

## 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; zadaci**

nositelj: prof.dr.sc. P. Novak;  
održao: T. Jednačak, dipl. ing.; šk.g. 2012/13.

### INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

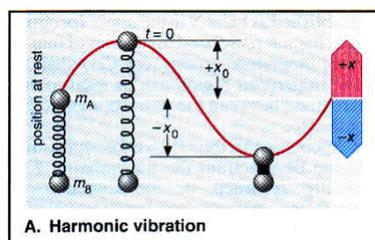
područje:  $\bar{\nu} = 12800 - 10 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \lambda = 0,78 - 1000 \text{ }\mu\text{m}$

podjela:

- blizo (NIR)
- srednje (2,5-50  $\mu\text{m}$ ; 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) (MIR)
- daleko (FIR)

Hookeov zakon:  $F = -ky$

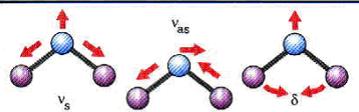
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



konstanta sile veze:

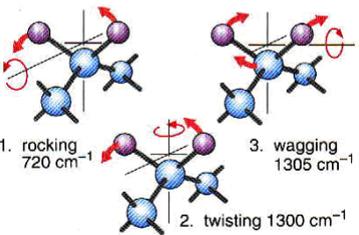
- jednostruke:  $5 \times 10^2 \text{ N/m}$
- dvostruke:  $1 \times 10^3 \text{ N/m}$
- trostruke:  $1,5 \times 10^3 \text{ N/m}$

**C. Natural vibration of a three-atom bent molecule**



1.  $\nu_{as}$  2930  $\text{cm}^{-1}$       2.  $\nu_s$  2850  $\text{cm}^{-1}$       3.  $\delta_s$  1470  $\text{cm}^{-1}$

**D. Normal vibrations of the CH<sub>2</sub> fragment**



1. rocking 720  $\text{cm}^{-1}$       2. twisting 1300  $\text{cm}^{-1}$       3. wagging 1305  $\text{cm}^{-1}$

**E. Bending vibrations of the CH<sub>2</sub> fragment in alkanes**

**vibracije:**

- rastezanje
- svijanje

**broj vibracija:**

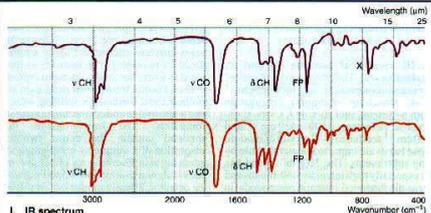
- linearne molekule: **3N-5**
- nelinearne molekule: **3N-6**

**uvjet IR-aktivnosti:**  
promjena dipolnog momenta

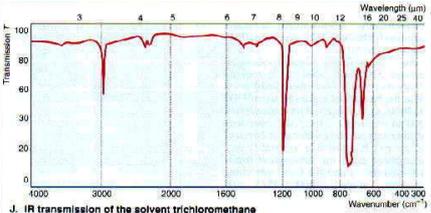
Valence vibrations		NH	Bending vibrations	
-O-H	-C≡N	>C=C<	C-H	
>N-H	-C≡N	>C=O	O-H	
>C-H	X=Y=Z	>C=N- -N=O	C-O	C-N

4000      3000      2800      2000      1600      1500      1000      500  
Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)  
Fingerprint region

**H. Valence and bending vibrations in the IR spectrum**



**I. IR spectrum**



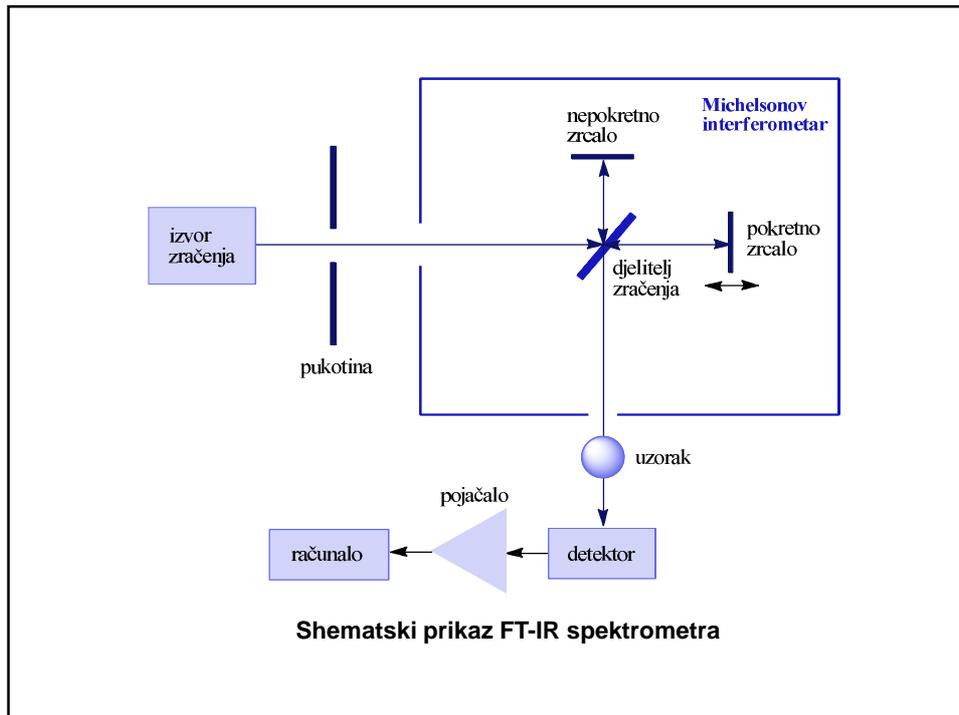
**J. IR transmission of the solvent trichloromethane**

⇒ funkcionalne skupine

⇒ heksan-2-on:  
(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)

⇒ heksan-3-on:  
(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

⇒ otapalo



1. Infracrveni spektar CO ima vibracijski apsorpcijski maksimum pri  $2170 \text{ cm}^{-1}$ .

a) Kolika je konstanta sile veze dvoatomne molekule CO?

b) Pri kojem se valnom broju pojavljuje odgovarajući maksimum  $^{14}\text{CO}$ ?

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = 4\pi^2 c^2 \mu \bar{\nu}^2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{N(m_1 + m_2)}$$

$$\text{a) } \mu = \frac{12 \times 10^{-3} \times 16 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times (12 + 16) \times 10^{-3}} = 1,14 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$k = (2170 \text{ cm}^{-1})^2 \times 4\pi^2 \times (3 \times 10^8 \text{ ms}^{-2})^2 \times 1,14 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$k = 0,1907 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ cm}^{-2} \Rightarrow \mathbf{N = kg m s}^{-2} \Rightarrow \mathbf{k = 19,07 \text{ N cm}^{-1}}$$

$$\text{b) } \mu_{^{14}\text{CO}} = \frac{14 \times 10^{-3} \times 16 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} (14 + 16) \times 10^{-3}} = 1,24 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\text{pretpostavka: } k_{^{12}\text{CO}} \approx k_{^{14}\text{CO}} \Rightarrow \frac{\bar{\nu}_{^{12}\text{CO}}}{\bar{\nu}_{^{14}\text{CO}}} = \sqrt{\frac{\mu_{^{14}\text{CO}}}{\mu_{^{12}\text{CO}}}}$$

$$\bar{\nu}_{^{14}\text{CO}} = \bar{\nu}_{^{12}\text{CO}} \sqrt{\frac{\mu_{^{12}\text{CO}}}{\mu_{^{14}\text{CO}}}} = 2170 \sqrt{\frac{1,14 \times 10^{-26}}{1,24 \times 10^{-26}}}$$

$$\bar{\nu}_{^{14}\text{CO}} = \mathbf{2080 \text{ cm}^{-1}}$$

2. a) Izračunajte apsorpcijsku frekvenciju koja odgovara vibraciji rastezanja veze C-H uz pretpostavku da se ta skupina ponaša kao jednostavna dvoatomna molekula C-H.  
 b) Ponovite račun za deuteriranu vezu.  
 c) Izračunatu vrijednost usporedite s odgovarajućim područjem očitanim iz tablica.

$$k \text{ (jednostruka veza)} \approx 5 \text{ N cm}^{-1} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\text{a) } \mu_{C-H} = \frac{12 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times (12+1) \times 10^{-23}} = 1,53 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\bar{\nu}_{C-H} = \frac{1}{2\pi \times 3 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}} \sqrt{\frac{5 \text{ Ncm}^{-1}}{1,53 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = 3033 \text{ cm}^{-1}$$

$$\text{b) } \mu_{C-D} = \frac{12 \times 10^{-3} \times 2 \times 10^{-3}}{6,023 \times 10^{23} (12+2) \times 10^{-3}} = 2,85 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\bar{\nu}_{C-D} = \frac{1}{2\pi \times 3 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}} \sqrt{\frac{5 \text{ Ncm}^{-1}}{2,85 \times 10^{-27} \text{ kg}}} = 2222 \text{ cm}^{-1}$$

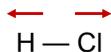
- c) podaci iz tablica:  
 rastezanje C-H u aromatskom spoju: 3150-3000  $\text{cm}^{-1}$   
 rastezanje C-H u alifatskom spoju: 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$

3. Predvidite broj i način osnovnih vibracija molekule HCl.

HCl  $\rightarrow$  dvoatomna linearna molekula  $\Rightarrow$

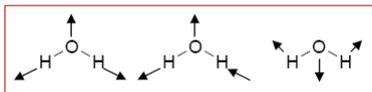
broj vibracija:  $3N-5 = 1$  osnovni način vibriranja  $\Rightarrow$

simetrično rastezanje HCl:



4. Koliko osnovnih vibracijskih frekvencija možete očekivati u infracrvenom apsorpcijskom spektru: a)  $\text{H}_2\text{O}$ ; b)  $\text{CO}_2$ ?

a)  $\text{H}_2\text{O}$  → troatomna svinuta molekula ⇒ broj vibracija:  
 $3N-6 = 3$  osnovna načina vibriranja:



b)  $\text{CO}_2$  → troatomna linearna molekula ⇒ broj vibracija:  
 $3N-5 = 4$  osnovna načina vibriranja:



5. Skicirajte osnovne načine titranja: a)  $\text{CO}$ ; b)  $\text{N}_2$ .

Infracrveni spektar jednog od ovih plinova ima snažnu apsorpcijsku vrpcu pri  $2143 \text{ cm}^{-1}$  i slabu pri  $4260 \text{ cm}^{-1}$ . Kojem plinu odgovara takav spektar?

