

5 MOLEKULOVÁ ABSORPČNÁ SPEKTROMETRIA V INFRAČERVENEJ OBLASTI

Infračervená spektrometria sa zaoberá meraním a vyhodnocovaním absorpčných spektier látok v oblasti vlnových dĺžok 800 nm až 1000 μm , t. j. vlnočtov 12500 až 10 cm^{-1} . Jednou z podstatných výhod IČ spektroskopie je možnosť študovať rôzne typy vzoriek vo všetkých skupenstvách. Kvapaliny, roztoky, pasty, práškové vzorky, laky, plyny a povrchy sa môžu merať v závislosti od výberu vhodnej techniky. V poslednom období sa vyvinuli nové citlivé techniky na meranie IČ spektier takých vzoriek, ako sú polyméry, organické zlúčeniny, anorganické a biologické vzorky, oleje, katalyzátory, minerály, organometalické zlúčeniny a iné. Túto spektroskopickú metódu možno využiť na identifikáciu molekúl, dôkaz nových zlúčenín, výskum chemických rovnováh, kinetiky chemických reakcií a mnohé iné aplikácie.

Infračervená spektrometria patrí v súčasnosti medzi najdôležitejšie analytické techniky využívané v chémii. Infračervené spektrofotometre, používajúce optické hranoly ako disperzné zariadenia, sú komerčne dostupné od 40. rokov minulého storočia. V 50. rokoch sa na monochmatizáciu IČ žiarenia začali využívať optické mriežky. Najväčším pokrokom bolo skonštruovanie infračervených spektrofotometrov s Fourierovou transformáciou (FT-IR), v ktorých sa namiesto monochromátora používa interferometer (kap. 5.2.2).

Pri bežných teplotách v každej molekule vibrujú jednotlivé atómy, resp. časti molekúl, čomu zodpovedá určitý vibračný stav molekuly, ktorý sa absorpciou vhodného žiarenia môže zmeniť. Ako je zrejme z obr. 1.3, sú rozdiely energie medzi jednotlivými vibračnými a rotačnými stavmi vzhľadom na rozdiely medzi elektrónovými stavmi veľmi malé a na vyvolanie absorpcie stačí infračervené žiarenie s malou energiou a väčšou vlnovou dĺžkou, než má viditeľné žiarenie.

Pri prechode infračerveného žiarenia zlúčeninou sa jeho časť s určitými kmitočtami absorbuje, zatiaľ čo žiarenie s ostatnými kmitočtami látkou prechádza. Absorbované infračervené žiarenie spôsobí zmenu vibračných, resp. vibračno-rotačných stavov molekuly.

V infračervenej spektroskopii sa z historického hľadiska zaužívalo udávanie polôh absorpčných pásov vo vlnočtoch $\tilde{\nu}$ vyjadrených v cm^{-1} . V zahraničnej literatúre sa často používa na vyjadrenia týchto údajov termín „IR Frequency“ v cm^{-1} . Toto vyjadrenie je z fyzikálneho hľadiska nesprávne, pretože ide o vlnočet (Wavenumber) a nie o kmitočet (Frequency).

Infračervené žiarenie môžeme rozdeliť na žiarenie v blízkej oblasti (near – infrared, NIR (800 až 2500 nm, t. j. 12500 až 4000 cm^{-1}), ktoré nadväzuje na oblasť viditeľného žiarenia, strednej oblasti (middle – infrared, MIR) (2,5 až 25 μm , t. j. 4000 až 400 cm^{-1}) a ďalekej oblasti (far – infrared, FIR) (25 až 1000 μm , t. j. 400 až 10 cm^{-1}). Uvedené hranice sú len konvenčné a súvisia aj s experimentálnymi možnosťami spektroskopických meraní (konštrukciou spektrofotometrov). Nízkoenergetické žiarenie v ďalekej infračervenej oblasti vyvoláva zmenu rotačných stavov molekúl, pri

pôsobení žiarenia v strednej a blízkej infračervenej oblasti dochádza k vibračno-rotačným prechodom (súčasne sa mení vibračný aj rotačný stav molekuly). Najväčší počet pásov významných pre štruktúrne merania sa nachádza v strednej, prípadne ďalekej infračervenej oblasti. Pri interpretácii infračervených spektier sledujeme tri hlavné charakteristiky: polohu a tvar absorpčných pásov, počet pásov a ich intenzitu.

Inú možnosť štúdia vibračných pohybov v molekulách dávajú Ramanove spektrá (tieto spektrá sú pomenované podľa indického vedca sira Ch. V. Ramana, ktorý v roku 1928 oznámil ich zmeranie), ktoré vznikajú spektrálnym rozkladom žiarenia rozptýleného na molekulách a merajú sa najčastejšie v NIR, VIS alebo UV oblasti spektra (6. kapitola).

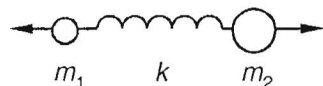
5.1 TEORETICKÝ ZÁKLAD

5.1.1 Vibrácie molekúl

Základným modelom pre opis vibračného pohybu molekuly je lineárny harmonický oscilátor. Za harmonický oscilátor možno považovať aj dvojjadrovú časticu.

5.1.1.1 Dvojjadrová častica

Pri bežných teplotách v každej molekule vibrujú jednotlivé atómy, resp. časti molekúl, čomu zodpovedá určitý vibračný stav molekuly, ktorý sa absorpciou vhodného IČ žiarenia môže zmeniť. Vibračný pohyb jednoduchej dvojjadrovej častice možno modelovať ako vibráciu dvoch guľôčok s hmotnosťou m_1 a m_2 spojených pružinou (obr. 5.1) so silovou konštantou vibrácie k , ktorá je mierou odporu, ktorú kladie pružina (väzba) deformácii.



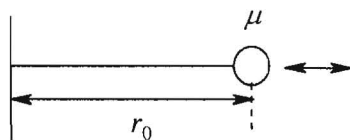
Obr. 5.1 Model vibrácie dvojjadrovej molekuly

V prípade jednoduchého harmonického pohybu je sila, ktorá sa snaží vrátiť guľôčky (atómy) do ich rovnovážnych polôh, úmerná výchylke atómov

$$F = -k(r_x - r_0) = -kq \quad (5.1)$$

kde $r_x - r_0 = q$ je výchylka atómov z rovnovážnej vzdialenosti r_0 , r_x - vzdialenosť atómov.

Model vibrácie dvoch jadier v dvojjadrovej molekule môžeme nahradiť modelom vibrácie jednoduchej častice s hmotnosťou μ oproti fixnej stene (obr. 5.2).



Obr. 5.2 Alternatívny model vibrácie dvojjadrovej molekuly, v ktorom redukovaná hmotnosť μ vibruje oproti fixnej stene
Hmotnosť μ sa nazýva redukovaná hmotnosť a je

definovaná vzťahmi

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (5.2)$$

Ak si uvedomíme, že sila, ktorá sa snaží vrátiť guľôčky (atómy) do ich rovnovážnych polôh sa rovná súčinu hmotnosti a zrýchlenia, platí

$$F = \mu \frac{d^2 q}{dt^2} = -kq \quad (5.3)$$

Riešenie uvedenej diferenciálnej rovnice je nasledovné

$$q(t) = q_0 \cos(2\pi\nu t) \quad (5.4)$$

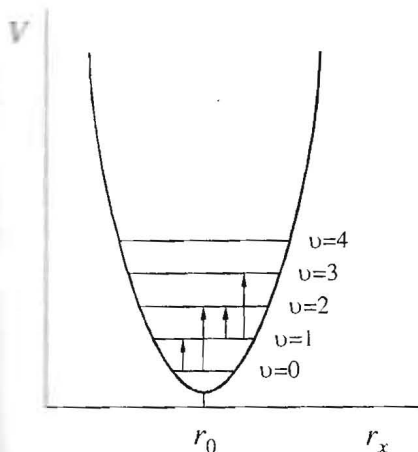
V tejto rovnici q_0 vyjadruje amplitúdu a ν frekvenciu molekulovej vibrácie. Vibračnú frekvenciu, resp. vlnôčet možno vyjadriť podľa Hookovho zákona:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{resp.} \quad \tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (5.5)$$

Opísaný model poskytuje jednoduchú predstavu o základných faktoroch určujúcich vlnôčet vibrácie väzby. Vlnôčet vibrácie väzby rastie so vzrastajúcou silou väzby a klesá so zväčšujúcou sa hmotnosťou atómov.

Potenciálna energia V v prípade harmonického oscilátora je kvadratickou funkciou výchylky q :

$$V = \int_0^q kq dq = \frac{1}{2} kq^2 \quad (5.6)$$



Závislosť potenciálnej energie od medziatómovej vzdialenosti má teda tvar symetrickej paraboly (obr. 5.3) s minimom pri rovnovážnej vzdialenosti atómov r_0 . Kým mechanický model z guľôčok a pružiny môže nadobúdať ľubovoľnú energiu, zodpovedajúcu ľubovoľnej výchylke z rovnovážnej polohy ($q = r_x - r_0$), kvantovomechanický molekulový oscilátor môže nadobúdať len energetické stavy opísané vibračnými kvantovými číslami ν (obr. 5.3).

Obr. 5.3 Potenciálová krivka dvojátómovej molekuly s vyznačenými vibračnými hladinami pre model lineárneho harmonického oscilátora

Na zistenie dovolených energetických stavov je potrebné riešiť rovnicu

$$\frac{d^2\Psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2}kq^2\right)\Psi = 0 \quad (5.7)$$

V tomto priblížení energiu vibračného pohybu vyjadruje vzťah

$$E_{\text{vib}} = h\nu \left(\nu + \frac{1}{2}\right) = hc\tilde{\nu} \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (5.8)$$

kde ν je frekvencia vibrácie kmitajúcej molekuly a ν je vibračné kvantové číslo, ktoré môže nadobúdať celočíselné hodnoty 0, 1, 2, ... Z rovnice plynie, že oscilátor má vibračnú energiu aj v základnom vibračnom stave ($\nu = 0$), ktorá sa označuje ako energia nulového bodu. Energia harmonického oscilátora je teda kvantovaná a môže sa meniť o určité diskkrétne hodnoty. Vibračné hladiny v tomto modeli sú energeticky ekvidistančné (obr. 5.3).

Z kvantovej mechaniky vyplýva pre vibračné prechody v harmonickom oscilátore výberové pravidlo $\Delta\nu = \pm 1$, t. j. povolené sú iba prechody medzi susednými vibračnými hladinami. Ak dodáme molekule potrebnú energiu vo forme elektromagnetického žiarenia s energiou $E_{\text{žiar}} = h\nu_{\text{žiar}}$, dôjde k prechodu medzi vibračnými hladinami, ak energia žiarenia $E_{\text{žiar}} = \Delta E$, t. j. $\nu_{\text{žiar}} = \nu$. Frekvencia absorbovaného žiarenia sa teda musí rovnať frekvencii vibrácie molekuly. Absorpciou energie sa zvýši amplitúda vibrácie, frekvencia vibrácie však ostáva nezmenená.

Frekvencia, ktorá zodpovedá prechodu medzi základným a prvým excitovaným stavom ($\Delta\nu = 0 \rightarrow 1$) sa nazýva základná (fundamentálna). Pretože väčšina molekúl je pri normálnej teplote v tomto základnom vibračnom stave (obsadenie vyšších hladín stúpa podľa Boltzmanovho zákona s teplotou), sú tieto prechody najpravdepodobnejšie. Sú možné aj prechody zo vzбудených stavov ($\nu > 0$, obr. 5.3), obsadenie ktorých vzrastá so stúpajúcou teplotou; preto sa tieto prechody označujú ako „horúce“ prechody a zodpovedajúce pásy ako „horúce“ pásy („hot bands“). Tieto prechody sú málo intenzívne, pretože vzbudené stavy sú oveľa menej obsadené ako základný stav, a so zväčšujúcim sa vibračným číslom ich obsadenie prudko klesá.

V priblížení harmonického oscilátora sú energetické rozdiely medzi susednými hladinami všetkých vibračných stavov rovnaké, takže i pri obsadení vzbudených vibračných stavov by absorpčné spektrum dvojatómovej molekuly malo obsahovať iba jeden absorpčný pás s danou frekvenciou. V skutočnosti sa v spektrách dvojatómových molekúl pozoruje viac absorpčných pásov. Napríklad v IČ spektre H^{35}Cl sa pozorujú prechody pri 2886, 5668 a 8347 cm^{-1} . Reálne molekuly sa totiž nesprávajú ako harmonické oscilátory, ale ich potenciálna krivka je nesymetrická, pretože energia molekuly pri skracovaní väzby vzrastá podstatne rýchlejšie ako pri jej rozťahovaní. Preto sa zaviedlo priblíženie anharmonického oscilátora s nesymetrickým tvarom potenciálnej krivky (obr. 5.4).

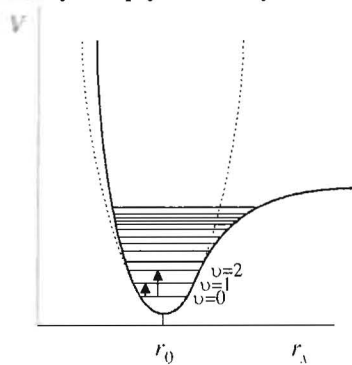
Potenciálnu energiu V anharmonického oscilátora môžeme presnejšie vyjadriť, ak vzťah pre harmonický oscilátor rozšírime o kubický člen

$$V = \frac{1}{2} k(r_x - r_0)^2 - g(r_x - r_0)^3 \quad (k \gg g) \quad (5.9)$$

Pre hodnoty vibračnej energie anharmonického oscilátora teraz platí

$$E_{\text{vib}} = hc\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - hcx\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (5.10)$$

v ktorom ω je vlnčet korigovaný na anharmonicitu a $x\omega$ vyjadruje veľkosť anharmonicity. Vplyvom asymetrie potenciálu sa so zvyšovaním hodnoty vibračného kvantového čísla znižuje vzdialenosť energetických hladín (obr. 5.4). Pri prechode medzi susednými vibračnými hladinami už nedostaneme rovnaké hodnoty ΔE , ale hodnoty, ktoré sa s rastúcou hodnotou vibračného čísla znižujú. Absorpčné spektrum dvojatómovej molekuly môže teda pri populácii vyšších vibračných stavov obsahovať viac vibračných pásov zodpovedajúcich týmto prechodom.



Obr. 5.4 Potenciálová krivka dvojatómovej molekuly pre model anharmonického oscilátora

Súčasne prestáva platiť výberové pravidlo $\Delta\nu = \pm 1$ a v absorpčnom spektre sa objavujú ešte ďalšie pásy, ktorých frekvencie zodpovedajú prechodom s $\Delta\nu > 1$ (napr. pri zmene kvantového čísla $0 \rightarrow 2$ alebo $0 \rightarrow 3$). Sú to tzv. vyššie harmonické frekvencie (overtóny). Tieto frekvencie sú približne celočíselným násobkom fundamentálnej frekvencie (v skutočnosti sú o niečo menšie, pretože energetické hladiny sa s rastom vibračného kvantového čísla približujú). Pravdepodobnosť týchto prechodov je však oveľa menšia, a preto je menšia aj intenzita ich pásov v spektre.

Uvedený výraz pre vibračnú energiu anharmonického oscilátora môžeme upraviť:

$$(E_\nu - E_0)/hc = \nu\omega - x\omega(\nu^2 + \nu) \quad (5.11)$$

a pre vlnčety základných a harmonických vibrácií platí:

$$\text{základná vibrácia } (\nu = 1): \tilde{\nu} = \omega - 2x\omega$$

$$\text{prvý overtón } (\nu = 2): \tilde{\nu} = 2\omega - 6x\omega$$

$$\text{druhý overtón } (\nu = 3): \tilde{\nu} = 3\omega - 12x\omega$$

Hodnoty x a $x\omega$ môžeme vypočítať z pozorovania základných vibrácií a overtónov v IČ a Ramanovom spektre. Napr. pre H^{35}Cl (pozorujú sa prechody pri 2886, 5668 a 8347 cm^{-1}) vypočítaná hodnota vlnčety ω korigovaného na anharmonicitu je 2990 cm^{-1} a hodnota $x\omega = 52,05 \text{ cm}^{-1}$.

Vlnčet ω môžeme vypočítať podľa vzťahu:

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

alebo hodnotu k pre molekulu H^{35}Cl

$$k = 4\pi^2 c^2 \omega^2 \mu = 5,16 \cdot 10^5 \text{ dyn cm}^{-1} = 5,16 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1}^*$$

Tabuľka 5.1 uvádza hodnoty pozorovaných vlnočtov ($\tilde{\nu}$), vlnočtov korigovaných na anharmonicitu (ω), redukovaných hmotností (μ), a silových konštánt (k) pre niektoré dvojatómové molekuly.

