

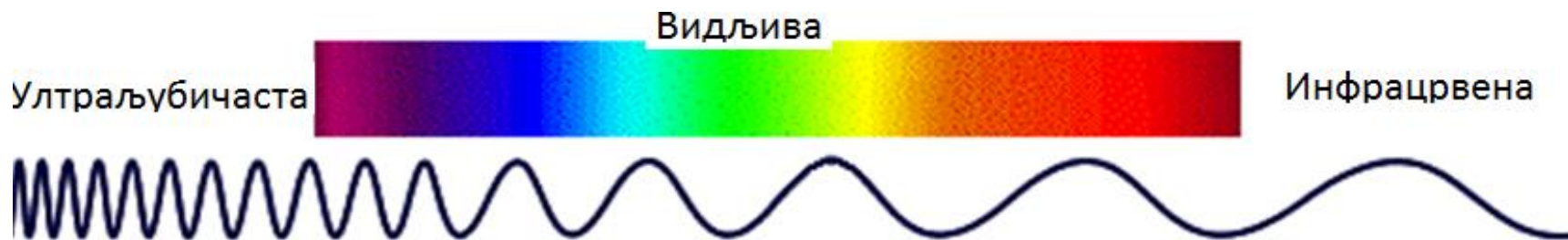


Интегрисане академске студије фармације  
Инструменталне методе - Б14

**П13. Основе IR спектроскопије. IR спектри.**

**Проф. др Недељко Манојловић**

# ИНФРАЦРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЈА

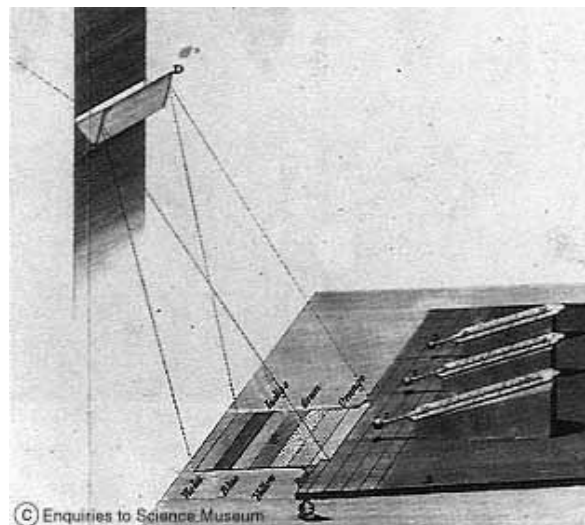


12



© Enquiries to Science Museum

**Herschel 1800**  
**открио IR зраке**



© Enquiries to Science Museum

•  
IR спектар представља зависност таласног броја од трансмитанције (пропустљивост).

**Таласни број**  $\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c$   $\lambda$  = таласна дужина;  
□  $\nu$  = фреквенција;  $c$  = брзина светлости =  $3 \times 10^{10}$  cm/s

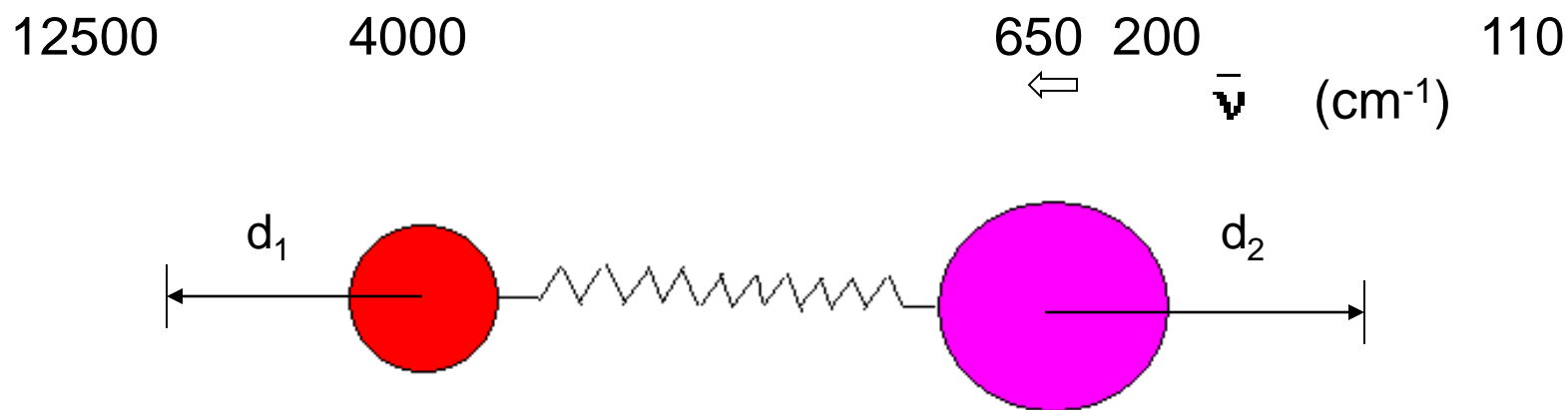
- **АПСОРПЦИОНИ МАКСИМУМИ** – настају као резултат апсорпције IR зрака од стране **ФУНКЦИОНАЛНИХ ГРУПА** у молекулу

C=O,  
O-H,  
NO<sub>2</sub>,  
C-H и др.

„ ... like a  
Fingerprint “  
**ОТИСАК ПРСТА**  
Fingerprint oblast:  
1430 ... 1000 cm<sup>-1</sup>



|                          |                     |      |                       |                 |
|--------------------------|---------------------|------|-----------------------|-----------------|
| 0,8                      | 2,5                 | 15,4 | 50                    | 10 <sup>3</sup> |
| Блиска IR<br>Виши тонови | Средња (основна) IR |      | Далека IR<br>Ротације |                 |



Потенцијална енергија

Вибрациона енергија је квантирана

$\nu$  = вибрациони квантни број (0,1,2,3,4 ...) је растојање између  
два узастопна енергетска нивоа

$$E_p = \frac{1}{2} (d_1 + d_2)^2$$

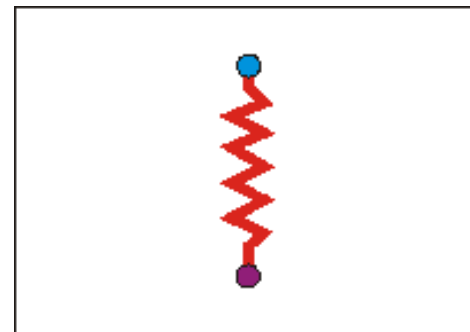
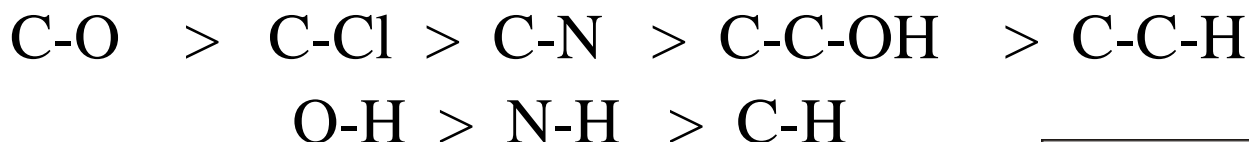
$$E_{\text{vib}} = (\nu + 1/2) h\nu$$

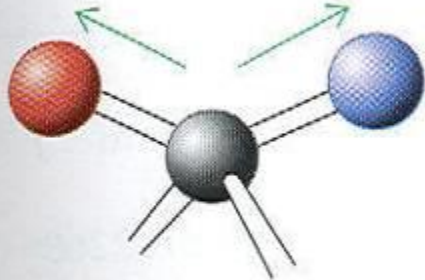
Услови да би дошло до апсорпције:

1. фреквенција вибрације хемијске везе мора бити једнака фреквенцији зрачења
2. хемијска веза мора да има својство електричног дипола

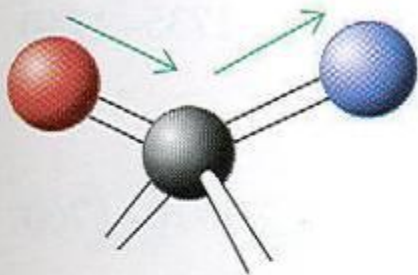
## ИНТЕНЗИТЕТ АПСОРПЦИОНИХ МАКСИМУМА

зависи од промене диполног момента, односно од разлике у електронегативности између атома. Редослед интензитета апсорпције трака:

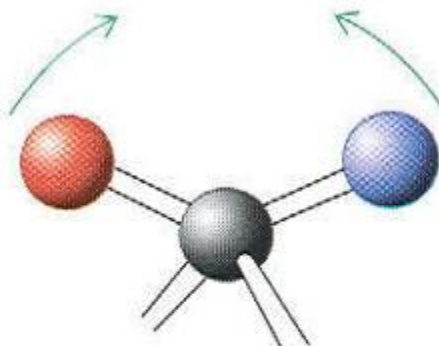




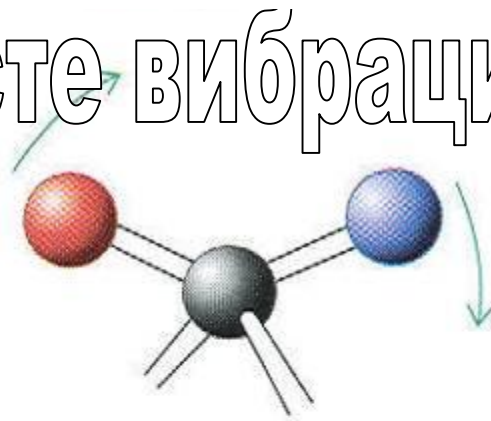
симетричне валенционе  
вибрације (оба спољашња  
атома вибрирају од и  
према центру)



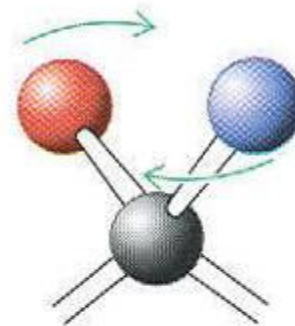
асиметричне валенционе  
вибрације (један атом  
вибрира према центру, а  
други од центра)



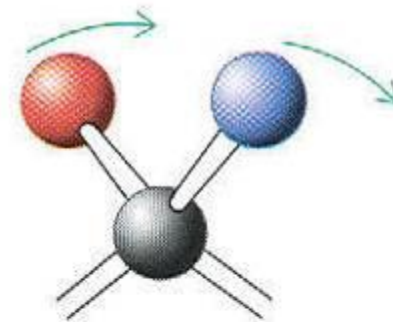
симетричне деформационе  
вибрације у равни  
(сецкање)



асиметричне  
деформационе вибрације у  
равни (клацкање)