Navedene apsorpcijske vrpce pripišite odgovarajućim vibracijama.

- a)  $\overleftarrow{\text{C}} = \overrightarrow{\text{O}}$  simetrično rastezanje      IR-aktivno  
 b)  $\overleftarrow{\text{N}} \equiv \overrightarrow{\text{N}}$  simetrično rastezanje      IR-neaktivno

spektar odgovara plinu  $\text{CO}$  čije se vibracije pojavljuju pri:

- $2143 \text{ cm}^{-1}$  osnovna vibracija
- $4260 \text{ cm}^{-1}$  prvi gornji ton ("overtone")

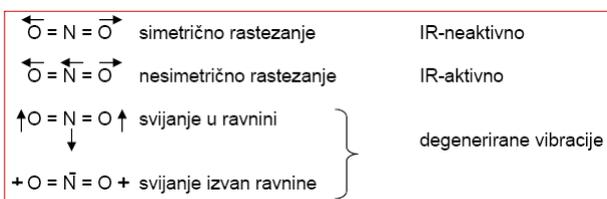
6. Dušikov dioksid,  $\text{NO}_2$ , ima s obzirom na broj atoma u molekuli mogućnost postojanja bilo u linearnoj ili u svinutoj konfiguraciji.

U infracrvenom spektru  $\text{NO}_2$  pojavljuju se tri jake vrpce pri  $1616 \text{ cm}^{-1}$  ( $6.19 \text{ }\mu\text{m}$ ),  $1323 \text{ cm}^{-1}$  ( $7.56 \text{ }\mu\text{m}$ ) i  $750 \text{ cm}^{-1}$  ( $13.33 \text{ }\mu\text{m}$ ).

Na temelju tih spektralnih podataka pretpostavite vjerojatnu konfiguraciju  $\text{NO}_2$ .  
Koje se vibracije mogu pripisati navedenim vrcama?

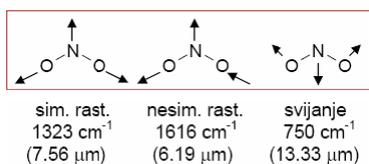
$\text{NO}_2 \rightarrow$  troatomna molekula

I. pretpostavka: linearna konfiguracija  $\Rightarrow$   
broj vibracija:  $3N-5 = 4$  osnovna načina titranja



rezultat: postoje 2 vibracije aktivne u IR spektru

II. pretpostavka: svinuta konfiguracija  $\Rightarrow$   
broj vibracija:  $3N-6 = 3$  osnovna načina titranja



rezultat:  
postoje 3 vibracije aktivne u IR spektru

rješenje:  $\text{NO}_2$  je svinute konfiguracije

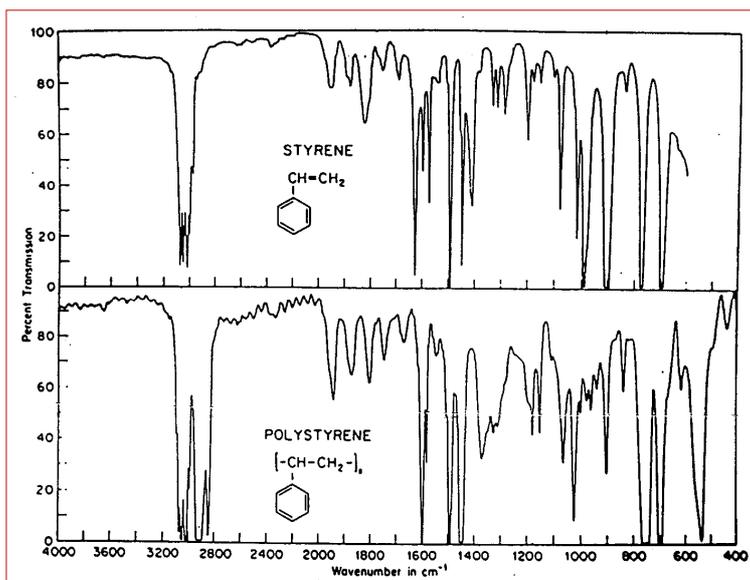
7. Jesu li navedene vibracije aktivne ili neaktivne u infracrvenom spektru?

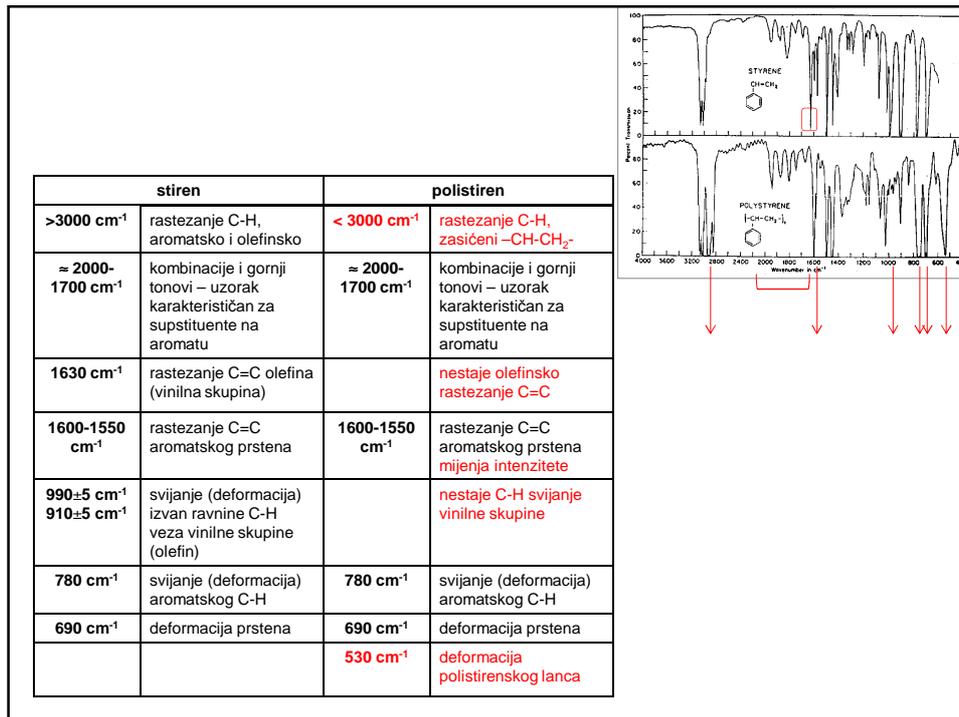
molekula	način gibanja
a) $\text{CH}_3\text{-CH}_3$	rastezanje C-C
b) $\text{CH}_3\text{-CCl}_3$	rastezanje C-C
c) $\text{SO}_2$	simetrično rastezanje
d) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	rastezanje C-H:
e) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	rastezanje C-H:
f) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	svijanje $\text{CH}_2$ :
g) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	svijanje $\text{CH}_2$ :

rješenje:

- a) IR-neaktivno;  
 b) IR-aktivno;  
 c) IR-aktivno;  
 d) IR-aktivno;  
 e) IR-neaktivno;  
 f) IR-aktivno;  
 g) IR-neaktivno.

8. Asignirajte glavne apsorpcijske vrpce u infracrvenom spektru stirena. Objasnite promjene u spektru polistirena.





#### TEHNIKE SNIMANJA IR-SPEKTRA:

##### → *krutine*

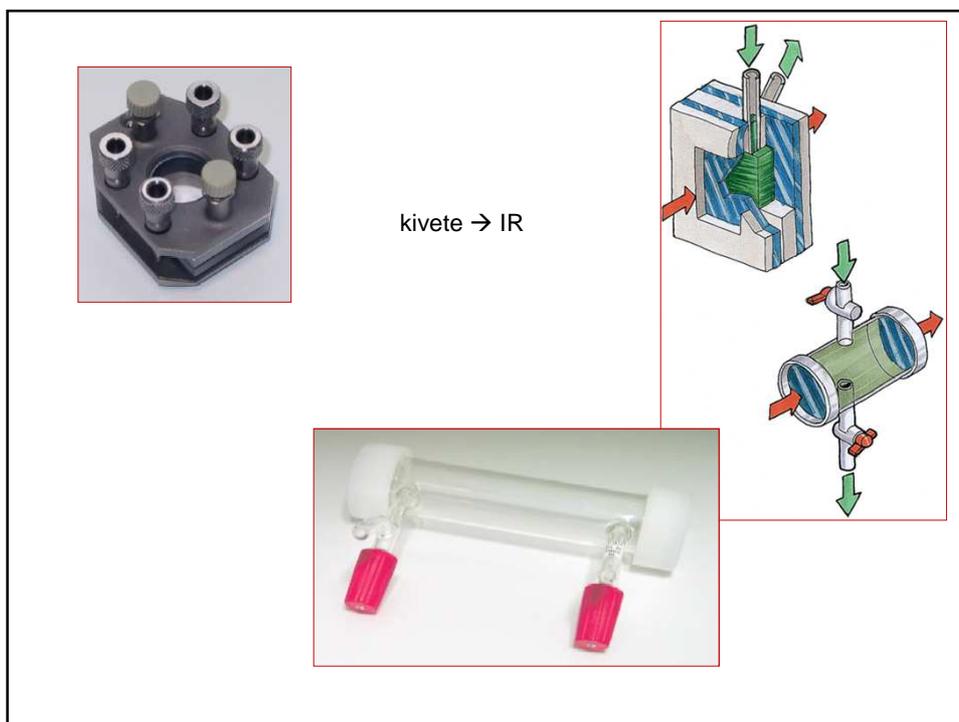
- razmuljivanje u ulju prozirnou u IR-u (parafinsko ulje, i sl.)
- miješanje s KBr, prešanje u pastilu