Tabuľka 5.1 Hodnoty vibračnej frekvencie, redukovanej hmotnosti a silovej konštanty

Molekula	Poz. $\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	ω (cm^{-1})	μ (Da)	k (mdyn Å^{-1})
H_2	4160	4395	0,5041	5,73
HD	3632	3817	0,6719	5,77
D_2	2994	3118	1,0074	5,77
HF	3962	4139	0,9573	9,65
HCl	2886	2989	0,9799	5,16
HBr	2558	2650	0,9956	4,12
HI	2233	2310	1,002	3,12
F_2	892	–	9,5023	4,45
Cl_2	546	565	17,4814	3,19
Br_2	319	323	39,958	2,46
I_2	213	215	63,466	1,76
N_2	2331	2360	7,004	22,9
CO	2145	2170	6,8584	19,0
NO	1877	1904	7,4688	15,8
O_2	1555	1580	8,000	11,8

1 Da – atómová hmotnostná jednotka

V prípade molekúl H_2 , HD a D_2 pozorované ($\tilde{\nu}$) aj korigované (ω) hodnoty vlnočtov klesajú v poradí $\text{H}_2 > \text{HD} > \text{D}_2$, pretože redukovaná hmotnosť rastie v uvedenom poradí, zatiaľ čo silová konštanta sa skoro nemení (vplyv hmotnosti). V prípade ďalších molekúl HF, HCl, HBr a HI pozorované aj korigované hodnoty vlnočtov klesajú v poradí $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$, pretože k klesá v tomto poradí, zatiaľ čo redukovaná hmotnosť sa mení len veľmi málo (vplyv silovej konštanty). Podobne aj pre sériu látok F_2 , Cl_2 , Br_2 a I_2 pozorované aj korigované hodnoty vlnočtov klesajú v poradí $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, pretože μ rastie a k klesá v uvedenom poradí.

* $10^5 \text{ dyn cm}^{-1} = 10^5 (10^3 \text{ mdyn}/10^8 \text{ Å}) = 1 \text{ mdyn } \text{Å}^{-1} = 10^2 \text{ N m}^{-1}$ (jednotka SI)

V prípade poslednej série molekúl sa pozoruje pokles hodnoty vlnočtov $\tilde{\nu}$ a ω v poradí $\text{N}_2 > \text{CO} > \text{NO} > \text{O}_2$ v dôsledku poklesu silovej konštanty. Tento pokles súvisí aj s poklesom väzbového poriadku v poradí $\text{N}_2 (3,0) \approx \text{CO} (3,0) > \text{NO} (2,5) > \text{O}_2 (2,0)$.

Pretože anharmonické korekcie nie sú urobené pre väčšinu polyatómových molekúl z dôvodu zložitosti ich výpočtu, vlnočty uvádzané v tejto knihe (okrem vlnočtov v tab. 5.1) nie sú korigované na anharmonicitu.

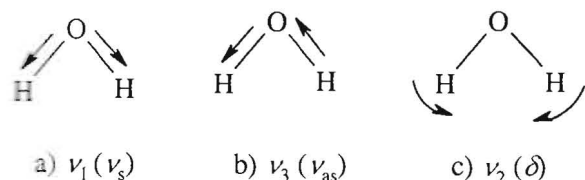
5.1.1.2 Polyjadrové častice

Pomocou mechanického modelu môžeme viacatómovú molekulu opísať ako sústavu hmotných bodov (atómov), viazaných silami chemických väzieb. Vibrácie viacatómových molekúl sú zložitou formou kmitavého pohybu, ktorú možno opísať ako súčet jednoduchých harmonických pohybov, tzv. normálnych vibrácií. Pri normálnych vibráciách všetky atómy v molekule vibrujú s rovnakou frekvenciou a v rovnakej fáze (súčasne prechádzajú rovnovážnymi polohami a súčasne dosahujú maximálne výchylky), ale s rôznymi amplitúdami. Každá normálna vibrácia molekuly je charakterizovaná určitou frekvenciou, smerom a veľkosťou výchylky jednotlivých atómov, pričom ťažisko sústavy atómov nevibruje. Normálne vibrácie molekuly sú navzájom ortogonálne, čo znamená, že ak vyvoláme jednu normálnu vibráciu, nebude pôsobiť na vyvolanie druhej normálnej vibrácie v molekule.

Počet normálnych vibrácií pre danú molekulu je daný počtom jej vibračných stupňov voľnosti. Molekula s N atómami pohybujúca sa v priestore má $3N$ stupňov voľnosti a môže konať pohyb translačný a rotačný, každý s tromi stupňami voľnosti a má teda $3N - 6$ vibračných stupňov voľnosti, t. j. $3N - 6$ normálnych vibrácií. Výnimkou sú lineárne molekuly, ktoré majú len dva rotačné stupne voľnosti (pri rotácii okolo osi prechádzajúcej spojnicou atómov nedochádza k premiestňovaniu molekuly v priestore), takže zostáva $3N - 5$ vibračných stupňov voľnosti.

Podľa zmien geometrie, ktoré nastávajú pri vibráciách, možno základné vibrácie rozdeliť na: valenčné - ν a deformačné - δ . Pri valenčných vibráciách atómy menia polohu pozdĺž väzby, takže sa mení dĺžka väzby. Deformačné vibrácie sú vibrácie, pri ktorých sa mení najmä valenčný uhol. Molekula s N atómami vykazuje $N - 1$ valenčných a $2N - 5$ deformačných vibrácií (nelineárna), prípadne $2N - 4$ (lineárna).

Pre nelineárnu trojatómovú molekulu, napr. molekulu vody (obr. 5.5) existujú tri možné normálne vibrácie (3.3 - 6). Pri prvých dvoch sa atómy vychylujú



Obr. 5.5 Vibrácie molekuly vody

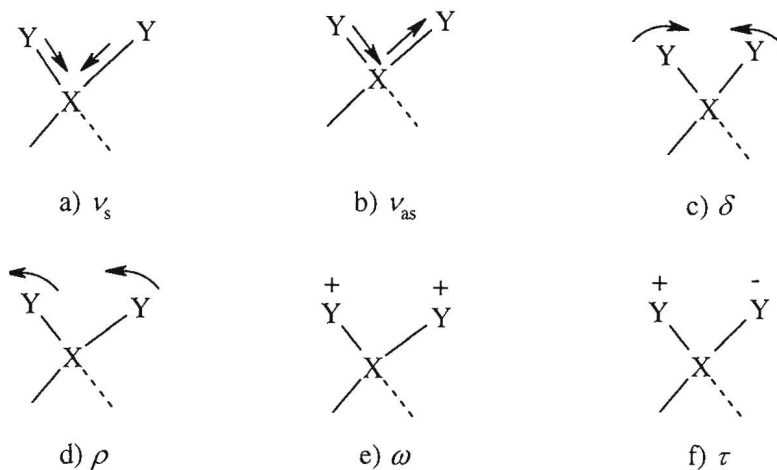
v smere väzby a dochádza k zmene dĺžky väzby, v prípade (a) atómy vodíka vibrujú vo fáze - je to vibrácia symetrická (ekvivalentná vertikálnej vibrácii atómu kyslíka) označovaná $\nu_1 (\nu_s)$, v prípade (b) atómy vodíka vibrujú v protifáze - je to vibrácia asymetrická (ekvivalentná horizontálnej vibrácii atómu kyslíka), označovaná $\nu_3 (\nu_{as})$. Pri vibrácii (c) sa atómy vychylujú približne kolmo na smer väzby (ekvivalentná

vertikálnej vibrácii atómu kyslíka) a dochádza pri nej k zmene valenčného uhla, označovaná ν_2 (δ). Hodnoty vlnočtov normálnych vibrácií molekúl vody v plynnom stave pre príslušné vibračné typy, ako aj ich používané označenie, je uvedené v tab. 5.2.

Tabuľka 5.2 Normálne vibrácie vody v plynnom stave

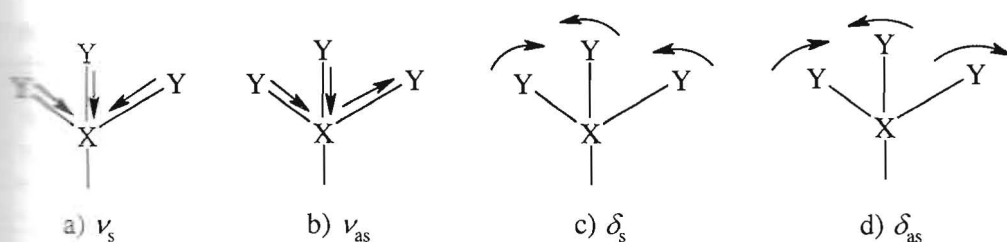
Vibrácia	Vlnočet (cm^{-1})	Vibračný typ	Označenie, aktivita
1 ν_1	3657	valenčná symetrická vibrácia	ν_s , IČ aktívna
2 ν_2	1595	deformačná vibrácia	δ , IČ aktívna
3 ν_3	3756	valenčná asymetrická vibrácia	ν_{as} , IČ aktívna

Pri molekulách alebo skupinách atómov s rovinou symetrie môžeme rozlíšiť deformačné vibrácie *rovinné* (δ) a *nerovinné* (π). Skupiny $-\text{XY}_2$ (napr. CH_2 , NH_2 , NO_2 , karboxylový anión) môžu vibrovať spôsobmi uvedenými na obr. 5.6. Znamienka + a - označujú výchylku atómov nad a pod rovinu. Rovinné vibrácie sa rozdeľujú na *nožničkové* (angl. scissoring, δ) a *kyvadlové* (rocking, ρ), nerovinné sa rozdeľujú na *vejárové* (wagging, ω) a *krútiace* alebo *torzné* (twisting, τ) vždy podľa pohybu, ktorý daná vibrácia pripomína. V aromatických jadrách sa deformačné vibrácie vejárového typu nazývajú *dáždnikové* (pripomínajú otváranie a zatváranie dáždnika).



Obr. 5.6 Valenčné a deformačné vibrácie $-\text{XY}_2-$: valenčné: a – symetrické, b – asymetrické; deformačné: c – nožničkové, d – kyvadlové, e – vejárové, f – krútiace

Deformačné vibrácie majú nižšiu energiu a preto sa nachádzajú v spektre pri nižších vlnočtoch než vibrácie valenčné.



Obr. 5.7 Valenčné a deformačné vibrácie $-XY_3$: valenčné: a – symetrické, b – asymetrické; deformačné: c – symetrické, d – asymetrické

Asymetrické a symetrické valenčné, ako aj deformačné vibrácie pre skupinu atómov $-XY_3$ (napr. $-CH_3$, CF_3 a pod.) sú znázornené na obr. 5.7.

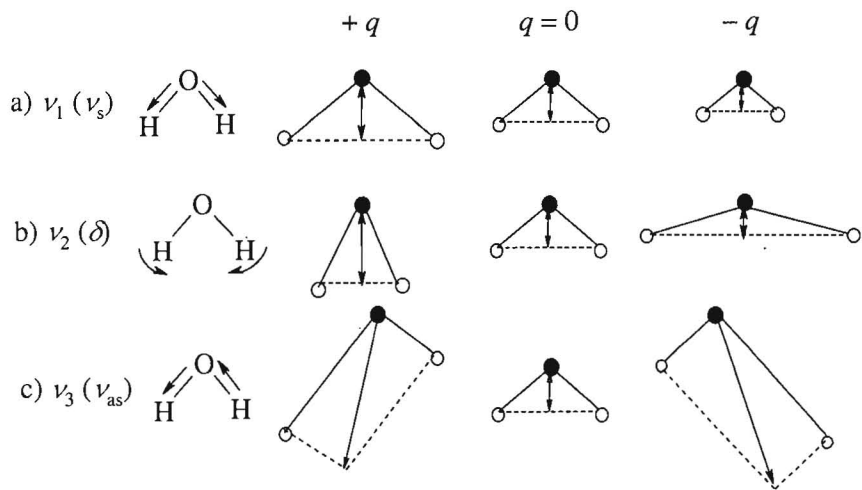
Pri interpretácii IČ spektier si musíme uvedomiť, že je mnoho rôznych vibrácií už v prípade jednoduchej organickej molekuly, ako je napr. $CH_2=CHCH_2Br$ (allylbromid). V prípade uvedenej nelineárnej molekuly môžeme očakávať $3N - 6 = 21$ rôznych vibrácií. Sú to valenčné vibrácie $C=C$, $C-H$, $C-C$, $C-Br$, rovinné a nerovinné deformačné vibrácie koncovej CH_2 skupiny, $=C-H$ skupiny, CH_2Br skupiny, deformačné vibrácie okolo väzieb $C=C$ a $C-C$, ako aj skeletu $C-C-C$. Hoci v uvedenom prípade ide o jednoduchú organickú molekulu, v infračervenom spektre môžeme očakávať pomerne veľa absorpčných pásov.

Zložitosť IČ spektier má pôvod aj v tom, že dochádza k spojeniu vibrácií veľkej časti alebo niekedy aj celej molekuly. Takéto vibrácie sa nazývajú *skeletálne vibrácie*. Pásky spojené so skeletálnymi vibráciami môžeme považovať za *odtlačky prstov* charakteristické pre celú molekulu skôr než absorpčné pásky zodpovedajúce konkrétnym skupinám (pozri kap. 5.4).

5.1.1.3 Aktivita vibrácie

Vznik infračerveného spektra je spôsobený interakciou oscilujúceho elektrického vektora infračerveného lúča s oscilujúcim dipólovým momentom väzby. Vibračná energia väzby, alebo aj celej molekuly sa podľa zákonov elektrodynamiky a kvantovej mechaniky môže zvýšiť absorpciou elektromagnetického žiarenia len vtedy, ak sa mení pri vibrácii dipólový moment $\vec{\mu}$ väzby alebo celej molekuly (vektor, ktorého veľkosť závisí od distribúcie kladných a záporných nábojov v molekule). Tieto vibrácie sa označujú ako aktívne v infračervenom spektre. Čím väčšia je zmena dipólového momentu, tým intenzívnejší absorpčný pás sa pozoruje. Ak nedochádza k zmene dipólového momentu (napr. pri homonukleárných dvojatómových molekulách, ako je O_2 , N_2 , Cl_2 , ktoré dipólový moment nemajú a ani sa v dôsledku symetrie molekuly $\vec{\mu}$ nemení pri vibrácii), molekula neabsorbuje infračervené žiarenie.

Celkový dipólový moment molekuly a jeho zmeny pri vibrácii súvisia so symetriou molekuly. Napr. pri normálnych vibráciách nelineárnych molekúl vody (obr. 5.8) dochádza k zmene distribúcie kladných a záporných nábojov, čo je spojené so zmenou dipólového momentu.

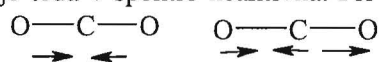


Obr. 5.8 Zmeny dipolového momentu molekuly vody počas jej normálnych vibrácií (q vyjadruje veľkosť výchylky z rovnovážnej polohy)

V dôsledku toho všetky tri vibrácie vody sú aktívne v IČ spektre (tab. 5.2).

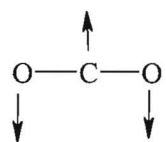
Pretože existuje rozdiel v elektronegativite medzi atómami uhlíka a kyslíka, karbonylová skupina je permanentne polarizovaná. Vibrácia tejto väzby spôsobuje zmenu dipolového momentu, ktorá sa prejavuje intenzívnym absorpčným pásom v IČ spektrách ketónov, kyselín, aldehydov, acylhalogenidov a iných derivátov kyselín.