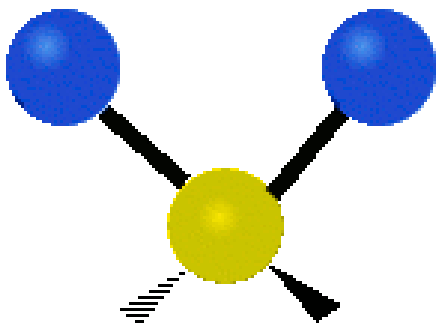


симетричне деформационе  
вибрације ван равни  
(увртање)

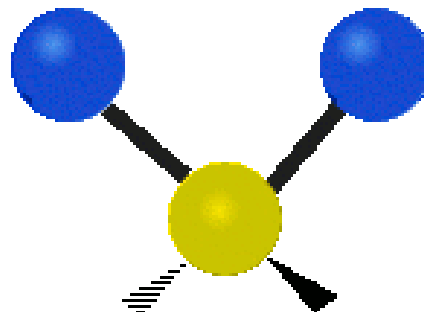


асиметричне  
деформационе вибрације  
ван равни (клањање)

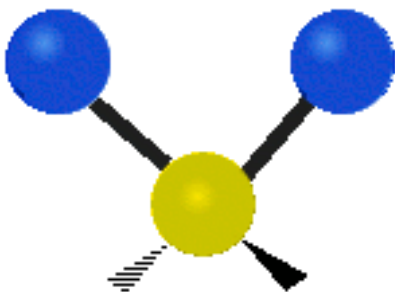
## врсте вибрација



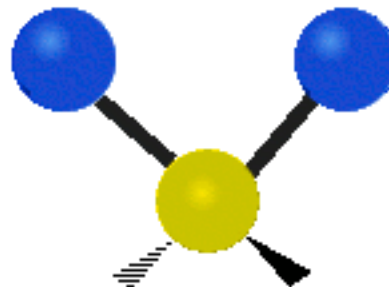
симетрично истезање



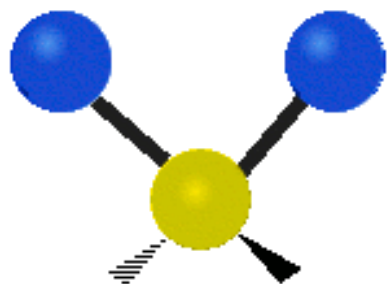
асиметрично истезање



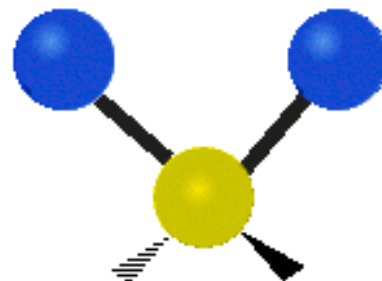
клањање



сецкање



увијање



клањање



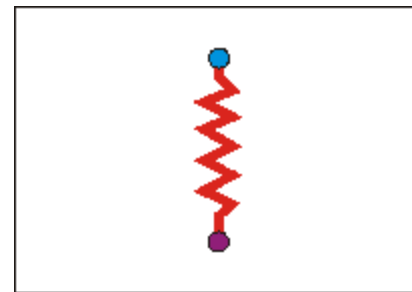
- ПОЛОЖАЈ АПСОРПЦИОНИХ МАКСИМУМА  
зависи примарно од масе атома и јачине хемијске  
везе

Таласни број  $\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$

$K$  – константа силе хемијске везе;

$\mu$  - редукована маса =  $\left( \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \right)$

СТЕПЕНИ СЛОБОДЕ  $3N - 6$  (за нелинеаран молекул)  
 $3N - 5$  (за линеаран молекул)



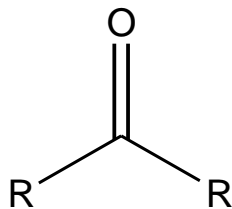
## ОСТАЛИ ФАКТОРИ

а) ЕЛЕКТРОНСКИ ЕФЕКТИ (индуктивни, резонанциони, ефекти поља и хибридизација),

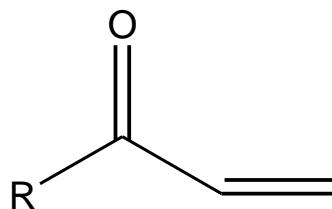
б) ВОДОНИЧНА ВЕЗА

в) УГЛОВИ ВЕЗА

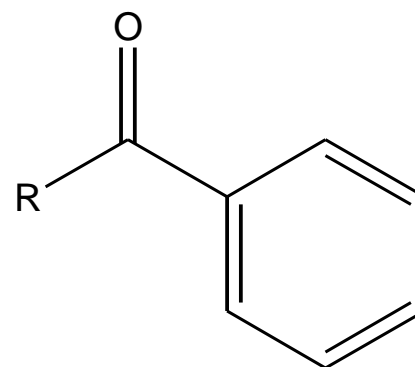
а1) РЕЗОНАНЦИОНИ ЕФЕКТИ – смањују фреквенцију за 20-30  $\text{cm}^{-1}$



$\sim 1715$

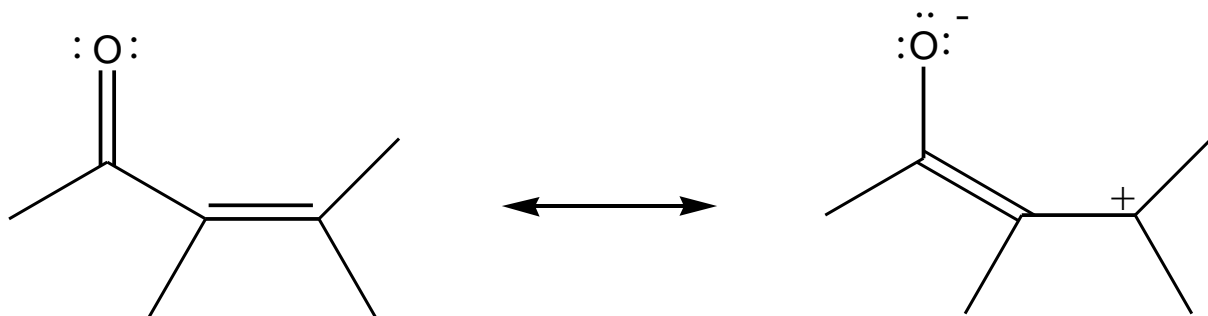


$\leq 1700$

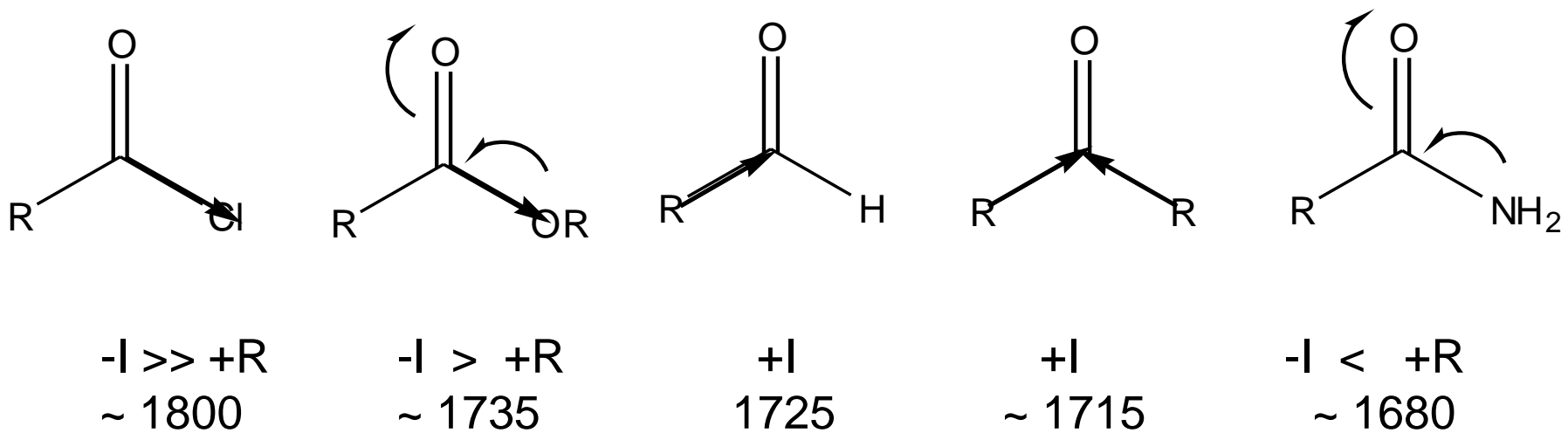


$\leq 1700$

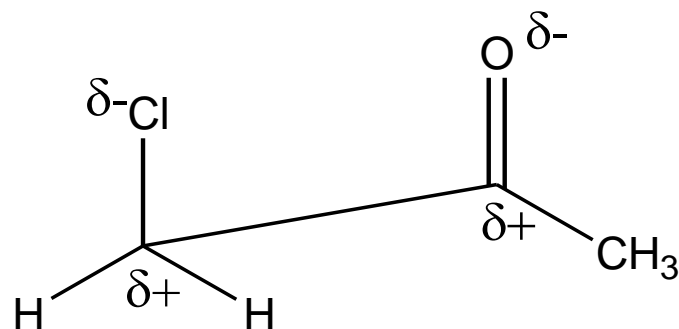
$\nu(\text{C=O})$



## а₂) ИНДУКТИВНИ ЕФЕКАТ



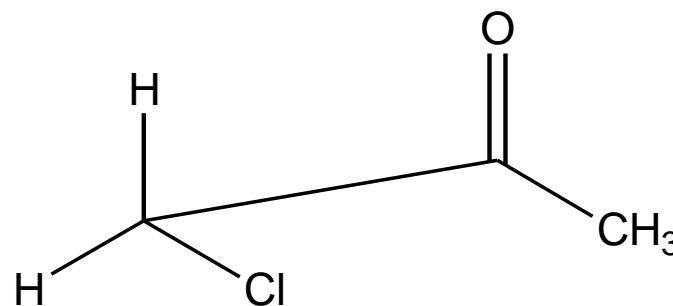
a3) ЕФЕКТИ ПОЉА – дипол-дипол интеракција, јаче одбијање у cis-облику, јача веза C=O



