

INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

Patrik Kania

1 Úvod

Infračervená spektroskopie patří do skupiny nedestruktivních analytických metod, kdy zkoumaný vzorek není analýzou nikterak poškozen, a přesto poskytuje informaci o svém složení. Získané hodnoty vibračních energií totiž souvisí s pevností chemických vazeb a také s molekulovou geometrií a hmotnostmi jader, tedy s molekulovou strukturou. Tyto skutečnosti předurčují infračervenou spektroskopii jako vynikající experimentální techniku, která vedle kvantitativní a kvalitativní analýzy hraje důležitou roli při výzkumu molekulové dynamiky, chemických vlastností molekul, vlivu prostředí na studované molekuly a mnoho jiných oblastí.

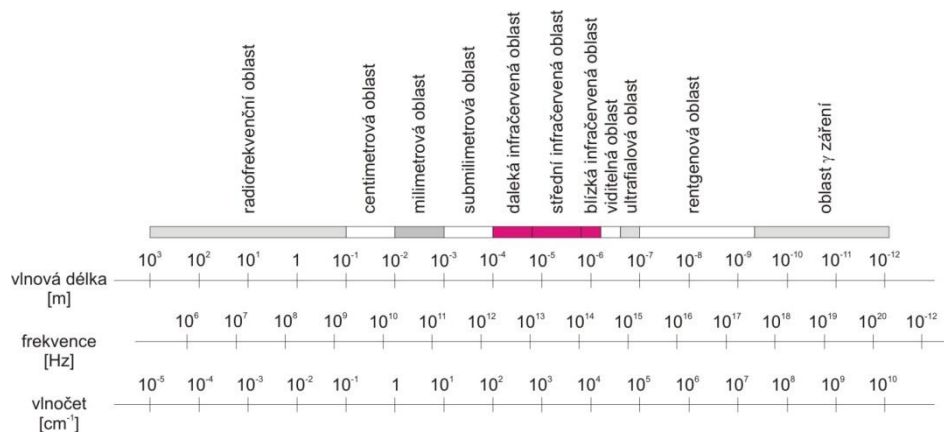
Přestože infračervená spektroskopie je využívána při analýze makroskopických vzorků, její podstatou je interakce mikročástic (molekul) tvořících tento makroskopický vzorek s infračerveným zářením. Pro korektní teoretický rozbor infračervené spektroskopie je tedy nutné použít pouze kvantově-mechanický přístup. Přesto je velmi častým zvykem pro přiblížení některých abstraktních pojmů v kvantové mechanice používání názorných představ a modelů klasické fyziky. I v těchto návodech bude vzhledem k jejich rozsahu a předchozím znalostem studentů tento přístup používán.

2 Teoretické základy

Podstatou infračervené spektroskopie je interakce infračerveného záření se studovanou molekulou, kdy v případě pohlcení fotonu molekulou mluvíme o absorpční infračervené spektroskopii a v případě vyzáření fotonu o emisní infračervené spektroskopii. Infračerveným zářením rozumíme elektromagnetické záření v rozsahu vlnočtů $12\,500$ až 20 cm^{-1} a vlnových délek 800 nm až $0,5\text{ mm}^*$. Infračervené záření tedy v elektromagnetickém spektru navazuje z jedné strany na záření viditelné a z druhé strany na záření submilimetrové. Z praktických důvodů dělíme infračervenou spektroskopii podle vlnových délek a vžité konvence na dalekou (FIR, z angl. *far infrared*), střední (MIR, z angl. *middle infrared*) a blízkou (NIR, z angl. *near infrared*). Pro identifikaci a určování chemické struktury látek má největší význam střední infračervená oblast od 4000 do 200 cm^{-1} (viz obr. 1).

* Uvedený rozsah je nutno brát s určitou rezervou, neboť neexistují přesné hranice pro vymezení infračerveného záření v elektromagnetickém spektru. Byly zvoleny jakési definiční meze, které se občas v různých literárních pramenech nepatrně různí.

Nejpoužívanější veličinou v infračervené spektroskopii je vlnocet $\tilde{\nu}$, který je nejčastěji vyjadřován v jednotkách cm^{-1} a je svázán s vlnovou délkou λ vztahem $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ a s frekvencí ν a rychlostí světla c vztahem $\tilde{\nu} = \nu/c$.



Obr. 1. Elektromagnetické spektrum

Energie fotonů infračerveného záření (1 - 60 kJ/mol) většinou nepostačuje pro excitaci elektronů v molekulových orbitalech, ale je dostatečná ke **změně vibračního stavu** (z pohledu klasické fyziky ke zvětšení amplitudy vibrace molekuly) či **rotačního stavu** (ke zrychlení rotace molekuly) molekuly. Uvědomíme-li si, že molekuly jsou tvořeny atomy, které nejsou spojeny rigidními vazbami, ale tyto vazby vykazují určitou pružnost, máme před sebou systém atomů, které mohou různými způsoby vibrovat.

Vibrační pohyb si z pohledu klasické fyziky můžeme představit jako periodickou změnu mezijaderné vzdálenosti mezi atomy. Tuto změnu lze v nejjednodušším případě, kterým je dvouatomová molekula, přibližně popisovat modelem harmonického oscilátoru. Předpokládá se přitom, že oba atomy na sebe působí ve směru vazby silou, která je přímo úměrná výchylce z rovnovážné polohy. Konstanta této úměrnosti **k** se nazývá **silová konstanta vazby**. Jak molekula vykonává vibrační pohyb, je energie přelévána mezi kinetickou a potenciální formou. Potenciální energie **V** vibrující molekuly se tedy mění v závislosti na velikosti výchylky **q** od rovnovážné délky vazby **r_e**.

$$q = r - r_e \quad (1)$$

Grafickým vyjádřením této závislosti je tzv. **křivka potenciální energie** (obr. 2). Vibrační potenciálová křivka nám vlastně říká, jak se kinetická energie jader spolu s příspěvkem elektrostatické energie (repulze a atrakce) nabitých částic v molekule mění v závislosti na mezijaderné vzdálenosti **r**.

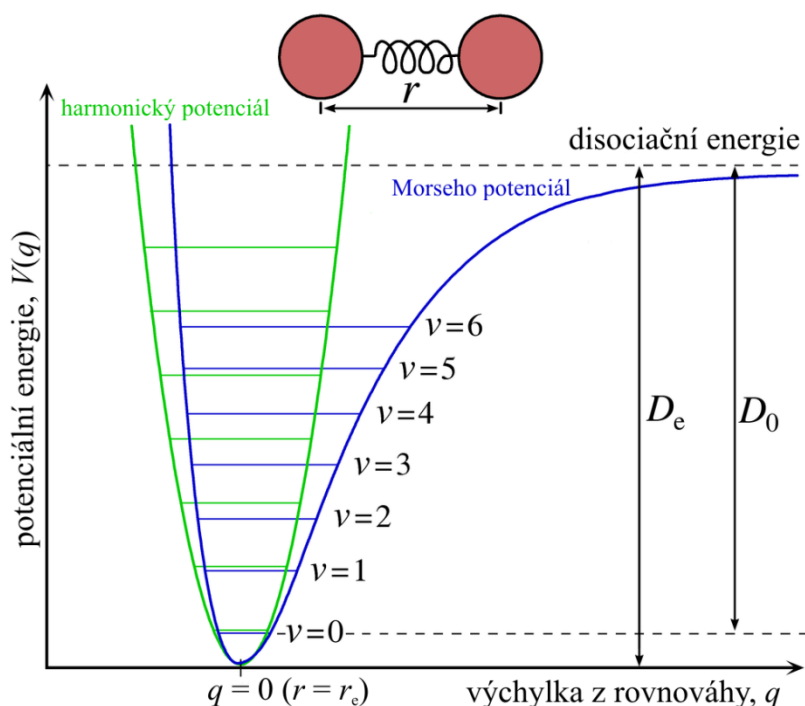
Vibrační pohyby většiny dvouatomových molekul se realizují v blízkosti minima potenciálové křivky (malé hodnoty **q**) a velice dobrý popis potenciální energie tak může být získán z Taylorova polynomu v blízkosti hodnoty **q = 0**.

$$V(q) = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial q} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (2)$$

Pro jednoduchost si jako počáteční podmínku sami můžeme zvolit $V = 0$ pro $r = r_e$, tím eliminujeme první člen na pravé straně rovnice V_0 . Dále v bodě $r = r_e$, kde $q = 0$, má potenciální energie minimum a již z kurzu Matematika I víme, že člen $(\partial V/\partial q)_0$ musí být nulový. Pro malá vychýlení rovněž můžeme s poklidem zanedbat člen třetího řádu a výše a vidíme, že základním členem v Taylorově expanzi je člen kvadratický (druhého řádu).

$$V(q) \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^2} \right)_0 q^2 \quad (3)$$

Vztah (3) je analogem Hookova zákona $F = -kq$ z klasické fyziky, který je v souladu s klasickou představou oscilujících jader. V tom případě člen $(\partial^2 V/\partial q^2)_0$ představuje silovou konstantu k neboli tuhost vazby mezi atomy a potenciální energie V nabývá tvaru paraboly. Pokud křivka potenciální energie vibrující molekuly může být aproximována parabolou, mluvíme o vibračním pohybu jako o **harmonickém oscilátoru**.



Obr. 2. Křivka potenciální energie dvouatomové molekuly

Řešením Schrödingerovy rovnice pro dvouatomovou molekulu chovající se jako harmonický oscilátor dostáváme jednak vlnové funkce popisující vibrování molekuly v různých kvantových vibračních stavech a rovněž, pro chemika daleko potřebnější, energie jednotlivých vibračních stavů

$$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (4)$$

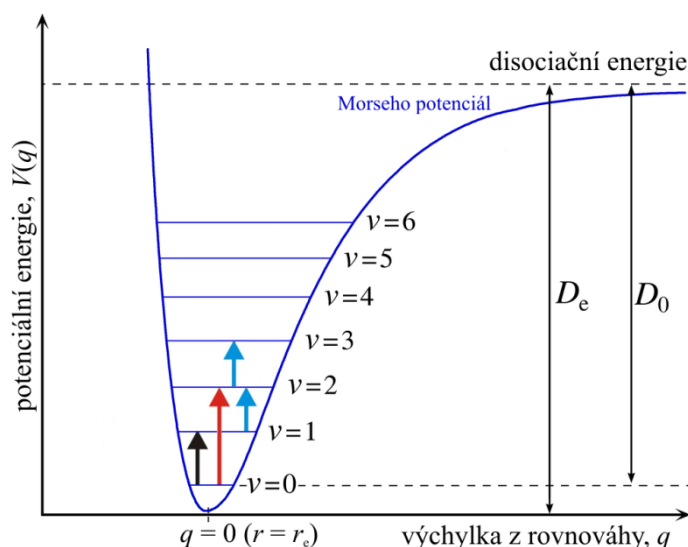
kde ν je vibrační kvantové číslo, které může nabývat pouze hodnot celočíselných hodnot 0, 1, 2, 3... a ν je frekvence vibrující molekuly řídící se výrazem

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5)$$

a μ představuje efektivní hmotnost vibrující dvouatomové molekuly, danou vztahem

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (6)$$

Pozorný čtenář si jistě všimnul, že energie vibrující molekuly nemůže nabývat jakékoliv hodnoty, ale že je kvantována (obr. 2), což vyplývá z rovnice (4). Rovněž si jistě povšimnul důsledků plynoucí z rovnice (5), kde v případě těžkých atomů je frekvence či energie vibrující molekuly nižší. Menší energii vibrace (frekvenci vibrace) lze rovněž očekávat u vazeb s menší silovou konstantou k (s menší pevností vazby), tedy v případě jednoduchých vazeb oproti vazbám násobným.



Obr. 3. Energetické hladiny a vibrační přechody anharmonického oscilátoru

(a) černá – fundamentální přechod, (b) modrá – horký přechod, (c) červená – svrchní přechod

Při měření studovaných látek pomocí infračervené spektroskopie jde vlastně o určování frekvencí (vlnočtů), při kterých dochází k absorpci či emisi záření, tedy ke změně vibračního stavu v rámci téhož elektronového stavu. Tuto změnu vibračního stavu označujeme jako **vibrační přechod**. U harmonického oscilátoru jsou dovolené pouze ty vibrační přechody, při kterých dochází ke změnám vibračního kvantového čísla o jednotku. Jelikož je velká většina molekul při pokojové teplotě v základním vibračním stavu $\nu = 0$, jsou nejintenzivnější vibrační pásy realizovány přechody z hladiny $\nu = 0$ na $\nu = 1$ - tzv. **fundamentální pásy**

(obr. 3). Pozorování přechodů z vyšších vibračních hladin - tzv. **horké pásy**, např. z $v = 1$ do $v = 2$ je možné dosáhnout zvýšením populace těchto vyšších vibračních hladin, jež se řídí Boltzmannovým distribučním zákonem

$$\frac{N_B}{N_A} = e^{-1,44 \cdot \Delta E / T} \quad (7)$$

kde N_B a N_A jsou počty molekul ve vibračních stavech „A“ a „B“, ΔE je rozdíl energií těchto stavů v cm^{-1} (tzv. vlnčet přechodu) a T je termodynamická teplota v kelvinech. Tuto změnu populace je možné provést zahřátím zkoumaného vzorku. Například pro molekulu absorbující záření o vlnčtu 1000 cm^{-1} při fundamentálním přechodu je při teplotě $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (293 K) poměr $N_1/N_0 = 0,007$, tzn. necelé jedno procento molekul je v excitovaném stavu o $v = 1$. V případě zahřátí vzorku na teplotu $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (343 K) je tento poměr $N_1/N_0 = 0,015$, tedy skoro dvojnásobný. Při pohledu na rovnici (7) je zřejmé, že obsazení vyšších vibračních hladin roste rovněž s klesajícím vlnčtem vibračního přechodu.

