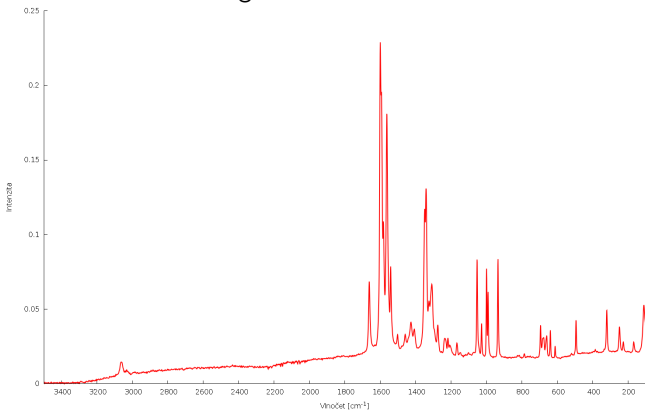


# Vyhodnocování IR a RA spekter

Zdeněk Moravec, Ústav chemie, PŘF MU  
hugo@chemi.muni.cz



## Osnova

### Kvalitativní analýza

- Rozdělení oblastí spekter

- Důležité oblasti v MIR spektru

- Charakteristické frekvence

  - Organické sloučeniny

  - Aromatické sloučeniny

  - Halogenované sloučeniny

  - Anorganické sloučeniny

- Základní pravidla pro interpretaci vibračních spekter

- Vodíkové vazby

- Izotopická substituce

- NIR

  - Charakteristické frekvence v NIR

- Ramanova spektroskopie

  - Studium struktury grafenu

- Databáze spekter

### Kvantitativní analýza

- Stanovení koncentrace kofeinu v roztoku

### Literatura a odkazy

# Kvalitativní analýza

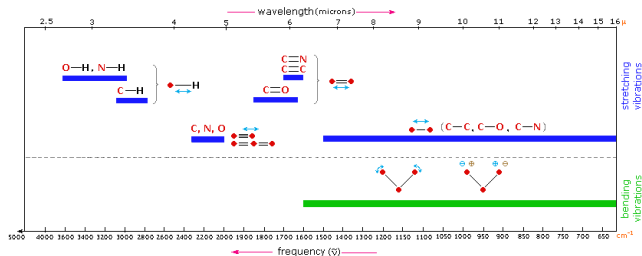
## Rozdělení oblastí spekter

- ▶ NIR ( $0,7 - 2,5 \mu\text{m}$ ;  $14\,000 - 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ ) - infračervená spektroskopie v blízké oblasti – převážně overtóny a kombinační vibrace. Intenzita pásů je nižší než v MIR oblasti a pásy se často překrývají.
- ▶ **MIR ( $2,5 - 25 \mu\text{m}$ ;  $4\,000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ) - infračervená spektroskopie ve střední oblasti** – základní vibrace molekul.
- ▶ FIR ( $25 - 1000 \mu\text{m}$ ;  $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ) - infračervená spektroskopie ve vzdálené oblasti – vibrace vazeb kov-halogen, deformační vibrace skeletu molekul.

# Kvalitativní analýza

## Důležité oblasti v MIR spektru

- ▶ 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$  oblast valenčních vibrací X-H
- ▶ 2500-2000  $\text{cm}^{-1}$  oblast trojných vazeb
- ▶ 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$  oblast dvojných vazeb
- ▶ 1500-600  $\text{cm}^{-1}$  oblast otisku prstu (fingerprint)



## Charakteristické frekvence



# Kvalitativní analýza

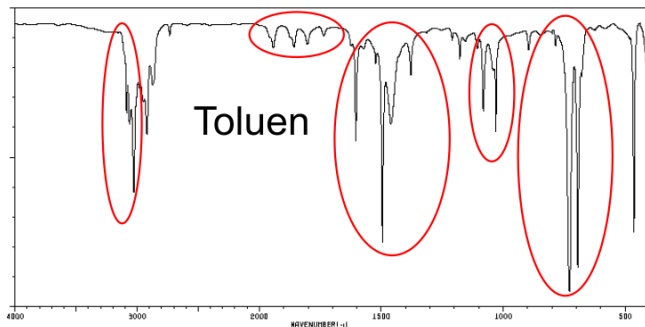
## Charakteristické frekvence

Sloučenina	Skupina	Vlnočet [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Alkany	C–H	2850-3000
	C–C	800-1000
Aromáty	C–H	3000-3100
	C=C	1450-1600
Alkeny	C–H	3080-3140
	C=C	1630-1670
Alkyny	C–H	3300-3320
	C $\equiv$ C	2100-2140
Alkoholy	O–H	3300-3600
	C–O	1050-1200
Alkyny	C–H	3300-3320
	C $\equiv$ C	2100-2140
Aldehydy	C=O	1720-1740
	C–H	2700-2900
Karboxylové kyseliny	C=O	1700-1725
	O–H	2500-3300
	C–O	1100-1300

