowany dla drgań rozciągających grupy karbonylowej w cyklicznych ketonach. Jest on wynikiem rezonansu grupy C=O z nadtonem grupy metylenowej w pozycji  $\alpha$ .

Wiązanie wodorowe – pojawiające się w wielu związkach organicznych – również ma duży wpływ na częstość drgań rozciągających i zginających. Pasma rozciągające oddziaływania H...X przesuwają się w kierunku dłuższych fal (niższych częstości), poszerzają się i zwiększają swoją intensywność. Drgania zginające H...X przechodzą w kierunku krótszych fal, przesunięcie to jest jednak słabiej widoczne. Tworzenie się wiązań wodorowych, zarówno wewnątrz- jak i międzycząsteczkowych jest w jednakowym stopniu zależne od temperatury. Natomiast wpływ stężenia na omawiane oddziaływanie wewnątrz- i międzycząsteczkowe jest zróżnicowany. Pasma wiązania międzycząsteczkowego zanika zazwyczaj przy małym stężeniu ( $<0,01 \text{ mol/dm}^3$ ), a pasmo pochodzące od wiązania wewnątrzcząsteczkowego utrzymuje się nawet przy niskich stężeniach.

Analizując na przykład częstość absorpcji wolnej grupy hydroksylowej oraz grupy -OH

związanej wiązaniem wodorowym, obserwujemy wyraźną różnicę, która jest miarą energii wiązania wodorowego. W ten sposób można wyznaczać siłę wiązania wodorowego różnych połączeń. Na jej wielkość wpływ mają m.in. geometria cząsteczki oraz naprężenie pierścienia. Wiązanie wewnątrzcząsteczkowe jest silniejsze, w przypadku oddziaływania danej grupy z pierścieniem sześciocłonowym, niż analogicznej grupy z mniejszym pierścieniem. Analizując widmo związku, w którym występuje omawiane wiązanie należy także zwrócić uwagę na oddziaływanie pomiędzy grupami funkcyjnymi rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. Dawniej widma techniką IR uzyskiwano przepuszczając promieniowanie podczerwone przez próbkę. Ulegało ono rozszczepieniu na siatce dyfrakcyjnej na pasma monochromatyczne, których absorpcję mierzono i wykreślano zależność jej intensywności od częstości. Aparatem najczęściej używanym do pomiaru był dwuwiązkowy spektrofotometr dyspersyjny. Wiązka promieniowania była dzielona na dwie części, z których jedna przechodziła przez kufkę z próbką, a druga przez kufkę z odnośnikiem [3].

W ostatnich latach nastąpił intensywny rozwój spektrometrii IR z transformacją Fouriera (FTIR). Podstawową różnicą w budowie spektrometrów klasycznych dyspersyjnych i fourierowskich jest zastąpienie monochromatorów interferometrami. Polepszyło to znacznie czułość i rozdziel-

ność przyrządów oraz zdecydowanie skróciło czas analizy. Istotą działania spektrometrów typu FT jest rozdział częstości wiązki promieniowania poprzez wprowadzenie zmiennej czasowej generowanej przez interferometr z ruchomym lustrem, poruszającym się ze stałą prędkością, a następnie transformację uzyskanego interferogramu do domeny częstości przez zastosowanie transformaty Fouriera. Zaletą spektrometru FTIR jest fakt, że może on być sprzężony z HPLC i GC, co jest w wielu przypadkach bardzo istotne [4].

W spektrofotometrii w podczerwieni, w zależności od stanu skupienia substancji analizowanej, stosuje się różne metody przygotowania próbek. Pomiary można prowadzić dwiema metodami – transmisyjną i refleksyjną (odbiciową).

W **technice transmisyjnej** zmierzane jest widmo oscylacyjne poprzez pomiar intensywności promieniowania po przejściu przez analit. Spadek intensywności wiązki padającej świadczy o absorpcji promieniowania przez próbkę. Wszystkie części optyczne spektrofotometru oraz kufki pomiarowe muszą być przezroczyste dla promieniowania IR. Najczęściej używa się kryształów jonowych (NaCl, KCl). Niestety materiały te są bardzo wrażliwe na wilgoć i zarysowania – co jest ich cechą ujemną. Metodą tą analizowane są zarówno gazy, ciecze jak i ciała stałe.

