

# IR spektroskopija

## Infrardeče sevanje

$$\lambda = 2.5 \text{ to } 17 \mu\text{m}$$

$$\nu = 4000 \text{ to } 600 \text{ cm}^{-1}$$

V tem energijskem nivoju vzbujanja pride do vibracij kovalentnih vezi, zato se infrardeča spektroskopija uporablja za karakterizacijo **kovalentih vezi** v molekulah.

**IR se uporablja za:**

- 1. ugotavljanja tipa kemijskih vezi**
- 2. pridobivanje nekaterih strukturnih informacij**

# IR ABSORPCIJA

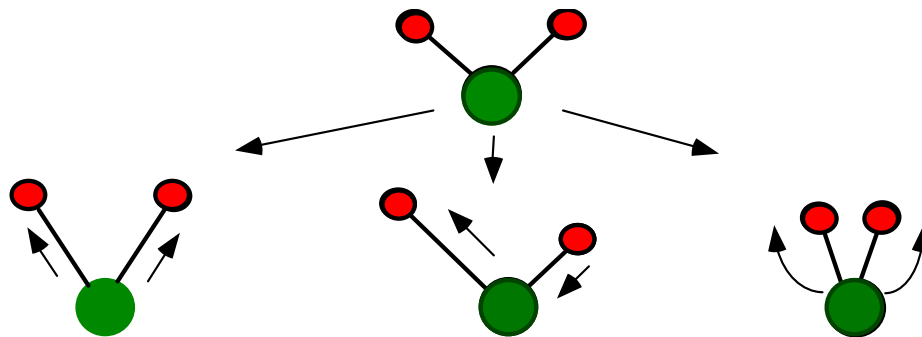
- Energija IR je premajhna za vzbujanja elektronov
- Absorpcija je omejena na **vibracijsko-rotacijske** nivoje
- Za tekočine in trdne snovi je molekulska rotacija omejena, zato so v tem primeru **pogostejše vibracije**

# IR absorpcija

- Vibracije v molekuli določajo:
- Število atomov
- Vrste atomov
- Vrste vezi med atomi

**IR spektroskopija je učinkovito orodje za karakterizacijo čistih organskih in anorganskih spojin**

# IR absorpcija-vrste vibracij



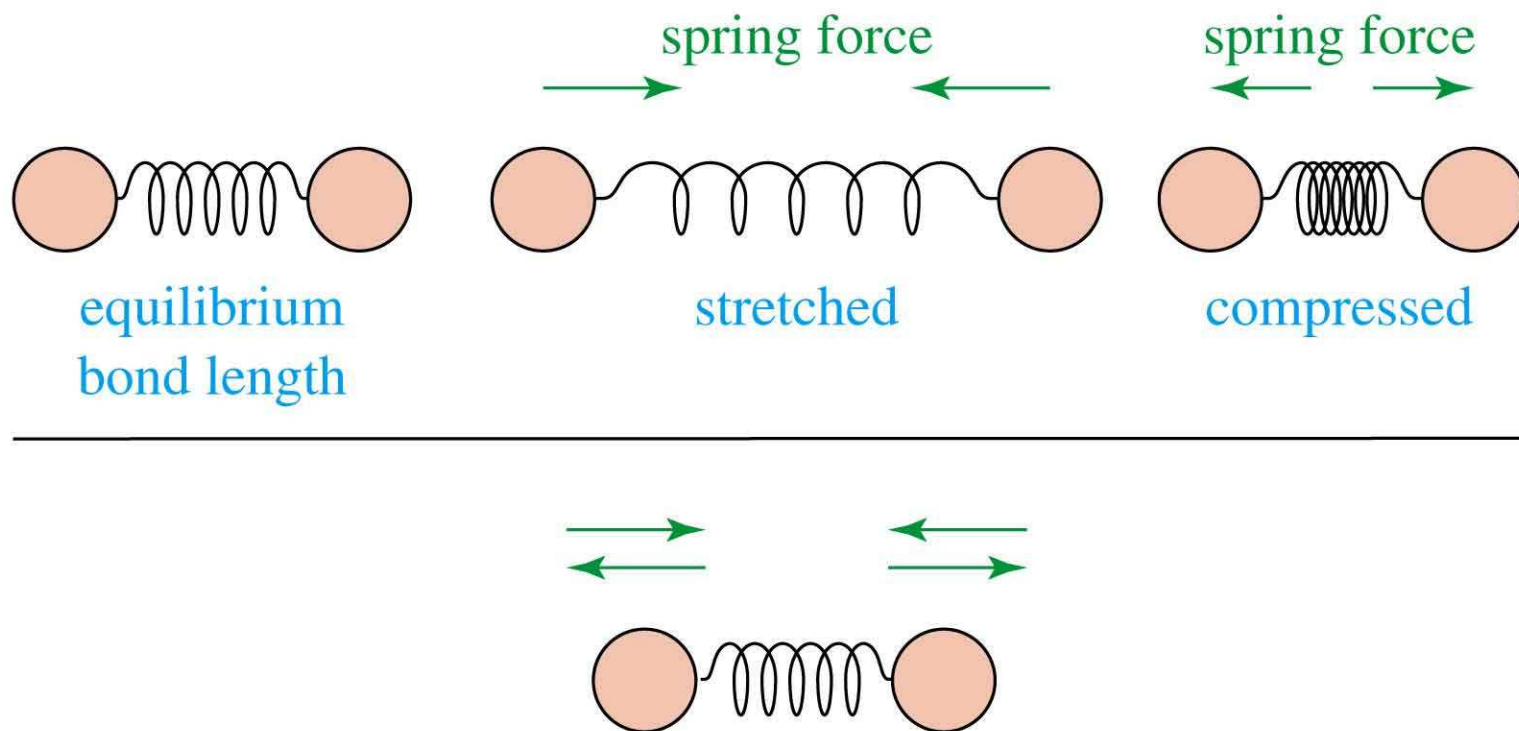
**simetrično  
raztezanje  
("Stretching")**

**nesimetrično  
raztezanje  
("Stretching")**

**Škarjasto nihanje  
("Scissoring")**

# Molekulske vibracije

Kovalentana vez vibrira le pri določeni dovoljeni frekvenci.



