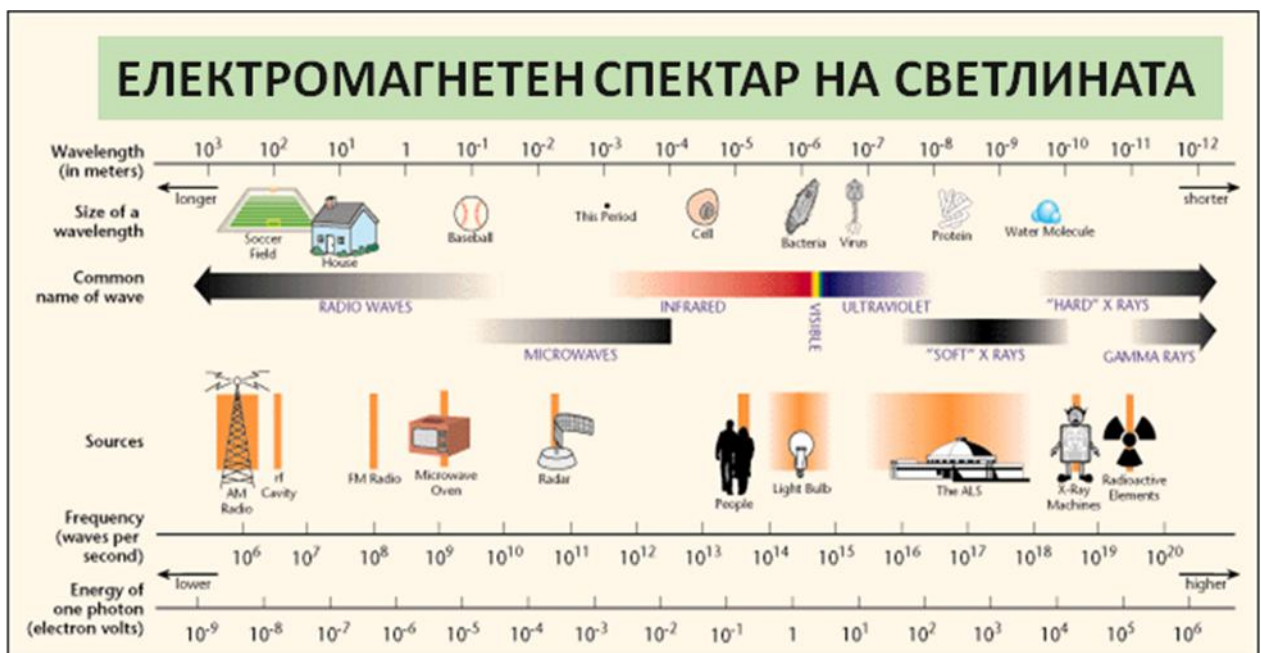


ИНФРАЦРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЈА (Infrared Spectroscopy-IR)

Вовед

Различната енергија на деловите на светлината од електромагнетниот спектар придонесува за развој на спектроскопски методи што се фокусирани на интеракција на мали одбрани делови од светлината од електромагнетниот спектар и материјата. Во таа насока, разработени се техники како УВ ВИС спектрофотометрија, пламена спектроскопија, како и атомска апсорпциона и атомска емисиона спектроскопија. Покрај овие техники, што главно функционираат како резултат на интеракција на материјата со делот од светлината со бранови должини помеѓу 100 и 700 nm, постојат и техники што се базираат на интеракции на материјата и светлината што се наоѓа во подрачје помеѓу 700 nm и 1000 μ m. Ова е подрачје на т.н. „инфрацрвена светлина“, -IR на електромагнетниот спектар (види слика...).



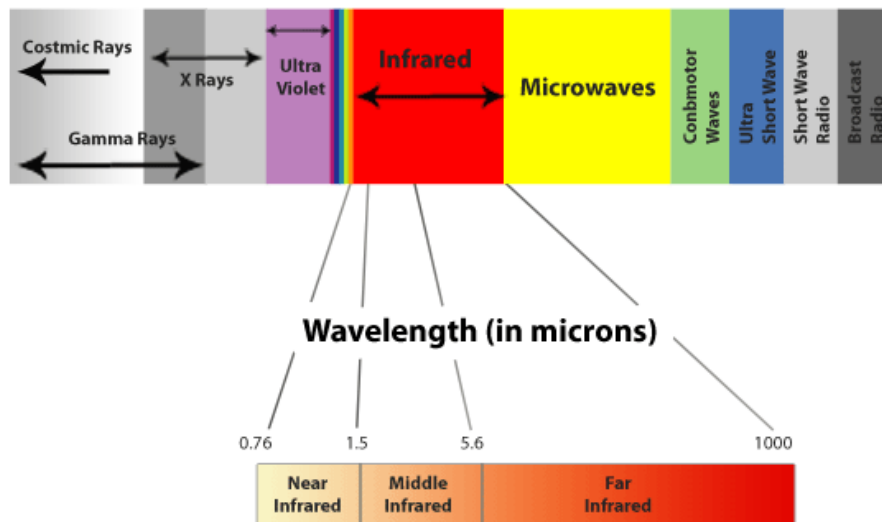
Слика Електромагнетен спектар на зрачење

Ова инфрацрвено зрачење од електромагнетниот спектар, може да се подели на неколку подрачја и тоа:

Подрачја на Инфрацрвеното зрачење:

Граници на црвената светлина: 800 nm , $0.8\ \mu\text{m}$, 12500 cm^{-1}
Блиско IR подрачје (Near Infrared, NIR): $0.8\text{ - }2.5\ \mu\text{m}$, $12500\text{ - }4000\text{ cm}^{-1}$
Средно IR подрачје (Mid Infrared, MIR): $2.5\text{ - }50\ \mu\text{m}$, $4000\text{ - }200\text{ cm}^{-1}$
Далечно IR подрачје (Far Infrared, FIR): $50\text{ - }1000\ \mu\text{m}$, $200\text{ - }10\text{ cm}^{-1}$

Шематски приказ на овие подрачја од инфрацрвениот дел од спектарот е даден на слика...