##### → *plinovi*

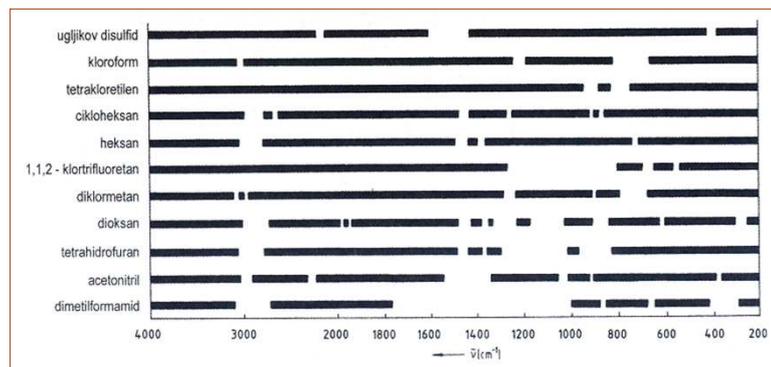
- ekspanzija plina ili hlapljive tekućine u evakuiranim kivetama, duljine od nekoliko centimetara do nekoliko metara

##### → *tekućine*

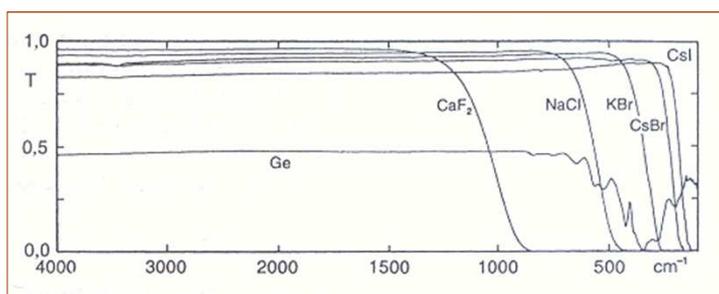
- ubrizgavanje u posebno građene kivete



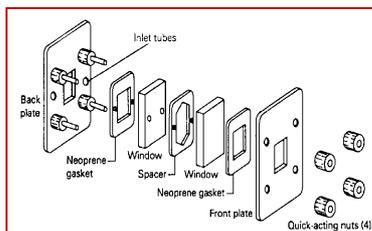
→ područja prozirnosti različitih  
otapala za IR zračenje (**označena  
horizontalnom linijom**)



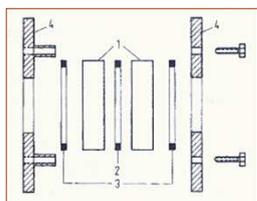
→ materijali za prozore kiveta



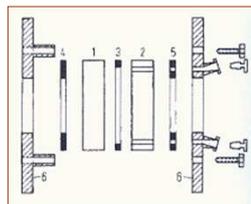
→ izgled kivete za snimanje IR spektara tekućina (debljina od 0.01 mm do 1 mm)



*rastavljiva kiveta*



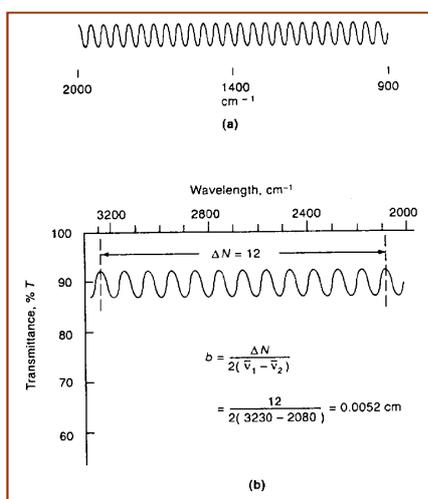
- 1 – prozorčići kivete
- 2 – prsten za razmak (razmakni prsten)
- 3 – međuprsten
- 4 – okvir



- 1 – neprobušeni prozorčići kivete
- 2 – probušeni prozorčići kivete
- 3 – razmakni prsten
- 4 – međuprsten
- 5 – probušeni međuprsten
- 6 – držači

*kiveta za kvantitativna mjerenja na tekućinama*

→ određivanje debljine sloja uzorka (debljina kivete)



**(a) snimka prazne kivete** (referentni snop nije ničim prekinut)

→ maksimum se pojavljuje kada je zračenje, koje se reflektiralo s dvije unutrašnje plohe, prošlo put koji je jednak cijelom broju  $N$  valnih duljina propuštenog zračenja

**(b) prikaz računa duljine puta**

→ konstruktivna interferencija:

$$\lambda = 2b / N$$

→ računa se broj interferencijskih maksimuma (minimuma) između dvije valne duljine  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$

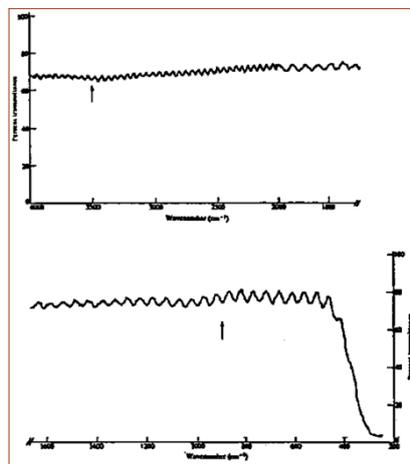
$$\Delta N = \frac{2b}{\lambda_1} - \frac{2b}{\lambda_2}$$

$$b = \frac{\Delta N}{2} \times \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

$$b = \frac{\Delta N}{2} \times \frac{1}{(\nu_1 - \nu_2)}$$

9. Na temelju priložene interferencijske slike izračunajte debljinu kivete za snimanje otopina u infracrvenoj spektroskopiji.

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_1 &= 3500\text{cm}^{-1} \\ \bar{\nu}_2 &= 900\text{cm}^{-1} \\ n &= 51 \text{ min imum}\end{aligned}$$

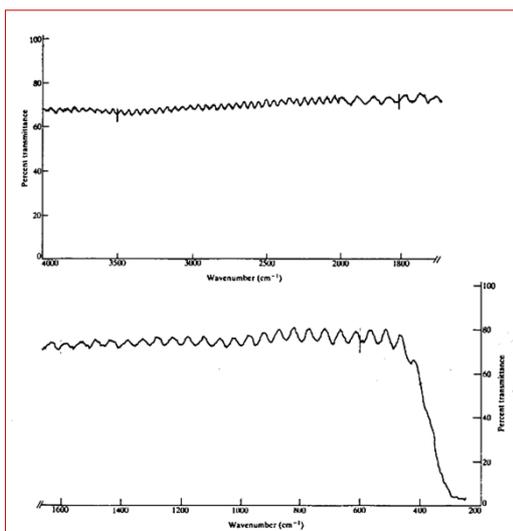


$$b = \frac{n}{2} \times \frac{1}{\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2 (\text{cm}^{-1})} = \frac{n}{2} \times \frac{1}{10^{-1}(\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2) \text{cm}^{-1} \frac{\text{mm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}}} = \frac{n}{0,2} \times \frac{1}{\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2} (\text{mm}) =$$

$$\frac{5n}{\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2} (\text{mm})$$

$$b = \frac{5(51)}{3500 - 900} = 0,098\text{mm}$$

10. Odredite debljinu kivete čija je interferencijska slika prikazana u prilogu.



$$\bar{\nu}_1 = 3500\text{cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_2 = 1800\text{cm}^{-1}$$

$$n = 34 \text{ min imuma}$$

$$b = \frac{5(34)}{3500 - 1800} = 0,100\text{mm}$$

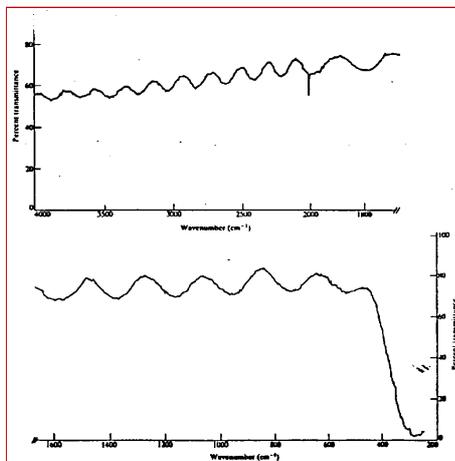
$$\bar{\nu}_1 = 1600\text{cm}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_2 = 600\text{cm}^{-1}$$

$$n = 21 \text{ min imum}$$

$$b = \frac{5(21)}{1600 - 600} = 0,105\text{mm}$$

11. Odredite duljinu optičkog puta kivete prema priloženoj interferencijskoj slici.



$$\begin{aligned}\bar{\nu}_1 &= 4000\text{cm}^{-1} \\ \bar{\nu}_2 &= 2000\text{cm}^{-1} \\ n &= 10\end{aligned}$$

$$b = \frac{5(10)}{4000 - 2000} = 0,025\text{cm}$$

12. Praznoj kiveti određeni su transmitancijski maksimumi pri  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $1100\text{ cm}^{-1}$ , ... Kolika joj je debljina, uz pretpostavku da je  $n = 1$ , a zračenje pada okomito na stijenke.