Model harmonického oscilátoru je pouze hrubým přiblížením klasické fyziky pro vibrační pohyb reálné dvouatomové molekuly. Tento model však nerespektuje silnou repulzi mezi nabitými částicemi při malých mezijaderných vzdálenostech (rapidní růst potenciální energie) a rovněž možnost roztrhnutí vazby při excitaci do stavů s vysokými vibračními kvantovými čísly. Křivka potenciální energie reálné molekuly tedy není parabolou. Tvar takovéto křivky se nejčastěji získává rozvojem v řadu. Přijatelným řešením je však i analytický výraz v podobě Morseho potenciálové funkce, jejíž tvar je na obr. 2 s následujícím matematickým předpisem

$$V(q) = D_e \left[1 - e^{-\beta q} \right]^2 \quad (8)$$

Tato funkce respektuje možnost přetržení vazby, kdy pro $q \rightarrow \infty$ nabývá V konstantní hodnoty rovné **disociační energii** D_e . Parametr β je charakteristickou konstantou každé molekuly související s tvarem potenciálové křivky. Energetické hladiny molekuly, která se chová jako **anharmonický oscilátor**, jsou dány výrazem

$$E_{\text{vib,anharmon}} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 x_e h \nu \quad (9)$$

kde x_e je tzv. **konstanta anharmonicity**, jejíž hodnota pro jednoduché vazby leží obvykle v mezích $0,01$ až $0,05$. Tento model vystihuje skutečnost, že difference mezi sousedními energetickými hladinami nejsou konstantní, ale s rostoucím vibračním kvantovým číslem se zmenšují až k disociačnímu limitu, u kterého tvoří vibrační hladiny energetické kontinuum (obr. 2). U anharmonického oscilátoru jsou tak horké přechody posunuty oproti přechodům fundamentálním směrem k nižším energiím (nižším vlnčtům). V důsledku anharmonicity jsou ve spektrech povoleny i vibrační přechody se změnou vibračního kvantového čísla větší

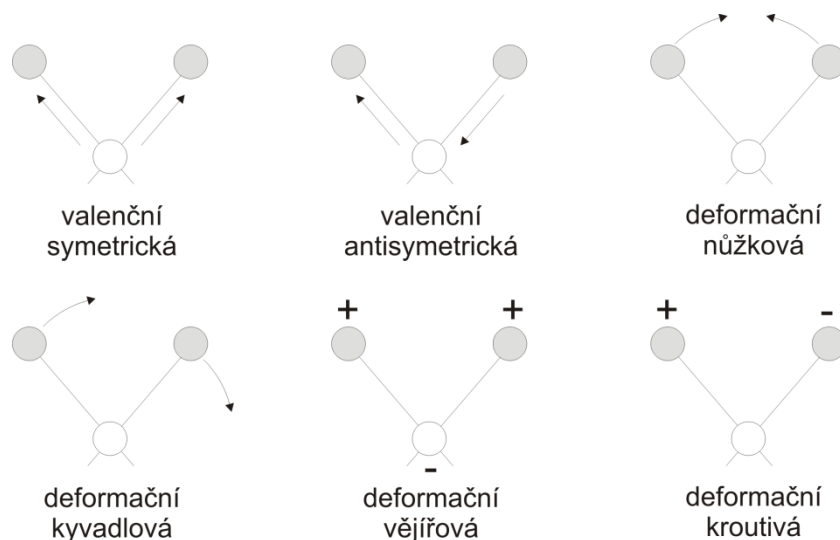
než 1, jež nazýváme **svrchními** či **vyššími harmonickými přechody** (angl. overtone transitions).

Intenzita spektrálních pásů je kromě populace vibrační hladiny dána i pravděpodobností uskutečnění vibračního přechodu. Tato pravděpodobnost závisí na velikosti **změny dipólového momentu** (tedy jeho derivaci) molekuly* při prodloužení či zkrácení délky vazby. Tato derivace je nenulová např. u molekuly chlorovodíku, a proto bude absorbovat infračervené záření. Naproti tomu molekula dusíku v důsledku symetrie dipólový moment nemá, a ani ho nezíská při změně délky vazby, a infračervené záření neabsorbuje. Molekula tedy sama o sobě permanentní dipól mít nemusí, je třeba pouze jeho změna při změně vibračního stavu.

Vibraci polyatomové molekuly lze v prvním přiblížení pojímat jako množinu nezávislých anharmonických oscilátorů. Tento koncept je znám pod názvem **teorie normálních vibrací** a popisuje dobře většinu stabilních molekul v nejnižších vibračních stavech a je proto optimální pro běžné teoretické studie, kdy se obvykle měří přechody mezi nejnižšími vibračními stavy (nejčastěji fundamentálními). Počet těchto normálních vibrací je roven počtu **vibračních stupňů volnosti** dané molekuly. Obecně má N -atomová molekula $3N$ stupňů volnosti, neboť každý z N atomů může měnit svou polohu změnou své souřadnice x , y a z . Z těchto $3N$ stupňů volnosti jsou tři určeny pro translační pohyb těžiště molekuly ve směru os x , y a z a tři jsou určeny pro popis jejího rotačního pohybu (u lineární molekuly pouze dva, neboť v tomto případě je jeden rotační moment nulový). Číslo $3N-6$ (v případě lineární molekuly $3N-5$) tedy představuje zbývající stupně volnosti - tzv. vibrační stupně volnosti. Amplitudy výchylek jednotlivých atomů molekuly jsou pro jednotlivé vibrace různé, často tak můžeme vibrační pohyb molekuly při vibraci **lokalizovat na určitou funkční skupinu nebo vazbu**. Takové vibrace skupiny nebo vazby jsou pak ovlivňovány pouze v malé míře ostatními atomy v molekule. Proto se poloha absorpčních pásů a jejich intenzita, kterými se funkční skupina (resp. vazba, část skeletu molekuly) projeví v infračerveném spektru, příliš neliší podle toho, je-li tato funkční skupina vázána v různých molekulách. Tato skutečnost umožnila na základě empirických zkušeností sestavit tabulky vlnočtů **charakteristických vibrací** důležitých skupin a vazeb pro identifikační účely. Míra absorpce infračerveného záření polyatomovou molekulou je podobně jako u dvouatomové molekuly určena derivací dipólového momentu molekuly podle vibrační souřadnice. Podobně jako u dvouatomové molekuly se mohou v polyatomové molekule objevit horké přechody a svrchní přechody. Navíc se může současně změnit vibrační kvantové číslo hned několika vibračních módů. Takové přechody se nazývají **přechody kombinační** a jim odpovídající vlnočty je přibližně roven součtu vlnočtů přechodů jednotlivých vibrací, které jsou při něm excitovány. Pokud se na vibrující molekulu nedíváme z kvantově-mechanického pohledu (popis pomocí vlnové funkce), ale z pohledu klasické fyziky (popis pomocí jader vibrujících kolem rovnovážných poloh), můžeme vibrace popisovat jako změny délek či úhlů vazeb. Mění-li se při vibraci především délka vazby, hovoříme o **vibraci valenční**, která se dále ještě

* Dipólový moment μ je vektorová veličina popisující rozdělení elektrického náboje v molekule. V nejjednodušším případě, kdy dipól je tvořen dvěma náboji s opačným znaménkem q^+ a q^- jež jsou umístěny ve vzájemné vzdálenosti r , je dán výrazem $\vec{\mu} = q\vec{r}$. Dipólový moment je tedy funkcí prostorové souřadnice r .

klasifikuje jako symetrická a antisymetrická (obr. 4). Při změně úhlů se jedná o **vibraci deformační**, které dále dělíme na rovinné a mimorovinné (pokud atom vibruje mimo rovinu ostatních atomů). Pojmenování jednotlivých druhů deformačních vibrací bylo zvoleno podle způsobu prováděného vibračního pohybu z pohledu klasické fyziky. Rozeznáváme tedy rovinné deformační vibrace – nůžkové a kyvadlové a mimorovinné deformační vibrace – vějířové a krouživé.



Obr. 4. Znázornění některých vibračních pohybů molekuly z pohledu klasické fyziky

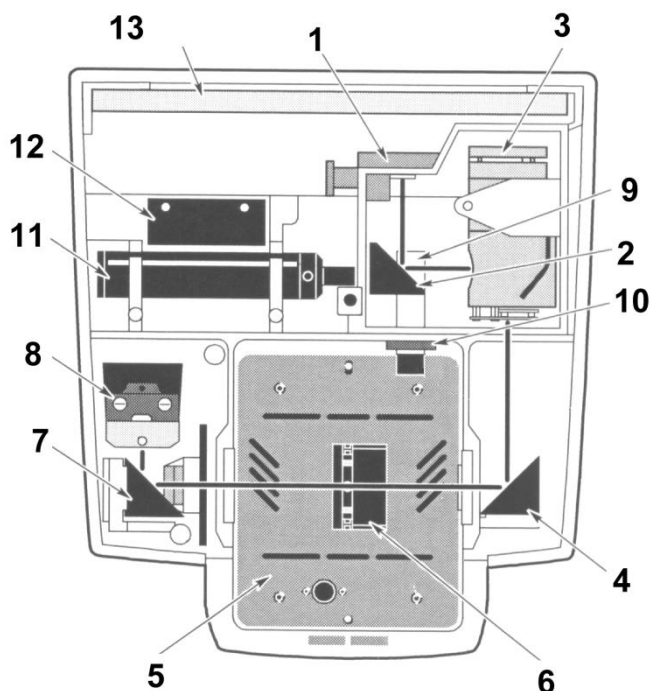
Frekvence valenčních vibrací jsou vždy vyšší než frekvence odpovídajících deformačních vibrací dané funkční skupiny, což souvisí se skutečností, že na natáhnutí vazby je třeba více energie než na její ohnutí.

3 Experimentální základy

V současné době je většina měření infračervených spekter prováděna na infračerveném spektrometru s Fourierovou transformací (FTIR spektrometr) a jelikož v této laboratorní úloze budete využívat výhradně FTIR spektrometr bude v následujícím odstavci popsán pouze tento typ spektrometru (obr. 5).

Zdrojem záření je nejčastěji keramická tyčinka, na jejímž povrchu nebo uvnitř je navinut odporový drát žhavený na teplotu 1000 až 1400 °C. Toto rozžhavené těleso je imitací černého tělesa a emituje záření v oblasti infračerveného spektra. Záření následně vstupuje do srdce FTIR spektrometru - **interferometru** pracujícího nejčastěji na principu Michelsonova interferometru. Hlavními součástmi interferometru jsou dělič paprsků, pohyblivé a pevné zrcadlo (obr. 6). Pro střední infračervenou oblast se používá jako dělič paprsků polopropustné zrcadlo, které je vyrobeno depozicí tenké germaniové vrstvy na destičku z bromidu draselného. Záření po vstupu do interferometru dopadá pod úhlem 45° na polopropustný dělič paprsků, kterým s 50% propustností prochází na pohyblivé zrcadlo. Zbylá část vstupního záření je odražena směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se od obou rovinných, vzájemně

kolmých zrcadel zpětně odrážejí a na děliči paprsků se podle aktuální polohy pohyblivého zrcadla buď konstruktivně či destruktivně rekombinují, tj. dochází k interferenci.



Obr. 5. Schéma infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací

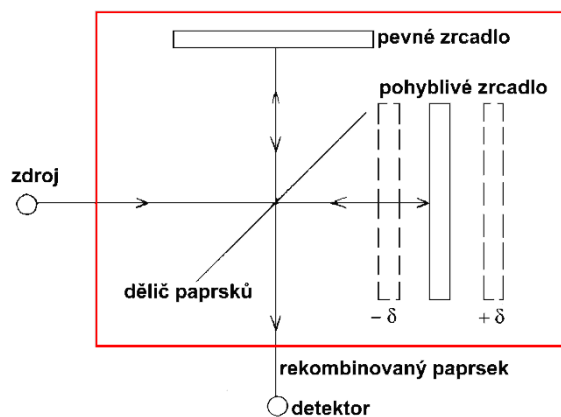
1 - zdroj infračerveného záření, 2 - pevné zrcadlo fokusující záření do interferometru, 3 – interferometr s pevným děličem paprsků, 4 - zrcadlo fokusující záření do kyvetového prostoru, 5 - kyvetový prostor, 6 - držák vzorku, 7 - zrcadlo fokusující záření na detektor, 8 – detektor, 9 – sušidlo, 10 - indikátor vlhkosti, 11 - He-Ne laser, 12 - napájení laseru, 13 - elektronické moduly, Infračervený paprsek je naznačen plnou čarou.