Gazy i ciecze niskowrzące bada się w kufkach (szklanych lub metalowych) specjal-

nie do tego przystosowanych. Próbkę ciekłą (substancje czyste lub roztwory) analizuje się poprzez naniesienie jej na płytki wykonane np. z NaCl. Ściśnięcie płytek powoduje powstanie filmu o grubości poniżej 0,01 mm. Z reguły próbki czystych cieczy absorbują promieniowanie zbyt mocno, przez co otrzymane widmo nie jest czytelne. Dlatego zaleca się sporządzanie roztworów. Rozpuszczalnik powinien być przezroczysty w zakresie, w którym dokonujemy pomiaru. W celu wykonania widma w całym zakresie najczęściej używa się kilku rozpuszczalników, np. disiarczku węgla ( $\text{CS}_2$ ) – zakres  $1300\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$  i tetrachlorku węgla ( $\text{CCl}_4$ ) – zakres  $4000\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$ . Należy także unikać rozpuszczalników, które reagują z substancją rozpuszczoną. Obecnie stosowana jest także technika, która pozwala wykonać widmo w roztworze wodnym. Używa się wówczas kuwet z okienkami wykonanymi ze specjalnych materiałów takich jak german, krzem czy chlorek srebra.

Ciała stałe natomiast najczęściej poddaje się analizie w postaci zawiesin olejowych (osadzonego filmu), rozartego proszku lub sprasowanej pastylki. Aby spreparować zawiesinę olejową badaną substancję należy utrzeć w moździerzu agatowym a następnie dodając kroplę oleju parafinowego (nujolu) dokładnie wymieszać. Tak otrzymaną zawiesinę nanosi się na okienko z kryształu jonowego w postaci cienkiego filmu. Natomiast w celu przygotowania pastylki należy analizowaną próbkę dokładnie

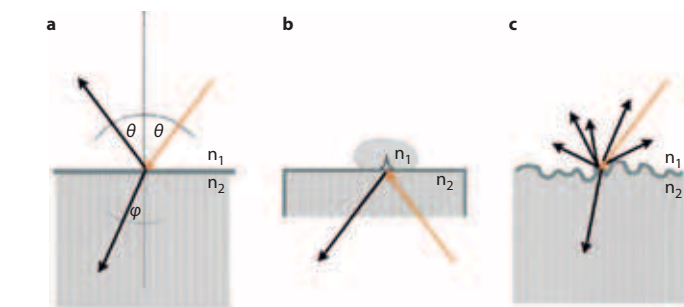




zmieszać ze 100-krotnie większą ilością halogenku metalu alkalicznego (najczęściej KBr). Tak przygotowaną mieszaninę prasuje się specjalnymi tłokami pod ciśnieniem otrzymując przezroczystą pastylkę. Jakość otrzymanego tą metodą widma zależy od rozdrobnienia analitu i staranności zmieszania. Często obserwuje się także pasma w pobliżu 3450 i 1640  $\text{cm}^{-1}$ , które pochodzą od wilgoci zawartej w próbce [5].

Techniki refleksyjne pozwalają otrzymać widma w podczerwieni poprzez pomiar promieniowania odbitego od próbki. Do pomiaru promieniowania odbitego służą rozmaite układy optyczne stosowane w przystawkach do spektrometrów. Są to podstawowe przyrządy do analizy ciał stałych. Najbardziej typowe układy wykorzystują odbicie zwierciadlane (specular reflectance, SR), osłabione całkowite odbicie wewnętrzne (attenuated total reflection, ATR) i wielokrotne wewnętrzne odbicie (multiple internal reflection, MIR) lub odbicie rozproszone od niejednorodnych powierzchni (diffuse reflectance infrared fourier transformed spectroscopy, DRIFT).