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_1 &= 1000\text{cm}^{-1} \\ \bar{\nu}_2 &= 1050\text{cm}^{-1} \\ \bar{\nu}_3 &= 1100\text{cm}^{-1} \\ n &= 1\end{aligned}$$

$$m\lambda = 2bn$$

$$b = \frac{m\lambda}{2n}$$

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

$$b = \frac{m}{2n\bar{\nu}} \Rightarrow 2b = \frac{m}{n\bar{\nu}}$$

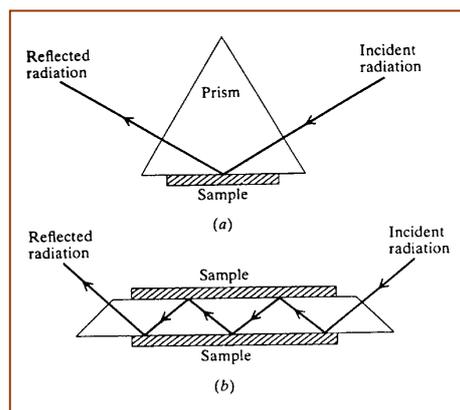
$$2b = \frac{m_1}{1000 \times 1} \Rightarrow 2000b = m_1$$

$$2b = \frac{m_1 + 1}{1050 \times 1} \Rightarrow 2100b = m_1 + 1$$

$$2100b = 2000b + 1 \Rightarrow b = 0,01\text{cm}$$

### **IR-spektroskopija s unutrašnjom refleksijom:**

- ⇒ tehnika snimanja IR spektara uzoraka koje je teško snimiti na uobičajen način (krutine ograničene topljivosti, filmovi, niti, paste, ljepila, prašci, polimeri, gume, i sl.)
- ⇒ snop zračenja se reflektira kada prolazi iz gušćeg u rjeđe sredstvo
- ⇒ reflektirani dio upadnog zračenja povećava se s povećanjem upadnog kuta, do veličine kritičnog kuta, kada je refleksija potpuna
- ⇒ reflektirano zračenje neznatno prodire u površinu s koje se reflektira (ovisi o valnoj duljini, indeksima loma dva materijala, kutu zračenja)
- ⇒ pritom dolazi do prigušenja snopa ⇒ prigušena sveukupna refleksija ("**attenuated total reflection**" = **ATR**)



- ⇒ uzorak se učvrsti uz optički proziran element predviđen za višestruku refleksiju
- ⇒ IR zračenje se propusti kroz prizmu ili element, te se reflektira s površine uzorka
- ⇒ zračenje neznatno prodire u uzorak, te se prigušuje apsorpcijom u uzorku

- **Snellov zakon:** izračunavanje kuta loma pri prolazu zračenja iz jednog sredstva u drugo

$$n_1 \sin a = n_2 \sin b$$

}  $n_1, n_2 =$  indeksi loma dva sredstva  
 $a =$  upadni kut  
 $b =$  kut loma

⇒ s povećanjem kuta  $a$ , raste kut  $b$

⇒ za  $n_2 < n_1$ , postoji kut  $a$ , za koji je  $b$  jednak  $90^\circ$  ⇒ zračenje je potpuno reflektirano – takav kut  $a$  je **kritični kut  $\theta_c$**

⇒ **zračenje koje pada na površinu između dva medija pod kutom većim od kritičnog kuta, potpuno se reflektira od površine**

- račun kritičnog kuta

$$n_1 \sin \theta_c = n_2 \sin 90^\circ \Rightarrow \theta_c = \sin^{-1} \frac{n_2}{n_1}$$

- kritični kut ovisan je o razlici indeksa loma dva sredstva
- materijal prizme treba odabrati tako, da propušta zračenje i ima indeks loma veći od uzorkovog:
  - AgBr ⇒  $330 - 2,0 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
  - AgCl ⇒  $500 - 2,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
  - CdTe ⇒  $430 - 1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
  - Ge ⇒  $830 - 5000 \text{ cm}^{-1}$
  - KRS-5 ⇒  $250 - 1,7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$
  - ZnSe ⇒  $670 - 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$

- indeksi loma dva sredstva funkcija su valne duljine - upadni kut mora biti veći od kritičnog za sve valne duljine
- općenito, upadni kut može se odrediti primjenom jednadžbe

$$a + 3 = \sin^{-1} \frac{n_2 + 0,2}{n_1}$$

- dubina penetriranja povezana je s relativnim indeksima loma  $\Rightarrow$  s međusobnim približavanjem indeksa loma, povećava se dubina penetriranja
- treba rabiti prizmu od  $45^\circ$  ili od  $60^\circ$  - upadno zračenje treba padati okomito na prizmu, kako bi se smanjila refleksija i lom

13. Izračunajte kritični kut između prizme indeksa loma 2.03 i uzorka indeksa loma 1.34. Odredite kut pod kojim mora ulaziti upadno zračenje, da se dobije ATR-spektar uzorka.

$$\begin{aligned} n_p &= 2,03 \\ n_u &= 1,34 \end{aligned}$$

Snelov zakon:  $n_1 \sin a = n_2 \sin b$   
 $a$  raste  $\Rightarrow b$  raste – kada je  $n_2 < n_1$ ,  
 postoji neki  $a$  za  $b = 90^\circ$   
 ( $b = 90^\circ \Rightarrow$  zračenje je  
 potpuno reflektirano)  $\Rightarrow$   
 $a = \theta_c, b = 90^\circ$

a) kritični kut:

$$n_1 \sin \theta_c = n_2 \sin 90^\circ$$

$$\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1} \Rightarrow \sin \theta_c = \frac{1,34}{2,03} = 0,660 \Rightarrow \theta_c = 41,31^\circ$$

b) upadni kut:

$$\sin(a + 3) = \frac{n_2 + 0,2}{n_1} = \frac{1,34 + 0,2}{2,03} = 0,759 \Rightarrow a + 3 = 49,34^\circ \Rightarrow a = 46,34^\circ$$

14. Izračunajte kritični kut između prizme indeksa loma 2,12 i uzorka indeksa loma 1,28. Odredite kut upadnog zračenja koji treba uporabiti za opisani uzorak i prizmu.

$$\sin \theta_c = \frac{1,28}{2,12} = 0,604 \Rightarrow \theta_c = 37,14^\circ$$

$$\sin(a + 3) = \frac{1,28 + 0,2}{2,12} = 0,698 \Rightarrow a + 3 = 44,28^\circ \Rightarrow a = 41,28^\circ$$

15. Izračunajte kritični kut između prizme indeksa loma 1,95 i uzorka indeksa loma 1,31. Odredite kut upadnog zračenja koji treba uporabiti za opisani uzorak i prizmu.

$$\sin \theta_c = \frac{1,31}{1,95} = 0,672 \Rightarrow \theta_c = 42,21^\circ$$

$$\sin(a + 3) = \frac{1,31 + 0,2}{1,95} = 0,774 \Rightarrow a + 3 = 50,75^\circ \Rightarrow a = 47,75^\circ$$

## RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA

### IR spektroskopija:

Interakcija molekuskog dipolnog momenta s vanjskim elektromagnetskim poljem:

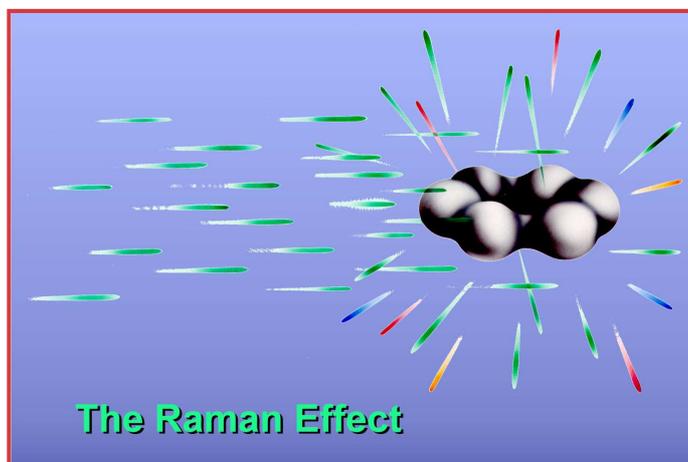
- srednji IR: osnovne vibracije
- bliski IR (NIR): gornji tonovi ("overtone") i kombinirane vibracije

### Ramanova spektroskopija:

Neelastično raspršenje fotona na molekuli:

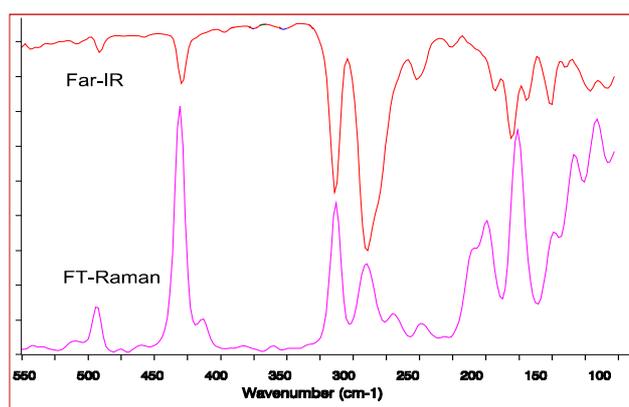
- Stokesove linije: sniženje energije fotona
- protu-Stokesove linije: pojačanje energije fotona