Ke konstruktivní interferenci dochází tehdy, je-li dráhový rozdíl obou na dělič vracejících se paprsků celistvým násobkem vlnové délky procházejícího záření

$$\text{dráhový rozdíl} = n\lambda \quad (10)$$

Pokud není tato podmínka splněna, paprsky interferují destruktivně, což vede k redukci intenzity, která bude maximální pro dráhový rozdíl rovný jedné polovině vlnové délky nebo jejím celým lichým násobkům. Rekombinovaný paprsek je pak odražen do kyvetového prostoru, prochází vzorkem a poté dopadá na detektor. Signál na detektoru je snímán v závislosti na pohybu zrcadla v interferometru od $+\delta$ do $-\delta$ (obr. 6). Rychlost pohybu zrcadla je přizpůsobena časové odezvě detektoru. Jelikož je na vstupu polychromatické záření, je signál opouštějící interferometr a dopadající na detektor součtem všech konstruktivních a destruktivních interferencí při všech možných frekvencích. Každý zaznamenaný **interferogram** tak obsahuje veškeré spektrální informace. Z jednoho pohybu zrcadla je získán jeden interferogram, který se Fourierovou transformací převádí z časové škály do frekvenční nebo vlnočtové na spektrum odpovídající jednomu skenu. (Vysvětlení těchto pojmů lze nalézt v literatuře zabývající se teorií interferometrie a Fourierovou transformací,

např. A. Klíč, K. Volka, M. Dubcová, *Fourierova transformace – příklady z infračervené spektroskopie*, Vydavatelství VŠCHT, 1994). S opakovaným pohybem zrcadla jsou zaznamenávány další interferogramy, z nichž je pak spočítán průměrný interferogram, který se Fourierovou transformací převede na spektrum. Vlnočtová stupnice FTIR přístroje je kalibrována pomocí vlnočtu monochromatického záření pomocného He-Ne laseru, který je nedílnou součástí konstrukce spektrometru. Laser slouží především ke kontrole rovnoměrného pohybu zrcadla v interferometru.



Obr. 6. Schéma Michelsonova interferometru, jehož součásti jsou ohrazeny

Přístroj pracuje jako jednopaprskový, tzn., že pro zjištění transmitance či absorbance vzorku musíme nejdříve získat spektrum bez vzorku - tzv. pozadí (angl. background) a poté spektrum vloženého vzorku. Nejběžněji používaným **detektorem** jsou pyroelektrické detektory DTGS (deuterovaný triglycinsulfát). Dražší přístroje jsou vybaveny citlivějším MCT detektorem (z angl. mercury-cadmium-telluride), který však vyžaduje chlazení kapalným dusíkem. Pro vzorky jsou voleny kyvety z pro infračervené záření transparentních materiálů (halogenidy kovů, především alkalických: NaCl, KBr, CsI, CaF₂, TlI, TlBr).

V této laboratorní úloze se kromě měření infračervených spekter kapalných látek v kyvetě seznámíte s technikou zeslabeného úplného odrazu (ATR – z angl. Attenuated Total Reflection), jež je založena na principu jednoduchého či vícenásobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu s dostatečně vysokým indexem lomu. Krystal je většinou planární, ve tvaru lichoběžníkového hranolu, převážně umístěný v horizontálním uspořádání (obr. 7). Na něj se nanáší vzorek. Svazek paprsků je přiveden do krystalu soustavou zrcadel tak, aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce úplného (totálního) odrazu. Měřený vzorek musí být v dokonalém kontaktu s ATR krystalem kvůli dostatečnému průniku záření ve formě tzv. evanescentní vlny do vzorku. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém záření zeslabena. Takto získané spektrum se do značné míry podobá spektru změřenému v transmisním režimu, tedy v kyvetě. Penetrační hloubka záření do vzorku je řádově v jednotkách μm , tzn., že charakterizujeme pouze velmi tenké povrchové vrstvy

vzorkovaného materiálu, avšak vzhledem k možnosti vícenásobného odrazu na fázovém rozhraní získáme velmi kvalitní spektrum, ekvivalentní transmisnímu spektru měřenému při tloušťce vzorku řádově desítek μm . Malá penetrační hloubka je naopak výhodou při měření silně absorbujících vodných roztoků, protože nedochází k deformaci tvaru pásů vody, a tudíž je možné je snadno odečítat.



Obr. 7. (a) Průnik evanescentní vlny do vzorku, (b) reálný pohled na ATR krystal

ATR spektrum vzorku je ovlivněno vlnovou délkou infračerveného záření, poměrem indexů lomu měřeného vzorku a ATR krystalu, úhlem dopadu záření na fázové rozhraní a účinností kontaktu mezi měřeným vzorkem a ATR krystalem. Výsledná hloubka penetrace záření do vzorku je definována vztahem

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_k \sqrt{\sin^2 \theta - \left(\frac{n_v}{n_k}\right)^2}} \quad (11)$$

kde d_p je hloubka průniku záření do vzorku, λ je vlnová délka záření, θ je úhel dopadu záření na fázové rozhraní a n_v a n_k jsou indexy lomu vzorku a krystalu. Ze vztahu (11) je tedy patrné, že s rostoucí vlnovou délkou (tj. s klesajícím vlnočtem) záření se zvyšuje hloubka penetrace. Z toho pak plyne, že relativní intenzity pásů ve spektru se snižují s rostoucími hodnotami vlnočtů ve srovnání se spektry v transmisním módu. Tento jev je mnohdy matematicky kompenzován pomocí ATR korekce, jež bývá standardní součástí softwarového vybavení FTIR spektrometrů.

Pro výrobu měrných ATR krystalů se nejčastěji používá selenid zinečnatý, germanium, KRS-5 (směs bromidu a jodidu thallného) či diamant. Tato technika je tedy velmi vhodná pro měření vodných roztoků, např. anorganických látek, neboť tyto materiály nejsou rozpustné ve vodě. Voda jako rozpouštědlo rovněž silně absorbuje záření ve střední infračervené oblasti, např. její propustnost v $50 \mu\text{m}$ kyvetě je u vlnočtu cca 1250 cm^{-1} pouze 10 % původního toku záření, proto je možno měření provádět pouze v omezeném spektrálním oboru a navíc při velmi tenkých vrstvách měřeného vzorku. Zde je velmi vhodná technika ATR disponující malou průnikovou hloubkou záření, tedy nižší absorpcí vzorku. ATR je účinnou a rychlou

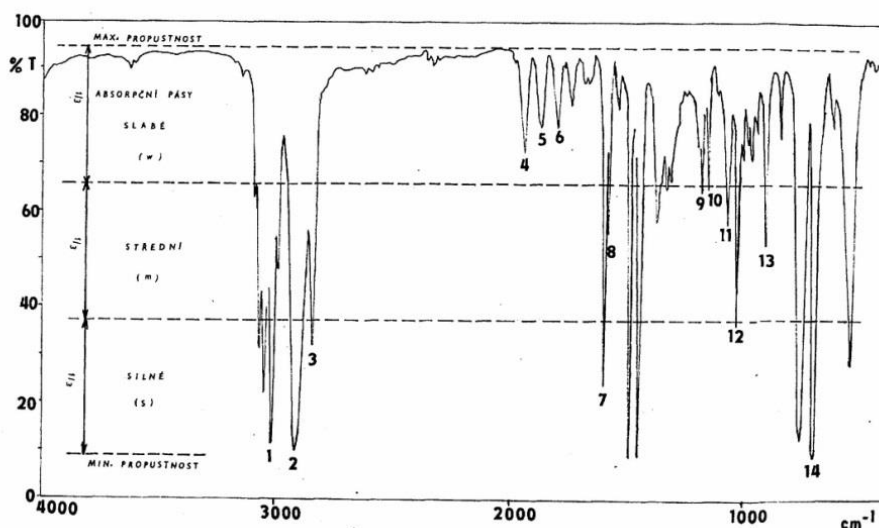
technikou měření IČ spekter, která oproti transmisnímu měření v kyvetě vyžaduje minimální přípravu vzorku pro analýzu. Tato analýza je pak dostatečně rychlá a může být automatizována.

4 Interpretační základy

Výsledkem experimentálního snažení je **infračervené spektrum** látky představující závislost transmittance (propustnosti) T , absorbance A , příp. reflektance R (optické vlastnosti vzorku) na vlnočtu (případně vlnové délce nebo frekvenci)

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad A = -\log \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad R = \frac{\Phi_{odraž}}{\Phi_0} \quad (12)$$

kde Φ_0 , Φ , $\Phi_{odraž}$ představují tok záření před a za kyvetou a tok záření odražený vzorkem. Charakteristickým rysem spektra jsou oblasti absorpcí, které označujeme jako **absorpční pásy** a obvykle charakterizujeme **polohou (vlnočtem) maxima** (resp. minima při výnosu v T proti vlnočtu) a **relativní intenzitou** (obr. 8). Použití transmittanční škály je vhodné pro kvalitativní interpretaci spekter, neboť jsou dobře patrné i slabé pásy, zatímco absorbanční škálu je nutno použít při vyhodnocování kvantit. Ziskem spektra úloha nekončí, ale zpravidla pokračuje kvalitativní (co to je?) či kvantitativní (kolik toho je?) interpretací.



Čísla jsou označeny pásy vhodné pro vlnočtovou kalibraci:

1 - 3027, 2 - 2924, 3 - 2851, 4 - 1944, 5 - 1871, 6 - 1802, 7 - 1601, 8 - 1583, 9 - 1181, 10 - 1154, 11 - 1069, 12 - 1028, 13 - 907, 14 - 699 cm^{-1}

V levé části obrázku je znázorněno určení relativní intenzity absorpčních pásů

Obr. 8. Infračervené spektrum polystyrenu

Chemik se často spokojuje s **kvalitativní analýzou** spektra a hledá odpověď na otázku, které funkční skupiny jsou v molekule zkoumané látky obsaženy či o jakou sloučeninu se jedná. Tomu mu napomáhají dvě významné vlastnosti infračerveného spektra:

1. Ve svých detailech je infračervené spektrum **charakteristické** pro jednotlivé látky natolik, že prakticky neexistují dvě sloučeniny, které by měly zcela shodné IČ spektrum. Pomocí IČ spektra tak můžeme identifikovat danou látku při využití knihoven spekter.
2. Na druhé straně se jednotlivé **funkční skupiny projevují ve spektru různých látek podobně**, a tak lze rozborem infračerveného spektra zjistit přítomnost jistých funkčních skupin v molekule a též vyloučit výskyt jiných funkčních skupin.

Pro identifikaci funkčních skupin v molekule jsou zapotřebí **tabulky vlnočtů charakteristických vibrací** (tab. I). V tabulkách jsou pro každou funkční skupinu na základě empirické zkušenosti uvedeny intervaly vlnočtů, ve kterých se daná funkční skupina **musí** projevit absorpcí, a dále též relativní intenzita příslušného absorpčního pásu. Šířka intervalu vlnočtů je závislá na ovlivnění vibrace dané funkční skupiny zbytkem molekuly. Některé skupiny jsou charakterizovány několika absorpčními pásy, jiné pásem jediným. **Má-li být daná funkční skupina v molekule prokázána, musí být nalezeny všechny absorpční pásy, které ji charakterizují, a měly by korespondovat i intenzity jednotlivých absorpčních pásů (v případě intenzit je nutno respektovat poměr intenzit, jejich absolutní hodnota je totiž závislá na zastoupení skupin v molekule)**. Naopak z nepřítomnosti pásů v určitých oblastech lze přítomnost některých funkčních skupin nebo vazeb vyloučit.

Při měření na infračerveném spektrometru můžeme kvalitu spektra a tedy též informace, které nám toto spektrum poskytne, velmi významně ovlivnit jak vnějšími podmínkami, za kterých spektrum měříme, tak i nastavenými parametry přístroje (nastavením spektrálního rozsahu, rozlišení, počtu skenů, příp. i rychlosti pohybu zrcadla). Mezi kritický parametr při určování polohy pásu patří **rozlišení** přístroje. V důsledku nízkého rozlišení může dojít ke zkreslení tvaru maxima absorpčního pásu a k odečtení nesprávné hodnoty. Tím vzniká odchylka mezi skutečnou hodnotou a hodnotou odečtenou. Volba rozlišení závisí především na **skupenství studovaného vzorku** (např. pro vzorky v pevné a kapalné fázi postačuje rozlišení 4 cm^{-1} či 2 cm^{-1} , pro plynnou fázi je žádoucí rozlišení lepší než 1 cm^{-1}). Spektrální rozsah spektrometru je zase určen optickými materiály použitými pro kyvetová okénka (NaCl, KBr) či ATR krystal (ZnSe) a jeho citlivost výběrem detektorů.

Většina organických, ale i anorganických látek vykazuje v oblasti IČ spektra intenzivní absorpci. Podle Lambertova-Beerova zákona je **absorbance** přímo úměrná **koncentraci** aktivní látky ve vzorku a **tloušťce** měřené vrstvy vzorku. Abychom se vyhnuli zkreslení tvaru pásu, obzvláště vrcholu pásu, které může nastávat při saturaci, musíme často měřit velmi tenké vrstvy látek (řádově $0,1 - 0,005\text{ mm}$) nebo vzorek rozpustit či naředit vhodným rozpouštědlem. Organická rozpouštědla používaná v IČ-oblasti mají být propustná v co nejširším rozsahu spektra tak, aby jejich vlastní absorpce pokud možno nepřekrývala spektrální rysy studovaného analytu a neznehodnocovala spektrum. Tomuto požadavku vyhovuje pouze několik organických rozpouštědel, např. chlorid uhličitý (CCl_4), sirouhlík (CS_2), chloroform (CHCl_3). I tyto látky však mají vlastní absorpci, i když jen v relativně úzce vymezených oblastech. Spektrálně nejvýhodnější je CCl_4 , který nelze použít pro sledování pásů analytu pouze v jedné oblasti ($820-700\text{ cm}^{-1}$), kdežto např. CHCl_3 se projevuje vlastními

absorpčními pásy ve třech oblastech ($3050\text{--}2990\text{ cm}^{-1}$, $1260\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$ a $830\text{--}650\text{ cm}^{-1}$). Pro získání úplného spektra musíme někdy kombinovat měření v různých rozpouštědlech. Látky nerozpustné v organických rozpouštědlech lze měřit například metodou suspenze v parafinovém oleji, nebo metodou KBr tablety či technikou difúzní reflexe. Při nevhodně upraveném vzorku nebo chybně zvoleném nastavení přístroje může být výsledné spektrum **zcela znehodnoceno** výskytem deformovaných pásů a artefaktů.