cis-O,Cl

$\nu(\text{C=O})$

1743



trans-O,Cl

1725

**а4) ХИБРИДИЗАЦИЈА** – већи s-карактер, веће K, виша фреквенција

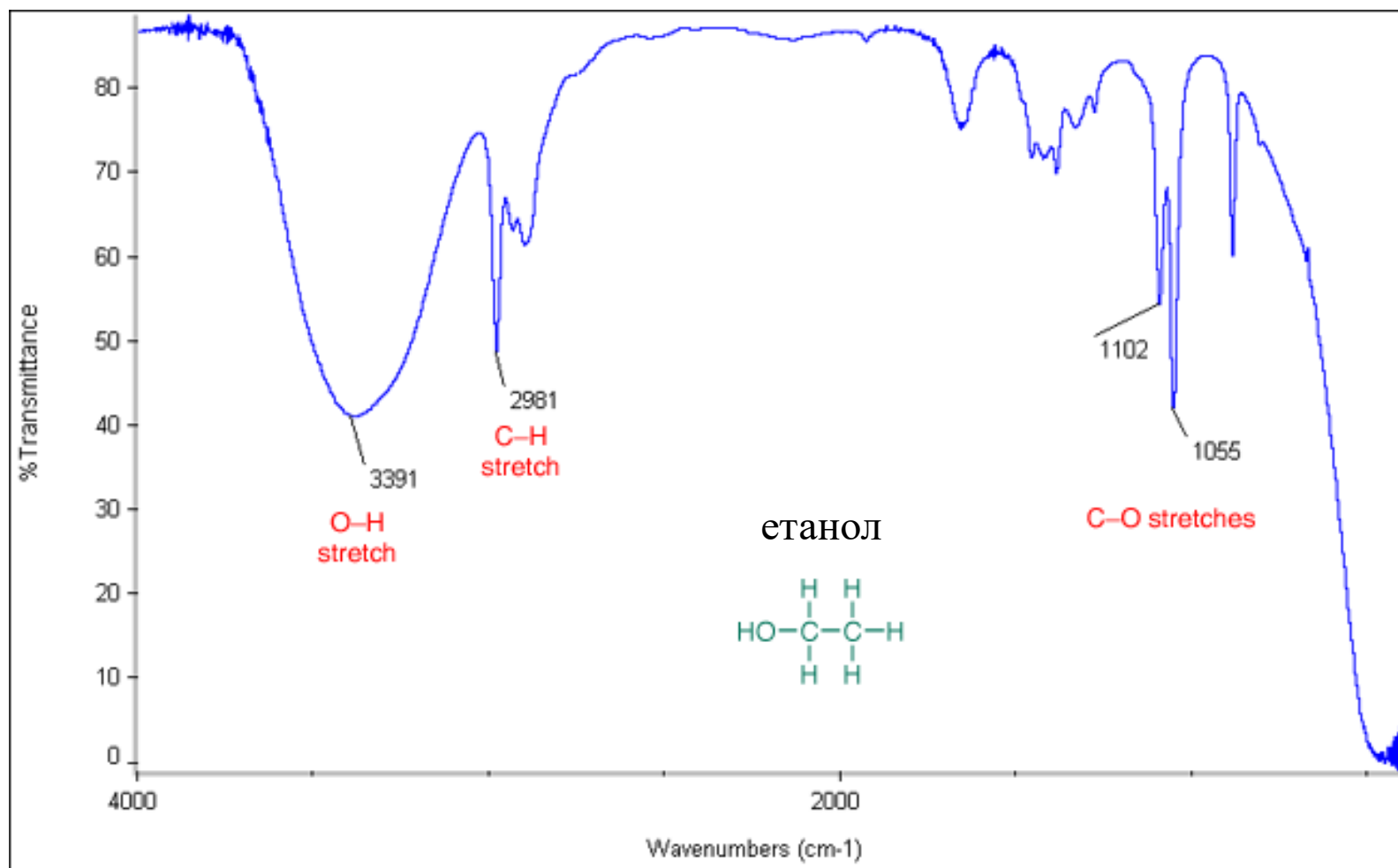
## **ВОДОНИЧНА ВЕЗА**

### **ОН-група.**

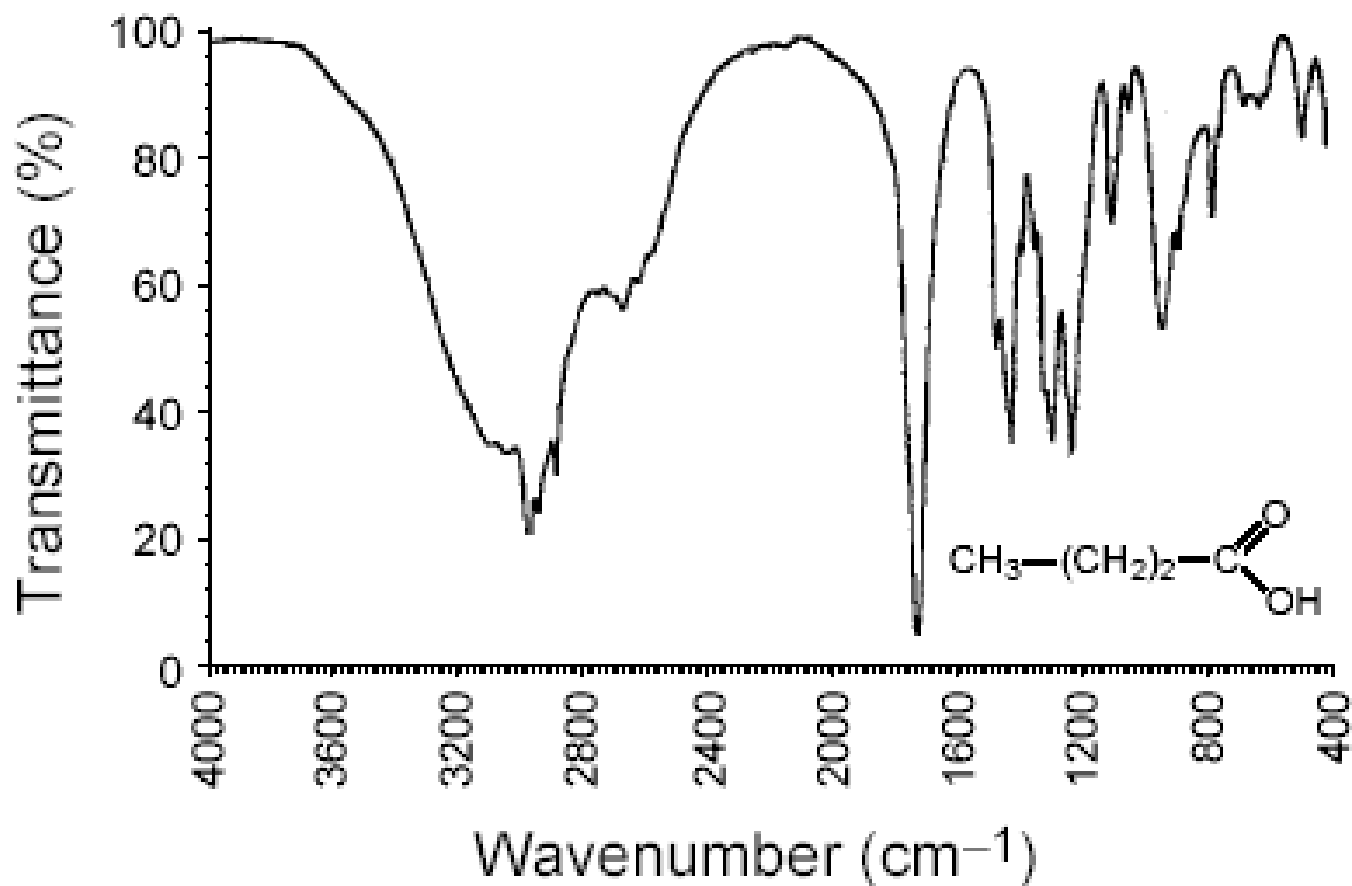
Алкохоли:

- а) снимљен у течном или чврстом стању (капиларни филмови или KBr пилуле) јавља се широка трака од 3500-3200  $\text{cm}^{-1}$  (слика)
- б) разблаживањем неполарним растварачима појављује се још једна оштра трака на  $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$
- в) при великим разблажењима ( 0,01 M) остаје само трака слободне групе.

Алкохоли такође имају  $\nu(\text{C-O})$  1260-1050  $\text{cm}^{-1}$  (интензивна трака)




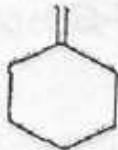
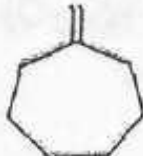


**COOH група.** Карбоксилне киселине – граде димерне облике и интермолекулске водоничне везе и дају широку траку  $\nu(\text{O-H})$  3500-2500  $\text{cm}^{-1}$ , као и  $\nu(\text{C=O})$  1760-1690  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O})$  1320-1210  $\text{cm}^{-1}$  и OH траке на 1440-1395  $\text{cm}^{-1}$  и 950-910  $\text{cm}^{-1}$ .



# Утицај углова веза у цикличним молекулима

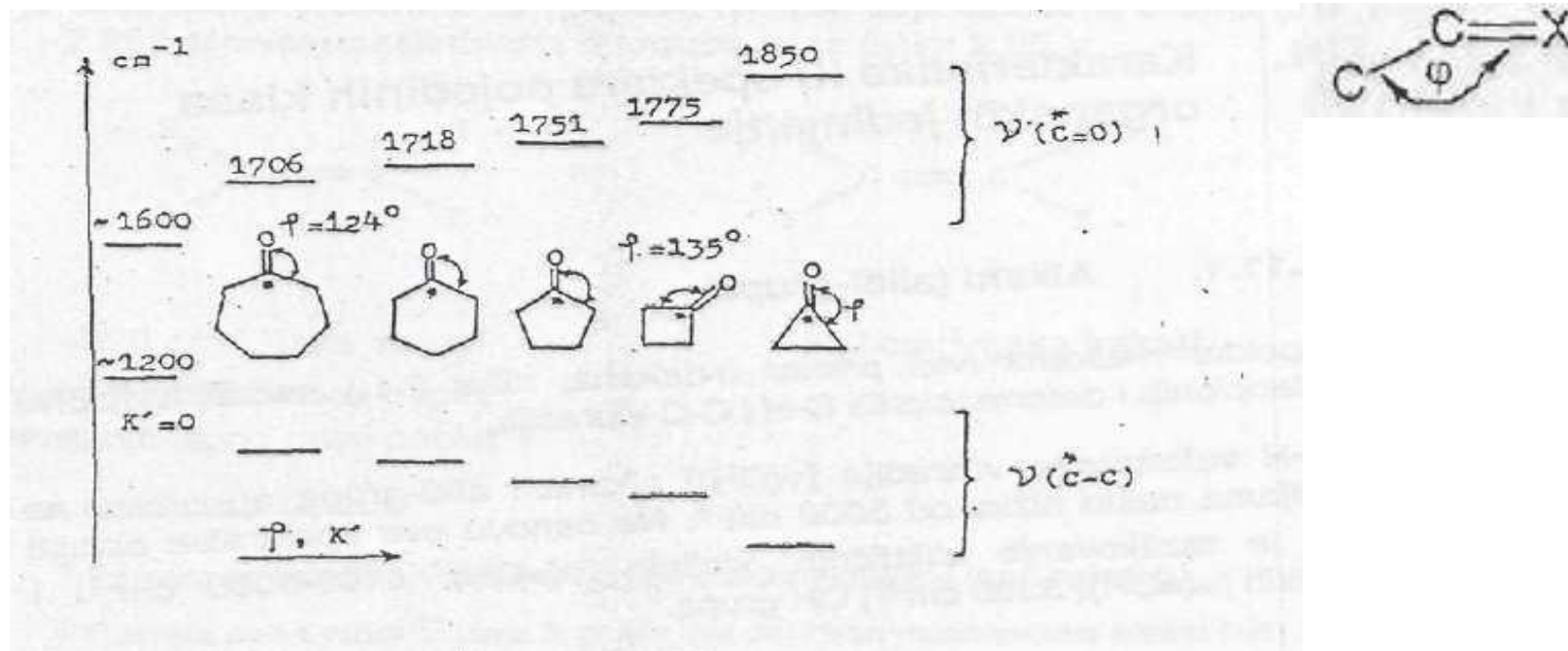
❖ У једињењима са егзоцикличном двогубом везом (  $C=X$  ) смањење прстена доводи до повећања фреквенције  $\nu$  (  $C=X$  ):

|                     |   |   |  |   |   |                  |
|---------------------|---|---|--|---|---|------------------|
|                     |  |  |  |  |  |                  |
| X = O               | 1850  | 1775  | 1751   | 1718  | 1706  | cm <sup>-1</sup> |
| X = CH <sub>2</sub> | 1780  | 1678  | 1657   | 1651  | ---   | cm <sup>-1</sup> |

