UV/VIS i IR spektroskopija organskih molekula

Martinez, Valentina

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:814267

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Valentina Martinez

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

UV/VIS i IR spektroskopija organskih molekula

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za organsku kemiju

Mentor rada: Izv. prof. dr. sc. Ines Primožič

Zagreb, 2017.

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 12. srpnja 2017.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita: 22. rujna 2017.

Mentor rada: Izv. prof. dr. sc. Ines Primožič Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK VII
§ 1. UVOD 1
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME 2
2.1. Spektar elektromagnetskog zračenja 2
2.1.1. Podjela elektromagnetskog spektra 2
2.1.2. Apsorpcije i emisije unutar spektra 4
2.1.3. Spektroskopske metode u organskoj kemiji 5
2.2. UV/VIS spektroskopija 6
2.2.1. Opći pojmovi 6
2.2.2. Elektronski prijelazi 7
2.2.3. Beer-Lambertov zakon 9
2.2.4. Woodwardova pravila za određivanje kromofora 10
2.3. IR spektroskopija 12
2.3.1. Molekulske vibracije i faktori koji utječu na vibracijske frekvencije 12
2.3.2. Identifikacija spojeva – karakteristične apsorpcije skupina i fingerprint područje 12
2.3.3. Nerazgranati i razgranati alkani, alkeni i alkini 13
2.3.4. Mononuklearni i polinuklearni aromatski ugljikovodici 14
2.3.5. Alkoholi i fenoli 15
2.3.6. Eteri, epoksidi i peroksidi 15
2.3.7. Aldehidi i ketoni 16
2.3.8. Karboksilne kiseline, karboksilatni anion, esteri i laktoni 18
2.3.9. Kiseli halogenidi i anhidridi karboksilnih kiselina 20
2.3.10. Amidi i laktami 21
2.3.11. Amini i soli amina 22
2.3.12. Nitrili, izonitrili, cijanati, izocijanati, tiocijanati, izotiocijanati i spojevi koji sadrže N=N skupinu 23
2.4. Tehnike uzorkovanja u UV/VIS i IR spektroskopiji 25
2.4.1. UV/VIS spektroskopija 25
2.4.2. Infracrvena spektroskopija 26
§ 3. LITERATURNI IZVORI 27

§ Sažetak

Otkriće novih molekula zahtijeva nove tehnike i metode analize koje mogu odrediti njihovu strukturu i posljedično dati pretpostavke o mehanizmima reakcija u kojima sudjeluju. U tu svrhu koriste se spektroskopske metode analize koje daju informacije o sastavnicama i konektivnosti molekule na temelju interakcije tvari i zračenja. Ovaj rad bavi se dvjema od četiri najbitnije spektroskopske metode za organske molekule, UV/VIS i IR spektroskopijom.

UV/VIS spektroskopijom određuje se koncentracija kromofora i prisutnost konformacijskih promjena molekula ako uslijed njih dolazi do promjene u apsorpcijskom spektru molekule. Temelji se na činjenici da elektromagnetsko zračenje može pobuditi elektron iz popunjene (npr. HOMO) u praznu (npr. LUMO) orbitalu. Energijska razlika HOMO i LUMO te odgovarajuća valna duljina zračenja zaslužnog za pobudu ovise o rasponu konjugacije u molekuli.

IR spektroskopija daje informacije o prisutnosti pojedinih funkcionalnih skupina. Apsorpcijske vrpce funkcionalnih skupina (vibracijskih prijelaza u molekuli) lokalizirane su u istim, specifičnim područjima spektra neovisno o ostatku molekule.

Kombinacijom spektroskopskih metoda analize organskih molekula, u koje pripadaju NMR, UV/VIS i IR spektroskopija te spektroskopija masa, odnosno informacija koje one ispolje dobiva se cjelovita slika o molekulama i nekim njihovim svojstvima što je od velikog značaja za napredak organske kemije.

§ 1. UVOD

U ovom radu bit će opisane UV/VIS i IR spektroskopske metode analize organskih molekula kao i teorijska osnova na kojoj se temelje.

Spektroskopija predstavlja studij sustava preko elektromagnetskog zračenja sa kojim sustav interagira ili kojeg proizvodi. Spektrometrija je mjera takvog zračenja u svrhu prikupljanja informacija o sustavu i njegovim sastavnicama. U pojedinim tipovima optičke spektroskopije zračenje potječe od vanjskog izvora i sustav ga izmjenjuje dok je u drugim slučajevima izvor zračenja sam sustav.[1]

Promjene u električnom i magnetskom polju uzrokovane nejednolikim gibanjem naboja šire se kroz prostor u obliku valova elektromagnetskog zračenja. Linearno polarizirano zračenje ima električni vektor koji titra u jednoj ravnini, a ravnina koju pritom definira smjerom širenja zračenja zove se ravnina polarizacije. Titranje električnog i magnetskog polja se opisuje periodičkim funkcijama uz pomoć parametara koji opisuju tu periodičnost, a od interesa su za spektroskopiju. Spomenuti parametri su valna duljina λ, frekvencija ν i valni broj u vakuumu $\tilde{\nu}$, a s brzinom širenja zračenja povezani su jednostavnim jednadžbama opisanima u nastavku rada.[2]

Interakcije tvari i elektromagnetskog zračenja obuhvaćaju procese apsorpcije, emisije i raspršenja zračenja. Informacije o strukturi tvari dobivaju se na temelju usporedbe zračenja prije i nakon interakcija s analiziranom tvari.

Većina linija u spektru od mikrovalnog do ultraljubičastog područja uzrokovana je interakcijom električnog polja zračenja s električnim dipolnim momentom. Ovaj tip interakcije se zato smatra jednim od važnijih. Neke neutralne molekule posjeduju električni dipolni moment koji im omogućava interakciju s elektromagnetskim zračenjem na način da ga apsorbiraju ili emitiraju i daju odgovarajuće spektre.

Dok su za interakcije sa zračenjem u infracrvenom području elektromagnetskog spektra odgovorne vibracije molekula, u vidljivom i ultraljubičastom području tu ulogu imaju elektronski prijelazi. Ramanovo raspršenje se zasniva na vibracijama molekula, a pripadajući spektri često daju komplementarne informacije onima dobivenim iz IR spektara.

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Spektar elektromagnetskog zračenja

2.1.1. Podjela elektromagnetskog spektra

Spektar elektromagnetskog zračenja (u daljnjem tekstu: spektar) obuhvaća širok energijski raspon. Uobičajena podjela spektra, prema rastućoj vrijednosti energije zračenja, počinje s radiovalovima nakon kojih dolaze mikrovalovi pa infracrveno zračenje te nama vidljivi dio spektra i ultraljubičasto zračenje. Zračenje viših energija je ono rentgenskih zraka i gama zraka.

Navedena zračenja razlikuju se u energiji (E), valnoj duljini (λ), frekvenciji (ν) i valnom broju ($\tilde{\nu}$) pri čemu je ovisnost energije fotona zračenja o njegovoj frekvenciji dana jednadžbom 2.1.1.1. :

$$E = h \cdot \nu \qquad (2.1.1.1.)$$

Odnosi ostalih parametara prikazani su jednadžbama 2.1.1.2. i 2.1.1.3. :

$$\nu = c/\lambda = c \cdot \tilde{\nu} \qquad (2.1.1.2.)$$

$$E = hc\tilde{\nu} = hc/\lambda \qquad (2.1.1.3.)$$

Gdje je su h i c konstante, h je Planckova konstanta ($6{,}626070 \cdot 10^{-34}$ J s) , a c brzina svjetlosti u vakuumu ($2{,}99792458 \cdot 10^{8}$ m s^{-1}).[3]

Interakcije zračenja i tvari omogućavaju da se pojedina područja spektra koja odgovaraju određenim molekulskim prijelazima koriste kao sredstvo identifikacije molekulske strukture. Kada dolazi do apsorpcije elektromagnetskog zračenja molekula, ion ili atom prelazi u pobuđeno stanje dok se emisijom zračenja relaksira u stanje niže energije. Priroda interakcija ovisi o energiji apsorbiranog zračenja. Pobuđenje se može odviti na nuklearnoj razini, elektronskoj razini atoma i molekula, u vibracijskim ili rotacijskim prijelazima ili razini orijentacije nuklearnih spinova atoma ili molekula.

Podjela elektromagnetskog spektra uz pripadajuće parametre i prijelaze navedena je u Tablici 2.1.1. .

Tablica 2.1.1. Podjela spektra elektromagnetskog zračenja s pripadajućim vrijednostima parametara i prijelazima uzrokovanima zračenjem pojedinog područja

Tip zračenja	Frekvencija / Hz	Valna duljina / m	Valni broj / cm^{-1}	Energija / kJ mol^{-1}	Prijelaz u molekuli
γ-zrake	$\geq 10^{19}$	$\leq 10^{-11}$	$\geq 10^{9}$	$\geq 10^{7}$	nuklearni prijelazi
rentgenske zrake	10^{17}-10^{19}	10^{-11}-10^{-9}	10^{7}-10^{9}	10^{5}-10^{7}	ionizacija unutarnjih elektrona
vakuum UV	$1{,}5\times10^{15}$ - 3×10^{15}	1×10^{-7}-2×10^{-7}	5×10^{4}- 1×10^{5}	600-1200	elektronski prijelazi
ultraljubičasto	9×10^{14} - $1{,}5\times10^{15}$	2×10^{-7}- $3{,}5\times10^{-7}$	3×10^{4}- 5×10^{4}	360-600	
vidljivo zračenje	4×10^{14}- 9×10^{14}	$3{,}5\times10^{-7}$- 8×10^{-7}	1×10^{4}- 3×10^{4}	120-360	
infracrveno	2×10^{13}- $1{,}5\times10^{14}$	2×10^{-6}- $1{,}6\times10^{-5}$	625-5000	7-60	molekulske vibracije
mikrovalovi	3×10^{8}-3×10^{10}	0,01-1	0,01-1	10^{-4}-10^{-2}	molekulske rotacije
radiovalovi	$\approx 10^{6}$-10^{8}	1-100	10^{-3}-10^{-5}	10^{-7}-10^{-5}	promjene nuklearnih spinova

Zračenje velikih energija ima malu valnu duljinu i zbog toga djeluje prodirujuće. U ovu skupinu pripadaju γ-zračenje i rentgensko zračenje.

Gama zračenje djeluje na jezgru atoma tako da je pobudi, a energija rentgenskih zraka odgovara ionizacijskim energijama unutarnjih elektrona atoma. Iako rentgenske zrake nemaju široku primjenu u organskoj kemiji mogu pomoći u određivanju struktura nekih spojeva pomoću difrakcije, a nalaze primjenu i u obliku fotoelektronske spektroskopije koja promatra elektrone izbačene iz molekula uslijed djelovanja zračenja.

UV/VIS područje i pripadna spektroskopska metoda od većeg su značaja u primjeni za organsku kemiju. U tom spektralnom području dolazi do pobuđenja valentnih elektrona pa ima poveznicu sa energijskom razlikom između HOMO i LUMO orbitala mnogih organskih molekula. Kao takvo može se koristiti za određivanje elektronske strukture molekula, a posebno je korisno kod spojeva s konjugiranim π-elektronskim sustavima gdje valna duljina pri maksimalnoj apsorpciji, λ_{maks} daje podatke o rasponu konjugacije.