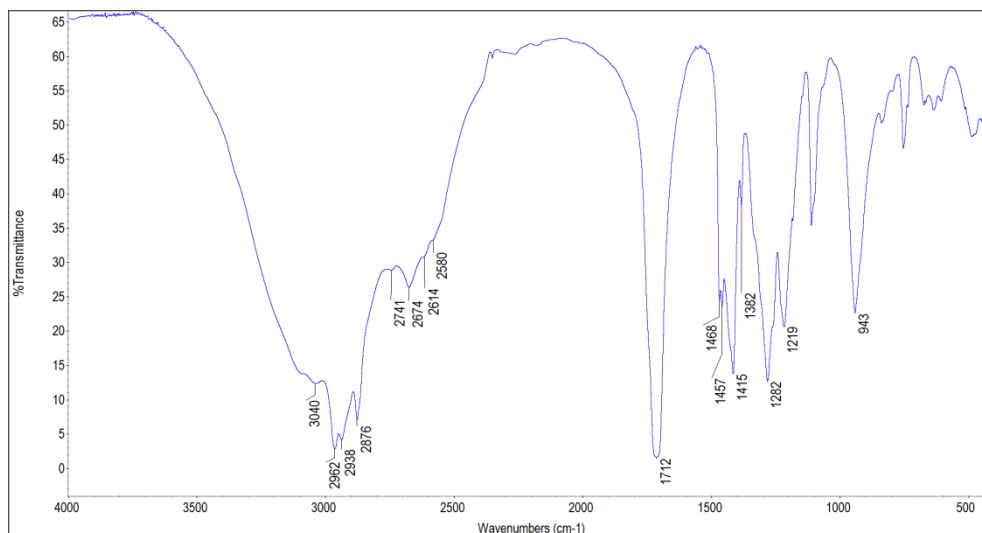
Vaším úkolem bude určit u jednotlivých změřených vzorků, o jaké typy látek se jedná a jaké obsahují funkční skupiny. Na základě infračerveného spektra asi nezjistíte vždy přesnou strukturu, ale měli byste ze spektra poznat základní skelet organické látky, typ substituce (pokud je to možné) a příslušné substituenty. Při interpretaci použijte charakteristických vlnočtů vibrační funkčních skupin (tab. I) a instalovaný program *Omnic Interpretation Guide*, jehož zástupce je na ploše ovládacích počítačů.

Při vlastní analýze dodržujte tento postup:

- a) Odečtete ze spektra polohu maxim významných absorpčních pásů a jejich relativní intenzitu. Popis uveďte do spektra a též uspořádejte do tabulky.
- b) Přiřaďte pozorované absorpční pásy jednotlivým funkčním skupinám. Začněte s nejvýraznějšími absorpčními pásy v oblasti $3700\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$, pokuste se nejprve zjistit typ skeletu (aromatický, alifatický nasycený či nenasycený atp.) a pak analyzovat možné substituenty. Při důkazu jednotlivých skupin postupujeme od pásů při nejvyšších vlnočtech směrem k vlnočtům nižším. Nezapomeňte, že poloha absorpčních pásů některých skupin je závislá na přítomnosti ostatních funkčních skupin v molekule. Výsledky je proto vždy nutno konfrontovat. Je např. nevhodné uvažovat o přítomnosti aryl-ketonické skupiny z polohy absorpčního pásu valenční vibrace $\text{C}=\text{O}$, pokud jste neprokázali přítomnost aromátu na základě jeho absorpčních pásů. Prokázané přiřazení stručně zdůvodněte a zapište do tabulky vlnočtů pozorovaných absorpčních maxim.
- c) Častou chybou při málo pečlivé práci je **nedokonalé omytí okének měřicí kyvety** mezi jednotlivými vzorky, příp. **nedostatečné očištění ATR krystalu**. Výsledkem je pak spektrum směsi, které budete těžko interpretovat. Všimněte si proto, zda se vám silné absorpční pásy ve spektru předchozího vzorku neobjevují znovu jako slabší pásy ve spektrech následně měřených látek. V tomto případě je jediným možným řešením zopakovat příslušná měření.

Je třeba upozornit, že se **nesnažíme přiřadit** za každou cenu **všechny pásy ve spektru**. Především v oblasti tzv. „otisku palce“ (cca pod 1300 cm^{-1}) nalezneme pásy, které nelze přiřadit dílčím funkčním skupinám, ale jsou charakteristické pro molekulu jako celek. Tyto pásy je možné analyzovat s využitím spektrálních knihoven.

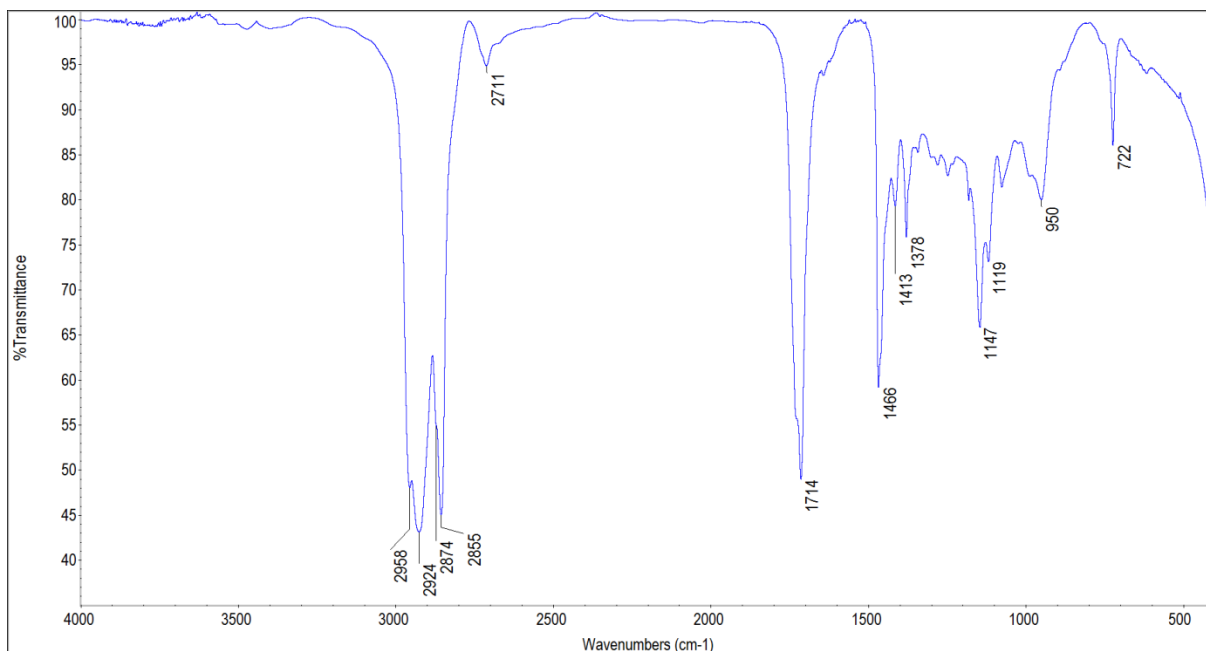
Ačkoliv Vám bude interpretace spekter detailně vysvětlena při laboratorní úloze příslušným vyučujícím, jsou zde pro případné samostudium uvedeny dva interpretační příklady.



Obr. 9. Infračervené spektrum kyseliny valerové

Dominantním znakem spektra na obr. 9 je velmi široký absorpční pás okolo 3040 cm^{-1} příslušející valenční vibraci skupiny O–H. Tato skupina dle nalezeného vlnočtu a značnému rozšíření pásu může být součástí dimeru karboxylové skupiny nebo intramolekulární chelátové vodíkové vazby. Jelikož je v obou případech přítomna karbonylová skupina, pás valenční vibrace C=O u 1712 cm^{-1} rozřešení nepřináší. Naopak pásy s vlnočty 2741, 2674, 2614 a 2580 cm^{-1} jednoznačně signalizují karboxylovou kyselinu, neboť tyto pásy jsou pozorovány v dimerech karboxylových kyselin a vznikají vlivem svrchních a kombinačních přechodů mezi rovinnou deformační vibrací C–O–H (1415 cm^{-1}) a valenční antisymetrickou vibrací O–C–C (1282 a 1219 cm^{-1}). Výborným indikátorem dimeru karboxylové kyseliny je pás 943 cm^{-1} mimorovinné deformační vibrace O–H...O dimeru karboxylové kyseliny. Je tedy zřejmé, že se jedná o vzorek karboxylové kyseliny. Otázkou je, zda je to kyselina povahou aromatičká či alifatičká. Vzhledem k absenci charakterističkých pásů aromatiky v oblasti $3000\text{--}3100$ a $2000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ se nemůže jednat o aromatičký systém. Naopak absorpční pásy valenčních antisymetrických a symetrických vibrací 2962 a 2876 cm^{-1} skupiny CH_3 a 2936 cm^{-1} skupiny CH_2 značí alifatičký charakter. To je potvrzeno i přítomností pásů antisymetrické a deštníkové deformační vibrace skupiny CH_3 s vlnočty 1468 a 1382 cm^{-1} a nůžkové deformační vibrace 1457 cm^{-1} skupiny CH_2 .

Závěr: Jedná se pravděpodobně o dimer nasycené alifatičké karboxylové kyseliny. Vzhledem k přítomnosti skupin CH_2 se může jednat o kyselinu propanovou či řetězcem delší analog.



Obr. 10. Infračervené spektrum dekanalu

V případě spektra na obr. 10 prokazují přítomnost CH_2 a CH_3 skupin absorpční pásy jejich valenčních antisymetrických a symetrických vibrací s maximy 2958, 2924, 2874, 2855 cm^{-1} a pásy deformačních vibrací 1466 a 1378 cm^{-1} . Je tedy zřejmé, že se jedná o organickou látku s alifatickým skeletem. Intenzivní úzký pás 1714 cm^{-1} na základě údajů v interpretačních tabulkách může náležet karboxylové skupině $\text{C}=\text{O}$ v nenasyceném esteru, aromatickém esteru, dimeru alifatické či aromatické karboxylové kyseliny, alifatickém nasyceném ketonu a alifatickém aldehydu. První možnost (nenasycenost) vyloučíme na základě absence pásu charakteristické vibrace $\text{C}=\text{C}$ u 1640 cm^{-1} či $\text{C}\equiv\text{C}$ u 2120 cm^{-1} . Aromatický systém můžeme vyloučit na základě absence charakteristických pásů aromaticity v oblasti 3000–3100 a 2000–1600 cm^{-1} . Varianta s karboxylovou kyselinou opět nepřipadá v úvahu pro chybějící intenzivní a velmi široký pás valenční vibrace $\text{O}-\text{H}$ nad 3000 cm^{-1} . Zbývají nám tedy pouze dvě možnosti – alifatický nasycený keton nebo alifatický aldehyd. Vzhledem k přítomnosti pásu 2711 cm^{-1} se můžeme přiklonit k aldehydu, neboť tento pás je právě charakteristický aldehydový pás, který vzniká vlivem interakce (Fermiho rezonancí) mezi valenční vibrací $\text{C}-\text{H}$ a svrchním přechodem deformační vibrace $\text{C}-\text{H}$. Fundamentální přechod deformační vibrace $\text{C}-\text{H}$ není v tomto spektru rozpoznatelný z důvodu jeho nízké intenzity a polohy 1390 cm^{-1} , kdy je často překryt deformační vibrací skupiny CH_3 . Stejně tak ve spektru je překryta deformační vibrace skupin CH_2 deformační vibrací skupiny CH_3 u 1466 cm^{-1} . Pás 1413 cm^{-1} přísluší nůžkové vibraci skupiny CH_2 , která je v těsné blízkosti karboxylové skupiny. Vibraci rovného alkanového řetězce náleží pásy 1147 a 1119 cm^{-1} . Zbylé pásy 950 a 722 cm^{-1} přísluší mimorovinné vibraci $\text{C}-\text{H}$ a kyvadlové vibraci minimálně čtyř skupin CH_2 .

Závěr: Jedná se pravděpodobně o nasycený alifatický aldehyd s minimálně čtyřmi skupinami CH_2 . V úvahu tedy přichází aldehyd od hexanalů výše.

Návod laboratorní práce

IDENTIFIKACE ORGANICKÝCH SLOUČENIN INFRAČERVENOU SPEKTROSKOPIÍ

Úkoly:

1. Identifikujte pásy jednotlivých funkčních skupin (Ar, -CH₂- a -CH-) ve spektru polystyrenu (obr. 8).
2. Změřte infračervená spektra zadaných organických vzorků, a to jednak v kyvetě (v kapilární vrstvě) a jednak ATR technikou.
3. Na základě analýzy infračervených spekter organických vzorků určete, o jaké typy látek se jedná, jaké obsahují funkční skupiny, příp. jakou mají strukturu.

