

## POLOŽAJI TRAKA ODABRANIH VIBRACIJA U IC SPEKTRU

U **tabelama 5–10** su prikazane odabrane vibracije i opisane njihove karakteristike koje se javljaju u spektrima organskih jedinjenja. Značenje oznaka i skraćenica koje su upotrebijene za označavanje i opisivanje odgovarajućih vibracija čije se trake javljaju u IC spektru je prikazano tabelarno (**tabela 3**).

**Tabela 3.** Oznake i skraćenice za odgovarajuće pojmove na engleskom u vezi vibracija u molekulu zajedno sa objašnjenjima.

Oznaka/skraćenica	Engl. reč	Značenje
Ar	aromatic	Aromatični prsten
as	asymetric	Asimetrična vibracija
br	broad	Široka traka
def	deformation	Deformaciona vibracija
G		Alifatična ili aromatična grupa
ip	In-plane	Deformaciona vibracija u ravni
m	medium	Traka srednjeg intenziteta
M	methal atom	Atom metala
oop	Out-of-plane	Deformaciona vibracija van ravni
R		Alkil grupa
rock	rocking	Ljuljajuća deformaciona vibracija stoji uz oznaku za deformacionu vibraciju van ravni ( $\gamma$ )
s	strong symetric	Traka jakog intenziteta, kada stoji zasebno Simetrična vibracija, kada stoji uz oznaku za vibraciju
sat	saturated	Atomska vrsta koja gradi samo zasićene veze
sh	shouler	Rame
sciss	scissoring	Makazasta deformaciona vibracija stoji uz oznaku za deformacionu vibraciju u ravni ( $\delta$ )
unsat	unsaturated	Atomska vrsta koja ima bar jednu nezasićenu vezu (dvostruka ili trostruka)
v	variable	Traka promenljivog intenziteta
vib	vibration	Vibracija
w	weak	Traka slabog intenziteta
wagg	wagging	Klanjajuća deformaciona vibracija stoji uz oznaku deformacione vibracije van ravni ( $\gamma$ )

**Tabela 4.** Oznake za odgovarajuće vibracije u molekulu.

Oznaka	Značenje
$\tilde{\nu}$	Talasni broj, jedinica $\text{cm}^{-1}$
$\nu$	Istežuća vibracija, jedinica Hz
$\nu_s$	Simetrično istežuća vibracija
$\nu_{as}$	Asimetrično istežuća vibracija
$\delta$	Deformaciona vibracija u ravni
$\delta_s$	Simetrična deformaciona vibracija u ravni
$\delta_{as}$	Asimetrična deformaciona vibracija u ravni
$\delta_{sciss}$	Makazasta deformaciona vibracija u ravni
$\delta_{wagg}$	Njišuća deformaciona vibracija u ravni
$\gamma$	Deformaciona vibracija van ravni
$\gamma_{rock}$	Klanjajuća deformaciona vibracija van ravni

Položaj trake valentne vibracije se pomera ka većim talasnim brojevima kada se jačina veze povećava. Veza slabi kada:

- se njena polarnost povećava
- stupa u rezonanciju sa nezasićenim vezama, aromatičnim prstenom, slobodnim elektronskim parovima
- učestvuje u građenju vodonične veze

Svojim induktivnim efektom supstituent može povećati ili smanjiti jačinu veze supstituenta može povećati na valentnu vibraciju može jačati ili slabiti vezu zavisno od Intenzitet vibacija se povećava sa povećanjem koncentracije i polarnosti veze.

Vodonične veze sputavaju kretanje atoma u molekulu prilikom deformacione. Deformacione vibracije vodonično vezanih grupa su na većim talasnim dužinama.