Kako bi se molekule ili ioni pobudili u više vibracijske energijske razine primjenjuje se infracrveno zračenje. Molekulska vibracija biti će aktivna u IR-u uz uvjet da kod promatrane molekule dolazi do promjene u dipolnom momentu. U organskoj kemiji se najviše promatra spektralni raspon od 4000-400 cm^{-1} koji odgovara energijama potrebnim za istezanje veza u molekuli, deformacije kuteva između veza i torzijskih kuteva.

Zračenje mikrovalnog područja odgovara energijama potrebnim za promjenu spina elektrona u magnetskom polju te u organskoj kemiji nalazi primjenu u elektronskoj paramagnetskoj rezonanciji. Rezonanciju spina elektrona pokazivat će samo nespareni elektroni, a snimljeni spektar odražava stanje okoline nesparenog elektrona.

Radiovalovi imaju malu energiju i odgovorni su za niskoenergijske prijelaze između kvantnih stanja atomske jezgre molekula u magnetskom polju. Zbog svoje nedestruktivnosti i mogućnosti detekcije različitih jezgri, spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije (NMR) nezaobilazna je tehnika za određivanje molekulske strukture u organskoj kemiji kao i ostalim granama kemije i srodnih prirodnih znanosti .

2.1.2. Apsorpcije i emisije unutar spektra

Ako molekula koju promatramo ima dva moguća stanja tada će pod utjecajem elektromagnetskog zračenja prijeći iz stanja niže energije (E_1), *osnovnog stanja* u stanje više energije (E_2), *pobuđeno stanje*. Opisan proces, u kojem molekula upija kvant energije zračenja (*foton*) naziva se *apsorpcija*. Molekula koja se nalazi u stanju više energije prelazi u stanje niže energije otpuštanjem kvanta energije, *emisijom*, koja može biti spontana ili inducirana. Kako bi se zadovoljio Bohrov uvjet (2.1.2.1.) gdje je *v* frekvencija apsorbiranog ili emitiranog zračenja, elektromagnetsko zračenje može inducirati prijelaz između stanja samo ako je frekvencija jednaka razlici energija stanja podijeljenoj s Planckovom konstantom *h* (2.1.2.2.).[2]

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (2.1.2.1.)$$

$$\nu = (E_2 - E_1)/h \quad (2.1.2.2.)$$

Za objašnjenje inteziteta linija i vjerovatnosti prijelaza koristi se kvantno-mehanički opis prijelaza što je izvan okvira ovog rada

2.1.3. Spektroskopske metode u organskoj kemiji

Kako bi se odredila struktura novih ili potvrdila struktura poznatih molekula koriste se spektroskopske metode analize koje proučavaju interakcije elektromagnetskog zračenja sa analiziranom tvari. Spomenute metode mogu se podjeliti na nedestruktivne, u kojima molekula nakon analize ostaje nepromjenjena i destruktivne, u kojima se molekula tijekom snimanja spektra mijenja.

FT-NMR spektroskopija (*Fourier transform nuclear magnetic resonance spectroscopy*) pruža informacije o strukturi i funkcionalnim skupinama molekule. U organskoj kemiji najprimjenjiviji su ^{13}C i ^{1}H NMR. Metoda koristi radio-frekvencijsko područje spektra od 50 do 500 MHz odnosno energijski raspon od 0,02 do 0,2 kJ mol^{-1} .

U FT-IR spektroskopiji (*Fourier transform infrared spectroscopy*) predmet proučavanja su molekulske vibracije i daje informacije o funkcionalnim skupinama i strukturnim dijelovima molekule i njezinom okruženju. U organskoj kemiji od važnosti je raspon od 625 do 5000 cm^{-1} odnosno energijski raspon od otprilike 7,5 do 60 kJ mol^{-1}.

UV/VIS spektrofotometrija korisna je za karakterizaciju molekula koje imaju konjugirane π-elektronske sustave. Kod identifikacije organskih spojeva od interesa je područje valnih duljina od 200-800 nm odnosno energijski raspon od oko 150-600 kJ mol^{-1}. Neke molekule u pobuđenom stanju emitiraju vidljivo svjetlo u procesu poznatom kao fluorescencija ili fosforescencija, ovisno o prirodi pobuđenog stanja molekule. Takve molekule mogu se analizirati fluorescentnom spektroskopijom, no ona nema veliku primjenu u organskoj kemiji.

Spektroskopija masa (MS) je tehnika za određivanje molekulske mase molekule pomoću fragmenata dobivenih tijekom snimanja. U visokorezolucijskom obliku može dati atomski sastav molekule odnosno molekulsku formulu. U spektrometru masa molekula se bombardira visokoenergetskim elektronima, ionima ili atomima te dolazi do ionizacije molekule, pucanja veza i fragmentacije. Iako je od velike koristi nedostatak MS-a je što je to destruktivna metoda.

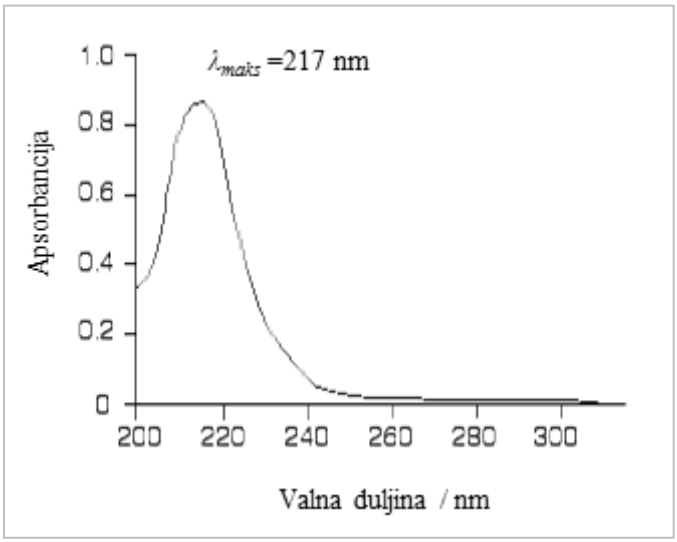
2.2. UV/VIS spektroskopija

2.2.1. Opći pojmovi

Kromofor je dio (atom ili skupina atoma) molekulske jedinke u kojoj je elektronski prijelaz odgovoran za dobivenu spektralnu vrpcu aproksimativno lokaliziran.[1] Elektronski prijelazi odvijaju se uslijed apsorpcije ultraljubičastog ili vidljivog zračenja.

Svaki elektronski prijelaz odgovara pobuđenju molekule iz osnovnog u pobuđeno stanje na način da se elektron molekule pobuđuje u orbitalu više energije. U osnovnom stanju molekule svi elektroni zauzimaju molekulske orbitale najniže energije i molekula je u stanju najniže energije. U pobuđenim stanjima barem jedan elektron nije u najnižoj mogućoj orbitali pa molekula nije u najnižem stanju. Karakteristične vrpce UV/VIS spektra odgovaraju elektronskim prijelazima u molekuli odnosno njezinim pobuđenim stanjima.

Prijelazi najniže energije nazivaju HOMO-LUMO prijelazima i od velike su važnosti u identifikaciji organskih molekula. Valna duljina takvog prijelaza označava se λ_{maks} i odgovara valnoj duljini najintenzivnije apsorpcijske vrpce u spektru to jest pobuđenju elektrona iz HOMO molekule u njezinu LUMO (Slika 2.2.1.1.). Dakle, UV/VIS spektar može poslužiti i za aproksimaciju energijske razlike između HOMO i LUMO no zbog utjecaja ostalih faktora (primjerice geometrija pobuđenog stanja ne mora odgovarati onoj u osnovnom) energija prijelaza uvijek je veća od energije separacije HOMO-LUMO.



Slika 2.2.1.1. Prikaz UV/VIS spektra butadiena sa pripadajućom valnom duljinom najintenzivnije apsorpcijske vrpce, λ_{maks} [4]

2.2.2. Elektronski prijelazi

Svi tipovi elektronskih prijelaza definirani su polaznom i konačnom energijskom razinom pobuđenog elektrona. *σ-σ* prijelaz* odnosi se na spojeve bez slobodnog elektronskog para ili π-veza u kojima se elektron pobuđuje iz vezne orbitale, *σ* u protuveznu orbitalu, *σ** i odgovara apsorpciji UV zračenja sa valnim duljinama blizu 150 nm. Molekule sa slobodnim elektronskim parom kao prijelaz najniže energije posjeduju *n-σ* prijelaz*. Ovdje je HOMO molekule protuvezna orbitala i ti prijelazi odgovaraju apsorpciji UV zraka valnih duljina oko 195 nm. Navedene valne duljine pogodne su tek za mjerenja u vakuumu.

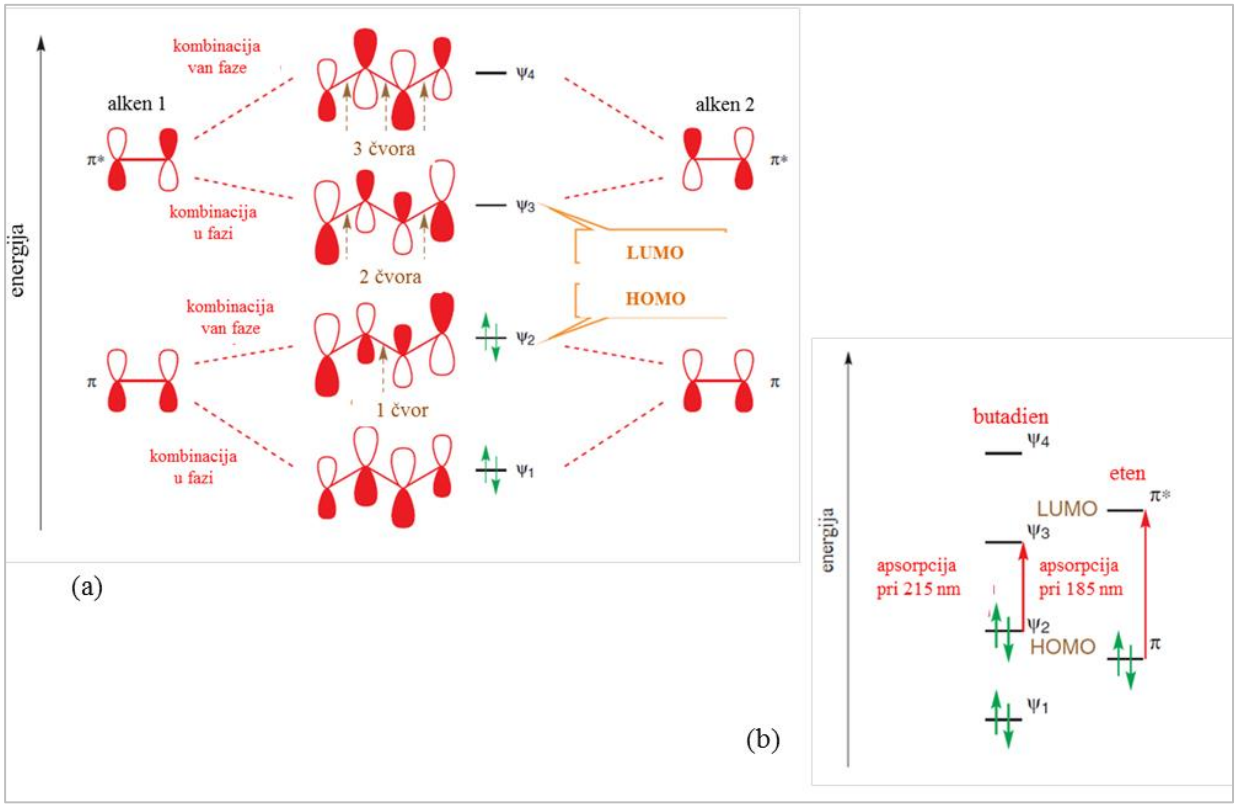
Uz molekule spoja koji se ispituje, *σ*-veze koje apsorbiraju UV zračenje prisutne su i u molekulama otapala pa je stoga potrebno u obzir uzeti i ograničenja mjerenja dana određenim otapalom pri čemu klorirana otapala imaju veće restrikcije. U Tablici 2.2.2.1. navedena su otapala i pripadajuće minimalne valne duljine (za debljinu kivete od 1 cm) kod kojih se snimanje može provesti.