# Kvalitativní analýza

## Charakteristické frekvence

Vibrace	Vlnočet [ $\text{cm}^{-1}$ ]
C—H valenční	3100-3000
Kombinační, overtóny	2000-1700
C=C	1650-1430
C—H deformační v rovině kruhu	1275-1000
C—H deformační mimo rovinu kruhu	900-690



# Kvalitativní analýza

## Charakteristické frekvence

- ▶ Se vzrůstající hmotností halogenu klesá hodnota vlnočtu vazby C–X.
- ▶ V tabulce jsou shrnuty vibrace vazeb C–X u alifatických uhlovodíků.

Vazba	Vlnčet [ $\text{cm}^{-1}$ ]
C–F	1150-1000
C–Cl	800-700
C–Br	700-600
C–I	600-500



# Kvalitativní analýza

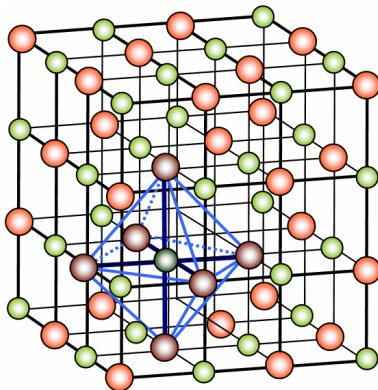
## Charakteristické frekvence

Ion	Vlnočet [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\text{CO}_3^{2-}$	1450-1410 880-800
$\text{SO}_4^{2-}$	1130-1080 680-610
$\text{NO}_3^-$	1410-1340 860-800
$\text{PO}_4^{3-}$	1100-950
$\text{SiO}_4^{2-}$	1100-900
$\text{NH}_4^+$	3335-3030 1485-1390
$\text{MnO}_4^-$	920-890 850-840
M-H	2250-1700 800-600
M-X	750-100
M=O	1010-850
M=N	1020-875

# Kvalitativní analýza

## Charakteristické frekvence

- Spektra anorganických sloučenin zpravidla obsahují méně pásů, ty jsou širší a nalézáme je i na nižších vlnóčtech, často až ve FIR oblasti.
- Látky obsahující pouze iontovou vazbu, např. NaCl, neposkytují IR spektrum v MIR oblasti. Pozorovatelné jsou pouze mřížkové vibrace.
- Stupeň hydratace sloučeniny ovlivňuje vzhled spektra.



# Kvalitativní analýza

## Základní pravidla pro interpretaci vibračních spekter

1. Nejprve se podívejte na oblast vyšších vlnočtů ( $>1500\text{ cm}^{-1}$ ) a hledejte výrazné pásy.
2. Pro každý významný pás si připravte seznam možných přiřazení.
3. Oblast nižších vlnočtů použijte pro potvrzení nebo vyvrácení přítomnosti funkčních skupin.
4. Nesnažte se přiřadit každý pás ve spektru.
5. Pokud je to možné, hledejte pro každou funkční skupinu více pásů, např. aldehydy by měly mít pás okolo  $1730\text{ cm}^{-1}$  a zároveň i pás v oblasti  $2900\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ . Pokud některý z pásů chybí, skupina pravděpodobně ve struktuře přítomna není.
6. Intenzity pásů berte v úvahu pouze orientačně.
7. V závislosti na technice měření a stavu vzorku (kapalný, pevný, roztok) může docházet k malým změnám v poloze pásů.
8. Pozor na pásy náležející rozpouštědлу.

# Kvalitativní analýza

## Vodíkové vazby

- ▶ Přítomnost intra- i intermolekulárních vodíkových vazeb ovlivňuje sílu vazby a tím i polohu odpovídajícího pásu ve spektru.
- ▶ Tímto způsobem může rozpouštědlo ovlivnit vzhled spektra, např. voda, diethylether, chloroform, atd.
- ▶ Se vzrůstající teplotou dochází k oslabování vodíkových vazeb a tím k posunu odpovídajících pásů k vyšším hodnotám vlnočtu.