## Valentne vibracije

Valentne, odnosno istežuće vibracije su ovde podeljene u 4 oblasti:

- **oblast 1** u opsegu  $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  (**tabela 5**): istežuće vibracije N-H i O-H grupe
- **oblast 2**  $3200\text{ - }2800\text{ cm}^{-1}$  (**tabela 6**): istežuća vibracija O-H grupe nekih karboksilnih kiselina i istežuće C-H vibracije
- **oblast 3**  $2400\text{ - }2100\text{ cm}^{-1}$  (**tabela 7**): istežuće  $\text{C}\equiv\text{C}$  i  $\text{C}\equiv\text{N}$  vibracije
- **oblast 4**  $1850\text{ - }1650\text{ cm}^{-1}$  (**tabela 8**): istežuće vibracije C=O grupe
- **oblast 5**  $1650\text{ - }900\text{ cm}^{-1}$  (**tabela 9**): Istežuće vibracije C=C, C=N i  $\text{COO}^-$  grupa.

Табела 5. Валентне вибрације из области 3700 – 3200 cm<sup>-1</sup>.

Област 1: 3700-3200 cm <sup>-1</sup>			
Јединjenja	Функционалне групе	Таласни број (cm <sup>-1</sup> )	Интензитет и изглед
<b>O–H група</b>			
Slobodni alkoholi i fenoli	R-OH i Ar-OH	3650-3600 Mo	v
Vodonično vezani alkoholi i fenoli	R-OH i Ar-OH	3400-3200 Mo	m-s, br
Monomeri karboksilnih kis.	G-COOH	3580-3500 S	w-m
Vodonično vezane karboksilne kis.	G-COOH	3500-2500 Mi	m, br
<b>N–H група kod amina</b>			
1° alifatični (dve trake) (razbl. rastvor, nepolaran rastvarač) v <sub>as</sub> (NH <sub>2</sub> ) v <sub>s</sub> (NH <sub>2</sub> )	R-NH <sub>2</sub>	3550-3330 3450-3160	w-m w-m
1° alifatični (dublet) (kondenzovana faza) 1° aromatični (razbl. rastvor, nepolaran rastvarač) v <sub>as</sub> (NH <sub>2</sub> ) v <sub>s</sub> (NH <sub>2</sub> ) 2° alifatični i aromatični	R-NH <sub>2</sub> Ar-NH <sub>2</sub>  Ar <sub>2</sub> -NH i R <sub>2</sub> -NH	3200-3160  3520-3420 3420-3340 3500-3300	w-m, br  m m m
<b>N–H група kod amida</b>			
1° amidi, slobodni molekuli v <sub>as</sub> (N–H) v <sub>s</sub> (N–H)	-CO-NH <sub>2</sub>	3540-3480 3420-3380	m-s m-s
1° amidi, vodonično vezani v <sub>as</sub> (N–H) v <sub>s</sub> (N–H)	-CO-NH <sub>2</sub>	3375-3320 3205-3155	m-s m-s
2° amidi, slobodni molekuli Javlja se dublet kod cis i trans izomera	-CO-NH-	3460-3300	m
sp C-H	≡ C – H	3320-3280	

Istežuća vibracija O-H grupe,  $\nu(\text{O-H})$ , slobodnih molekula je slabog do srednjeg intenziteta. Monomerni molekuli u gasovitoj fazi i razblaženim rastvorima u neorganskim rastvaračima, kao i oni sa intarmolekulskom vodoničnom –OH grupe imaju oštru traku  $\nu(\text{O-H})$ . Hidroksilne grupe molekula u čvrstom stanju ili rastvorenih u polarnim rastvaračima grade intermolekulske vodonične veze. Tom prilikom traka se pomera ka nižim talasnim brojevima, povećava svoj intenzitet i značajno širi. Položaj  $\nu(\text{O-H})$  trake zavisi od koncentracije molekula, sem kada je u pitanju intramolekulska vodonična veza. Kada su prisutni i slobodni i vodonično vezani molekuli u spektru se istovremeno pojavljuju i uska i široka traka jedna pored druge. Tačan položaj trake  $\nu(\text{O-H})$  vibracije zavisi od jačine vodonične veze. Jača

vodonična veza više polarizuje O–H vezu čime ona postaje intenzivnija i pomerena ka nižim talasnim brojevima. Često su na široku traku  $\nu(\text{O–H})$  vibracija karboksilnih kiselina pridodata još dva-tri pika. U istoj oblasti postoje trake drugih funkcionalnih grupa, ali su one značajno uže.

