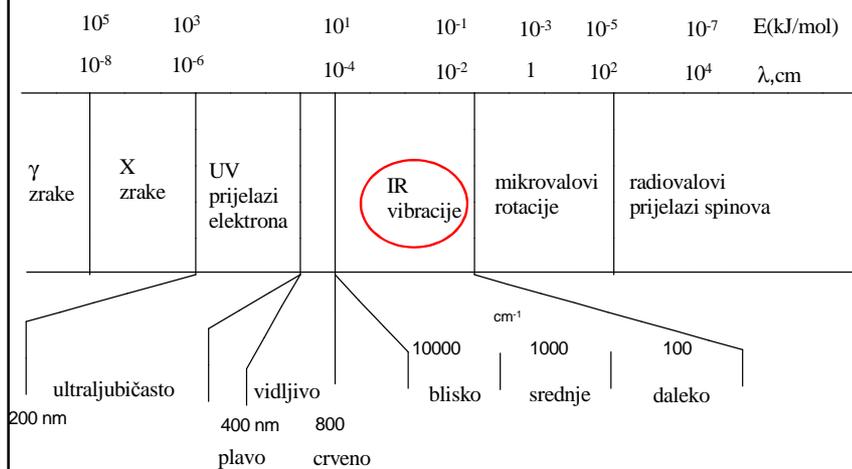


ANALITIČKA KEMIJA II

- ➔ uvodno predavanje
- ➔ općenito - uzorkovanje; norme i standardi; intelektualno vlasništvo
- ➔ STATISTIKA - osnove
- ➔ EKSTRAKCIJA, KROMATOGRAFIJA - osnove
- ➔ ELEKTROANALITIČKE METODE
- ➔ BOLTZMANNOVA RAZDIoba
- ➔ SPEKTROSKOPIJA - osnove; zadaci
- ➔ INSTRUMENTACIJA - osnove; zadaci
- ➔ ATOMSKA SPEKTROSKOPIJA; zadaci
- ➔ MOLEKULSKA SPEKTROSKOPIJA - UV/VIS, fluorescencija
- ➔ **IR i Ramanova spektroskopija**

nositelj: prof.dr.sc. P. Novak; šk.g. 2012/13.

Spektar elektromagnetnoga zračenja

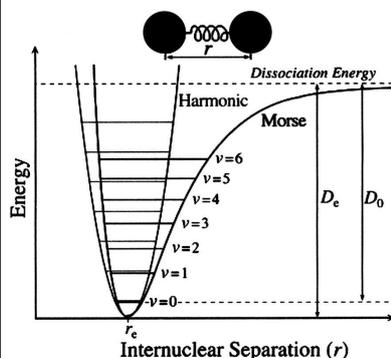


Vibracijska spektroskopija

- Infracrvena spektroskopija (IR)
 - ApSORpcija, promjena dipolnog momenta
 - Srednji IR: temeljne ili osnovne vibracije
 - Bliski IR: gornji tonovi, složene (kombinirane) vibracije
- Ramanova spektroskopija
 - Neelastično raspršenje, promjena polarizabilnosti
 - Ramanov spektar: temeljne ili osnovne vibracije

IR SPEKTROSKOPIJA

PODRUČJA INFRACRVENOG ZRAČENJA			
IR područje	$\lambda / \mu\text{m}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	ν / Hz
Blisko	0,78 – 2,50	12 800 – 4 000	$3,8 \times 10^{14} - 1,2 \times 10^{14}$
Srednje	2,50 – 50	4 000 – 200	$1,2 \times 10^{14} - 6,0 \times 10^{12}$
Daleko	50 – 1 000	200 – 10	$6,0 \times 10^{12} - 3,0 \times 10^{11}$
Uobičajeno	2,50 – 25	4 000 – 400	$1,2 \times 10^{14} - 2,0 \times 10^{13}$



IZBORNA PRAVILA ZA INFRACRVENE SPEKTR

$$\delta\mu/\delta q \neq 0$$

$$\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \text{ (neharmoničnost)}$$

Posljedica : mogućnosti kombinacija

a) gornji ili viši tonovi (harmonici)

$$2\nu_i, 3\nu_i, \dots$$

b) kombinacije osnovnih vibracija

$$\nu_i + \nu_j \text{ ili } \nu_i - \nu_j$$

IR

Apsorpcija

$$T = \frac{I}{I_0} (\%)$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = abc = cbc$$

Raman

Raspršenje

linearni intenzitet

Stokes: $h\nu' = h\nu_0 - h\nu_{\text{vib}}$

anti-Stokes: $h\nu' = h\nu_0 + h\nu_{\text{vib}}$

Izborna pravila (samo vibracije)

$$\frac{\partial \mu}{\partial q} \neq 0$$

$$\Delta \nu = \pm 1$$

$$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

harmonično

neharmonično

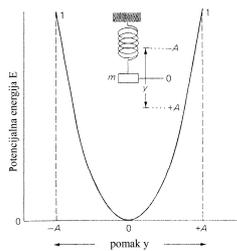
$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0$$

$$\Delta \nu = \pm 1$$

$$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

Pravilo uzajamnoga isključenja

HARMONIČNI OSCILATOR



Klasično:

$$F = -ky = -k(r - r_e)$$

$$dE = -Fdy = k y dy$$

$$\int_0^E dE = k \int_0^x y dy$$

$$E = \frac{1}{2} k y^2$$

$$F = ma$$

$$F = m \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

$$y = \frac{m}{k} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

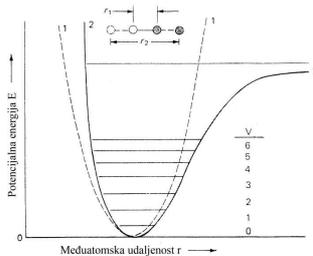
$$y = A \cos 2\pi \nu t$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

Hookeov zakon

NEHARMONIČNI OSCILATOR



Kvantno-mehanički:

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$E = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{h}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\Delta \nu = \pm 1$$

$$\Delta \nu = \pm 1, \pm 2 \dots$$

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu$$

$$E_1 = \frac{3}{2} h\nu$$

harmonični oscilator
neharmonični oscilator

Ovisnost apsorpcijskog valnog broja o molarnoj energiji veze ΔE_m i o masi atoma;

k je pripadna konstanta sile veze*

Veza	$\nu(\text{C}-\text{X})$	ΔE_m	k	Relativna	Veza	$\nu(\text{C}=\text{C})$	ΔE_m	k
	cm^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{mdin } \text{Å}^{-1}$	atomska		cm^{-1}	kJ mol^{-1}	$\text{mdin } \text{Å}^{-1}$
				masa X				
-C-H	3000	420	4,8	1	-C=C-	2000	890	15,6
-C-C-	1000	370	4,5	12	C=C	1600	680	9,6
-C-Cl	700	335	3,6	35	-C-C-	1000	370	4,5

*Pretvorbeni faktori za uobičajene jedinice u jedinice SI jesu: $1 \text{ mdin/Å} = 1 \text{ aJ/Å}^2 = 10^2 \text{ N/m}$;
 $1 \text{ mdin} \cdot \text{Å} = 10^{-18} \text{ J} = 1 \text{ aJ}$.

$$N_{\text{viši}}/N_{\text{niži}} = \exp(-\Delta E/kT) \quad \text{Boltzmanova raspodijela}$$

$$N_{\nu=1}/N_{\nu=0} = \exp\{-6.63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^{10} \times 10^3 / 1.38 \times 10^{-24} \times 300\}$$

$$\approx \exp(-4.8) \approx 0.008$$

napučenost $\nu=1$ je približno 0.01 ili 1% od ukupne napučenosti osnovnog nivoa

prijelazi $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2, 3..$ se mogu zanemariti

$\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$, $\Delta \nu = \pm 1$ fundamentalna (osnovna) vrpca