uvjet Ramanove aktivnosti:  
promjena polarizabilnosti

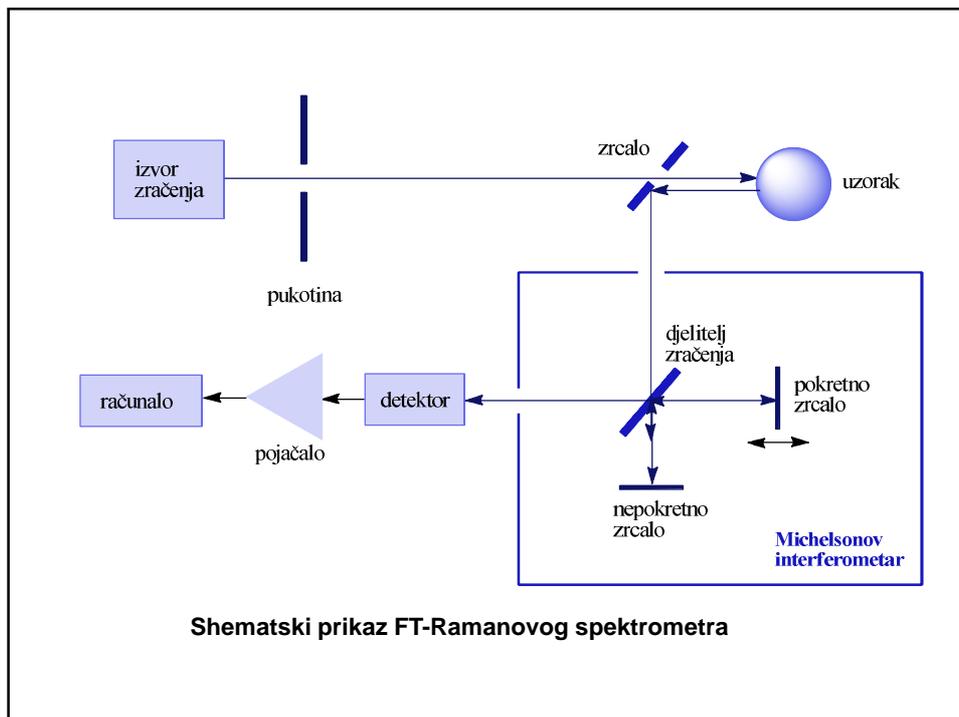
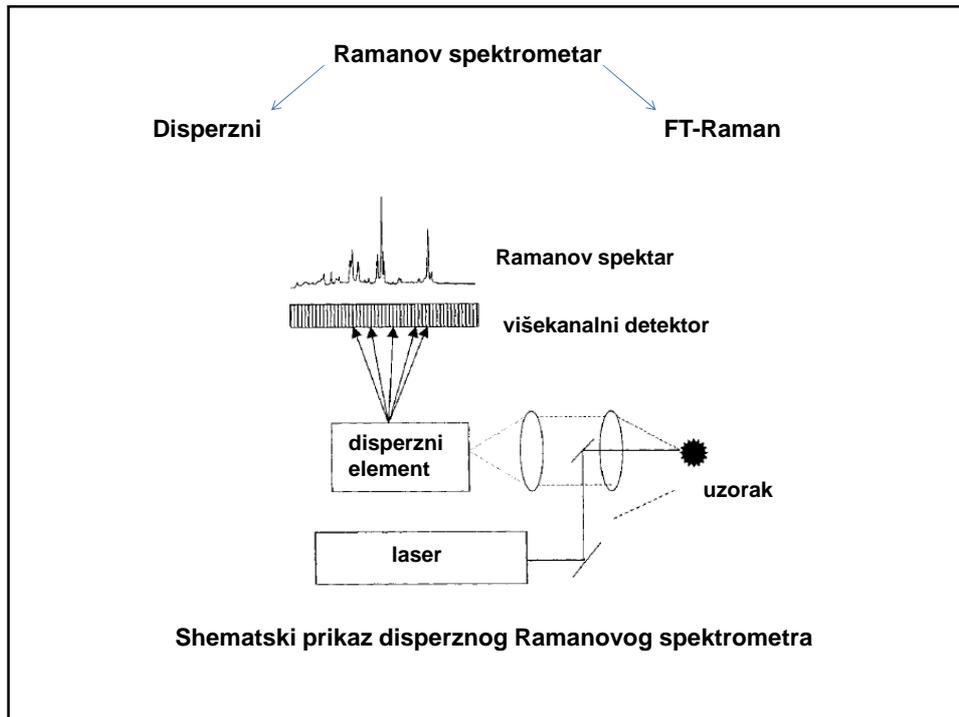


neelastično raspršenje zračenja na molekuli

uzorak: bakrov kompleks

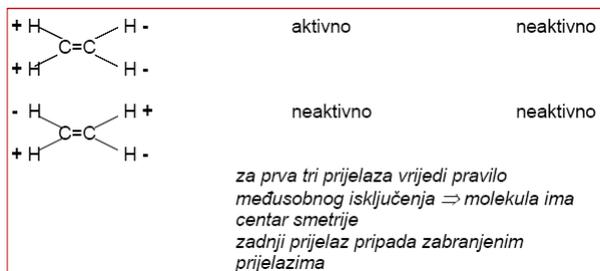
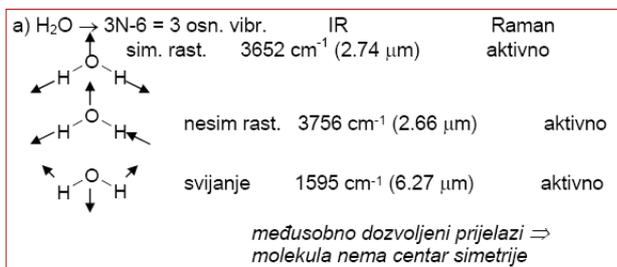


komplementarne spektralne informacije



16. Skicirajte osnovne načine vibriranja i navedite koji od njih su aktivni u infracrvenom a koji u Ramanovom spektru:

a) H<sub>2</sub>O; b) C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; c) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.



c) CH $\equiv$ CH		IR	Raman
	sim. rast.	neaktivno	3374 cm <sup>-1</sup>
	sim. rast.	neaktivno	1974 cm <sup>-1</sup>
	nesim. rast.	3287 cm <sup>-1</sup>	neaktivno
	trans-svijanje (dvostruko degen.)	neaktivno	612 cm <sup>-1</sup>
	cis-svijanje (dvostruko degen.)	729 cm <sup>-1</sup>	neaktivno

*vrijedi pravilo međusobnog isključenja ⇒  
molekula ima centar simetrije*

17. Pri kojim se valnim duljinama (nm) pojavljuju Stokesova i protu-Stokesove Ramanove linije tetraklorugljika ( $\Delta\bar{\nu} = 218, 314, 459, 762$  i  $790$  cm<sup>-1</sup>) ako se kao izvor primijeni:

- a) helij-neonski laser (632.8 nm);  
b) argonski ionski laser (488.0 nm)?

osnovna formula:

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{Raman}} - \bar{\nu}_{\text{izvor}}$$

a)  $\lambda_{\text{izvor}} = 632,8 \text{ nm} = 632,8 \times 10^{-7} \text{ cm} \Rightarrow \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{632,8 \times 10^{-7}} = 15802,78 \text{ cm}^{-1}$

protuStokesove linije:  $\bar{\nu}_{\text{Raman}} = \Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}$

$\Delta\bar{\nu}, \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{Raman}} = \Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}, \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 10^7 / \bar{\nu}, \text{ nm}$
218	218+15802.78=16020.78	624.19
314	314+15802.78=16116.78	620.47
459	459+15802.78=16261.78	614.94
762	762+15802.78=16564.78	603.69
790	790+15802.78=16592.78	602.67

Stokesove linije:  $\bar{\nu}_{\text{Raman}} = -\Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}$

$\Delta\bar{\nu}, \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{Raman}} = -\Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}, \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 10^7 / \bar{\nu}, \text{ nm}$
218	-218+15802.78=15584.78	641.65
314	-314+15802.78=15488.78	645.63
459	-459+15802.78=15343.78	651.73
762	-762+15802.78=15040.78	664.86
790	-790+15802.78=15012.78	666.10

$$b) \lambda_{\text{izvor}} = 488.0 \text{ nm} = 488.0 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

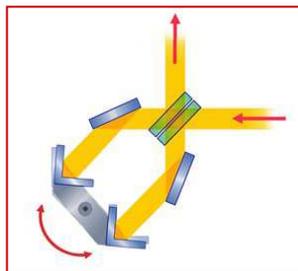
$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{488.0 \times 10^{-7}} = 20491.80 \text{ cm}^{-1}$$

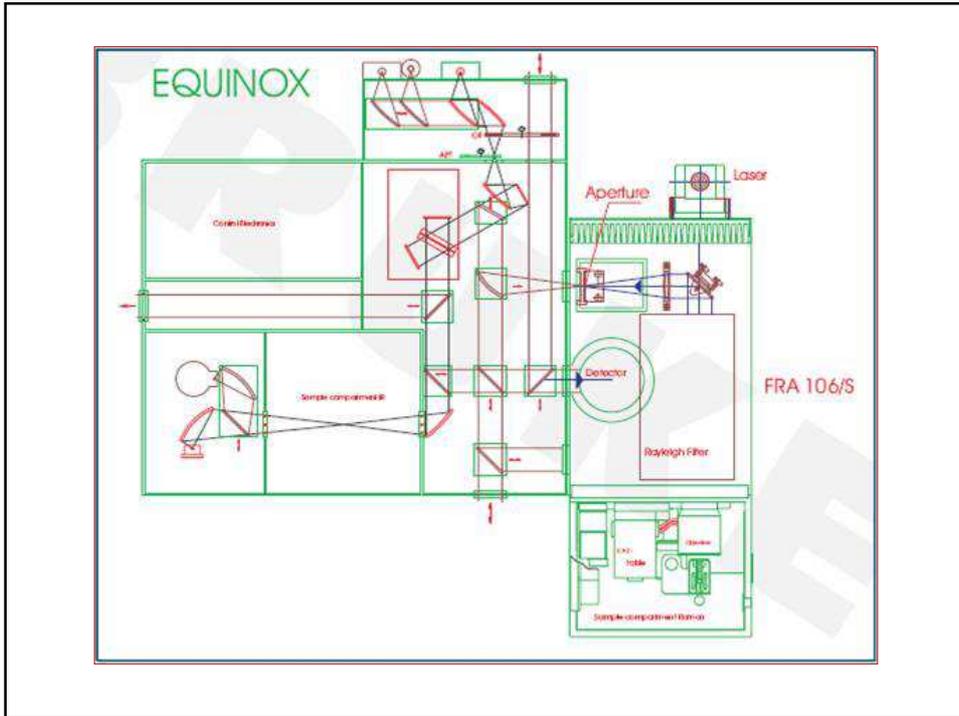
protuStokesove linije:  $\bar{\nu}_{\text{Raman}} = \Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}$

