

IR I RAMANOVA SPEKTROSKOPIJA

DODATNI ZADACI - RJEŠENJA

18. Plinoviti HCl ima vrpcu u infracrvenom spektru pri 2890 cm^{-1} , koja se pojavljuje zbog vibracije istežanja veze vodik-klor.
- Izračunajte konstantu sile veze.
 - Izračunajte valni broj apsorpcijskog maksimuma za molekulu DCl uz pretpostavku da su konstante sile veza HCl i DCl jednake.

a) $\tilde{\nu}(\text{HCl}) = 2890 \text{ cm}^{-1} = 289000 \text{ m}^{-1}$

$$\mu(\text{HCl}) = \frac{m(^1\text{H}) m(^{35}\text{Cl})}{m(^1\text{H}) + m(^{35}\text{Cl})} = \frac{u \cdot 35 u}{u + 35 u} = 1,61 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\tilde{\nu}(\text{HCl}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(\text{HCl})}{\mu(\text{HCl})}}$$

$$k(\text{HCl}) = (2\pi c \tilde{\nu}(\text{HCl}))^2 \mu(\text{HCl}) = 479,07 \text{ N/m}$$

b) $k(\text{HCl}) \approx k(\text{DCl})$

$$\mu(\text{DCl}) = \frac{m(^2\text{D}) m(^{35}\text{Cl})}{m(^2\text{D}) + m(^{35}\text{Cl})} = \frac{2 u \cdot 35 u}{2 u + 35 u} = 3,14 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\tilde{\nu}(\text{DCl}) = \tilde{\nu}(\text{HCl}) \sqrt{\frac{\mu(\text{HCl})}{\mu(\text{DCl})}} = 2072 \text{ cm}^{-1}$$

19. Odredite valni broj vibracije istežanja veze $\text{C}\equiv\text{N}$ u molekuli HCN uz pretpostavku da konstanta sile veze iznosi približno 16 N cm^{-1} .

$$k(\text{CN}) = 16 \text{ N cm}^{-1} = 1600 \text{ N m}^{-1}$$

$$\mu(\text{CN}) = \frac{m(^{12}\text{C}) m(^{14}\text{N})}{m(^{12}\text{C}) + m(^{14}\text{N})} = \frac{12 u \cdot 14 u}{12 u + 14 u} = 1,07 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\tilde{\nu}(\text{CN}) = \frac{1}{2 \pi c} \sqrt{\frac{k(\text{CN})}{\mu(\text{CN})}} = 2049 \text{ cm}^{-1}$$

21. Prijelaz između dvije vibracijske energijske razine CO skupine karboksilatnog aniona nekog organskog spoja rezultira IR vrpcom pri 6,43 μm . Izračunajte:
- valni broj ove vrpce;
 - frekvenciju vibracije;
 - konstantu sile veze C=O skupine ovog spoja.

$$\lambda = 6,43 \mu\text{m} = 6,43 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = 155521 \text{ m}^{-1} = 1555,21 \text{ cm}^{-1} \quad \nu = c \tilde{\nu} = 4,67 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$$

$$\mu = \frac{m(^{12}\text{C}) m(^{16}\text{O})}{m(^{12}\text{C}) + m(^{16}\text{O})} = \frac{12 \text{ u} \cdot 16 \text{ u}}{12 \text{ u} + 16 \text{ u}} = 1,14 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

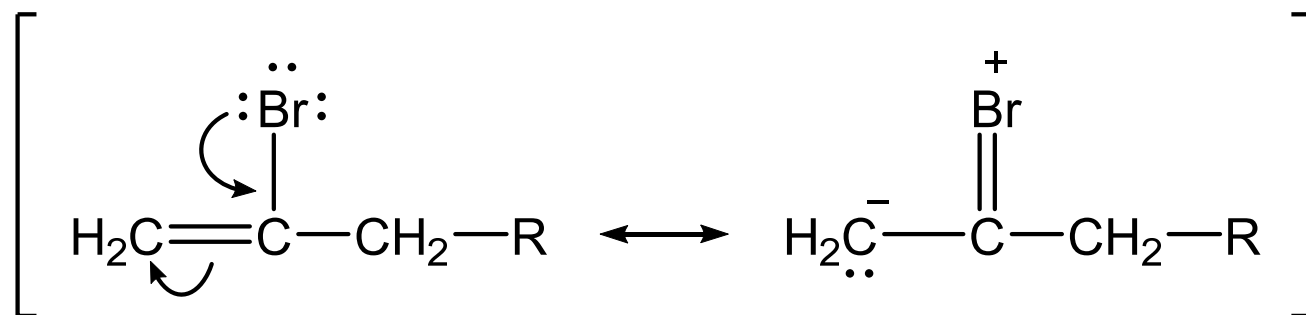
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \Rightarrow k = (2\pi\nu)^2 \mu = 978,5 \text{ N/m}$$