=>

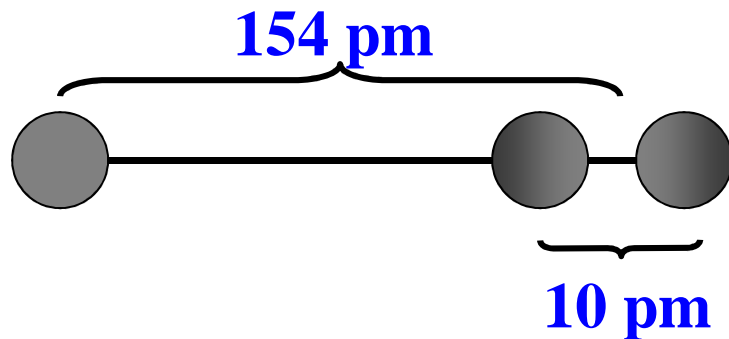
# Frekvence raztezanja

Bond	Bond Energy [kcal (kJ)]	Stretching Frequency (cm <sup>-1</sup> )
<i>Frequency dependence on atomic masses</i>		
C—H	100 (420)	3000
C—D	100 (420)	2100
C—C	83 (350)	1200
		<i>ν̄ decreases</i>
<i>Frequency dependence on bond energies</i>		
C—C	83 (350)	1200
C=C	146 (611)	1660
C≡C	200 (840)	2200
		<i>ν̄ increases</i>

- Frekvenca se zmanjša pri težjih atomih.
- Frekvenca se poveča pri večji energiji vezi.

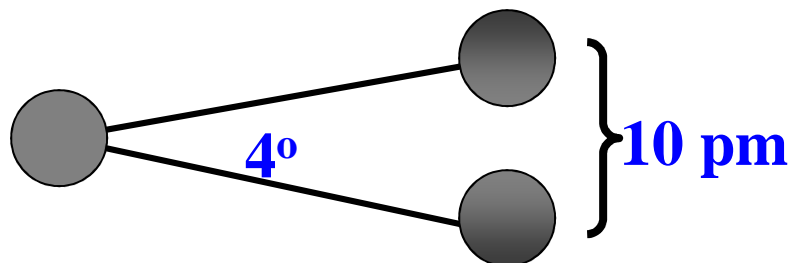
# Kakšne deformacije imamo pri C-C vezi?

raztezanje



Za C-C vez z dolžino 154 pm predstavlja raztezanje odmik okoli 10 pm od ravnotežja.

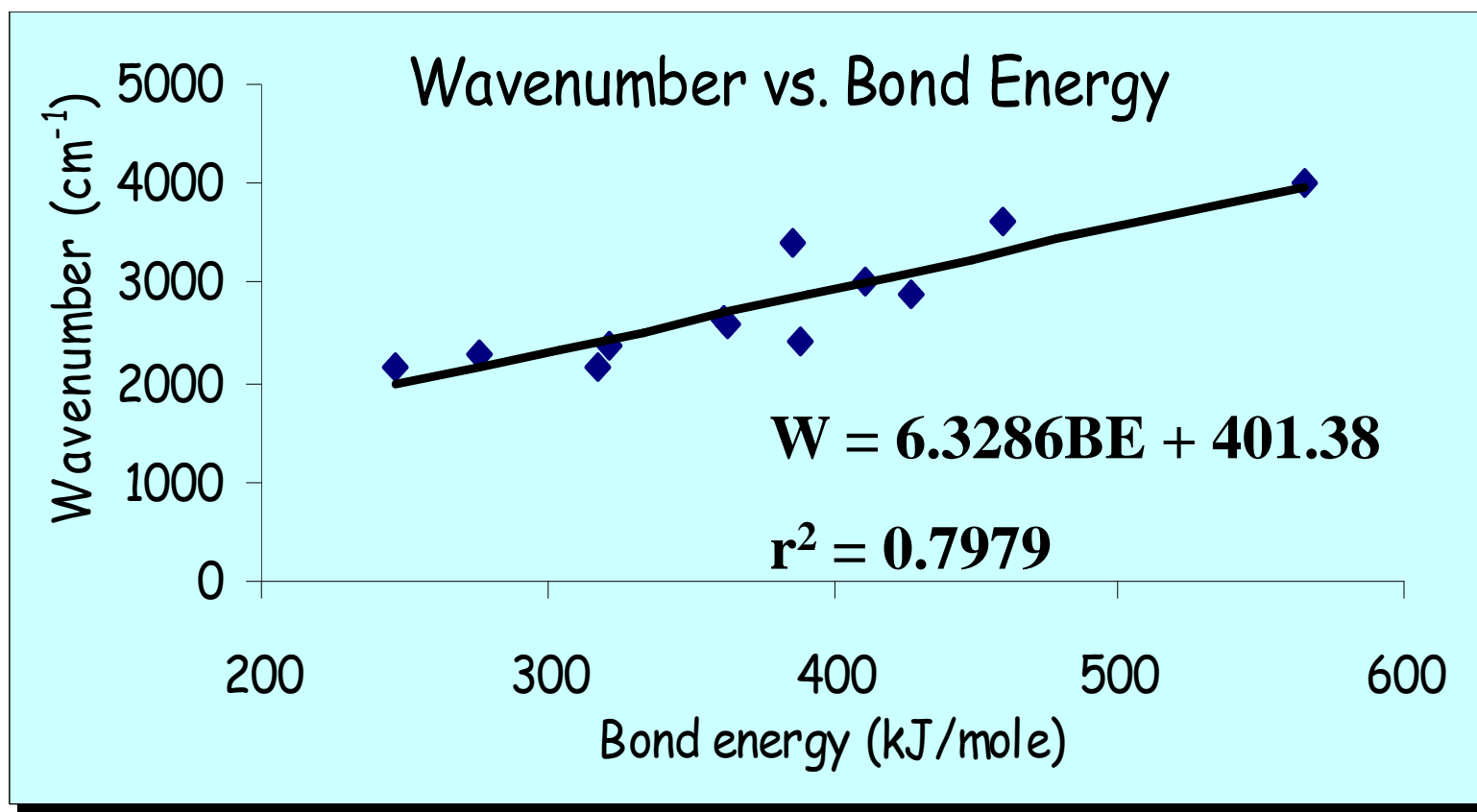
upogibanje



Pri C-C-C vezi se kot med vezmi spreminja za okoli 4°. To predstavlja premik C atomov za 10 pm.