$\nu = 0 \rightarrow \nu = 2$, $\Delta \nu = \pm 2$ prvi viši harmonik (prvi "overtone")

$\nu = 0 \rightarrow \nu = 3$, $\Delta \nu = \pm 3$ drugi viši harmonik (drugi "overtone")

primjer HCl, vrpca kod 2886 cm^{-1} (jak intenzitet), vrpca kod 5668 cm^{-1} (slabiji intenzitet), vrpca kod 8347 cm^{-1} (vrlo slabi intenzitet)

VIBRACIJE VIŠEATOMNIH MOLEKULA

Broj temeljnih ili osnovnih vibracija

3N - 5 linearne molekule

3N- 6 nelinearne molekule

Sprege vibracija

- 1) vibracije koje se sprežu moraju biti iste simetrije
- 2) najača interakcija među vibracijama bliskih frekvencija (sličnih energija)
- 3) jaka sprega između vibracija rastezanja, ako dvije vibracije uključuju zajednički atom
- 4) sprega između vibracija savijanja, ako dvije vibracije uključuju zajedničku vezu
- 5) sprega između vibracija savijanja i rastezanja, ako je veza koja se rasteže sastavni dio kuta koji se savija
- 6) slaba sprega ako su vibracije odvojene s više od dvije veze

DEFINICIJA SKUPINSKE VIBRACIJE

1. Vibracija čija se vrpca uvijek nalazi u spektru molekule koja sadrži dotičnu funkcionalnu skupinu, te se nalazi u uskom području spektra
 - a) ponekad izostaje ovaj dvostruki uvjet
 - b) postoje IR i Ramanove skupinske vibracije, najčešće komplementarne (ako je jedna jaka druga je slaba)
2. Frekvencija vibracije je približno ista za svaku molekulu koja sadrži tu skupinu zbog oblika vibracije tj. načina gibanja atoma
3. Skupinska vibracija i nena frekvencija određuju se empirijski proučavanjem spektara srodnih molekula

Poželjne značajke skupinske vibracije:

- usko područje $\pm 30 \text{ cm}^{-1}$
- intenzivna vrpca
- točan položaj
- jedinstvena vrpca
- pouzdana vrpca

INTERPRETACIJA INFRACRVENIH I RAMANOVIIH SPEKTARA

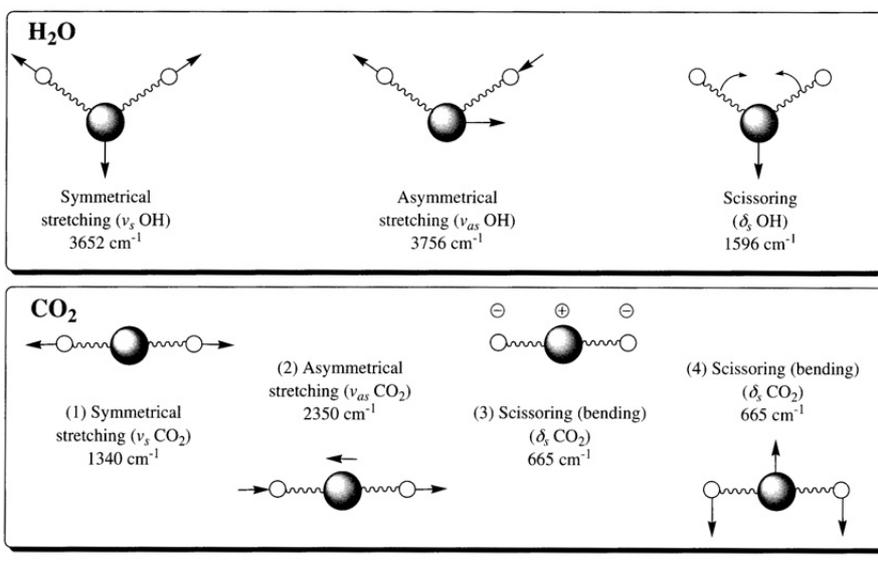
SKUPINSKE VIBRACIJE

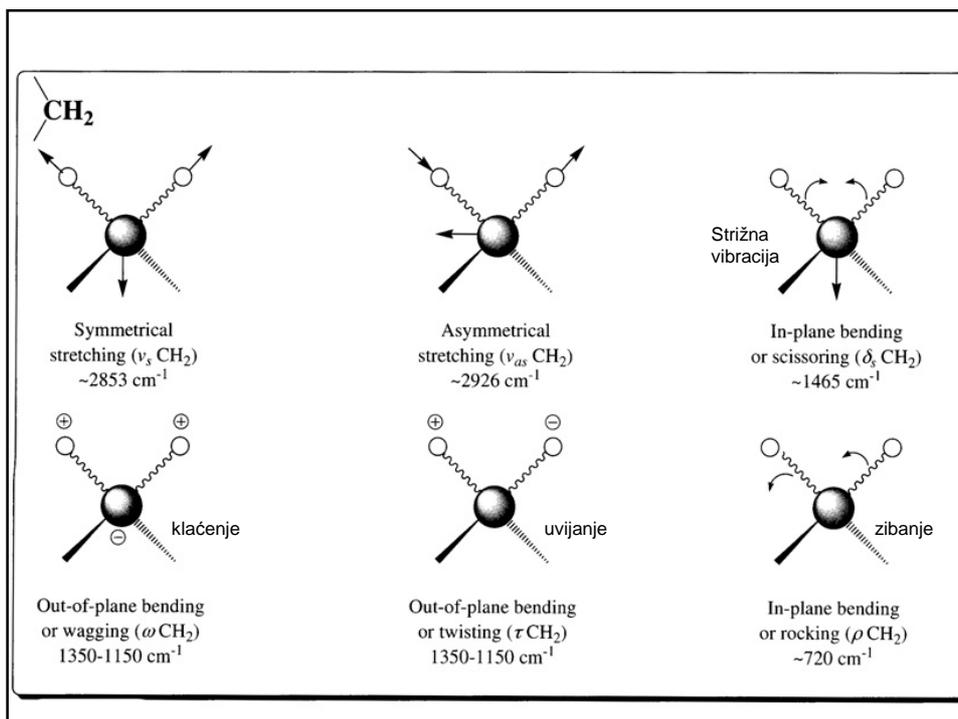
1. Karakteristične za skupine atoma: $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{OH}$
2. Ove su vibracije uglavnom lokalizirane unutar skupine

OTISAK PRSTIJU

1. Karakteristične za specifičnu molekulu
2. Vibracije molekule kao cjeline
3. Brojčane vrijednosti frekvencija ne mogu se predvidjeti empirijski
4. Važne za karakterizaciju molekule

Koncept skupinskih vibracija -karakteristične vibracije u IR spektru



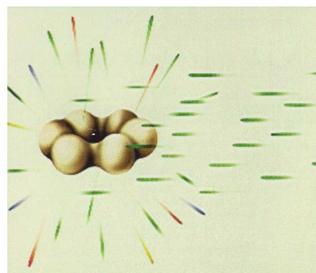


RAMANOV EFEKT

Osvjetliti (ozračiti) uzorak **monokromatskim zračenjem** (npr. laserska svjetlost valne duljine od 300 do 1064 nm)

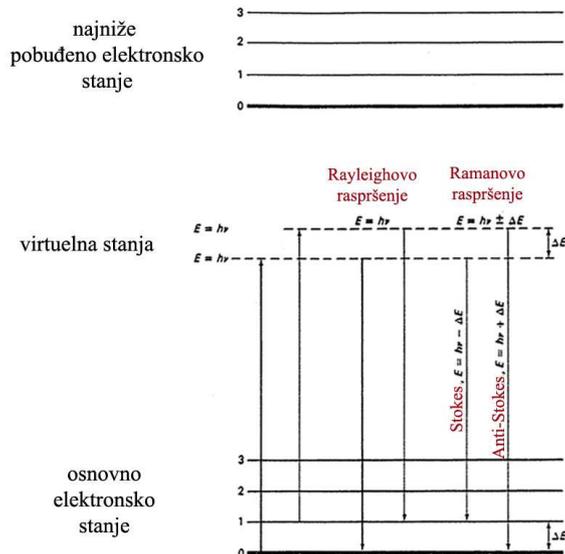
Promatrati sljedeće fizikalne efekte:

1. Glavni dio zračenja obasjava uzorak bez interakcije
2. Oko 10⁻⁴ zračenja raspršuje se elastično, tj. bez interakcije
– **Raleighovo zračenje**
3. Dio zračenja se putem elektronskih prijelaza apsorbira i emitira kao **fluorescencija**
4. Samo oko 10⁻⁸ upadnoga zračenja se raspršuje neelastično, pri čemu se odvija energijski prijelaz – **Ramanov spektar**

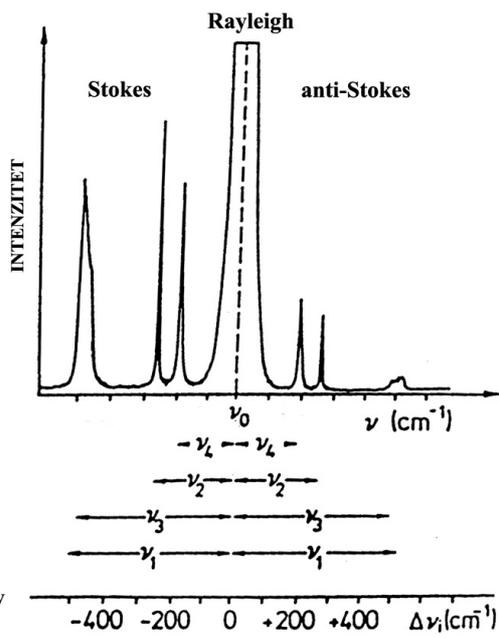


Ramanova spektroskopija

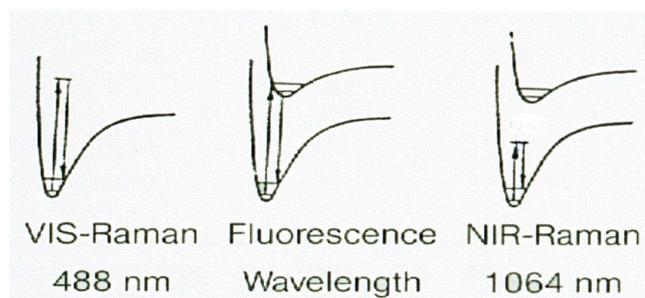
$$\delta\alpha/\delta r \neq 0$$



pobuda: $\lambda = 488 \text{ nm}$



Zašto NIR-Raman?



Nd-YAG laser

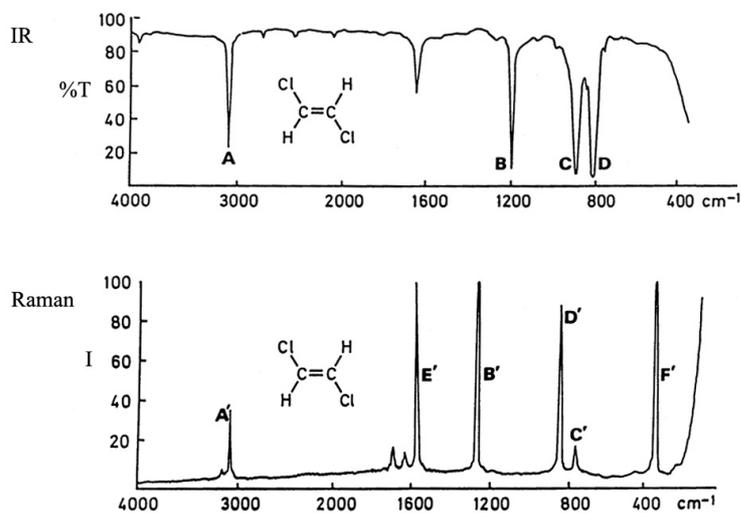
Ar 488 nm

He-Ne 632 nm

Vrste Ramanove spektroskopije

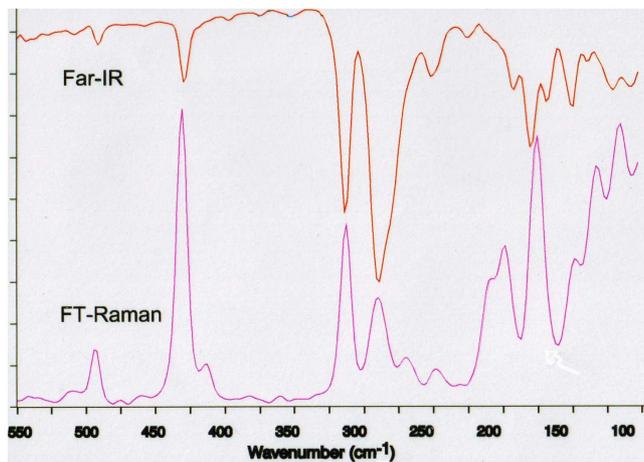
- FT Ramanova spektroskopija
- Disperzna Ramanova spektroskopija
- Rezonantna Ramanova spektroskopija
- SERS (Surface-enhanced Raman spectroscopy)
- Nelinearna Ramanova spektroskopija-CARS (koherentna anti-Stokesova ramanova spektroskopija)

Pravilo isključenja



Način vibracije	asimetričan način vibracije (IR-aktivan)	IR-vrpca (cm ⁻¹)	simetričan način vibracije (Raman-aktivan)	Ramanova vrpca (cm ⁻¹)
ν (C—H)		3090 (A)		3070 (A')
ν (C—Cl)		817 (D)		844 (D')
δ (C—H)		1200 (B)		1270 (B')
γ (C—H)		895 (C)		760 (C')
ν (C=C)	—	—		1576 (E')
δ (C—Cl)	< 300 cm ⁻¹	—		350 (F')