23. Vežanje alilne skupine na krajeve lanca barbiturata povezano je s pojavom snažnih apsorpcijskih vrpca pri 10,1 i 10,8 μm . Kakva bi se promjena u tim apsorpcijskim vrpcaima mogla očekivati zamjenom vodikovog atoma na središnjem ugljikovom atomu alilne skupine bromovim atomom?

$$\lambda_1 = 10,1 \mu\text{m} = 990,1 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda_2 = 10,8 \mu\text{m} = 925,9 \text{ cm}^{-1}$$

Zamjenom vodikovog atoma na središnjem ugljikovom atomu alilne skupine bromovim atomom, nastaju sljedeće rezonantne strukture:



Navedene vrpce odgovaraju deformacijama terminalne CH_2 skupine izvan ravnine, u kojima sudjeluje i $\text{C}=\text{C}$ veza sa središnjim ugljikovim atomom. Zamjenom vodikovog atoma bromovim atomom, ova veza dobiva parcijalno jednostruki karakter. Konstanta sile deformacijske vibracije je stoga manja i vrpce će biti pomaknute prema većim valnim duljinama.

24. Vibracije ugljikova disulfida koje su aktivne u IR spektru, neaktivne su u Ramanovom spektru i obrnuto. Nasuprot tome, vibracije dušikova(I) oksida su istodobno aktivne i u Ramanovom i u IR spektru. Što se na temelju toga može zaključiti o strukturi N_2O i CS_2 ? Objasnite!

Navedeni podaci pokazuju da pravilo isključenja vrijedi za molekulu CS_2 , ali ne i za molekulu N_2O . S obzirom da pravilo isključenja vrijedi samo za molekule s centrom simetrije, može se pretpostaviti sljedeći raspored atoma:

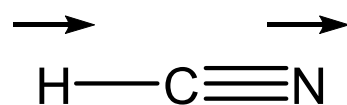
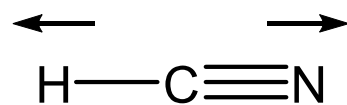


25. Infracrveni spektar molekule HCN ima tri apsorpcijske vrpce pri 3321, 2089 i 712 cm^{-1} . Može li se iz ovih podataka zaključiti je li molekula HCN linearna ili svinuta? Objasnite!

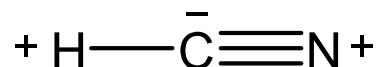
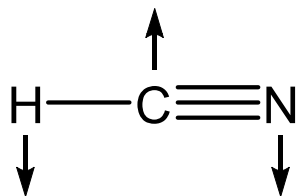
linearna molekula: $3N - 5 = 4$ vibracije

nelinearna molekula: $3N - 6 = 3$ vibracije

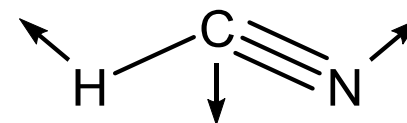
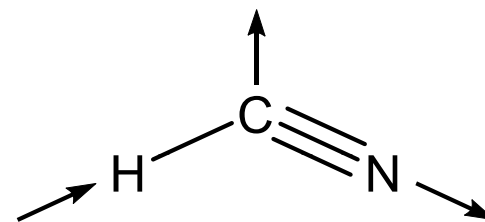
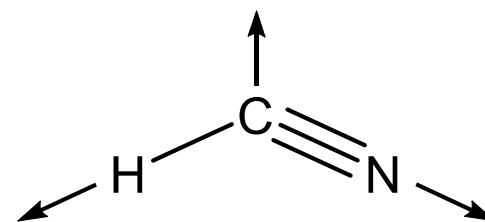
linearna molekula:



degenerirane
vibracije



nelinearna molekula:



HCN kao linearna molekula ima 4 načina vibracije aktivna u IR, od kojih su 2 iste energije (degenerirani), što rezultira trima vrpčama u spektru. HCN kao nelinearna molekula ima 3 načina vibracije aktivna u IR, što opet odgovara trima vrpčama u spektru. Stoga se na temelju navedenih podataka ne može zaključiti je li molekula HCN linearna ili svinuta.

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

Vibracije se skiciraju na isti način kao za etilen (zadatak 16 b). Pritom treba uzeti u obzir da za molekulu *trans*-1,2-dikloretilena vrijedi pravilo isključenja jer ima centar simetrije.

29. a) Poredajte prema padajućim vrijednostima valnih brojeva: C=O, C–H, O–H.

Na položaj (valni broj) vibracijskog maksimuma utječu konstanta sile veze i reducirana masa. S obzirom da je skupina C–H ima najmanju reduciranu masu, njezin valni broj će biti najveći.