W technice odbicia zwierciadlanego (**SR**) próbkę umieszcza się na powierzchni odbijającej promieniowanie podczerwone (np. płytce ze złota). Możliwe są wtedy dwie drogi optyczne: pierwsza, gdy promieniowanie po dotarciu do próbki odbija się od niej i dzięki systemowi zwierciadeł trafia do detektora, druga, gdy promieniowanie pada na próbkę, przechodzi przez nią i odbija się na złotej płytce, następnie



Rys. 1. Rodzaje odbić a) odbicie zewnętrzne, b) osłabione całkowite odbicie wewnętrzne, c) odbicie rozproszone ( $n_1$  i  $n_2$  współczynniki załamania światła dla różnych faz)

przechodzi z powrotem przez próbkę i w końcu trafia do detektora.

Aby uzyskać widma ciał stałych, bez względu na ich grubość stosuje się technikę **ATR**, która wykorzystuje zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia światła. Głównym elementem przystawki ATR jest pryzmat o wysokim współczynniku załamania światła na którym umieszcza się próbkę. Stosowane w tej technice pryzmaty najczęściej wykonane są z: Ge, ZnSe, AgCl, KRS-5 (sól mieszaną TlBr i TlI). W spektrofotometrze znajduje się także system ruchomych luster, dzięki czemu istnieje możliwość ustawienia odpowiedniego kąta padania wiązki promieniowania. Wiązka promieniowania podczerwonego kierowana jest przez jedną ze ścian a wychodzi z pryzmatu przez drugą ścianę po całkowitym odbiciu od jego wewnętrznej strony. Aby nastąpiło całkowite odbicie pryzmat musi mieć wyższy współczynnik załamania światła niż badana próba, lub kąt padania powinien być wystarczająco duży. Przy całkowitym odbiciu dla próbek przepuszczających promieniowanie nie występuje strata intensywności, nato-

miast w zakresach częstości, w których próbka absorbuje promieniowanie jego część zostaje pochłonięta. W wyniku tej selektywnej absorpcji pojawia się zjawisko osłabionego wewnętrznego odbicia. Pozostała część promieniowania trafia do detektora przez monochromator. Pozwala to wykorzystać promieniowanie odbite jako nośnik informacji o badanej próbce.

Warunkiem otrzymania widma techniką ATR jest dobry kontakt optyczny próbki z pryzmatem. Dlatego powierzchnia próbki powinna być płaska, gładka i ściśle przylegać do powierzchni kryształu. W przeciwnym wypadku otrzymamy widmo „spłaszczone”. W sytuacji, gdy próbka ściśle nie przylega do pryzmatu, stosuje się odpowiednią ciecz o wysokim współczynniku załamania światła (np.  $\text{CS}_2$ ). Takie rozwiązanie ma też swoje minusy, gdyż na widmie pojawiają się pasma pochodzące od zastosowanej cieczy. Najmniej zniekształcone widma uzyskuje się z rozcieńczonych roztworów w niepolarnym rozpuszczalniku. Związki polarne natomiast w fazie skondensowanej wykazują często efekt wiązania wodorowego

między substancją rozpuszczoną a rozpuszczalnikiem. Widma zmierzone techniką ATR muszą być także poddawane normalizacji, ponieważ głębokość penetracji próbki zależy od liczby falowej. Niejednorodne próbki wymagają stosunkowo skomplikowanych algorytmów normalizujących, jednak często można to wykonać przy użyciu odpowiednich opcji w oprogramowaniu spektrometru [4].

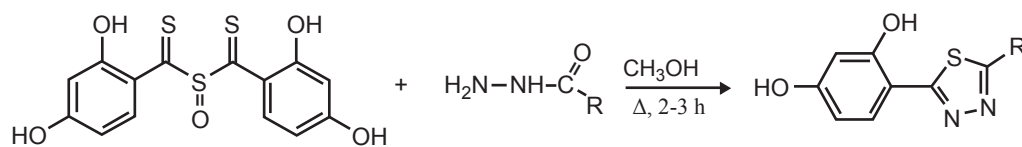
Ponieważ poprzez pojedyncze odbicie promieniowania otrzymujemy dość słabe pasmo absorpcyjne, rozszerzono tą technikę wprowadzając metodę wielokrotnego wewnętrznego odbicia – **MIR**. W ten sposób można otrzymać widma o intensywności porównywalnej z widmami transmisyjnymi. W technice tej wykorzystuje się kryształy w kształcie płytki płasko-równoległej o przekroju trapezowym. Analizowaną próbkę umieszcza się po obu stronach kryształu [6].