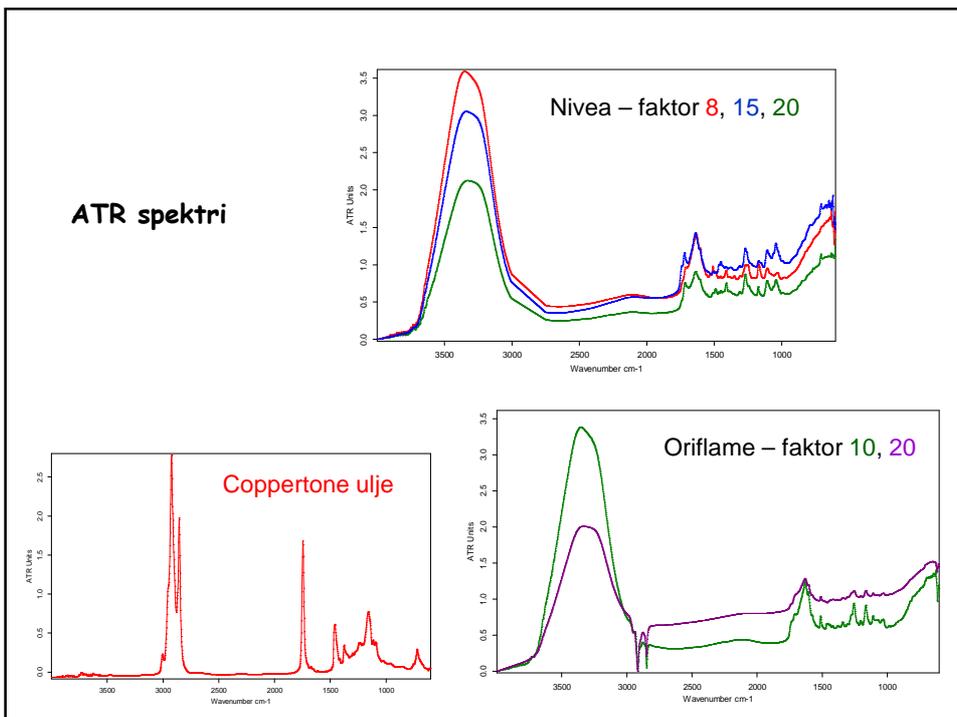
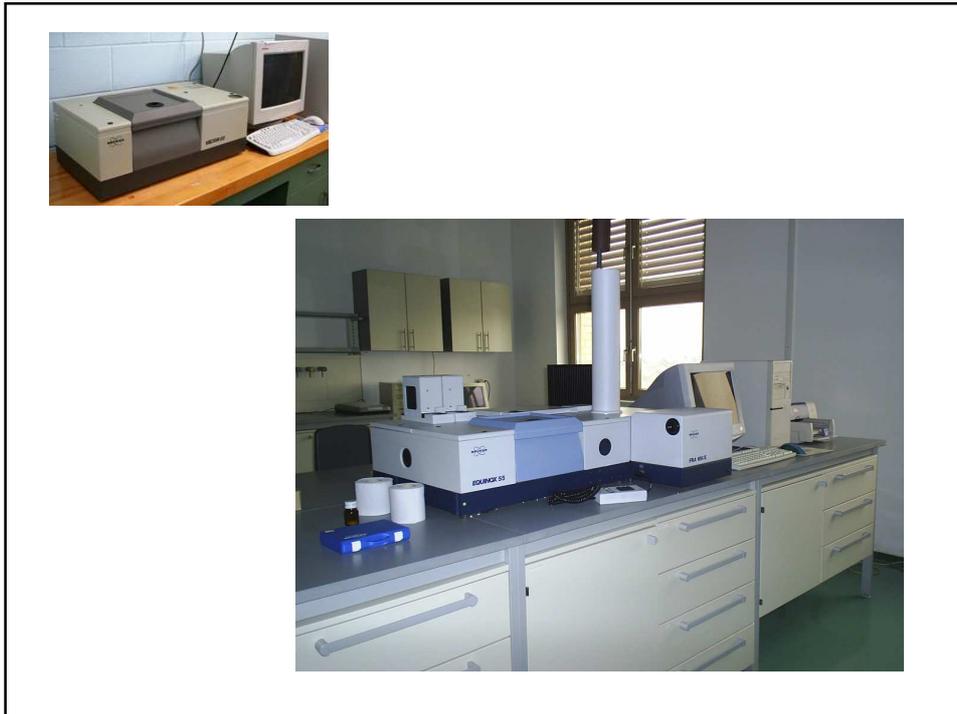
$\Delta\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{Raman}} = \Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda = 10^7 / \bar{\nu}, \text{nm}$
218	218+20491.80=20709.80	482.86
314	314+20491.80=20805.80	480.64
459	459+20491.80=20943.80	477.47
762	762+20491.80=21253.80	470.50
790	790+20491.80=21.281.80	469.89

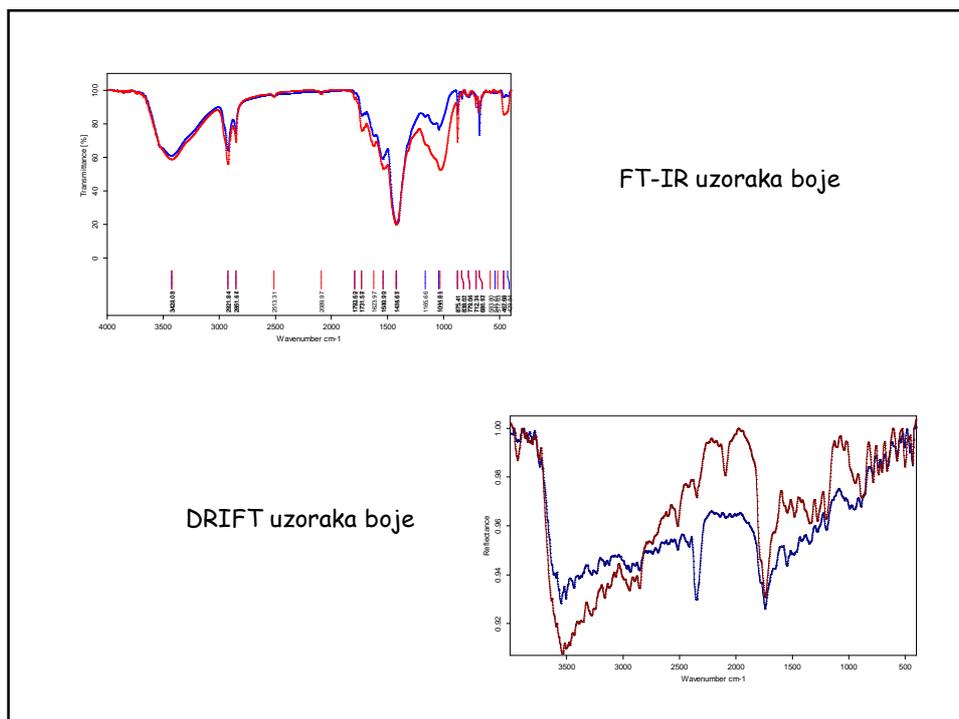
Stokesove linije:  $\bar{\nu}_{\text{Raman}} = -\Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}$

$\Delta\bar{\nu}, \text{cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{Raman}} = -\Delta\bar{\nu} + \bar{\nu}_{\text{izvor}}, \text{cm}^{-1}$	$\lambda = 10^7 / \bar{\nu}, \text{nm}$
218	-218+20491.80=20273.80	493.25
314	-314+20491.80=20177.80	495.59
459	-459+20491.80=20039.80	499.01
762	-762+20491.80=19729.80	506.85
790	-790+20491.80=19701.80	507.57









### DODATNI ZADATCI

18. Plinoviti HCl ima infracrveni maksimum pri  $2890 \text{ cm}^{-1}$ , koji se pojavljuje zbog rastezne vibracije vodik-klor.

- Izračunajte konstantu sile veze.
- Izračunajte valni broj apsorpcijskog maksimuma za DCl uz pretpostavku da konstanta sile veze ima vrijednost izračunatu pod a).

rješenje:

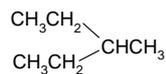
a)  $k = 4.81 \text{ N cm}^{-1}$ ;

b)  $\bar{\nu}_{D-Cl} = 2074 \text{ cm}^{-1}$

19. Na temelju podataka iz infracrvenog spektra odredite strukturu spoja brutto formule  $C_6H_{14}$ :

- rastezanje C-H veze pri  $2960\text{ cm}^{-1}$  i  $2870\text{ cm}^{-1}$ ;
- svijanje metilenske skupine pri  $1461\text{ cm}^{-1}$ ;
- terminalan metilna skupina pri  $1380\text{ cm}^{-1}$ ;
- svijanje u ravnini bez promjene kuta ("rocking") etilne skupine pri  $775\text{ cm}^{-1}$ .

rješenje:



20. Prijelaz između dvije vibracijske energijske razine C=O skupine u karboksilatnom ionu nekog organskog spoja rezultira u IR-spektru molekule apsorpcijskim maksimumom pri  $6,43\text{ }\mu\text{m}$ . Izračunajte:

- valni broj te vrpce;
- frekvenciju vibracije;
- konstantu sile veze C=O skupine u tome spoju.

rješenje:

- a)  $\bar{\nu} = 1555\text{ cm}^{-1}$ ;  
 b)  $\nu = 4,67 \times 10^{13}\text{ Hz}$ ;  
 c)  $k = 9,8\text{ N cm}^{-1}$

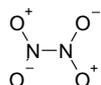
21. Odredite valni broj apsorpcije rastezanja veze  $C\equiv N$  u molekuli HCN uz pretpostavku da konstanta sile veze iznosi približno  $16\text{ N/cm}$ .

rješenje:

$$\bar{\nu} = 2048,6\text{ cm}^{-1}$$

22. Skicirajte uvojnu vibraciju planarne molekule  $N_2O_4$ , te predvidite hoće ta vibracija biti aktívna u infracrvenom ili u Ramanovom spektru.

rješenje:



$\Rightarrow$

IR neaktivno; Raman neaktivno

23. Vezivanje alilne skupine na krajeve lanca barbiturata uvijek je povezano s pojavom snažnih apsorpcijskih vrpca pri 10,1 i 10,8  $\mu\text{m}$ .

