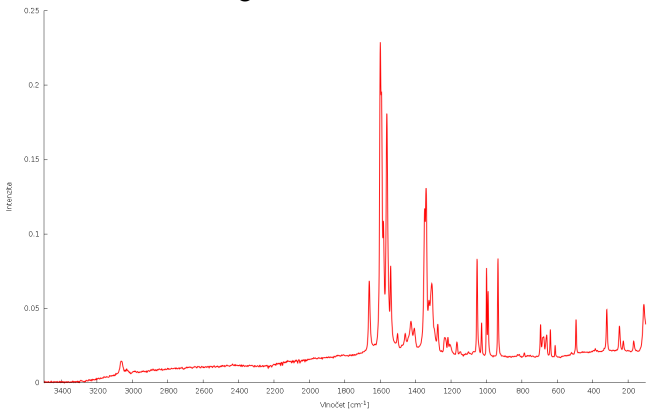
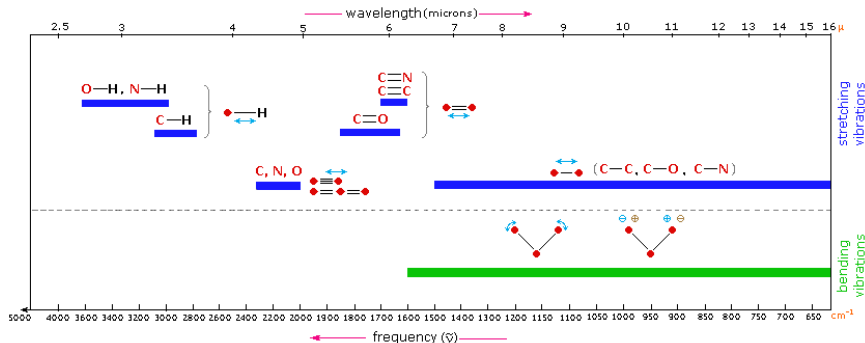


Vyhodnocování IR a RA spekter

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



- ▶ Vzorky, u kterých neznáme ani přibližné složení, lze pomocí IR a RA spektroskopie analyzovat s využitím databází spekter.
- ▶ Pokud máme alespoň přibližnou představu o struktuře vzorku, lze spektra využít pro potvrzení nebo vyvrácení přítomnosti funkčních skupin a pro kontrolu čistoty reaktantů a produktů.



- ▶ 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.

- ▶ Pokud známe předpokládané složení vzorku, je možné využít databáze spekter a provést srovnání spektra naše vzorku s tabelovaným spektrem.
- ▶ Je vhodné, aby byla obě spektra naměřená stejnou technikou.
- ▶ Databáze jsou často placené nástroje, které umožňují vyhledávání a srovnávání spekter.
- ▶ Databáze dostupné bez poplatku umožňují zpravidla pouze prohlížení spekter.

▶ 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](#) [RIOD-DB](#) [LINK](#) [AIST](#)

SDBS Compounds and Spectral Search

Compound Name: <input type="text"/> <input type="button" value="match partial"/>	Atoms: C(Carbon) <input type="text"/> to <input type="text"/> H(Hydrogen) <input type="text"/> to <input type="text"/> N(Nitrogen) <input type="text"/> to <input type="text"/> O(Oxygen) <input type="text"/> to <input type="text"/> F(Fluorine) <input type="text"/> to <input type="text"/> Cl(Chlorine) <input type="text"/> to <input type="text"/> Br(Bromine) <input type="text"/> to <input type="text"/> I(Iodine) <input type="text"/> to <input type="text"/> S(Sulfur) <input type="text"/> to <input type="text"/> P(Phosphorus) <input type="text"/> to <input type="text"/> Si(Silicon) <input type="text"/> to <input type="text"/> <small>Numbers between left and right columns.</small>	Spectrum: Check the spectra of your interest. <input type="checkbox"/> MS <input type="checkbox"/> IR <input type="checkbox"/> ¹³ C NMR <input type="checkbox"/> Raman <input type="checkbox"/> ¹ H NMR <input type="checkbox"/> ESR IR Peaks(cm⁻¹): <input type="text"/> Allowance <input type="text"/> <input type="text"/> ± <input type="text"/> * * or space is the separator for multiple peaks. Use "-" to set a range. eg. 550-750,1600-3000. Transmittance < <input type="text"/> % ¹³C NMR Shift(ppm): Allowance <input type="text"/> <input type="text"/> ± <input type="text"/> * * is the separator for multiple shifts, eg. 129.3,18.4... No shift regions: <input type="text"/> Range defined by two numbers separated by a space, eg. 110 78,... ¹H NMR Shift(ppm): Allowance <input type="text"/> <input type="text"/> ± <input type="text"/> No shift regions: <input type="text"/> MS Peaks and intensities: <input type="text"/> Mass and its intensity are a set of data separated by a space, eg. 110 22... <input type="button" value="Search"/> <input type="button" value="Clear"/> Hit: <input type="text" value="20hit"/> Sort by: <input type="text" value="Molecular Weight"/> <input type="text" value="Ascending Order"/>
--------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