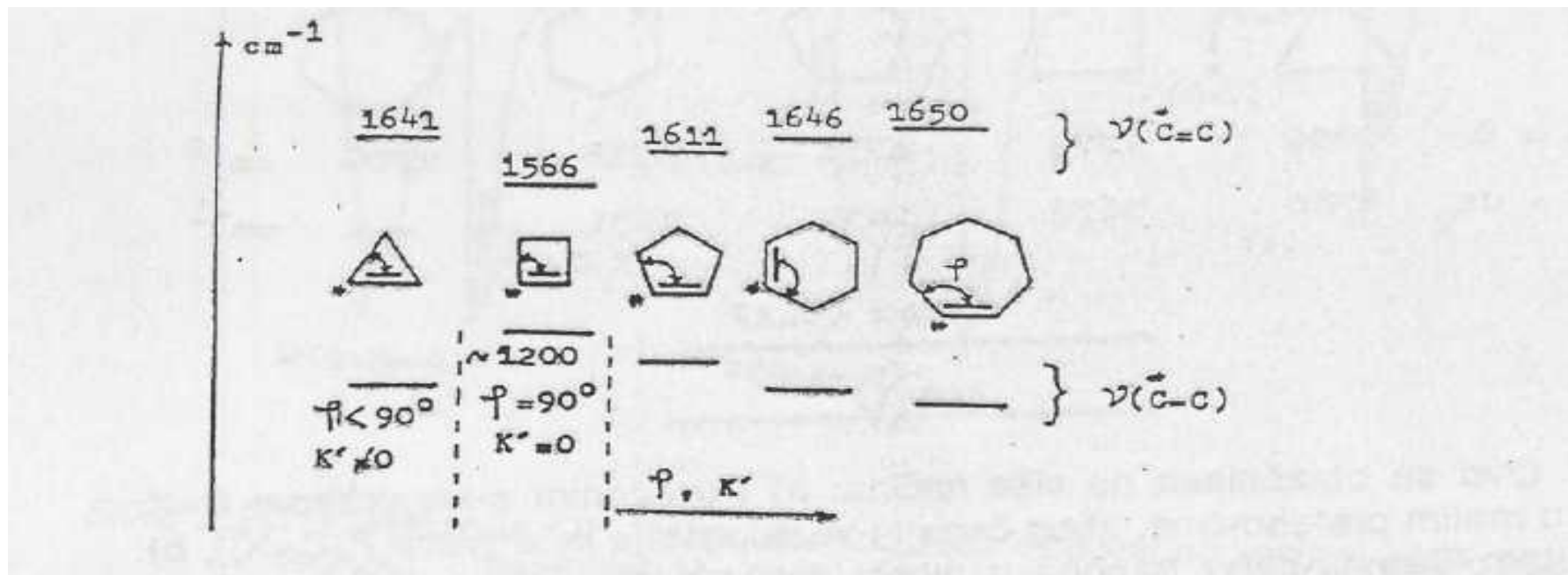
$\overline{\nu}_{\max} (C=X)$   
 $\longleftarrow$   
 $K(C=X)$   
 $\longleftarrow$



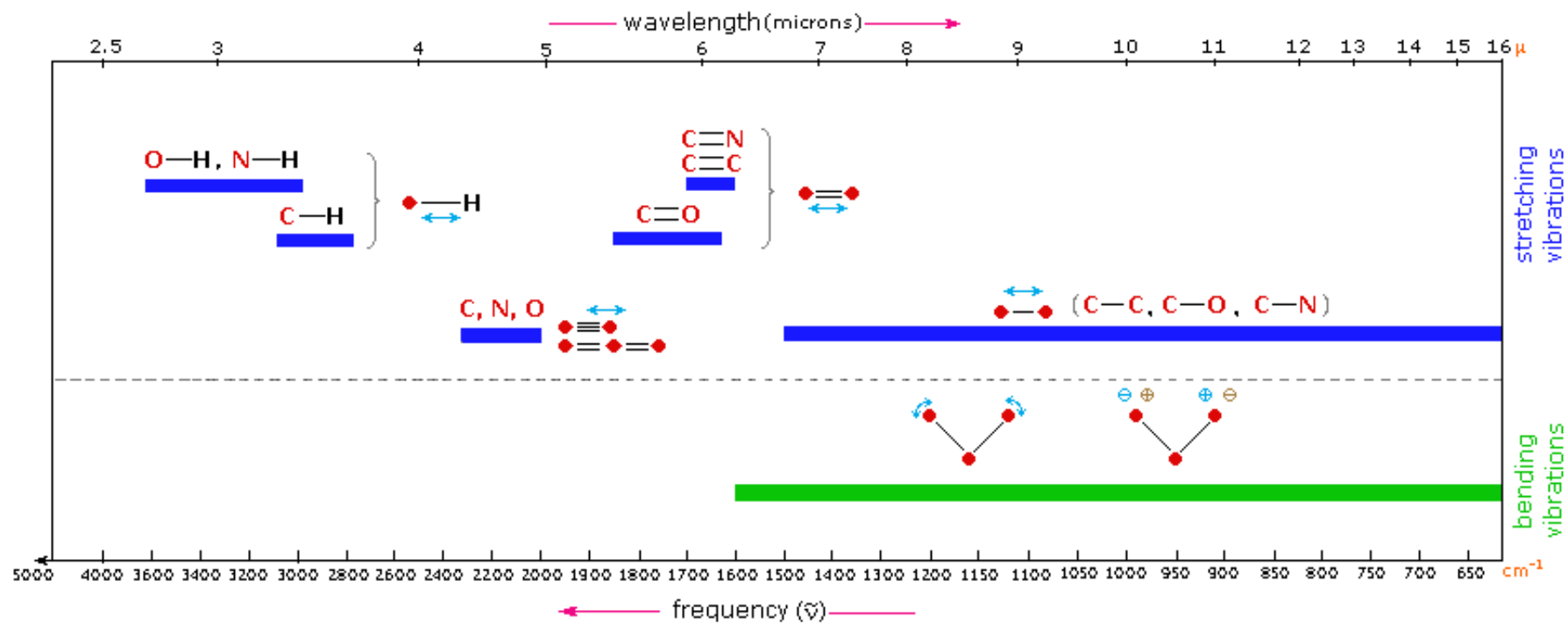
- повећани s-карактер C=X везе у малим прстеновима (веза постаје јача)
- пораст **Baeyer-овог напона** у малим прстеновима, повећава отпор, односно енергију потребну за промене валенционих углова којима је праћена вибрација C=X везе
- купловање између C-C и C=O вибрација које се појачава идући од већих ка мањим прстеновима у смислу пораста угла



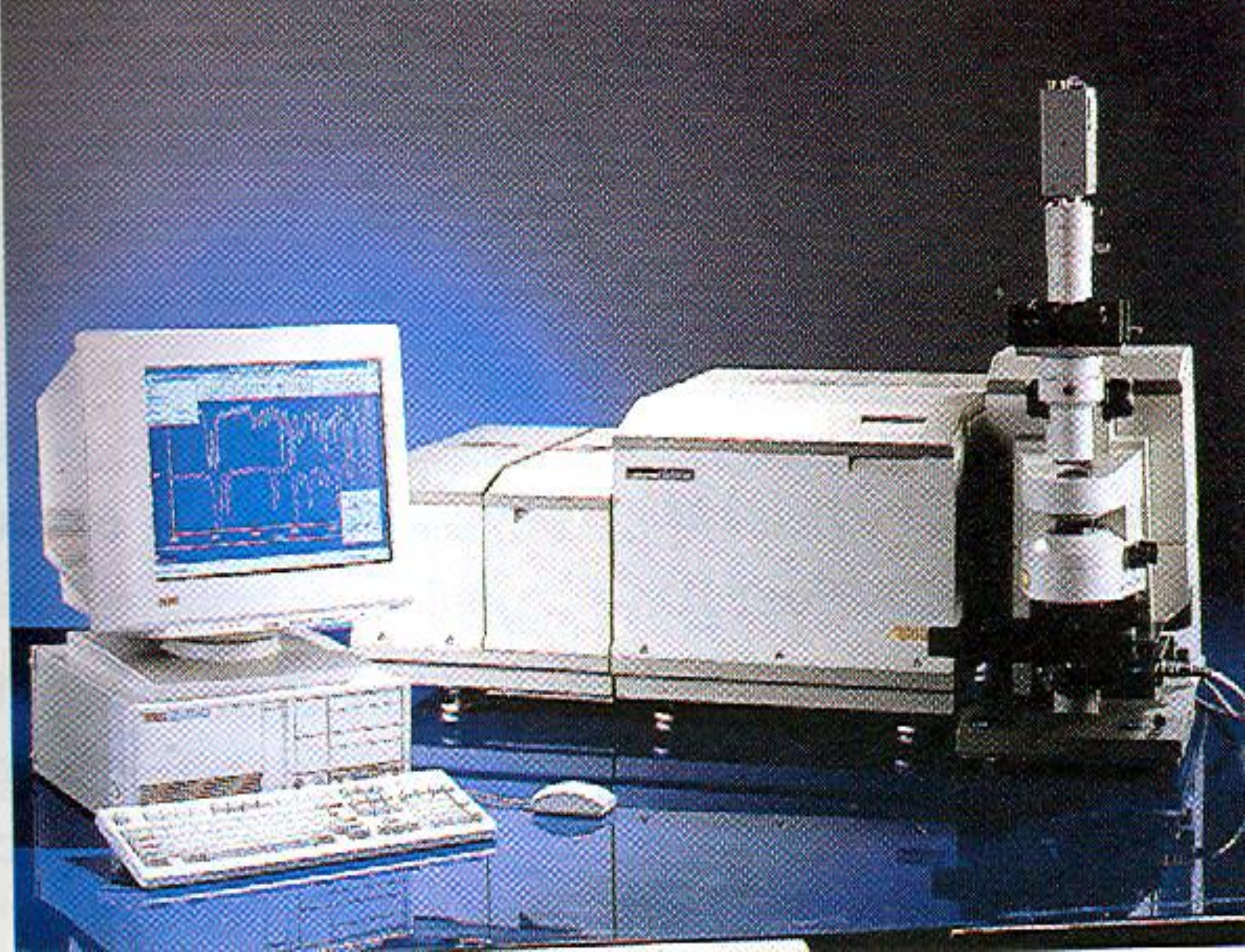
❖ У циклоалкенима са ендоцикличном двогубом везом фреквенција  $\nu(\text{C}=\text{C})$  зависи од величине прстена и то се објашњава купловањем  $\nu(\text{C}=\text{C})$  и  $\nu(\text{C}-\text{C})$ :