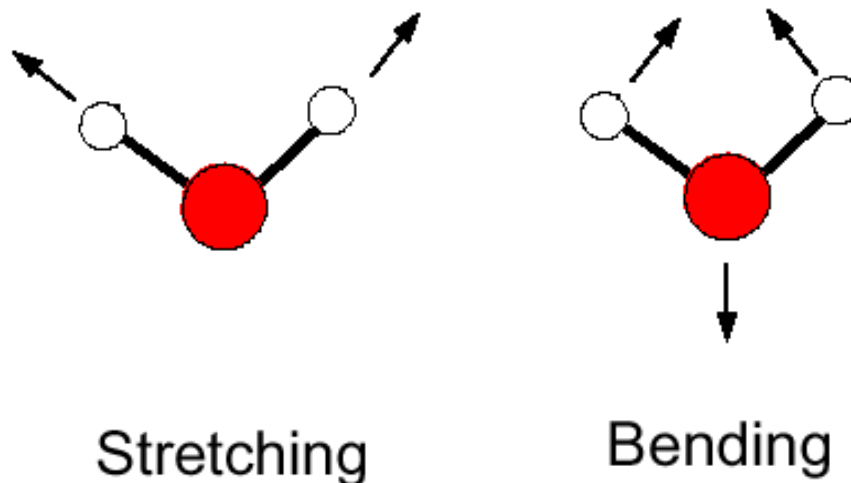
Слика ... Подрачја на инфрацрвената светлина

Инфрацрвената спектроскопија (Infrared Spectroscopy, eng.) е техника што дава информации за хемиската природа и молекулската структура на материјата. Најчесто, при снимањето на т.н. „инфрацрвен спектар“, се користи ефектот на апсорпција на инфрацрвеното зрачење од страна на материјата. Покрај тоа, може да се користат (но поретко) и техники што се засноваат на емисија и рефлексija на инфрацрвеното зрачење. Оваа техника се користи главно за испитување на структурата на органски молекули, иако може да се употреби и за испитување на структура на полиатомски неоргански молекули.

Молекулски спектри, вибрациони спектри

Интеракцијата на материјата и инфрацрвеното зрачење се базира на енергетски промени што се случуваат при апсорпцијата на инфрацрвено зрачење со дадена бранова должина (т.е. дадена енергија) од страна на

молекулите од дадена супстанца што се испитува. Во случајот на инфрацрвената спектроскопија, енергетските ефекти во молекулите се случуваат поради т.н. вибрациски и ротациски промени на одделни „функционални групи,, при апсорпцијата на инфрацрвено зрачење. Во најголем дел, промените во вибрациите на некои функционални групи се главна причина за појава на инфрацрвените спектри на дадени молекули. Кога се разгледуваат вибрациите на одредени функционални групи, најчесто се фокусираме на вибрации помеѓу два атоми од молекулите што се поврзани со хемиска врска помеѓу нив. Генерално, постојат два типови на вибрации помеѓу хемиски поврзаните атоми: вибрации како резултат на истегнување (stretching) и вибрации како резултат на свиткување (bending). Кај вибрациите со истегнување доаѓа до промена на должината на хемиската врска, додека кај вибрациите со свиткување доаѓа до промена на аголот во врската. Шематски приказ на овие два типа на вибрации е даден на слика...

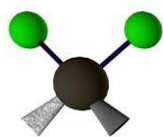


Слика ... Типови на вибрации кај хемиски поврзани атоми

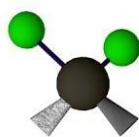
Вибрациите како резултат на истегнување може да се поделат на **симетрични и асиметрични**, додека пак **вибрациите со свиткување се покомплексни** и може да бидат:

- вибрации на „сецкање,, (skisoring)
- вибрации на „нишање,, (rocking)
- вибрации на „наклонување,, (wagging)
- вибрации на „завртување,, (twisting)

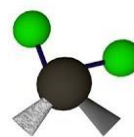
Шематски приказ на овие типови (т.н. модови) на вибрации е даден на слика ...



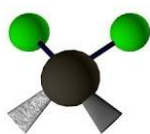
**SYMMETRIC
STRECHING**



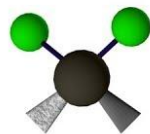
**ANTISYMMETRIC
STRECHING**



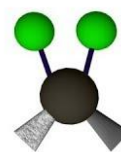
ROCKING



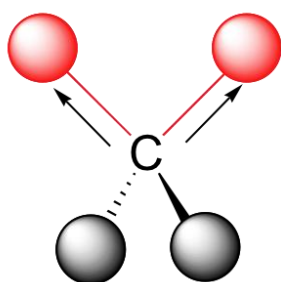
WAGGING



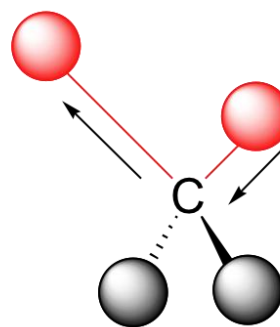
TWISTING



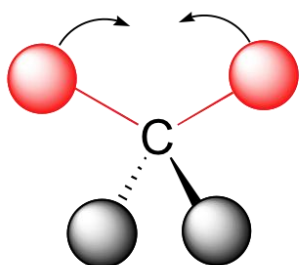
SCISSORING



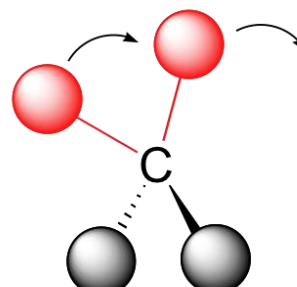
symmetric stretching



asymmetric stretching



scissoring

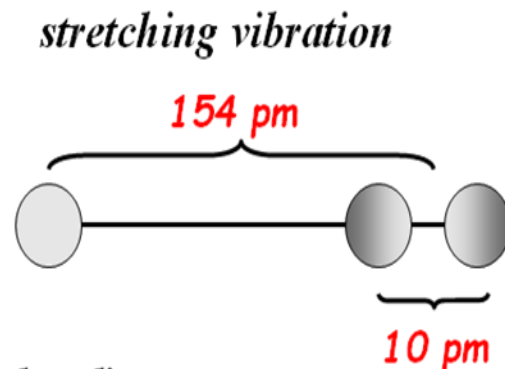


rocking

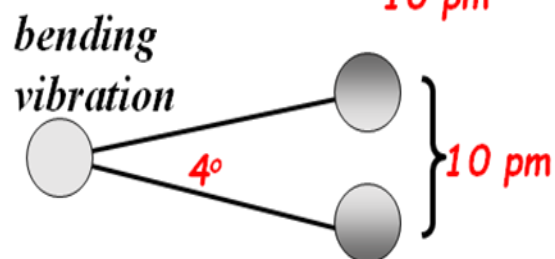
Слика...Типови на вибрации со истегнување на врска и на вибрации со свиткување на врската помеѓу поврзани атоми

Генерално гледано, промените во должината на врските и во промената на аголот помеѓу атомите што се случуваат при апсорпција на квант од инфрацрвена светлина може да се претстават на следната шема:

- Колкави се промените/движењата на C-C врските од дадена молекула при апсорпција на инфрацрвена светлина?