Tablica 2.2.2.1. Minimalne valne duljine za snimanje UV/VIS spektara uz debljinu kivete od 1 cm u uobičajenim otapalima

Otapalo	**Minimalna valna duljina / nm**
acetonitril	190
voda	191
cikloheksan	195
heksan	201
metanol	203
etanol	204
dietil-eter	215
----------	----------
diklormetan	220
kloroform	237
tetraklorugljik	257

2.2.2.1..HOMO-LUMO PRIJELAZI

Kao modelne molekule proučeni su alkeni, aldehidi i ketoni. Alkenima je π-π* prijelaz uočen oko 190 nm, a aldehidima i ketonima, n-π* prijelaz oko 300 nm što je prihvatljivija valna duljina za analizu no pripadna ε vrijednost je jako mala (< 100) pa je prijelaz od male koristi u praksi. Međutim produženjem kromofora konjugacijom dolazi do promjene energija orbitala i vrijednosti parametara λ_{maks} i ε. Usporedba molekulskih orbitala alkena i konjugiranih diena prikazana je na Slici 2.2.2.1.1.b i opisana u sljedećem odlomku.



Slika 2.2.2.1.1. (a) prikaz nastajanja π molekulskih orbitala preklapanjem četiriju 2p orbitala na primjeru butadiena (b) usporedba HOMO-LUMO energijske razlike za alken i konjugirani dien (butadien)[5]

Alkeni posjeduju samo dvije π molekulske orbitale od kojih je π orbitala (HOMO) popunjena, a π* orbitala (LUMO) prazna pa je energijska razlika između orbitala energija pripadnog π-π* prijelaza. Za razliku od njih konjugrani dieni imaju četiri tipa π molekulskih orbitala nastalih preklapanjem četiri 2p orbitale. Poredane po rastućoj energiji to su Ψ_1 ,Ψ_2 ,Ψ_3 i Ψ_4 te su prema Aufbau principu Ψ_1 i Ψ_2 popunjene, a Ψ_3 i Ψ_4 prazne orbitale.(slika 2.2.2.1.1.a)

Od navedenih orbitala HOMO konjugiranog sustava je Ψ_2 ,a LUMO je Ψ_3. Energijska razlika između HOMO i LUMO manja je u konjugiranim sustavima nego kod alkena i utvrđeno je da se sukladno produženju konjugiranog sustava energijska razlika između HOMO i LUMO smanjuje.

Dok su π-π* prijelazi alkena i konjugiranih diena bliži 200 nm dodatkom dvostruke veze u konjugaciju dobivamo molekulu kojoj je π-π* prijelaz (λ_{maks}) pomaknut do 250 nm.[5]

2.2.3. Beer-Lambertov zakon

Intezitet signala u UV/VIS spektru ovisi o tri bitna faktora: koncentraciji analita, duljini puta zrake kroz otopinu (debljini kivete) te efikasnosti kromofora analita da apsorbira svjetlost koja se propušta. Beer-Lambertov zakon (2.2.3.1.) prikazuje ovisnost inteziteta apsorpcije mjerenog u jedinici apsorpcije i vrijedi za većinu organskih spojeva te govori da je apsorpcija (njen intezitet) direktno proporcionalna koncentraciji analita i širini kivete.

$$A = log_{10}(I_0/I_t) = \varepsilon c l \quad (2.2.3.1.)$$

Pritom je A je apsorbancija, I_0 je intezitet upadnog zračenja, I_t je intezitet propuštenog zračenja , c je množinska koncentracija uzorka, l je debljina kivete (duljina puta zračenja) izražena u cm, a ε molarni apsorpcijski koeficijent.

Molarni apsorpcijski koeficijent je konstanta karakteristična za spoj i prijelaz koji se odvija prilikom pobude apsorpcijom, a jedinica ove konstante se prema konvenciji ne izražava. Među ostalim izražava mjeru efikasnosti prijelaza. Poznato je da prijelazi visoke efikasnosti obično rezultiraju prijenosom elektrona među orbitalama sličnih simetrija (poput *σ-σ** i *π-π** *prijelaza*) dok su prijelazi niskih efikasnosti skloniji prijenosu elektrona između orbitala različitih simetrija (poput *n-π** *prijelaza*). Prije apsorpcije svjetlosti neke od molekula prolaze neophodne deformacije ako su prijelazi zabranjeni orbitalnom simetrijom. Dobar primjer je benzen koji apsorbira zračenje sa λ_{maks} od 265 nm i ε manjim od 500 dok su tipične vrijednosti ε za *π-π** *prijelaze* i ostale prijelaze visoke efikasnosti iznad 10 000. Primjer ekstremno velikog molarnog apsorpcijskog koeficijenta je *π-π** *prijelaz* u hemoglobinu sa ε od gotovo 400 000. Prijelazi niske efikasnosti imaju vrijednosti ε u rasponu 200-300.

2.2.4. Woodwardova pravila za određivanje kromofora

Postoje tri tipa kromofora koji su učestali u organskim molekulama: konjugirani karbonili, konjugirani polieni te aromatski prstenovi. Svaki od njih ima karakterističnu valnu duljinu (λ_{maks}) kod koje se događa apsorpcija odnosno molekulski prijelaz. Supstituenti vezani na osnovnu molekulu utječu na energijske nivoe HOMO i LUMO te mijenjaju vrijednost λ_{maks} i molarnog apsorpcijskog koeficijenta, ε. Kako bi se na temelju poznate strukture molekule mogla procijeniti λ_{maks} molekule osmišljena su Woodwardova pravila.[6,7]

Supstituenti mogu uzrokovati pomak λ_{maks} prema duljim ili kraćim valnim duljinama. Pomak λ_{maks} prema duljim valnim duljinama naziva se *crveni* ili *batokromni pomak* dok se pomak prema kraćim valnim duljinama naziva *plavi* ili *hipsokromni pomak*. Supstituenti koji uzrokuju batokromni pomak zovu se *auksokromi* i često su im baze heteroatomi poput dušika, kisika i sumpora.[8]

Woodwardovim pravilima definirane su vrijednosti koje se dodaju na osnovnu vrijednost λ_{maks} ovisno o supstituentu ili dodatnoj konjugaciji, dodatnim egzocikličkim vezama, alkilnim skupinama i drugim supstituentima (auksokromima). Razlika postoji između λ_{maks} vrijednosti *cis* i *trans* konformera te aldehida i ketona sa jednakom osnovom no supstituentima na različitim atomima (α, β, γ ili daljnji atomi). Vrijednosti se također razlikuju između molekula sa dvostrukim vezama na istom ili različitim prstenovima. U Tablici 2.2.4.1. prikazana su četiri tipa spojeva na kojima su pobliže objašnjena Woodwardova pravila.

Osim alkilnih postoje i drugi supstituenti koji imaju svoje karakteristične vrijednosti no nisu opisani u prikazanoj tablici.

Tablica 2.2.4.1. Zadane osnovne vrijednosti i vrijednosti nekih od najčešćih supstituenata i sastavnica za četiri tipa spojeva koja su opisana Woodwardovim pravilima[8]

TIP SPOJA	**vrijednost sastavnice**	**sastavnica**
KONJUGIRANI DIENI I CIKLIČKI TRIENI	**214 nm, 253 nm***	osnovna vrijednost
	30 nm	dodatna konjugirana dvostruka veza
	5 nm	alkil ili ostatak prstena na sustavu dvostrukih veza
	5 nm	dvostruka veza van prstena
NEZASIĆENI ALDEHIDI I KETONI α,β-nezasićeni karbonili	**215 nm, 210 nm, 200 nm***	osnovna vrijednost
	30 nm	dodatna konjugirana dvostruka veza
	10 nm	α-alkilni supstituent
	12 nm	β-alkilni supstituent
	18 nm	γ-alkilni supstituent
	5 nm	dvostruka veza van prstena
	39 nm	dvostruka konjugirana veza u istom prstenu
SUPSTITUIRANI BENZENSKI PRSTENOVI **R-C_6H_4-COX**	**250 nm, 210 nm, 230 nm***	osnovna vrijednost
	3 nm	R = *o*- ili *m*- supstituirani alkil ili ostatak prstena
	10 nm	R = *p*- supstituirani alkil ili ostatak prstena
	7 nm	R = *o*- ili *m*- supstituirani OH, OMe, OAlk
	25 nm	R = *p*- supstituirani OH, OMe, OAlk
NEZASIĆENE KARB.KISELINE, ESTERI, NITRILI, AMIDI	**214 nm**	osnovna vrijednost
	30 nm	dodatna dvostruka veza u konjugaciji
	10 nm	alkilni supstituent
	5 nm	egzociklička dvostruka veza
	5 nm	endociklička dvostruka veza 5- i 7- članih prstenova

* za navedene tipove spojeva postoji više podtipova pa je više mogućih osnovnih vrijednosti:

214 nm za diene otvorenog lanca ili konjugirane dvostruke veze u odvojenim, ali spojenim 6-članim prstenovima
253 nm ako su konjugirane veze u jednom prstenu
----
215 nm α,β-nezasićeni keton
210 nm α,β-nezasićeni aldehid
200 nm α,β-nezasićeni keton u peteročlanom prstenu
----
250 nm X = H
210 nm X = alkil ili ostatak prstena
230 nm X = OH, OR (R=alkil)

