

## Vibracijsko-rotacijska spektroskopija

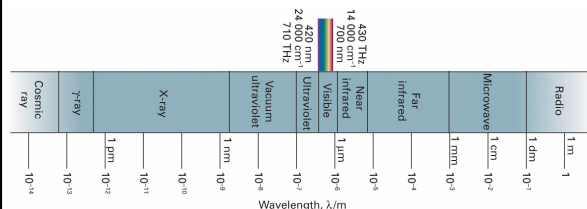
### IR spektrometri

### Primjena i interpretacija IR spektara

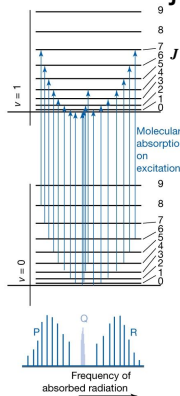
## Vibracijsko-rotacijska spektroskopija

IR spektroskopija:  $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$

NIR spektroskopija:  $10000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$



## Vibracijsko-rotacijski spektri



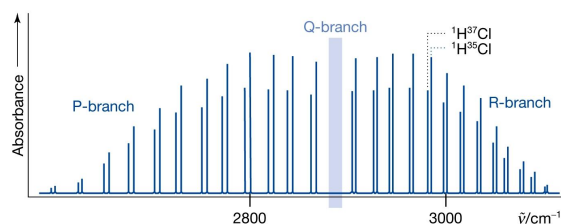
Dozvoljeni "vjerovatni" prijelazi su oni kod kojih je  $\Delta v = \pm 1$  i  $\Delta J = 0, \pm 1$ .

Za prijelaz  $v+1 \leftarrow v$ , molekula može promijeniti  $\Delta J = 0, \pm 1$ .

$Q, P$  i  $R$  označavamo apsorpcijske vrpce za prijelaz  $v+1 \leftarrow v$  pri čemu se  $\Delta J$  promijeni za  $0, -1$  i  $+1$ .

## Vibracijsko-rotacijski spektri

Vibracijsko-rotacijski (IR) spektar plinovitog HCl visoke razlučivosti:

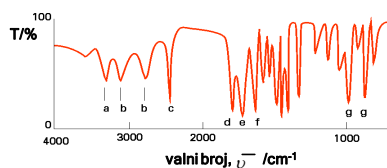


## Vibracijsko-rotacijski spektri

IR spektar izmjeren spektrometrom vrlo visoke razlučivosti uzorka u plinskoj fazi sastoji se od mnoštva vrlo bliskih apsorpcijskih linija.

IR spektar izmjeren za krute ili tekuće uzorke sastoji se užih ili širih apsorpcijskih vrpca.

Apsorpcijska vrpca dolazi od toga što prijelaz između vibracijskih stanja može biti iz velikog broja energetski vrlo bliskih rotacijskih stanja.



## IR spektrometri

Spektrometri mjere apsorpcijske ili emisijske spektre.

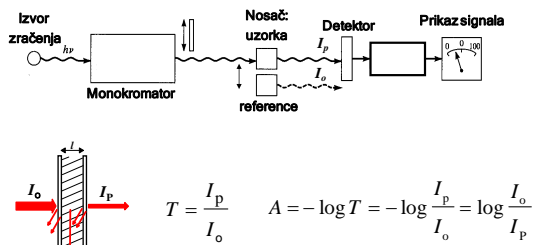
Osnovne karakteristike spektrometara su mjerno područje, razlučivost i osjetljivost.

IR spektrometre prema konstrukciji možemo podijeliti na:

- Konvencionalne instrumente s dvije zrake.
- Fourier Transform IR (FTIR) spektrometre.

Prednosti FTIR spektrometra su veća osjetljivost i bolji odnos signala i šuma kod mjerenja.

## IR spektrometri



## Izvor zračenja IR spektrometra

Izvor zračenja mora biti stabilan i snažan izvor elektromagnetskog zračenja energije u mjerom području spektrometra.