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

▶ 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: C₇H₈

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 CDCl₃](#)

[¹³C NMR : in DMSO-d₆](#)

[¹³C NMR : in CD₂Cl₂ at 27C](#)

[¹³C NMR : in CD₂OD](#)

[¹³C NMR : in CDCl₂](#)

[¹³C NMR : in CD₂CN](#)

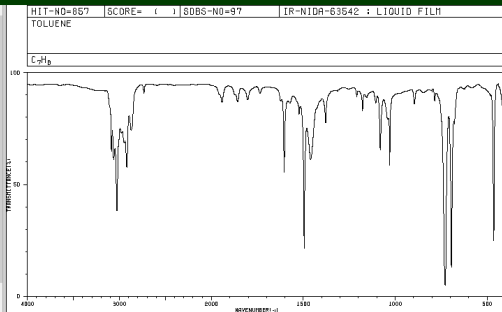
[¹H NMR : 90 MHz in CDCl₃](#)

[¹H NMR : parameter in CDCl₃](#)

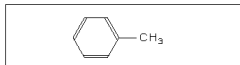
[¹H NMR : in CD₂Cl₂ at 27C](#)

[¹H NMR : in CD₂CN](#)

[¹H NMR : in CDCl₃](#)



3087	82	1868	84	1210	86	896	81
3062	58	1803	84	1179	79	766	84
3020	37	1605	55	1156	86	729	4
2946	86	1624	78	1107	84	696	12
2920	55	1496	20	1082	82	679	74
2875	70	1461	58	1042	77	465	25
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

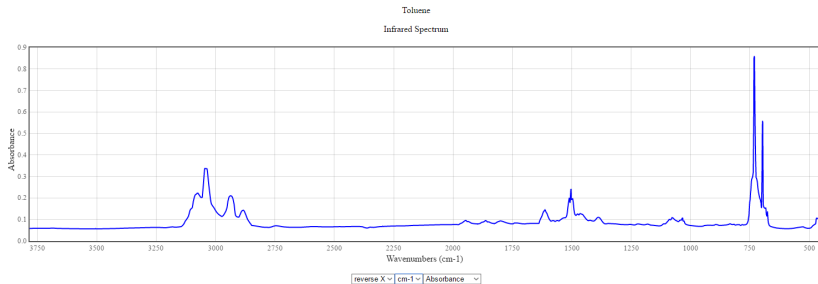
- [Ion energetics properties](#)
- [Vibrational and electronic energies](#)
- [Molecular weight](#)

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

Data compiled by: Colsona Society, Inc.

Gas Phase Spectrum

Plot Help / Software credits

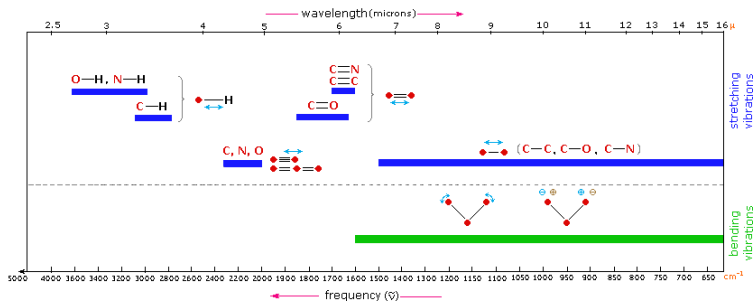


Notice: Except where noted, spectra from this collection were measured on dispersive instruments, often in carefully selected solvents, and hence may differ in detail from measurements on FTIR instruments or in other chemical environments. More information on the manner in which spectra in this collection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

Kvalitativní analýza

Základní pravidla pro interpretaci vibračních spekter

1. Pokud známe alespoň přibližnou strukturu vzorku, je možné provést interpretaci s využitím charakteristických frekvencí funkčních skupin.
2. Předpokládáme, že poloha absorpčního pásu dané skupiny je minimálně ovlivněna zbytkem molekuly a nalézá se vždy ve stejné oblasti.



Kvalitativní analýza

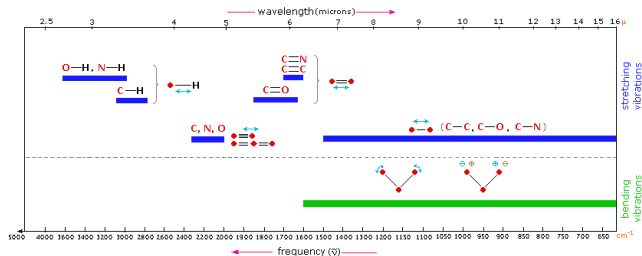
Základní pravidla pro interpretaci vibračních spekter

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 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