❖ Фреквенција  $\nu(\text{C}=\text{C})$  опада са смањивањем прстена све до циклобутана, да би затим у циклопропану била приближно једнака фреквенцији на којој апсорбује двогуба веза циклохексена







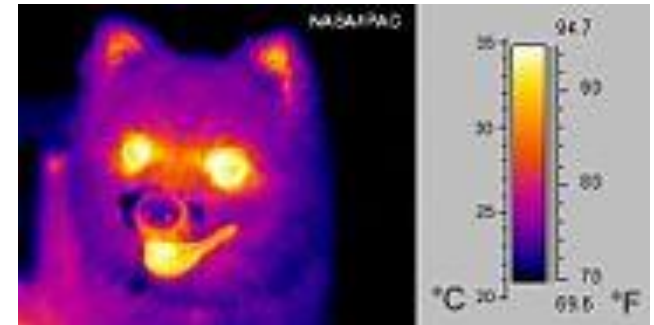


# Употреба IR зрака

## Ноћно надгледање

- могу да се проматрају сви објекти који имају већу температуру од околине. Увећање температуре је резултат трошења енергије током покретања људи, животиња, возила... инфрацрвене *сензоре* поседује и мноштво животиња које лове у мраку.

Термичка слика пса снимана у IR делу

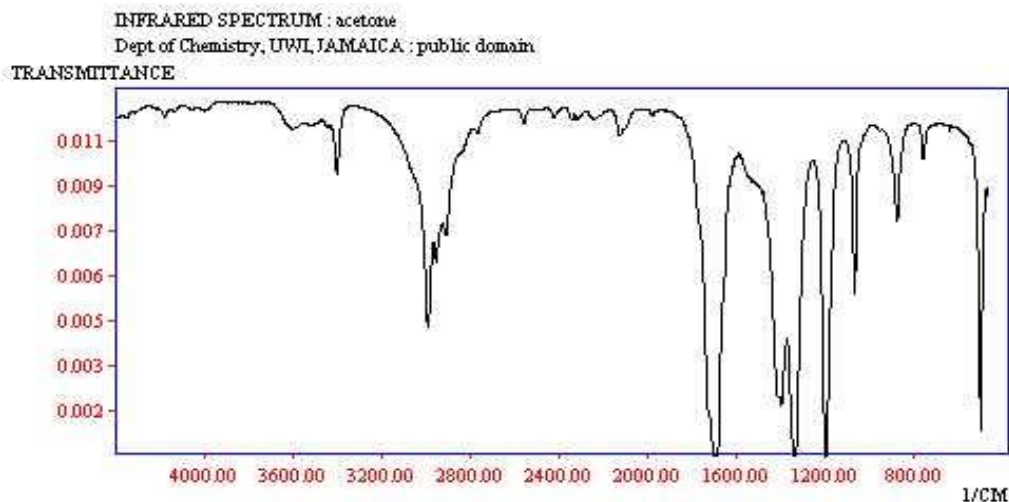


## Грејање

- Инфрацрвена *светлост* данас је већином уграђена у купатилу као грејање. За разлику од радијатора он греје кожу директно и не сагорева човека преко грејања ваздуха.

- **Комуникације.** ТВ даљинци, пренос података на мобилним телефонима, оптички каблови.
- Спектроскопија – идентификација функционалних група
- Метеорологија – временски сателити данас се стално користе и за сликање у инфрацрвеном моду, чиме добијамо температурни профил атмосфере.

# IR СПЕКТРИ ПОЈЕДИНИХ КЛАСА ХЕМИЈСКИХ ЈЕДИЊЕЊА



The embedded FTIR of acetone was recorded as a thin film using a PE1605 FTIR.  
The xyz files were calculated from output by Gaussian90  
run on a Convex 3400 using a program (Vibread.exe) by [Prof P. Lahti](#).

| Bond | Location  | Wavenumber range/cm <sup>-1</sup> | Intensity |
|------|---|-----------------------------------|-----------|
| O-H  | alcohols and phenols,<br>free (not hydrogen bonded) | 3580–3670                         | s         |
| N-H  | primary amines                                      | 3350–3500                         | m         |
| O-H  | alcohols and phenols,<br>hydrogen bonded            | 3230–3550                         | s (broad) |
| C-H  | alkanes, alkenes, arenes                            | 2840–3030                         | m–s       |
| O-H  | carboxylic acids,<br>hydrogen bonded                | 2500–3300                         | m (broad) |
| C≡N  | nitriles  | 2200–2280                         | m         |
| C=O  | aldehydes, ketones,<br>carboxylic acids, esters     | 1680–1750                         | s         |
| C=C  | alkenes   | 1610–1680                         | m         |
| C-O  | alcohols, ethers, esters                            | 1000–1300                         | s         |
| C-Cl |   | 700–800                           | s         |



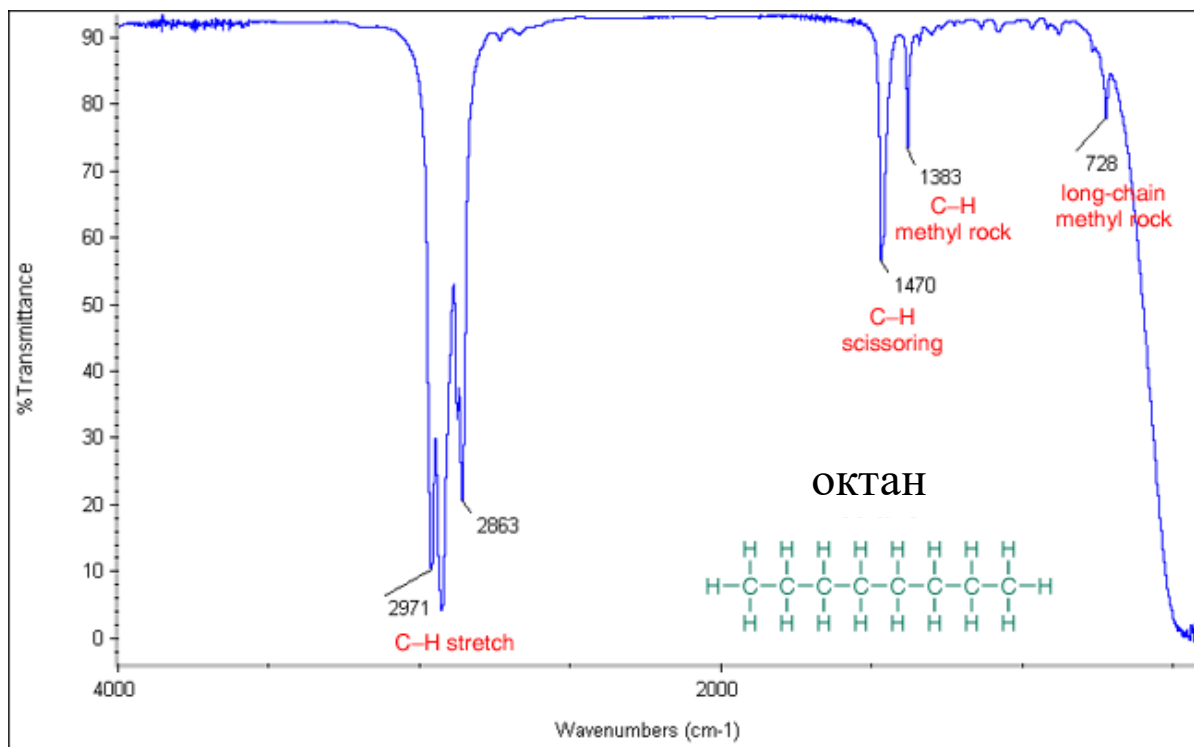
## -C-H АЛКИЛ ГРУПЕ

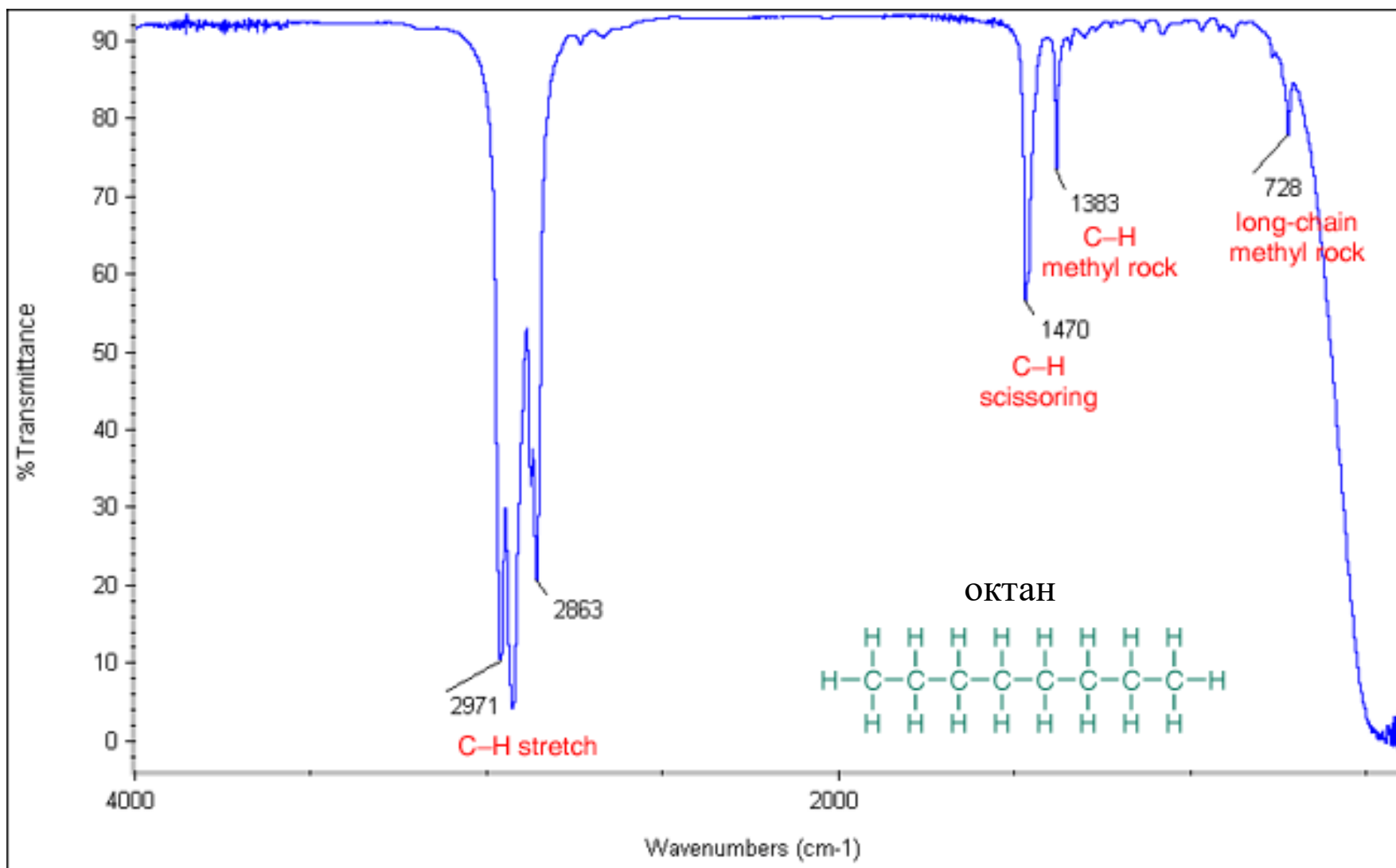
$\nu$  (C-H) 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$  (stretch-истезање) и 1470-1450 (scissoring-сецкање)