Stoga je poredak: $\nu(\text{C–H}) > \nu(\text{O–H}) > \nu(\text{C=O})$

b) "Nujol" je tržišni naziv alifatskog ugljikovodika koji se rabi kao sredstvo za razmuljivanje krutih uzoraka u analizi pomoću spektroskopije IR. Može li se "Nujol" koristiti za analizu spojeva s navedenim funkcijskim skupinama? Objasnite.

Spoju "Nujol" odgovaraju vrpce C–H i C–C istezanja i promjene kuteva pa može doći do potreškoća prilikom identifikacije alifatskih ugljikovodika. S druge strane, to ne predstavlja problem pri identifikaciji spojeva s O–H i C=O skupinama.

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

Prvi gornji ton ili viši harmonik odgovara valnom broju koji je dvostruko veći od valnog broja osnovne vibracije. Ako se prvi gornji ton nalazi pri 1820 cm^{-1} , onda je valni broj osnovne vibracije 910 cm^{-1} .

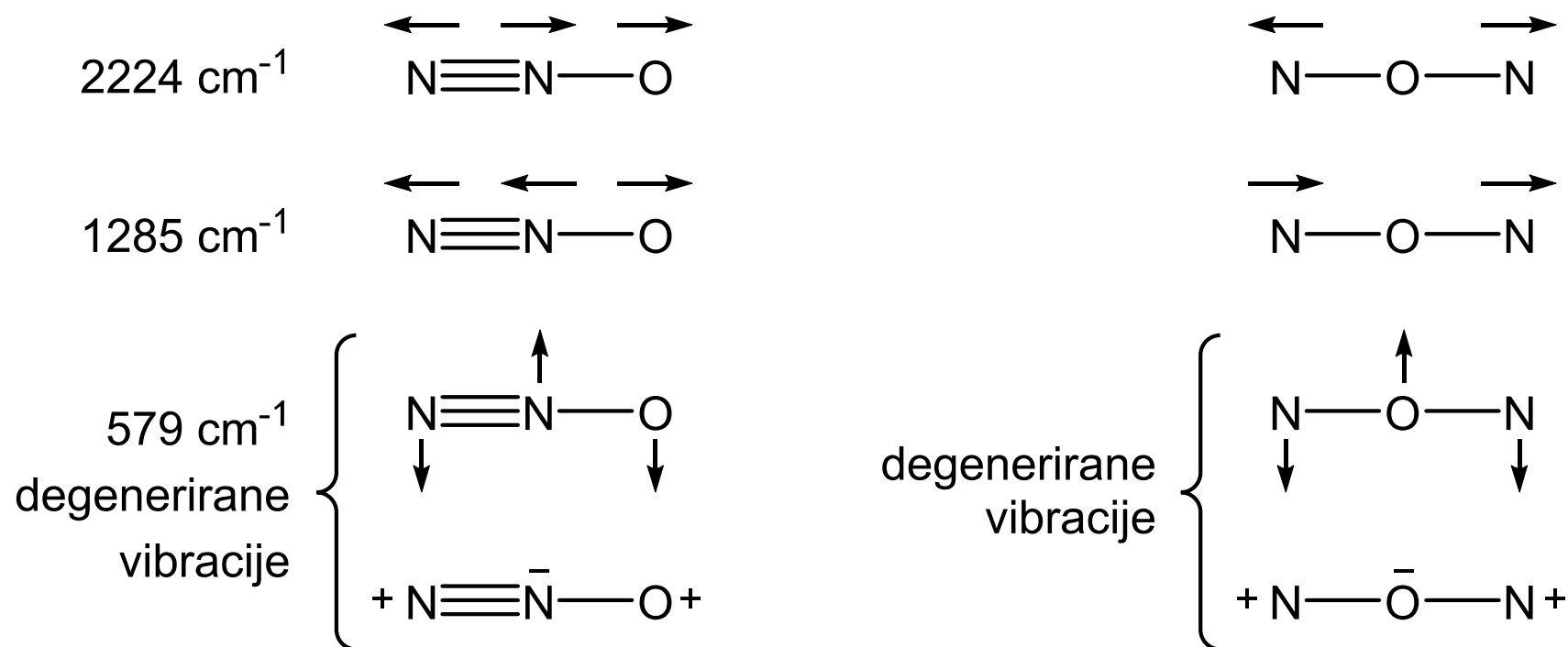
31. Odredite valne brojeve apsorpcijskih maksimuma na temelju priloženih vrijednosti konstanti sile veze, uz pretpostavku da se radi o jednostavnim dvoatomnim molekulama:

- 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) C≡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 ($k = 12,3 \text{ N cm}^{-1}$).