Uzorak: kompleks bakra



Komplementarne informacije

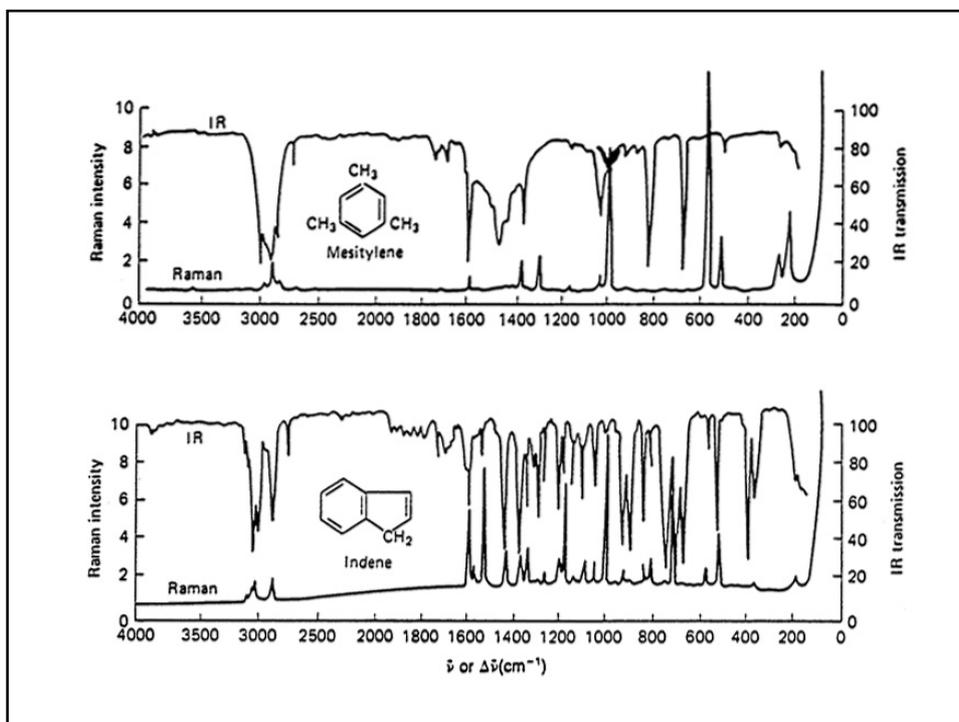
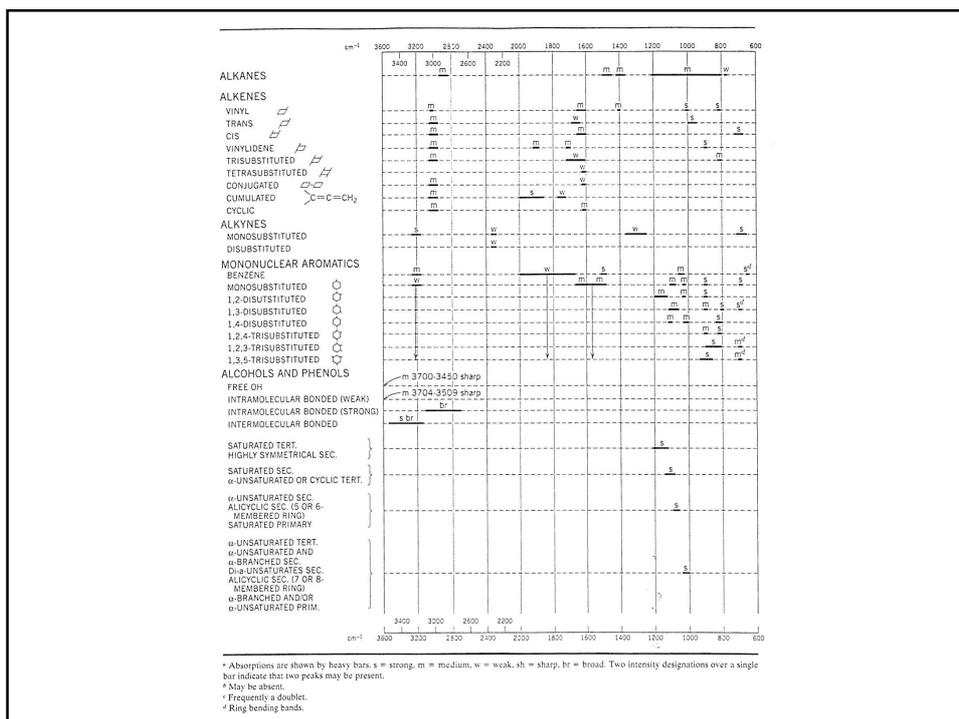
VIBRACIJSKE FREKVENCije VEZA X-H/cm⁻¹

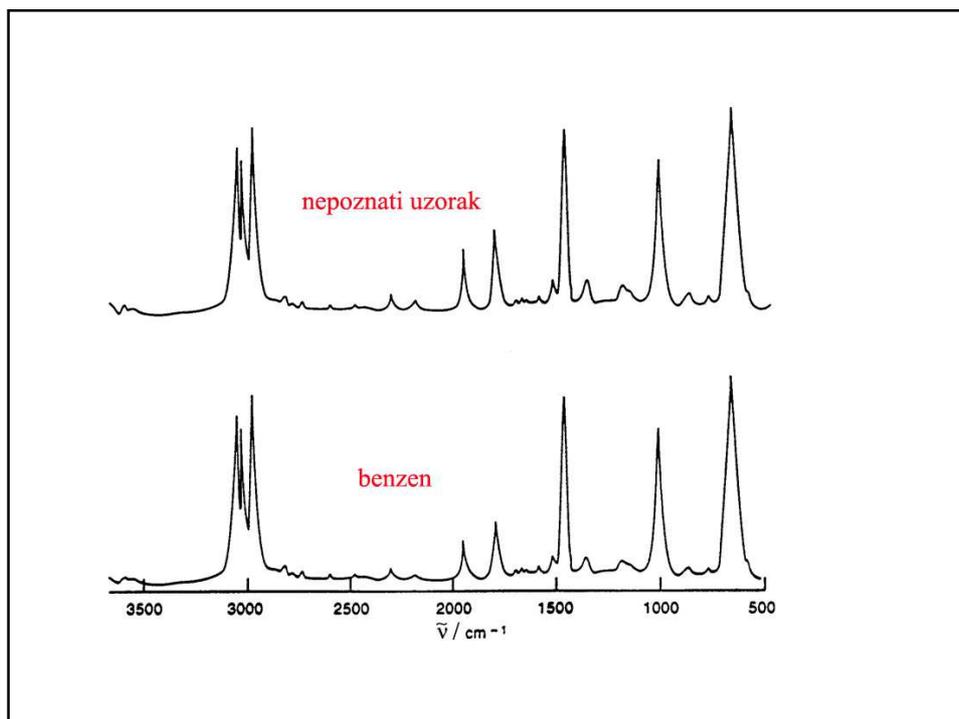
		ELEKTRONEGATIVNOST X					E L E K T R O N E G. X
		BH	CH	NH	OH	FH	
		2500	3000	3400	3600	3960	
M A S A X	AH	SiH	PH	SH	ClH		
	1820	2150	2350	2570	2890		
		GeH	AsH	SeH	BrH		
		2070	2150	2300	2560		
		SnH	SbH		IH		
		1850	1890		2230		

MASA X

USPOREDBA INTENZITETA NEKIH VIBRACIJA

IR	jak	slab	jak
Raman	slab	jak	jak
	C-F rast.	C≡C rast.	C≡N rast.
	O-H rast.	C=C rast.	C=O rast.
	N-H rast.	C-C rast.	C-Cl rast.
	C-H rast.	S-H rast.	NO ₂ rast.
		C=S rast.	
		C-S rast.	
		S-S rast.	
		CH ₂ uv. ili njih.	