$\delta$  (C-H)  $\text{CH}_3$  има карактеристичну траку  $\delta_s$  1370-1350  $\text{cm}^{-1}$  (rocking-љуљање) и служи за доказивање

$\delta$  (C-H)  $\text{CH}_3$  725-720  $\text{cm}^{-1}$  (само у алканима са дугачким низом)

$\nu$ (C-C) није од значаја





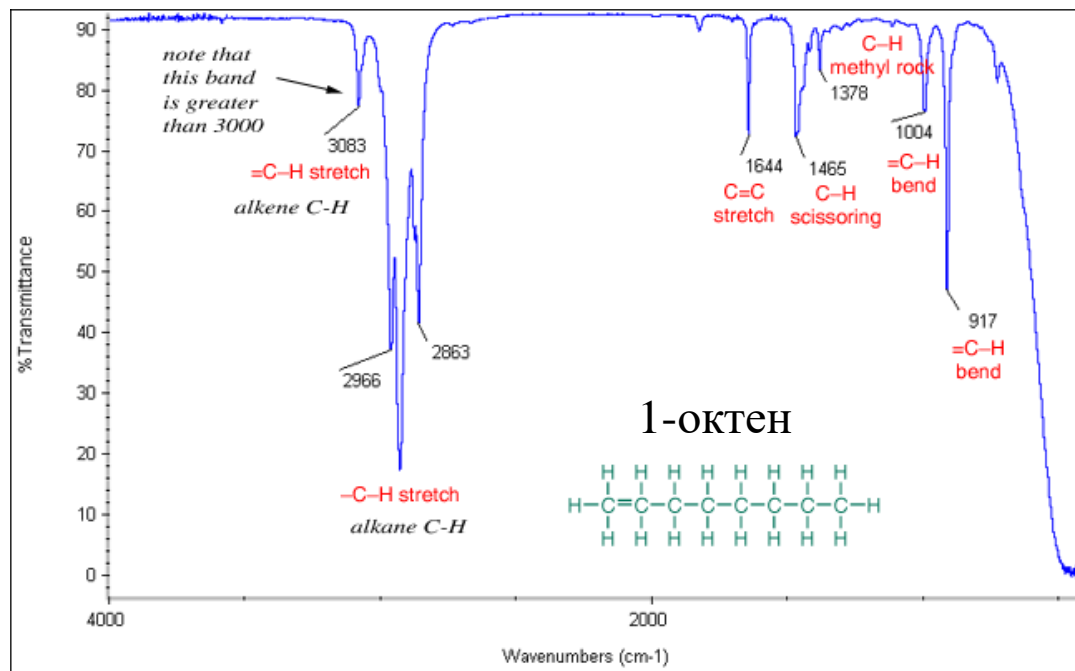
## ДВОСТРУКА ВЕЗА (АЛКЕНИ)

$\nu(=\text{C}-\text{H})$  3100-3000  $\text{cm}^{-1}$

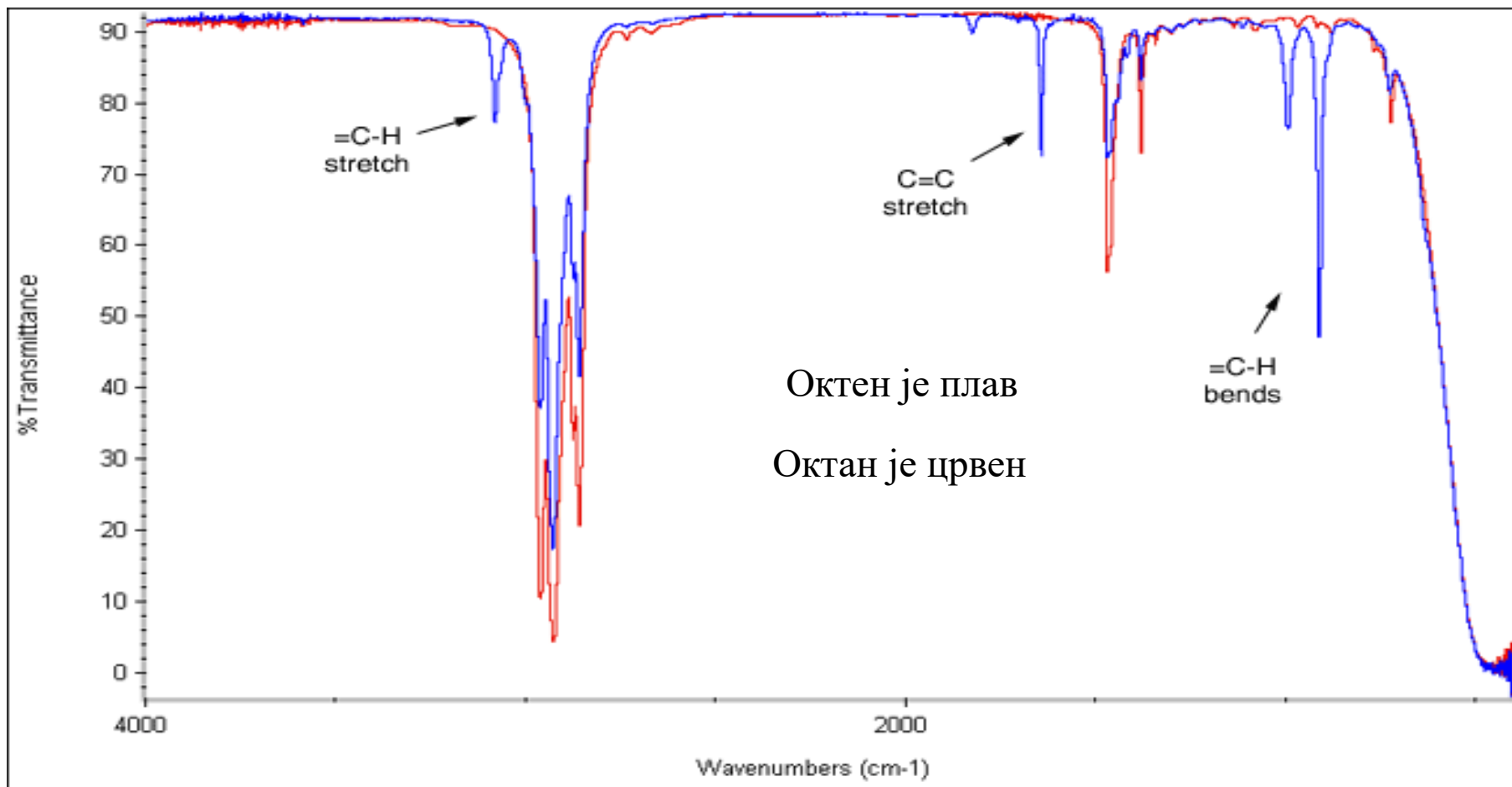
$\delta(=\text{C}-\text{H})$  1450-1200  $\text{cm}^{-1}$

$\gamma(=\text{C}-\text{H})$  1000-650  $\text{cm}^{-1}$  Помоћу њих може да се одреди супституција алкена

$\nu(\text{C}=\text{C})$  1680-1640  $\text{cm}^{-1}$  код изолованих веза. Код коњугованих се смањује фреквенција