# Ali je jakost vezi povezana s energijo vibracij?



# Matematični opis vibracij

Velja Hookov zakon za harmonično nihalo

$$F = -ky$$

$$\Delta E = h \nu_m = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

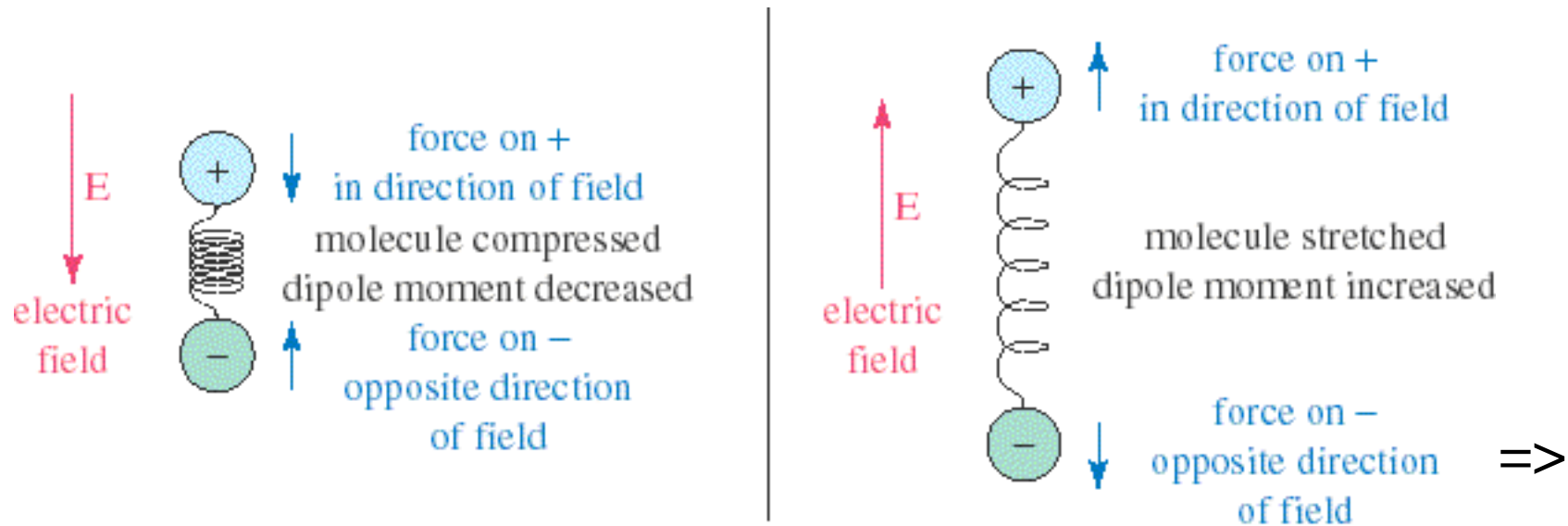
$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 5.3 \times 10^{-12} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

# Primer 1

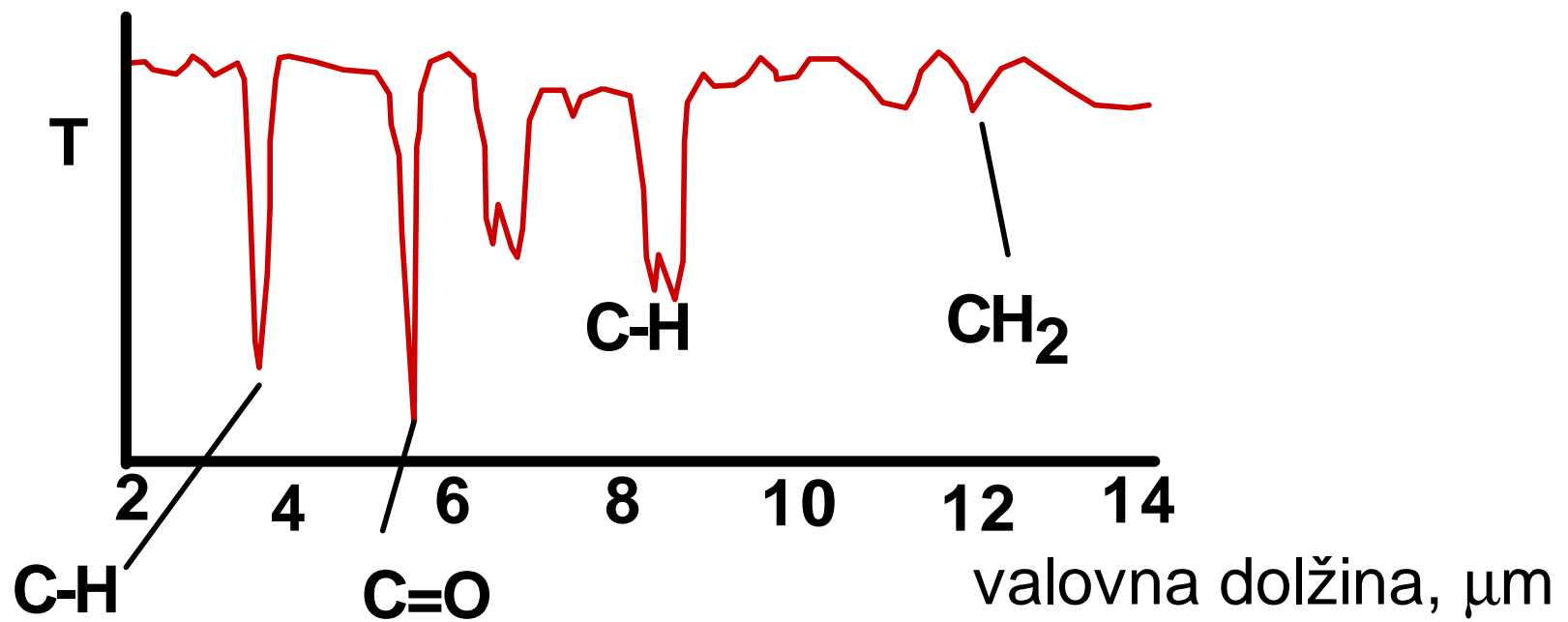
Izračunajte valovno število za absorpcijo C=O vezi kot posledico raztezanja! ( $k=1000$  N/m)

# IR-aktivne in naaktivne vezi

- Polarne vezi so IR-aktivne.
- Nepolarne vezi in simetrične molekule le malo ali celo ne absorbirajo v IR območju.