Celkový dipólový moment molekuly a jeho zmeny pri vibrácii súvisia so symetriou molekuly. Napr. lineárna molekula CO_2 nemá dipólový moment, pretože lokálne dipólové momenty oboch väzieb $\text{C}=\text{O}$ sú navzájom kompenzované (obr. 5.9). Pri symetrickej vibrácii dochádza k súčasnému predlžovaniu oboch väzieb v opačnom smere, takže výsledný dipólový moment je opäť nulový; symetrická valenčná vibrácia je teda v spektre neaktívna. Pri asymetrickej vibrácii sa súčasne jedna väzba skracuje

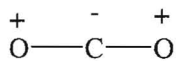


a) $\nu_1 (\nu_s)$

b) $\nu_2 (\nu_{as})$



c) $\nu_3 (\delta)$



d) $\nu_4 (\delta)$

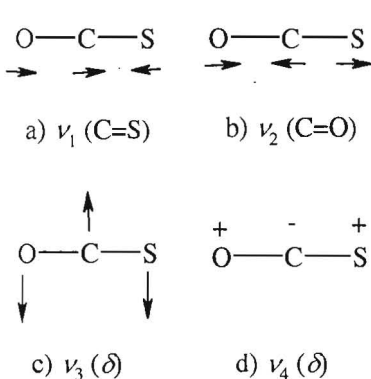
a druhá predlžuje, takže dipólové momenty väzieb sa už nekompenzujú, ale vektorovo sčítajú (obr. 5.9). V priebehu vibrácie dochádza k zmene celkového momentu, asymetrická vibrácia je v spektre aktívna (tab 5.3). V prípade deformačnej vibrácie CO_2 zalomená molekula má nenulový dipólový moment a vibrácia je aktívna v infračervenom spektre. Deformačná vibrácia sa uskutočňuje v rovine papiera i v rovine kolmej na papier (vibrácia je dvojnásobne degenerovaná).

Obr. 5.9 Vibrácie molekuly CO_2

Tabuľka 5.3 Normálne vibrácie oxidu uhličitého

Vibrácia	Vlnočet (cm ⁻¹)	Vibračný typ	Označenie, aktivita
1 ν_1	(1285/1388)*	valenčná symetrická vibrácia	ν_s , IČ neaktívna
2 ν_2	2349	valenčná asymetrická vibrácia	ν_{as} , IČ aktívna
3 ν_3	667	deformačná vibrácia	δ , IČ aktívna, 2 krát
4 ν_4			degenerovaná

*Fermiho rezonancia



Naproti tomu, ak molekula má rôzne koncové atómy (napr. HCN, ClCN alebo COS) rozdelenie hmotnosti a náboja je asymetrické. Takéto molekuly majú trvalý dipolový moment. Obidve valenčné vibrácie sú IČ aktívne, ale ďalej ich nedelíme na symetrické a asymetrické vibrácie, ale uvažujeme valenčné vibrácie jednotlivých väzieb (obr. 5.10 a tab. 5.4).

Obr. 5.10 Vibrácie molekuly COS

Tabuľka 5.4 Normálne vibrácie oxid-sulfidu uhličitého

Vibrácia	Vlnočet (cm ⁻¹)	Vibračný typ	Označenie, aktivita
1 ν_1	859	valenčná vibrácia C=S	ν (C=S), IČ aktívna
2 ν_2	2062	valenčná vibrácia C=O	ν (C=O), IČ aktívna
3 ν_3	520	deformačná vibrácia	δ , IČ aktívna, 2 krát
4 ν_4			degenerovaná

Podobne je to aj pri zložitejších molekulách, kde symetria molekuly rozhoduje vždy o tom, či sa určitá vibrácia prejaví v infračervenom spektre. Z počtu pásov v infračervenom spektre môžeme naopak usudzovať na symetriu molekúl, a teda aj na ich štruktúru. IČ spektrá molekúl s vysokým stupňom symetrie sú obyčajne jednoduchšie. Rovnako, pretože symetrická vibrácia nevedie k zmene dipólového momentu, pásy priradené týmto vibráciám sa v spektrách buď nepozorujú, alebo sú vo všeobecnosti menej intenzívne než pásy priradené antisymetrickým vibráciám.

Ako sme už uviedli, celkovo by v prípade N atómovej molekuly malo byť $3N - 6$ normálnych vibrácií (resp. $3N - 5$ pri lineárnych molekulách). Vzhľadom na to, že niektoré vibračné prechody sú zakázané (ich intenzita je nulová), počet vibračných pásov je menší. Iným faktorom znižujúcim počet absorpčných pásov sú *degenerované vibrácie*. Pri degenerovaných vibráciách sa dve alebo viac vibrácií s rovnakou frekvenciou prejavuje spoločným absorpčným pásom.

Naopak, počet pásov oproti uvedenej hodnote zvyšujú v spektre pozorované slabé pásy (overtóny) zodpovedajúce vyšším harmonickým frekvenciám ($\Delta\nu > 1$).

Okrem týchto vibrácií sa môžu nachádzať v spektre *kombinačné vibrácie*, ktoré pri dvojatómovej častici neexistujú. Ide o prechody, ktorých frekvencia je daná súčtom alebo rozdielom pôvodných málo odlišných frekvencií zodpovedajúcich normálnym vibráciám. Pri niektorých molekulách komplikuje situáciu pri interpretácii spektier ešte tzv. *Fermiho rezonancia*, ku ktorej dochádza, ak sa frekvencia niektorého intenzívneho fundamentálneho prechodu zhoduje s niektorou (pôvodne málo intenzívnou) vyššou harmonickou alebo kombinačnou frekvenciou. Dochádza potom k malým posunom frekvencií oboch pásov a k vyrovnávaniu ich intenzít, takže namiesto dvoch prekrývajúcich sa pásov vznikne v spektre Fermiho dublet. Efekt Fermiho rezonancie je najväčší, keď pôvodné pásy majú rovnakú frekvenciu, ale rezonancia sa pozoruje, aj ak je rozdiel niekoľko desiatok cm^{-1} . Napríklad, v molekule CO_2 je vlnčet fundamentálnej frekvencie ν_1 (1337 cm^{-1}) takmer taký istý ako overtón frekvencie ν_3 ($2\nu_3 = 2.667 = 1334 \text{ cm}^{-1}$). V dôsledku Fermiho rezonancie sa ν_1 posúva k vyššej energii – 1388 cm^{-1} a $2\nu_3$ k nižšej energii – 1285 cm^{-1} (tab. 5.3).

Všeobecne môžeme konštatovať, že infračervené spektrum poskytuje informácie o *polárnych väzbách* v molekule, t. j. o funkčných skupinách s heteroatómami. Vibrácie nepolárnych väzieb alebo len málo polárnych (C–C, C–H, N=N a pod.) neposkytujú v spektre žiadne alebo len slabé absorpčné pásy. Napr. dvojité väzby v propéne je len veľmi slabo polarizovaná induktívnym efektom metylovej skupiny, z čoho vyplýva, že pás priradený valenčnej vibrácii $\nu(\text{C}=\text{C})$ sa prakticky nepozoruje. Tento dôsledok aktivity vibrácie má zásadný význam pre využitie infračervenej spektroskopie v kvalitatívnej analýze.

Vibrácie lokalizované do určitej časti molekuly, ktoré vibrujú relatívne nezávisle od zvyšku molekuly, sa nazývajú *charakteristické vibrácie*. Pás v absorpčnom spektre zodpovedajúci tejto vibrácii poskytuje informácie o existencii tejto skupiny v molekule, eventuálne o vplyve zostávajúcej časti molekuly na túto skupinu.

5.1.2 Rotácia molekúl v plynnom stave

Pretože vibrujúca molekula má aj rotačnú energiu a rotačná energia je menšia než energia vibračná, obidva javy nastávajú pri vibrácii molekuly súčasne. Môžeme teda získať čisto rotačné spektrum, ale nie naopak (pri štúdiu vibračných prechodov vždy získame len vibračno-rotačné spektrum).

5.1.2.1 Dvojatómová molekula

Pre rotačnú energiu rigidnej dvojatómovej molekuly, ktorá môže ako celok rotovať, ale ktorej atómy nemôžu vykonávať vibračný pohyb voči sebe navzájom (tzv. tuhý rotor) bol odvodený vzťah

$$E_{\text{rot}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad (5.12)$$

kde I je moment zotrvačnosti a J je rotačné kvantové číslo, ktoré môže nadobúdať hodnoty 0, 1, 2 ...

Ak zavedieme rotačnú konštantu B vzťahom

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_c} \quad (5.13)$$

získame výraz

$$E_{\text{rot}} = BhcJ(J + 1) \quad (5.14)$$

Rotačná energia môže nadobúdať len diskkrétne hodnoty, je kvantovaná. Dovoľené sú len prechody medzi energetickými hladinami, pre ktoré platí $\Delta J = \pm 1$. Absorbovaná energia, potrebná na zmenu rotačného stavu molekuly, je daná výrazom

$$\Delta E_{\text{rot}} = E_{\text{rot},J+1} - E_{\text{rot},J} = 2Bhc(J + 1) \quad (5.15)$$

Na rozdiel od vibrácie harmonického oscilátora závisí teda ΔE_{rot} aj od rotačného kvantového čísla, energetické hladiny nie sú ekvidištančné. Obsadenie vyšších rotačných hladín je pri laboratórnej teplote oveľa väčšie ako v prípade vibračných hladín. Medzi rotačnými hladinami sú veľmi malé energetické rozdiely, a preto absorpcia žiarenia sa prejaví vo vzdialenej infračervenej alebo až mikrovlnovej oblasti a v spektre získame súbor čiar zodpovedajúcich rôznym rotačným prechodom. Aj pre rotačné prechody platí pravidlo, že aktívne v IČ spektre sú len rotácie polárnych molekúl. Rotačné spektrum sa teda nepozoruje napr. pre molekuly O_2 , N_2 a pod.

Vzťahy odvodené pre tuhý rotor veľmi dobre vystihujú spektrálne správanie rotujúcich molekúl. Pre exaktné štúdium spektier sú však potrebné určité korekcie (napr. treba zohľadniť skutočnosť, že pri rotácii vzdialenosť medzi atómami už nie je konštantná).

5.1.3 Vibračno-rotačné prechody

5.1.3.1 Dvojatómová molekula

Pri absorpcii žiarenia molekulou v strednej a blízkej infračervenej oblasti dochádza súčasne k zmene vibračného aj rotačného stavu molekuly, pričom energia potrebná na zmenu rotačného stavu je veľmi malá v porovnaní s energiou potrebnou na zmenu vibračného stavu. Výsledná vibračno-rotačná energia molekuly je daná vzťahom

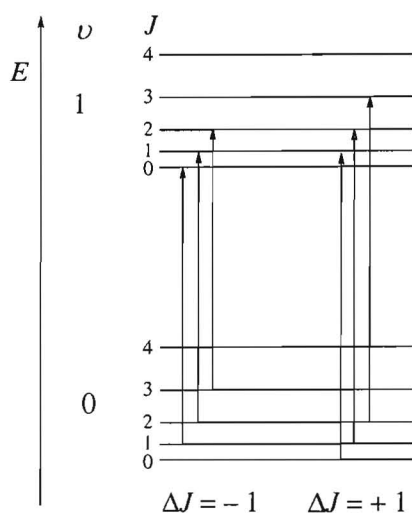
$$\Delta E_{\text{v+tr}} = h\nu(\nu + 1/2) + BhcJ(J + 1) \quad (5.16)$$

Ak je molekula v plynnom stave, kde má možnosť rotácie, platia pre absorpciu energie výberové pravidlá: $\Delta \nu = \pm 1$, $\Delta J = \pm 1$. Zatiaľ čo v prípade vibračných zmien neuvažujeme prechod $\Delta \nu = -1$, pretože nie je spojený s absorpciou energie, pre vibračno-rotačné prechody má zmysel uvažovať aj zmeny $\Delta J = -1$, pretože konečným výsledkom uvedeného vibračno-rotačného prechodu ($\Delta \nu = +1$, $\Delta J = -1$) je absorpcia žiarenia. Existujú teda dva možné typy prechodov:

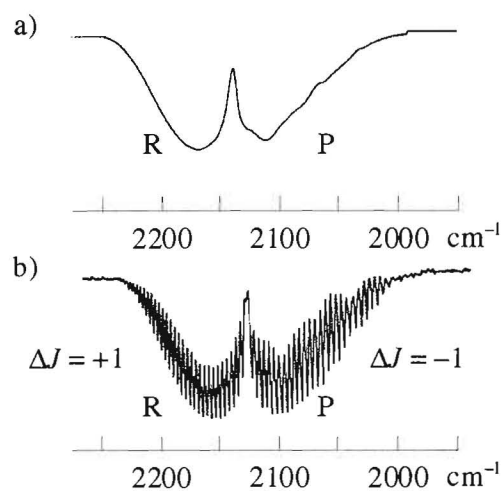
$$\begin{aligned} \Delta \nu = +1, \Delta J = -1 \\ \Delta \nu = +1, \Delta J = +1 \end{aligned}$$

Na obr. 5.11 sú znázornené rotačné hladiny dvojatómovej molekuly pre dva najnižšie vibračné stavy $\nu = 0$ a $\nu = 1$. Pre absorbovanú energiu platí

$$\Delta E = h\nu \pm 2Bhc(J + 1) \quad (5.17)$$



Obr. 5.11 Vibračno-rotačné prechody



Obr. 5.12 Absorpčné spektrum zodpovedajúce vibračno-rotačným prechodom CO

Ak prístroj nemá dostatočnú rozlišovaciu schopnosť (obr. 5.12a), nie je rotačná štruktúra príliš jasná a získame obalovú krivku s dvoma vetvami (dublet). V absorpčnom spektre získanom na prístroji s vysokou rozlišovacou schopnosťou sa namiesto jedného pásu s maximom pri frekvencii ν , ktorý zodpovedá prechodu $\Delta\nu = \pm 1$, objavia na obidvoch stranách uvedenej frekvencie série absorpčných línií, zodpovedajúcich uvedeným vibračno-rotačným prechodom (obr. 5.12b). Vetvu na strane menších vlnočtov označujeme ako pás P, na strane väčších vlnočtov ako pás R.

5.1.3.2 Polyatómová molekula

Rotácia polyatómových molekúl sa rozkladá na otáčanie okolo troch hlavných osí, prechádzajúcich ťažiskom. Podľa veľkosti momentu zotrvačnosti pri otáčaní okolo nich delíme molekuly do niekoľkých skupín. Pre IČ spektrá lineárnych molekúl (moment zotrvačnosti okolo hlavnej osi totožnej so spojnicou atómových jadier je nulový, momenty zotrvačnosti okolo dvoch zostávajúcich na seba kolmých osí sú rovnaké) platia podobné vzťahy ako pre spektrá dvojatómových molekúl. Pre spektrá molekúl typu symetrického zotrvačníka (CHCl_3 , C_6H_6) a asymetrického zotrvačníka je potrebné odvodené teoretické vzťahy korigovať pre reálne molekuly.

Pre lineárne viacatómové molekuly závisia dovoľené vibračné prechody aj od zmeny dipólového momentu molekuly počas vibrácie. Ak je zmena dipólového momentu v rovnakom smere, ako je smer permanentného dipólového momentu molekuly (t. j. pre valenčné vibrácie), sú dovoľené rovnaké prechody ako pre dvojatómové molekuly, t. j. $\Delta\nu = \pm 1$, $\Delta J = \pm 1$ a výsledný absorpčný pás má rovnaký tvar. Ak sa

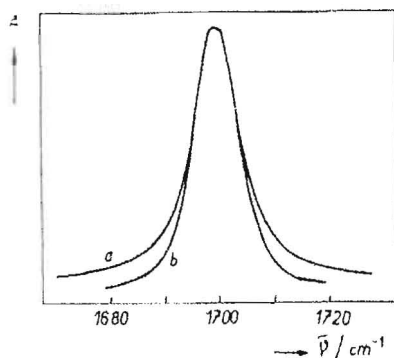
mení dipólový moment kolmo na smer permanentného dipólového momentu molekuly (t. j. pre deformačné vibrácie), sú povolené aj prechody s $\Delta J = 0$. V absorpčnom spektre sa to prejaví vznikom úzkeho absorpčného pásu uprostred vetiev P a R (pri vibračnej frekvencii ν), ktorý sa označuje ako vetva Q.

5.1.4 Tvar a intenzita infračervených pásov

Ako vidno na obr. 5.11, IČ absorpčné pásy majú jemnú rotačnú štruktúru, ktorá sa pozoruje v prípade plynov. Na určenie presnej polohy pásov sa využívajú merania pri nízkom tlaku a vysokom spektrálnom rozlíšení. Pri týchto nízkych tlakoch sa pozoruje len tzv. Dopplerovo rozšírenie pásov, spôsobené distribúciou kinetickej energie molekúl pri meraní. Vzrastajúci tlak spôsobuje ďalšie rozšírenie pásov v dôsledku častejších kolízií molekúl. V prípade kvapalín je rotácia molekúl silne zabrzdená, takže sa nepozorujú pásy zodpovedajúce rotačným prechodom, ale sa pozoruje jednoduchý, pomerne široký pás. V tuhom kryštalickom stave je rotácia úplne zabrzdená a dochádza k zmenšeniu polšírky pásov. Okrem skupenského stavu a vplyvu ohraňovaného spektrálneho rozlíšenia symetrické vlastnosti molekuly silne ovplyvňujú štruktúru pásu, najmä v prípade, ak je látka v plynnom stave.