- primjer za zadatak pod a) (ostali zadaci rješavaju se na isti način):

$$\mu(\text{CH}) = \frac{m(^{12}\text{C}) m(^1\text{H})}{m(^{12}\text{C}) + m(^1\text{H})} = 1,53 \cdot 10^{-27} \text{ kg} \quad \tilde{\nu}(\text{CH}) = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu(\text{CH})}} = 3060 \text{ cm}^{-1}$$

33. IR spektar N_2O ima jake apsorpcijske vrpce pri 2224, 1285 i 579 cm^{-1} , te nekoliko vrpca manjeg intenziteta pri 2563 i 2798 cm^{-1} . Na temelju činjenice da je N_2O linearna molekula i navedenih podataka, utvrdite je li raspored atoma u molekuli N–N–O ili N–O–N. Koji se načini vibracije mogu pripisati spomenutim apsorpcijskim vrpcoma?

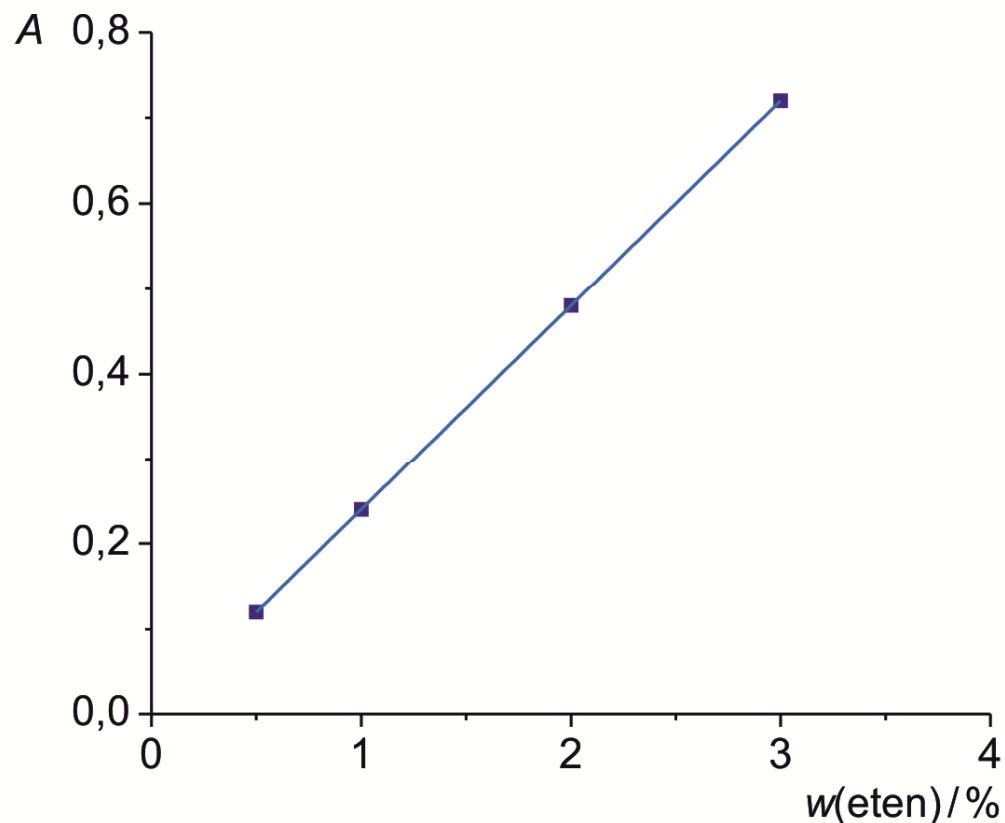


Tri jake IR vrpce se mogu pojaviti samo ako molekula N_2O nema centar simetrije. Stoga je raspored atoma N–N–O. Nekoliko slabih vrpca pri 2563 i 2798 cm^{-1} odgovara gornjim tonovima i kombinacijskim vibracijama.

34. Prisutnost etena u uzorcima etana može se odrediti mjerenjem apsorbancije pri 2080 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.

$$A = 0,412$$

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



$$A = 0,24 w(\text{eten})$$

$$0,412 = 0,24 w(\text{eten})$$

$$w(\text{eten}) = \frac{0,412}{0,24} = 1,72\%$$

35. Izračunajte najmanje koncentracije navedenih spojeva koje se mogu detektirati, ako se mjerenja provode u kivetama debljine 0,05 mm, a transmitancija se na IR spektrometru može očitati s točnošću od 1%.

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

$$b = 0,05 \text{ mm} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \quad \Delta T = 1\% \Rightarrow T_{\max} = 100\% - 1\% = 99\% = 0,99$$

- primjer za zadatak pod a) (ostali zadaci rješavaju se na isti način):

$$\varepsilon = 5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$A = -\log T = 4,36 \cdot 10^{-3}$$

$$A = \varepsilon b c_{\min} \Rightarrow c_{\min} = \frac{A}{\varepsilon b} = 1,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$