Spektroskopia odbicia rozproszonego w podczerwieni (**DRIFT**) stosowana jest do badania próbek w postaci proszków lub próbek o matowych powierzchniach. W odbiciu rozproszonym obserwowany kąt odbicia jest różny od kąta padania (rys. 1c). Dzieje się tak, gdy nierówności na powierzchni są duże w porównaniu do długości fali. Promieniowanie padające na próbkę może przenikać w głąb próbki, gdzie ulega wielokrotnemu odbiciu od kolejnych warstw atomów i częściowemu osłabieniu, a następnie opuszcza próbkę pod kątem innym niż kąt padania. Intensywność

promieniowania odbitego w sposób rozproszony mierzy się za pomocą układu lusterek kierujących promieniowanie odbite od próbki we wszystkich kierunkach do detektora. Dodatkowo stosowane są przesłony, które eliminują część promieniowania odbitego w sposób zwierciadlany [7, 8].

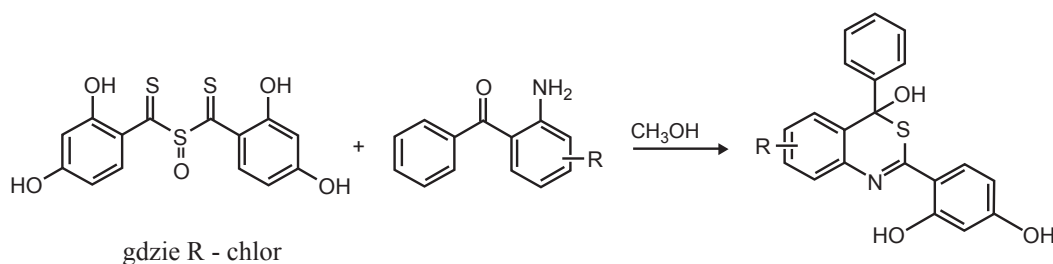
Techniki odbiciowe wykorzystuje się w badaniach nie tylko nowo zsyntezowanych związków, ale także w badaniach produktów przemysłowych, w badaniach biologicznych i medycznych. Na uwagę zasługuje możliwość zastosowania techniki ATR-FTIR do wykonania badań *in situ* w czasie rzeczywistym w celu określenia stopnia przereagowania monomerów akrylowych oraz zmian kopolimerów jako funkcji czasu reakcji kopolimeryzacji [9]. Technika ATR została również zastosowana w badaniach nad tautomerią keto-enolową oraz wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem protonu w pochodnych 1,3,4 – tiadiazoli [10]. Natomiast technika FTIR-PAS służy m.in. do badania glinokrzemianów używanych do usuwania odpadów radioaktywnych z wód [11].

Wspomnieć należy także o **mikroskopii IR**. Jest to technika, w której jedna z wyżej wymienionych technik sprzężona jest z mikroskopem w celu zmniejszenia powierzchni próbki, z której zbierane jest widmo i umożliwienia dokładnego wyboru miejsca, dla którego widmo ma być zmierzone. Ponadto mikroskopy IR pozwalają często analizować większe obiekty, ze względu na brak konieczności umieszczenia



gdzie R: p-tolil, 4-bifenyl-, 2-tiofenyl-, 2-naftył-

Rys. 2. Schemat syntezy 4-(1,3,4-tiadiazol-2-ilo)benzeno-1,3-dioli



gdzie R - chlor

Rys. 3. Schemat syntezy 2-(2,4-dihydroksybenzeno)-4-hydroksy-4-fenylo-4H-benzotiazyn

czania ich w komorze spektrometru [12].