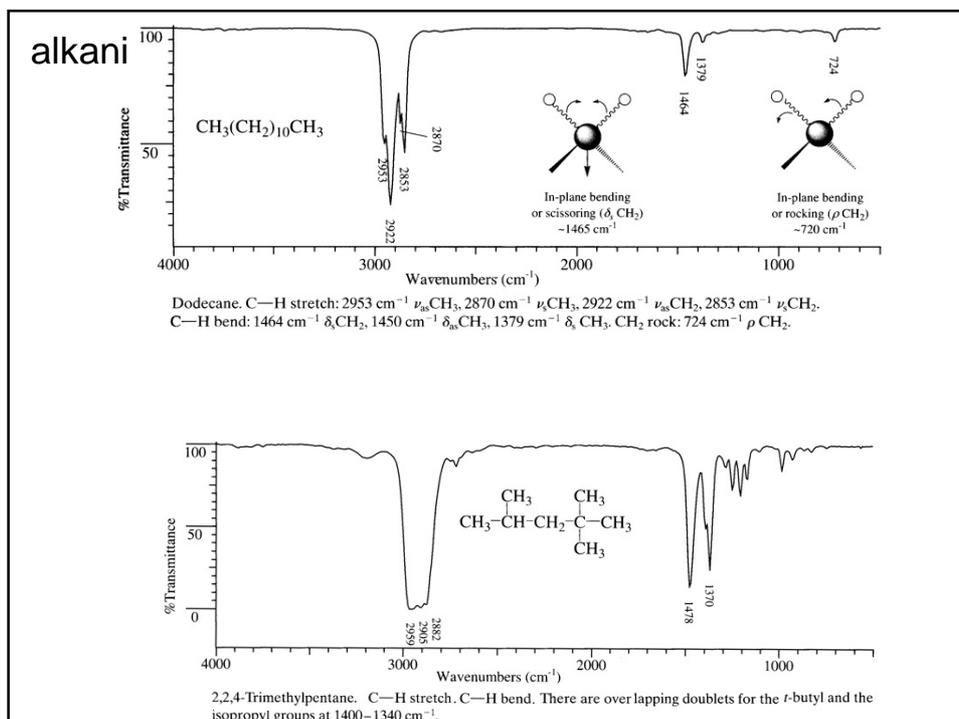


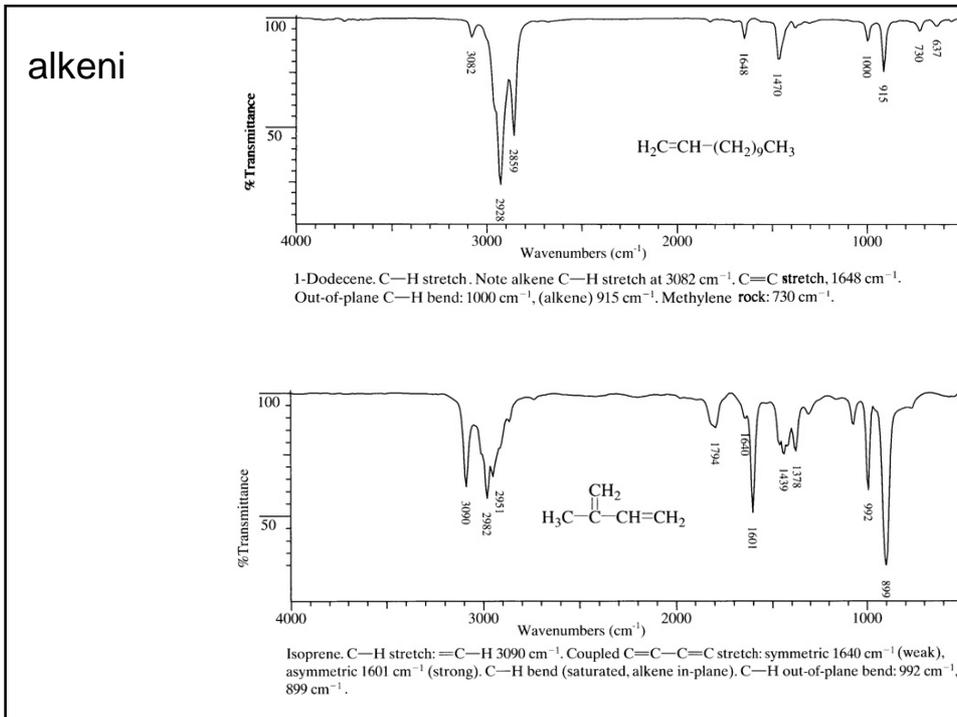
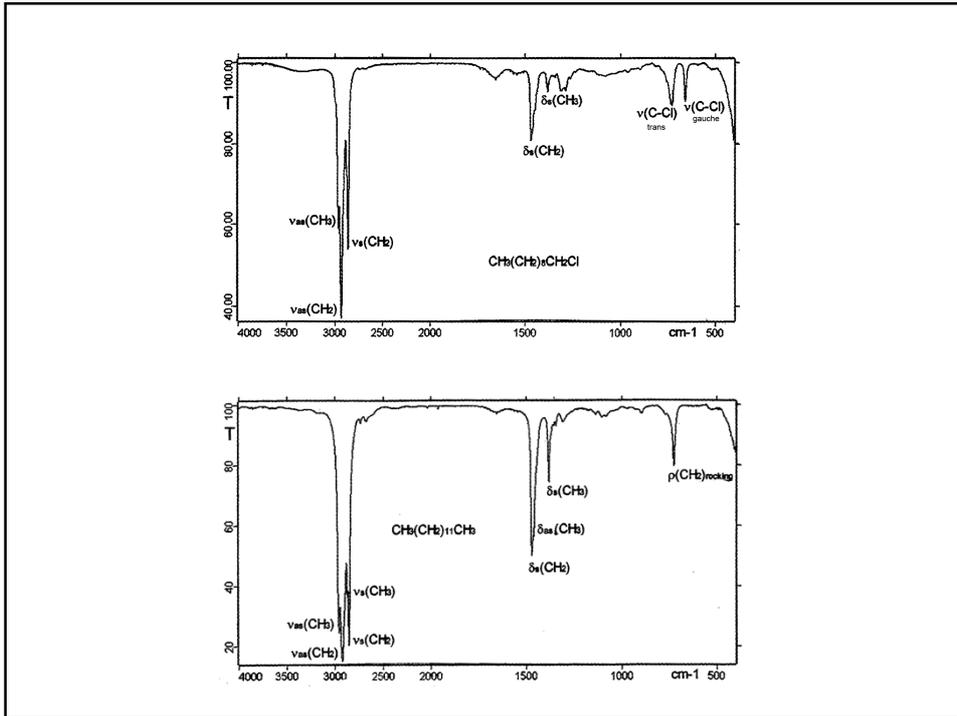
Primjena IR spektroskopije

- NIR :
 - Kvantitativna analiza uzoraka u industriji (udio vode, fenola, alkohola...) i analiza plinovitih smjesa
- MID-IR :
 - Kvalitativna analiza čvrstih, tekućih i plinovitih uzoraka
 - Kvantitativna analiza
 - U sprezi s kromatografijom, LC-IR, analiza smjese spojeva
- FAR-IR :
 - Kvalitativna analiza anorganskih spojeva i organometalnih spojeva

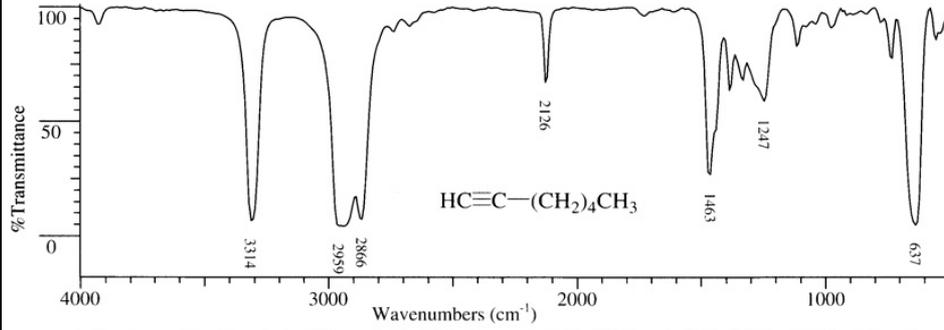
Primjena Ramanove spektroskopije

- Kvalitativna i kvantitativna analiza uzoraka u vodenoj otopini
- Analiza anorganskih spojeva: veze metal-ligand ($100\text{--}700\text{ cm}^{-1}$), koordinacijski spojevi ((halogenidni i oksikompleksi s metalima, npr. VO_4^{3-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$))
- Analiza organskih spojeva: olefini, cikloalkani (veličina prstena)
- Analiza bioloških uzoraka