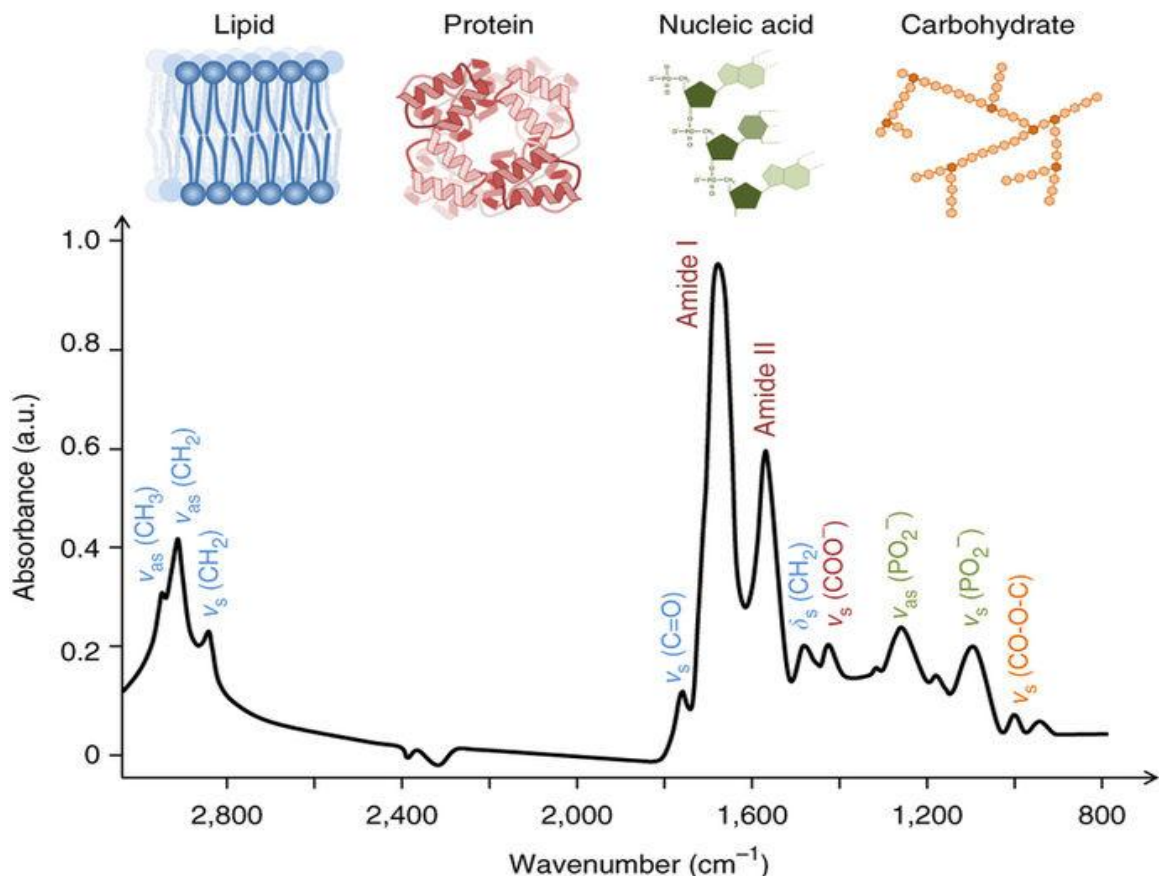
за C-C врска со должина од околу 154 pm, промената е околу 10 pm.



За C-C-C агол на врска (*bond angle*) типична промена на аголот е за околу 4°. Оваа промена на аголот предизвикува поместување на C-атомите за околу 10 pm.

Како резултат на промените во вибрациите кај одредени функционални групи од дадени соединенија, при изложеност на соединенијата на инфрацрвено зрачење, инструментално може да се детектира т.н. „инфрацрвен спектар“, на дадената супстанца. Приказ на еден инфрацрвен спектар е даден на слика ...Од сликата може да се забележи дека инфрацрвениот спектар на супстанците се состои од повеќе пикови (или ленти) кои се позиционирани на точно определени бранови должини (или инверзни вредности од брановите должини, т.н. бранови броеви ν [cm⁻¹] (cm⁻¹ се чита „реципрочни сантиметри). На апцисната оска на инфрацрвените спектри се означува брановата должина (а најчесто брановиот број), додека на ординатната оска од спектрите се нанесува апсорбанцата (или трансмитанцата, што е инверзна вредност од апсорбанцата). Треба да се нагласи дека една функционална група може да предизвика појава на повеќе ленти во инфрацрвениот спектар, како резултат на различните модови на вибрации што може да се јават кај таа функционална група.

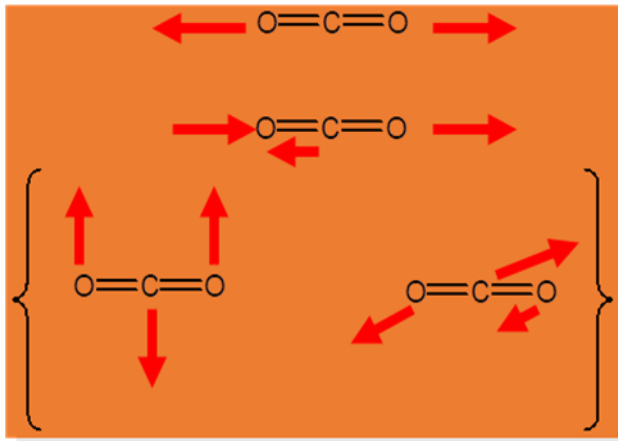
Она што треба да се потенцира при интеракцијата на инфрацрвеното зрачење и материјата е фактот што **само одредени типови на вибрации доведуваат до појава на пикови (или ленти) во инфрацрвениот спектар на зрачење на дадена супстанца. Правилото е дека-само вибрациите што предизвикуваат промена во поларноста (диполниот момент) на молекулите, само тие вибрации може да дадат ленти во инфрацрвениот спектар на молекулата што се испитува со инфрацрвена спектроскопија.**



Слика ...Инфрацрвен спектар на некои супстанции и функционалните рупите од тие супстанции чии вибрации предизвикуваат појава на ленти во спектарот

Да ја разгледаме како пример молекулата на јаглероден диоксид CO₂ (структурата е O=C=O) и да видиме кои вибрации на оваа молекула можат да предизвикаат појава на ленти во нејзиниот инфрацрвен спектар, т.е. при интеракцијата на оваа молекула со инфрацрвено зрачење. Кај оваа молекула, можни се вибрации на истегнување (една симетрична и една асиметрична), но и неколку типа на вибрации на свиткување.

- САМО вибрациите што доведуваат до промена во ПОЛАРНОСТА НА МОЛЕКУЛАТА даваат ленти во инфрацрвените IR спектри.
- Кои вибрации кај CO_2 се IR активни?