2.3. IR spektroskopija

2.3.1. Molekulske vibracije i faktori koji utječu na vibracijske frekvencije

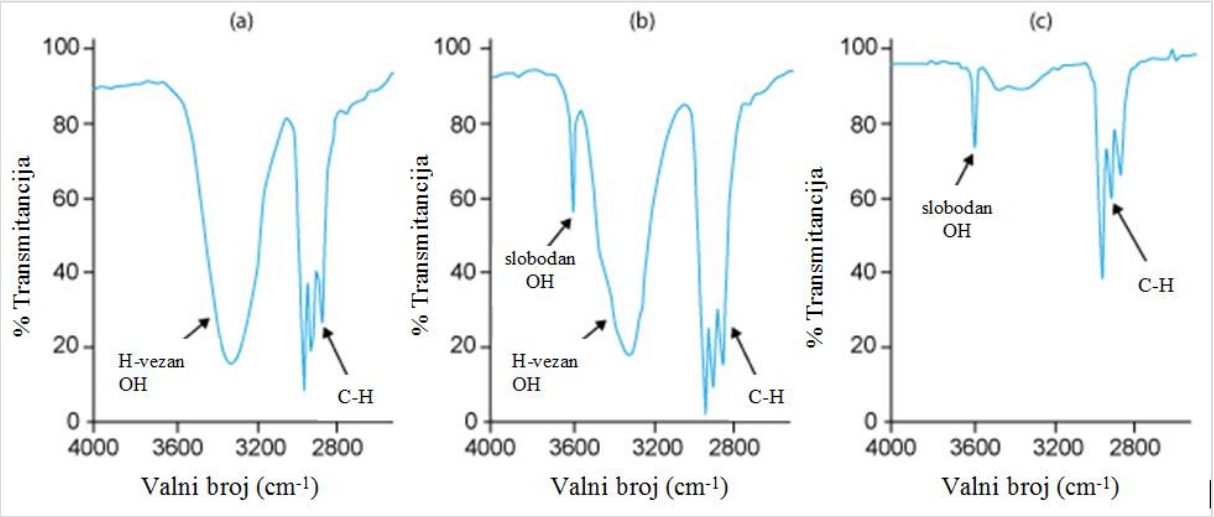
Prijelazi uslijed apsorpcije IR zračenja povezani su s molekularnim vibracijama pa će tako signali koji se pojavljuju u spektrima odgovarati frekvencijama vibracija veza u molekuli čiji spektar snimamo.

Vibracije veza su okarakterizirane specifičnim poznatim vrijednostima frekvencija/valnih brojeva uz koje je detekcija spojeva na temelju spektara olakšana, a ovisno o vezi između kojih elemenata se radi razlikuju se zbog različitih svojstava elemenata. Dodatni faktori koje je potrebno razmotriti prilikom detekcije pobliže su pojašnjeni u poglavljima koja slijede uz očekivane položaje i intezitete apsorpcijskih vrpci skupina.[10]

2.3.2. Identifikacija spojeva – karakteristične apsorpcije skupina i fingerprint područje

Apsorpcijske vrpce koje odgovaraju vibracijama određenih funkcionalnih skupina lokalizirane su na istim položajima u spektru neovisno o ostatku molekule što IR spektroskopiju čini korisnom za određivanje prisutnosti pojedinih funkcionalnih skupina.

Karbonilni spojevi primjerice imaju karakteristične vrpce, jakog inteziteta u području između 1800 i 1660 cm^{-1}, dok je široka vrpca između 3600 i 3300 cm^{-1} pokazatelj da se radi o alkoholu. Oblik vrpce i njezin položaj ovise o prisutnosti vodikovih veza (Slika 2.3.2.1.), polarnosti otapala i dodatnim faktorima ovisno o kojem spoju se radi.



Slika 2.3.2.1. Područje istezanja hidroksilne skupine alkohola (a) samo O-H vezana vodikovom vezom (tekući uzorak) (b) slobodne i vodikovom vezom vezane O-H (razrijeđena otopina) (c) slobodne i vodikovom vezom vezane O-H (jako razrijeđena otopina ili plinoviti uzorak) [9]

Energije istezanja veza veće su od energija potrebnih za savijanje (*bending*) ili zakretanje (*twisting*) kuta pa su i frekvencije tih vibracija viših vrijednosti. Vibracije istezanja veza funkcionalnih skupina pojavljuju se iznad 1500 cm^{-1}, a one savijanja kuta ispod te vrijednosti. Ispod 1500 cm^{-1}, a posebno u području 1000-1500 cm^{-1} pojavljuju se vibracije specifične za molekulu, vibracije kostura molekule. To područje stoga zovemo *područje otiska prsta*.[8]

Područje ispod 1000 cm^{-1} pripada vibracijama izvan ravnine koje odgovaraju deformaciji veza vodika i sp^2 -hibridiziranih atoma. Ovo je područje služilo za određivanje obrazaca supstitucija na C=C vezi u alkenima i aromatima no sada se za to koristi ^1H NMR spektroskopija.[11]

2.3.3. Nerazgranati i razgranati alkani, alkeni i alkini

Spektri nerazgranatih alkana sadrže četiri tipične vibracije, a to su istezanja i savijanja C-H i C-C veza. Vrpce vibracija savijanja C-C veza pojavljuju se pri 500cm^{-1}, a istezanja imaju slabu vrpcu oko 1200-800 cm^{-1} te nisu od velike pomoći u identifikaciji. Karakteristične vibracije su one istezanja i savijanja C-H veza, a posebice metilnih skupina jer se razlikuju od istih istezanja u drugim skupinama spojeva.

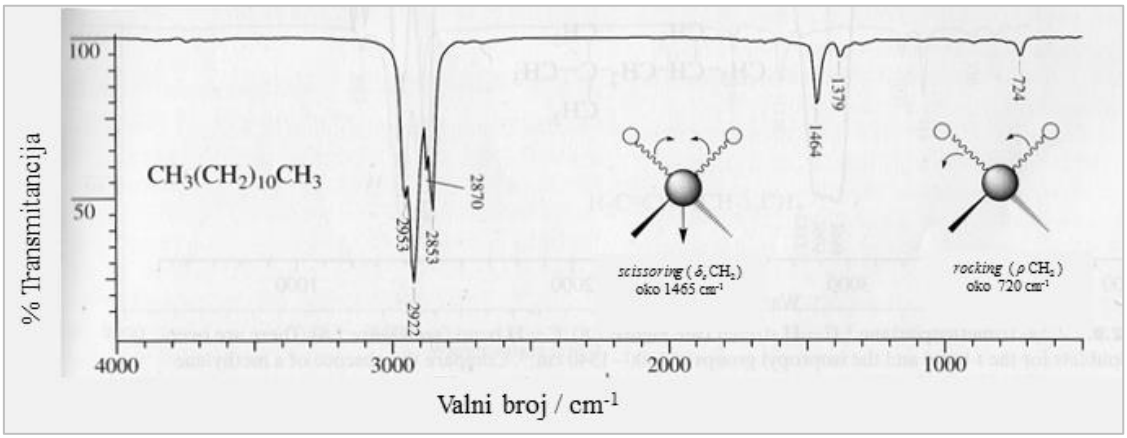
Istezanja veza alkana zbivaju se u području od 3000-2840 cm^{-1} i jedna su od stabilnijh vibracija u spektru. Dvije karakteristične vrpce, na 2692 i 2872 cm^{-1} pripadaju asimetričnim i simetričnim istezanjima C-H veza u metilnim (CH_3-) skupinama. Vibracije savijanja kuta u metilnim skupinama nalaze se pri nižim vrijednostima, na 1375 cm^{-1} (simetrično) i 1450 cm^{-1} (asimetrično). Asimetrična vibracija obično se preklapa sa strižnom vibracijom metilenske skupine (1465 cm^{-1}). Vibracije istezanja C-H veza cikličkih alkana imaju više vrijednosti (oko 3100 cm^{-1}), a strižne vibracije niže vrijednosti u odnosu na ravnolančane alkane.

Istezanja C-H tercijalnih ugljikovih atoma u razgranatim alkanima nemaju tako snažne vrpce (2890 cm^{-1}). Apsorpcijske vrpce vibracija savijanja C-H *izo*-propila imaju dva snažna dubleta jednakih inteziteta pri 1385-1380 cm^{-1} i 1370-1365 cm^{-1}. *Terc*-butil posjeduje vrpce vibracija savijanja pri 1395-1385 cm^{-1} koje su dubleti većeg inteziteta od onih u *izo*-propilu te vrpcu oko 1370 cm^{-1}. Vibracije ljuljanja metilnih skupina u izopropilnim i terc-butilnim skupinama imaju slabe vrpce pri 922-919 cm^{-1} i 932-926 cm^{-1}.

Istezanja dvostrukih veza (C=C) alkena imaju slabu vrpcu oko 1667-1640 cm^{-1}, a točni položaj vrpce ovisi o stupnju supstitucije i geometriji (*trans* alkeni zbog simetričnosti apsorbiraju slabije). Kod konjugiranih alkena bez centra simetrije dolazi do interakcija

vibracija susjednih dvostrukih veza što rezultira dvjema vrpcama oko 1650-1600 cm^{-1}. Sve vibracije istezanja iznad 3000 cm^{-1} pripadaju alkenima, aromatima ili alkinima, a rjeđe manjim cikličkim alkanima. Karakteristične vibracije C-H veza su one savijanja van ravnine oko 1000-650 cm^{-1} i najjače su vrpce u spektru alkena. Aleni imaju jaku vrpcu pri 850 cm^{-1}.

Istezanje trostrukih veza uzrokuje vrpcu pri 2260-2100 cm^{-1}, no IR spektar simetrično supstituiranih alkina nema nekih vrpci zbog odsutnosti dipolnog momenta. Monosupstituirani alkini će imati vrpcu istezanja C≡C veze pri 2140-2100 cm^{-1}, dok će disupstituirani s različitim supstituentima apsorbirati oko 2260-2190 cm^{-1}. Vrpce vibracija istezanja C-H veza monosupstituiranih alkina nalaze se oko 3333-3267 cm^{-1}, a vibracije savijanja tih veza imaju jake vrpce pri 700-610 cm^{-1}.(ref. 10)



Slika 2.3.3.1. Prikaz asigniranog IR spektra dodekana sa pripadajućim vibracijama: C-H istezanja: simetrično (2870 cm^{-1}) i asimetrično (2953 cm^{-1}) CH_3, simetrično (2853 cm^{-1}) i asimetrično (2922 cm^{-1}) CH_2, C-H savijanja: simetrično CH_2 (1464 cm^{-1}), simetrično (1379 cm^{-1}) i asimetrično (1450 cm^{-1}) CH_3, ljuljanje CH_2 (724 cm^{-1})[10]

2.3.4. Mononuklearni i polinuklearni aromatski ugljikovodici

Karakteristična, intenzivna vrpca spektra aromatskih ugljikovodika nalazi se u rasponu od 900-650 cm^{-1} i pripada savijanju C-H veza prstena van ravine dok se savijanja unutar ravnine događaju u području 1300-1000 cm^{-1}. Vibracije istezanja veza između ugljika odvijaju se u područjima 1600-1585 cm^{-1} i 1500-1400 cm^{-1}, a istezanja C-H veza oko 3100-3000 cm^{-1}. Supstituirani benzeni imaju vrpcu vibracije savijanja C-H van ravnine oko 600-420 cm^{-1}.