Dobrym, chociaż wciąż rzadko wykorzystywanym rozwiązaniem w spektroskopii w podczerwieni do badań ciał stałych, jest **technika fotoakustyczna** (photoacoustic spectroscopy, **PAS**). Działanie przystawki fotoakustycznej do spektrometrów FTIR polega na wykorzystaniu fali dźwiękowej generowanej przez próbkę w następstwie absorpcji promieniowania IR. Jeśli próbkę oświetli się wiązką o modulowanej intensywności, wskutek absorpcji powstaną w jej wnętrzu oscylacje temperatury. Oscylacje te następnie rozchodząc się docierają do powierzchni próbki i przechodzą do otaczającego próbkę gazu, przyjmując postać fluktuacji ciśnienia – dźwięku, który jest mierzony przez czuły mikrofon. W porównaniu z metodami odbiciowymi metoda PAS

nie jest wrażliwa na dyspersję i niejednorodność powierzchni i szczególnie nadaje się dla próbek silnie absorbujących promieniowanie podczerwone, dla których klasyczna metoda nie daje rezultatów [13].

### Część eksperymentalna

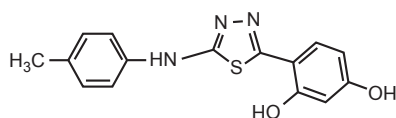
#### Synteza pochodnych 4-(1,3,4-tiadiazol-2-ilo)benzeno-1,3-dioli:

Poddane analizie związki otrzymano w reakcji sulfotlenku bis(2,4-dihydroksyfenylometanotionu) [14] z komercyjnymi hydrazydami (rys. 2). Po utworzeniu liniowego produktu – tioamidowej pochodnej i przegrupowaniu tautomerycznym nastąpił proces intramolekularnej addycji. Eliminacja cząsteczki wody z produktu pośredniego w efekcie końcowym doprowadziła do utworzenia pierścienia 1,3,4-tiadiazolu [15, 18].

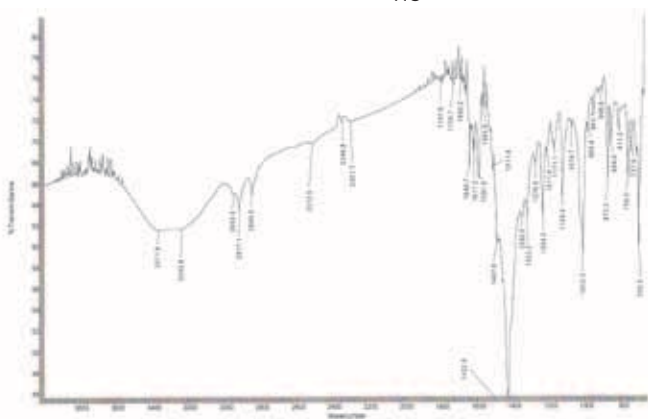
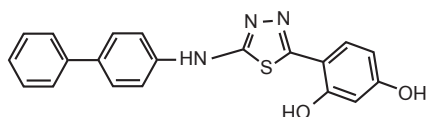
#### Synteza 2-(2,4-dihydroksyfenylo)-4-hydroksy-4-fenylo-4H-3,1-benzotiazyn

Sulfotlenek bis(2,4-dihydroksyfenylometanotionu) poddawano reakcji z podstawionym 2-aminobenzofenonem przez 3 godziny w rozpuszczalniku organicznym (CH<sub>3</sub>OH) w podwyższonej temperaturze (80°C) (Rys. 3) [16]. Związek krystalizowano z układu rozpuszczalników metanol-woda.