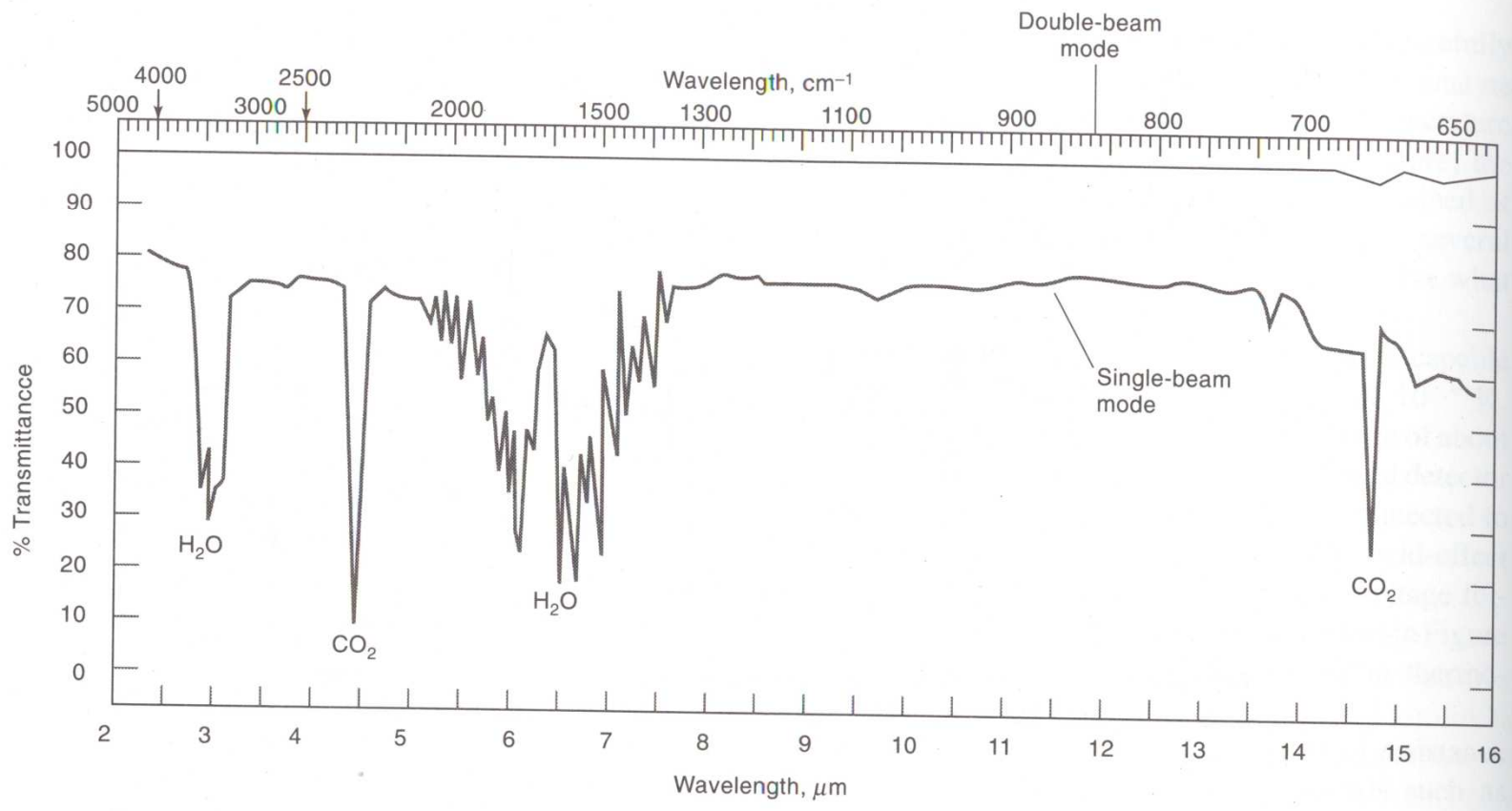


# IR-spekter (primer)

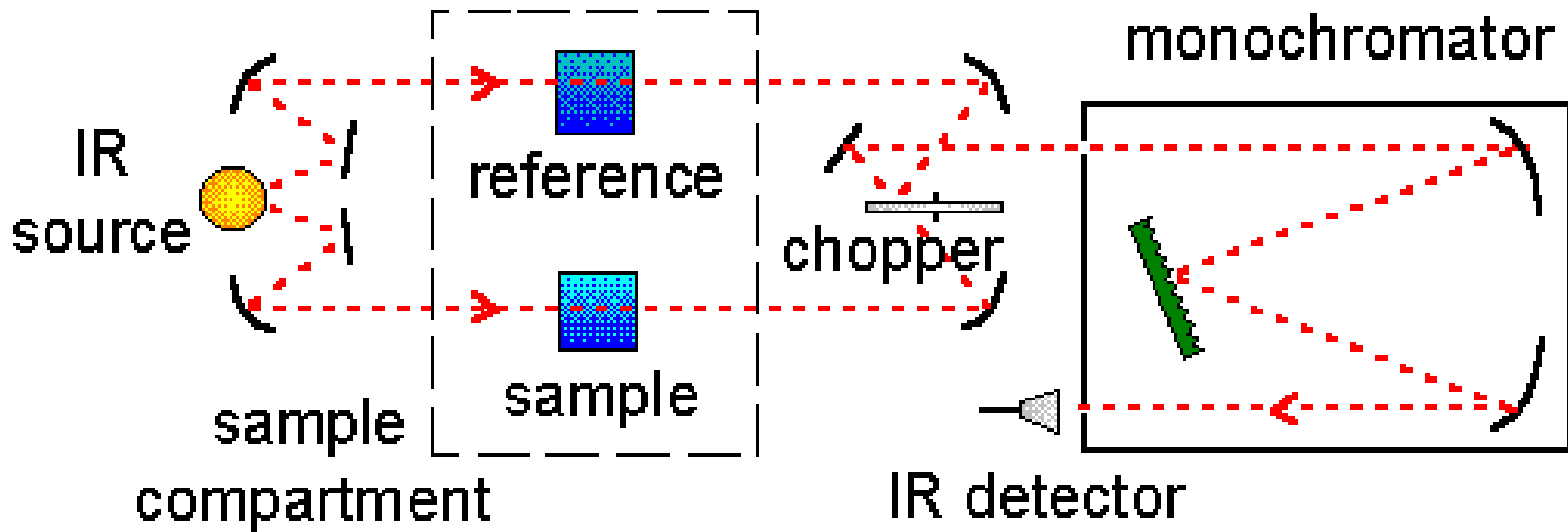


# IR absorpcija

<b>Funkc.skupina</b>	<b>val število <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>val. dolžina <math>\mu\text{m}</math></b>
<b>C-H, alifatski</b>	<b>3000-2850</b>	<b>3,3-3,5</b>
<b>C-H, aromatski</b>	<b>3150-3000</b>	<b>3,2-3,3</b>
<b>O-H</b>	<b>3600-3000</b>	<b>2,8-3,3</b>
<b>C=O, aldehidi, ketoni</b>	<b>1740-1660</b>	<b>5,7-6,0</b>
<b>CH<sub>2</sub>Cl</b>	<b>1300-1200</b>	<b>7,6-8,2</b>
	<b>850-890</b>	<b>13,2-14</b>



# IR spektrometer





# Izvori svetlobe

IR izvori:

Nernstov gorilec –cirkonijev oksid/itrijev oksid  
100-20 000 nm (negativen temperaturni koeficient  
upornosti)

Globar- SiC palica 1200-40 000 nm (pozitiven  
temperaturni koeficient upornosti)

Laserski izvori (CO<sub>2</sub> laser)

Uporabljamo jih, če potrebujemo visoke intenzitete

# Monokromatorji

Prizme:

IR NaCl, KCl

**Prednosti:**

Omogoča izbiro valovnih dolžin v širokem območju

**Slabosti:**

Majhna disperzija (ločljivost)

Svetloba prehaja skozi material, zato je omejeno območje valovnih dolžin (absorpcija!)