Trake  $\nu(\text{N–H})$  vibracije su uže i slabijeg intenziteta u spektru od  $\nu(\text{O–H})$  vibracija. Kod primarnih amina se u razblaženim nepolarnim rastvorima javljaju dve odvojene trake, dok se u polarnim rastvaračima i čvrstom stanju trake simetrične i asimetrične vibracije pod dejstvom nagrađene vodonične veze šire i prelaze u dublet.

**Tabela 6.** Valentne vibracije iz oblasti  $3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ .

Oblast 2: $3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$			
Funkcionalne grupe	Funkcionalne grupe	Talasni broj ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intenzitet
<b>O–H vibracije</b>			
Vodonično vezane karboksilne kis.	-COOH	3400-2400	m, br
<b>C-H vibracije</b>			
sp C-H	$\equiv \text{C} - \text{H}$	3320 - 3280	
Vinil grupe	=CH	3100-3000	m
Aril grupe	Ar-H	3080-3030	m-s
Alkil grupe	-CH <sub>3</sub>	3000-2800	
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		2975-2950	m-s
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		2885-2865	m
Ar-CH <sub>3</sub> ili =C-CH <sub>3</sub>			
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		3013-2905	m-s
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		2945-2845	m-s
-CH <sub>2</sub> - grupa	R-CH <sub>2</sub> -R'		
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$		2940-2915	m-s
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$		2870-2840	m
<b>Aldehida</b>	-CHO	2900-2800	w-m
		2800-2700	w-m

**Tabela 7.** Valentne vibracije iz oblasti  $2400 - 2100 \text{ cm}^{-1}$ .

Oblast 3: $2400 - 2100 \text{ cm}^{-1}$			
Funkcionalne grupe	Funkcionalne grupe	Talasni broj ( $\text{cm}^{-1}$ )	
C $\equiv$ N alkina	-C $\equiv$ N	2260 - 2240	m
C $\equiv$ C alkina	-C $\equiv$ C -	2250 - 2100	m-s

Табела 8. Валентне вибрације из области 1850 – 1650 cm<sup>-1</sup>.

Oblast 4: 1850 – 1650 cm <sup>-1</sup>			
Funkcionalne grupe	Funkcionalne grupe	Talasni broj (cm <sup>-1</sup> )	
<b>Karbonilna grupa C=O</b>		1800-1660	s
Anhidridi kiselina		1810 i 1760	s
Hloridi kiselina	-COCl	~1800	
Amidi			
1° amidi, čvrsta faza	-CO-NH <sub>2</sub> -	1670-1650	s
1° amidi, razblažen rastvor, nepolaran rastvarač	-CO-NH <sub>2</sub> -	1690-1670	s
2° amidi, čvrsta faza	-CO-NH-	1680-1630	s
2° amidi, razblažen rastvor, nepolaran rastvarač	-CO-NH-	1700-1665	s
3° amidi	-CO-N-	1670-1630	s
Aldehidi	-CHO	1740-1720	s
Ketoni	-CO	1725-1705	s
Karboksilne kis., alifatične, vodonično vezane ili dimeri	(R-COOH) <sub>2</sub>	1740-1700	s
Karboksilne kiseline, alifatične (monomeri)	R-COOH	1800-1740	s
Karboksilne kiseline, aromatične (dimeri)	(Ar-COOH) <sub>2</sub>	1710-1660	s
Karboksilne kiseline, aromatične (monomeri)	Ar-COOH	1755-1710	s
α,β – nezasićene karboksilne kiseline	-C=C-COOH	1715-1660	s
Estri	-CO-O-C-	1750-1730	s