Polinuklearni aromatski ugljikovodici pokazuju karakteristične vrpce u tri područja spektra poput mononuklearnih. Karakteristika polinukleranih aromata je vrpca savijanja van ravnine pri 900-675 cm^{-1}, a dodatne vrpce mogu se pojaviti zbog vibracija samog prstena.[10]

2.3.5. Alkoholi i fenoli

Vrpce karakteristične za alkohole i fenole pripadaju vibracijama istezanja C–O i O–H veza dok su vibracije savijanja u sprezi s ostalim prisutnim skupinama. Hidroksilne skupine slobodne od vodikovih veza imaju jaku vrpcu u području 3700-3584 cm^{-1} i prisutne su u plinovitoj fazi, jako razrijeđenim otopinama i uz nepolarna otapala. Povećanjem koncentracije otopine dolazi do intermolekularnih vodikovih veza uz dodatne vrpce oko 3550-3200 cm^{-1}, a vrpca hidroksilne skupine gubi na intezitetu u odnosu na slobodnu skupinu (Slika 2.3.2.1).

Monomerni alkoholi imaju vrpcu pri 3623 cm^{-1}, a polimerne strukture posjeduju široku vrpcu pri 3333 cm^{-1}. Jake intramolekularne vodikove veze prisutne su u *orto* hidroksiacetofenonu dok *para* konformer ima vrpcu slobodne hidroksilne skupine pri 3600 cm^{-1} (u CCl_4) i široku jaku vrpcu zbog intermolekularnih vodikovih veza pri 3100 cm^{-1}. Vibracije istezanja C-O veza u alkoholima i fenolima nalaze se u području 1260-1000 cm^{-1} i u sprezi su sa susjednim C-C vibracijama, a interakcije vibracija O-H savijanja i C-O istezanja rezultiraju vrpcama oko 1390-1330 cm^{-1} i 1260- 1180 cm^{-1}.

Savijanje O-H unutar ravnine odvija se pri 1420-1330 cm^{-1}. Primarnim i sekundarnim alkoholima nalazi se u sprezi s vibracijom mahanja C-H i daje dvije vrpce, na 1420 cm^{-1} i 1330 cm^{-1}. Kod tercijalnih alkohola nema sprege no postoji vrpca u tom rasponu, a položaj joj ovisi o stupnju vodikovih veza.

Spektri alkohola i fenola snimaju se kao tekućine i pokazuju široku apsorpcijsku vrpcu vibracije savijanja O-H van ravnine u području od 769-650 cm^{-1}.(ref.10)

2.3.6. Eteri, epoksidi i peroksidi

Karakteristične vrpce u spektru etera pripadaju istezanju veza C-O-C i pojavljuju se u području istezanja C-C veza no kisik povećava dipolni moment pa su vrpce većeg inteziteta, ponekad u sprezi sa susjednim vibracijama. Alifatski eteri imaju karakteristične jaku vrpcu u području 1150-1085 cm^{-1} zbog asimetričnog istezanja C-O-C (obično 1125 cm^{-1}), a simetrično istezanje ima slabu vrpcu vidljivu u Ramanovom spektru.

Asimetrična istezanja vinil etera događaju se u rasponu 1225-1200 cm^{-1}, a simetrična imaju jaku vrpcu oko 1075-1020 cm^{-1}. C=C istezanja odvijaju se pri višim vrijednostima od alkena (oko 1660-1610 cm^{-1}) i često je vidljiv dublet zbog postojanja rotacijskih izomera. Vrpce =C-H klatanja (wagging) na krajevima alkila pojavljuju se oko 1000-909 cm^{-1}, a u spektru vinilnih etera pomaknute su prema duljim valnim duljinama zbog rezonancije.

Spektar aril-alkil-etera vrpcu asimetričnog istezanja ima na 1275-1200 cm^{-1}, a simetričnog oko 1075-1020 cm^{-1}. Ako dolazi do grananja na ugljikovim atomima blizu kisika C-O-C vrpca se cijepa pa tako izopropil eter ima triplet u području 1170-1114 cm^{-1}.

Alkil i aril peroksidima apsorpcijske vrpce vezane uz C-C-O veze nalaze se u području od 1198-1176 cm^{-1}. Acil i aroil peroksidi imaju apsorpcijske vrpce karbonilnih skupina u području od 1818-1754 cm^{-1}, a zbog interakcija između vibracija istezanja karbonilnih skupina su dvije.

Simetrično istezanje epoksi prstena, istezanja svih veza prstena i kontrakcije u fazi odvijaju se oko 1250 cm^{-1}, asimetrično istezanje prstena tijekom kojeg se isteže C-C veza tijekom kontrakcije C-O veze oko 950-810 cm^{-1}, a treća vrpca pojavljuje se oko 840-750 cm^{-1}. Vibracije istezanja C-H veza prstena odvijaju se u području od 3050-2990 cm^{-1}. (ref. 10)

2.3.7. Aldehidi i ketoni

Karbonilni spojevi pokazuju karakterističnu izrazito intenzivnu vrpcu vibracije istezanja C=O veze u području 1870-1540 cm^{-1}. Točna pozicija vrpce ovisi o fizikalnom stanju, utjecajima susjednih supstituenata, stupnju konjugacije, vodikovim vezama (inter- i intra-) te o napetosti prstena. Pozicijom dakle dobivamo informacije o okruženju C=O skupine.

Zasićeni alifatski keton ima apsorpcijsku vrpcu C=O pri 1715 cm^{-1} i ta se vrijednosti uzima kao referentna, a utjecaj okoline je povećava ili snižava. Pritom nepolarno otapalo dovodi do povećanja, a polarno do smanjenja no ne dolazi do promjena većih od 25cm^{-1}. Intermolekularne vodikove veze između ketona i hidroksilnog otapala poput metanola dovode do smanjenja vrijednosti u odnosu na čisti uzorak.

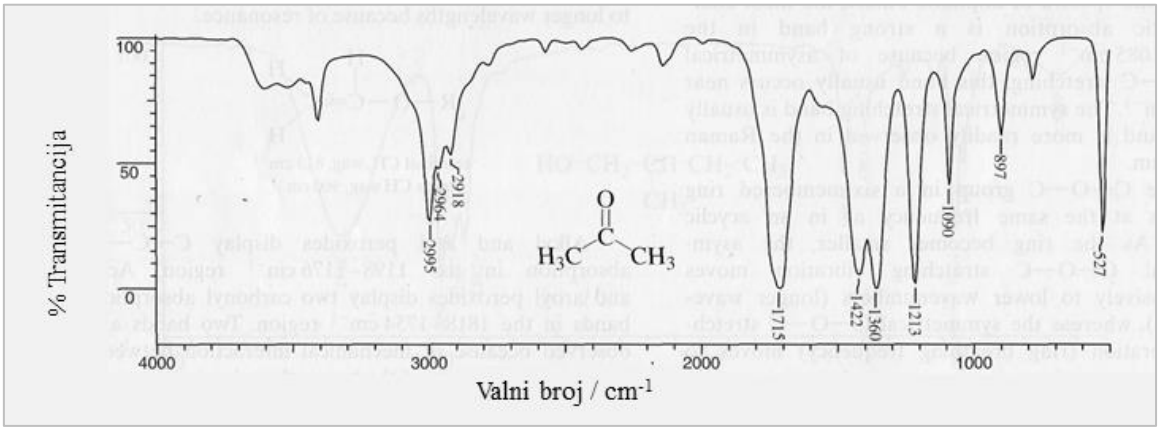
Konjugacija rezultira delokalizacijom π-elektrona nezasićenih skupina i smanjuje karakter dvostruke veze za C=O što vrpcu približava nižim vrijednostima (1685-1666 cm^{-1}). Sterički efekti koji smanjuju koplanarnost konjugiranih sustava smanjuju utjecaj konjugacije.

β-diketoni postoje u keto i enolnoj formi. Enolna forma ima široku apsorpcijsku vrpcu oko 1640-1580 cm^{-1} inteziteta većeg od one normalnog karbonila što je posljedica intramolekularnih vodikovih veza i stabilizacije rezonancijom.

α-diketoni, u kojim karbonilna skupina postoji u konjugaciji pokazuje jednu apsorpcijsku vrpcu pri frekvenciji koja odgovara odgovarajućem monoketonu pa tako biacetil apsorbira pri 1718 cm^{-1}, a benzil pri 1681 cm^{-1}.(ref. 10)

Kvinoni, sa obje karbonilne skupine u istom prstenu apsorbiraju pri 1690 cm^{-1}, a konjugacija vrpcu C=O istezanja pomiče prema području od 1655-1635 cm^{-1}.

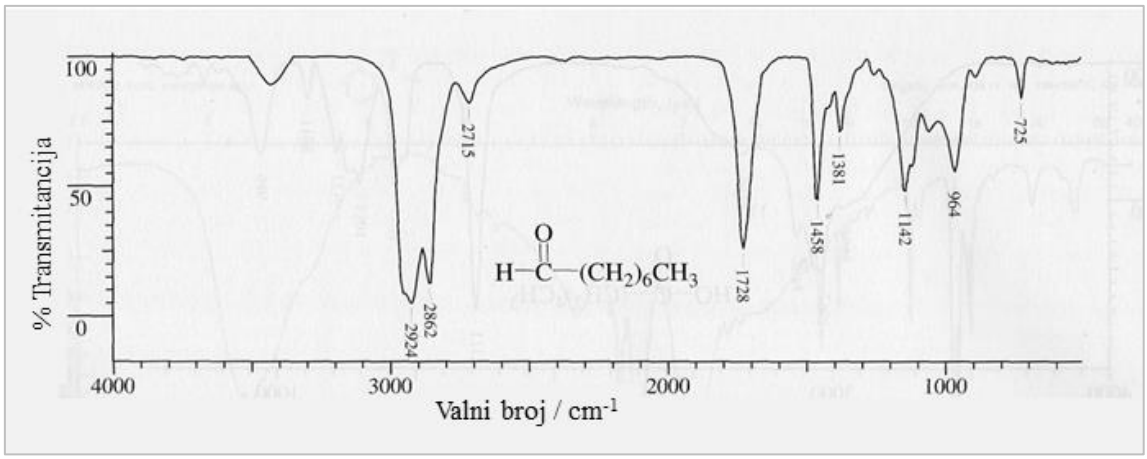
Vrpce srednje jakosti kod ketona nalaze se u području od 1300-1100 cm^{-1} i posljedica su C-C-C istezanja i C-C(=O)-C savijanja u C-C-C grupi. Alifatski ketoni apsorbiraju u području od 1230-1100 cm^{-1}, a aromatski pri višim vrijednostima.



Slika 2.3.7.1. Prikaz asigniranog IR spektra acetona sa pripadajućim vibracijama: istezanja: simetrično (2918 cm^{-1}) i asimetrično (2995 cm^{-1}) CH_3, asimetrično (2964 cm^{-1}) CH_2, C=O (1715 cm^{-1}) , savijanja: simetrično (1360 cm^{-1}) i asimetrično (1422 cm^{-1}), istezanje i savijanje C-CO-C (1213 cm^{-1})[10]

Karbonilna skupina aldehida apsorbira pri frekvencijama većim od odgovarajućih metil ketona pa tako alifatski aldehidi apsorbiraju oko 1740-1720 cm^{-1}. Utjecaji okoline i strukture nisu uvelike različiti nego oni ketona. Konjugacija poput one α,β-nezasićenih aldehida i benzaldehida smanjuje frekvenciju apsorpcije kabonilne skupine (1710-1685 cm^{-1}). Interne vodikove veze pomiču apsorpcijsku vrpcu prema nižim frekvencijama (1666 cm^{-1}).