Kakva bi se promjena u tim apsorpcijskim vrpcama mogla očekivati zamjenom vodikovog atoma na centralnom ugljikovom atomu alilne skupine bromovim atomom?

24. Za ugljikov disulfid su vibracije aktivne u IR-spektru neaktivne u Ramanovom spektru, i obrnuto. Nasuprot tome,  $\text{N}_2\text{O}$  ima vibracije koje su istodobno aktivne i u Ramanovom i u infracrvenom spektru. Što se na temelju toga može zaključiti o strukturi  $\text{N}_2\text{O}$  i  $\text{CS}_2$ ? Objasnite!

25. Infracrveni apsorpcijski spektar HCN ima tri apsorpcijske vrpce pri 3321  $\text{cm}^{-1}$ , 2089  $\text{cm}^{-1}$  i 712  $\text{cm}^{-1}$ . Može li se iz tih podataka zaključiti je li molekula HCN linearna ili svinuta? Objasnite!

26. Koja je razlika između vibracija višeatomnog harmoničnog i neharmoničnog oscilatora? Kako se to odražava na infracrvene i na Ramanove spektre?

27. Skicirajte najvažnije vibracije u IR i Ramanovim spektrima cis- i trans-1,2-dikloretilena.

28. (a) Dipolni moment molekule i uloga u postanku IR spektara.  
(b) Polarizabilnost veza u molekuli i uloga u postanku Ramanovih spektara.

29. a) Poredajte prema padajućim vrijednostima valnih brojeva:  $\text{-C=O}$ ,  $\text{-C-H}$ ,  $\text{-O-H}$ .  
b) "Nujol" je tržišni naziv alifatskog ugljikovodika koji se često rabi kao sredstvo za razmuljivanje krutih uzoraka u analizi uzoraka pomoću IR spektroskopije. Može li se "nujol" primijeniti u analizi spojeva s gore navedenim funkcionalnim skupinama? Objasnite.

30. Koja je osnovna apsorpcijska frekvencija (Hz) neke vibracije, ako je prvi viši harmonik opažen pri 1820  $\text{cm}^{-1}$ ?

rješenje:

$$\bar{\nu} = 910 \text{ cm}^{-1}$$

31. Odredite valne brojeve apsorpcijskih maksimuma na temelju zadanih vrijednosti konstanta sile veze, uz pretpostavku da su to sve jednostavne dvoatomne molekule:

- |   |                                |
|---|--------------------------------|
| a) C-H veza u etanu                             | $k = 5,1 \text{ N cm}^{-1}$ ,  |
| b) C-H veza u acetilenu                         | $k = 5,9 \text{ N cm}^{-1}$ ,  |
| c) C=C veza u benzenu                           | $k = 7,6 \text{ N cm}^{-1}$ ,  |
| d) $\text{C}\equiv\text{N}$ veza u acetonitrilu | $k = 17,5 \text{ N cm}^{-1}$ , |
| e) C-C veza u etanu                             | $k = 4,5 \text{ N cm}^{-1}$ ,  |
| f) C=O veza u formaldehidu                      | $k = 12,3 \text{ N cm}^{-1}$ . |

rješenje:

- |    |                                    |
|----|------------------------------------|
| a) | $\bar{\nu} = 3053 \text{ cm}^{-1}$ |
| b) | $\bar{\nu} = 3283 \text{ cm}^{-1}$ |
| c) | $\bar{\nu} = 1466 \text{ cm}^{-1}$ |
| d) | $\bar{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$ |
| e) | $\bar{\nu} = 1128 \text{ cm}^{-1}$ |
| f) | $\bar{\nu} = 1745 \text{ cm}^{-1}$ |

32. Svinuta troatomna molekula NOCl ima jake apsorpcijske vrpce pri 5,56  $\mu\text{m}$ , 16,89  $\mu\text{m}$  i 30,10  $\mu\text{m}$ . Skicirajte osnovne načine vibriranja NOCl i pripišite ih odgovarajućim apsorpcijskim vrpcama.

rješenje:

osnovne vibracije

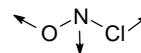
1. simetrično rastezanje (16.89  $\mu\text{m}$ )



2. nesimetrično rastezanje (5.56  $\mu\text{m}$ )



3. svijanje (30.10  $\mu\text{m}$ )



33. IR spektar  $\text{N}_2\text{O}$  ima jake apsorpcijske vrpce pri 2224  $\text{cm}^{-1}$ , 1285  $\text{cm}^{-1}$  i 579  $\text{cm}^{-1}$ , te nekoliko vrpca manjeg intenziteta pri 2563  $\text{cm}^{-1}$  i 2798  $\text{cm}^{-1}$ . Na temelju činjenice da je  $\text{N}_2\text{O}$  linearna molekula i navedenih podataka, utvrdite je li raspored atoma u molekuli N-N-O ili N-O-N. Koje se vibracije mogu pripisati spomenutim apsorpcijskim vrpcama?

rješenje:

raspored atoma u molekuli: N-N-O

34. Prisutnost etena u uzorcima etana može se odrediti mjerenjem apsorbancije pri 2080  $\text{cm}^{-1}$ . Na temelju navedenih podataka odredite maseni udio etena (%) u nekom uzorku etana, za koji je mjerenjem istim instrumentom i u istoj mjernoj posudici određena apsorbancija vrijednosti 0,412.

% etena	0,50	1,00	2,00	3,00
apsorbancija	0,12	0,24	0,48	0,72

rješenje:

$$w(\text{eten}) = 1,72 \%$$

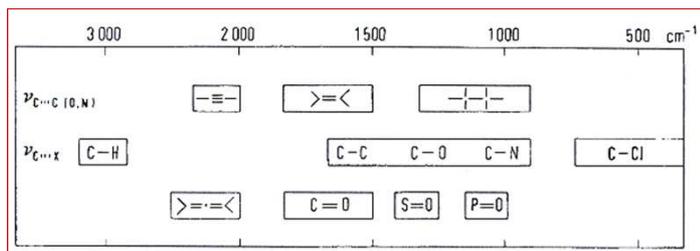
35. Izračunajte koje su najmanje koncentracije navedenih spojeva koje se mogu detektirati ukoliko se mjerenja obavljaju u kivetama debljine 0,05 mm, a transmitancija se na IR spektrofotometru može očitavati s točnošću od 1 %.

- |  |  |
|--|--|
| a) fenol pri $3600\text{ cm}^{-1}$                                 | $a = 5000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  |
| b) anilin pri $3480\text{ cm}^{-1}$                                | $a = 2000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  |
| c) akrilonitril pri $2250\text{ cm}^{-1}$                          | $a = 590\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$   |
| d) aceton pri $1720\text{ cm}^{-1}$                                | $a = 8100\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  |
| e) izocijanat pri $2100\text{ cm}^{-1}$<br>(monomer u poliuretanu) | $a = 17000\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ |

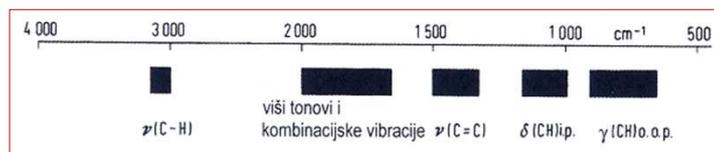
rješenje:

- |    |                                      |
|----|--------------------------------------|
| a) | $c = 1.74 \times 10^{-4}\text{ M}$ , |
| b) | $c = 4.36 \times 10^{-4}\text{ M}$ , |
| c) | $c = 1.48 \times 10^{-3}\text{ M}$ , |
| d) | $c = 1.08 \times 10^{-4}\text{ M}$ , |
| e) | $c = 5.13 \times 10^{-5}\text{ M}$   |

→ gruba podjela na područja IR spektra

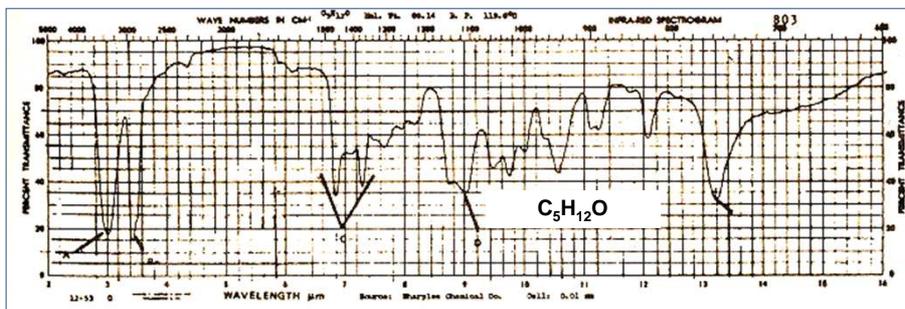


→ apsorpcijska područja aromatskih spojeva

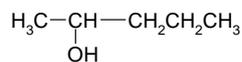


Odredite strukturnu formulu svakog pojedinačnog spoja na temelju priloženih *IR spektra* :

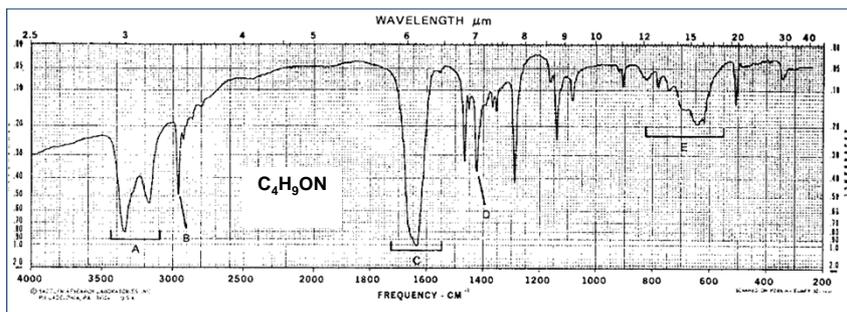
36.