Použité přístroje a jejich zapojení do lokální počítačové sítě

V laboratorní úloze budete využívat jednopaprskové FT-IR spektrometry iS10, iS50, Nexus 670 a Nexus 6700 od firmy Nicolet. Zatímco spektrometry iS10 a iS50 budou ve spojení s kyvetou použity pro transmisní měření, zbylé dva spektrometry umožňují měření na ATR krystalu. Spektrometry standardně pracují v rozsahu vlnočtů 4000 až 400 cm⁻¹, ale některé z nich lze použít i pro měření v oblasti NIR. Všechny přístroje jsou ovládány prostřednictvím softwaru OMNIC (Omnic E.S.P. nebo Omnic EZ). Pro optimální funkci zdroje, interferometru a laseru je přístroj trvale elektricky napájen, což je indikováno kontrolními LED diodami na přístrojích. **Dbejte proto na trvalé připojení síťové zástrčky!**

Na každém počítači ovládajícím FTIR spektrometr je vytvořen adresář, do kterého budete ukládat svá naměřená spektra a který je v rámci lokální sítě sdílený s ostatními počítači. Je tedy možné změřit si spektrum například na přístroji iS10 a k tomu spektru přistupovat z jiného počítače.

název sdíleného adresáře	název počítače s tímto adresářem
Spectra-iS50	402-AH02-iS50
Spectra-iS10	402-AH02-iS10
Spectra-ATR1	A402-NIR-1 (naproti spektrometru iS10)
Spectra-ATR2	Nicol (naproti spektrometru iS50)

Pro úspěšný přístup do těchto sdílených adresářů zvolte na počítači „Sít“ (Windows 7) nebo „Umístění v síti“ (Windows XP) a poté klikněte na název požadovaného počítače. Po volbě daného počítače by se Vám měl zobrazit příslušný sdílený adresář. Pro tisk spekter zvolte v nabídce síťových tiskáren **HP LaserJet 200 Color** či **HP Color LaserJet 2600n**.

Obsluha FTIR spektrometru

a) spuštění počítače a ovládacího softwaru

Zapněte tlačítkem počítač, vyčkejte spuštění operačního systému a pomocí uživatelského jména „student“ a hesla „student“ se přihlaste do lokální sítě Microsoft. Po kliknutí na ikonu **OMNIC** se objeví základní obrazovka ovládacího softwaru (obr. 11). Pod titulem „okna“ je umístěno standardní rozrolovávací menu, obsahující veškeré operace pro měření spekter, jejich zpracování, uložení a tisk. Základní operace jsou však jednodušeji spustitelné pomocí řádku ikon, který je umístěn pod rozrolovávacím menu. Na jednotlivých ikonách jsou graficky znázorněny a krátce anglicky popsány operace, které se spustí po jednoduchém kliknutí. Ikona „**Open**“ slouží k otevření spektrálního souboru uloženého na disku. Ikona „**Save**“ se naopak používá pro uložení aktuálního spektra, které je vždy zobrazeno červenou barvou. Kliknutím na ikonu „**Print**“ se otevře nabídka pro tisk daného spektrálního okna (POZOR! - vytisknuta jsou pak VŠECHNA spektra zobrazená v daném okně a nelze již měnit vzhled vytištěné stránky). Pomocí ikony „**Col Smp**“ (*Collect Sample*) se spustí měření spektra vzorku, zatímco ikona „**Col Bkg**“ (*Collect Background*) slouží pro změření pozadí. Popis funkce dalších ikon je dostupný v kontextové nápovědě („help“).

b) nastavení parametrů měření

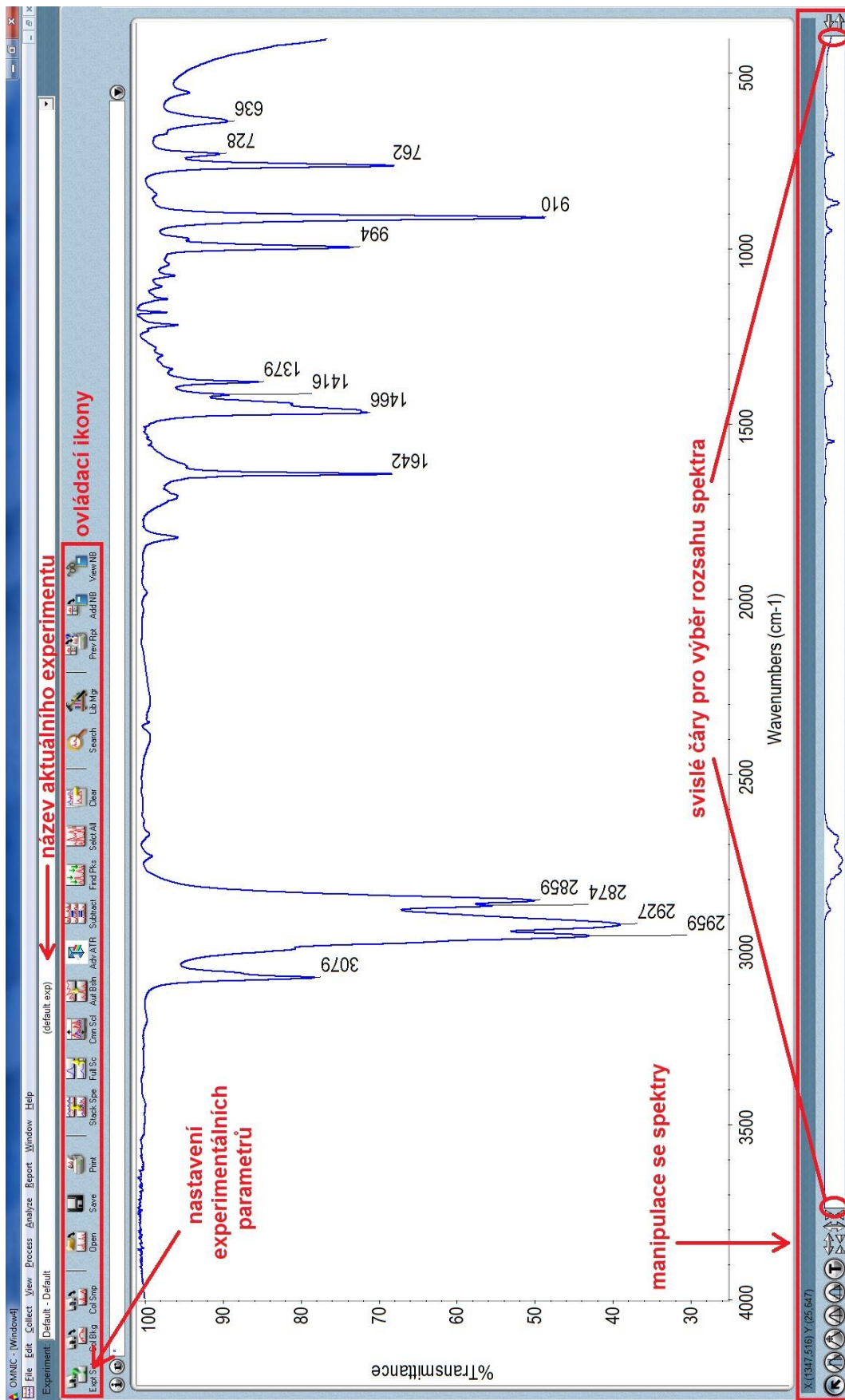
Nastavení parametrů měření (např. počet skenů, rozlišení a rozsah měření atp.) se provádí v záložkách okna, které se otevře po kliknutí na ikonu označenou textem „**Exp Set**“ (*Experiment Setup*). Nastavení je možné ukládat do souborů zvaných **experiment**. Název aktuálního experimentu je zobrazen v řádku mezi řádkem rozrolovávacích menu a řádkem ikon (obr. 11), kde ho lze i měnit. Pro vaše měření budete používat dva již předem připravené experimenty:

„**Transmittance-LACH1**“ - pro transmisní měření - v kyvetě (32 skenů, rozlišení 4 cm^{-1})

„**ATR-LACH1**“ - pro měření ATR technikou (64 skenů, rozlišení 4 cm^{-1})

c) měření spektrálního pozadí

Před měřením spektra pozadí zkontrolujeme, zda v kyvetovém prostoru nebyla zapomenuta kyveta, vzorek polymerní folie, resp. při měření ATR technikou, zda povrch ATR krystalu je suchý a čistý. Poté klikneme na ikonu označenou textem „**Col Bkg**“ a potvrdíme, že je vše připraveno pro měření spektra pozadí (spektra CO_2 a H_2O ve vzduchu). Během měření spektra pozadí lze na monitoru sledovat příslušné „průběžné“ jednopaprskové spektrum a ve spodní části okna je vidět, kolik skenů z celkového požadovaného počtu bylo změřeno. Po ukončeném měření odmítneme přidání spektra pozadí do okna. Spektrum pozadí je ale uloženo v paměti počítače pro srovnávání s jednopaprskovými spektry následně změřených vzorků.



Obr. 11. Základní ovládací okno programu Omnic

d) vlastní měření spektra vzorku

Do kyvetového prostoru vložíme kyvetu s měřeným vzorkem a provedeme orientační kontrolu, zda koncentrace roztoku (popř. tloušťka vrstvy) byla vhodně zvolena. Při správném nastavení softwarových parametrů (bylo zaškrtnuto použití „preview data collection“) toho docílíme kliknutím na ikonu „Col Smp“. Objeví měřicí okno, ve kterém se zobrazuje vždy právě změřené spektrum během jednoho skenu a skenování probíhá opakovaně, ale bez akumulace. Jestliže spektrum neodpovídá požadavkům na něj kladeným (např. příliš vysoké či naopak nízké hodnoty transmitance, deformovaný tvar pásů, výskyt pásů předchozího vzorku svědčící o špatně vymyté kyvetě), lze měření pozastavit před vlastní akumulací dat. Pokud chceme spustit vlastní měření, klikneme na tlačítko „**Start Collection**“ (pravý horní roh), čímž se zahájí akumulace příslušného počtu skenů. Po dokončeném měření přidáme spektrum do okna pro jeho další zpracování.

e) zpracování naměřeného spektra a jeho tisk

Bezprostředně po přidání naměřeného spektra do okna toto spektrum uložíme (uložená spektra mají příponu **.spa**) do jednoho z těchto čtyř sdílených adresářů (**Spectra-iS10, Spectra-iS50, Spectra-ATR1 nebo Spectra-ATR2**). Volba adresáře je daná spektrometrem, na kterém proběhlo měření. Pokud například provádíme měření na přístroji iS50, spektrum uložíme do adresáře **Spectra-iS50**. Všechny čtyři sdílené adresáře mají stejné umístění

Místní disk (C:) → My Documents → příslušný adresář

V takto získaném spektru vzorku lze identifikovat a vlnočtem označit významné absorpční pásy pomocí funkce „**Find Peaks**“, jež je k nalezení pod položkou „**Analyze**“ ze základního lištového menu. Pro manipulaci se spektry zobrazenými v okně slouží řádka zobrazená pod spektrálním oknem. V základním režimu je „stisknuta“ ikona se šipkou (obr. 11) a kurzorová šipka se volně pohybuje po okně, pokud se nalézá v části okna se zobrazenými spektry, pak s jejím pohybem je spojeno zobrazení hodnot X (vlnočty) a Y (transmitance, absorbance atp.) v řádku pod spektrem. Pokud chceme odečítat hodnoty transmitancí (absorbancí) a vlnočtů na aktivním spektru (zobrazeno červeně), pak je třeba kliknout na ikonu s kurzorovým křížem. Po kliknutí na ikonu s kurzorovým křížem je třeba kliknout na spektrum, aby se místo šipky zobrazil kurzorový kříž. Pokud chceme přiřazovat ke spektru textové popisy poloh maxim (minim) pásů, je třeba kliknout na ikonu označenou „**T**“. K roztahování, resp. zužování spektrální oblasti stejně jako k posuvu spektra v okně slouží šipky zobrazené vpravo od ikony „**T**“ (obr. 11). Obdobně lze použít svislé čáry zobrazené na zmenšeném obrázku spektra v tomtéž řádku.

f) ukončení práce s FT-IR spektrometrem a řídicím počítačem

Po ukončení zpracování spekter v programu OMNIC uzavřeme tento program. Přímo na počítači lze zpracovávat protokol (programy MS Word a MS Excel) a též konfrontovat interpretaci spekter s programem *Omnis Interpretation Guide*. Po ukončení práce počítač

nevypínejte do pokynu asistenta, aby nedošlo k poruše při sdílení souborů a tiskárny mezi jednotlivými počítači v síti.

Pracovní postup

1) příprava měření a měření spektra polystyrenu (obvykle provádí asistent)

Dle pokynů uvedených v oddílu o obsluze přístroje spusťte počítače a software OMNIC. Při měření spektra polystyrenu budete používat transmisní techniku. Zvolte experiment „**Default-Transmittance**“ a zkontrolujte, zda je v kyvetovém prostoru vložena základní deska se základním držákem. V základním držáku může být vložena redukce na zasunutí dále používaných kapalinových kyvet. Tuto redukci je třeba před měřením polystyrénové folie vyjmout. Změřte spektrum pozadí, poté vložte do základního držáku vzorek polystyrénové folie a změřte její spektrum. Spektrum uložte a vyjměte folii z kyvetového prostoru.