Aldehidno istezanje C-H nalazi se u području 2830-2695 cm^{-1} i sastoji se od dvije vrpce srednjeg inteziteta zbog Fermi rezonancije između aldehidne vibracije istezanja C-H i prvog gornjeg tona (*overtone*) aldehidne vibracije savijanja C-H koja se obično pojavljuje oko 1390 cm^{-1}. Neki aromatski aldehidi s jakim elektronegativnim skupinama u *orto* položaju mogu apsorbirati čak do 2900 cm^{-1}. Apsorpcija srednjeg inteziteta oko 2720 cm^{-1} popraćena apsorpcijom karbonila dobar je dokaz za prisutnost aldehidne skupine.[10]



Slika 2.3.7.2. Prikaz asigniranog IR spektra oktanala sa pripadajućim vibracijama: istezanja: alifatska (2980-2860 cm^{-1}), aldehidna C-H (2715 cm^{-1}), C=O (1728 cm^{-1}), savijanje C-H aldehida (1381 cm^{-1})[10]

2.3.8. Karboksilne kiseline, karboksilatni anion, esteri i laktoni

U tekućem i čvrstom stanju te u CCl_4 za koncentracije iznad 0,01 mol dm^{-3} karboksilne kiseline postoje kao dimeri. Uzrok tome su jake vodikove veze, a njihova jačina objašnjava se velikim udjelom ionskog karaktera veze. Vibracije istezanja slobodne hidroksilne skupine opažaju se samo u jako razrijeđenim otopinama i nepolarnim otapalima te u plinovitoj fazi. Dimeri karboksilnih kiselina daju intenzivnu i široku vrpcu O-H istezanja u području 3300-2500 cm^{-1}. Slabije vrpce C-H istezanja superpozicionirane su uz široku O–H vrpcu.

Vrpce C=O istezanja intenzivnije su od aldehidnih i ketonskih pa monomerne zasićene kiseline apsorbiraju pri 1760 cm^{-1}. Karboksilni dimer posjeduje centar simetrije pa samo asimetrično istezanje C=O apsorbira u IR-u. Vodikove veze i rezonancija slabe C=O vezu i smanjuju joj frekvenciju apsorpcije pa dimer apsorbira u području 1720-1706 cm^{-1}.

Intramolekularne vodikove veze smanjuju vrijednost vibracije C=O istezanja više od intermolekularnih pa tako salicilna kiselina ima apsorpcijsku vrpcu pri 1665 cm^{-1} , a *para*-hidroksibenzojeva kiselina pri 1680 cm^{-1}. Konjugacija pomiče apsorpcijsku vrpcu karbonilne skupine prema 1710-1680 cm^{-1} dok supstitucija elektronegativnom skupinom poput halogena na α-ugljikovu atomu povećava vrijednost valnog broja za 10-20 cm^{-1}. U tekućem stanju i otopini takvih spojeva dolazi do rotacijske izomerije pa postoje dvije vrpce C=O istezanja.

Hidroksilna skupina karboksilne kiseline uzrok je vrpcama C-O istezanja i O-H savijanja u spektru karboksilne kiseline koje se nalaze oko 1320-1210 cm^{-1} i 1440-1395 cm^{-1}. Obje su rezultat interakcija između C-O istezanja i savijanja C-O-H u ravnini. Intenzivnija vrpca oko 1315-1280 cm^{-1} za dimere odnosi se na C-O istezanje i pojavljuje se kao dublet.

Vrpca C-O-H savijanja srednjeg inteziteta pojavljuje se oko 1440-1395 cm^{-1}, kao strižna vibracija CH_2 vezanog na karbonil. Jedna od karakterističnih vrpci spektra dimernih kiselina rezultat je savijanja O-H van ravnine, srednjeg je inteziteta pri 920 cm^{-1}.

Karboksilatni anion ima dvije veze koje su po redu veze između jednostruke i dvostruke. Između njih dolazi do jake sprege pa ima dvije vrpce: jako asimetrično istezanje oko 1650-1550 cm^{-1} i slabije simetrično oko 1400 cm^{-1}.

Esteri i laktoni imaju dvije jake vrpce C=O i C-O istezanja, intenzivnija je ona C=O i odvija se pri frekvencijama višim nego kod ketona jer elektron odvlačeći efekt (induktivni efekt) kisika povećava konstantu sile karbonilne veze.

Vrpca apsorpcije C=O veze zasićenih alifatskih estera (osim formata) nalazi se u području 1750-1735 cm^{-1}, a kod formata, α,β-nezasićenih i bezoatnih estera u području 1730-1715 cm^{-1}. Konjugacija ima mali ili nikakav utjecaj na frekvenciju apsorpcije C=O pa je ona neznatno povećana, a α-halogenska supstitucija povećava frekvenciju pa primjerice etil trikloroacetat apsorbira pri 1770 cm^{-1}.

Kod oksalata i α-keto estera sa slabim ili nikakvim interakcijama među karbonilnim skupinama apsorpcija se zbiva u području 1755-1740 cm^{-1}. Međutim u spektru β- keto estera gdje može doći do enolizacije vrpca se uočava oko 1650 cm^{-1} zbog vodikove veze između C=O estera i enolne hidroksilne skupine.

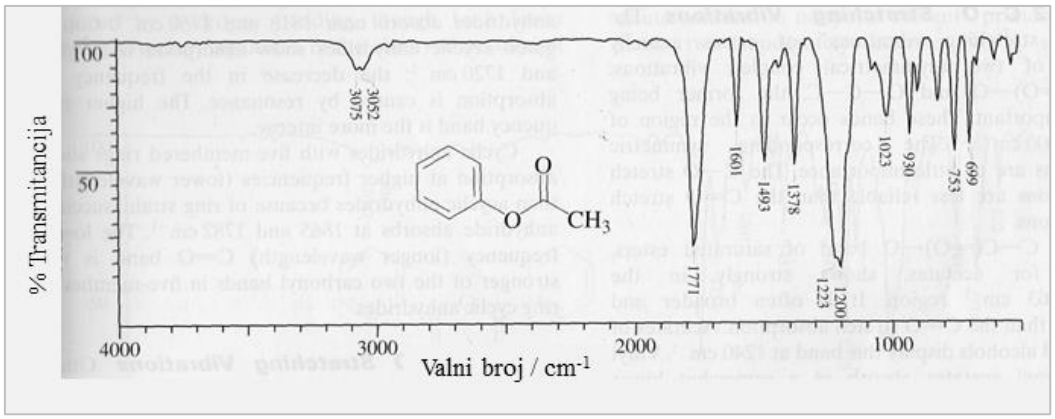
Karbonilna apsorpcija zasićenih δ-laktona (šesteročlani prsten) odvija se u istoj području kao kod lanca nekonjugiranih estera. Nezasićenost pored C=O skupine smanjuje karbonilnu apsorpciju, a pored –O– ju povećava.

Zasićeni γ-laktoni (peteročlani prstenovi) apsorbiraju pri kraćim valnim duljinama od estera i δ-laktona, 1797-1760 cm^{-1}. Nezasićenost ima isti utjecaj kao kod δ-laktona. Dvostuka veza pored –O– nezasićenih laktona uzrokuje jaku apsorpciju C=C veza u području 1685-1660 cm^{-1}.

Vibracija istezanja veza C–O estera rezultat je dvije asimetrične spregnute vibracije: C–(C=O)–O i O–C–C. Ove vrpce pojavljuju se u području 1300-1000 cm^{-1} dok su odgovarajuće simetrične vibracije manje važnosti. C-(C=O)-O vrpca zasićenih estera (osim acetata) nalazi se u području od 1210-1163 cm^{-1}. Istezanje veza C-(C=O)-O estera α,β-nezasićenih kiselina daje višestruke vrpce u području 1300-1160 cm^{-1}.

Acetati zasićenih alkohola pokazuju vrpcu pri 1240 cm^{-1}, vinil i fenil acetati apsorbiraju pri 1190-1140 cm^{-1}, a esteri aromatskih kiselina apsorbiraju u području 1310-1250 cm^{-1}. Analogni tip istezanja u laktonima je opažen u području 1250-1111 cm^{-1}.

O-C-C vrpca estera primarnih alkohola pojavljuje se oko 1164-1031 cm^{-1}, a ona sekundarnih alkohola oko 1100 cm^{-1}. Metilni esteri dugolančanih masnih kiselina imaju tri vrpce pri 1250,1205 i 1175 cm^{-1} od čega je ona kod 1175 cm^{-1} najjača.[10]



Slika 2.3.8.1. Prikaz asigniranog IR spektra fenil-acetata sa pripadajućim vibracijama: aromatsko istezanje C-H (3075 cm^{-1}, 3052 cm^{-1}*), istezanje C=O (1771* cm^{-1}*, veća vrijednost zbog rezonancije aromata), C-C istezanja prstena (1601* cm^{-1}*), simetrično (1378* cm^{-1}*) i asimetrično (1493* cm^{-1}*) istezanje* CH_3*, C(=O)-O istezanje acetata (1223* cm^{-1}*), asimetrično istezanje O-C-C (1200* cm^{-1}*)* [10]

2.3.9. Kiseli halogenidi i anhidridi karboksilnih kiselina

Kiseli halogenidi pokazuju jaku apsorpciju u području C=O istezanja pa primjerice acetil fluorid u plinovitoj fazi apsorbira oko 1869 cm^{-1}. Nekonjugirani kiseli kloridi apsorbiraju u području od 1815-1785 cm^{-1}, konjugirani pri nešto nižim frekvencijama, a aromatski snažno apsorbiraju pri 1800-1770 cm^{-1}.

Anhidridi u karbonilnoj području imaju dvije vrpce: simetričnog i asimetričnog istezanja. Zasićeni aciklički anhidridi apsorbiraju oko 1818 cm^{-1} i 1750 cm^{-1}, a konjugirani aciklički anhidridi oko 1775 cm^{-1} i 1720 cm^{-1} (smanjenja zbog rezonancije). Ciklički anhidridi apsorbiraju pri višoj frekvenciji nego aciklički zbog napetosti prstena pa tako sukcinil anhidrid apsorbira pri 1865 cm^{-1} i 1782 cm^{-1}.