Симетрично истегнување

Несиметрично истегнување

Bending (дупло

„дегенерирано,, вртење)

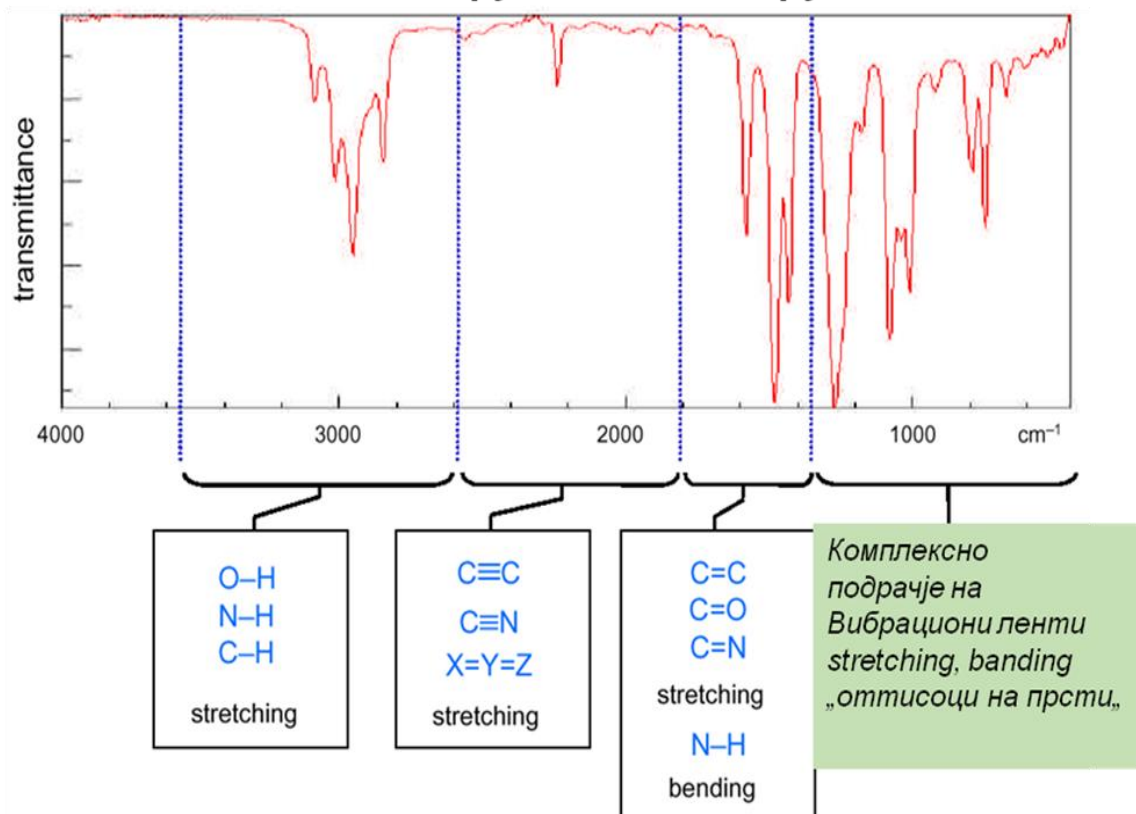
Во оваа шема, првиот тип на вибрација кај CO_2 е вибрација на „симетрично истегнување,, на врската и кај овој тип на вибрација НЕ ДОАЃА до промена на диполниот момент (поларноста) на молекулата. Согласно на тоа, овој тип на вибрации нема да предизвика појава на лента во инфрацрвениот спектар на оваа молекула. Останатите вибрации ќе предизвикаат промена во поларноста на молекулата на CO_2 и тие вибрации ќе бидат проследени со појава на соодветни ленти во инфрацрвениот спектар на молекулата на CO_2 . По правило, симетричните „stretching” вибрации најчесто не предизвивуваат промена во поларноста кај молекулите и тие вибрации не резултираат со појава на лента во спектарот на дадена супстанца.

Фреквенција на функционалните групи

Бидејќи кај молекулите, посебно кај комплексните молекули, постојат голем број на атоми поврзани помеѓу себе, следува дека кај таквите молекули, бројот на вибрации што теоретски може да предизвикаат појава на ленти во инфрацрвениот спектар, би бил многу голем. Тоа, пак, ќе предизвика појава на извонредно комплексен инфрацрвен спектар кај таквите соединенија, што ќе биде многу тешко да се интерпретира. Сепак, за одредени функционални групи (карбонилната $\text{C}=\text{O}$, алкохолната $\text{O}-\text{H}$, амидната група $\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2\dots$), собрани се голем број експериментални релевантни податоци, при што е покажано дека тие функционални групи даваат ленти на специфичен дел од инфрацрвениот спектар, независно од околината (т.е. природата на групите) во која се наоѓаат. Присуството на такви специфични ленти во многу ја олеснува интерпретацијата на инфрацрвените спектри. Така на пример, познато е дека лентата од

вибрацијата на карбонилната група C=O (присутна кај алдехиди, кетони, карбоксилни киселини) се јавува во подрачје помеѓу 1650 и 1740 cm^{-1} , во облик на тесна и интензивна лента. Оваа лента е многу интензивна и е издвоена од другите ленти, па според тоа е и лесно препознатлива. Друг пример е O-H групата, што се наоѓа во подрачје од околу 3000 cm^{-1} и се појавува во форма на широка лента. На сликата ... се дадени апсорпциските подрачја на некои функционални групи што се најчесто застапени во органските соединенија што се употребуваат во фармацијата. Треба да се потенцира дека подрачјето на бранови броеви помеѓу 800 и 1200 cm^{-1} е подрачје на т.н. „отисоци на прсти,, каде најчесто се јавуваат вибрациите од C-H групите од различните делови на молекулите. Ова подрачје обично е најкомплексно за интерпретација, бидејќи содржи голем број на ленти, што многу често се прекриваат меѓу себе.

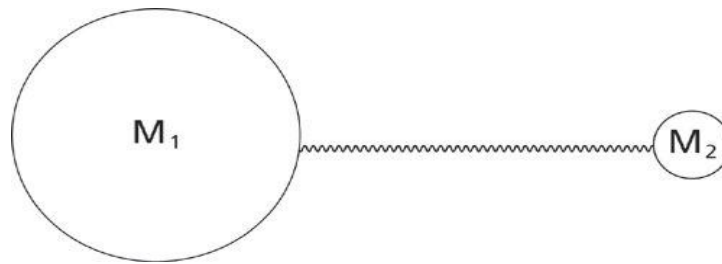
АПСОРПЦИСКИ ПОДРАЧЈА на дадени функционални групи



Слика...Апсорпциски подрачја на некои карактеристични функционални групи

Модел на хармониски осцилатор за предвидување на положбата на лентите од вибрациите на дадени функционални групи во IR спектрите

Доколку два атоми што се поврзани со хемиска врска се претстават како модел на две топки со различни маси m_1 и m_2 што се поврзани помеѓу себе со еластична пружина, тогаш врзно основа на Hook-овиот закон, може да се пресмета силата за затегнување помеѓу атомите и константата на затегнување. Во наједноставната форма за систем на две топки со различни маси, Hook-овиот закон има форма: $F = -k\Delta r$, каде



Слика....шематски приказ на два атоми со различни маси поврзани со еластична пружина

$$F = -k\Delta r$$

F = сила што е потребна за враќање на пружината во првобитната состојба

k = специфична **константа на истегнување (зависи од природата на врската)**

Δr = должина на поместувањето од рамнотежната позиција

Доколку се измери константата на истегнување k , тогаш можно е да се пресмета и фреквенцијата (а со тоа и брановата должина) на системот од два атоми m_1 и m_2 . Тоа, пак, ќе соодветсвува на **фреквенцијата** ν на појавување на лента во IR спектарот од вибрацијата на дадена функционална група составена од два атоми со маси m_1 и m_2 , според формулата:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}}$$