**Tabulka:** Závislost vlnočtu vibrace OH skupiny fenolu na koncentraci dioxanu v  $\text{CCl}_4$ <sup>1</sup>

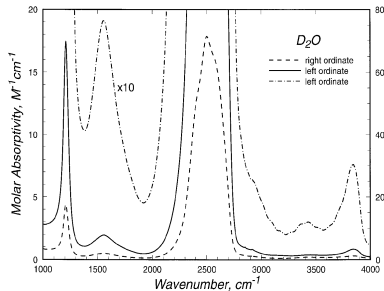
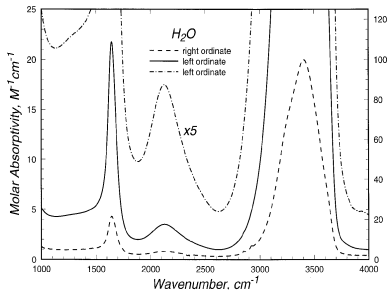
Konc. dioxanu [%]	$\nu_{OH}$	$\nu_{OH}$ fenol-dioxan	$\Delta\nu$
0,0	3611	-	-
2,3	3612	3377	235
22,1	3610	3365	245
72,5	-	3347	263
100,0	-	3338	272

<sup>1</sup> *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85 (4), 371–380

# Kvalitativní analýza

## Izotopická substituce

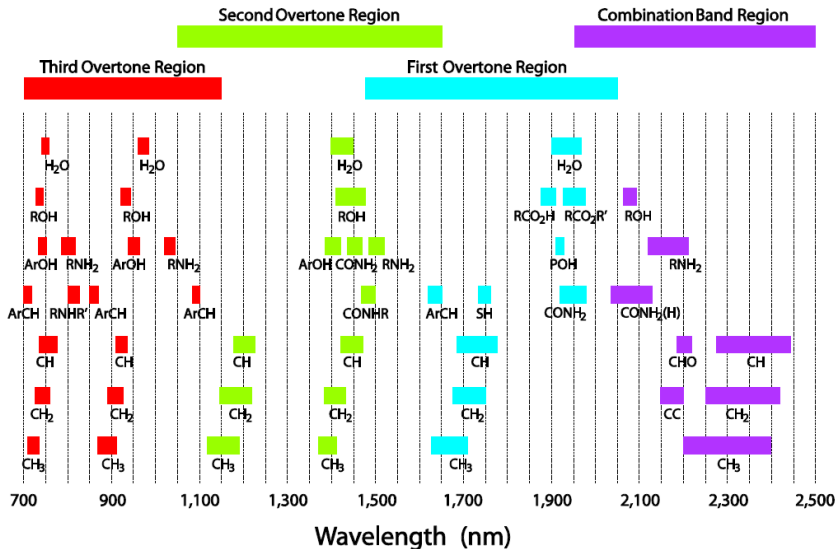
- ▶ Izotopická substituce usnadňuje interpretaci vibračních spekter
- ▶ Nedochozí ke změně geometrie molekuly, ale změny se hmotností atomů a tím i polohou absorpčních pásů
- ▶  $\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$
- ▶  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$
- ▶ Těžší izotop způsobuje posun pásů k nižším vlnovým číslům



- ▶ Oblast 700-2500 nm, tj.  $14\,000\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$ .
- ▶ V této oblasti jsou převážně kombinační vibrace a overtóny (vyšší harmonické). Ty poskytují málo intenzivní, široké pásy, které se často překrývají.
- ▶ Výhodou je jednodušší instrumentace (lze využít skleněnou nebo křemennou optiku), citlivější detektory.
- ▶ Voda v této oblasti absorbuje relativně málo, takže ji lze použít jako rozpouštědlo.
- ▶ Využití v lékařství a zdravotní diagnostice, potravinářském a jiném průmyslu, astronomii, ...
- ▶ Jako měřicí techniky se využívají:
  - ▶ transmisní technika
  - ▶ difuzně-reflexní technika
  - ▶ ATR