Položaj ν(C=O) trake monomera karboksilnih kiselina je na 1760 cm<sup>-1</sup>. Karboksilne kiseline postoje u monomernom obliku ako su u gasovitom agregatnom stanju ili rastvorene u nepolaranom rastvaraču. U tečnoj fazi, rastvorima i čvrstoj fazi karboksilne kiseline postoje kao dimeri ili grade vodoničnu vezu sa polarnim rastvaračima

Табела 9. Валентне вибрације из области 1650 – 900 cm<sup>-1</sup>.

Oblast 5: 1650 – 900 cm <sup>-1</sup>			
Funkcionalne grupe	Funkcionalne grupe	Talasni broj (cm <sup>-1</sup> )	Intenzitet
<b>C=C</b>			
Alkeni Izolovana C=C Konjugovana sa Ar grupama Konjugovana sa C=C ili C=O  Aromati		1680-1620	w-m
		1640-1610	m
		1660-1580	s-m
		1625-1430	
		1625-1590	v
	1590-1575	v	
	1525-1470	v	
	1470-1430	v	
<b>Amini C=N</b>			
Alifatični imini		1690-1640	w
α,β – nezasićeni ili aromatični imini		1650-1620	m
<b>COO<sup>-</sup></b>			
Soli karboksilnih kiselina Karboksilni anjon ν <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> ) ν <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )	-COO <sup>-</sup>	1570-1540	s
		1440-1360	m-s, br
Soli acetata ν <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> ) ν <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )	CH <sub>3</sub> -COO <sup>-</sup>	1600-1550	s, br
		1440-1400	m
		~1050	w
		~1020	w
		~925	w
<b>Etri ν(C-O)</b>	<b>-C-O-C-</b>	1300-1000	

Pomeranje talasnog broja –C=O vibracija ka nižim vrednostim dešava se:

- u prisustvu manje elektronegativnih supstituenata sa slobodnim elektronskim parom (rezonantni efekat). Manje elektronegativna grupa od kiseonika supstituisana na C atomu ponaša se kao donor elektrona, čineći C = O vezu polarnijom, dužom i slabijom. Elektronegativniji supstituenti od kiseonika svojim induktivnim efektom povećavaju jačinu C=O veze. Karbonilna traka monomera kiselina je na višem talasnom broju od dimera kiselina
- kod n-alifatičnih karboksilnih kiselina. Sa produženjem ugljovodoničnog niza povećava se elektron-donorski efekat alkil grupe (metil, aril grupa, amino grupa) (induktivni efekat).
- konjugacija sa dvostrukom C = C vezom (rezonantni efekat). Primer je α-β nezasićena karboksilna kiselina. Produženjem konjugacije, povećava se rezonantni efekat.
- građenjem vodonične veze sa -C=O grupom dolazi do snižavanja apsorpcije karboksilne kiseline. U tečnom i čvrstom agregatnom stanju karboksilne kiseline su vodoničnom vezom povezane u

dimere ( $1725\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ). C=O grupe koje učestvuju u intramolekulskim vodoničnim vezama apsorbuju u oblasti  $1680\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ . Na njih koncentracija nema uticaja.