Uklonske mrežice

IR 10-200 črt/mm

Število vpliva na ločljivost!

# Detektorji

<b>Vrste detektorjev:</b>	<b>val. dolž.</b>	<b>Mejena količina</b>	<b>Področje</b>
<b>Termočleni</b>	<b>600-20000</b>	<b>tok</b>	<b>IR</b>
<b>termistorji</b>	<b>600-20000</b>	<b>upor</b>	<b>IR</b>

# Prstni odtis molekule (Fingerprint)

- Kvantiziramo vse vibracije v molekuli.
- Dve različni molekuli ne dajata enakih IR spektro (razen enantiomers).
- Enostavno raztezanje:  $1600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ .
- Kompleksne vibracije:  $600\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ , imenujemo “fingerprint” območje.

## IR spektri **ALKANOV**

**C—H vez “nasičena”**

**(sp<sup>3</sup>) 2850-2960 cm<sup>-1</sup>**

**+ 1350-1470 cm<sup>-1</sup>**

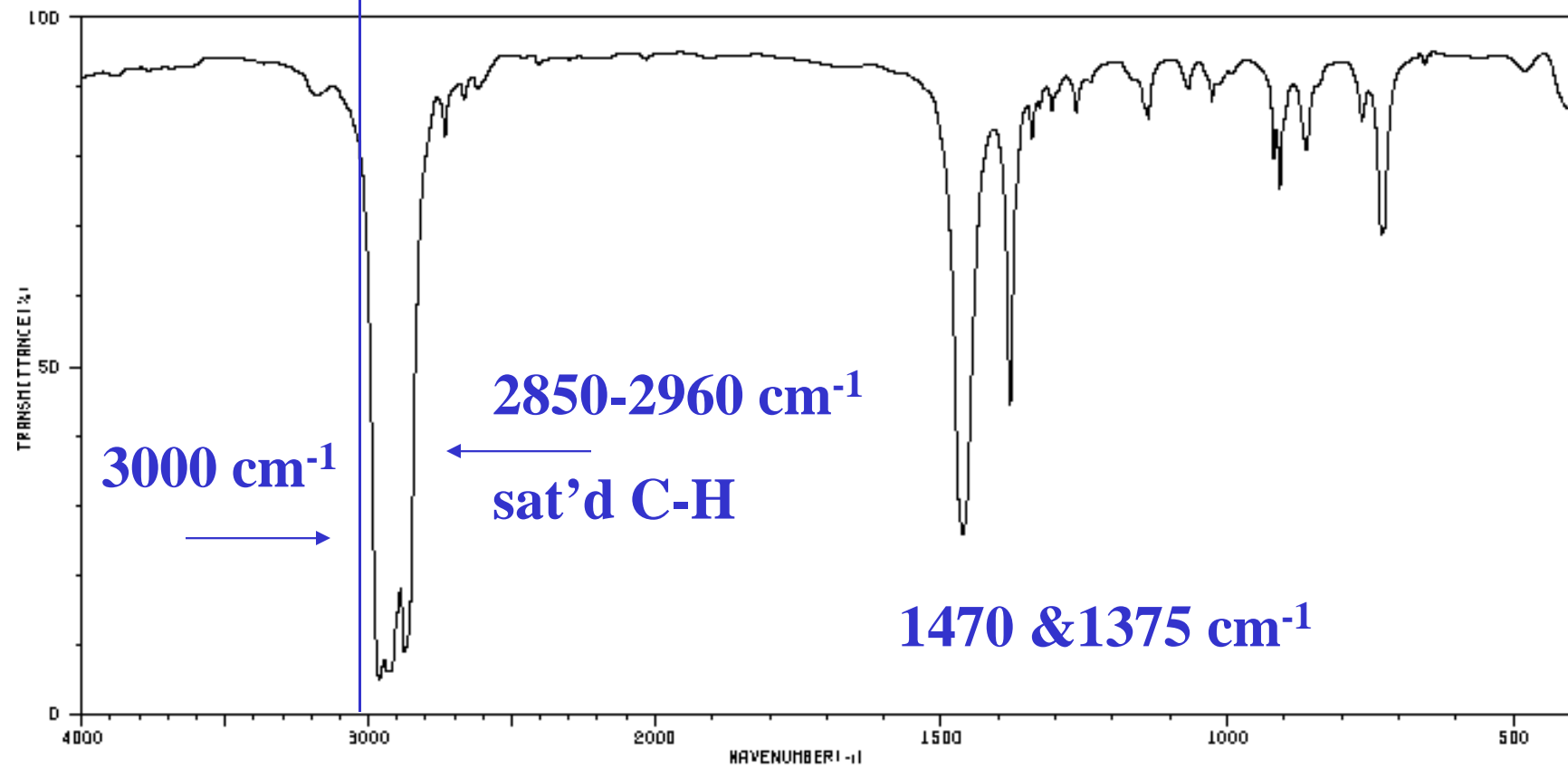
**-CH<sub>2</sub>- + 1430-1470**

**-CH<sub>3</sub> + “ in 1375**

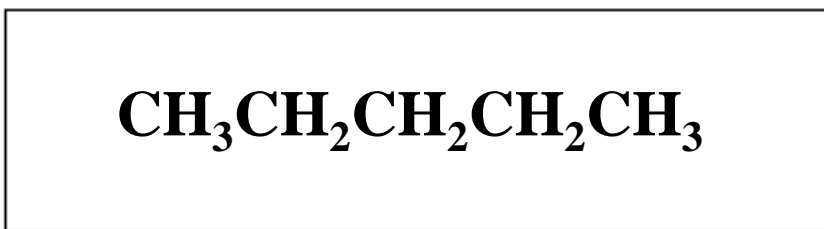
**-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + “ in 1370, 1385**

**-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + “ in 1370(s), 1395 (m)**

HIT-NO=1929	SCORE= ( )	SDBS-NO=2475	IR-NIDA-68185 : LIQUID FILM
PENTANE			
<i>n</i> -pentane			
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>			