# Kvalitativní analýza

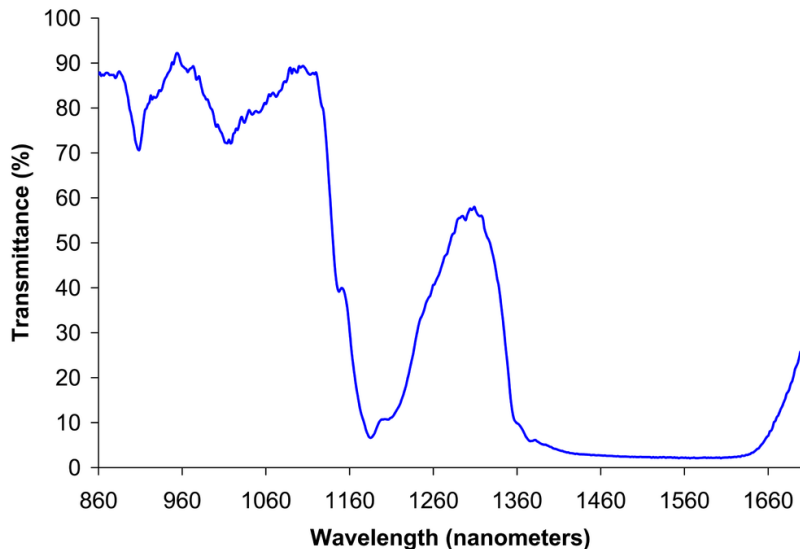
NIR



# Kvalitativní analýza

NIR

## ► NIR spektrum kapalného ethanolu





# Kvalitativní analýza

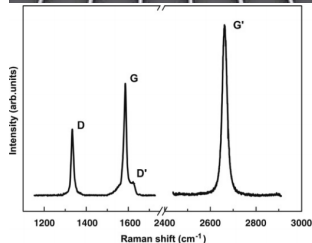
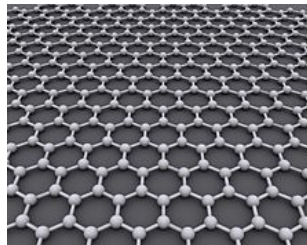
## Ramanova spektroskopie

- ▶ Komplementární metoda k IR spektroskopii
- ▶ Principem je nepružný rozptyl LASERového záření na vzorku
- ▶ Vhodnější pro nepolární sloučeniny
- ▶ Lze použít vodu jako rozpouštědlo
- ▶ Zpravidla užší pásy než v IR spektrech
- ▶ Jednoduchá příprava vzorku
- ▶ Měření může komplikovat fluorescence vzorku
- ▶ Dražší hardware

# Kvalitativní analýza

## Ramanova spektroskopie

- ▶ Pomocí Ramanovy spektroskopie lze studovat kvalitu grafenu a určit počet vrstev vzorku
- ▶ Pás D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) odpovídá poruchám ve struktuře grafenu.
- ▶ Pás G ( $1583\text{ cm}^{-1}$ ) odpovídá valenčním vibračním vazeb C-C, najdeme ve všech systémech s  $\text{sp}^2$  uhlíky.
- ▶ V případě nečistot nebo výskytu náboje na povrchu grafenu, najdeme v blízkosti pásu G i méně intenzivní pás D' ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ).
- ▶ Pás G' v oblasti  $2500\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  se označuje jako 2D-pás, nalezneme ho u všech systému s  $\text{sp}^2$  uhlíky.



# Kvalitativní analýza

## Databáze spekter

► [sdb.s.riodb.aist.go.jp/sdb/s/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdb.s.riodb.aist.go.jp/sdb/s/cgi-bin/cre_index.cgi)

**Spectral Database for Organic Compounds SDBS**

[Japanese](#) [Introduction](#) [Disclaimer](#) [HELP](#) [Contact](#) [What's New](#) [RIO-DB](#) [LINK](#) **AIST**

### SDBS Compounds and Spectral Search

**Compound Name:**  
 (match partial)

**Molecular Formula:**

C, H, then the other elements are alphabetical order, "%," for the wild card

**Molecular Weight:**  
 to   
Numbers between left and right columns  
Up to the first place of a decimal point

**CAS Registry No.:**

\*,\*\* for the wild card.

**SDBS No.:**   
\*,\*\* for the wild card.

**Atoms:**  
C(Carbon)  to   
H(Hydrogen)  to   
N(Nitrogen)  to   
O(Oxygen)  to   
F(Fluorine)  to   
Cl(Chlorine)  to   
Br(Bromine)  to   
I(Iodine)  to   
S(Sulfur)  to   
P(Phosphorus)  to   
Si(Silicon)  to   
Numbers between left and right columns.