V literatúre sa uvádza väčší počet rôznych empirických rovníc na charakterizovanie tvaru absorpčných pásov (obr. 5.13). Pre tvar infračervených pásov zlúčenín v plynnom stave sa používa Lorentzov vzťah

$$A_{\tilde{\nu}} = \frac{A_{\max}}{1 + 4b^2} \quad \text{kde } b = \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\max}}{\Delta\tilde{\nu}_{1/2}} \quad (5.18)$$



$A_{\tilde{\nu}}$ – absorbanca pásu pri vlnočte $\tilde{\nu}$,
 A_{\max} – absorbanca pásu v jeho maxime,
 $\tilde{\nu}_{\max}$ – vlnočet maxima pásu,
 $\tilde{\nu}_{1/2}$ – pološírka pásu, t. j. šírka pásu v cm^{-1} pri $A_{\max}/2$.

Obr. 5.13 Tvary spektrálnych pásov:
 a) Lorentzov b) Gaussov

Pre tvar infračervených pásov kvapalín alebo látok v roztokoch sa najčastejšie používa tento Lorentzov vzťah:

$$A_{\tilde{\nu}} = \frac{a}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\max})^2 + b^2} \quad (5.19)$$

kde a, b sú konštanty, $\tilde{\nu}_{\max}$ – vlnočet pri maxime pásu. V niektorých prípadoch pre tvar absorpčného pásu vyhovuje Gaussova funkcia

$$A_{\tilde{\nu}} = A_{\max} \exp(-2,776b^2) \quad (5.20)$$

Odchýlky v tvare pásov vyjadrených týmito funkciami sú zapríčinené prekryvaním väčšieho počtu pásov, pričom vznikajú široké absorpčné, prípadne nesymetrické pásy. Komplikovanejším prípadom sú odchýlky spôsobené medzimolekulovými interakciami v roztoku, ktoré sú spôsobené vznikom rôznych asociátov.

Tvar infračervených absorpčných pásov závisí od skupenstva, použitého rozpúšťadla a elektrónových efektov substituentov a vodíkových väzieb.

Absorpciu žiarenia v roztoku vyjadruje Lambertov-Beerov zákon (kap. 1.3). Lambertov-Beerov zákon platí presne len pre monochromatické žiarenie. Preto štrbina, ktorou prechádza infračervené žiarenie musí byť čo najužšia a maximum intenzity žiarenia sa musí zhodovať s vlnočtom maxima absorpčného pásu. Pre bežné prístroje sa však používajú širšie štrbiny, aby sa udržala prijateľná intenzita signálu.

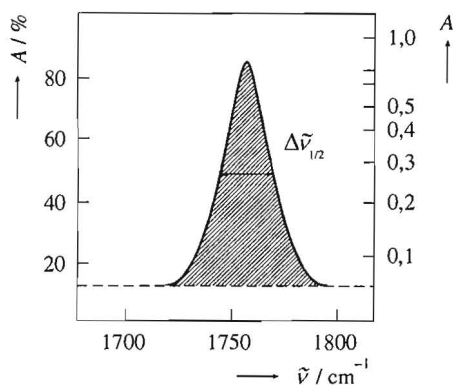
V literatúre sa uvádzajú väčšinou len efektívne mólové absorpčné koeficienty pásov označované symbolom ε^a . Skutočnú absorbanciu a z nej vypočítaný skutočný absorpčný koeficient možno vypočítať extrapoláciou efektívnych absorbancií alebo absorpčných koeficientov pásov na nulovú spektrálnu šírku štrbiny.

Efektívnym mólovým absorpčným koeficientom ε^a sa často charakterizuje intenzita absorpčných pásov. Pretože ε^a veľmi závisí od uvedených vplyvov, nemá veľký význam pre skúmanie vzťahov ε^a a štruktúry látky. Hodnota ε^a pásov organických zlúčenín je od 0,1 až do 150 m² mol⁻¹.

Spolahlivejším kritériom intenzity infračervených pásov molekúl je integrovaná absorpčná intenzita A . Charakterizuje ju plocha, ktorú zaberá absorpčný pás na spektre. Najčastejšie sa používa výraz

$$A = (cl)^{-1} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \log \frac{\Phi_0}{\Phi} d\tilde{\nu} \quad (5.21)$$

kde c je koncentrácia v mol dm⁻³, l je dĺžka dráhy lúča v meranej vzoke a $\frac{\Phi_0}{\Phi}$ je pomer vstupujúceho k prepustenému žiarivému toku. Ak do uvedenej rovnice dosadíme efektívny mólový absorpčný koeficient ε^a , dostaneme efektívnu integrovanú absorpčnú intenzitu označovanú symbolom B

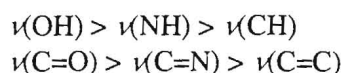


$$B = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon^a d\tilde{\nu} \quad (5.22)$$

Pri výpočte efektívnej integrovanej absorpčnej intenzity sa integruje plocha pásu medzi dvoma hodnotami vlnočtov (obr. 5.14). Pre jednotlivé skupiny sú charakteristické nielen vlnočty, ale aj mólové absorpčné koeficienty pásov skupín ε^a alebo integrované absorpčné intenzity A .

Obr. 5.14 Spektrálne parametre infračerveného pásu (vyšrafovaná plocha je integrovaná intenzita pásu)

Vo všeobecnosti v prípade polárnejších väzieb pozorujeme väčšiu intenzitu pása zodpovedajúceho valenčnej vibrácii podľa nasledovných trendov:



Je potrebné si uvedomiť, že v dôsledku väčšej zmeny dipólového momentu je antisymetrická valenčná vibrácia vždy intenzívnejšia ako symetrická. To platí aj v prípade takých funkčných skupín, ako sú $-\text{CH}_2-$ a $-\text{CCl}_2-$. Napr. mólové absorpčné koeficienty ϵ^a pásov karbonylových skupín a podobných polárnych skupín sú poriadku až $10^2 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$, kým pri alkénoch, napr. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$, sú menšie než $1 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$. Z toho vyplýva, že správna interpretácia infračervených spektier zlúčenín závisí aj od hodnotenia približných absorpčných koeficientov pásov pozorovaných v spektre. Napríklad bolo by nesprávne prisúdiť absorpčný pás na spektre blízko 1700 cm^{-1} s nízkym mólovým absorpčným koeficientom karbonylovej skupine. Kvantitatívne vyhodnotenie ϵ^a pásov umožňuje rozlíšiť príslušné skupiny, napr. dve alebo viac karbonylových skupín s veľmi podobnými vlnkami.

5.2 EXPERIMENTÁLNA TECHNIKA

Komerčné infračervené spektrofotometre sú dostupné od roku 1940. V tých časoch prístroje používali hranoly ako disperzné prvky, ale po roku 1950 sa začali používať odrazové mriežky. Najdôležitejším pokrokom v IČ spektroskopii však bolo zavedenie spektrofotometrov založených na Fourierovej transformácii. Tento typ prístrojov využíva namiesto monochromátora interferometer a získané údaje spracuje do podoby infračerveného spektra na základe matematického postupu, ktorý je známy pod názvom Fourierova transformácia. Fourierova transformačná IČ spektroskopia (FT-IR) podstatne zvýšila kvalitu spektier a minimalizovala čas potrebný na získanie spektier. Taktiež rozvoj počítačov v poslednom období umožnil efektívne spojenie spektrometrov s výpočtovou technikou.

5.2.1 Disperzné infračervené spektrometre

Prístroje boli konštruované ako jednolúčové alebo dvojlúčové. Disperzný infračervený spektrofotometer sa skladá zo zdroja IČ žiarenia, kyvety so vzorkami, monochromátora, detektora a registračného zariadenia.

Zdrojom polychromatického žiarenia pre infračervenú oblasť sú rozžeravené tuhé látky, ktoré poskytujú žiarenie v celej strednej oblasti. Medzi najpoužívanejšie zdroje pre túto oblasť patrí Nernstova lampa (tyčinka z keramického ZrO_2 , žeravená na teplotu asi $1600 \text{ }^\circ\text{C}$), globar (tyčinka z SiC odporovo žeravená elektrickým prúdom) a iné keramické materiály.

Rozklad infračerveného žiarenia sa v disperzných IČ spektrofotometroch uskutočňuje najčastejšie pomocou odrazových mriežok, vyrobených z kovových materiálov. Pretože jedna mriežka nemôže ako disperzný prvok pokryť celú oblasť vlnčtov (4000 až 200 cm^{-1}), prístroje obsahujú niekoľko mriežok pre jednotlivé rozsahy

vlnočtov, ktoré sa líšia počtom vrypov na 1 mm (napr. 100 vrypov/mm pre rozsah 4000 až 600 cm^{-1} a 25 vrypov/mm pre nižšie hodnoty vlnočtov).

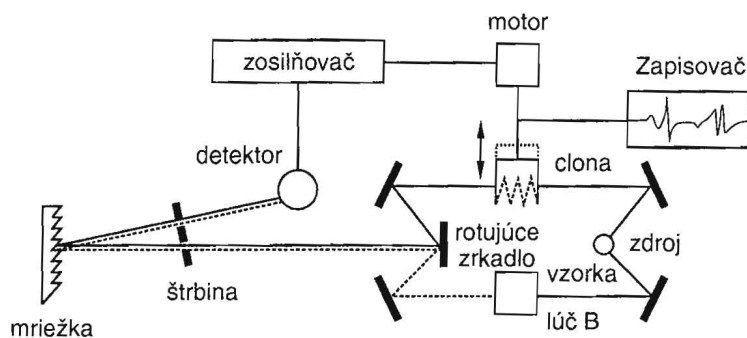
V súčasnosti používané mriežkové monochromátory dosahujú rozlišovaciu schopnosť IČ spektra 0,5 cm^{-1} .

Detekcia infračerveného žiarenia je založená na jeho tepelných alebo elektrických účinkoch. Skôr sa uskutočňovala najčastejšie pomocou termočlánku, v ktorom žiarenie dopadá na spoj dvoch rôznych kovov (Sb + Bi alebo Ag + Pb), kde vzniknutý potenciálový rozdiel možno merať. Odozva termočlánku je takmer nezávislá od vlnovej dĺžky dopadajúceho žiarenia a získaný signál je priamo úmerný len jeho celkovej intenzite. Jeho odozva je však veľmi pomalá.

V súčasnosti sa používajú predovšetkým pyroelektrické detektory. Ide v podstate o termorezistory, ktorých odpor sa mení s ich teplotou. Najpoužívanejším z nich je TGS alebo DTGS detektor, ktoré majú aktívnu detekčnú látku triglycínsulfát alebo deuterovaný triglycínsulfát. Tieto ferroelektrické materiály vykazujú veľkú teplotnú závislosť permitivity pod teplotou Curieho bodu (pri týchto látkach je to 45 až 49 $^{\circ}\text{C}$). Zmena polarizovateľnosti môže byť registrovaná ako elektrický signál. Odozva týchto detektorov je veľmi rýchla a umožňuje rýchlu registráciu spektra bez straty rozlíšenia. Tiež pomer signálu k šumu je veľmi dobrý. Okrem toho sa v disperzných spektrofotometroch používajú pneumatické detektory, z ktorých najznámejší je Golayov detektor. Podstatou týchto detektorov je komôrka naplnená plynom a uzavretá membránou. Zmena polohy membrány (v dôsledku tepelnej expanzie plynu) sa optoelektricky spracúva a zaznamenáva ako detekčný signál.

Vynikajúce parametre majú polovodičové detektory (napr. PbS), ktoré však vykazujú značnú závislosť odozvy od vlnovej dĺžky dopadajúceho žiarenia. Na dosiahnutie maximálnej citlivosti treba tieto detektory chladiť, niekedy na teplotu kvapalného N_2 . Do tejto skupiny patrí často používaný detektor nazývaný MCT (Mercury-Cadmium-Tellurid), ktorého citlivosť je vysoká a odozva rýchla.

Na obr. 5.15 je zjednodušená schéma IČ spektrofotometra. IČ žiarenie zo zdroja sa rozdelí na dva lúče, z ktorých jeden prechádza vzorkou, druhý je referenčný. Obidva lúče sa usmernia zrkadlami na rotujúce zrkadlo, ktoré pri rotácii odráža striedavo referenčný a skúmaný lúč smerom na monochromátor. Podľa natočenia mriežky dopadajú na detektor lúče s určitou frekvenciou. Detektor premení energiu IČ žiarenia



Obr. 5.15 Schéma IČ spektrometra

na elektrický signál. Ak vzorka absorbuje žiarenie s určitou frekvenciou, do zosilňovača bude prichádzať pulzujúci prúd. Zosilňovač vysiela impulzy do servomotora, ktorý ovláda absorbujúcu hrebeňovú clonu. Táto clona sa zasúva do referenčného lúča tak, aby kompenzovala rôznu optickú intenzitu oboch lúčov. Clona je priamo spojená so zapisovačom. Pretože pohyb kompenzačnej clony udáva veľkosť absorpcie daného žiarenia vzorkou, získa sa takto cez zapisovač priamo záznam IČ spektra. Opísaná schéma IČ spektrofotometra predstavuje spektrofotometer s optickou nulou. To znamená, že pri tejto konštrukcii sa vyrovnáva rozdiel intenzity lúča po prechode vzorkou a intenzity referenčného lúča optickou kompenzáciou. V súčasnosti v dôsledku rozvoja elektroniky prevládajú fotometre, ktoré využívajú elektronickú kompenzáciu rozdielov signálov meracieho a referenčného lúča. Tieto spektrofotometre nazývame prístroje s elektrickou nulou.

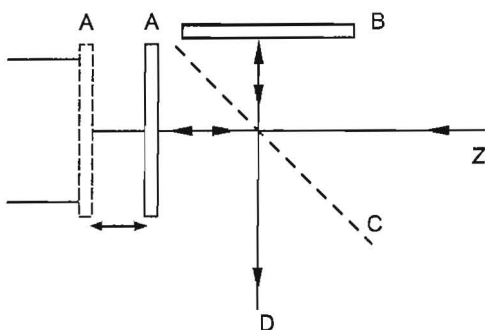
Infračervené spektrá sú obyčajne registrované ako závislosť priepustnosti od vlnočtu absorbovaného žiarenia. Počas prevádzky prístroja treba občas uskutočniť kontrolu správnosti záznamu (kalibrácia prístroja). Stupnice vlnočtov sa kalibrujú pomocou štandardných látok, napr. polystyrénová fólia, voda a amoniak.

Intenzita absorpcie sa riadi Lambertovým-Beerovým zákonom. V literatúre sa intenzity pásov charakterizujú nasledovnými informačnými údajmi: silné pásy ($T < 20\%$), anglicky strong (s); stredné pásy ($40\% < T < 80\%$), anglicky medium (m); slabé pásy ($T > 80\%$), anglicky weak (w). V tabuľkách a diagramoch IČ maxím sa často pri jednotlivých vlnočtoch uvádza aj označenie intenzity (s, m, w). Pás, ktorý tvorí rameno intenzívnejšieho pásu sa označuje symbolom sh (anglicky shoulder). Vo väčšine spektier sa intenzita absorpcie vyjadruje pomocou priepustnosti T (%); absorbanca A sa používa zriedkavejšie.

5.2.2 Infračervené spektrometre s Fourierovou transformáciou

Disperzné infračervené spektrometre s mriežkovým monochromátorom majú svoje obmedzenia. Nedostatkom je predovšetkým pomalosť získavania spektra, malá citlivosť (najmä v oblasti pod 200 cm^{-1}), nízky pomer signálu k šumu (pri použití štrbinového monochromátora dopadne na detektor menej než 1 % žiarivej energie zo zdroja), nemožnosť získať dostatočne veľké rozlíšenie v širokom rozsahu vlnočtov a obtiažnosť merania priepustnosti pod 1 %.