Soli karboksilnih kiselina umesto  $\text{-COOH}$  grupe imaju  $\text{-COO}^-$  grupu. Spadaju u jonska jedinjenja:  $(\text{R-COO}^-)_n + \text{M}^{n+}$ . U  $\text{-COO}^-$  grupi javlja se rezonancija između dve CO veze, kada obe CO grupe imaju jedan ipo red veze, jednaku dužinu i jačinu veze. Zato se kod soli karboksilnih kiselina javljaju dodatne trake istežućih i deformacionih vibracija  $\text{-COO}^-$  grupe kao jedne celine. Veoma jaka, karakteristična vibracija postoji u oblasti  $1695 - 1540\text{ cm}^{-1}$  zbog asimetričnog istežanja  $\text{COO}^-$ . Simetrično istežuća vibracija  $\text{COO}^-$  grupe se pojavljuje u oblasti  $1440 - 1335\text{ cm}^{-1}$ . Srednjeg je intenziteta, široka i ima dva ili tri pika. Problemi prilikom indentifikacije u ovoj oblasti mogu postojati zbog apsorpcije vode na  $1640\text{ cm}^{-1}$  i amidne II trake. Pored simetrične ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) i asimetrične ( $1425\text{ cm}^{-1}$ ) trake istežuće vibracije acetatnog anjona, javljaju se i slabe trake na  $\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1020\text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 925\text{ cm}^{-1}$ . Formijati pokazuju apsorpciju na  $\sim 2830\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 775\text{ cm}^{-1}$ .

C-C istežuće vibracije se javljaju u oblasti od  $1260\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ . Uobičajeno su slabog intenziteta i nisu od značaja za asignaciju traka. Traka C=C istežućih vibracija obično ima onoliko koliko ima konjugovanih veza u nizu. Kod šestočlanih aromatičnih prstenova obično postoje dve ili tri trake  $\nu(\text{C=C})$  vibracije u oblasti  $1625\text{-}1430\text{ cm}^{-1}$  IC spektra.

## Deformacione vibracije

Tabela 10. Deformacione vibracije iz oblasti 1500 – 350  $\text{cm}^{-1}$ .

CH deformacione			
Funkcionalne grupe	Funkcionalne grupe	Talasni broj ( $\text{cm}^{-1}$ )	
<b>CH<sub>3</sub> grupa</b>			
$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		1465-1440	m
$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		1390-1370	m-s
Unsat - CH <sub>3</sub> , $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		1480-1430	v, najčešće m
Unsat - CH <sub>3</sub> , $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$		1470-1400	v, najčešće m
Unsat - CH <sub>3</sub> , $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$		1404-1355	m-s
<b>CH<sub>2</sub> grupa</b>			
$\delta_{\text{sciss}}(-\text{CH}_2-)$		1480-1440	m
<b>CH grupa</b>			
		1360-1320	w
-OH			
1° i 2° alkoholi $\delta(\text{OH})$	R-OH i R-OH-R	1440-1260	m-s, br
3° alkoholi $\delta(\text{OH})$	R <sub>3</sub> -OH	1410-1310	m
$\gamma(\text{OH})$	-OH	710-579	m, br
Karboksilne kis. $\gamma(\text{OH})$	-COOH	1410-1310	m,br
Karboksilne kis. $\gamma(\text{O-H...O})$	-COOH	970-875	m, br
Karboksilne kis. (monomer) def. vib. -OH	-COOH	1280-1280	m-s
Soli karboksilnih kiselina	-COO <sup>-</sup>		
$\delta_{\text{sciss}}(\text{COO}^-)$		860-615	m
$\gamma_{\text{wagg}}(\text{COO}^-)$		700-450	v
$\delta_{\text{rock}}(-\text{COO}^-)$		590-350	w-m

Trake deformacione vibracije -OH grupe, kao i istežuće su uske kod slobodnih molekula (gasovito stanje i razblažen rastvor u nepolarnom rastvaraču), a široke kod građenja vodonične veze (tečnosti, čvrsto stanje, rastvori u polarnim rastvaračima). Vodonične veze -OH grupe pomeraju položaj traka deformacionih vibracija ka većim talasnim brojevima i povećavaju njihov intenzitet.  $\delta(\text{OH})$  traka tercijarnih alkohola je široka, blizu 1310  $\text{cm}^{-1}$  kada se radi o razblaženim rastvorima, a uska i blizu vrednosti od 1410  $\text{cm}^{-1}$  kada su u pitanju vodonično vezani alkoholi.

C-C deformacione vibracije se javljaju ispod 600  $\text{cm}^{-1}$ . Slabog su intenziteta.