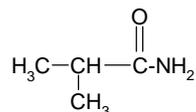
rješenje:



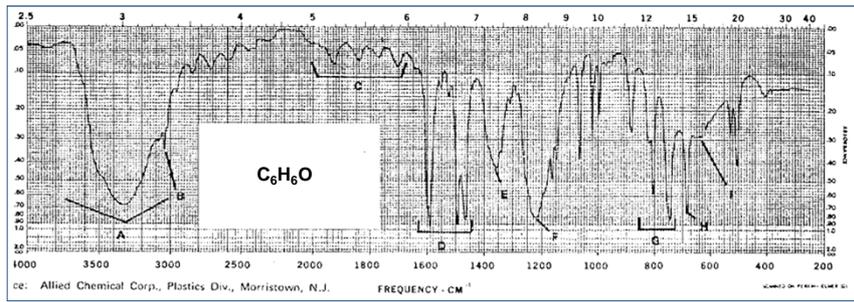
37.



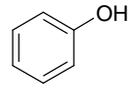
rješenje:



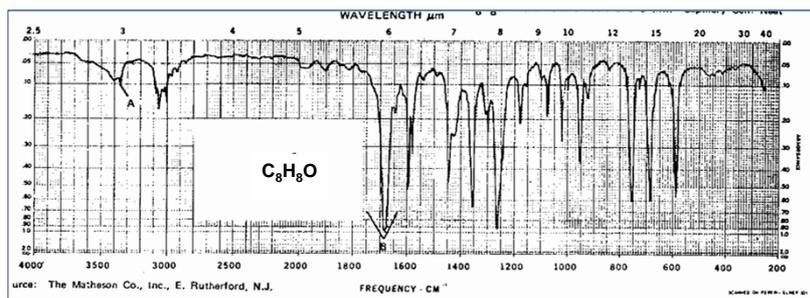
38.



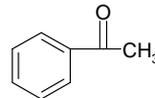
rješenje:



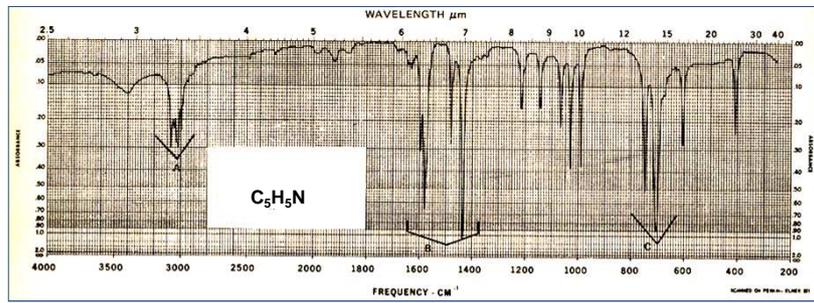
39.



rješenje:



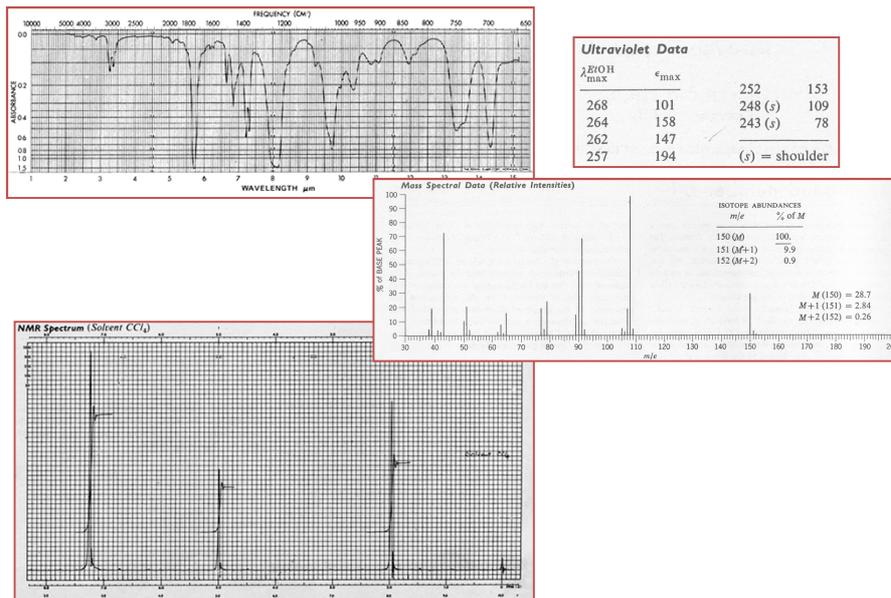
40.



rješenje:



Oredite molekulsku formulu spoja temeljem priloženih spektara (Silverstein...; broj 6-1).



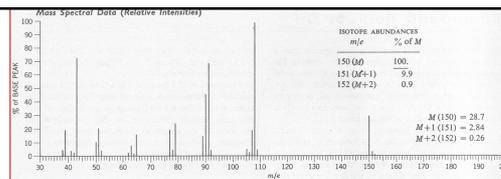
### I - masena spektrometrija:

⇒ "roditeljski" (molekulski, "parent") pik = 150 =  
molekulski ion = **paran broj** ⇒ **nema N** ili ima  
**paran broj N**

⇒ za M = 150 postoji 29 formula sa C, H, N, O

⇒ M+2 = 0,9 ⇒ ne dopušta postojanje S ili  
halogenida

Elements	Abundance					
Carbon	<sup>12</sup> C	100	<sup>13</sup> C	1.08		
Hydrogen	<sup>1</sup> H	100	<sup>2</sup> H	0.016		
Nitrogen	<sup>14</sup> N	100	<sup>15</sup> N	0.38		
Oxygen	<sup>16</sup> O	100	<sup>17</sup> O	0.04	<sup>18</sup> O	0.20
Fluorine	<sup>19</sup> F	100				
Silicon	<sup>28</sup> Si	100	<sup>29</sup> Si	5.10	<sup>30</sup> Si	3.35
Phosphorus	<sup>31</sup> P	100				
Sulfur	<sup>32</sup> S	100	<sup>33</sup> S	0.78	<sup>34</sup> S	4.40
Chlorine	<sup>35</sup> Cl	100	<sup>37</sup> Cl	32.5		
Bromine	<sup>79</sup> Br	100	<sup>81</sup> Br	98.0		
Iodine	<sup>127</sup> I	100				



⇒ M+1 = 9.9% ⇒ iz tablica za M+1 = 9-11%:

formula	M+1	M+2
C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub>	9.25	0.38
C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>2</sub> ⇒	9.23	0.78
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O	9.61	0.61
C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> ⇒	9.98	0.45
C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	9.96	0.84
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> NO ⇒	10.34	0.68
C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>	10.71	0.52

⇒ eliminiraju se formule s neparnim brojem N  
⇒ za M+2 = 0.9% molekulskog pika ⇒ najslabije  
formuli C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> ⇒ **indikacija aromatičnosti**

### II - IR spektroskopija:

⇒ C=O ⇒ 1745 cm<sup>-1</sup> ⇒ prisutnost 2 O u formuli ⇒ **ester**

⇒ C-O-C ⇒ 1225 cm<sup>-1</sup> = **acetat**

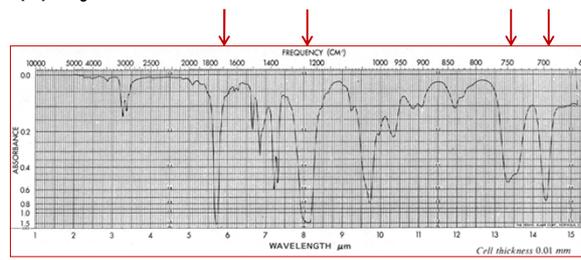
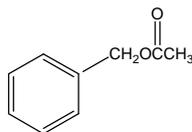
⇒ **jednstruko supst. benz. prsten** ⇒ 749 cm<sup>-1</sup> i 697 cm<sup>-1</sup>

⇒ C=O nije konjugiran s prstenom ⇒ potvrđuje se iz podataka  
**UV spektara** (eliminiran je i keton)

⇒ gore nađeno: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- i CH<sub>3</sub>C(=O)O- ⇒ C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> ⇒  
oduzimanjem od molekulске formule C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> ostaje  
fragment -CH<sub>2</sub>-

Ultraviolet Data			
λ <sub>max</sub> <sup>EtOH</sup>	ε <sub>max</sub>	λ <sub>max</sub>	ε
268	101	248 (s)	109
264	158	243 (s)	78
262	147		
257	194	(s) = shoulder	

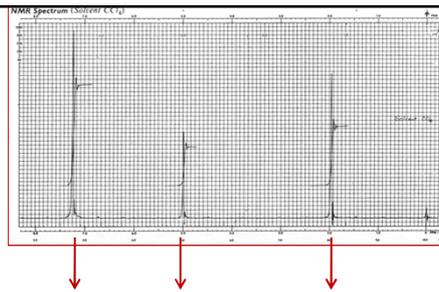
**pretpostavljeni rezultat: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-OC(O)CH<sub>3</sub>**



### III - $^1\text{H}$ NMR spektroskopija:

⇒ 3 singleta

$\delta$	intenzitet	skupina
7.22	5	benzenska
5.00	2	metilenska
1.96	3	metilna



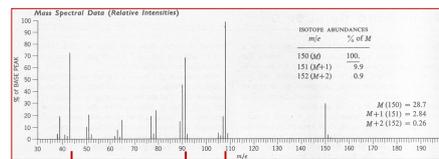
### IV - masena spektrometrija:

potvrda strukture ⇒ fragmenti

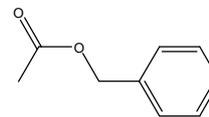
bazni bik na 108 ⇒ pregrađivanje acetilne skupine (43) i vodikovog atoma

pik pri masi 91 ⇒ benzilni ion dobiven  $\beta$ -cijepanjem u odnosu na prsten

pik pri masi 43 ⇒ acetil



rješenje:



benzil acetat