V prípade infračervených spektrometrov s Fourierovou transformáciou (FT-IR) sa namiesto monochromátora používa interferometer, pomocou ktorého sa získa interferogram. Základným typom interferometra je Michelsonov interferometer (obr. 5.16). Prístroj má dve na seba kolmo orientované zrkadlá (A, B), z ktorých zrkadlo B má pevnú polohu, zatiaľ čo zrkadlo A sa pohybuje stálou rýchlosťou u (cm s^{-1}) v smere



Obr. 5.16 Michelsonov interferometer

naznačenom na obrázku. Medzi zrkadlami je umiestnená polopriepustná platnička – rozdeľovač lúča (C), ktorá rozdeľuje nemodulovaný lúč zo zdroja na obidve zrkadlá, po odraze lúče rekombinuje (sčíta alebo odčíta podľa polohy pohyblivého zrkadla) a privádza na výstup interferometra ako modulovaný lúč. Ako sa mení optický dráhový rozdiel δ oboch lúčov, signál dopadajúci na detektor generuje interferogram. Ak vstupujúci lúč je monochromatický, signál, ktorý vychádza z interferometra, prechádza sériou maxím a miním a vytvára interferogram.

Časovú zmenu intenzity (čas vyjadruje okamžitú polohu pohyblivého zrkadla A) vyjadruje vzťah

$$I(t) = 0,5H(\tilde{\nu})I(\tilde{\nu})[1 + \cos(2\pi vt + \Theta_{\tilde{\nu}})] \quad (5.23)$$

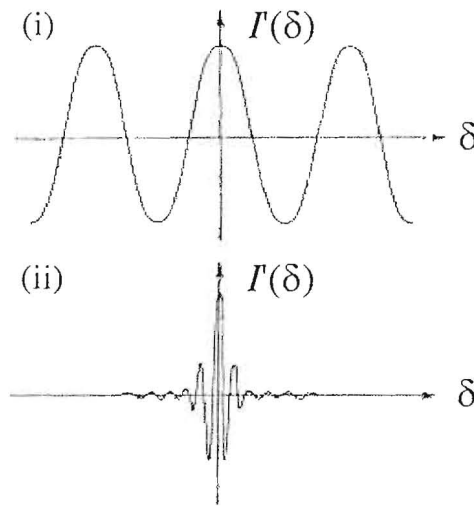
kde $I(\tilde{\nu})$ je intenzita vstupujúceho lúča, $H(\tilde{\nu})$ je korekcia, ktorá vyjadruje odchýlku od ideálneho stavu interferometra (závisí od optiky interferometra), $\Theta_{\tilde{\nu}}$ je fázový

posun spôsobený rozdeľovačom lúča. Pre monochromatický zdroj žiarenia je amplitúda signálu na detektore kosínovou funkciou polohy zrkadla (obr. 5.17).

Pri konštantnej rýchlosti pohyblivého zrkadla u je frekvencia f_{ν} signálu na detektore úmerná vlnočtu žiarenia $\tilde{\nu}$:

$$f_{\nu} = 2u\tilde{\nu} \quad (\text{Hz}) \quad (5.24)$$

Pre polychromatický zdroj je interferogram $I(t)$ zložený z intenzít pre každý kmitočet v rozsahu spektra.



polychromatické žiarenie

Obr. 5.17 Interferogramy pre (i) monochromatické žiarenie a (ii)

V ideálnom prípade, keď $\Theta_{\tilde{\nu}} = 0$, pre všetky kmitočty $I(t)$ má interferogram maximum pri $t = 0$; v tejto polohe zrkadla A sú všetky spektrálne kmitočty vo fáze. V praxi sa tento stav vyskytuje na interferograme v blízkosti ekvidištančného stavu zrkadiel (obr. 5.17).

Získaný interferogram obsahuje všetky spektrálne informácie, ktoré sa z neho môžu získať práve Fourierovou transformáciou. Medzi intenzitou na interferograme ako funkciou optického dráhového rozdielu $I(\delta)$ a intenzitou ako funkciou vlnočtu infračerveného žiarenia $I(\tilde{\nu})$ platí matematický vzťah, vyjadrený kosínovou Fourierovou transformáciou:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\delta\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (5.25)$$

Inverzná transformácia

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (5.26)$$

poskytuje zo získaného interferogramu infračervené spektrum. Pretože optický dráhový rozdiel má konečnú hodnotu, pri zázname interferogramu najväčší použitý dráhový rozdiel je δ_{\max} :

$$I(\tilde{\nu}) = \int_{-\delta_{\max}}^{+\delta_{\max}} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta \quad (5.27)$$

Na dosiahnutie optimálnych parametrov získaného infračerveného spektra je nevyhnutné realizovať exaktne definovaný pohyb zrkadla a on-line spojenie s počítačom, ktorý transformuje digitalizovanú hodnotu detegovaného signálu. Takto získaná hodnota intenzity intervalu spektra, ktorá zodpovedá pohybu zrkadla interferometra, sa ukladá do pamäte počítača.

Aby sa získali vyžadované parametre fotometrickej presnosti a rozlišovacej schopnosti, musí zariadenie spĺňať tieto kritéria:

a) Množstvo údajov, pomocou ktorých sa získa interferogram, musí zodpovedať dvojnásobku hodnoty maximálneho kmitočtu interferogramu f_{\max} , t. j. $2(f_{\max} - f_{\min})$ bodov údajov za sekundu.

b) Rozlíšenie v interferometricky získanom spektre je definované s dostatočným priblížením vzťahom

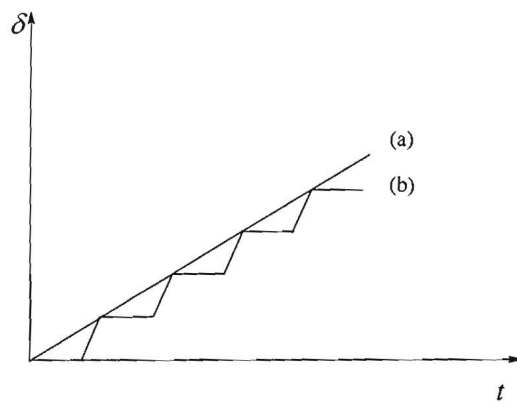
$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{1}{2l} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad (5.28)$$

kde l je dĺžka dráhy zrkadla od ekvidištančnej polohy do konca snímania interferogramu.

V praxi tieto kritériá znamenajú, že na snímanie spektra s nízkym rozlíšením v strednej oblasti IČ žiarenia je pre celé spektrum potrebné snímať menej než 1000 bodov údajov na jeden sken. Oproti tomu na získanie spektra s vysokým rozlíšením je tento údaj o jeden až niekoľko poriadkov vyšší.

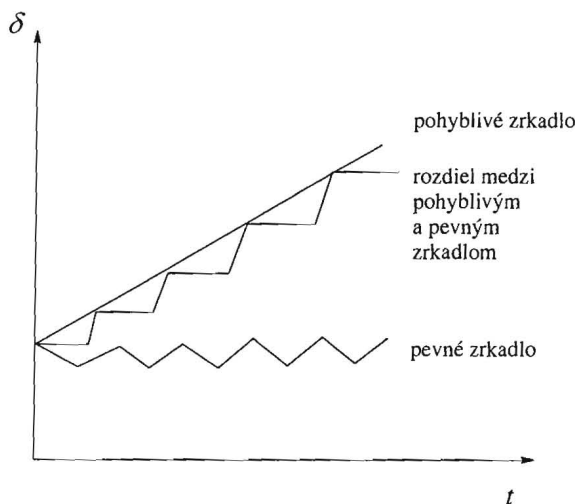
Uvedený typ snímania (skenovania), v ktorom je pohyb jedného zrkadla rovnomerný, zatiaľ čo druhé zrkadlo je pevné, sa nazýva rýchle skenovanie (rapid scan), pretože cyklus skenovania je krátky. Odstup signálu od šumu (signal-to-noise ratio) sa môže rýchle zlepšiť akumulovaním skenov, čo je veľmi vhodné pre bežné merania. Z tohto dôvodu rýchle skenovanie je bežne rozšírené v komerčných FTIR spektrofotometroch.

Rýchle skenovanie má však nevýhody pri niektorých špecifických meraniach. Rozdiel medzi rýchlym (rapid) a krokovým (step) skenovaním je v type pohybu oboch zrkadiel, ktorý vedie k rôznym závislostiam medzi optickým dráhovým rozdielom δ a časom pohybu pohyblivého zrkadla t , ako je to znázornené na obr. 5.18.



Obr. 5.18 Rozdiel medzi a) plynulým (rýchlym) skenovaním a b) krokovým skenovaním

Tieto dva pohyby spôsobujú konštantný optický dráhový rozdiel. Po časovom intervale, ktorý je určený rýchlosťou krokového skenovania, „pevné zrkadlo“ je rýchlym pohybom posunuté za pomoci piezoelektrického aktivátora vpred, z čoho vyplýva stupňovitá zmena optického dráhového rozdielu. Tento proces sa cyklicky opakuje a je sprevádzaný prerušovaným vzrastom δ . Konštantný pohyb pohyblivého zrkadla a pohyb „pevného zrkadla“, ktorý pripomína „zub pily“, vedie k stupňovitej zmene (step by step) optického dráhového rozdielu δ , tak ako je to znázornené na obr.



Obr. 5.19 Výsledná stupňovitá zmena (step by step) optického dráhového rozdielu δ

Optický dráhový rozdiel je lineárne závislý od t v prípade rýchleho skenovania a v prípade krokového skenovania sa mení stupňovite. Ako možno krokové skenovanie zrealizovať? Prístroje rôznych firiem majú rôzne spôsoby, jeden z nich opíšeme. Krokové skenovanie možno dosiahnuť kombináciou pohybov pohyblivého a pevného zrkadla. Pohyblivé zrkadlo je premiestnené naspäť, zatiaľ čo „pevné zrkadlo“ je vytiahnuté naspäť za pomoci piezoelektrického aktivátora.

5.19. Ako už bolo uvedené, v prípade rýchleho skenovania sa modulovaná frekvencia kontinuálne mení. Modulovaná frekvencia v prípade krokového skenovania je konštantná, napr. 8 Hz v ôsmich krokoch za sekundu. Krokové skenovanie je spôsob zberu spektrálnych informácií. Jeho Fourierova transformácia sa deje rovnakým spôsobom ako v prípade rýchleho skenovania. Niektoré komerčné FT infračervené spektrofotometre môžu pracovať v režime tak rýchleho, ako aj krokového skenovania.

FT-IR spektroskopia má v porovnaní s disperznou spektroskopiou niekoľko výhod:

a) Fellgettova výhoda. Podstatou výhody je, že spektrum snímané interferometrom sa sníma súčasne v celom rozsahu kmitočtov, zatiaľ čo v disperznej spektroskopii spektrum prechádza postupne cez výstupnú štrbinu. Interferometria poskytuje pri tých istých parametroch spektra oveľa kratšie časy na získanie spektra než disperzná spektroskopia.

b) Jacquinetova výhoda. Interferometre majú oveľa väčšiu svetelnosť než monochromátory. Ak pri monochromátore so stúpajúcou rozlišovacou schopnosťou (zuzovanie výstupnej štrbiny) svetelnosť klesá, interferometer má svetelnosť danú konštrukciou konkrétneho zariadenia (rozlišovacia schopnosť stúpa s predĺžovaním dráhy zrkadla).

c) Connesova výhoda. Založená je na laserovom monitorovaní polohy pohyblivého zrkadla. Presnosť reprodukovateľnosti pohybu zrkadla neumožňuje zlepšenie pomeru signál-šum v spektre v porovnaní s disperzným spektrometrom, ale zvyšuje presnosť údajov kmitov v meranom spektre.

FT-IR spektrometer sa skladá zo zdroja IČ žiarenia, laserom kontrolovaného interferometra, vzorkovej optickej časti a detektora žiarenia. Signál z detektora sa digitalizuje a spracúva počítačom. Pre oblasť 5000 až 250 cm^{-1} sa ako zdroj žiarenia používa globar (rozžeravený SiC). Pre blízku IČ oblasť (do 10 000 cm^{-1}) sa používa žiarovka s volfrámovým vláknom a pre ďalekú IČ oblasť (do 20 cm^{-1}) ortuťová výbojka.

V súčasnosti všetci výrobcovia FT-IR prístrojov používajú interferometre kontrolované He-Ne laserom. Niektorí výrobcovia používajú Michelsonov interferometer (napr. firmy Bruker, Digilab, Spex) alebo modifikované Fabryho-Perrotove interferometre (napr. firmy Perkin-Elmer, Nicolet). Spektrálny rozsah interferometra je daný materiálom rozdeľovača lúča (Ge alebo oxid železitý). Pre ďalekú IČ oblasť sa používajú ako rozdeľovače fólie z polyetyléntereftalátu (mylar), pričom oblasť spektra je určená hrúbkou fólie.

Vzorková časť je konštruovaná tak, že lúč vychádzajúci z interferometra sa dvoma otáčavými zrkadlami (pred a za vzorkovým priestorom) prepína na analyzovanú alebo referenčnú vzorku. V súčasnosti sa prístroje vyrábajú ako jednolúčové. Interferogram kvety s rozpúšťadlom, čistou látkou (tabletou) a porovnávacou látkou možno uložiť do pamäte počítača, pričom interferogram meranej látky sa ukladá do druhej pamäte. Počítač potom spracuje rozdiel oboch interferogramov. Porovnávajúci interferogram sa môže použiť na celú sériu meraní.

FT-IR spektroskopia vyžaduje detektory s veľmi rýchlou odozvou. Túto požiadavku spĺňajú fotoelektrické detektory. Väčšina termodetektorov, ktoré sa používajú v disperznej IČ spektroskopii, má príliš pomalú odozvu. Z uvedených detektorov sa pre strednú IČ oblasť najviac používa TGS (triglycínsulfátový) detektor, ktorý má pri laboratórnej teplote odozvu na kmitočty vyššie než 10 kHz. Pre veľmi rýchle merania (napr. sledovanie kinetiky chem. reakcie) treba použiť fotovodivé detektory chladené kvapalným dusíkom, ktoré majú rýchlejšiu odozvu.

5.3 ÚPRAVA VZORIEK NA MERANIE

V IČ spektrometri možno použiť rozličné úpravy vzoriek a využiť rôzne meracie techniky. Najrozšírenejšie sú tradičné metódy merania priepustných vzoriek, ktoré možno uskutočniť v plynnom, kvapalnom a tuhom stave. Niekedy treba merať IČ spektrá vzoriek, ktoré sú vo forme pást, povrchových lakov, farieb, lepidiel atď., kde nemožno použiť transmisné techniky. Výhodne sa tu uplatňujú odrazové metódy, ktoré okrem regulárneho zrkadlového odrazu využívajú aj zoslabený odraz. Základným kritériom pri výbere vhodnej techniky je zabezpečiť, aby nedochádzalo počas prípravy a merania vzorky k jej reakcii alebo iným zmenám vplyvom prostredia.

Pri rôznych skupenstvách a formách vzorky je vplyv medzimolekulových interakcií veľmi rozdielny, čo sa prejaví aj v IČ spektre posunom pásov, resp. vznikom ďalších pásov. Preto treba pri zázname spektra uvádzať aj techniku merania vzorky.

5.3.1 Transmisné metódy

Pri meraní **plynných látok** je potrebné vzhľadom na malú hustotu použiť dlhšiu dráhu svetelného lúča v kyvete (niekedy aj v kombinácii s vyšším tlakom plynu). Ako kyvety sa preto často používajú dlhé valce z materiálu transparentného pre infračervené žiarenie (NaCl a KBr). Často sa tiež používajú kyvety s viacnásobným prechodom lúčov (tzv. dlhocestné kyvety), kde dĺžka lúča je niekoľkonásobne predĺžená odrazom na sústave zrkadiel (na 10 až 20 metrov). Týmto spôsobom možno dosiahnuť vysokú citlivosť merania (možno detegovať 10 ppb plynu vo vzorke). Kyvety môžu byť termostatované.

Kvapalné vzorky možno najjednoduchšie merať vo forme kapilárneho filmu vytvoreného nakvapkaním vzorky medzi dve platničky. Táto metóda nie je vhodná pre prchavé kvapaliny s teplotou varu nižšou ako 100 °C. Obyčajne sa na meranie používajú kyvety zhotovené z dvoch planparalelných platničiek („okienok“) s otvormi na plnenie injekčnou striekačkou. Medzi okienka je vložený kovový alebo teflonový rámeček s určitou hrúbkou (0,01 až 1 mm), vymedzujúci priestor pre meranú vzorku (tzv. dištančné fólie). Všetko je adjustované do kyvetovej objímky; kyvety sú väčšinou rozoberateľné, niekedy sa však doštičky spájajú amalgamovaním dištančnej fólie. Tiež sa vyrábajú kyvety, ktoré umožňujú meniť hrúbku absorbujúcej vrstvy.