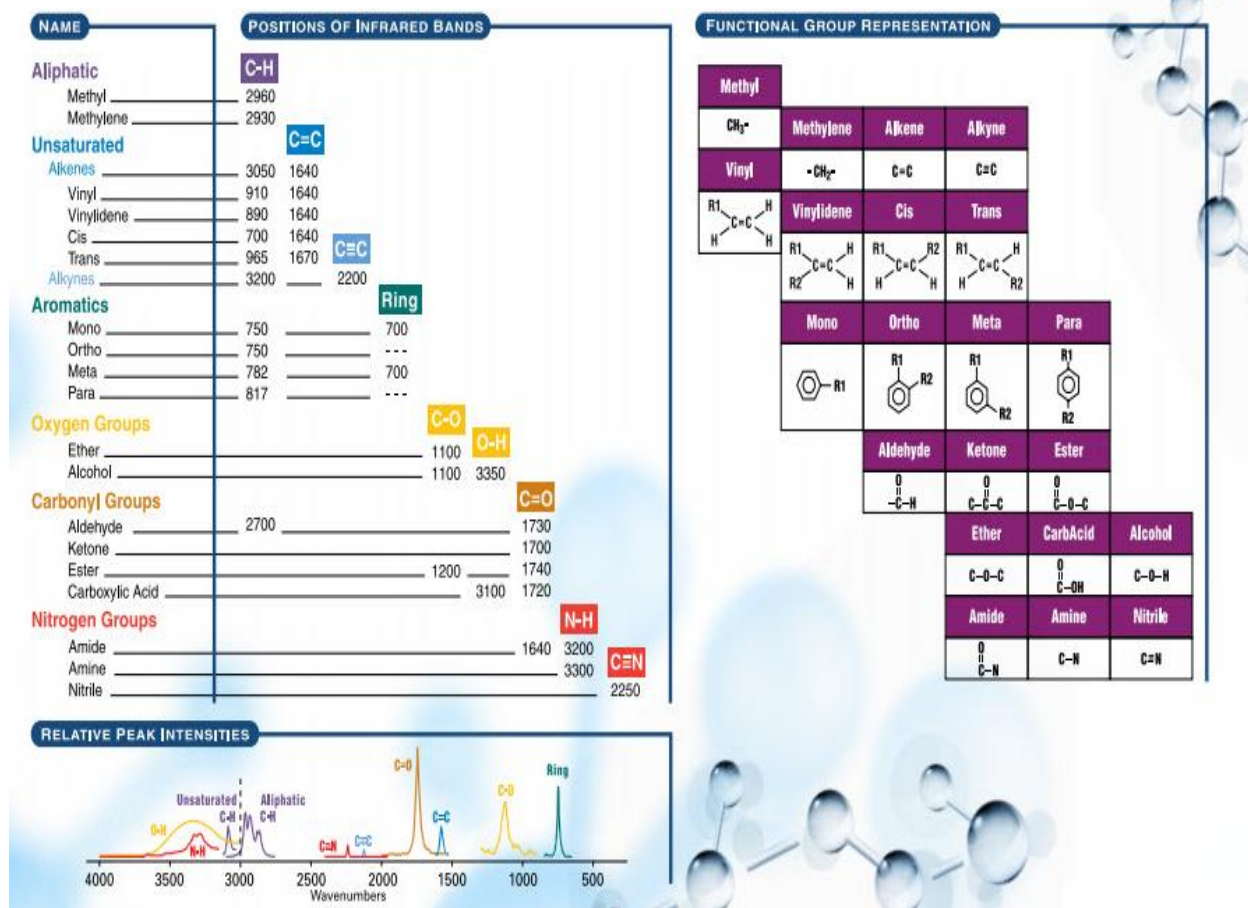
, каде m_r е т.н. „редуцирана маса,, што се пресметува според формулата:

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

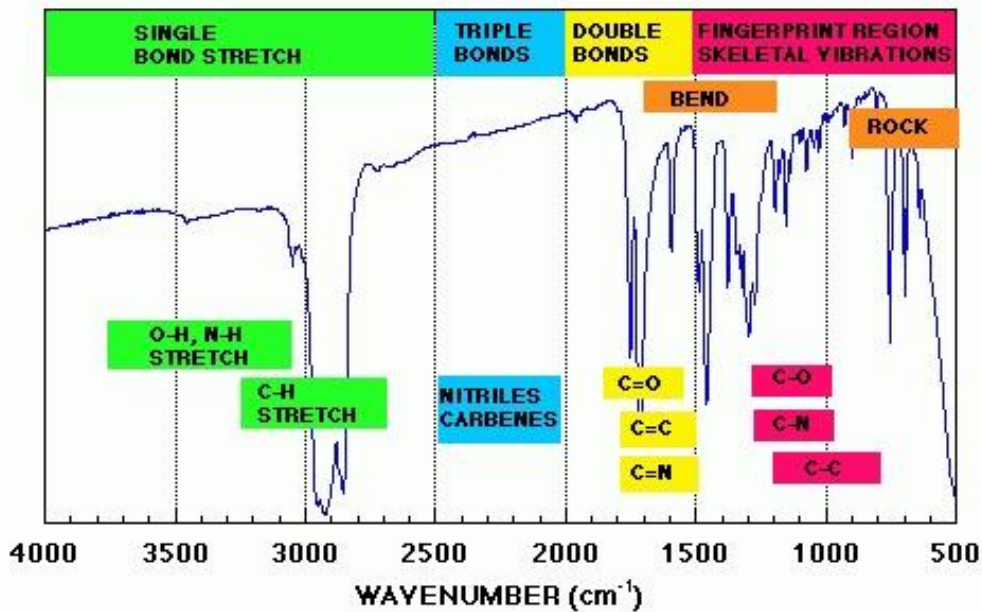
Согласно овие две формули, доколку се работи за системи со слични вредности на константа на истегнување k (k одговара на јачината на хемиската врска помеѓу атомите), тогаш колку е помала редуцираната маса на системот од два атоми m_r , толку ќе биде поголема фреквенцијата на појавување на лентата на таа функционална група во инфрацрвениот спектар.