Druge jake vrpce koje se pojavljuju u spektru anhidrida su rezultat vibracija C–O istezanja. Nekonjugirani ravnolančani anhidridi apsorbiraju oko 1047 cm^{-1}, a ciklički oko 952-909 cm^{-1} i 1299-1176 cm^{-1}. (ref. 10)

2.3.10.Amidi i laktami

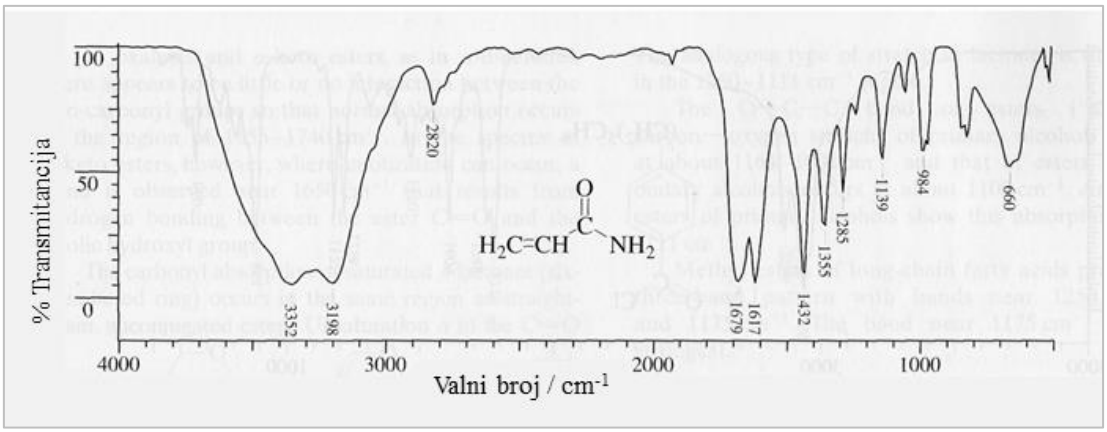
Karbonilna apsorpcijska vrpca poznata je kao *amid I vrpca*, a položaj joj ovisi o stupnju vodikovih veza i fizikalnom stanju spoja. Čvrsti uzorci primarnih amida imaju jaku vrpcu oko 1650 cm^{-1}, a razrijeđene otopine oko 1690 cm^{-1}. Čvrsti uzorci sekundarnih amida apsorbiraju pri 1640 cm^{-1}, a razrijeđene otopine oko 1680 cm^{-1} ili 1700 cm^{-1}. Tercijalnim amidima položaj vrpce ovisi samo o fizikalnom stanju jer do vodikovih veza ne može doći pa apsorbiraju u rasponu 1680-1630 cm^{-1}.

U razrijeđenim otopinama ili nepolarnim otapalima primarni amidi pokazuju dvije vrpce N-H istezanja (simetričnog i asimetričnog) oko 3520 cm^{-1} i 3400 cm^{-1}, dok sekundarni amidi i laktami pokazuju samo jednu. Čvrstim uzorcima se zbog vodikovih veza vrpce nalaze pri 3350 cm^{-1} i 3180 cm^{-1}. Istezanje slobodne N-H prisutno je u razrijeđenoj otopini u području 3500-3400 cm^{-1} i aktivnije je za *trans*-izomere. U koncentriranim otopinama i čvrstim uzorcima slobodna N-H vrpca zamjenjena je s više vrpci u području 3330-3060 cm^{-1} zbog mogućnosti dimera i polimera.

Primarni amidi pokazuju oštru apsorpcijsku vrpcu u razrijeđenim otopinama (*amid II vrpca*) koja nastaje uslijed savijanja N-H pri frekvenciji nižoj od C=O sa intezitetom ½ ili ⅓ C=O vrpce. Vrpca se pojavljuje oko 1620-1590 cm^{-1} i obično je odvojena od *amid I vrpce*. U koncentriranim otopinama moguće je više vrpci. Priroda R u R–C(=O)–NH_2 ima mali utjecaj na *amid II vrpcu*. Sekundarni acikličkі amidi u čvrstom stanju *amid II vrpcu* imaju u području 1570-1515 cm^{-1}, a u razrijeđenoj otopini u 1550-1510 $cm^{-}1$. Dolazi uz slabiju vrpcu pri 1250 cm^{-1}, a rezultat je interakcije savijanja N-H i istezanja C-N u grupi C–N–H.

Vrpca C–N istezanja primarnih amida odvija se oko 1400 cm^{-1}, a šira vrpca srednjeg inteziteta u području 800-666 cm^{-1} spektra primarnih i sekundarnih amida rezultat je N-H klatanja. Ista vrpca laktamima je oko 800-700 cm^{-1}. Čvrsti uzorci laktama snažno apsorbiraju oko 3200 cm^{-1} zbog istezanja N–H, a vrpca se ne pomiče razjeđenjem jer *cis*-konformacija NH ostaje i pri jako niskim koncentracijama.

Laktami sa šesteročlanim prstenom karbonilnu vrpcu pokazuju oko 1650 cm^{-1}, peteročlani (γ-laktami) u području 1750-1700 cm^{-1} dok četveročlani (β-laktami) apsorbiraju pri 1760-1730 cm^{-1}. Fuzija laktamskog prstena s drugim prstenovima može povećati vrijednost za 20-50 cm^{-1}.(ref. 10)



Slika 2.3.10.1. Prikaz asigniranog IR spektra prop-2-enamida sa pripadajućim vibracijama: simetrično (3198 cm^{-1}) i asimetrično (3352 cm^{-1}) istezanje N-H (spregnuto,primarni amid,vodikove veze), C=O istezanje - amid I vrpca (1679 cm^{-1}), N-H savijanje – amid II vrpca (1617 cm^{-1}), C-N istezanje (1432 cm^{-1}), savijanje N-H van ravnine (700-600 cm^{-1})[10]

2.3.11.Amini i soli amina

Primarni amini u razrijeđenim otopinama daju dvije vrpce istezanja slobodne N-H (simetričnog i asimetričnog): oko 3500 cm^{-1} i 3400 cm^{-1}. Sekundarni amini pokazuju jednu slabu vrpcu oko 3350-3310 cm^{-1}. Vodikove veze pomiču vrpce prema većim valnim duljinama. Alifatski primarni amini apsorbiraju pri 3400-3300 cm^{-1} i 3300-3250 cm^{-1}, a aromatski pri višim. Spektri tekućih primarnih i sekundarnih amina kod vrpce istezanja N-H imaju signal gornjeg tona NH savijanja sa strane nižih valnih brojeva. Tercijalni ne apsorbiraju u ovom području.

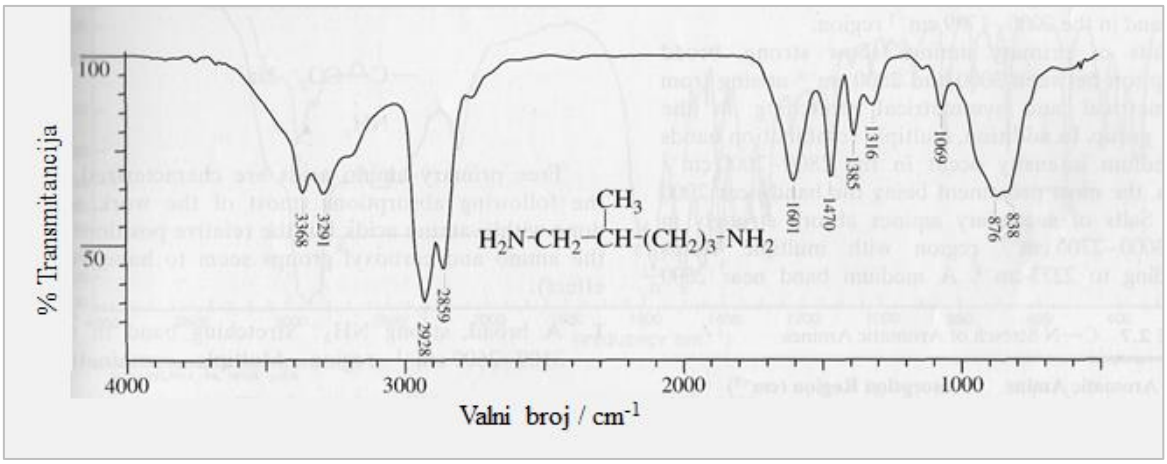
Vrpca N-H savijanja (strižna vibracija) primarnih amina u području 1650-1580 cm^{-1} srednjeg je do jakog inteziteta. Savijanje je detektirano i u spektru alifatskih sekundarnih amina na 1515 cm^{-1}. Tekući uzorci primarnih i sekundarnih amina pokazuju apsorpciju pri 909-666 cm^{-1} zbog N-H klatanja, a točan položaj ovisi o stupnju vodikovih veza.

Srednje do slabe apsorpcijske vrpce istezanja nekonjugiranih C-N veza primarnih, sekundarnih i tercijalnih alifatskih amina pojavljuju se u području od 1250-1020 cm^{-1} i u sprezi su sa istezanjima susjednih veza. Pozicija vrpce ovisi o klasi amina i obrascu supsitucije na α-ugljiku. Jaka apsorpcijska vrpca C-N istezanja aromatskih amina je oko 1342-1266 cm^{-1}.

Intenzivna vrpca N-H istezanja amonijeva iona nalazi se oko 3300-3030 cm^{-1}. Soli primarnih amina pokazuju je pri 3000 i 2800 cm^{-1} (simetrična i asimetrična istezanja) . U području 2800-2000 cm^{-1} je najbitnija vrpca na 2000 cm^{-1}. Soli sekundarnih amina

apsorbiraju u području 3000-2700 cm^{-1} uz vrpce do 2273 cm^{-1}, soli tercijalnih amina oko 2700-2250 cm^{-1} dok one kvaternih mogu ne posjedovati vrpce N-H istezanja.

Vrpca N-H savijanja amonijeva iona nalazi se blizu 1429 cm^{-1}. Vrpce soli primarnih amina (1600-1575 cm^{-1} i 1550-1504 cm^{-1}) nastaju zbog asimetričnog i simetričnog savijanja N-H. Soli sekundarnih amina apsorbiraju oko 1620-1560 cm^{-1}, a solima tercijalnih amina je ta vrpca slaba i nije od velikog značaja.[10]



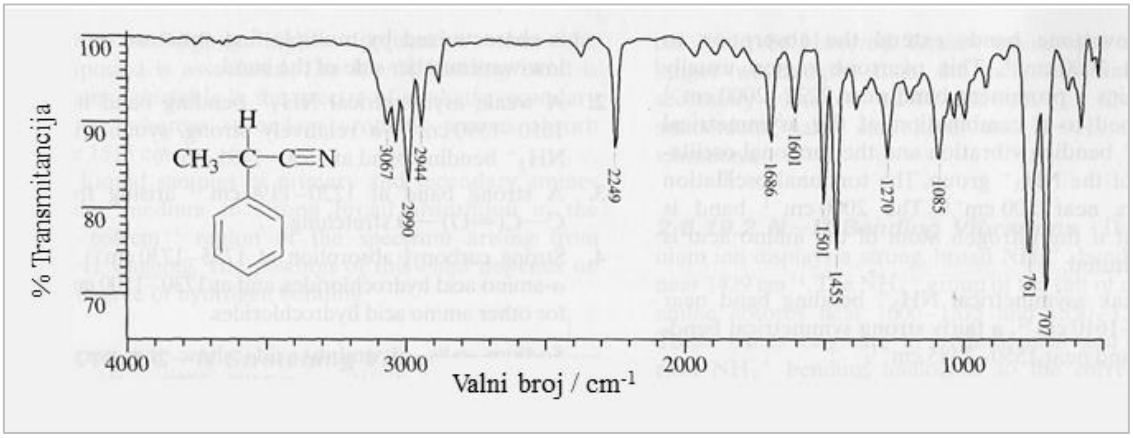
Slika 2.3.11.1. Prikaz asigniranog IR spektra 2-metil-1,5-pentandiamina s pripadajućim vibracijama: simetrično (3291 cm^{-1} sa dodatnim signalom na 3200 cm^{-1} zbog preklapanja s gornjim tonom vrpce 1610 cm^{-1}) i asimetrično (3368 cm^{-1}) istezanje N-H (vodikove veze, primarni amin spregnuti dublet), alifatsko C-H istezanje (2928 cm^{-1}, 2859 cm^{-1}*), N-H savijanje (scissoring) (1601 cm^{-1}), CH_2 scissoring (1470 cm^{-1}), istezanje C-N (1069 cm^{-1}), N-H mahanje (900-700 cm^{-1} u čistom uzorku)*[10]

2.3.12. Nitrili, izonitrili, cijanati, izocijanati, tiocijanati, izotiocijanati i spojevi koji sadrže N=N skupinu

Spektar nitrila (R–C≡N) ima slabe ili srednje jake apsorpcijske vrpce u području istezanja trostruke veze. Alifatski nitrili apsorbiraju oko 2260-2240 cm^{-1}. Elektron odvlačeći atomi poput kisika ili klora na α-ugljiku pored C≡N skupine smanjuju intezitet apsorpcije. Konjugacija pomiče apsorpciju do područja od 2240-2222 cm^{-1} i povećava intezitet vrpce (aromatski nitrili).