2) měření v kyvetě

Kyvety (obr. 12), se kterými budete pracovat, mají okénka z bromidu draselného (spektrální propustnost v rozsahu vlnočtů $40\,000 - 4500\text{ cm}^{-1}$), tedy materiálu, které je velmi citlivý na vlhkost. Dříve než s kyvetami začnete pracovat, uvědomte si, že cena jednotlivé kyvety je několik tisíc korun a k jejímu znehodnocení může dojít stříknutím vody od výlevky, ale také neopatrným držením ve vlhké dlani. **Pokud s kyvetami nepracujeme, uchováváme je vždy v exsikátoru!!!**

Plnění rozebíratelné kyvety

Po vyjmutí kyvety z exsikátoru ji rozebereme následujícím způsobem. Nejprve uvolníme a sejmeme všechny čtyři fixační matice. Pak opatrně vytáhneme horní kovové čelo přes těla šroubů. **Pozor, aby okénko nezůstalo ulpěné na zvedaném čele, při neopatrné manipulaci hrozí jeho prasknutí!** Pak opatrně oddělíme od sebe okénka z KBr, horní okénko opatrně odložíme na **suchý** filtrační papír. Na dolní okénko, které zůstalo ležet na dolním kovovém čele kyvety nakápneme kapátkem dvě až tři kapky zkoumaného vzorku. Opatrně přiložíme horní okénko, aby kapalina vytvářela rovnoměrnou vrstvu bez bublinek uvnitř. Nasuneme horní kovové čelo, které pak velmi opatrně fixujeme rovnoměrným zašroubováním všech čtyř matic. Doporučuje se zpočátku stažení co nejmenší, abychom mohli potřebnou tloušťku kyvety regulovat dotažením matic držáku. **Pozor, stažení musí být rovnoměrné na všech šroubech, protože okénka jsou křehká! Matice nikdy nedotahujeme silou, nikdy nedotahujeme jen jednu matici, ale vždy dotahujeme všechny čtyři matice JEMNĚ a ROVNOMĚRNĚ, jinak hrozí prasknutí optických okének!** Pro fixaci kyvety v kyvetovém prostoru je třeba před příslušným měřením zasunout do základního držáku speciální redukci.



Obr. 12. Rozebíratelná KBr kyveta pro transmisní měření

Čištění rozebíratelné kyvety

Před čištěním okének po změření kapilární vrstvy je třeba opět kyvetu rozebrat. Okénka od sebe opatrně oddělíme a položíme suchými stranami na filtrační papír. Pokud těkavé látky samy neodtékají, pak je jemně odsajeme rohem buničitého tamponu. Na okénko nakápneme pět až šest kapek chloroformu a opět je odsajeme pomocí tamponu. Tento krok aspoň dvakrát zopakujeme, pak můžeme přistoupit k přípravě kapilární vrstvy dalšího vzorku. Při manipulaci s chloroformem, stejně jako se vzorky **dbejte na bezpečnost práce. Je zakázáno nasávat chloroform či zkoumané organické látky do pipety či kapátka ústy!!!** Pro zachycení potřebného objemu stačí pipetu nebo kapátko do vzorkovnice pouze ponořit. Veškeré manipulace se vzorky i rozpouštědlem provádějte v táhnoucí digestoři a po práci si umyjte ruce mýdlem. Veškeré zbytky vzorků vylévejte do odpadní láhve k tomu určené. Je zakázáno vylévat jak vzorky, tak chloroform do výlevky!

3) měření s ATR nástavcem

Kromě měření v kyvetě, umístěné v kyvetovém prostoru tak, že vrstvou měřené látky **prochází** IČ-zářením, budete měřit spektra týchž látek reflexní technikou ATR. Měření se provádí na spektrometru s již připraveným ATR nástavcem. Zvolte experiment nazvaný „**MIRacle-student**“. Změřte spektrum pozadí se samotným ATR nástavcem. Poté nakápněte dvě až tři kapky měřené látky na krystal a krystal překryjte nekorodujícím víčkem, tak aby se látka nemohla během měření odpařit. Změřte spektrum vzorku a uložte jej. Poté vatovým tamponem odsajte kapalinu (nedotýkejte se samotného krystalu). Na krystal pak nakápněte maximálně dvě kapky acetonu a odsajte jej vatičkou tak, aby pouze špička vaty se dotkla krystalu (jemná vata krystal neodře na rozdíl od násady). Nakápnutí acetonu, lehké otření vatičkou a odpaření zbytku acetonu **minimálně třikrát zopakujte**, tak aby při spuštění „preview“ po kliknutí na ikonu „Col Smp“ nebyly patrné **žádné spektrální rysy ani předchozího vzorku** (nedostatečné propláchnutí acetonem) **ani acetonu** (je třeba vyčkat do úplného odpaření acetonu). Teprve poté lze přistoupit ke změření spektra dalšího vzorku.

IDENTIFIKACE ANORGANICKÝCH SLOUČENIN INFRAČERVENOU SPEKTROSKOPIÍ

Úkoly:

1. Změřte IČ spektrum destilované vody technikou ATR.
2. Změřte IČ spektrum neznámého vzorku vodného roztoku anorganické soli technikou ATR.
3. Obě spektra převed'te z transmittanční škály do absorbanční.
4. Odeč'tete spektrum destilované vody od spektra neznámého vzorku.
5. V takto získaném korigovaném spektru vzorku identifikujte a vlnočtem označ'te významné absorpční pásy a porovnejte se spektry anorganických solí s různými anionty uložených v databázi a rozhodněte jaký anion vzorek obsahuje.

Použitá přístroje

Jsou stejné jako při identifikaci organických látek (viz předcházející úloha).

Pracovní postup

1) Vlastní měření

Před měřením ATR spektra destilované vody zkontrolujte, zda na ATR krystalu nejsou přítomny nečistoty z měření předchozích vzorků (intenzita pásů mezi 3000–2800 cm^{-1} pocházejících především z valenčních C-H vibrací alifatických řetězců musí být nízká). Je-li ATR krystal čistý a suchý, pak pomocí „**Col Bkg**“ akumulujte 64 skenů, které poslouží jako spektrum pozadí. Takto získané spektrum nepřidávejte do okna. Na ATR krystal pipetou naneste 2-3 kapky destilované vody a opět akumulujte 64 skenů, tentokrát však pomocí „**Col Smp**“. Spektrum destilované vody již zobrazte na monitoru a následně jej uložte do příslušného sdíleného adresáře. Poté pomocí vatičky šetrně vysušte ATR krystal, pipetou na něj naneste neznámý anorganický vzorek (taktéž 2–3 kapky) a dále postupujte stejně jako u destilované vody. Spektrum vzorku pak rovněž uložte. Na závěr pomocí vatičky opatrně odsajte vzorek z ATR krystalu, naneste na něj destilovanou vodu a odsajte jí. Tuto proceduru opakujte, dokud není ATR krystal čistý.

2) Zpracování a vyhodnocení spekter

Otevřete si uložená spektra destilované vody a neznámého vzorku do jednoho ovládacího okna. Obě spektra pomocí **Ctrl+W** vyberte (obě musí zčervenat) a funkcí „**Process/Absorbance**“ převed'te z transmittanční škály do absorbanční. Poté obě spektra odeč'tete pomocí funkce „**Process/Subtract**“ (po odeč'tení budou mít pásy kladnou hodnotu). Vzniklé rozdílové spektrum uložte pod novým jménem do příslušného adresáře na pevném disku. V takto získaném korigovaném spektru vzorku identifikujte a vlnočtem označ'te

významné absorpční pásy pomocí funkce „**Analyze/Find Peaks**“. K takto upravenému spektru přidejte pomocí funkce „**Open**“ spektra anorganických solí, která jsou připravena v adresáři „**Anorganika**“, jenž je umístěn ve všech čtyřech výše zmiňovaných sdílených adresářích. Mluvíme-li o infračervené spektroskopii anorganických sloučenin, máme na mysli především spektrální studie v oblasti cca 1500–700 cm^{-1} , ve které lze sledovat pásy vibrací anorganických aniontů. Z tohoto důvodu spektra solí z knihovny spolu s vaším vzorkem zobrazte ve spektrálním okně v rozsahu 1500–700 cm^{-1} , porovnejte a postupně pomocí **Ctrl+Del** vylučujte nejhorší shodu. Touto vylučovací metodou rozhodněte, jaký anion vzorek obsahuje. Spektrum vašeho vzorku a nejvíce shodujícího se aniontu vytiskněte a přiložte k laboratornímu protokolu.

ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ

V protokolu vedle částí předepsaných laboratorním řádem uveďte:

- tabulku přiřazení jednotlivých pásů ve spektru polystyrenu jednotlivým typům vibrací funkčních skupin obsažených ve struktuře polystyrenu
- tabulku vlnočtů maxim absorpčních pásů z transmisní (kyveta) anebo ATR techniky, jejich relativních intenzit a pravděpodobného přiřazení funkčních skupin pro oba zadané organické vzorky
- závěry o struktuře látek vyplývajících z výsledků IČ spektroskopie organických látek
- řádně vytištěná IČ spektra organických vzorků s úplným popisem (tj. aby jejich obsah byl srozumitelný nezávisle na textu protokolu)

V případě stanovení i anorganických vzorků uvedete dále do protokolu:

- vytištěné spektrum anorganického vzorku spolu s nejvíce shodujícím se aniontem

VÝBĚR TESTOVÝCH OTÁZEK

1. Co je infračervené záření?
2. Které molekuly absorbují infračervené záření?
3. Co reprezentuje silová konstanta harmonického oscilátoru?
4. Co se stane s molekulou, jestliže absorbuje foton infračerveného záření?
5. Na čem závisí intenzita absorpčních pásů v infračerveném spektru?
6. Co je to: fundamentální, horký, svrchní či kombinační přechod?
7. Jak je rozdíl mezi valenční a deformační vibrací?
8. Jaké jsou hlavní části infračerveného spektrometru s Fourierovou transformací?
9. Jaká rozpouštědla jsou vhodná pro infračervenou spektroskopii?
10. Jaké informace vyplývají z infračerveného spektra?
11. Pro jaké účely je vhodné využít ATR techniku?
12. Jaké materiály se používají pro výrobu optických prvků (především okének kyvet) určených pro měření ve vodných roztocích?

13. Z jakého materiálu je nejčastěji vyroben ATR krystal?
14. Jak závisí penetrační hloubka infračerveného záření na vlnové délce v ATR technice?

DATA BAZE INFRAČERVENÝCH SPEKTER

SDBS - http://sdfs.db.aist.go.jp/sdfs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

FDM FTIR and Raman Spectral Libraries - <http://www.fdmspectra.com/>

Použitá literatura

1. Wilson, E. B., Decius, J. C., Cross, P. C., *Molecular Vibrations*, Dover, 1980.
2. Brown, J. M., *Molecular Spectroscopy*, Oxford University Press, 1998.
3. Krofta, J. a kol., *Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie II - Infračervená spektrometrie*, VŠCHT Praha, 2001.
4. Setnička, V., Matějka, P., *Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie - Infračervená spektrometrie*, VŠCHT Praha, 2006, (dodatek).
5. Socrates, G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons Ltd, 2008.
6. Roeges, N. P. G., , J.Wiley, Chichester 1993.
7. Spectool for Windows 2.1, *A Hypermedia Book for Structure Elucidation of Organic Compounds with Spectroscopic Methods*, Chemical Concepts, Weinheim 1994.

Příloha

Tabulka I. - Vlnočty charakteristických vibrací vybraných funkčních skupin

Použité zkratky:

intenzita: **s** - silná, **m** - střední, **w** - slabá, **v** - proměnná, **br** - široký pás

vibrační kmity: **v** - valenční, **δ** - deformační, **γ** - mimorovinný, **ω** - vějířový (angl. wagging),

ρ - kyvadlový (angl. rocking), **as** - antisymetrický, **s** - symetrický, **d** - degenerovaný,

komb. p. - kombinační pásy, **R** - alkyl, **Ar** - aryl.

V následující tabulce jsou uvedeny charakteristické pásy jednotlivých typů funkčních skupin. Jelikož se při použití této tabulky předpokládá postup od nejvyšších vlnočtů, je tabulka uspořádána dle vlnočtů vždy prvního charakteristického fundamentálního pásu funkční skupiny. Cílem interpretace naměřeného spektra je nalézt, pokud možno všechny charakteristické pásy dané funkční skupiny a tím potvrdit její přítomnost v molekule. Pokud ve sloupci "Další charakteristický pás" narazíte na tento znak "-", znamená to, že jste u konce potvrzování funkční skupiny.