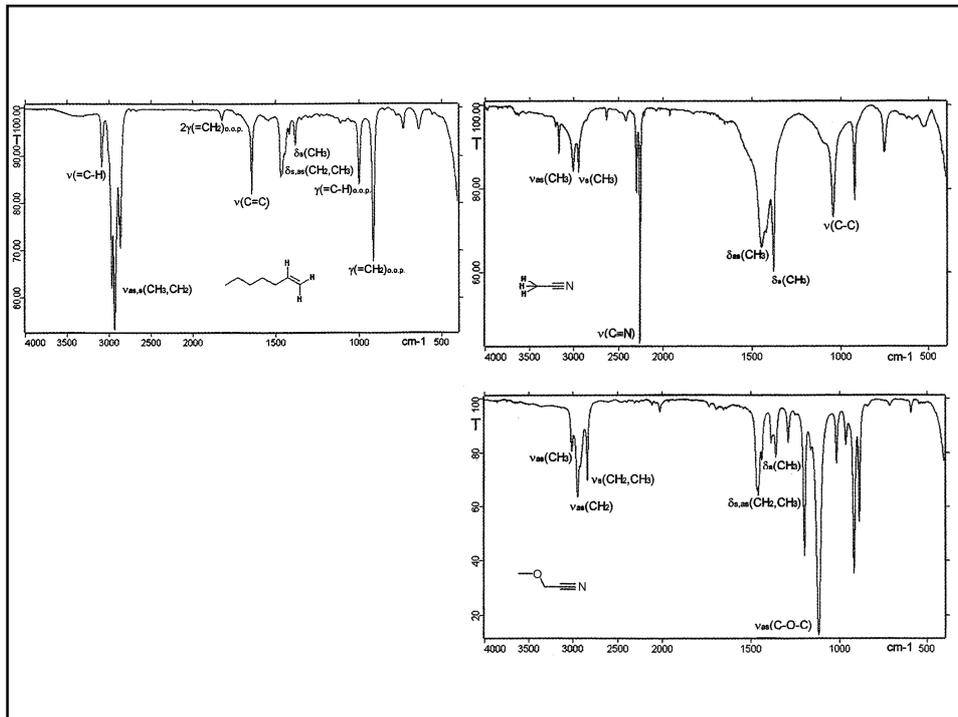


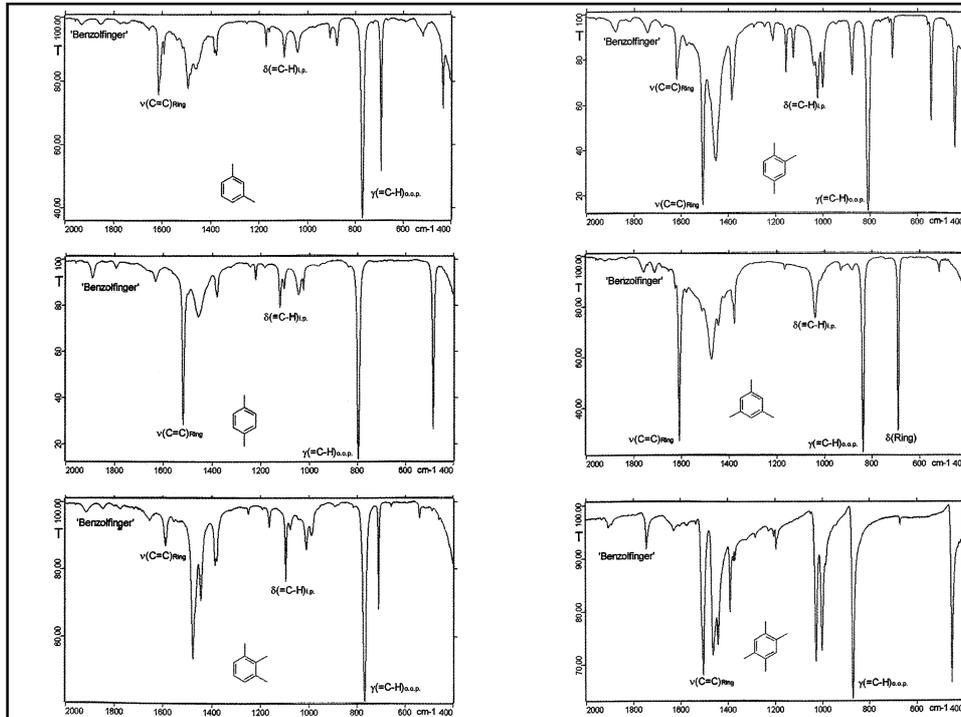
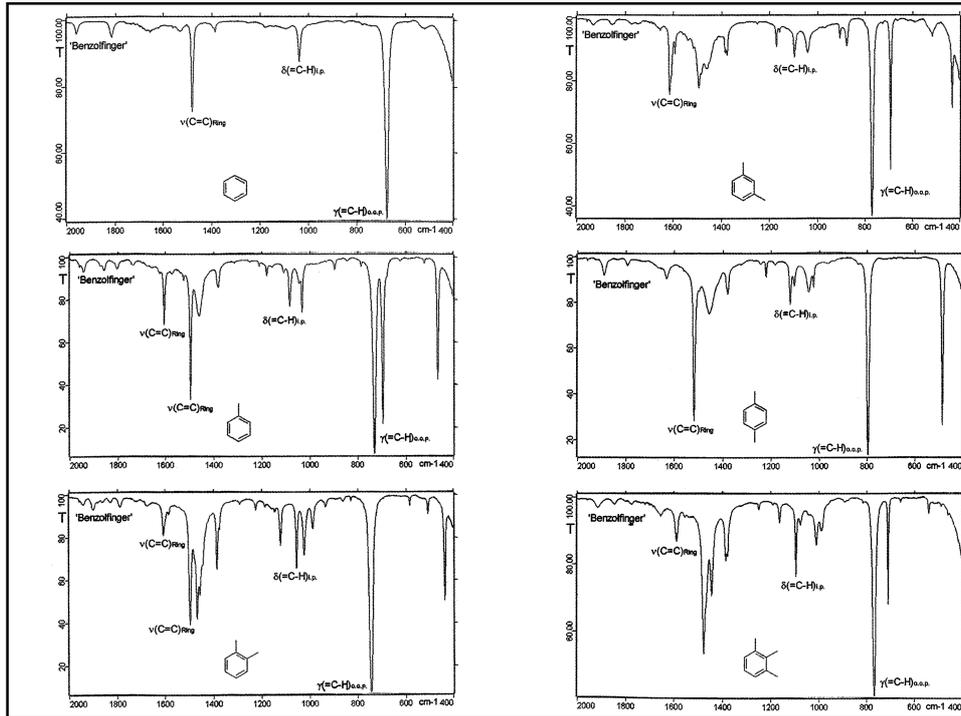