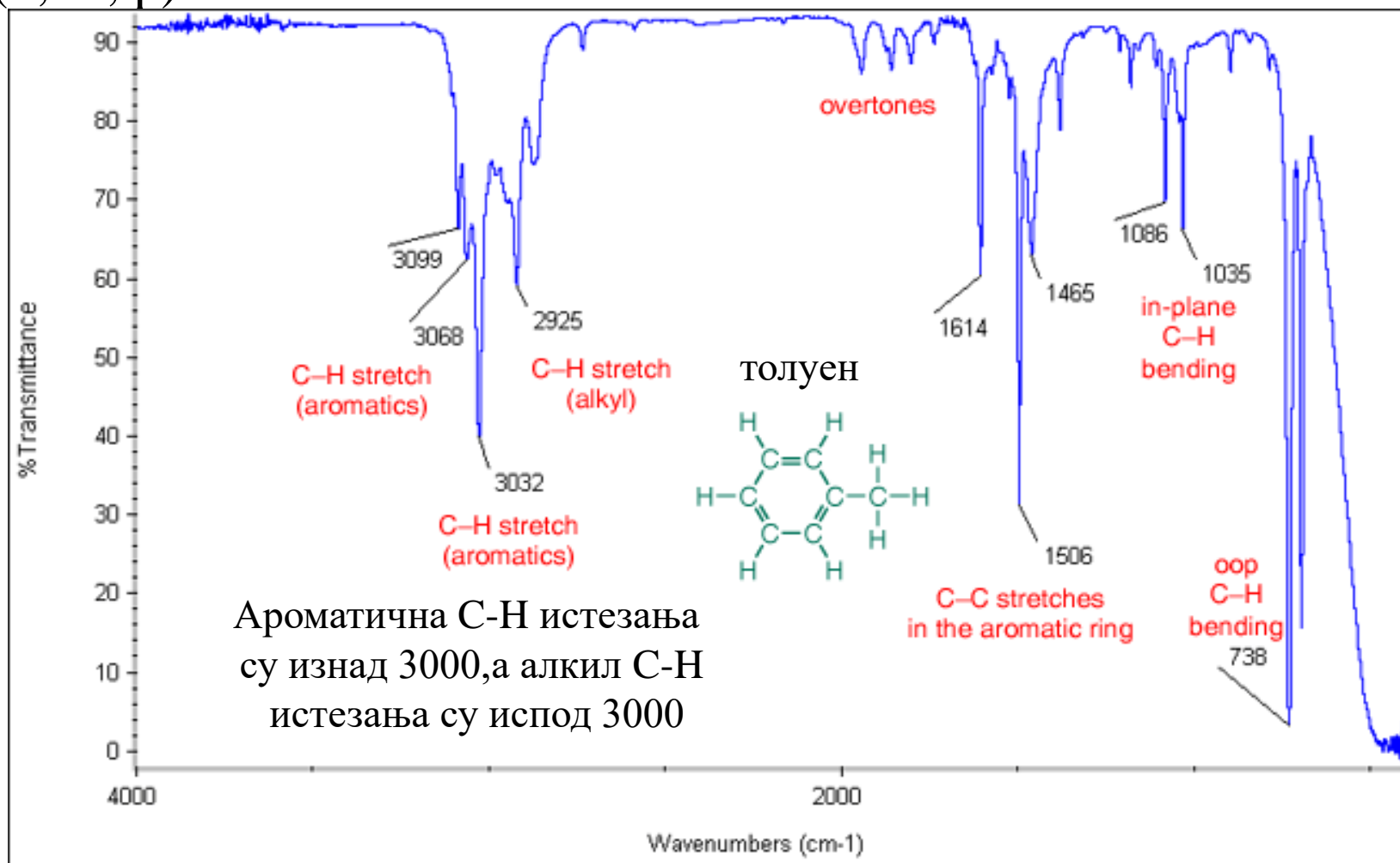
Bend - савијање



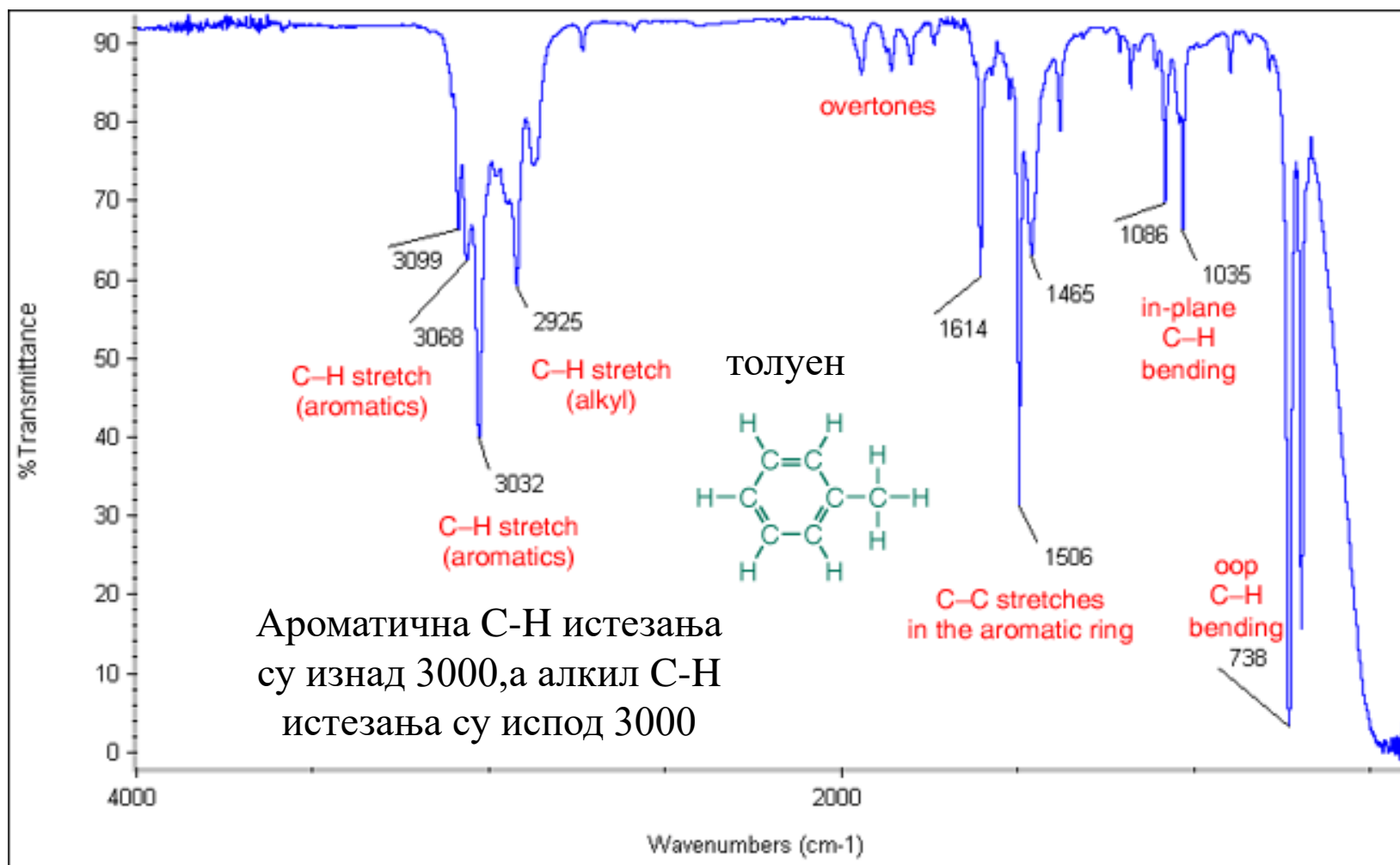
# АРОМАТИЧНА ЈЕДИЊЕЊА

$\nu(\text{C-H})$  3100-3000  $\text{cm}^{-1}$

$\gamma(\text{C-H})$  900-675  $\text{cm}^{-1}$  указују на број и распоред супституената (o, m, p)



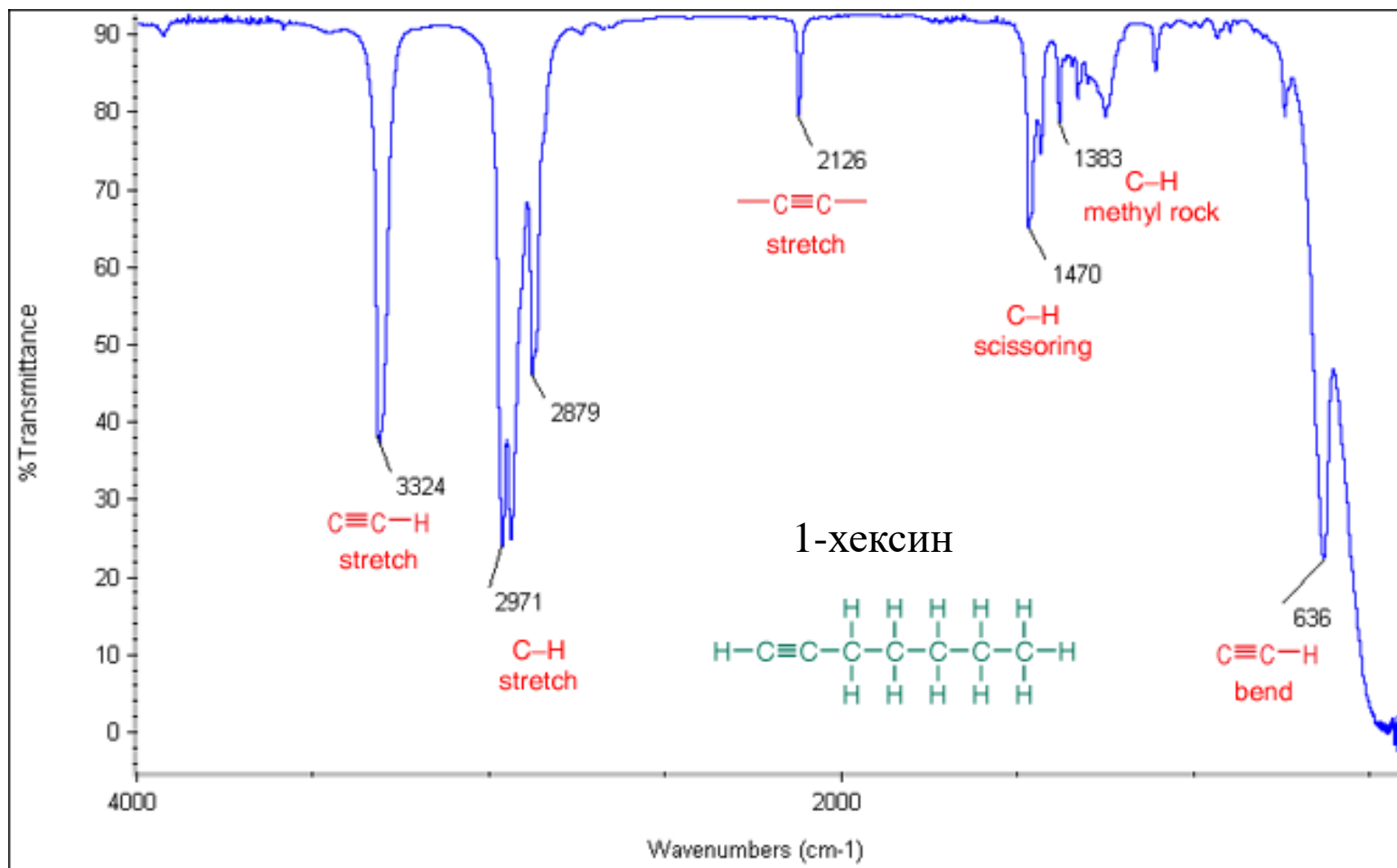
Виши тонови (overtones) –широка- 2000-1650  $\text{cm}^{-1}$  слабог интензитета, такође указују на тип супституције  
 $\nu(\text{C}-\text{C})$  скелетне вибрације (stretch, in ring) 1600-1585  $\text{cm}^{-1}$  и 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$



## ТРОСТРУКА И КУМУЛОВАНА ДВОСТРУКА ВЕЗА

$\nu$  ( $\equiv\text{C-H}$ )  $3330\text{--}3270\text{ cm}^{-1}$  (istežanje) i  $700\text{--}610\text{ cm}^{-1}$