Во следната табела, дадени се карактеристичните фреквенции (односно брановите броеви) на појавување на некои од најважните функционални групи присутни во органските соединенија:

Табела: Бранови броеви на некои поважни функционални групи

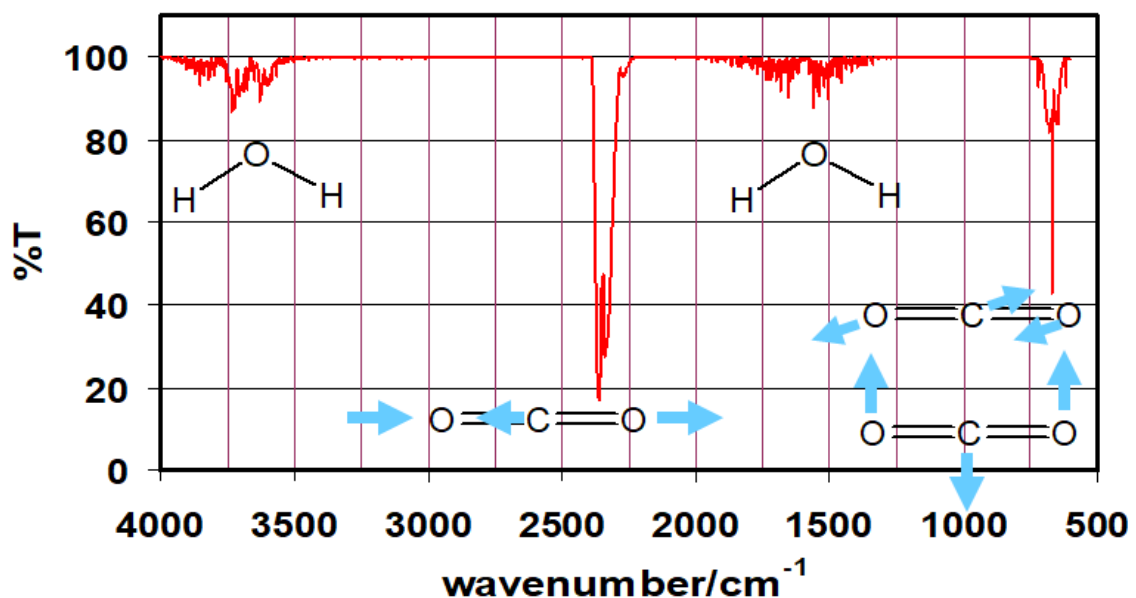


На спектарот подолу, дадени се карактеристиките на линиите на некои од овие функционални групи во трансмисиониот дел на инфрацрвениот спектар. Карактеристични ленти се секогаш тие на карбонилната C=O група, што се јавува на околу 1700 cm⁻¹, а претставува интензивна тесна лента, потоа алкохолната O-H група што е широка лента на околу 3400 cm⁻¹, amino групата N-H се јавува на околу 3150 cm⁻¹, додека во подрачјето од 1000-1200 cm⁻¹ се јавуваат лентите од етерската C-O група, како и од вибрациите на C=N и C=C групите, сите со слаб интензитет. Подрачјето помеѓу 700 и 1000 cm⁻¹ е подрачје на т.н. „отисоци на прсти“, каде се јавуваат ленти со различен интензитет, главно поради вибрации на т.н. атомите од скелетот на органските соединенија. Генерално, потребно е големо искуство за да се интерпретираат еднозначно сите ленти што се јавуваат во инфрацрвениот спектар на дадено органско соединение.



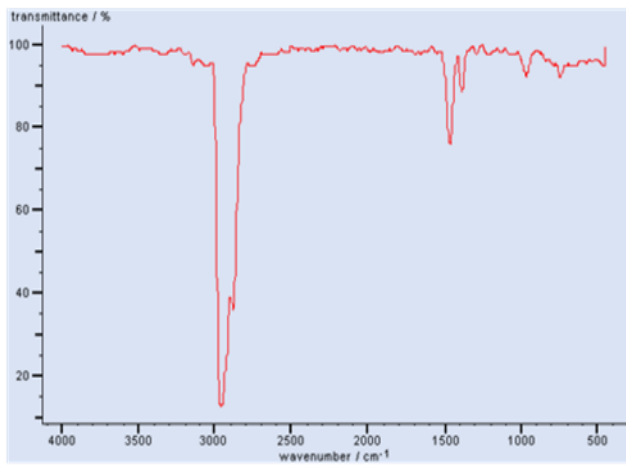
Слика ...Инфрацрвен спектар со карактеристични ленти на некои важни функционални групи

На следниот спектар е прикажан спектар на „човечки здив“, составен од јаглероден диоксид и вода,, каде се гледаат лентите само од C=O и од O-H групите како едни од најкарактеристичните групи кај голем број на органски соединенија.

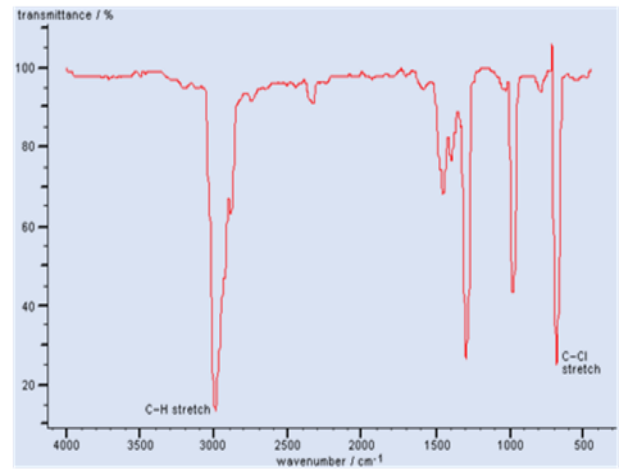


Слика ...Инфрацрвен спектар на вода и јаглероден диоксид

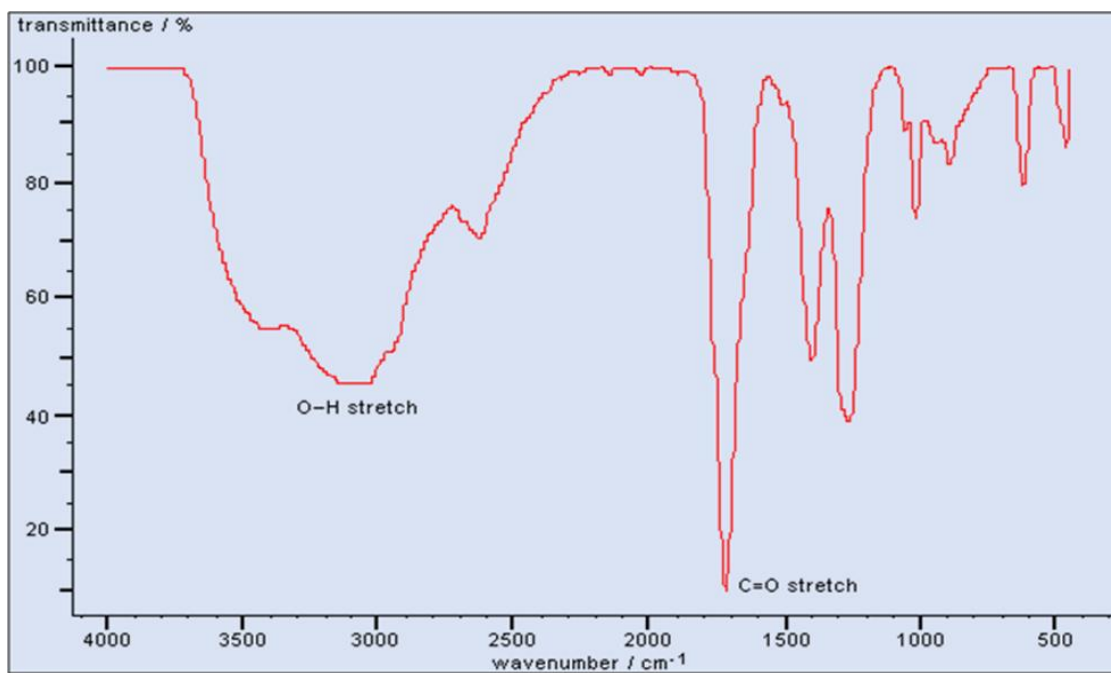
На следните спектри се прикажани лентите од некои едноставни органски соединенија, со цел да се стекне искуство за положбата и изгледот на лентите на некои функционални групи.