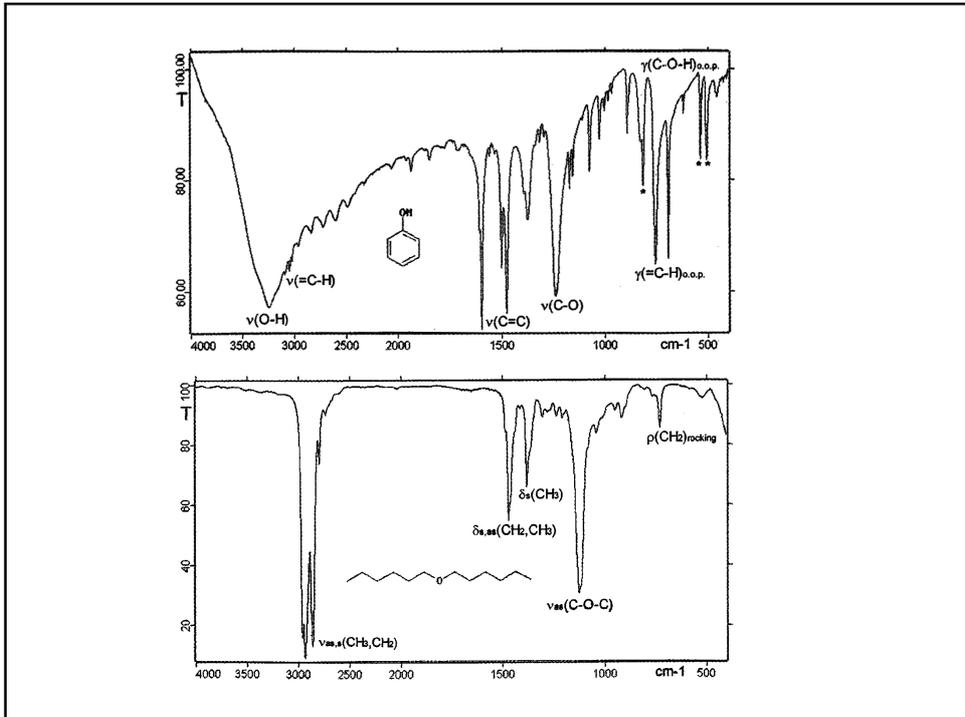
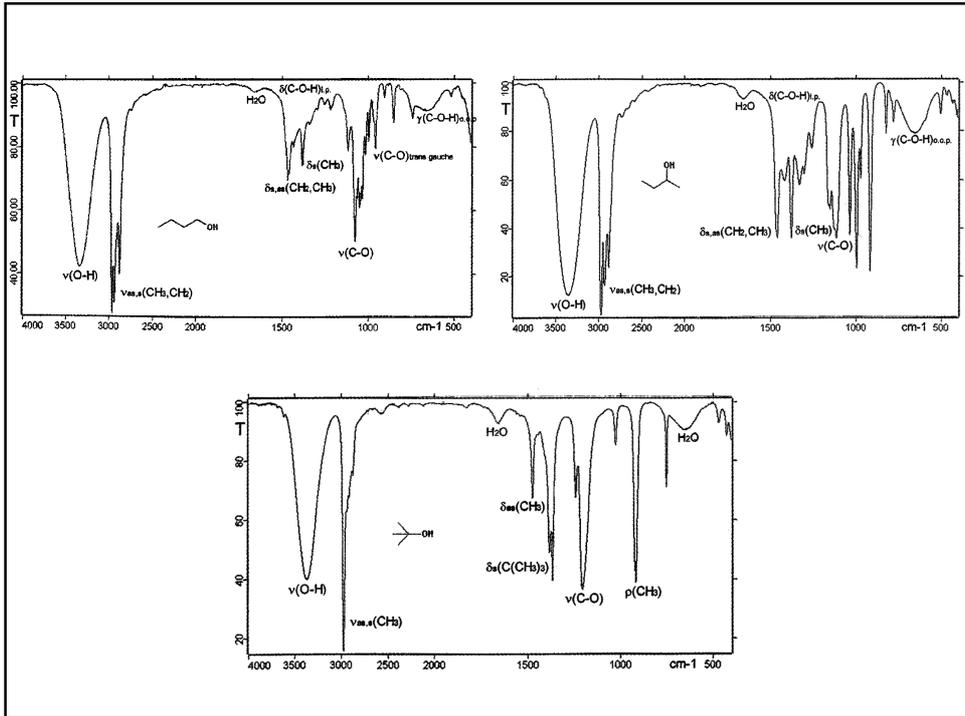
alkini

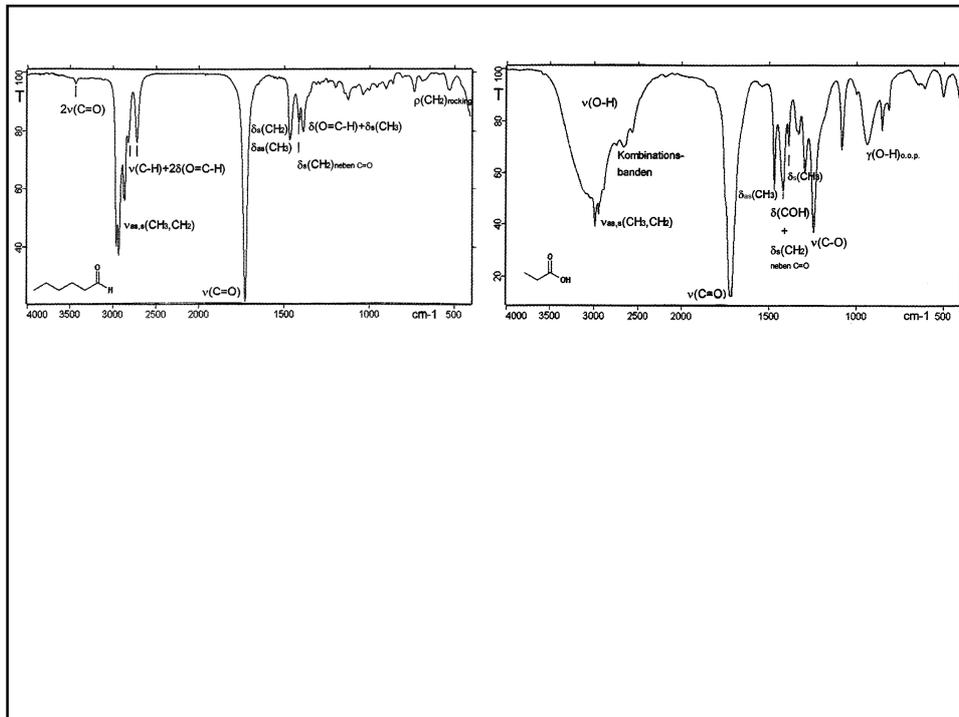
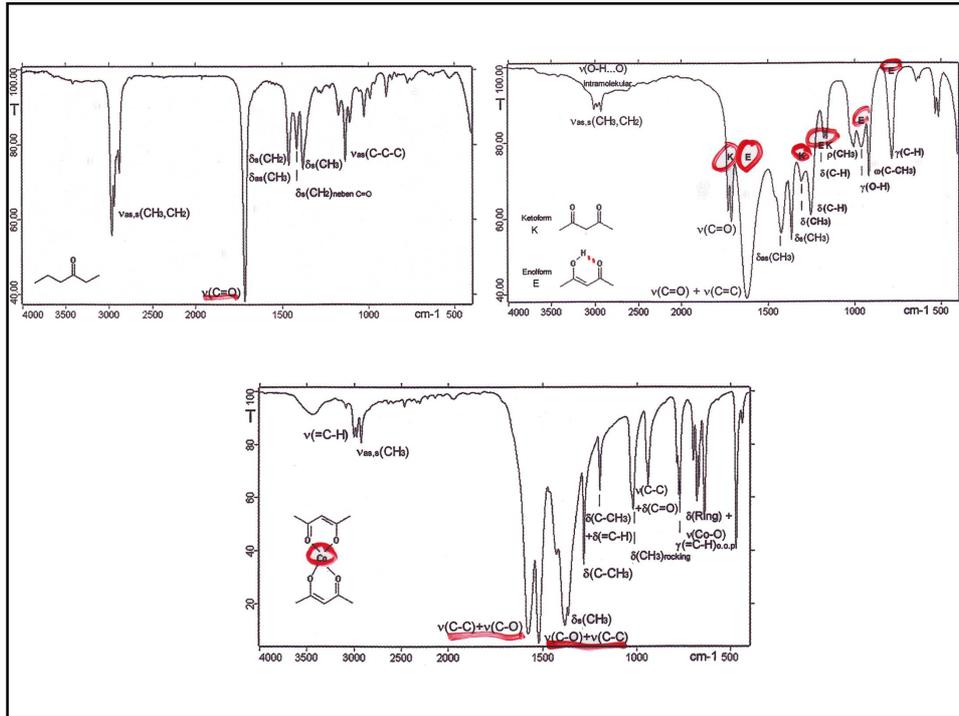