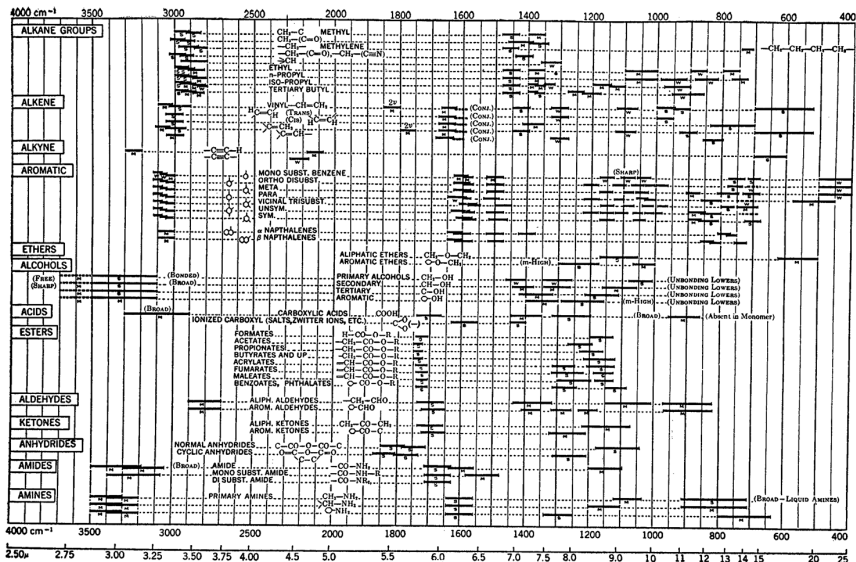
Interpretace vibračních spekter organických sloučenin

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



Kvalitativní analýza

Interpretace vibračních spekter organických sloučenin



Kvalitativní analýza

Interpretace vibračních spekter organických sloučenin

Sloučenina	Skupina	Vlnočet [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

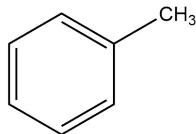
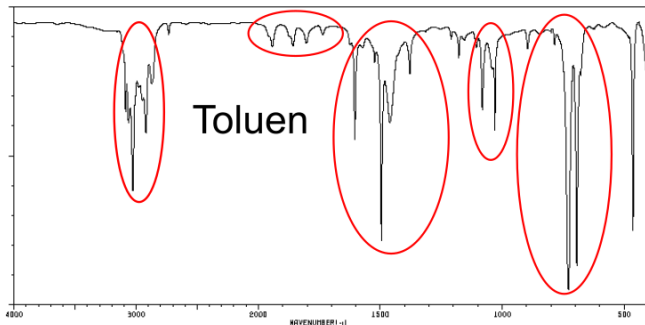
Interpretace vibračních spekter organických sloučenin

1. Absorpční pásy v oblasti $3200\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ prokazují přítomnost alifatických (pod 3000 cm^{-1}) nebo aromatických (nad 3000 cm^{-1}) C–H vazeb.
2. Absorpční pásy v oblasti $3650\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ prokazují přítomnost O–H a N–H vazeb.
3. Absorpční pásy v oblasti $1850\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ prokazují přítomnost C=O vazeb. V této oblasti může docházet k interferenci s vazbami C=N a N=N, např. v purinech a azo- sloučeninách.
4. Absorpční pásy v oblasti $1670\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ prokazují přítomnost alifatických, nenasycených C=C vazeb. Zároveň by měl být přítomen absorpční pás o vlnočtu vyšším než 3000 cm^{-1} .
5. Absorpční pásy v oblasti $1615\text{--}1495\text{ cm}^{-1}$, společně s absorpčním pásem o vlnočtu vyšším než 3000 cm^{-1} prokazují přítomnost aromatických vazeb.
6. Absorpční pásy v oblasti $2300\text{--}1990\text{ cm}^{-1}$, ukazují na přítomnost kumulovaných násobných vazeb mezi uhlíkem nebo dusíkem, např. kyanatanů, isokyanatanů, apod.

Kvalitativní analýza

Interpretace vibračních spekter organických sloučenin

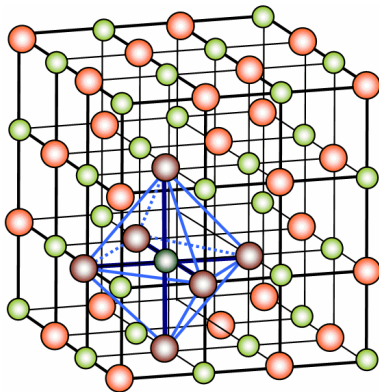
Vibrace	Vlnočet [cm^{-1}]
C—H arom. valenční	3100-3000
C—H alif. valenční	3000-2900
Kombinační, overtóny	2000-1700
C=C	1650-1430
C—H deformační v rovině kruhu	1275-1000
C—H deformační mimo rovinu kruhu	900-690



Kvalitativní analýza

Anorganické sloučeniny

- ▶ Spektra anorganických sloučenin zpravidla obsahují méně pásů, ty jsou širší a nalézáme je i na nižších vlnočtech, 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