**Spectrum:**  
Check the spectra of your interest.  
☐ MS ☐ IR  
☐ <sup>13</sup>C NMR ☐ Raman  
☐ <sup>1</sup>H NMR ☐ ESR

**IR Peaks(cm<sup>-1</sup>):**  Allowance   
± 10  
\*,\* or space is the separator for multiple peaks.  
Use "-", to set a range.. eg. 550-750,1650-3000.  
Transmittance < 80 %

**<sup>13</sup>C NMR Shift(ppm):**  Allowance   
± 2.0  
\*,\* is the separator for multiple shifts, eg. 129.3,18.4...  
**No shift regions:**   
Range defined by two numbers separated by a space, eg. 110 78,...

**<sup>1</sup>H NMR Shift(ppm):**  Allowance   
± 0.2  
**No shift regions:**

**MS Peaks and intensities:**   
Mass and its intensity are a set of data separated by a space, eg. 110 22,...

Hit:  Sort by:


(c) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

# Kvalitativní analýza

## Databáze spekter

► [sdb.s.riodb.aist.go.jp/sdb/s/cgi-bin/cre\\_index.cgi](https://sdb.s.riodb.aist.go.jp/sdb/s/cgi-bin/cre_index.cgi)

### Spectral Database for Organic Compounds SDBS

[Japanese](#) [Introduction](#) [Disclaimer](#) [HELP](#) [Contact](#) [What's New](#) [RIO-DB](#) [FAQ](#) [LINK](#) 

#### SDBS Information

SDBS No.: 97

Compound Name:  
toluene

Molecular Formula: C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>

Molecular Weight: 92.1

CAS Registry No.:  
108-88-3

#### Derivatives:

display in a separate page

[SDBS Structures Web \(on trial since 2013-05-14\)](#)

#### Spectral Code:

Mass:

[13C NMR : in CDCl<sub>3</sub>](#)

[13C NMR : in DMSO-d<sub>6</sub>](#)

[13C NMR : in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 27C](#)

[13C NMR : in CD<sub>3</sub>OD](#)

[13C NMR : in CDCl<sub>3</sub>](#)

[13C NMR : in CD<sub>2</sub>CN](#)

[1H NMR : 90 MHz in CDCl<sub>3</sub>](#)

[1H NMR : parameter in CDCl<sub>3</sub>](#)

[1H NMR : in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 27C](#)

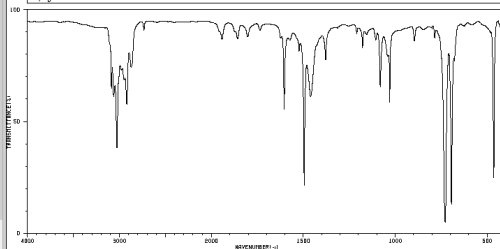
[1H NMR : in CD<sub>3</sub>CN](#)

[1H NMR : in CDCl<sub>3</sub>](#)

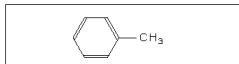
HIT-NO=857 SCORE= ( ) SDBS-NO=97 IR-NIDA-63542 : LIQUID FILM

TOLUENE

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>



3087	82	1868	84	1210	86	895	81
3062	58	1803	84	1179	79	786	84
3026	37	1605	55	1156	86	729	4
2948	86	1624	78	1107	84	695	12
2920	55	1496	20	1082	62	679	74
2873	70	1461	58	1042	77	465	23
1042	84	1379	74	1030	57		



► <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

### NIST Chemistry WebBook

#### NIST Standard Reference Database Number 69

View: [Search Options](#), [Models and Tools](#), [Special Data Collections](#), [Documentation](#), [Changes](#), [Notes](#)

#### Show Credits

NIST reserves the right to charge for access to this database in the future.

#### Search Options [top](#)

##### General Searches

- [Formula](#)
- [Name](#)
- [IUPAC identifier](#)
- [CAS registry number](#)
- [Reaction](#)
- [Author](#)
- [Structure](#)

##### Physical Property Based Searches

- [Ion energetics properties](#)
- [Vibrational and electronic energies](#)
- [Molecular weight](#)

# Kvalitativní analýza

## Databáze spekter

► <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

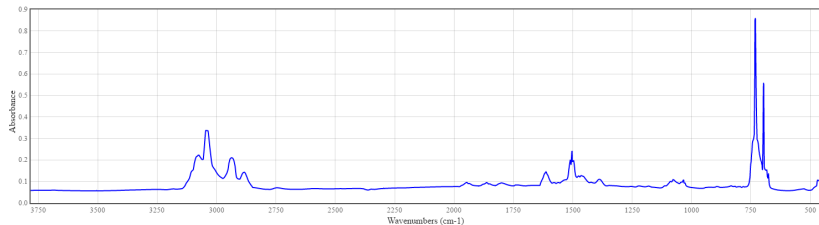
Data compiled by: Colson, S. J., Inc.