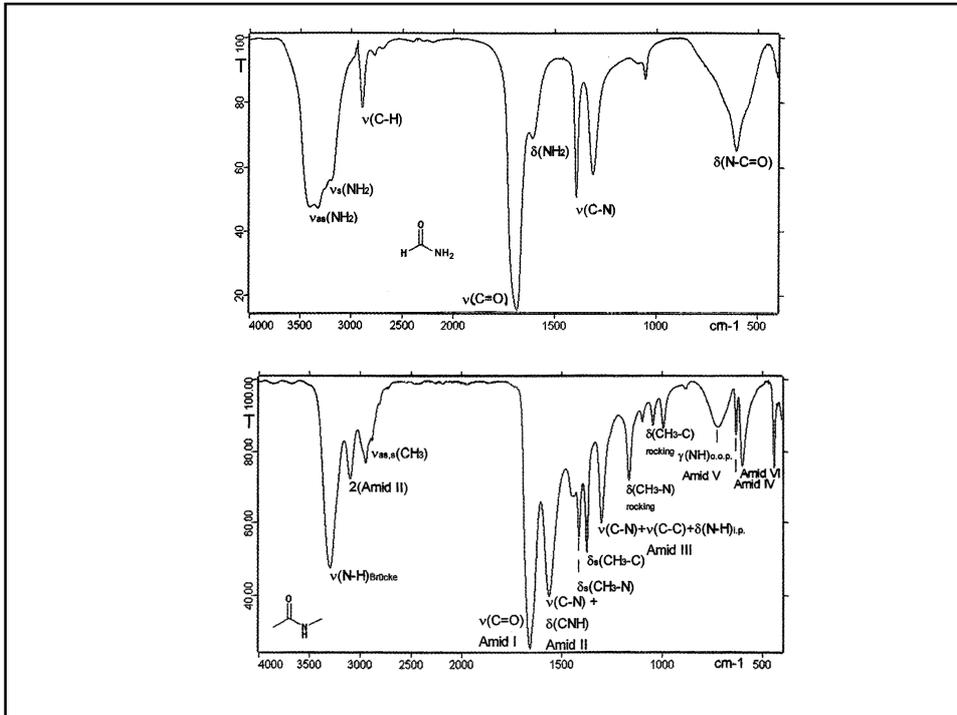
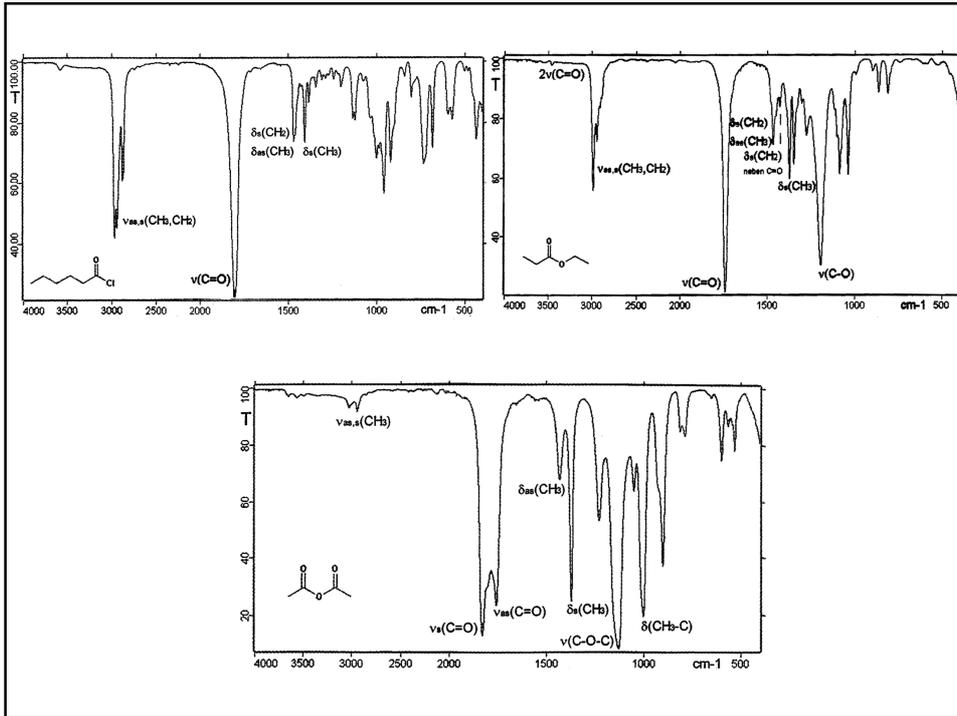
1-Heptyne. $\equiv\text{C}-\text{H}$ stretch, 3314 cm^{-1} . Alkyl $\text{C}-\text{H}$ stretch $1450-1360\text{ cm}^{-1}$, $2960-2860\text{ cm}^{-1}$. $\text{C}\equiv\text{C}$ stretch, 2126 cm^{-1} . $\text{C}-\text{H}$ bend: 1463 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$, 1450 cm^{-1} $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$, $\equiv\text{C}-\text{H}$ bend overtone, 1247 cm^{-1} . $\equiv\text{C}-\text{H}$ bend fundamental, 637 cm^{-1} .

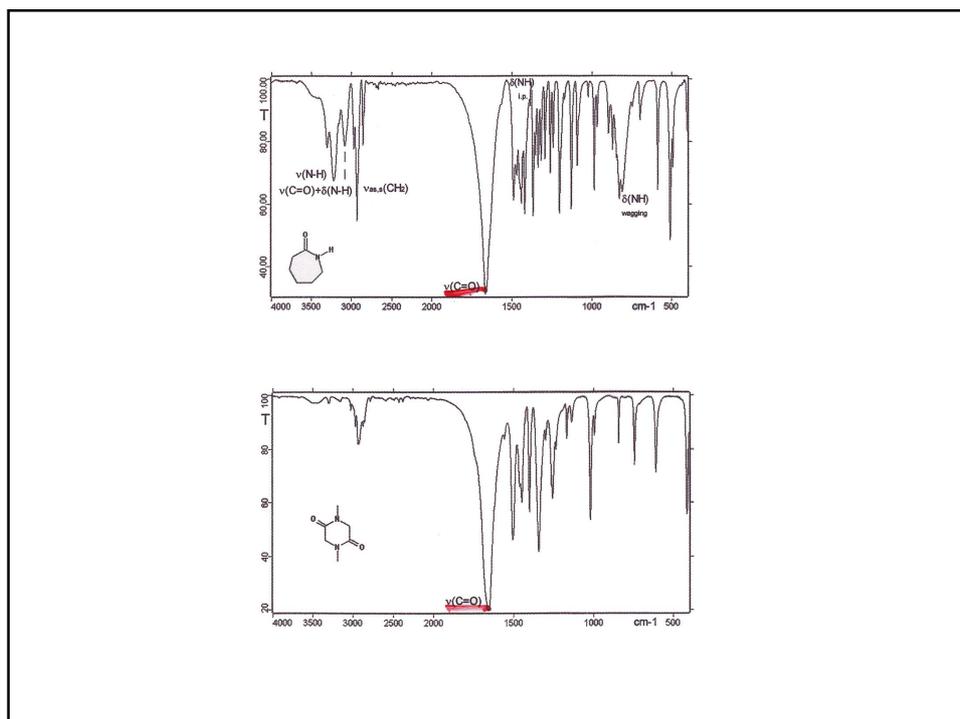




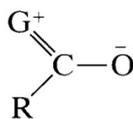
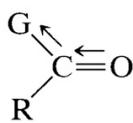




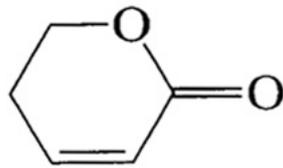




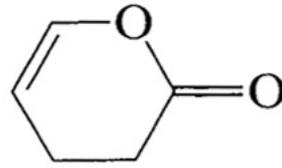
G Effect Predominantly Inductive	
G	ν C=O (cm⁻¹)
Cl	1815–1785
F	~1869
Br	1812
OH (monomer)	1760
OR	1750–1735
G Effect Predominantly Resonance	
G	ν C=O (cm⁻¹)
NH ₂	1695–1650
SR	1720–1690



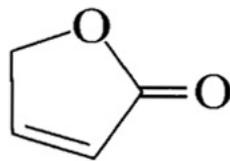
laktoni



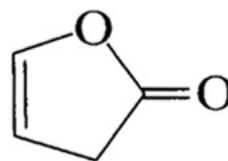
1720 cm^{-1}



1760 cm^{-1}



1750 cm^{-1}



1800 cm^{-1}