Materiál, z ktorého sú zhotovené okienka kyviet, musí byť priepustný pre infračervené žiarenie (rozsah priepustnosti používaných látok je uvedený v tab. 5.5), ďalej inertný k meranej látke a k použitému rozpúšťadlu. Vcelku bez významu je pre infračervenú oblasť najbežnejší optický materiál, sklo. Rôzne druhy skla sú priepustné len pre blízke infračervené žiarenie. Trocha výhodnejší je vákuovo tavený kremeň prepúšťajúci až do oblasti 2300 cm^{-1} . Väčšinou sa používajú doštičky z monokryštálu halogenidu alkalických kovov, ktoré sú najdostupnejšie, sú však rozpustné vo vode. Jestvuje však celý rad materiálov proti vode inertných, napr. CaF_2 , BaF_2 , KRS-5 (42 % TlI a 58 % TlBr), polyetylén, AgCl, AgBr, ZnS, ZnSe₂, Ge a Si. V tabuľke nie je uvedený vysokotlakový polyetylén, ktorý sa používa na výrobu kyviet pre ďalekú oblasť infračerveného žiarenia (od 300 do 10 cm^{-1}). Ak sa používajú hygroskopické materiály, pôsobením vodnej pary z ovzdušia dôjde k ich poškodeniu.

Preto sú vnútri prístroja umiestnené trubičky so sušiacou náplňou a prístroje sú temperované na vyššiu teplotu než je teplota laboratória.

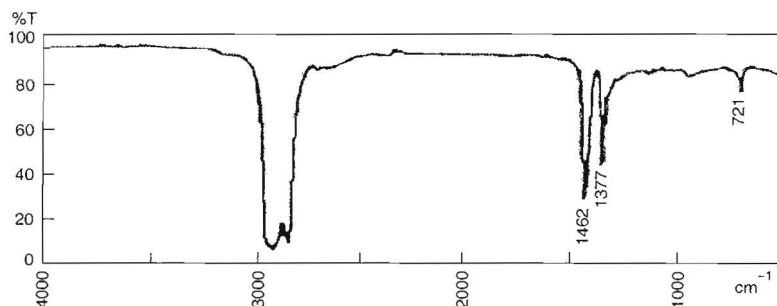
Tabuľka 5.5 Priepustnosť materiálov pre infračervené žiarenie a ich rozpustnosť

Materiál	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) ^a	Rozpustnosť	
		vo vode (g/100g H ₂ O)	v iných rozpúšťadlách
CaF ₂	75 000 – 1000	– ^b	NH ₃ , v roztokoch solí
BaF ₂	75 000 – 830	– ^b	NH ₃ , v roztokoch solí
NaCl	40 000 – 625	35,7	slabo v etanole
KBr	40 000 – 330	53,5	v etanole a éteri
AgCl	10 000 – 458	– ^b	v roztoku NH ₄ Cl a silných zásadách
KRS-5	10 000 – 260	– ^b	v zásadách
CsBr	10 000 – 250		v kyselinách
CsI	500 – 170	44,0	

^aOblasť optimálneho použitia; ^bprakticky nerozpustné, vhodné na meranie spektier vo vode.

Väčšina **tuhých látok** veľmi silne absorbujú IČ žiarenie, takže nemožno vytvoriť z týchto látok takú tenkú vrstvu, ktorá by IČ žiarenie prepúšťala. Navyiac, pri práškových vzorkách by pri priamom meraní dochádzalo k značnému rozptylu žiarenia. Preto sa pre tuhé látky používajú tri techniky: tablety z alkalického halogenidu (najmä z KBr), emulzie a filmy. Napr. KBr tablety sa zhotovujú z homogenizovanej rozomletej a vysušenej práškovej zmesi vzorky (1 až 2 mg) s nadbytkom vyžíhaného KBr (200 až 300 mg), zmes sa dokonale zhomogenizuje a v lisovacích formách sa vysokým tlakom lisujú transparentné tablety s priemerom asi 1 cm a hrúbkou 1 až 2 mm. Nevýhodou tohto spôsobu je pomerne náročná príprava vzorky ako aj to, že kvalita získaného spektra je ovplyvnená zrnitosťou vzorky a KBr (dochádza k rozptylu žiarenia); pri vysokých tlakoch môže dochádzať k interakciám vzorky a KBr a k zmene absorpčného spektra; v nedostatočne vyžíhanom KBr môžu v spektre interferovať pásy vody a pod.

Ďalšou možnosťou je tvorba emulzie rozmiešaním práškovej vzorky (okolo 50 mg) s jednou až dvoma kvapkami parafínového oleja (nujolu) alebo hexachlorbutadiénu medzi platničkami kyviek. Najbežnejšie používaným emulzným činidlom je nujol. Rozsah priepustnosti tejto látky je uvedený na obr. 5.20.

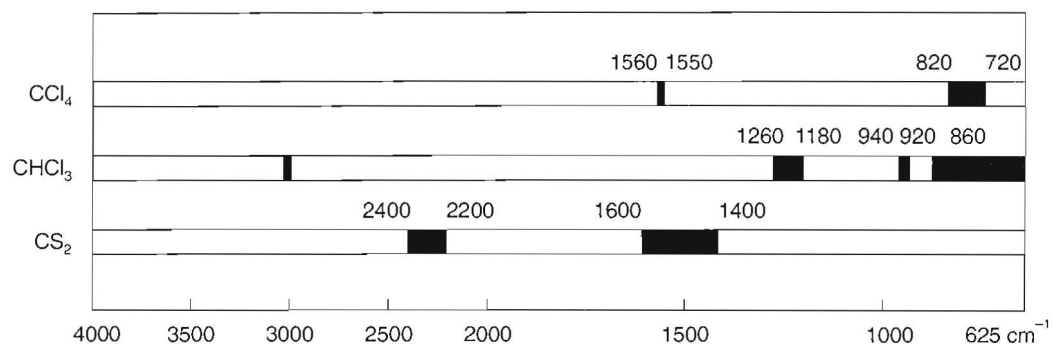


Obr. 5.20 Infračervené spektrum kvapalného nujolu

IČ spektrum nujolu (obr. 5.20) obsahuje štyri hlavné pásy pri 2922, 2854, 1462 a 1377 cm^{-1} , je teda zrejmé, že C–H a C–C vibrácie študovanej látky (obsahuje ich väčšina organických látok) budú prekryté pásmi nujolu, ktorý je oproti vzorke vo veľkom nadbytku.

Rozdiely v príprave vzorky, čas miešania s nujolom, prípadne s KBr alebo čas pri lisovaní tabliet KBr zvyčajne málo vplyvajú na tvar infračervených pásov. Infračervené spektrá látok nameraných v nujole a KBr sú zvyčajne veľmi podobné, ale v niektorých prípadoch sa môže objaviť polymorfia alebo tautoméria.

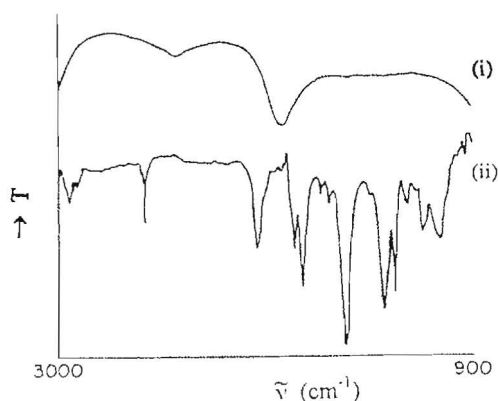
Roztoky – vzorky možno rozpustiť vo vhodnom rozpúšťadle, ako napr. CCl_4 , CS_2 , CHCl_3 , a potom zmerať IČ spektrum. Hrúbka vrstvy roztoku v kyvete je obvyčajne 0,1 až 1 mm. Do dráhy referenčného lúča sa umiestni druhá kyveta s rozpúšťadlom, čím sa kompenzuje absorpcia IČ žiarenia zapríčinená rozpúšťadlom. Hoci takáto kompenzácia umožňuje merať veľkú časť spektra, pri vlnočtoch, kde má rozpúšťadlo intenzívne absorpčné pásy, je meranie nespoľahlivé, pretože na detektor dopadá príliš malá intenzita žiarenia obidvoch lúčov. Preto je vhodné merať IČ spektrum vo dvoch rozpúšťadlách, ktorých oblasti priepustnosti sa navzájom dopĺňajú. Pri použití okienok z halogenidu alkalického kovu je potrebné používať úplne bezvodé rozpúšťadlá. Oblasti absorpcie infračerveného žiarenia niektorými najčastejšie používanými rozpúšťadlami sú znázornené na obr. 5.21.



Obr. 5.21 Absorpcia infračerveného žiarenia rozpúšťadlami. Tmavé plochy sú oblasti, v ktorých sa nedajú merať infračervené spektrá v uvedených rozpúšťadlách (hrúbka kyvety 0,2 mm)

Je zrejmé, že absorpčné oblasti CCl_4 a CS_2 sa veľmi vhodne dopĺňajú. Aj keď je CHCl_3 menej vhodné rozpúšťadlo, často sa používa pre lepšie rozpúšťacie schopnosti. Rozpúšťadlá nesmú reagovať so vzorkou.

Okrem už uvedenej kompenzácie absorpcie IČ žiarenia rozpúšťadlom v prípade dvojlúčového spektrofotometra, v prípade použitia FT-IR spektrofotometra možno zmerať spektrá rozpúšťadla a roztoku osobitne a potom odčítať spektrum rozpúšťadla od spektra roztoku. Na obr. 5.22 je absorpčné spektrum 1 % vodného roztoku aspirínu (i), v ktorom sú pásy aspirínu úplne prekryté silnou absorpciou vody. Po odčítaní absorpcie vody sme získali relatívne slabé absorpčné pásy aspirínu (ii) v jeho 1 % vodnom roztoku. Príklad uvedený na obr. 5.22 dokumentuje užitočnosť odčítania spektra rozpúšťadla v prípade použitia FT-IR spektroskopie. Musíme však



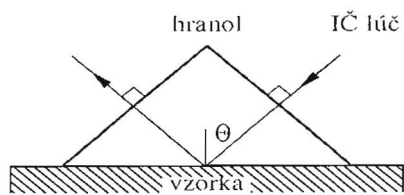
zohľadniť skutočnosť, že koncentrácia sa-motného rozpúšťadla je väčšia ako jeho koncentrácia v roztoku a po odčítaní rozpúšťadla sa môžu objaviť pásy so zápornou transmitanciou.

Obr. 5.22 Infračervené spektrá i) 1 % vodného roztoku aspirínu ii) ten istý roztok po odčítaní spektra vody

5.3.2 Meranie spektier reflexnou (odrazovou) technikou

Reflexné techniky sa používajú pre vzorky, v prípade ktorých je problematické použitie transmisných metód a zároveň umožňujú jednoduchšiu prípravu vzorky na meranie. Používajú sa tak pre kvapalné aj tuhé látky. Reflexné metódy možno rozdeliť do dvoch skupín: prvá skupina meraní využíva vnútorný odraz (lúč sa odráža na rozhraní dvoch prostredí), zatiaľ čo druhá skupina využíva vonkajší odraz (lúč sa odráža priamo z povrchu vzorky).

Princíp **metódy zoslabenia úplného odrazu (Attenuated Total Reflectance, ATR)** je znázornený na obr. 5.23. ATR spektroskopia využíva jav úplného vnútorného odrazu. Ak dopadne lúč spojitého IČ žiarenia na medzifázu dvoch prostredí tak, že prechádza najskôr prostredím s vyšším indexom lomu, a ak je uhol dopadu väčší než kritický uhol (Θ), dochádza k úplnému odrazu. Pri praktickom meraní žiarenie prechádza podložkou z kryštalického materiálu, priepustného pre infračervené žiarenie (napr. AgCl s indexom lomu $n = 2$, KRS-5 alebo ZnS s $n = 2,4$, germánium s $n = 4$ – používa sa pre vzorky s vysokým indexom lomu).



Obr. 5.23 Úplný (vnútorný) odraz

Na podložke je umiestnená vzorka. Časť infračerveného žiarenia prenikne vo vzorke do hĺbky niekoľkých μm , kde sú absorbované tie vlnočty, ktoré zodpovedajú frekvencii vibrácie molekúl vzorky. Hĺbka prieniku d_p závisí od indexu lomu kryštálu, uhla dopadu lúča a vlnovej dĺžky žiarenia podľa vzťahu:

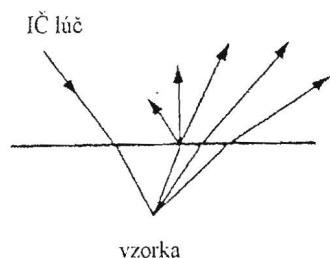
$$d_p = \frac{(\lambda/n_1)}{2\pi \left[\sin^2 \Theta - (n_1/n_2)^2 \right]^{0,5}} \quad (5.29)$$

kde n_1 je index lomu vzorky a n_2 je index lomu ATR kryštálu. Po rozložení takto zoslabeného odrazeného žiarenia získame absorpčné spektrum, analogické bežnému infračervenému spektru. Rozdiel je iba v intenzitách získaných pásov, pretože prienik infračerveného žiarenia do vzorky závisí od vlnovej dĺžky žiarenia (väčšie vlnové dĺžky prenikajú hlbšie a maximálna hĺbka prieniku sa rovná vlnovej dĺžke žiarenia).

Intenzita pásov pri kratších vlnových dĺžkach (vyšších vlnočtoch) je teda menšia ako v transmisnom spektre. Ak je však hrúbka vrstvy vzorky menšia ako $2 \mu\text{m}$, je hĺbka prenikania do vzorky konštantná a tento efekt sa neuplatňuje. Získané infračervené spektrum obsahuje tiež absorpčné pásy použitého kryštálu (pozadie), ktoré však môžu byť ľahko odstránené použitím programu pre elimináciu pozadia.

ATR technika nie je príliš vhodná na meranie práškových vzoriek, pretože sa nedá zaistiť dobrý kontakt vzorky s podložkou a reprodukovateľná dráha lúča. Vzorky analyzovanej látky sa najčastejšie pripravujú ako filmy na plochy kryštálov. Výborné výsledky sa získavajú pri meraní kvapalín, pást a pri zaistení dobrého kontaktu tiež pri tuhých vzorkách. Vzhľadom na veľmi krátku efektívnu dráhu žiarenia vzorkou musia byť roztoky a suspenzie veľmi koncentrované.

Ak nie je po jednom odraze efekt zoslabenia dostatočný, používa sa **technika násobného odrazu (Frustrated Multiple Internal Reflectance, FMIR)**. Pri vonkajšom odraze priamo na povrchu vzorky sa infračervený lúč odráža vo všetkých smeroch. Tento jav sa nazýva difúzny odraz. Obr. 5.24 znázorňuje difúzny odraz na povrchu vzorky. Využíva sa predovšetkým na meranie tuhých vzoriek. Pri fóliách je vhodná predovšetkým na rýchle kvalitatívne merania. Práškové vzorky možno merať priamo (predovšetkým v blízkej IČ oblasti) alebo po zmiešaní s práškovým KBr (bez lisovania do tabliet). Opísaná metóda sa v odbornej literatúre nazýva **DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)**.



Obr. 5.24 Difúzny (vonkajší) odraz

5.4 INTERPRETÁCIA IČ SPEKTIER

IČ spektrá obsahujú množstvo absorpčných pásov, ktoré prislúchajú jednotlivým väzbám a skupinám atómov a sú použiteľné na charakterizáciu a identifikáciu zlúčenín. Ako už bolo konštatované, frekvencia vibrácií a teda aj frekvencia (resp. vlnočet) žiarenia absorbovaného molekulou je daná druhom atómov, druhom väzby a priestorovým usporiadaním (geometriou) molekuly. Vyhodnotením IČ spektra je teda možné určiť tak prítomnosť funkčných skupín v molekule, ako aj uskutočniť identifikáciu neznámych zlúčenín. Neznámu zlúčeninu možno identifikovať tak, že porovnáme namerané spektrum so sériou iných referenčných spektier známych zlúčenín (v oblasti odtlačkov prstov sú spektrá rozdielne pre každú zlúčeninu). Ak nájdeme úplnú zhodu s niektorým z referenčných spektier, môžeme jednoznačne prisúdiť referenčnú štruktúru štruktúre neznámej zlúčeniny. Pritom je nevyhnutné, aby obidve spektrá boli namerané rovnakou technikou pri rovnakých podmienkach (šírka štrbiny, rýchlosť merania spektra).