3182	86	2619	86	1138	81	732	66
3172	86	1462	24	1068	86		
2961	4	1380	45	1027	84		
2928	6	1342	79	919	77		
2875	8	1307	84	908	72		
2733	79	1264	84	862	79		
2666	84	1144	84	766	81		

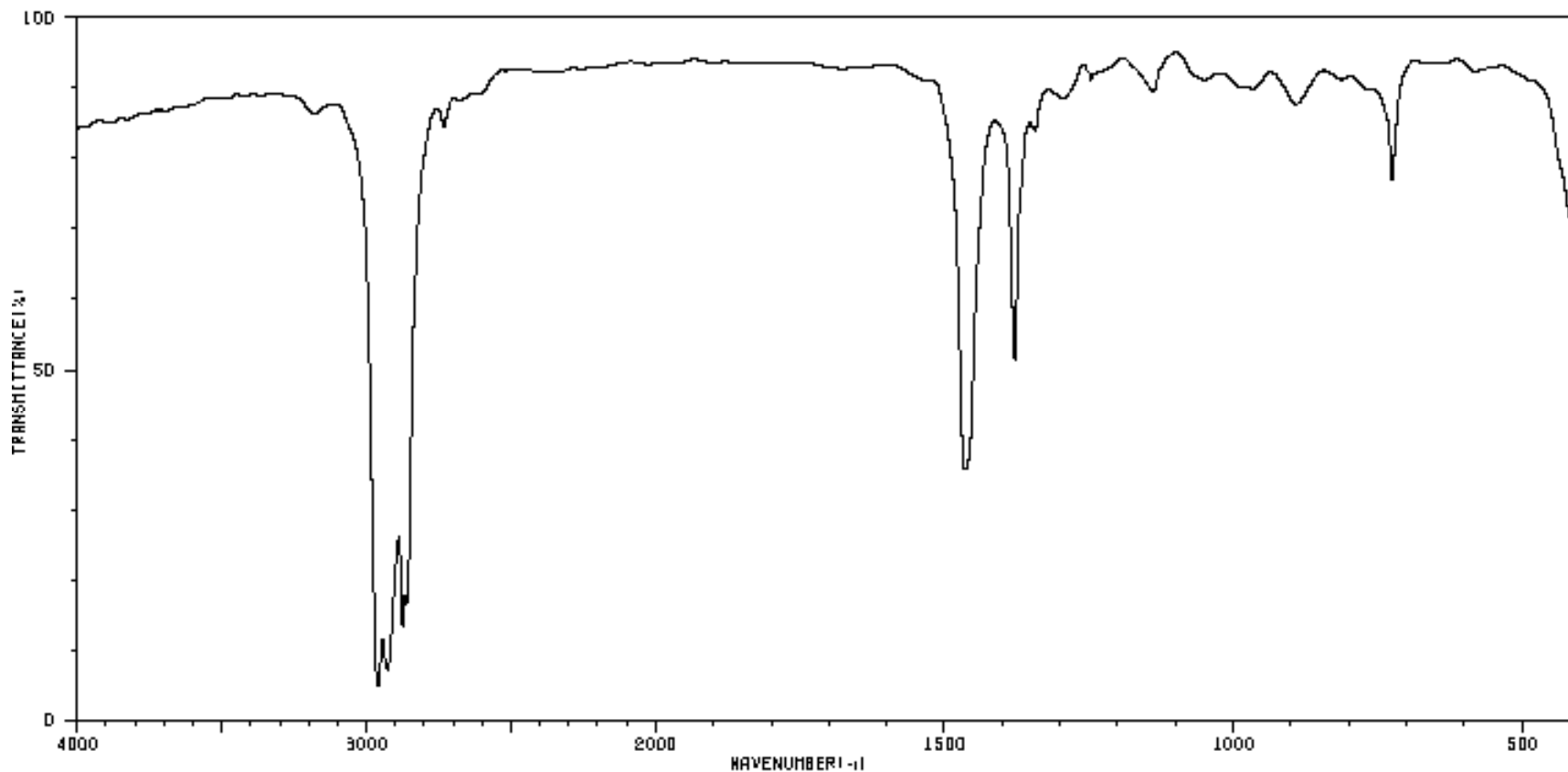


HIT-NO=1737 SCORE= ( ) SDBS-NO=2118 IR-NIDA-14110 : LIQUID FILM

HEXANE

*n*-hexane

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>



3187	84	1466	34	726	74
3176	84	1379	49		
2959	4	1300	84		
2928	7	1294	84		
2875	13	1138	86		
2862	15	891	84		
2734	81	884	84		