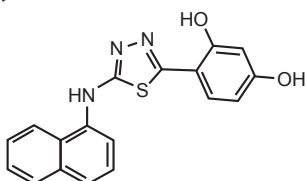
Samorzutne przegrupowanie tautomeryczne pierwotnie powstałych tioamidów, jako produktów substytucji elektrofilowej, prowadzi do równowagowych form tioloiminowych, a następnie do skondensowanego układu heterocyklicznego. Reakcja wewnątrzcząsteczkowej cyklizacji przebiega zgodnie z mechanizmem tworzenia hemitioketali. Warunkowo reakcja ta uzależniona jest od kwasowości protonu ami-


**Analiza widm wykonanych techniką spektroskopii w podczerwieni dla pochodnych 1,3,4-tiadiazoli oraz 4H-3,1-benzotiazyna**
**1. 4-[5-(p-Tolilamino)-1,3,4-tiadiazol-2-ilo]benzeno-1,3-diol**

 IR –technika ATR, (cm<sup>-1</sup>):

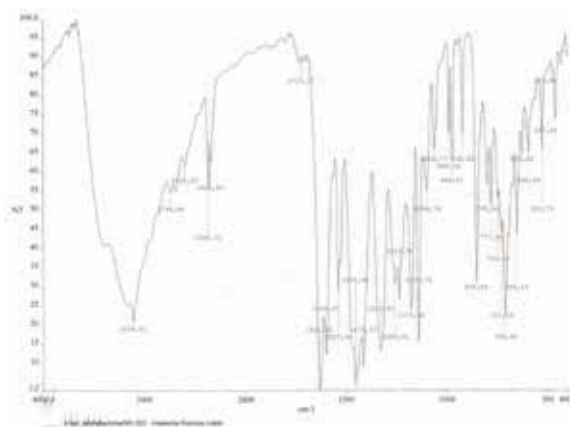
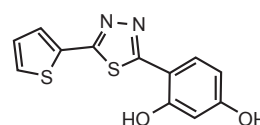
3316, 3139 – asymetryczne drgania grup OH i NH;  
 3033 – aromatyczne drgania rozciągające C-H;  
 2917, 2852 – drgania rozciągające C-H;  
 1620 – drgania rozciągające C=N;  
 1599, 1515, 1460, 1454 – szkieletowe drgania rozciągające C=C;  
 1250, 1226, 1181 – drgania rozciągające C-O;  
 872, 840, 815, 791, 760, 701 – drgania zginające C-H;  
 678 – drgania rozciągające C-S-C;

**2. 4-[5-(Bifenyl-4-iloamino)-1,3,4-tiadiazol-2-ilo]benzeno-1,3-diol**

 IR –technika ATR, (cm<sup>-1</sup>):

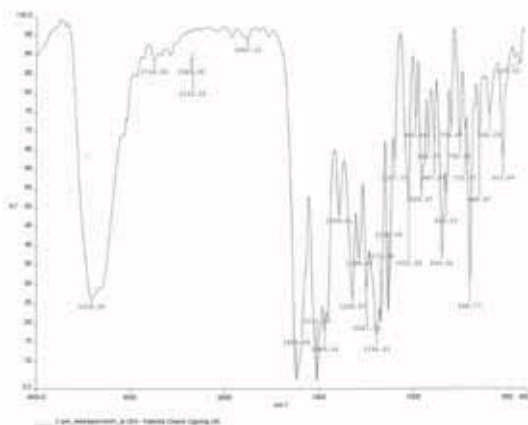
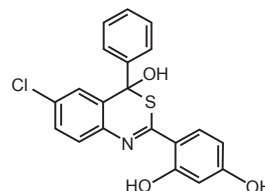
3372, 3243 – asymetryczne drgania grup OH i NH;  
 2952 – aromatyczne drgania rozciągające C-H;  
 1641 – drgania rozciągające C=N;  
 1617, 1592, 1565, 1488 – szkieletowe drgania rozciągające C=C;  
 1277, 1235, 1171 – drgania rozciągające C-O;  
 872, 854, 811, 758, 738, 700 – drgania zginające C-H;  
 677 – drgania rozciągające C-S-C;

**3. 4-[5-(Naftalen-1-yloamino)-1,3,4-tiadiazol-2-ilo]benzeno-1,3-diol**

 IR – technika transmisyjna – pastylka KBr, (cm<sup>-1</sup>):