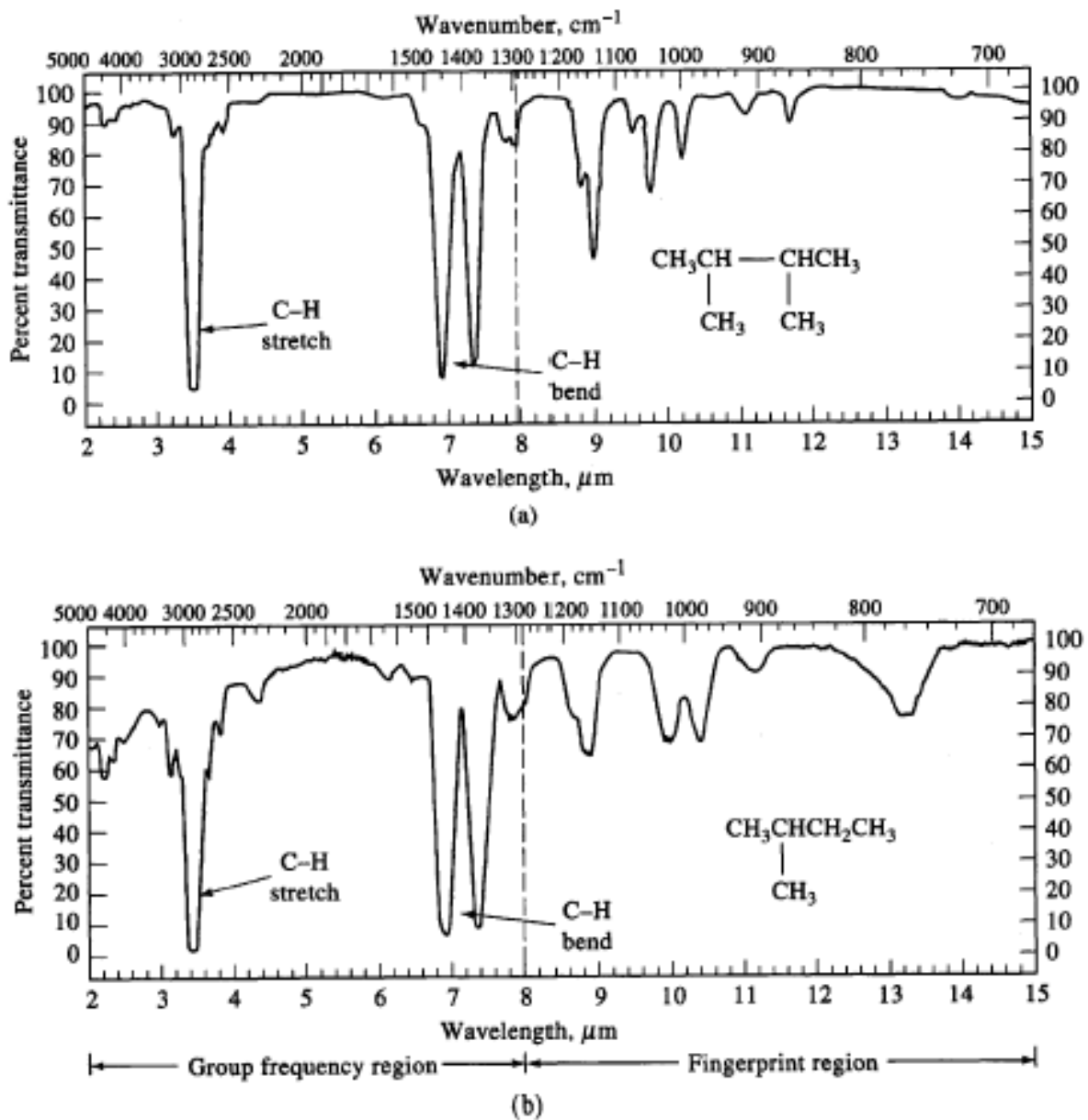
Етан



Хлороетан



Етанска киселина

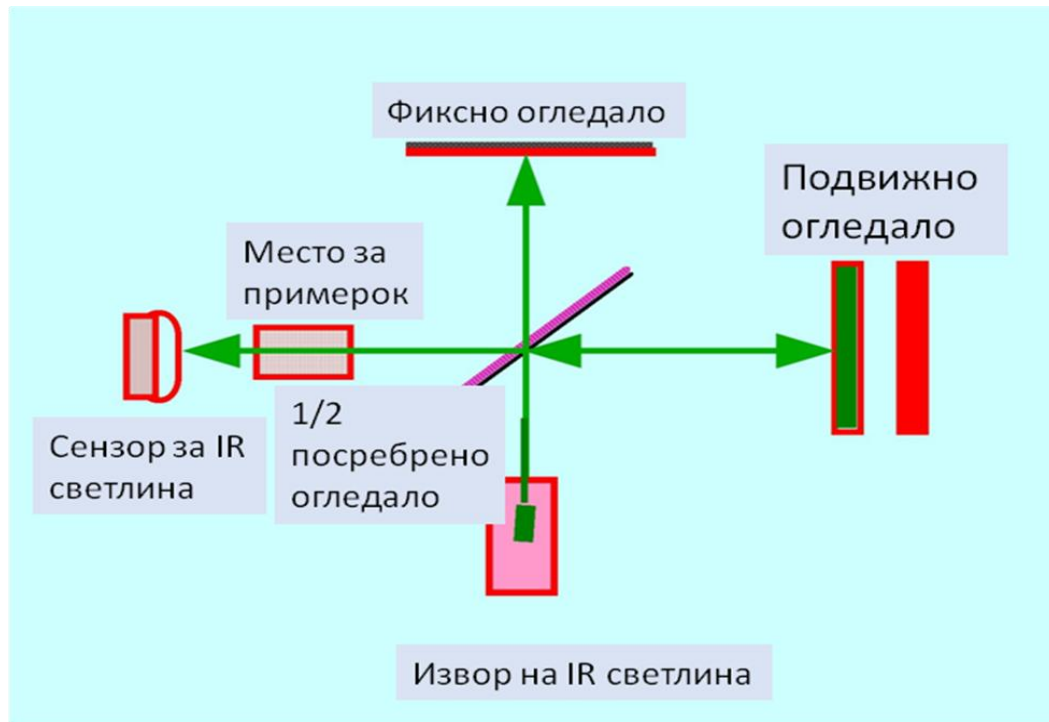


Слика...Инфрацрвени спектри на некои едноставни органски соединенија

Анализата на инфрацрвените спектри овозможува добивање на квалитативна и квантитативна информација за испитуваните соединенија. Преку положбата и карактеристиките на дадени ленти, возможно е да се направи квалитативна идентификација на функционалните групи, а со тоа и индиректно да се добијат информации за составот на испитуваното соединение. Интензитетот на линиите, спореден во однос на линиите во инфрацрвен спектар од дадени стандарди, може да понуди податоци за количината на дадената испитувана супстанца. Сепак, најчесто оваа техника се користи за квалитативна идентификација на соединенијата. Треба да се нагласи дека оваа техника не е самодоволна и секогаш е неопходно да биде во спрега со други техники (како на пример Нуклеарна Магнетна Резонанца, УВ ВИС, Хроматографија...) со цел да се добие точна информација за структурата и составот на дадена испитувана непозната супстанца.

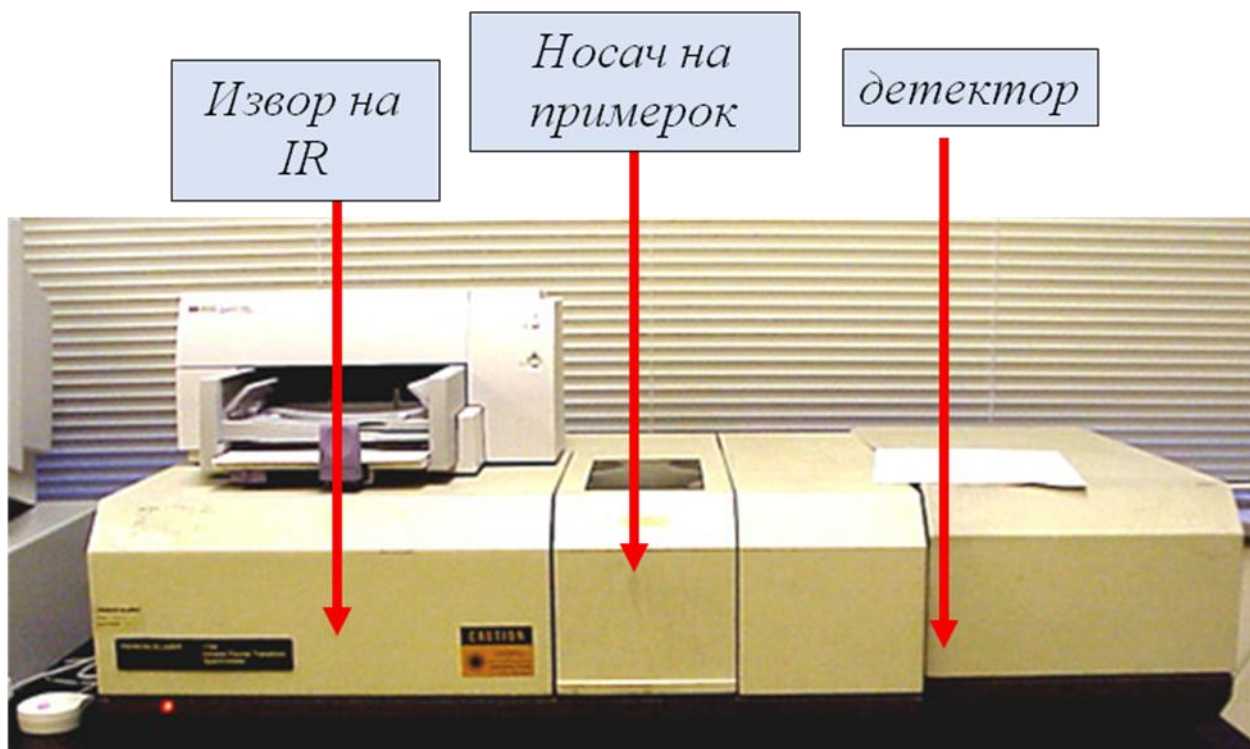
Инструменти во инфрацрвената спектроскопија

Денес постојат различни типови на инфрацрвени спектрометри, но дизајнот на сите овие системи се состои од делови како што се прикажани на следната шема.



Слика ...Шематски приказ на инфрацрвен спектрофотометар

Генерално, системот за инфрацрвена спектроскопија се состои од извор на инфрацрвено зрачење, кој поминува низ ќелијата во која е испитуваниот примерок. Притоа, преку системи од огледала делот од инфрацрвената светлина доаѓа до ќелијата во која е примерокот за анализа, каде еден дел од таа светлина се апсорбира од страна на примерокот. Преку друг систем на огледала, делот од неапсорбирана инфрацрвена светлина оди до детекторот, каде потоа со т.