### Gas Phase Spectrum

Plot

Help / Software credits

Toluene  
Infrared Spectrum



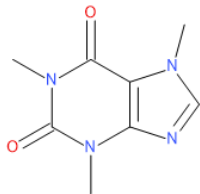
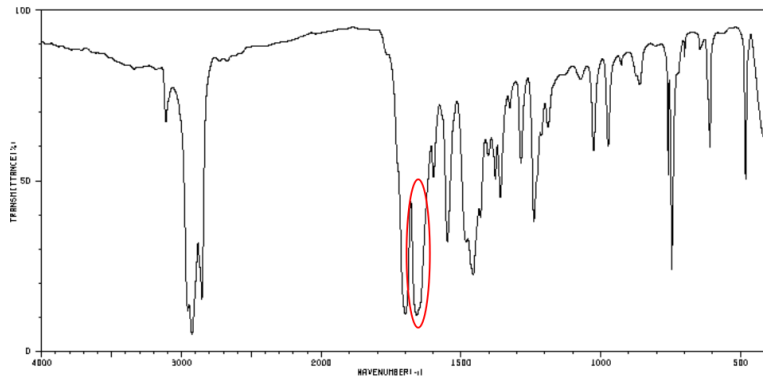
reverse X  cm-1  Absorbance

**Notice:** Except where noted, spectra from this collection were measured on dispersive instruments, often in carefully selected solvents, and hence may differ in detail from measurements on FTIR instruments or in other chemical environments. More information on the manner in which spectra in this collection were collected can be found [here](#).

- ▶ *Lambert-Beerův zákon* –  $A_\lambda = \epsilon_\lambda l c$ 
  - ▶  $A_\lambda$  - absorbance vzorku při vlnové délce  $\lambda$
  - ▶  $\epsilon_\lambda$  - absorpční koeficient při vlnové délce  $\lambda$ . Je charakteristický pro každou sloučeninu.
  - ▶  $l$  - délka kyvety
  - ▶  $c$  - koncentrace vzorku
- ▶ Pro stanovení koncentrace se využívá *kalibrační křivka*.
- ▶ Pás zvolený pro analýzu musí splňovat několik požadavků:
  - ▶ Vysoký molární absorpční koeficient
  - ▶ Neměl by se překrývat s jinými pásy
  - ▶ Měl by být symetrický
  - ▶ Závislost absorbance na koncentraci by měla být lineární

# Kvantitativní analýza

Stanovení koncentrace kofeinu v roztoku

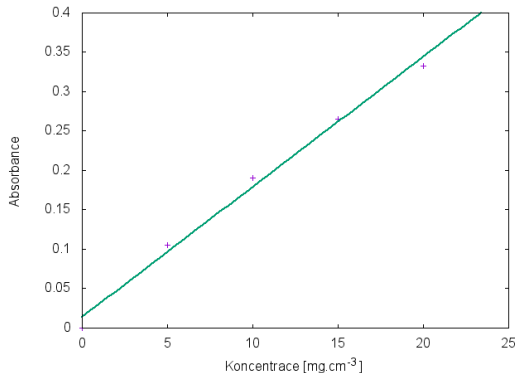




# Kvantitativní analýza

## Stanovení koncentrace kofeinu v roztoku

Koncentrace [ $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ]	Absorbance při $1656\text{ cm}^{-1}$
0	0.000
5	0.105
10	0.190
15	0.265
20	0.333



1. STUART, Barbara. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Hoboken, NJ: J. Wiley, 2004. ISBN 9780470854280.
2. COATES, John. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2006 [cit. 2017-05-18]. DOI: 10.1002/9780470027318.a5606. ISBN 0470027312. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470027318.a5606>
3. Spectral Database for Organic Compounds – [http://sdb.sriodbaist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdb.sriodbaist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi)
4. NIST Webbook Chemistry – <http://webbook.nist.gov/chemistry/>