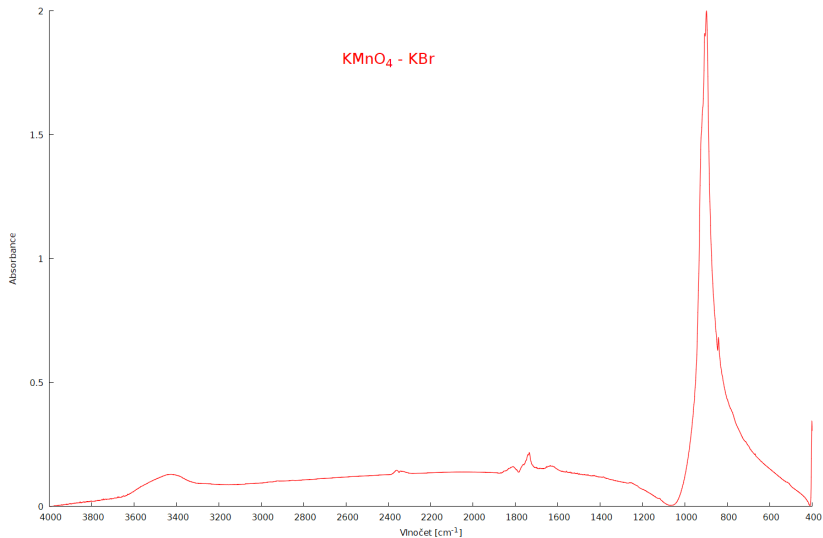
Anorganické sloučeniny

Ion	Vlnočet [cm^{-1}]
CO_3^{2-}	1450-1410 880-800
SO_4^{2-}	1130-1080 680-610
NO_3^-	1410-1340 860-800
PO_4^{3-}	1100-950
SiO_4^{4-}	1100-900
NH_4^+	3335-3030 1485-1390
MnO_4^-	920-890 850-840
M-H	2250-1700 800-600
M-X	750-100
M=O	1010-850
M=N	1020-875

Vibrace	Vlnočet [cm^{-1}]
$\nu(S = O)$ $\nu(S - O)$	1500-1000
$\nu(S - F)$	900-600
$\delta(O - S - O)$	700-400
$\nu(S - Cl)$	600-400
$\nu(S - Br)$	400-300
$\nu(P = O)$	1500-1200
$\nu(P - O)$	1200-900
$\nu(P - F)$	1000-700
$\nu(P - Cl)$	600-400
$\delta(O - P - O)$	650-300
$\delta(F - P - F)$	600-350
$\delta(Cl - P - Cl)$	300-150
$\delta(Br - P - Br)$	200-50

Kvalitativní analýza

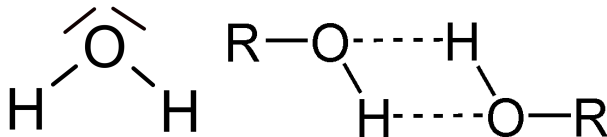
Anorganické sloučeniny



Kvalitativní analýza

Faktory ovlivňující polohu absorpčního pásu

- ▶ Vodíkové vazby.
- ▶ Izotopická substituce.
- ▶ Hmotnost atomů tvořících vazbu.



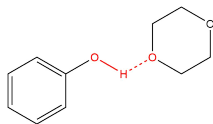
Kvalitativní analýza

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 CCl_4 ¹

Konc. dioxanu [%]	ν_{OH}	ν_{OH} fenol-dioxan	$\Delta\nu$
0,0	3611	-	-
2,3	3612	3377	234
22,1	3610	3365	246
72,5	-	3347	264
100,0	-	3338	273

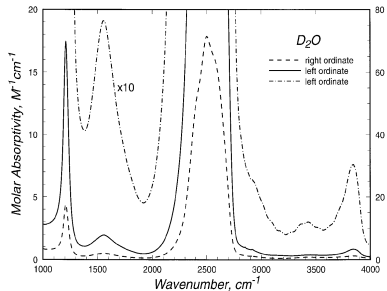
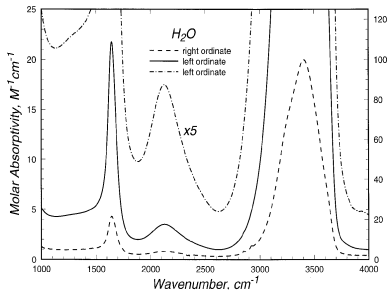


¹J. Am. Chem. Soc., **1963**, 85 (4), 371–380

Kvalitativní analýza

Izotopická substituce

- ▶ Izotopická substituce usnadňuje interpretaci vibračních spekter
- ▶ Nedochozí ke změně geometrie molekuly, ale změni se hmotnost atomů a tím i poloha absorpčních pásů
- ▶
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$
 - ▶ k - silová konstanta vazby
 - ▶ m_1, m_2 - hmotnosti atomů
- ▶ Těžší izotop způsobuje posun pásů k nižším vlničtům