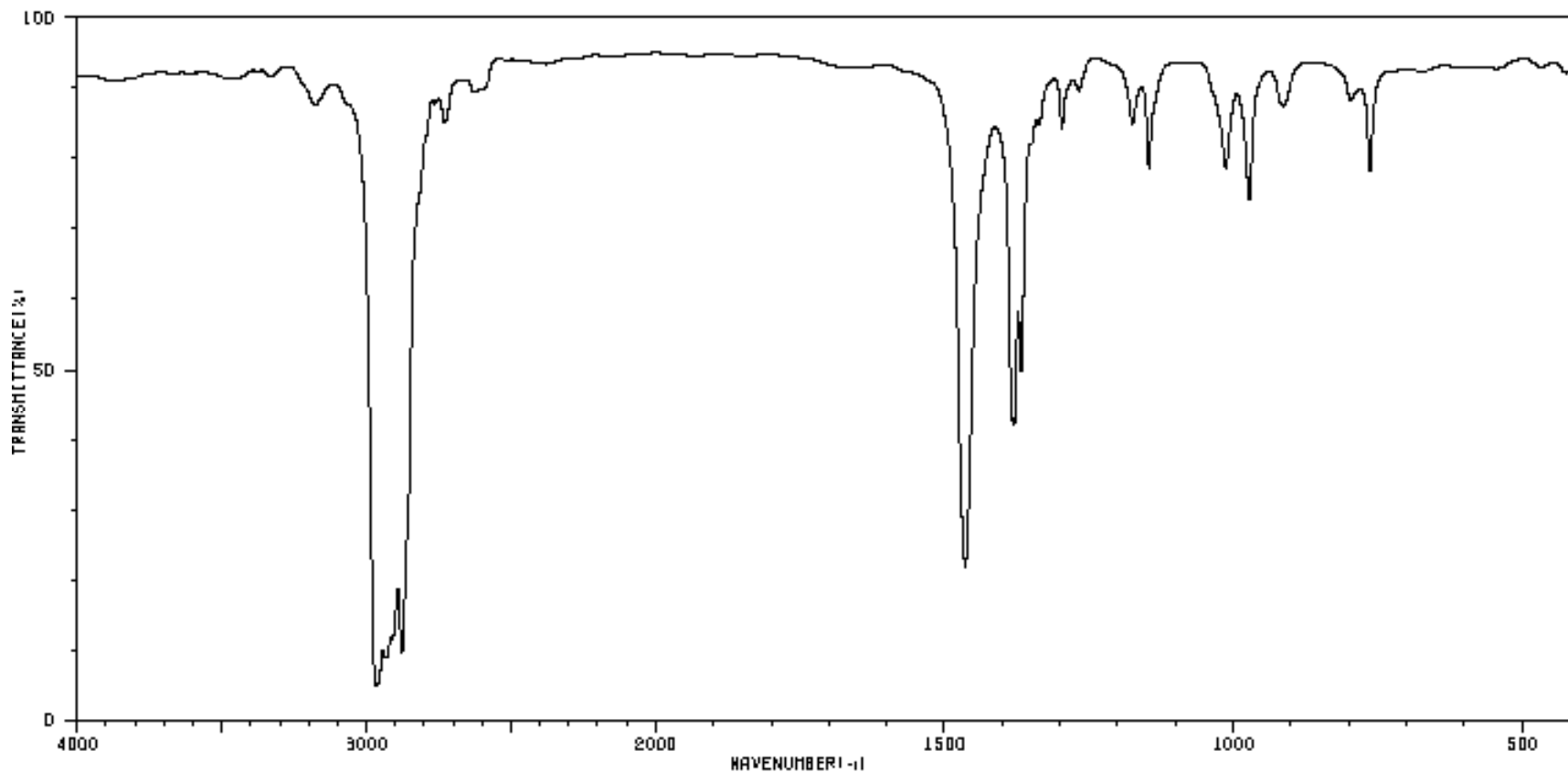


HIT-NO=4225 SCORE= ( ) SDBS-NO=10633 IR-NIDA-03327 : LIQUID FILM

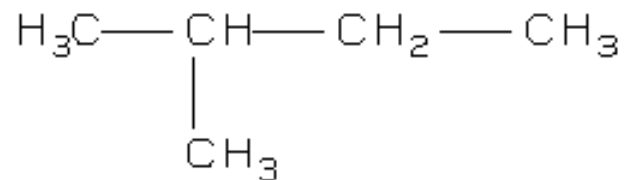
ISOPENTANE

## 2-methylbutane (isopentane)

C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>



3176	84	1464	21	1013	77
2964	4	1380	41	972	70
2933	6	1368	47	913	84
2878	9	1297	81	797	84
2733	81	1268	86	764	74
2627	86	1175	81		
2604	86	1147	77		