Kod IR i FTIR spektroskopa za područje mjerenja od 200-4000  $\text{cm}^{-1}$  kao izvor zračenja koristi se:

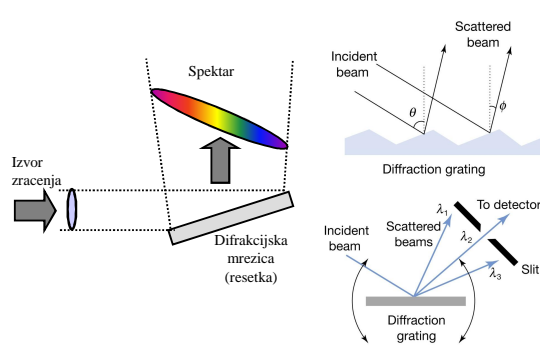
- Nernstov štapić (Oksidi Cirkonija, Itrija ili Cerija zagrijani na 1000 - 2000 K).
- GLOBALAR (Silicijev karbid zagrijan na 1500 K).

## Monokromator IR spektrometra

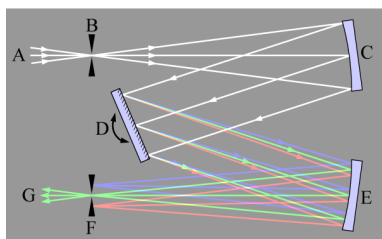
Monokromator omogućuje izbor valne duljine (frekvencije) mjerenja. Sastoji se od disperzijskog elementa i sustava optike.

Disperzijski element je kod IR spektrometara difrakcijska rešetka a kod FT-IR Michelsonov interferometar.

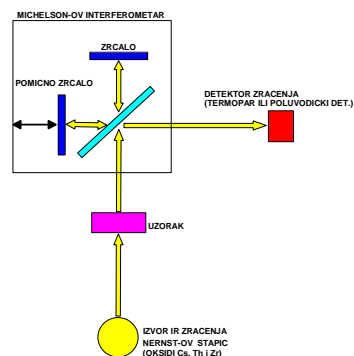
## Disperzni elementi-difrakcijska rešetka



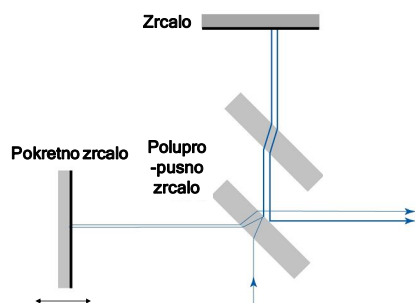
## Monokromator IR spektrometra



## FT IR spektrometar

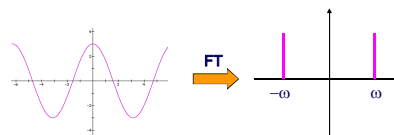


## Michelsonov interferometar

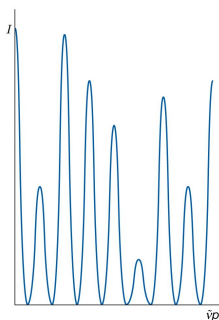


## Fourierova transformacija

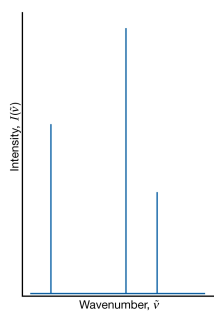
Ovisnost (funkciju) intenziteta signala o vremenu transformira u ovisnost intenziteta o frekvenciji (SPEKTAR).



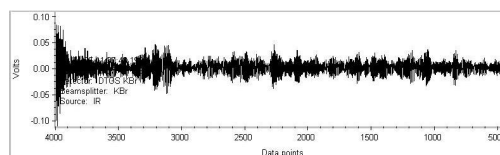
## Interferogram



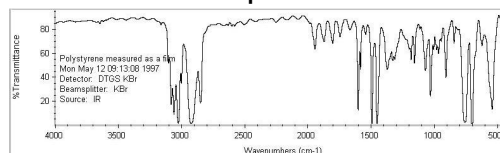
## IR-spektar nakon FT



## Interferogram

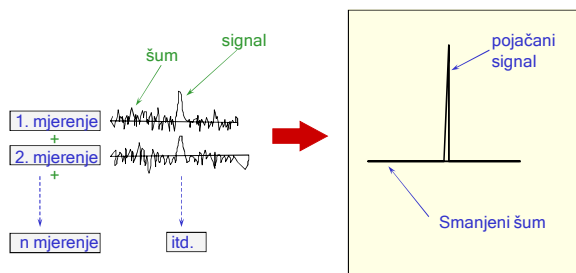


## IR spektar



## Fourierova transformacija

Pojačavanje signala u odnosu na šum kod FTIR spektrometra:



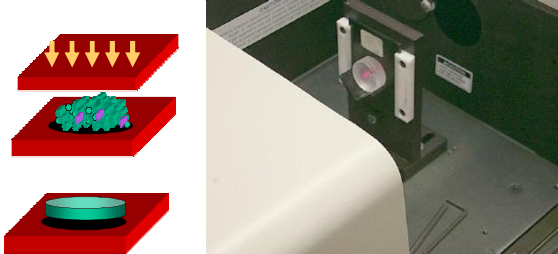
## Nosači uzorka

Uzorci mogu biti u čvrstoj, tekućoj ili plinskoj fazi:

- Krutine: pelete KBr ili NaCl u količini od 0.2-1 mg po 200 mg KBr ili NaCl. Debljina sloja 1-3 mm.
- Tekući uzorci (otopine): stavljene kivete s prozorima od KBr, NaCl, ZnS, polietilena, itd.  
Otapalo: Nujol (propustan je za cijeli raspon IR zračenja).  
Duljina optičkog puta je 0.01-1 mm.
- Plinoviti uzorci: sastavljene kivete s prozorima od KBr, NaCl, ZnS.  
Duljina optičkog puta je nekoliko desetaka metara što se postiže višestrukom refleksijom unutar kivete.

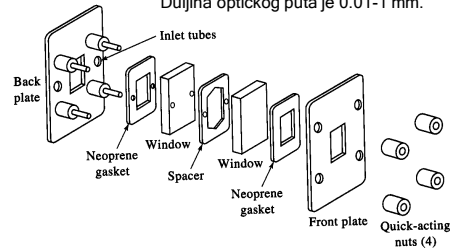
## Kruti uzorci u IR spektroskopiji

Krutine: pelete KBr ili NaCl u količini od 0.2-1 mg po 200 mg KBr ili NaCl. Debljina sloja 1-3 mm.



## Kiveta za tekuće uzorke

Tekući uzorci (otopine): stavljene kivete s prozorima od KBr, NaCl, ZnS, polietilena, itd.  
Otopalo: Nujol (propustan je za veliki raspon IR zračenja).  
Duljina optičkog puta je 0.01-1 mm.



## Kiveta za plinovite uzorke

Plinoviti uzorci: sastavljene kivete s prozorima od KBr, NaCl, ZnS.  
Duljina optičkog puta je nekoliko desetaka metara što se postiže višestrukom refleksijom unutar kivete.



## Detektor IR spektrometra

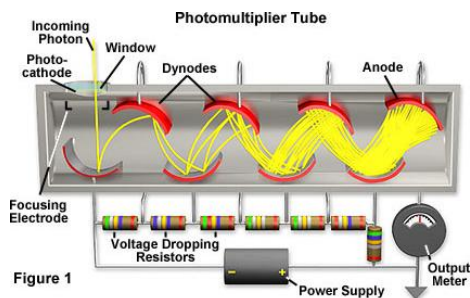
Detektor mjeri intenzitet zračenja, povezan je sa sustavom elektronike.

Kod IR spektrometara kao detektori koriste se:

- Fotomultiplikator.
- Fotodioda.
- Fotovoltaični detektori (termopar).

## Fotomultiplikator

Temelji se na fotoelektričnom efektu, vrlo je osjetljiv i ima vrlo brzi odziv.

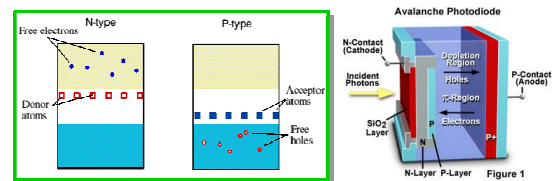


## Fotodioda

Poluvodički elementi sastavljeni od Si ili Ge.