Kvalitativní analýza

Halogenované sloučeniny

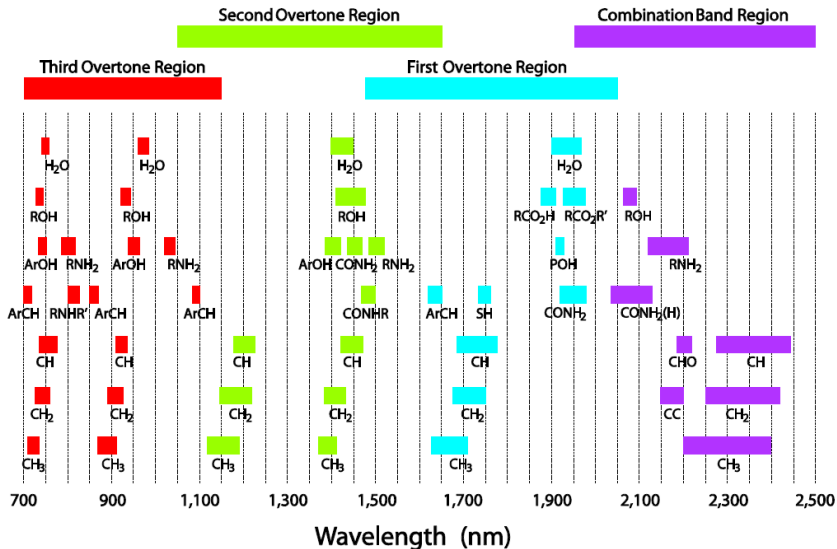
- ▶ Se vzrůstající hmotností halogenu klesá hodnota vlnočtu vazby C–X.
- ▶
$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k \frac{(m_1+m_2)}{m_1 m_2}}$$
 - ▶ k - silová konstanta vazby
 - ▶ m_1, m_2 - hmotnosti atomů
- ▶ V tabulce jsou shrnuty vibrace vazeb C–X u alifatických uhlovodíků a vazeb B–X v molekulách MeBX₂.

Vazba	Vlnočet [cm ⁻¹]	Vazba	Vlnočet [cm ⁻¹]
C–F	1150-1000	B–F	1365
C–Cl	800-700	B–Cl	1018
C–Br	700-600	B–Br	965
C–I	600-500		

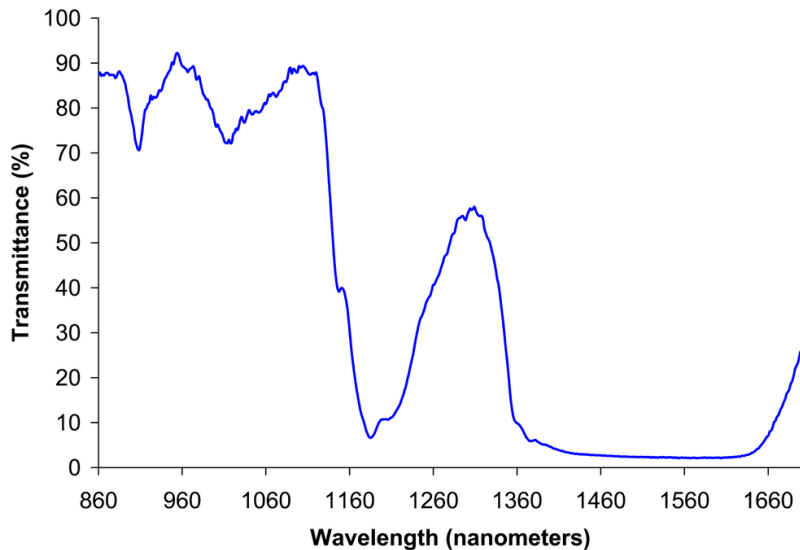
- ▶ Oblast 700-2500 nm, tj. $14\ 000\text{-}4\ 000\ \text{cm}^{-1}$.
- ▶ V této oblasti jsou převážně kombinační vibrace a overtóny (vyšší harmonické). Ty poskytují málo intenzivní, široké pásy, které se často překrývají.
- ▶ Výhodou je jednodušší instrumentace (lze využít skleněnou nebo křemennou optiku), 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
 - ▶ transflexe

Kvalitativní analýza

NIR



► NIR spektrum kapalného ethanolu

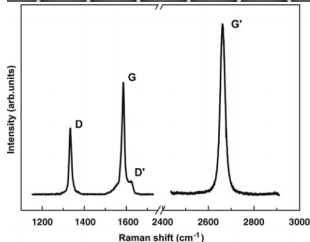
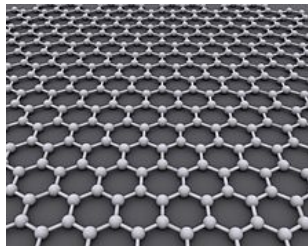


- ▶ Komplementární metoda k IR spektroskopii
- ▶ Principem je nepružný rozptyl LASERového záření na vzorku
- ▶ Vhodnější pro nepolární sloučeniny
- ▶ Lze použít vodu jako rozpouštědlo
- ▶ Zpravidla užší pásy než v IR spektrech
- ▶ Jednoduchá příprava vzorku
- ▶ Měření může komplikovat fluorescence vzorku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