Vlnočť (cm ⁻¹)	Intenzita pásu	Vibrace	Funkční skupina	Komentář	Další charakter. pás
<u>voda – v organickém rozpouštědle</u>					
3760–3580	m-s	v _{as} (H ₂ O)	H ₂ O	voda v nepolárním rozpouštědle	3640–3520
3640–3520	w-m, br	v _s (H ₂ O)	H ₂ O		1645–1615
1645–1615	w, br	δ(H ₂ O)	H ₂ O		-
<u>alkohol</u>					
3670–3580	v	v(O–H)	-OH izolované	ve zřed. nepolárních roztocích, bez vlivu H-vazeb ⇒ úzký pás	terc./Ar-OH 1410–1310 prim./sek.-OH 1440–1260
3590–3400	v	v(O–H)	-OH intramolekulární H-vazba	vlnočť koncentračně nezávislý, pás širší než pro izolované -OH, ale užší než v případě intermolekulárních H-vazeb	terc./Ar-OH 1410–1310 prim./sek.-OH 1440–1260
3550–3230	m-s, br	v(O–H)	-OH intermolekulární H-vazba	výskyt v pevných a kapalných látkách, vlnočť klesá s rostoucí koncentrací	terc./Ar-OH 1410–1310 prim./sek.-OH 1440–1260
3200–2500	v, br	v(O–H)	-OH chelatovaná	výskyt v pevných a kapalných látkách, obvykle širší pás, vlnočť koncentračně nezávislý	terc./Ar-OH 1410–1310 prim./sek.-OH 1440–1260
1410–1310	m-s, br	δ(C–O–H)	R ₃ C-OH (terc.) nebo Ar-OH (fenol)	u R ₃ C-OH jde o rovinnou vibraci O–H, u Ar-OH jde o kombinaci def. vibr. O–H a valen. vib. C–O	Ar-OH 1260–1180 R ₃ C-OH 1210–1100

1440–1260	m-s, br	$\delta(\text{C-O-H})$	$\text{R}_2\text{CH-OH}$ (sek.) či $\text{RCH}_2\text{-OH}$ (primární)	rovinná vibrace O–H	$\text{R}_2\text{CH-OH}$ 1150–1075 $\text{RCH}_2\text{-OH}$ 1090–1000
1260–1180	s	$\delta(\text{O-H}) +$ $\nu(\text{C-O})$	Ar-OH	kombinace deformační vibrace O–H a valenční vibrace C–O	-
1210–1100	s	$\nu(\text{C-C-O})$	$\text{R}_3\text{C-OH}$		800–750
1150–1075	s	$\nu(\text{C-C-O})$	$\text{R}_2\text{CH-OH}$	často multipletní pás	900–800
1090–1000	s	$\nu(\text{C-C-O})$	$\text{RCH}_2\text{-OH}$	charakt. pás pro primární alkohol	900–800
900–800	m	$\nu(\text{C-C-O})$	$\text{RCH}_2\text{-OH}$		-
900–800	m	$\nu(\text{C-C-O})$	$\text{R}_2\text{CH-OH}$		-
800–750	m	$\delta(\text{C-O})$	$\text{R}_3\text{C-OH}$		-
krystalová voda					
3600–3100	m	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	H_2O	ve spektrech pevných látek	1630–1600
1630–1600	m	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	H_2O		-
karboxylová kyselina					
3580–3500	w-m	$\nu(\text{O-H})$	-COOH monomer	ostrý pás, obvykle pozorován pouze v plynné fázi	1800–1740
3300–2500	m, br	$\nu(\text{O-H})$	-COOH dimer	vlnočet klesá s rostoucí koncentrací	2700–2500
2700–2500	m	komb. p.	-COOH dimer	skupina pásů, svrchní a kombinační přechody mezi rovin. vibr. O–H a valen. vibr. C–O	R-COOH 1740–1700 Ar-COOH 1710–1660 α, β -nenas. 1715–1690
1800–1740	s	$\nu(\text{C=O})$	R-COOH monomer	nasyčená alifatická kyselina, ve zředěných roztocích či parách	1380–1280
1740–1700	s	$\nu(\text{C=O})$	R-COOH dimer	nasyčená alifatická kyselina	1440–1395
1710–1660	s	$\nu(\text{C=O})$	Ar-COOH dimer		1440–1395
1715–1690	s	$\nu(\text{C=O})$	α, β -nenas. alif. kys. (dimer)		1440–1395
1440–1395	w	$\nu(\text{C-O}) +$ $\delta(\text{O-H})$	-COOH dimer	kombinační pás valenční a deformační vibrace	1320–1210
1380–1280	m-s	$\delta(\text{O-H})$	-COOH monomer		1190–1075
1320–1210	m-s	$\nu(\text{C-O})$	-COOH dimer	někdy dublet	970–875
1190–1075	s	$\nu(\text{C-O})$	-COOH monomer		960–875
970–875	m, br	$\gamma(\text{O-H})$	-COOH dimer	mimorovinná vibrace O–H...O	-
960–875	m, br	$\gamma(\text{O-H})$	-COOH monomer	mimorovinná vibrace O–H...O	-
primární amin					
3550–3330	w-m	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$-\text{NH}_2$	vliv inter H-vazeb < než u OH, vlnočet s rost. koncentrací klesá	3450–3250
3450–3250	w-m	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	$-\text{NH}_2$		1650–1580
3450–3160	w-m, br	$\nu(\text{NH}_2)$	$-\text{NH}_2$	pokud je vzorek v konden. stavu, je přítomen tento pás a chybí pásky 3550–3330 a 3450–3250	1650–1580

1650–1580	w-m, br	$\delta(\text{NH}_2)$	$-\text{NH}_2$	nůžková vibrace	Ar: 1360–1250 R: 1295–1145
1360–1250	m	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\text{Ar}-\text{NH}_2$		1120–1020
1295–1145	w	$\rho(\text{NH}_2)$	$\text{R}-\text{NH}_2$	kyvadlová vibrace	1240–1020
1240–1020	w-m	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$\text{R}-\text{NH}_2$		895–650
1120–1020	w	$\rho(\text{NH}_2)$	$\text{Ar}-\text{NH}_2$	kyvadlová vibrace	895–650
895–650	m-s, br	$\omega(\text{NH}_2)$	$-\text{NH}_2$	vějířová vibrace	-
primární amid					
3540–3480	m-s	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$-\text{CO}-\text{NH}_2$	ve zředěných nepolárních roztocích	3420–3380
3420–3380	m-s	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	izolované		1690–1650
3375–3320	m-s	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	$-\text{CO}-\text{NH}_2$	v pevném stavu nebo v přítomnosti H-vazeb	3205–3155
3205–3155	m-s	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	asociované		1690–1650
1690–1650	s	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$-\text{CO}-\text{NH}_2$	amid I	1650–1590
1650–1590	w-m	$\delta(\text{NH}_2)$	$-\text{CO}-\text{NH}_2$	amid II	1420–1400
1420–1400	m	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$-\text{CO}-\text{NH}_2$	amid III	1170–1130
1170–1130	w	$\rho(\text{NH}_2)$	$-\text{CO}-\text{NH}_2$	většinou nezřetelný	750–600
750–600	m, br	$\delta(\text{NH}_2)$	$-\text{CO}-\text{NH}_2$		600–550
600–550	m-s	$\delta(\text{N}-\text{C}=\text{O})$	$-\text{CO}-\text{NH}_2$		-
sekundární amin					
3500–3300	W	$\nu(\text{NH})$	$\text{R}-\text{NH}-\text{R}$	vliv inter H-vazeb < než u OH, vlnčet s rost. koncentrací klesá	1580–1490
3450–3400	M	$\nu(\text{NH})$	$\text{Ar}-\text{NH}-\text{R}$ $\text{Ar}-\text{NH}-\text{Ar}$		1580–1490
1580–1490	w-m	$\delta(\text{NH})$	$-\text{NH}-$	bývá skryt Ar pásem 1580 cm^{-1}	Ar: 1360–1250 R: 1190–1170
1360–1250	m-s	$\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{N})$	$\text{Ar}-\text{NH}-\text{R}$ $\text{Ar}-\text{NH}-\text{Ar}$		1280–1180
1280–1180	m	$\nu(\text{C}_{\text{R}}-\text{N})$	$\text{Ar}-\text{NH}-\text{R}$		750–700
1190–1170	m	$\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{N}-\text{C})$	$\text{R}-\text{NH}-\text{R}$		1145–1130
1145–1130	m	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{N}-\text{C})$	$\text{R}-\text{NH}-\text{R}$		750–700
750–700	s, br	$\omega(\text{NH})$	$-\text{NH}-$	vějířová vibrace	-
sekundární amid					
3460–3420	m-s	$\nu(\text{NH})$	$-\text{CO}-\text{NH}-$ izolované	pokud je přítomna <i>cis</i> a <i>trans</i> izomerie \Rightarrow tvorba dubletu	1700–1630
3370–3270	m	$\nu(\text{NH})$	$-\text{CO}-\text{NH}-$ asociované pomocí H-vazeb	<i>trans</i> amid	3100–3070
3180–3140	m	$\nu(\text{NH})$		<i>cis</i> amid	1700–1630
3100–3070	w	$2 \times \delta(\text{NH})$		<i>trans</i> , svrchní přechod amidu II	1700–1630
1700–1630	s	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$-\text{CO}-\text{NH}-$	amid I	1570–1510
1570–1510	s	$\delta(\text{NH})$	$-\text{CO}-\text{NH}-$	amid II, <i>trans</i>	1305–1200
1450–1440	m	$\delta(\text{NH})$	$-\text{CO}-\text{NH}-$	amid II, <i>cis</i>	1350–1310
1350–1310	w-m	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$-\text{CO}-\text{NH}-$	amid III, <i>cis</i>	820–780
1305–1200	w-m	$\nu(\text{C}-\text{N})$	$-\text{CO}-\text{NH}-$	amid III, <i>trans</i>	770–620
820–780	m-s, br	$\gamma(\text{NH}_2)$	$-\text{CO}-\text{NH}-$	<i>cis</i> amid	-
770–620	m, br	$\gamma(\text{NH}_2)$	$-\text{CO}-\text{NH}-$	<i>trans</i> amid	-
alkyn					
3340–3280	m-s	$\nu(\text{C}-\text{H})$	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	ostrý pás	2150–2100
2260–2190	v	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$	pás chybí u symetrické molekuly	-
2150–2100	w-m	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$		1375–1225
1375–1225	w-m	$2 \times \omega(\text{C}-\text{H})$	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	svrchní tón vibrace 730–575	1020–905
1020–905	w-m	$\nu(\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})$	$-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$		730–575
730–575	m-s	$\delta(\text{C}-\text{H})$	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2 pásy v případě osové symetrie	-

aromát					
3105–3000	m	$\nu(\text{CH})$	$=\text{C}-\text{H}$ v Ar	několik pásů (max. 5), počet klesá s růstem substituce jádra, pro Ar-NO ₂ okolo 3100 cm ⁻¹	2000-1650
2000–1650	w	kombinační + svrchní p. $\gamma(\text{CH})$	Ar	skupina 2-6 pásů, charakteristický tvar pro typ substituce	1625–1590
1625–1590	v	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Ar	obvykle 1600 cm ⁻¹ , v případě molekul se středovou symetrií tento pás v IČ chybí	1590–1575
1590–1575	v	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Ar	intenzivní při konjugaci, v případě alkyl. substituentů se jeví jako raménko na pásu 1600 cm ⁻¹	1525–1470
1525–1470	v	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Ar	obvykle 1490 cm ⁻¹	1470–1430
1470–1430	v	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Ar		960–660 v závislosti na substituci
960–900	m	$\gamma(\text{CH})$ 1H	Ar	1,3-disubstituovaný benzen	880–830
940–885	m-s	$\gamma(\text{CH})$ 1H	Ar	1,2,4-trisubstituovaný benzen	860–840
900–860	m-s	$\gamma(\text{CH})$ 1H	Ar	pentasubstituovaný benzen	-
880–830	m	$\gamma(\text{CH})$ 3H	Ar	1,3-disubstituovaný benzen	820–765
870–860	s	$\gamma(\text{CH})$ 1H	Ar	1,2,4,5-tetrasubstituovaný benzen	-
865–810	m-s	$\gamma(\text{CH})$ 1H	Ar	1,3,5-trisubstituovaný benzen	730–660
860–840	m-s	$\gamma(\text{CH})$ 2H	Ar	1,2,4-trisubstituovaný benzen	780–760
860–780	s	$\gamma(\text{CH})$ 2H	Ar	1,4-disubstituovaný benzen	-
860–780	s	$\gamma(\text{CH})$ 2H	Ar	1,2,3,4-tetrasubstituovaný benzen	-
850–840	s	$\gamma(\text{CH})$ 1H	Ar	1,2,3,5-tetrasubstituovaný benzen	-
830–760	s	$\gamma(\text{CH})$ 3H	Ar	1,2,3- trisubstituovaný benzen	740–690
820–765	m-s	$\gamma(\text{CH})$ 3H	Ar	1,3-disubstituovaný benzen	710–680
820–720	s	$\gamma(\text{CH})$ 5H	Ar	monosubstituovaný benzen	710–670
790–720	s	$\gamma(\text{CH})$ 4H	Ar	1,2-disubstituovaný benzen	-
780–760	s	$\gamma(\text{CH})$ 2H	Ar	1,2,4-trisubstituovaný benzen	-
780–760	s	$\gamma(\text{CH})$ 2H	Ar	1,2,4-trisubstituovaný benzen	-
740–690	s	$\gamma(\text{CH})$ 3H	Ar	1,2,3-trisubstituovaný benzen	-
730–660	m-s	$\gamma(\text{CH})$ $\gamma(\text{CC})$	Ar	1,3,5-trisubstituovaný benzen	-
710–680	s	$\gamma(\text{CH})$ $\gamma(\text{CC})$	Ar	1,3-disubstituovaný benzen	-
710–670	s	$\gamma(\text{CH})$ $\gamma(\text{CC})$	Ar	monosubstituovaný benzen	-
okolo 670	s	$\gamma(\text{CH})$ 6H	Ar	benzen	-
alken					
3100–3050	w-m	$\nu_{\text{as}}(=\text{CH}_2)$	$>\text{C}=\text{CH}_2$	snadno rozpoznatelný	3020–2960
3020–2960	w-m	$\nu_{\text{s}}(=\text{CH}_2)$	$>\text{C}=\text{CH}_2$	často tvoří raménko na soused. silnějším pásu $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1830–1770
3065–3010	m	$\nu(\text{C}-\text{H})$	vnitřní dvojná v. -CH=CH-	platí pro <i>cis</i> i <i>trans</i> formu	izolované 1680–1620 konjugované 1660–1580
1830–1770	w	$2 \times \gamma(\text{CH}_2)$	$>\text{C}=\text{CH}_2$	svrchní přechod 915–885 cm ⁻¹	1675–1625