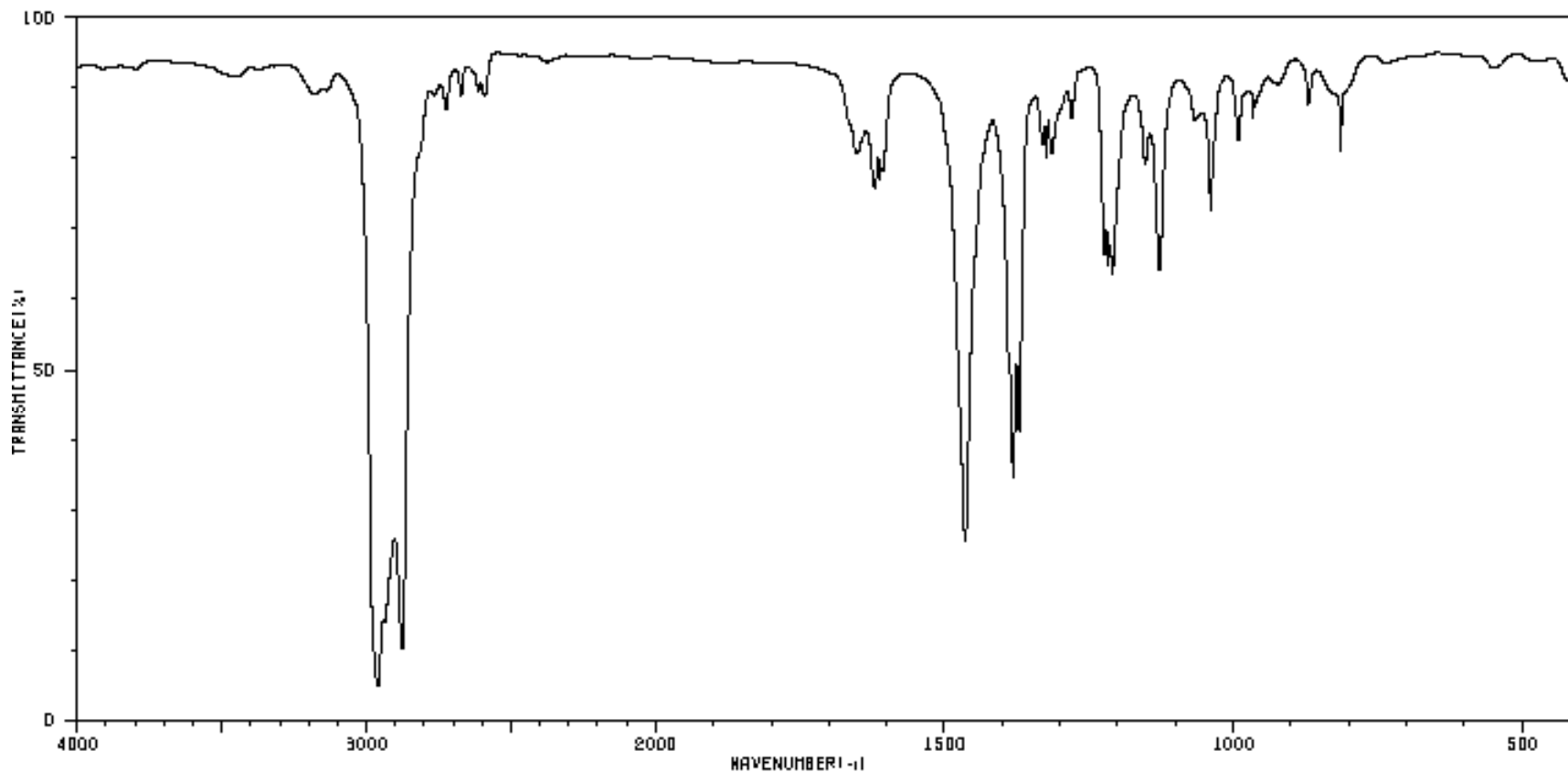


HIT-NO=1104 | SCORE= ( ) | SDBS-NO=654 | IR-NIDA-02888 : LIQUID FILM

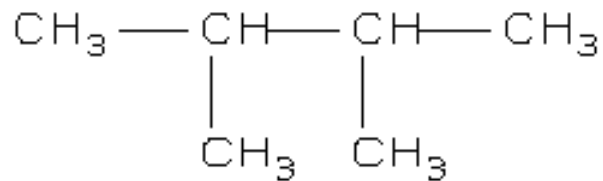
2,3-DIMETHYLBUTANE

## 2,3-dimethylbutane

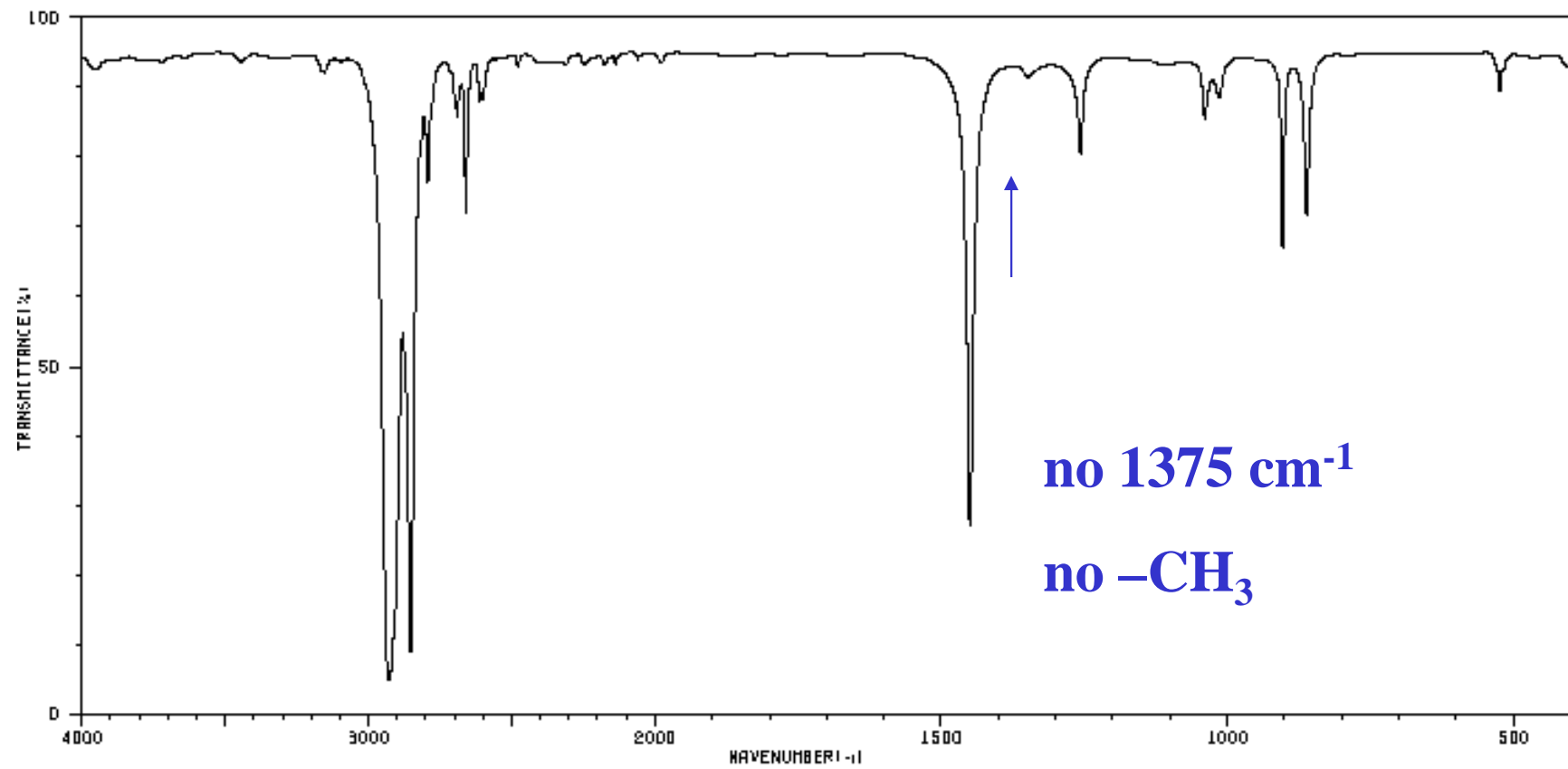
C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>



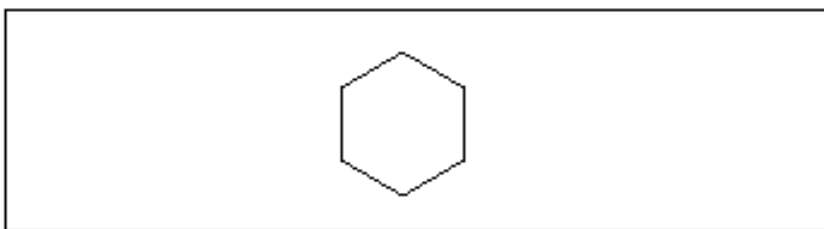
3176	86	2991	86	1381	33	1218	62	960	84
2959	4	1651	77	1371	39	1209	60	870	84
2938	13	1621	72	1330	79	1153	77	823	86
2876	9	1613	74	1323	77	1128	62	814	79
2722	84	1607	74	1315	77	1039	70		
2673	86	1454	24	1280	81	991	79		
2614	86	1389	48	1223	64	966	81		



HIT-NO=1236	SCORE= ( )	SDBS-NO=897	IR-NIDA-05221 ; LIQUID FILM
CYCLOHEXANE			
<b>cyclohexane</b>			
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>			



2928	4	1460	26
2853	8	1257	77
2794	72	1039	81
2690	81	1016	84
2661	70	904	64
2613	84	862	68
2599	84	624	86



# **Novejše aplikacije IR spektroskopije**

- **raziskave in kontrola materialov**

(IR spektri se uporabljajo kot prstni odtis določenega materiala. Ob podobni kemijski sestavi dobimo podobne spektre)

- **kvantitativno delo**

(IR spektroskopija je nedestruktivna tehnika, ki se lahko uporablja tudi za kvantitativno delo. Kalibracijski modeli so vedno večfaktorski. Uporabljamo lahko multiplo-linearno regresijo (MLR), metodo delnih najmanjših kvadratov (PLS), umetne nevronske mreže (UNM),...