Kvalitativní analýza

Ramanova spektroskopie

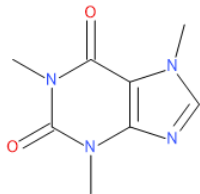
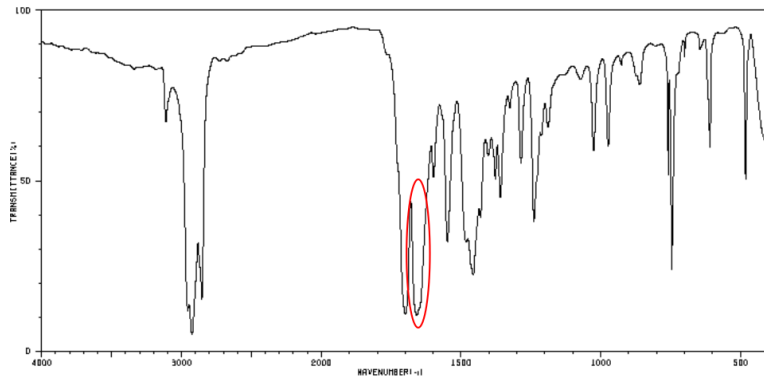
- ▶ Pomocí Ramanovy spektroskopie lze studovat kvalitu grafenu a určit počet vrstev vzorku
- ▶ Pás D (1350 cm^{-1}) odpovídá poruchám ve struktuře grafenu.
- ▶ Pás G (1583 cm^{-1}) odpovídá valenčním vibračním vazeb C-C, najdeme ve všech systémech s sp^2 uhlíky.
- ▶ V případě nečistot nebo výskytu náboje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



- ▶ *Lambert-Beerův zákon* – $A_\lambda = \epsilon_\lambda l c$
 - ▶ A_λ - absorbance vzorku při vlnové délce λ
 - ▶ ϵ_λ - absorpční koeficient při vlnové délce λ . Je charakteristický pro každou sloučeninu.
 - ▶ l - délka kyvety
 - ▶ c - molární 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

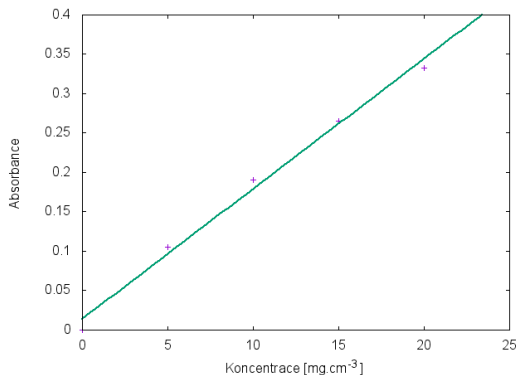
Stanovení koncentrace kofeinu v roztoku



Kvantitativní analýza

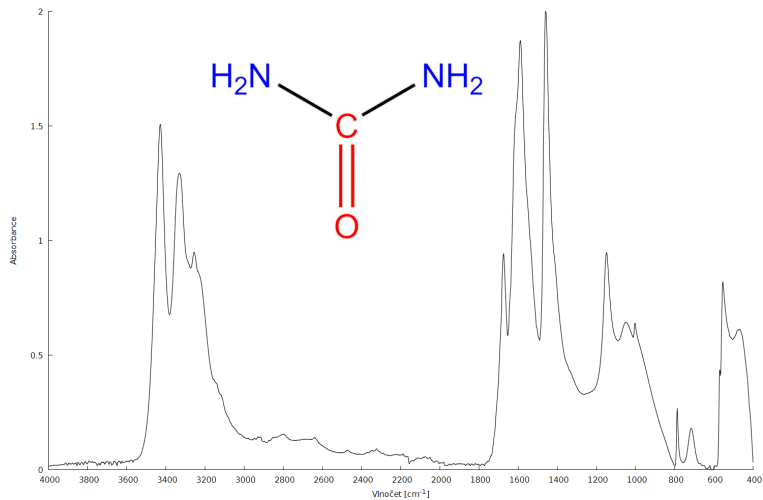
Stanovení koncentrace kofeinu v roztoku

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



Praktické ukázky

Praktické ukázky



SDBS Information

SDBS No.: 2958

Compound Name:
urea

Molecular Formula: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$

Molecular Weight: 60.1

CAS Registry No.:
57-13-6

Spectral Code:

[Mass :](#)

[\$^{13}\text{C}\$ NMR : in DMSO- \$d_6\$](#)

[\$^1\text{H}\$ NMR : parameter in
acetone+DMSO+tetramethylurea](#)

[\$^1\text{H}\$ NMR : in DMSO- \$d_6\$](#)

[IR : nujol mull](#)

[IR : KBr disc](#)

[Raman : 4880 A, 200 M, powder](#)

[Chemical Information:](#)