н. Fourier-transform анализа се генерира спектарот на испитуваната супстанца. Еден реален инфрацрвен спектрофотометар е прикажан на сликата... Со оваа техника е можно да се анализираат гасовити супстанции, супстанции во течна и супстанции во цврста агрегатна состојба. Најголемо внимание кај овие анализи треба да се посвети на подготовката на примерокот, како и на условите при кои се подготвува примерокот за анализа. Потребно е да се внимава на омнечистувањето на примерокот, како и на минимизирање на присуство на влага, што може да доведе до неточни резултати.



Слика...Инфрацрвен спектроскоп



Слика...Fourier-transform Инфрацрвен спектроскоп

IR спектроскопија – експериментален дел

- Кога се анализира ЦВРСТ ПРИМЕРОК, тогаш тој се меша со дадена супстанца (носач) што е транспарентна во IR подрачје,
- NaCl или плочки на кои е нанесен NaCl најчесто се користат за оваа намена.



IR спектроскопија – експериментален дел



Плочките од NaCl се чуваат во отсуство на влага (ексикатор)



Се користат ракавици за да се спречи присуство на влага во примерокот.

IR спектроскопија- Експериментален дел

Чистење на плочките со NaCl

- Најчесто се ечистат со циклохексан—**НИКОГАШ СО ВОДА!**
- Ако се заматени, плочките мора да се полираат да станат транспарентни.
- Тоа се прави со ротирање на плочките околу чиста крпа за бришење.



IR спектроскопија – експериментален дел

- За снимање на IR спектар во течна состојба, една или две капки од примерокот се ставаат на плочката.
- Другата плочка се става преку првата, така што тешноста за анализа доаѓа во сендвич помеѓу две плочки.

Држачот на ќелијата се става на патот на инфрацрвената светлина.

IR спектар се снима со зададени параметри на инструментот.

Добар спектар има добро дефинирани, но не премногу интензивни, ленти