Prednost im je da su vrlo jeftine i zahtijevaju manje složene elektronske sklopove za mjerenje.

Nedostatak je vrlo slaba osjetljivost.



## Fotovoltaični detektori (termopar)

Sastavljeni su od termopara (npr. Hg-Cd-Telurid).

Prednost im je da su vrlo jeftini i zahtijevaju manje složene elektronske sklopove za mjerenje.

Nedostatak je vrlo slaba osjetljivost.

## FTIR spektrometar



## Interpretacija IR spektara

Uvjeti za apsorpciju zračenja u IR području:

IR aktivne su one vibracije u molekuli za koje je  $\Delta\mu \neq 0$

Izborno pravilo: Dozvoljeni su prijelazi za koje je  $\Delta v = \pm 1$  i  $\Delta J = 0, \pm 1$ .

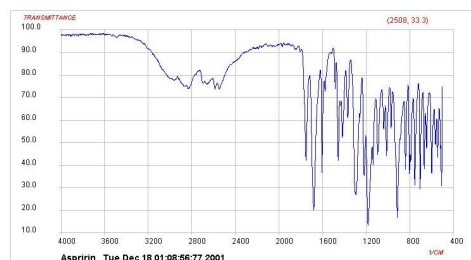
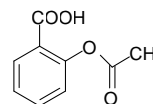
Mjerenjem IR spektra dobiju se apsorpcijske vrpce.

Dobiveni spektri su složeni s velikim brojem apsorpcijskih vrpca.

Broj temeljnih vibracija za molekule je  $3N-6$ .

## Interpretacija IR spektara

Aspirin,  $C_9H_8O_4$ :  $3N-6=57$



## Interpretacija IR spektara

Pojedine funkcionalne skupine unutar molekule, ako se sastoje od težih atoma, mogu izvoditi vibracije gotovo neovisno od ostatka molekule.

Apsorpcijske vrpce mogu pripadati vibracijama funkcionalne skupine.

Interakcije funkcionalne skupine s ostatkom molekule ili s otapalom (npr. vodikova veza, sparivanje iona, solvatacija) mijenja položaj, širinu i intenzitet apsorpcijskih vrpca.

Izmjereni IR spektri uspoređuju se s IR spektrima poznatih molekula.

Poznata su područja apsorpcijskih vrpca za pojedine funkcionalne skupine.

IR spektre i položaj apsorpcijskih vrpca za funkcionalne skupine nalazimo u bazama podataka, tablicama i spektroskopskim priručnicima.

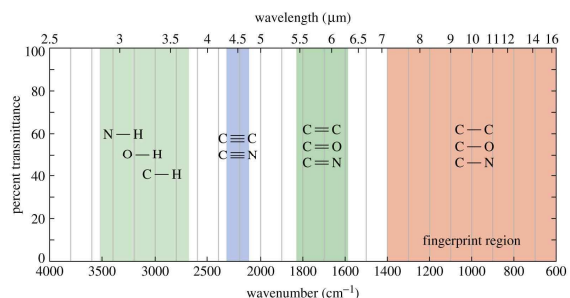
## Interpretacija IR spektara

U interpretaciji IR spektara treba biti vrlo oprezan.