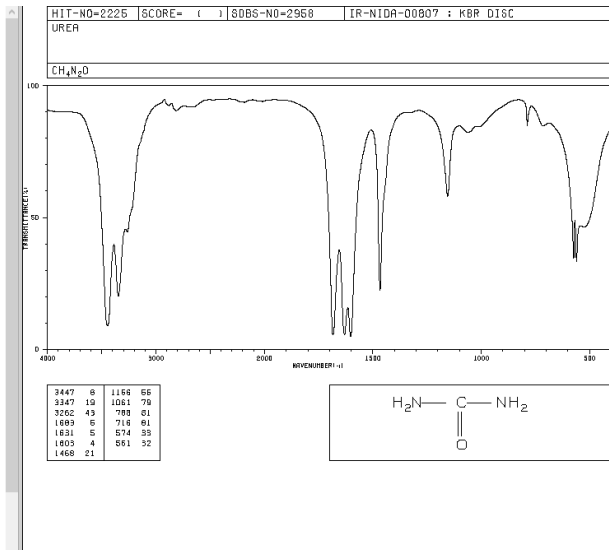
[Return to Search:](#)

[Return to Result:](#)

URL for this Compound:

<https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/landingpage?sdfsno=2958>

External Information:



SDBS Information

SDBS No.: 2958

Compound Name:
urea

Molecular Formula: CH₄N₂O

Molecular Weight: 60.1

CAS Registry No.:
57-13-6

Spectral Code:

[Mass :](#)

[¹³C NMR : in DMSO-d₆](#)

[¹H NMR : parameter in acetone+DMSO+tetramethylurea](#)

[¹H NMR : in DMSO-d₆](#)

[IR : nujol mull](#)

[IR : KBr disc](#)

[Raman : 4880 A, 200 M powder](#)

[Chemical Information:](#)

[Return to Search:](#)

[Return to Result:](#)

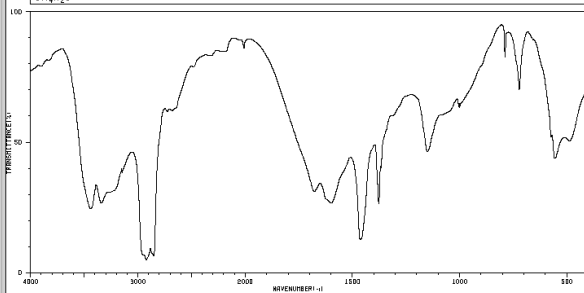
URL for this Compound:

<https://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/landingpage?sdfsno=2958>

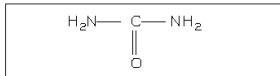
External Information:

external link: dicenlavic in a separate page

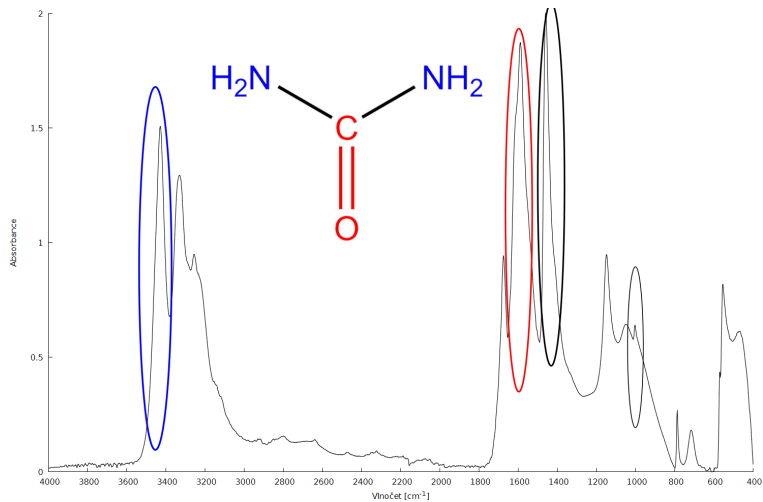
HIT-NO=1517	SCORE= ()	SDBS-NO=2958	IR-NIDA-69976 : NUJOL MULL
UREA			
CH ₄ N ₂ O			



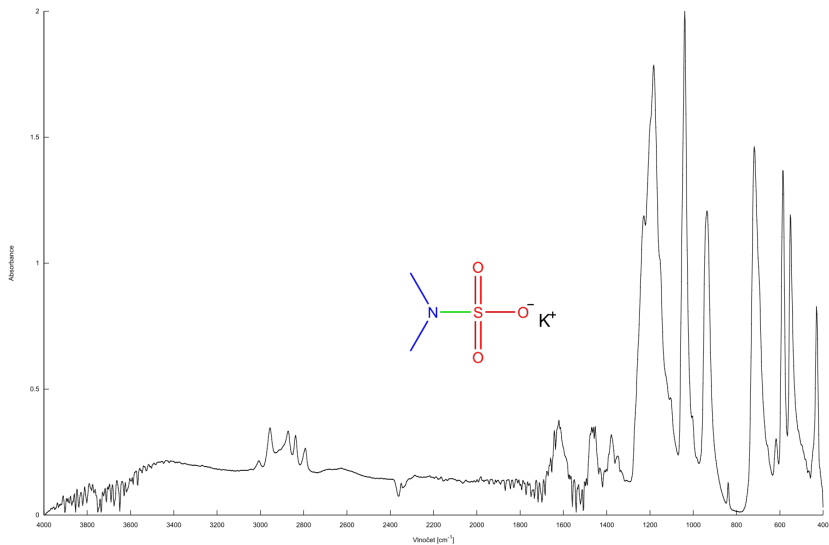
3438	23	1698	26	789	79
3340	26	1463	12	722	88
2922	4	1377	26	657	42
2864	7	1366	38	650	43
2853	6	1151	44	488	48
2012	84	1002	60		
1677	30	997	62		