1680–1620	w-m	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$-\text{C}=\text{C}-$	izolované dvojné vazby, pás chybí v případě symetrické molekuly	1425–1260 v závislosti na substituci
1660–1580	m-s	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	konjugované dvojné vazby, poloha pásu klesá se stupněm konjugace, často dva pásy: slabší u 1650 cm^{-1} a silnější u 1605 cm^{-1}	-
1675–1625	w-m	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$>\text{C}=\text{CH}_2$		1420–1405
1420–1405	w-m	$\delta(\text{CH}_2)$	$>\text{C}=\text{CH}_2$	nůžková vibrace	1320–1290
1425–1355	w	$\delta(\text{C}-\text{H})$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$	<i>cis</i> -disubstituovaný alken	1295–1200
1350–1340	w-m	$\delta(\text{C}-\text{H})$	$\text{RR}'>\text{C}=\text{CH}-\text{R}''$	trisubstituovaný alken	850–790
1340–1260	v	$\delta(\text{C}-\text{H})$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$	<i>trans</i> -disubstituovaný alken	980–955
1320–1290	w	$\delta(\text{C}-\text{H})$	$>\text{C}=\text{CH}_2$		915–885
1295–1200	w	$\rho(\text{C}-\text{H})$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$	<i>cis</i> -disubstituovaný alken	980–880
1000–960	s	$\gamma(\text{C}-\text{H})$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$		915–885
980–955	s	$\gamma(\text{C}-\text{H})$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$	<i>trans</i> -disubstituovaný alken	-
980–880	w-m	$\gamma(\text{C}-\text{H})$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$	<i>cis</i> -disubstituovaný alken	730–650
915–885	s	$\gamma(\text{CH}_2)$	$>\text{C}=\text{CH}_2$		-
850–790	w-m	$\gamma(\text{C}-\text{H})$	$\text{RR}'>\text{C}=\text{CH}-\text{R}''$	trisubstituovaný alken	-
730–650	s	$\gamma(\text{C}-\text{H})$	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$	<i>cis</i> -disubstituovaný alken	-
alkan					
2975–2950	m-s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$-\text{CH}_3$	vločet roste s elektronegativním substituentem	2885–2865
2940–2915	m-s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	$-\text{CH}_2$		2870–2840
2885–2865	m	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$-\text{CH}_3$		1475–1435 nebo 1460–1390
2870–2840	m	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	$-\text{CH}_2$		1480–1440 nebo 1445–1385
3060–2950	m-s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\text{Z}-\text{CH}_3$	platí pro methylovou skupinu v blízkosti Z: $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NH}_2$	3045–2900
3045–2900	m-s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\text{Z}-\text{CH}_3$		2945–2785
2945–2785	m-s	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\text{Z}-\text{CH}_3$		1475–1435
3045–2965	w-m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$	platí pro methylovou skupinu vedle karbonylové skupiny	3010–2960
3010–2960	w-m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$		2970–2840
2970–2840	m	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$		1460–1390
3030–2950	w-m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$-\text{O}-\text{CH}_3$	platí pro methylovou skupinu vedle kyslíkového atomu	2985–2920
2985–2920	w-m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$-\text{O}-\text{CH}_3$		2880–2815
2880–2815	m	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$-\text{O}-\text{CH}_3$		1475–1435
3000–2965	m-s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\text{Ar}-\text{CH}_3$	platí pro methylovou skupinu na aromátu	2955–2935
2955–2935	m-s	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\text{Ar}-\text{CH}_3$		2930–2920
2930–2920	m-s	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\text{Ar}-\text{CH}_3$		1460–1390
2890–2880	w	$\nu(\text{CH})$	$>\text{CH}-$		1360–1320
1480–1440	m	$\delta(\text{CH}_2)$	$-\text{CH}_2-\text{C}-$ $-\text{CH}_2-\text{O}-$	nůžková vibrace CH_2 , může se překrývat s pásem Ar nebo $-\text{CH}_3$	785–720 závisí na <i>n</i>
1475–1435	m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_3-\text{C}-$ $\text{CH}_3-\text{O}-$	možný překryv s pásem Ar nebo $-\text{CH}_2-$	1390–1335
1460–1390	m-s	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_3-(\text{C}=\text{O})-\text{C}-$ $\text{CH}_3-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$	vločet platí i pro $\text{CH}_3-(\text{S}=\text{O})-\text{C}-$ a $\text{CH}_3-\text{N}<$, CH_3-Ar	1385–1330
1445–1385	m-s	$\delta(\text{CH}_2)$	$-\text{CH}_2-\text{X}$	X: $-(\text{C}=\text{O})-$, $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{Ar}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$	785–720 závisí na <i>n</i>

1390–1335	m-s	$\delta_s(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_3\text{-C-}$ $\text{CH}_3\text{-O-}$	viz níže uvedený text	1255–1130 odkaz platí v případě dubletu
Pokud jsou dvě či tři CH_3 skupiny připojeny na stejný uhlíkový atom, dochází k energetické rezonanci a tvorbě spektrálního dubletu. V případě výskytu dubletu, jehož obě složky jsou zhruba stejně intenzivní, je ve struktuře látky přítomno rozvětvení $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$; v případě dubletu, jehož složka o nižším vlnočtu je zhruba $2\times$ intenzivnější, je ve struktuře látky přítomna skupina $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Pokud ve spektru je pouze singlet, je tím potvrzena přítomnost skupiny $\text{CH}_3\text{-C-}$ či $\text{CH}_3\text{-O-}$ a zároveň vyloučeno možné výše uvedené rozvětvení.					
1390–1340	m-s	$\delta_s(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_3\text{-(C=O)-C-}$ $\text{CH}_3\text{-(C=O)-O-}$		-
1370–1310	m	$\delta_s(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_3\text{-N}<$		-
1360–1320	w	$\delta(\text{C-H})$	$-\text{C-H}$, nasyc.		-
1340–1300	m-s	$\delta_s(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_3\text{-(S=O)-C-}$		-
1255–1245	m	$\nu(\text{C-C})$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		1225–1165
1225–1165	m	$\nu(\text{C-C})$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		1020–980
1175–1165	m	$\nu(\text{C-C})$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		1150–1130
1150–1130	v	skeletální	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		840–790
1020–980	w-m	skeletální	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		930–925
930–925	m	skeletální	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$		-
840–790	w	skeletální	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		-
785–750	w-m	$\rho(\text{CH}_2)$	$-\text{CH}_2\text{-CH}_x\text{-}$	$x \neq 2$	-
785–770	w-m	$\rho(\text{CH}_2)$	$-(\text{CH}_2)_n\text{-}$	$n = 1$	-
745–735	w-m	$\rho(\text{CH}_2)$	$-(\text{CH}_2)_n\text{-}$	$n = 2$	-
735–725	w-m	$\rho(\text{CH}_2)$	$-(\text{CH}_2)_n\text{-}$	$n = 3$	-
725–720	w-m	$\rho(\text{CH}_2)$	$-(\text{CH}_2)_n\text{-}$	$n > 3$	-
aldehyd					
3470–3320	w	$2\times\nu(\text{C=O})$	$>\text{C=O}$	1. svrchní přechod C=O	2900–2800
2900–2800	w-m	$\nu(\text{C-H})$	$-\text{CHO}$	oba pásy vznikají interakcí valenční vibrace C-H a svrchního přechodu def. vibrace	2745–2650
2745–2650	w-m	$\nu(\text{C-H})$	$-\text{CHO}$ obvykle 2720	$\delta(\text{C-H})$ - (Fermiho rezonance)	R: 1740–1720 Ar: 1715–1685 $\alpha\beta$: 1705–1685
1740–1720	s	$\nu(\text{C=O})$	R-CHO	nasycený alifatický aldehyd	1450–1325
1715–1685	s	$\nu(\text{C=O})$	Ar-CHO	aromatický aldehyd	1450–1325
1705–1685	s	$\nu(\text{C=O})$	α,β -nenas. ald.	nenasycený alifatický aldehyd	1450–1325
1450–1325	m-s	$\rho(\text{C-H})$	$-\text{CHO}$	svrchní přechod této vibrace je ve Fermiho rezonanci s $\nu(\text{C-H})$	975–780
975–780	w-m	$\delta(\text{C-H})$	$-\text{CHO}$		-
thiol					
2600–2520	w	$\nu(\text{S-H})$	$-\text{SH}$		750–585
750–585	w	$\nu(\text{C-S})$	$-\text{C-SH}$		-
oxid uhličitý - plyn					
okolo 2350	s	$\nu(\text{CO}_2)$	CO_2	obvykle dublet 2360 a 2335 cm^{-1}	670
670	w	$\delta(\text{CO}_2)$	CO_2		-
isokyanát					
2300–2250	s	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$	$-\text{N=C=O}$		1460–1340
1460–1340	w-m	$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$	$-\text{N=C=O}$		-
nitřil					
2260–2200	v	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	$-\text{C}\equiv\text{N}$	velmi úzký pás (kvanidová jehla)	-

anhydrid karboxylové kyseliny					
1850–1800	s	$\nu_{as}(C=O)$	-CO-O-CO-	separace obou karboxylových pásů je obvykle 60 cm^{-1}	1790–1740
1790–1740	s	$\nu_s(C=O)$	alifatická kys.		-
1830–1780	s	$\nu(C=O)$	-CO-O-CO-	aromatická kys.	-
ester					
~ 3450	w	$2\times\nu(C=O)$	$>C=O$	1. svrchní přechod C=O	1800–1705
1800–1750	s	$\nu(C=O)$	fenyl ester	může být i vinyl ester	1310–1250
1750–1720	s	$\nu(C=O)$	R-CO-O-R'	nasycený alifatický ester	1275–1185
1740–1705	s	$\nu(C=O)$	$>C=C(C=O)-O-$	α,β -nenasycený alifatický ester	1310–1250
1730–1705	s	$\nu(C=O)$	Ar-CO-O-R	aromatický ester	1310–1250
1730–1715	s	$\nu(C=O)$	H-CO-O-R	mravenčan	1215–1180
1310–1250	s	$\nu_{as}(C-O-C)$	$>C=C(C=O)-O-$		1200–1130
1310–1250	s	$\nu_{as}(C-O-C)$	Ar-CO-O-R	širší než u ketonů	1150–1100
1275–1185	s	$\nu_{as}(C-O-C)$	R-CO-O-R'	obvykle širší než u ketonů	1160–1050
1200–1130	s	$\nu_s(C-O-C)$	$>C=C(C=O)-O-$		-
1215–1180	s	$\nu(C-O-C)$	H-CO-O-R		-
1160–1050	s	$\nu_s(C-O-C)$	R-CO-O-R'		-
1150–1100	s	$\nu_s(C-O-C)$	Ar-CO-O-R		-
keton					
3500–3260	w	$2\times\nu(C=O)$	$>C=O$	1. svrchní přechod C=O	R: 1745–1715 Ar či α,β 1705–1660
1745–1715	s	$\nu(C=O)$	R-CO-R'	nasyc. keton nebo cyklický keton	1325–1175
1705–1660	s	$\nu(C=O)$	Ar-CO- nebo	α,β -nenas. keton	okolo 1300
1325–1175	m-s	$\nu(CC)$	R-CO-R'		okolo 1100
okolo 1300	m	$\nu(CCC)$	Ar-CO-Ar(-R)		1225–1075
1225–1075	s	$\nu(C_{Ar}C)$	Ar-CO-		-
okolo 1100	w-m	$\nu_{as}(CCC)$	R-CO-R'	při delších řetězcích několik pásů	-
karboxylát					
1695–1540	s	$\nu_{as}(COO^-)$	-COO ⁻		1440–1335
1440–1335	m-s, br	$\nu_s(COO^-)$	-COO ⁻	obvykle 2 až 3 pásy	-
terciární amid					
1670–1630	s	$\nu(C=O)$	-CO-N<	stejný vlnčet v pevn. i kapal. s.	870–700
870–700	w	$\nu_{as}(C-N-C)$	-CO-N<C		620–570
620–570	s	$\delta(N-C=O)$	-CO-N<C	chybí v případě formamidu	-
nitrosloučenina					
1570–1485	s	$\nu_{as}(NO_2)$	- NO ₂		1385–1315
1385–1315	s	$\nu_s(NO_2)$	- NO ₂		1180–850
1000–850	w-m	$\nu(C-N)$	-C-NO ₂		-
terciární amin					
1380–1265	m-s	$\nu(C-N)$	terc. arom. amin	Ar-NR ₂ , Ar ₂ N-R, Ar ₃ N	-
1240–1030	m	$\nu(C-N)$	R ₃ N	dublet	-
ether					
1310–1210	s	$\nu_{as}(C-O-C)$	Ar-O-R	aromatický ether	1120–1020
1120–1020	s	$\nu_s(C-O-C)$	Ar-O-R	aromatický ether	-
1155–1060	s	$\nu_{as}(C-O-C)$	R-O-R'	nasycený alifatický ether	1140–900
1140–900	s	$\nu_s(C-O-C)$	R-O-R'	nasycený alifatický ether	-