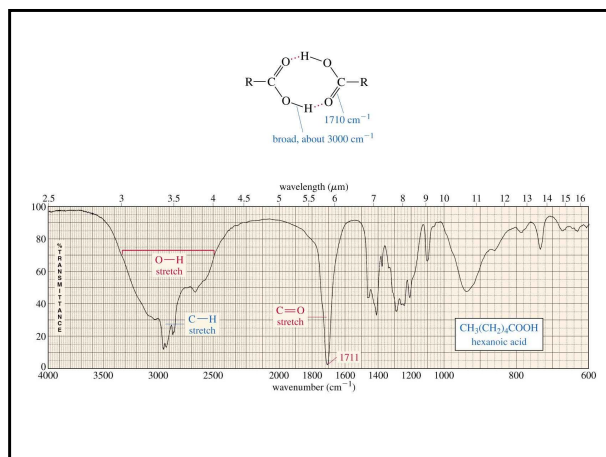
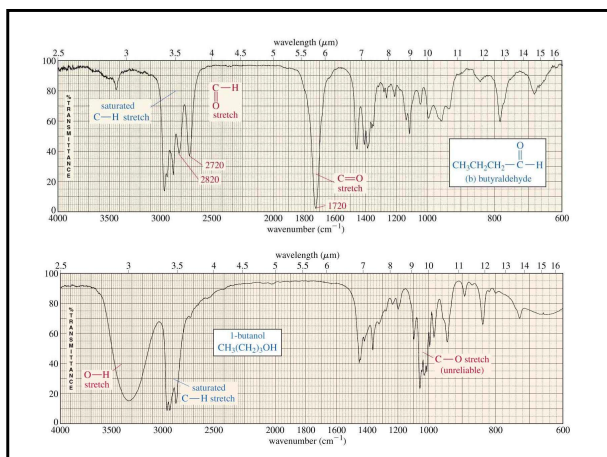
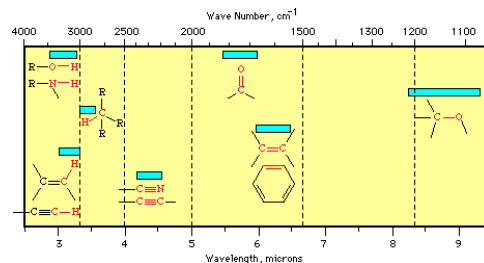
Izostanak apsorpcijske vrpce na tipičnom mjestu neke funkcionalne skupine znači da te skupine nema u molekuli.

Prisustvo apsorpcijske vrpce na mjestu uobičajenom za neku funkcionalnu skupinu ne znači nužno da je u molekuli i prisutna ta skupina. Ako smo sigurni da u uzorku nema niti jedne druge funkcionalne skupine koja ima apsorpciju na tom mjestu, onda možemo reći da je u uzorku prisutna ta određena skupina.

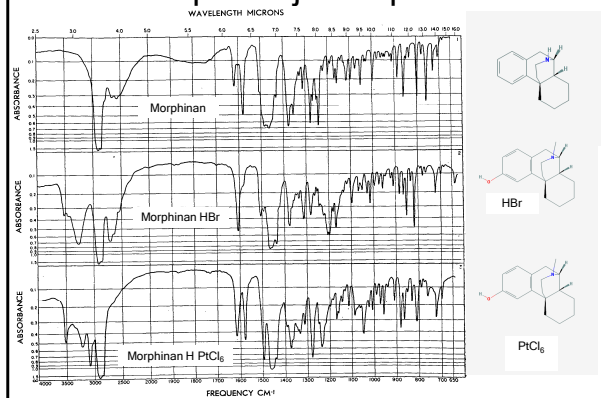
## Interpretacija IR spektara



## Interpretacija IR spektara



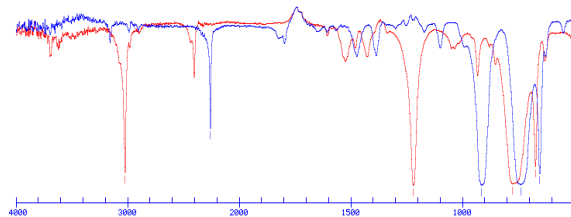
## Interpretacija IR spektara



## Interpretacija IR spektara

$\text{CHCl}_3$  i  $\text{CDCl}_3$

3000  $\text{cm}^{-1}$  C-H istezanje  
2300  $\text{cm}^{-1}$  C-D istezanje



## Primjena IR spektroskopije

U svakodnevnoj uporabi u farmaceutskom analitičkom i kemijskom laboratoriju u kontroli kvalitete i razvoju lijekova.

Kvalitativna primjena IR spektroskopije, uz određivanje strukture molekula, je identifikacija nepoznatih spojeva i detekcija poznatih spojeva (molekula).

Kvantitativna primjena spektroskopije je mjerenje koncentracije poznatih spojeva u uzorcima. Tako se brojne analitičke metode u kemiji, biokemiji i farmaciji temelje na uporabi IR spektroskopije.

IR spektroskopija je od važnosti u određivanju strukture molekula, npr. određivanju duljine i kuteva veza, jakosti veze.