3427, 3172 – asymetryczne drgania grup OH i NH;  
 3058 – aromatyczne drgania rozciągające C-H;  
 1635 – drgania rozciągające C=N;  
 1600, 1511, 1486 – szkieletowe drgania rozciągające C=C;  
 1465, 1431, 1401, 1341, 1296, 1220, 1187 – drgania rozciągające C-O;  
 885, 835, 788, 736, 711 – drgania zginające C-H;  
 678 – drgania rozciągające C-S-C;

**4. 4-[5-(Tiofen-2-ylo)-1,3,4-tiadiazol-2-ilo]benzeno-1,3-diol**

 IR – technika transmisyjna – pastylka KBr, (cm<sup>-1</sup>):

3107 – asymetryczne drgania grup OH;  
 1631 – drgania rozciągające C=N;  
 1598, 1538, 1453 – szkieletowe drgania rozciągające C=C;  
 1416, 1329, 1257, 1234, 1175 – drgania rozciągające C-O;  
 850, 795, 777, 745, 727, 710 – drgania zginające C-H;  
 651 – drgania rozciągające C-S-C;

**5. 6-Chloro-2-(2,4-dihydroksyfenyl)-4-hydroksy-4-fenyl-4H-3,1-benzotiazyna**

 IR – technika transmisyjna – pastylka KBr, (cm<sup>-1</sup>):

3107 – asymetryczne drgania grup OH;  
 1631 – drgania rozciągające C=N;  
 1598, 1538, 1453 – szkieletowe drgania rozciągające C=C;  
 1416, 1329, 1257, 1234, 1175 – drgania rozciągające C-O;  
 850, 795, 777, 745, 727, 710 – drgania zginające C-H;  
 651 – drgania N=C-S-C=N;

dowego oraz nukleofilowości atomu siarki [17].

Widma IR otrzymanych połączeń zarejestrowano na spektrofotometrze Perkin – Elmer FT-IR 1725X przy użyciu pastylki z KBr w zakresie 600-4000  $\text{cm}^{-1}$  oraz za pomocą techniki ATR-FTIR na spektrofotometrze Varian 670-IR w zakresie 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  z kryształem wykonanym z germanu. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 20°C.

### Wyniki

Analizowane połączenia projektowano i otrzymywano jako potencjalne związki biologicznie czynne. W związku z tym cząsteczki zostały zapatrzone w podstawnik 2,4-dihydroksyfenylowy, który zapewnia zwilżalność związków wodą oraz utrzymuje równowagę hydrofilowo-hydrofobową - jeden z koniecznych warunków bioaktywności. Podczas interpretacji widm w podczerwieni należy zwrócić uwagę czy spełnionych jest kilka istotnych warunków. Po pierwsze analizowany związek powinien być czysty, odpowiednio przygotowany do badania (rozpuszczalnik, stężenie), a otrzymane widmo powinno charakteryzować się dużą intensywnością i rozdzielczością. Poza tym używany spektrofotometr powinien być dobrze skalibrowany.

Na początku analizy widma należy zwrócić uwagę na dwa obszary 4000-1250  $\text{cm}^{-1}$  oraz 900-650  $\text{cm}^{-1}$ . Ta część widma o wysokich częstościach nazywana jest rejonem grup funkcyjnych, ponieważ właśnie tu pojawiają się drgania rozciągające takich grup funkcyj-

nych jak OH, NH, C=O. Jeżeli w tym obszarze obserwuje się słabe pasma to mogą one pochodzić od podstawowej absorpcji grup SH i C=C. Często w rejonie o wysokiej częstości pojawiają się także nadtony i pasma kombinacyjne, ale mają one małą intensywność. W zakresie 1600-1300  $\text{cm}^{-1}$  mogą znajdować się silne pasma drgań szkieletowych związków aromatycznych i heteroaromatycznych.

Jeżeli w zakresie 900-650  $\text{cm}^{-1}$  nie obserwuje się mocnych pasm absorpcji to można przypuszczać, że mamy do czynienia ze strukturą niearomatyczną, bowiem w tym zakresie powinny pojawić się pasma drgań zginających grupy C-H i pierścienia. W zakresie niskich częstości, gdy jest widoczne szerokie, średnio intensywne pasmo można sugerować obecność w próbce badanej dimerów kwasów karboksylowych, amin lub amidów. Są to charakterystyczne pasma drgań zginających poza płaszczyznę.