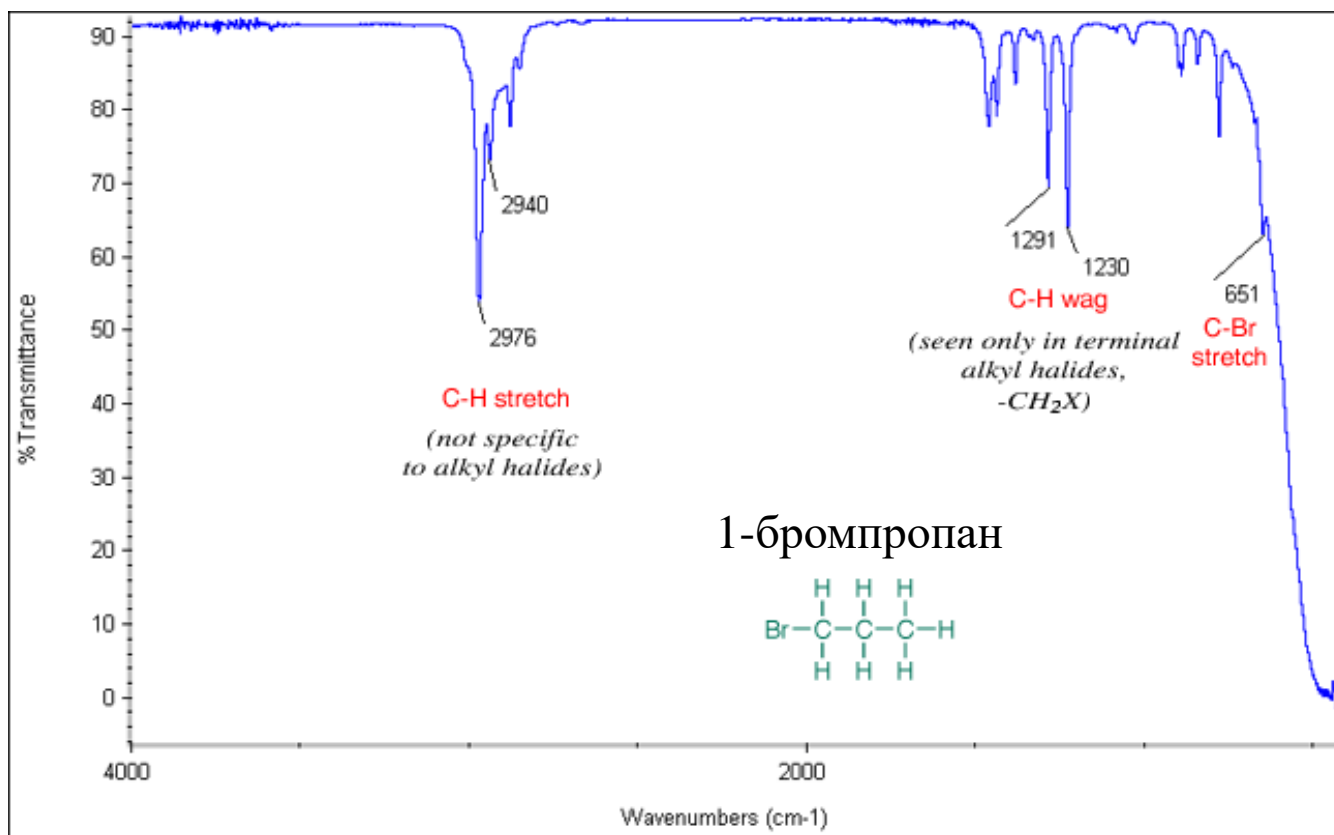
$\nu$  ( $\text{C} \equiv \text{C}$ )  $2260\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  у овој области апсорбују и  $\text{X=Y=Z}$  једињења, нитрили, диазо-једињења, дизонијум соли и азиди.



## C-X (АЛКИЛ ХАЛОГЕНИДИ)

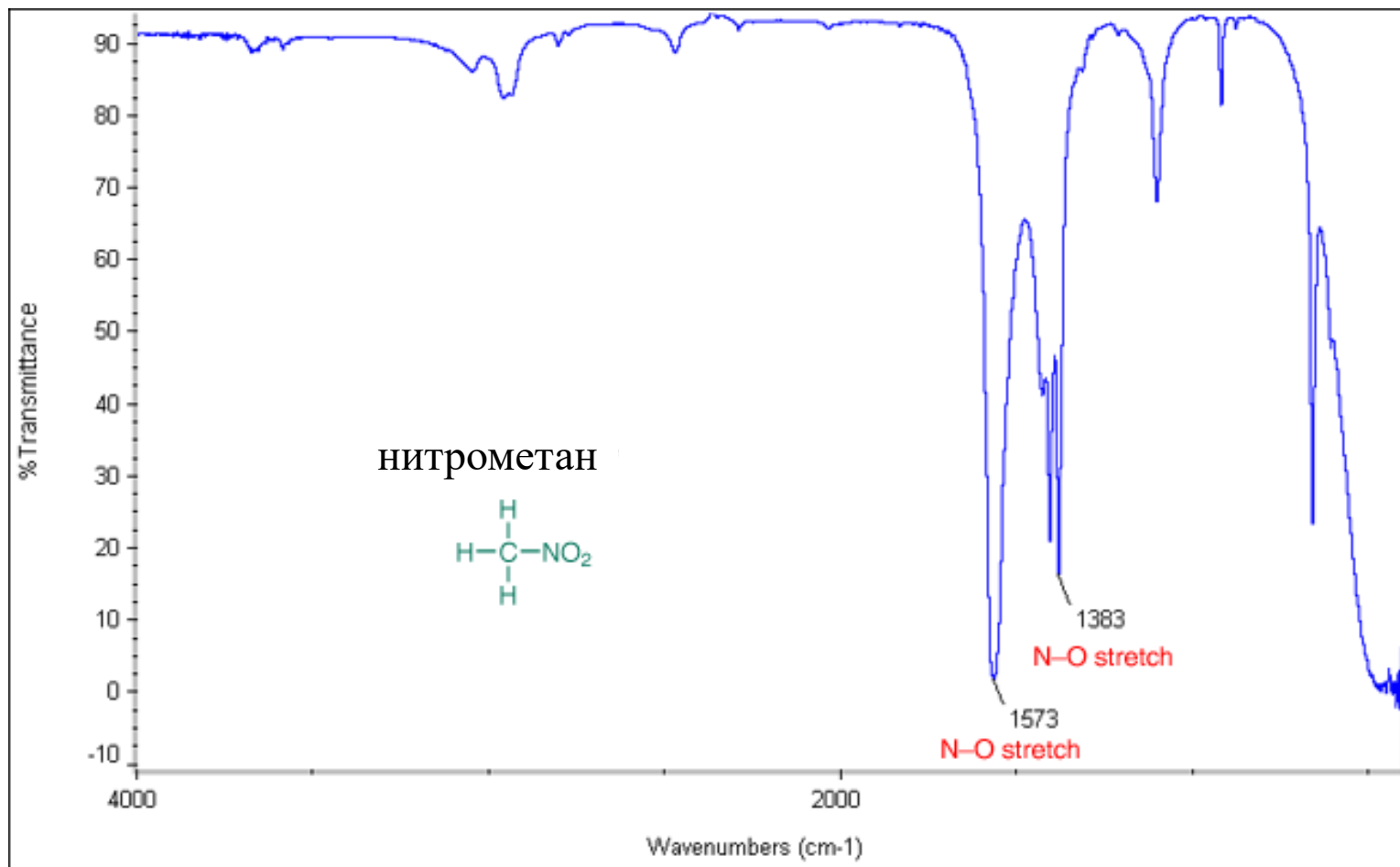
$\nu(\text{C-X})$  850-515  $\text{cm}^{-1}$

$\nu(\text{C-Cl})$  850-550  $\text{cm}^{-1}$  и  $\nu(\text{C-Br})$  690-515  $\text{cm}^{-1}$

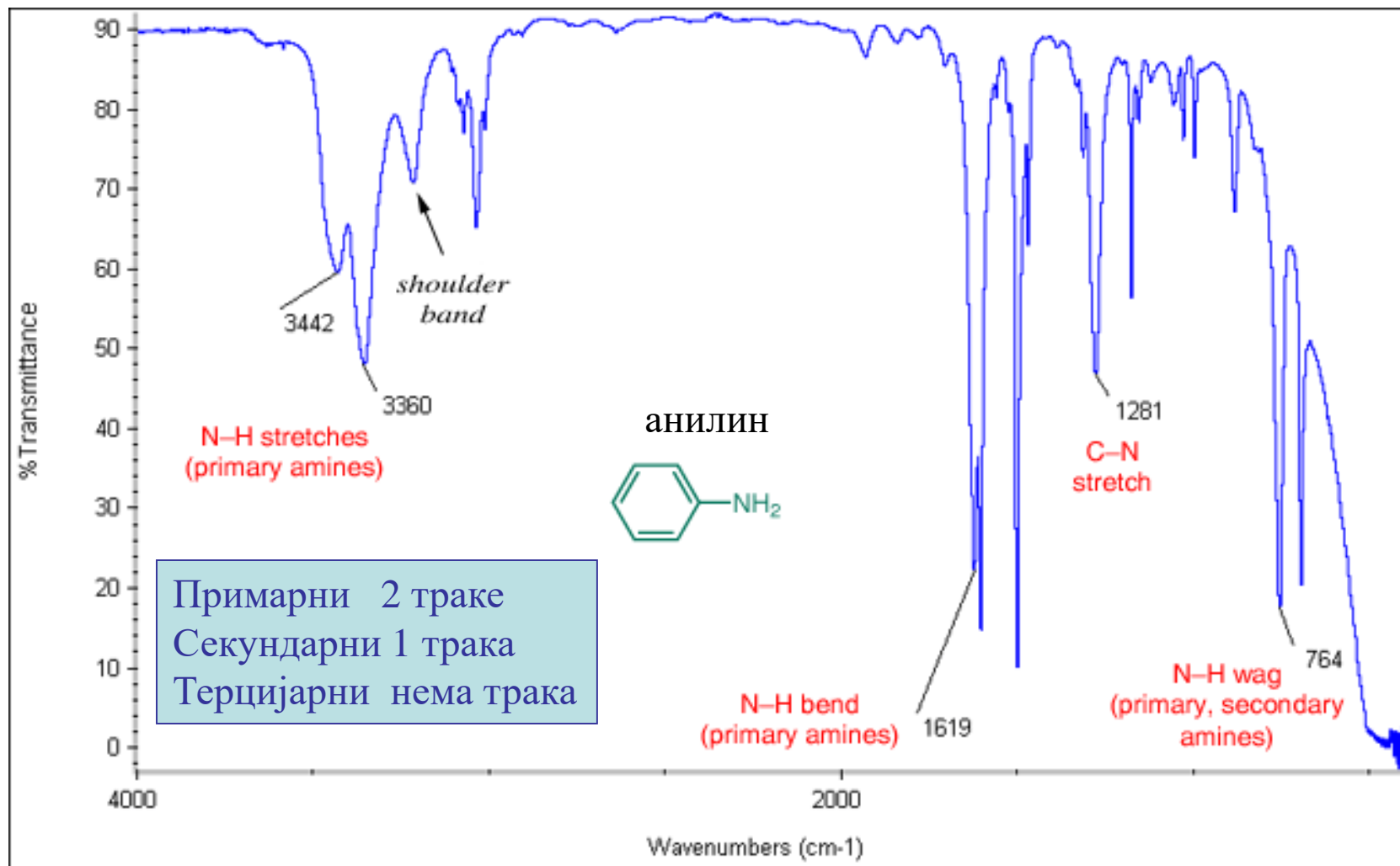




# Нитро једињења



# АМИНИ



# Фенолна, етарска и алдехидна група директно везане за ароматични прстен