Pre infračervenú spektroskopiu boli podobne, ako pre ostatné spektrálne metódy, vytvorené mnohé korelačné tabuľky a diagramy, ako aj obsiahle katalógy spektier, a to v tlačenej podobe, ako aj v podobe softveru. Na obr. 5.25 až 5.29 sú

znázornené korelačné diagramy, ktoré grafickým spôsobom vyjadrujú oblasti, v ktorých sa nachádzajú absorpčné pásy spôsobené vibráciami príslušných skupín. Relatívne intenzity pásov sú na diagramoch vyjadrené v skratkách s, strong (silná), m, medium (stredná), w, weak (slabá) a v týchto skriptách sa používa aj skratka v, variable (premenná).

Pri interpretácii spektier si musíme uvedomiť, že nie všetky pásy v spektrách môžu byť jednoducho priradené k vibrácii konkrétnej väzby alebo časti molekuly. Musíme zobrať do úvahy prítomnosť komplikujúcich faktorov, ako sú overtóny, kombinačné pásy, Fermiho rezonanciu a vodíkové väzby, ktoré sťažujú interpretáciu spektier. Je teda málo pravdepodobné, že zistíme úplnú štruktúru len z analýzy IČ spektra. Aj tak je však IČ spektroskopia významným pomocníkom pri identifikácii funkčných skupín v zlúčenine.

Infračervené spektrum možno rozdeliť do dvoch základných oblastí:

a) oblasť *charakteristických skupinových vibrácií* (4000 až 1500 cm^{-1} , korelačné diagramy na obr. 5.25 až 5.28), na použitie ktorých je založená štruktúrna diagnostika zlúčenín (identifikácia funkčných skupín),

b) oblasť „*odtlačkov prstov*“ (1500 až 600 cm^{-1} , korelačný diagram na obr. 5.29), ktorá sa obyčajne využíva na identifikáciu celej štruktúry molekuly.

Pri interpretácii IČ spektier postupujeme nasledujúcim spôsobom:

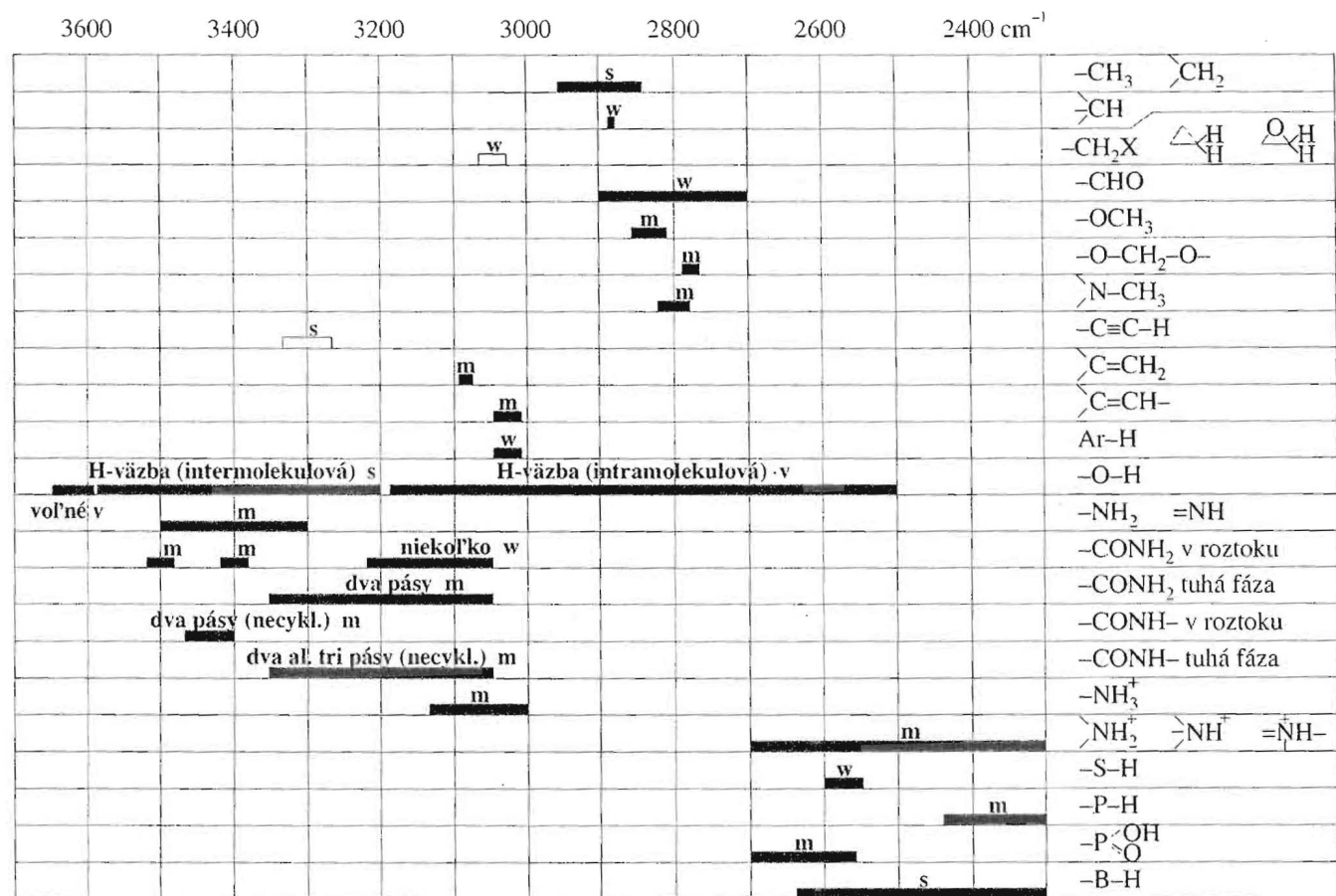
- Spektrum preskúmame od najvyšších frekvencií (4000 cm^{-1}), pretože mnohé funkčné skupiny absorbujú v oblasti charakteristických skupinových frekvencií (4000 až 1500 cm^{-1}).

- Najskôr preskúmame najintenzívnejšie pásy (na priradenie používame korelačné diagramy), pretože sú obyčajne pre študovanú zlúčeninu zo štruktúrneho hľadiska najvýznamnejšie. Neprítomnosť charakteristického pásu má rovnaký identifikačný význam ako jeho prítomnosť, napr. ak v spektre nie je prítomný charakteristický pás zodpovedajúci valenčnej vibrácii karbonylovej skupiny, potom zlúčenina veľmi pravdepodobne neobsahuje karbonylovú skupinu.

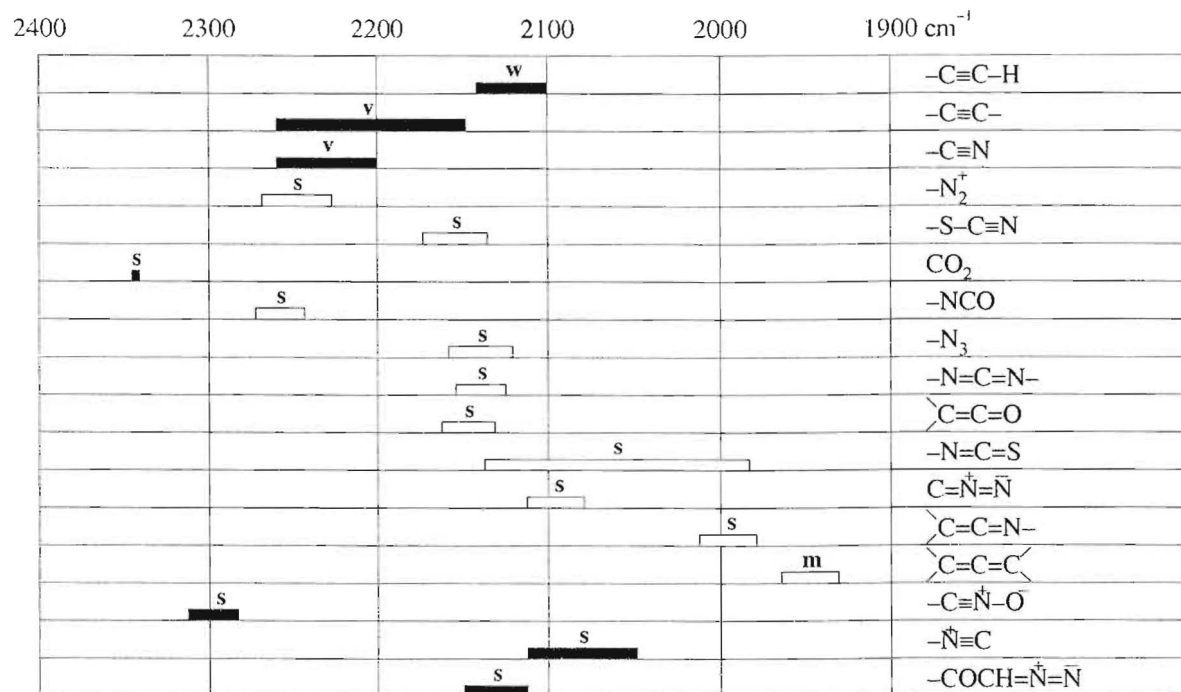
- Nepokúšame sa identifikovať všetky pásy v spektre, menej intenzívne pásy nemusia byť diagnosticky významné. Oblasť spektra pod 1500 cm^{-1} použijeme na potvrdenie alebo vyvrátenie možných štruktúrnych motívov.

- Okrem frekvencie skúmame aj tvar pásov a ich symetriu. Intenzity pásov sa musia posudzovať opatrne. Za určitých okolností sa môžu pozoruhodne meniť pre tú istú skupinu.

- Opatrne treba posudzovať malé zmeny frekvencií. Poloha pásu môže byť ovplyvnená podľa toho, či sa spektrum zmeralo pre tuhú látku, kvapalinu, alebo v roztoku. Pri interpretácii spektra v roztoku alebo emulzii musíme zohľadniť pásy rozpúšťadla, resp. emulzného činidla – tieto sa môžu ľahko zameniť s pásmi pochádzajúcimi od vzorky.



Obr. 5. 25 Oblasti výskytu pásov priradených valenčným vibráciám skupín X-H.
(Vyšrafované plochy vyjadrujú menej spoľahlivo určené oblasti)



Obr. 5. 26 Oblasti výskytu pásov priradených valenčným vibráciám trojitých väzieb $\text{X}\equiv\text{Y}$ a systému kumulovaných väzieb $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$. (Vyšrafované plochy vyjadrujú menej spoľahlivo určené oblasti)

1700	1600	1500	1400 cm^{-1}
m			$-\text{NH}_2$
w			>NH
s			$-\text{NH}_3^+$
v			>C=N-
v			$\alpha\beta$ nenasýt. >C=N-
v			konj. cykl. >C=N-
v			$-\text{N=N-}$
v			$-\dot{\text{N}}(\text{O})=\text{N-}$
m-w			izolovaná >C=C<
m			>C=C< konj. s arylom
s	s		diény, triény, atď.
s			>C=C< konj. s >C=O
s			>C=C< >N- >C=C< >O-
jeden al. dva pásy m			benzény, pyridíny, atď.
s			C-NO_2
s			$-\text{O-NO}_2$
s			>N-NO_2
s			C-N=O
dva pásy s			$-\text{O-N=O}$
s			>N-N=O
s			$-\text{CS-NH-}$

Obr. 5. 27 Oblasti výskytu pásov priradených valenčným vibráciám dvojitéch väzieb X=Y a deformačným vibráciám NH .
Pre karbonylové zlúčeniny pozri obr. 5. 28. (Vyšrafované plochy vyjadrujú menej spoľahlivo určené oblasti)

1. časť

1900	1800	1700	1600	1500cm ⁻¹	
					anhydridy
					acylchloridy
					acylperoxydy
					nasýtené estery
					aryl- a α,β -nenasýt. estery
					-CO-O-C=C
					α -halogén- a α -ketoestery
					laktóny (5-čl. kruh)
					α,β -nenasýt. laktóny (5-čl. kruh)
					β,γ -nenasýt. laktóny (5-čl. kruh)
					laktóny (4-čl. kruh)
					aldehydy, ketóny al. estery (intramolekulová H-väzba)
					nasýtené aldehydy
					aryl- al. nenasýt. aldehydy
					nasýtené ketóny
					aryl- a α,β -nenasýt. ketóny
					$\alpha,\beta,\alpha',\beta'$ -nenasýt. ketóny, chinóny

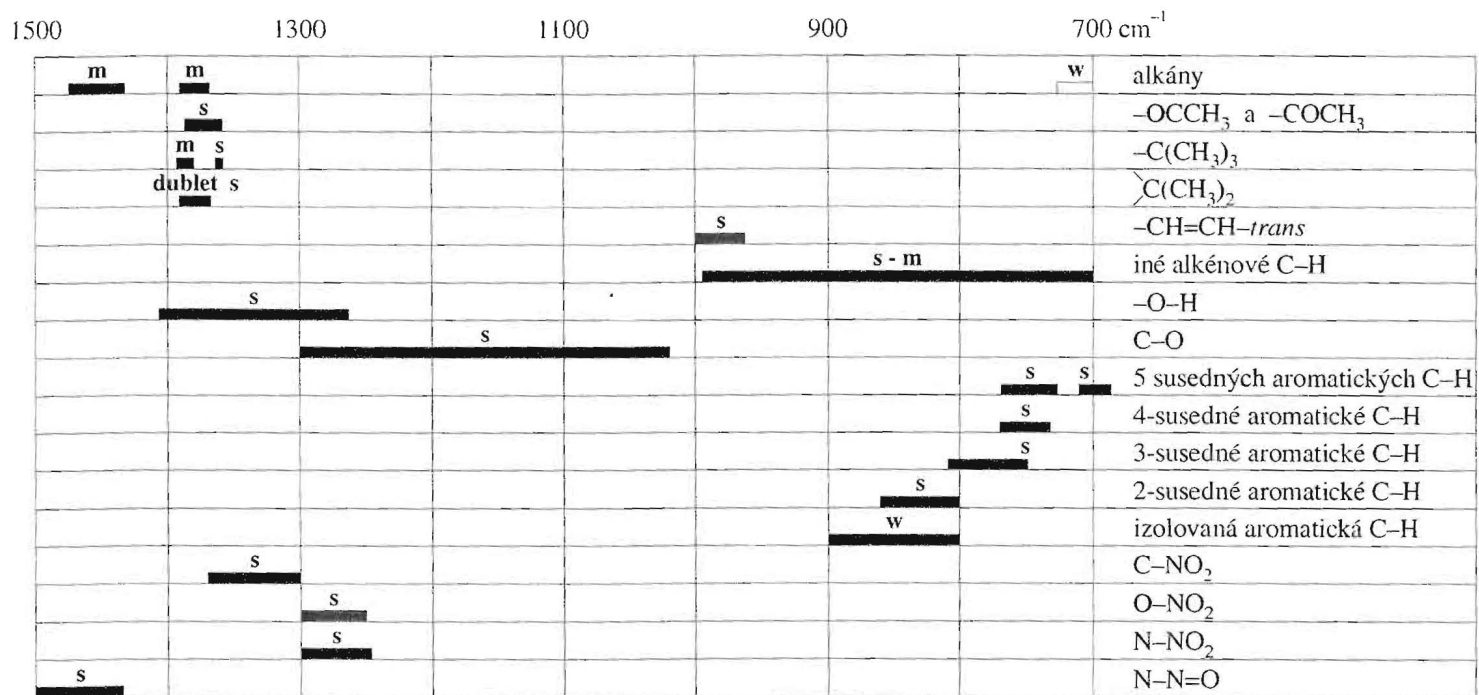
Obr. 5. 28 Oblasti výskytu pásov priradených valenčným vibráciám karbonylových skupín.
Všetky pásy sú silné (s). (Vyšrafované plochy vyjadrujú menej spoľahlivo určené oblasti)

2. časť

1900	1800	1700	1600	1500cm ⁻¹	
					ketóny (5-členný kruh)
					ketóny (4-členný kruh)
					α -halogén- a α,α' -dihalogénketóny
					1,2-diketóny
					nasýtené kyseliny
					aryl- a α,β -nenasýt. kyseliny
					α -halogénkarboxylové kyseliny
					karboxylátové anióny
					primárne amidy, v roztoku
					primárne amidy, v tuhom stave
					sekundárne amidy, v roztoku
					sekundárne amidy, v tuhom stave
					terciárne amidy
					laktámy
					imidy
					uretány
					R-CO-S-R'