Izonitrili (R–N≡C), cijanati (R–O–C≡N), izocijanati (R–N=C=O), tiocijanati (R–S–C≡N) i izotiocijanati (R–N=C=S) pokazuju istezanja trostruke veze ili kumulativne veze u području 2280-2000 cm^{-1}.

Vibracija istezanja N=N simetričnog *trans*-azo spoja zabranjena je u IR-u, ali apsorbira oko 1576 cm^{-1} u Ramanovom spektru. Nesimetrični *para*-supstituirani azobenzeni u kojima je supstituent elektron-donirajuća skupina apsorbiraju oko 1429 cm^{-1}. Vrpce su slabe zbog nepolane prirode veze.[10]



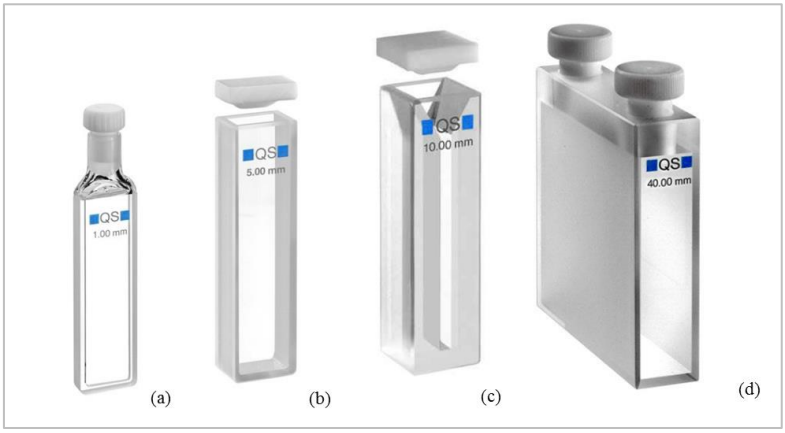
Slika 2.3.12.1. Prikaz asigniranog IR spektra α-metil-benzil cijanida sa pripadajućim vibracijama: aromatski istezanje C-H (3067 cm^{-1}, 3030 cm^{-1}), alifatsko istezanje C-H (2990 cm^{-1}, 2944 cm^{-1}), C≡N istezanje (2249 cm^{-1}), savijanje C-H (aromatskog prstena) van ravnine (761 cm^{-1})[10]

2.4. Tehnike uzorkovanja u UV/VIS i IR spektroskopiji

2.4.1. UV/VIS spektroskopija

Spektrofotometar koji se koristi za snimanje UV/VIS spektara ne razlikuje se u mnogom od spektrofotometara za ostala područja spektra osim što se kao izvor koristi volframova lampa (za valne duljine veće od 375 nm) ili deuterijska lampa (za manje vrijednosti).

Najčešće se koriste kivete od 1 cm od sintetičkog ili prirodnog kvarca (slika 2.4.1.1.). Zbog apsorpcije stakla pri 300 nm staklene kivete nisu pogodne za analizu organskih uzoraka. Kako ne bi došlo do ogrebotina kiveta i time do pogreški prilikom mjerenja, potrebno ih je koristiti uz oprez i skladištiti ih na odgovarajući način.



Slika 2.4.1.1. Kvarcne kivete namijenjene za snimanje UV/VIS spektara s ubrušenim i prozirnim stijenkama različitih debljina: (a) 1 mm (b) 5mm (c) 10 mm (d) 40mm [12]

Zbog veće točnosti usporedno se snimaju referentni uzorak i uzorak koji analiziramo. Otapala također apsorbiraju zračenje pa se koriste razrijeđene otopine uz otapala koja su prozirna pri valnim duljinama kod kojih se spektar snima. Razrijeđene otopine posjeduju vrpce koje su u koncentriranijim otopinama preslabe. Otopine se pripremaju u odmjernim tikvicama i standardiziraju se. Koncentracije otopina obično su oko 0,1 mol dm^{-3} , a razrjeđivanje se odvija u znanom omjeru.

Za otopine koje ne slijede Beer-Lambertov zakon spektri snimani pri različitim koncentracijama se ne poklapaju.

Elektronska spektroskopija može se provoditi za valne duljine iznad 200 nm no za snimanje ispod 200 nm koristi se UV u vakuumu jer ispod 200 nm apsorbira kisik iz zraka.[8]

2.4.2. Infracrvena spektroskopija

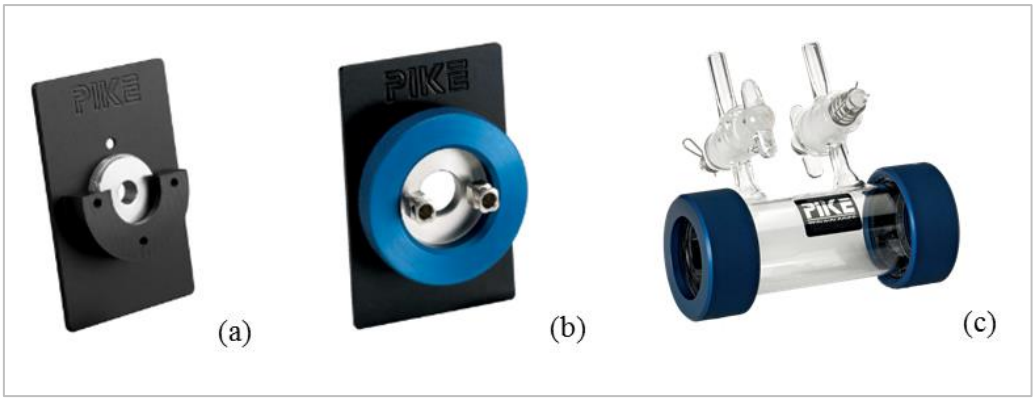
Tehnike uzorkovanja u IR spektroskopiji ovise o prirodi i agregacijskom stanju uzorka zbog promjena međumolekularnih sila. U spektru su razlike vidljive u obliku frekvencijskih pomaka ili dodatnih vrpci.

Plinoviti uzorci se snimaju u posebnim nosačima sa pločicama od NaCl-a na krajevima. Kako bi se poboljšala osjetljivost zraku se reflektira višestruko kroz uzorak. U plinovitoj fazi se rotacijske promjene slobodno odvijaju i te niskoenergijske vibracije mogu dati vibracijske vrpce viših energija.

Tekući uzorci snimaju se u obliku tankog filma, između pločica od soli poput NaCl, CsI i sl. Debljina nanesenog filma ovisi o uzorku no obično je oko 0,1-0,3 mm. Tekući ili kruti uzorci mogu se snimati i u obliku otopine pri čemu se odabire otapalo u kojem je uzorak dobro topljiv, a ono ne ometa njegove signale tj. ne preklapaju se. Usporedno se snimaju čisto otapalo i otopina kako bi se mogli eliminirati signali otapala.

Kruti uzorci snimaju se u obliku KBr pastile koje se pripremaju usitnjavanjem uzorka u tarioniku sa KBr u omjeru otprilike 1:1000 te kompresijom dobivenog praha u pastilu. Pritom se pazi da se sva priprema za analizu i sama analiza obavlja u suhoj okolini zbog apsorpcije vode pri 3500 cm^{-1}. Usitnjavanje se vrši kako bi se izbjeglo raspršenje zračenja, odnosno čestice koje su dovoljno sitne imaju raspršenje u veličini neznatnoj za IR dio jer su manje od valne duljine samog zračenja. Neki spojevi imaju više polimorfa odnosno više kristalnih vrsta pa se i njihovi IR spektri razlikuju [8,10]

Na Slici 2.4.2.1. prikazani su nosači za snimanje uzoraka IR spektroskopijom.



Slika 2.4.2.1. Nosači za uzorke u IR spektroskopiji: (a) nosač za krute uzorke - KBr pastilu (b) nosač za tekuće uzorke sa NaCl pločicama (c) nosač za plinovite uzorke[13]

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology ("Gold Book"),* 2nd edition (sastavili A. D. McNaught i A. Wilkinson), Blackwell Scientific Publications, Oxford ,1997.
2. T. Cvitaš, *Fizikalna kemija,* Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2014. – interna skripta (verzija iz 2014.)
3. https://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html (datum pristupa 7. kolovoza 2017.) - preporučene vrijednosti fizikalnih konstanti, CODATA (*Committee on Data for Science and Technology*)
4. www.chemguide.co.uk/analysis/uvvisible/specbutadiene.gif (datum pristupa 17. srpnja 2017.) - preuzeta slika prilagođena je prema literaturnom izvoru
5. J.Clayden, N. Greeves, S. Warren , *Organic Chemistry,* 2nd edition, UOP Oxford, 2012., str. 147.-148. - preuzete slike prilagođene su prema literaturnom izvoru
6. R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941.) *1123. "Structure and the Absorption Spectra of α,β-Unsaturated Ketones"*
7. L. F. Fieser, M. Fieser, S. Rajagopalan *J. Org. Chem.* **13** (1948.) 800.-806. *"Absorption Spectroscopy and the Structures of the Diosterols"*
8. W. Kemp, *Organic Spetroscopy*, Macmillan, London, 1975., str. 8.-75., 153.-184.
9. www.chromacademy.com/lms/sco534/images/P10-spectrum.jpg (datum pristupa 18. srpnja 2017.) - slika je preuzeta i prilagođena prema literaturnom izvoru
10. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th edition, John Wiley and Sons Inc., New York, 2005., str.72.-127.
    - skenirane slike prilagođene su prema literaturnom izvoru
11. P. Beauchamp, *Spectroscopy,* California State Polytechnic University, Pomona, 2017., str 20. (http://www.cpp.edu/~psbeauchamp/pdf/318&319_lab_syllabus.pdf - priručnik preuzet 4. kolovoza 2017.)
12. http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html?TablePage=104902943 (datum pristupa 4. kolovoza 2017.) – preuzete slike
13. http://www.piketech.com (datum pristupa 4. kolovoza 2017.) – preuzete slike