Natomiast środkowa część widma (1300-900  $\text{cm}^{-1}$ ) jest określana obszarem daktyloskopowym („odcisku palca”). Przebieg absorpcji w tym obszarze jest złożony i zawiera pasma powstałe w wyniku wzajemnego oddziaływania drgań. Absorpcja w tym zakresie jest specyficzna dla każdej cząsteczki. W sytuacji, gdy podobne strukturalnie związki dają pozornie identyczne widma, to właśnie rejon „odcisku palca” je różnicuje. W piśmiennictwie można znaleźć tabele z charakterystycznymi absorpcjami różnych grup atomów. Zakresy te zebrano

na podstawie badań wielu związków, w których występują te grupy. Jednakże podane zakresy absorpcji mimo, że są dobrze zdefiniowane, dokładna długość fali, przy której absorbuje konkretna grupa, jest zależna od jej otoczenia w cząsteczce.

### Wnioski

Z analizy widm IR można wysunąć wniosek, że nawet bardzo prosty związek organiczny może posiadać dość skomplikowane widmo, które jest jednak charakterystyczne dla danej cząsteczki. Określone grupy atomów wykazują pasma o tej samej lub bardzo zbliżonej częstości bez względu na strukturę pozostałej części na strukturę pozostałej części widmie badanego związku pozwala uzyskać cenne informacje o jego budowie.

Temat był przedstawiony na sympozjum *Nauka i przemyśl. Metody spektroskopowe w praktyce – nowe wyzwania i możliwości* w Lublinie (2011)

### Literatura

- [1] L.A. Kazicyna, N.B. Kuplerska, *Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych*, PWN, Warszawa, 1976.
- [2] N.L. Alpert, W.E. Keiser, H.A. Szymański, *Spektroskopia w podczerwieni*, PWN Warszawa, 1974.
- [3] J. Fahrenfort, *Acta Spectrochimica*, 17 (1961) 698.
- [4] B.C. Smith; *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press Boca Raton, Florida, 1991.

[5] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Analytical Techniques in the Sciences Series, John Wiley & Sons, Chichester, 2003.

[6] N.B. Gallagher, T.A. Blake, P.L. Gassman, *J. Chemometrics*, 19 (2005) 271.

[7] E. Greene, S. Tauch, E. Webb, *Microchem. J.* 76 (2004), 141.

[8] R.J. Barnes, M.S. Dhanoa, S.J. Lister, *Appl. Spectrosc.* 43 (1989) 772.

[9] H. Hua, M.A. Dube, *Polymer*, 42 (2001) 6009.

[10] M. Gagoś, A. Matwijczuk, D. Kamiński, A. Niewiadomy, R. Kowalski, G.P. Karwasz, *Journal of Fluorescence*, 21 (2011) 1.

[11] Z. Hubicki, E. Zleba, G. Wójcik, J. Ryczkowski, *Acta Physica Polonica A*, 116 (2009) 312.

[12] R.G. Messerschmidt, M.A. Harthcock, *Infrared Microspectroscopy: Theory and Applications*. Marcel Dekker, New York, 1988.

[13] A. Cygański, *Metody spektroskopowe w chemii analitycznej*, PWN, Warszawa, 1993.

[14] A. Niewiadomy, J. Matysiak, G. Mącik – Niewiadomy, (1999) P – 330263.

[15] J. Matysiak, *J. Heterocyclic Chem.*, 43 (2006) 55.

[16] A. Niewiadomy, J. Matysiak, (2007) P- 195672.

[17] J. Matysiak, *Bioorg. Med. Chem.*, 14 (2006) 2613.

[18] J. Matysiak, A. Skrzypek, A. Niewiadomy, *Heteroatom Chem.*, 21(2010) 7, 533.

\*A. Skrzypek, J. Matysiak, *Uniwersytet Przyrodniczy, Katedra Chemii, Lublin*