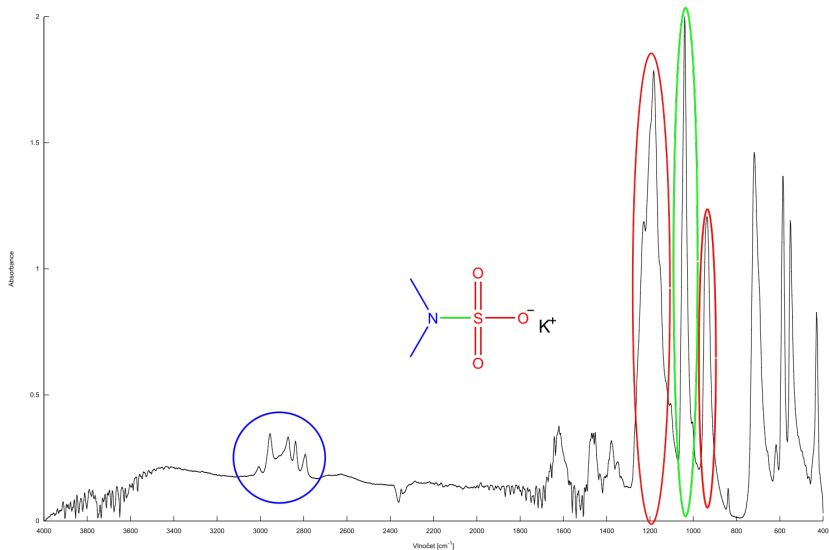
Praktické ukázky



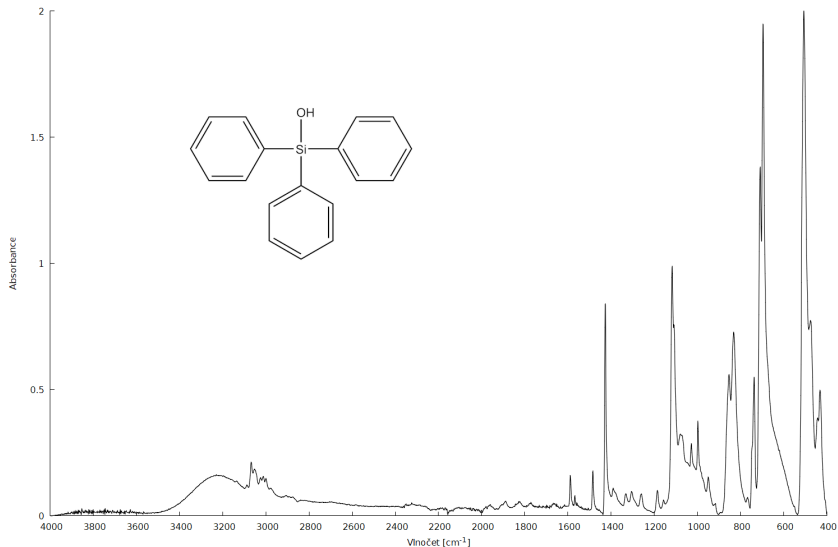
Praktické ukázky



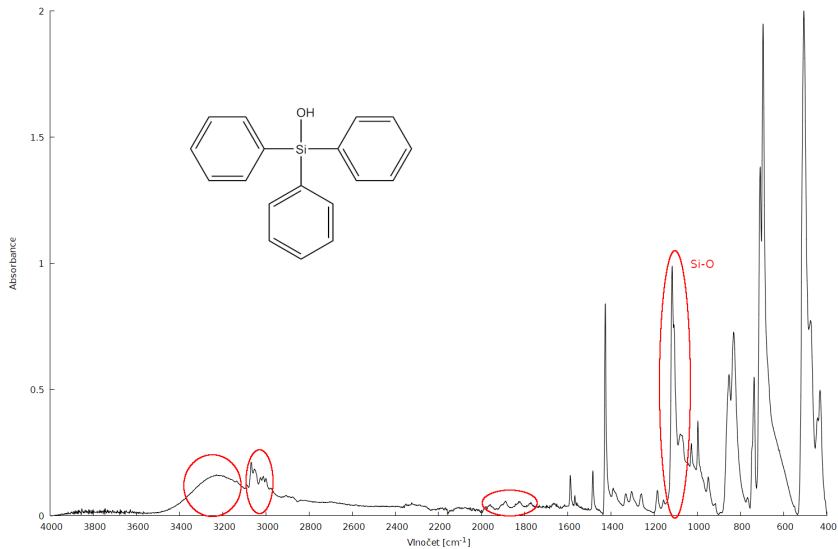
Praktické ukázky



Praktické ukázky



Praktické ukázky



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.srioddb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi
4. NIST Webbook Chemistry – <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec
hugo@chemi.muni.cz