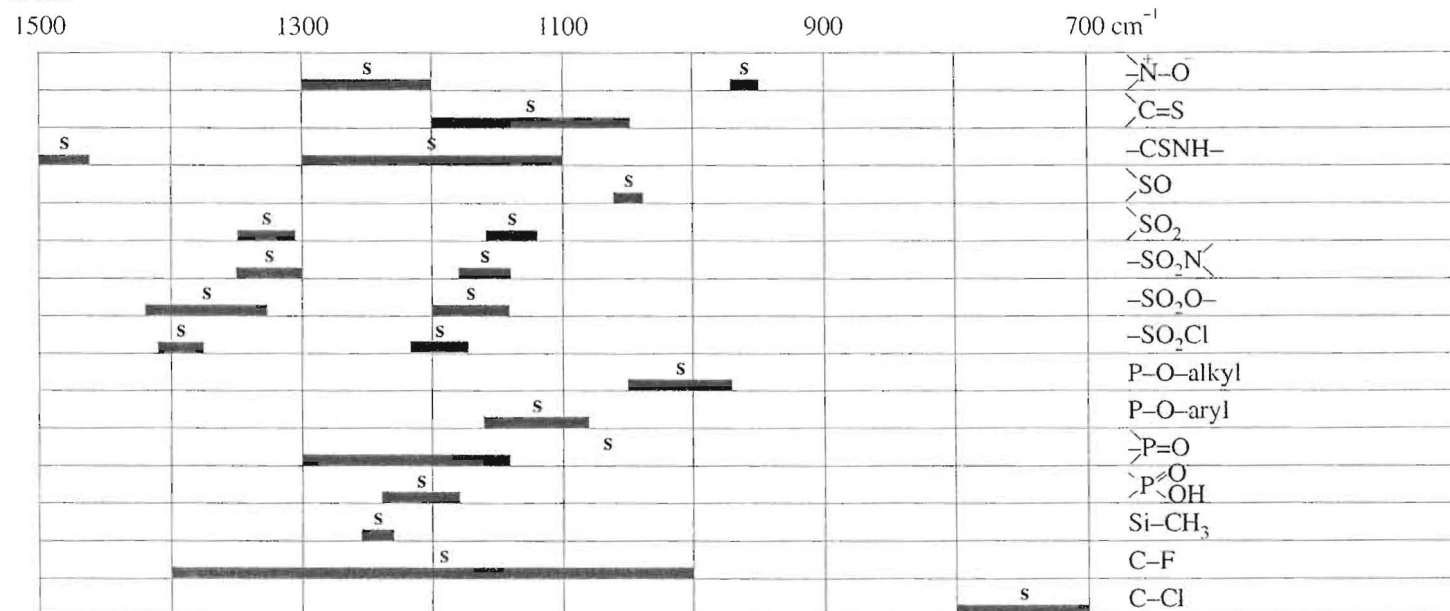
Obr. 5. 28 Oblasti výskytu pásov priradených valenčným vibráciám karbonylových skupín. Všetky pásy sú silné (s). (Vyšrafované plochy vyjadrujú menej spoľahlivo určené oblasti)

1. část



Obr. 5. 29 Výskyt charakteristických pásov v oblasti „odtlačkov prstov“. (Vyšrafované plochy vyjadrujú menej spoľahlivo určené oblasti)

2. část



Obr. 5.29 Výskyt charakteristických pásov v oblasti „odtlačkov prstov”.
(Vyšrafované plochy vyjadrujú menej spoľahlivo určené oblasti)

5.4.1 Oblasť charakteristických skupinových vibrácií (4000 až 1500 cm^{-1})

Pre účely štruktúrnej analýzy sa používajú predovšetkým charakteristické skupinové vibrácie. Pohyb atómov vo vibrujúcej molekule je zložitá forma kmitavého pohybu (superpozícia určitého počtu normálnych vibrácií). Pri niektorých vibráciách môže byť pohyb atómov lokalizovaný len do určitej časti (väzby, štruktúrnej jednotky) molekuly. Atómy takejto štruktúrnej jednotky vibrujú s veľkými amplitúdami v značnej miere nezávisle od zvyšku molekuly a frekvencie takýchto lokalizovaných vibrácií sú pre existenciu príslušnej štruktúrnej jednotky v molekule charakteristické. V IČ spektrách rôznych látok obsahujúcich tú istú vibrujúcu skupinu atómov potom nachádzame pásy s veľmi podobnými hodnotami vlnočtov.

Charakteristické, t. j. nezávislé sú predovšetkým vibrácie s vysokou energiou, ktoré z tohto dôvodu neinteragujú s vibráciami uhlíkovej kostry molekuly. Oblasť charakteristických skupinových vibrácií leží v oblasti väčších hodnôt vlnočtov v strednej infračervenej oblasti, t. j. približne v oblasti 4000 až 1500 cm^{-1} . Oblasť charakteristických skupinových vibrácií možno podľa typov vibrácií rozdeliť do troch oblastí: oblasť valenčných vibrácií X–H, oblasť trojitých väzieb a oblasť dvojitych väzieb.

5.4.1.1 Oblasť valenčných vibrácií X–H (4000 až 2500 cm^{-1})

Všetky základné vibrácie v oblasti 4000 až 2300 cm^{-1} môžu byť priradené valenčným vibráciám X–H (korelačný diagram na obr. 5.25). Napríklad, valenčná vibrácia O–H spôsobuje široký pás, ktorý sa nachádza v oblasti 3650 až 3590 cm^{-1} . Voľná skupina –OH sa vyskytuje predovšetkým v plynnej fáze alebo vo veľmi zriedených roztokoch nepolárnych rozpúšťadiel; v ostatných roztokoch dochádza k vzniku vodíkových väzieb. V prípade alkoholov a fenolov viazaných intermolekulovou vodíkovou väzbou sa pozoruje široký pás v oblasti 3200 až 3600 cm^{-1} . V prípade intramolekulovej vodíkovej väzby (napríklad karboxylových kyselín) absorpčný pás sa posúva až do oblasti približne 2500 cm^{-1} a je značne difúzny. Intermolekulovú a intramolekulovú väzbu možno odlíšiť meraním vzoriek v rôzne koncentrovaných roztokoch. Zatiaľ čo v prípade intermolekulových vodíkových väzieb dochádza pri zriedení roztoku k poklesu intenzity pásu priradeného viazaným –OH skupinám a k vzrastu intenzity voľných –OH skupín. V prípade intramolekulových vodíkových väzieb koncentrácia látky intenzitu –OH pásov neovplyvňuje.

Pre porovnanie, valenčná vibrácia N–H sa obyčajne pozoruje v oblasti 3500 až 3000 cm^{-1} . V dôsledku menšej tendencie tvoriť vodíkové väzby je táto vibrácia vo všeobecnosti oveľa ostrejšia ako O–H a na základe toho môže byť odlíšena. Zlúčeniny obsahujúce NH_2 skupinu obyčajne vykazujú dublet, zatiaľ čo sekundárne amíny vykazujú jeden ostrý pás. Ak sú amidy viazané pomocou vodíkových väzieb, v spektrách sa objavujú ďalšie pásy priradené skupine NH.

Veľká väčšina organických molekúl obsahuje C–H väzby, ktorých IČ spektrá obsahujú zodpovedajúce absorpčné pásy. Tieto pásy sa nachádzajú v oblasti 3300 až 2700 cm^{-1} pričom ich poloha závisí od sily väzby C–H. Pretože sila C–H väzby závisí od hybridizácie atómu uhlíka, môžeme pomocou IČ spektier odlíšiť rôzne typy týchto väzieb. Pretože najsilnejšia je väzba na atóme uhlíka, ktorý má najväčší s-charakter (t. j. hybridizácia sp), pri najväčšej frekvencii budú absorbovať alkyly (ich pás zod-

povedajúci vibrácii $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$ je vždy ostrý, obyčajne veľmi intenzívny a nachádza sa okolo 3300 cm^{-1} . Vibrácie vodíkových atómov viazaných k sp^2 hybridnému atómu uhlíka, spôsobujú slabé absorpčné pásy v oblasti 3100 až 3000 cm^{-1} a k sp^3 atómu uhlíka absorpčné pásy rôznej intenzity v oblasti 2980 až 2840 cm^{-1} . Valenčné vibrácie C–H alifatických zlúčenín spôsobujú spravidla dva pásy. Je možné odlíšiť asymetrickú a symetrickú valenčnú vibráciu metylovej skupiny, ktoré sa obyčajne nachádzajú okolo 2965 ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$) a 2880 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), zatiaľ čo zodpovedajúce vibrácie v prípade CH_2 skupiny sa nachádzajú pri 2930 a 2860 cm^{-1} .

Uvedená závislosť vlnočtov od typu hybridizácie je užitočná na odlíšenie čisto alifatických od nenasýtených zlúčenín, ale musíme byť opatrní v prípade zlúčenín, ktoré obsahujú malý počet aromatických vodíkov a veľa alifatických väzieb C–H a pásy okolo 3000 cm^{-1} sa môžu prejavovať len ako ramená, alebo môžu byť dokonca úplne prekryté silnejšími absorpciami alifatických vodíkov. Dôkazy o prítomnosti aromatického systému sa však dajú získať aj z iných oblastí spektra.

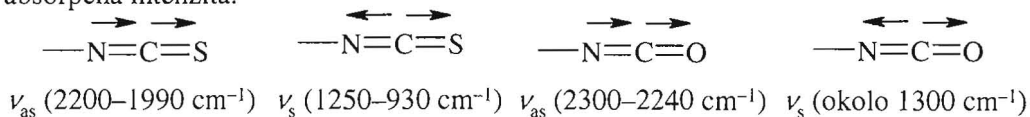
Pás zodpovedajúci valenčnej vibrácii C–H aldehydovej skupiny ($\text{H}-\text{C}=\text{O}$) je často rozštiepený na dva pásy pri 2850 a 2750 cm^{-1} .

Pre deuterované zlúčeniny možno očakávať valenčnú vibráciu $\nu(\text{C}-\text{D})$ pri menšom vlnočte okolo 2130 cm^{-1} , čo možno využiť pri kontrole prisúdenia pásu určitej skupine. V tejto oblasti sa takisto často vyskytujú málo intenzívne pásy prislúchajúce overtónom. Napríklad, pri 3200 až 3600 cm^{-1} sa obyčajne vyskytujú overtóny vibrácií karbonylovej skupiny.

5.4.1.2 Oblasť valenčných vibrácií trojitých väzieb (2500 až 2000 cm^{-1})

Interpretácia pásov v tejto oblasti je pomerne jednoduchá. V oblasti 2000 až 2300 cm^{-1} sa prejavujú valenčné vibrácie trojitých väzieb $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ a zlúčenín obsahujúcich kumulované väzby typu $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ (korelačný diagram na obr. 5.26). Trojité $\text{C}\equiv\text{C}$ väzby absorbujú medzi 2300 až 2050 cm^{-1} , zatiaľ čo nitrilová skupina absorbuje pri 2300 až 2200 cm^{-1} . Tieto skupiny môžu byť však odlíšené, pretože valenčná vibrácia $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ je za normálnych okolností veľmi slabá (dokonca symetricky disubstituované alkíny nemajú dipólový moment a ich vibrácie sú teda neaktívne a nepozorujú sa v IČ spektrách), zatiaľ čo valenčná vibrácia $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ je najčastejšie strednej intenzity. Zlúčeniny obsahujúce kumulované skupiny typu $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$, ako sú kyanatány ($-\text{OCN}$), tiokyanatany ($-\text{SCN}$), izotiokyanatany ($-\text{NCS}$), izokyanatany ($-\text{NCO}$), azidy ($-\text{N}_3$) a ďalšie obsahujú pásy valenčných vibrácií v oblasti 2000 až 2300 cm^{-1} .

V kumulovaných systémoch $\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ sa pozorujú veľmi výrazné vibračné interakcie (obr. 5.30). Vibračná interakcia môže nastať len medzi dvoma totožnými skupinami v tej istej molekule, a to aj vtedy ak sú skupiny oddelené niekoľkými atómami. Vibračná interakcia sa môže prejavovať len medzi vibráciami tej istej symetrie. Ak sa prejaví vibračná interakcia, zväčšuje sa polšírka pásov a ich integrovaná absorpčná intenzita.



Obr. 5.30 Vibračné interakcie v izotiokyanatanovej a izokyanatanovej skupine

Tvary pásov sú nesymetrické a pri niektorých látkach sa pozorujú dubletové pásy, napr. pri izotiokyanatoch, izokyanatoch a pod. Vibračnú interakciu možno pozorovať takmer na všetkých spektrách látok, ktoré obsahujú skupiny rovnakého alebo podobného typu (konjugované diény, anhydridy karboxylových kyselín, karboxylátový anión, amidy a pod.).

V oblasti 2500 až 2000 cm^{-1} sa môžeme stretávať aj s valenčnými vibráciami skupín X-H, kde X sú ťažšie atómy ako P a Si. Tieto absorpcie sa nachádzajú obyčajne pri 2400, resp. 2220 cm^{-1} (korelačný diagram na obr. 5.25).

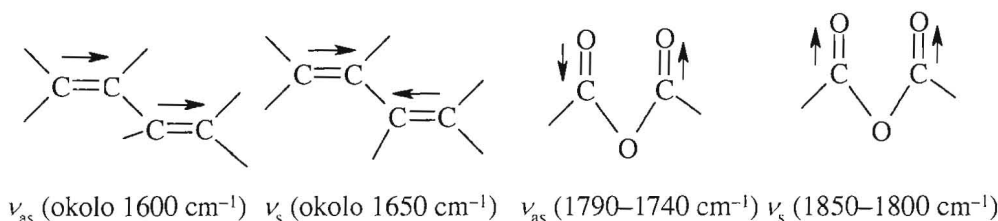
V tejto oblasti absorbuje aj CO_2 , ktorý niekedy pôsobí rušivo pri meraní infračervených spektier.

5.4.1.3 Oblasť valenčných vibrácií dvojitych väzieb (2000 až 1500 cm^{-1})

Oblasť medzi 2000 až 1500 cm^{-1} je oblasťou vibrácií dvojitych väzieb C=C, C=O, C=N a N=O (korelačné diagramy na obr. 5.27 a 5.28). Valenčná vibrácia $\nu(\text{C=O})$ je jedna z najjednoduchšie rozoznateľných vibrácií v IČ spektre. Je to obyčajne najintenzívnejší pás v spektre a v závislosti od typu prítomnej väzby C=O sa nachádza v oblasti 1830 až 1650 cm^{-1} . Poloha pásu závisí od elektronegativity pripojeného atómu a od druhu použitého rozpúšťadla. Je však potrebné zdôrazniť, že pre kovové karbony sa môže $\nu(\text{CO})$ nachádzať až v oblasti pod 2000 cm^{-1} .

Pás zodpovedajúci valenčnej vibrácii väzby C=C je oveľa slabší (vibrácia samotnej alebo symetricky substituovanej skupiny je neaktívna) a nachádza sa okolo 1650 cm^{-1} . Poloha ako aj jeho intenzita závisia opäť od druhu substituenta na uhlíkových atómoch. Pri konjugácii dvojitych väzieb dochádza k posunu ku kratším vlnčotom. Podobne aj aromatické zlúčeniny absorbujú okolo 1500 cm^{-1} .

V konjugovaných diénoch, anhydridoch karboxylových kyselín a podobných zlúčeninách je v dôsledku oddelenia dvojitych väzieb slabšia interakcia medzi vibráciami skupín C=X, čo sa prejaví menším rozdielom medzi vlnčotami pásov (obr. 5.31), ktoré patria valenčným antisymetrickým (ν_{as}) a symetrickým (ν_{s}) vibráciám skupín C=C a C=O a pod., v porovnaní so zlúčeninami obsahujúcimi kumulované väzby (obr. 5.26).



Obr. 5.31 Vibračné interakcie v diénoch a anhydridoch

Valenčné vibrácie väzieb C=N ležia v rovnakej oblasti ako väzby C=C, sú však omnoho intenzívnejšie.

Pri vlnčotach okolo 1650 až 1500 cm^{-1} sa prejavujú niektoré deformačné vibrácie, napr. skupín $-\text{NH}_2$ a $-\text{NH}$. Pre vylúčenie akýchkoľvek pochybností pred priradením pásov je vhodné skontrolovať prítomnosť valenčných vibrácií uvedených

skupín v oblasti okolo 3000 cm^{-1} . Ľahko ich rozlíšime deuterizáciou, ktorá spôsobuje posun k nižším vlnočtom.

Séria slabých pásov nachádzajúca sa v oblasti od 2000 cm^{-1} do 1650 cm^{-1} sa často používa na identifikáciu. Ide o kombinačné pásy substituovaných benzénov. Bolo zistené, že počet pásov, ich poloha a intenzita sa dá spoľahlivo použiť na identifikáciu typu substitúcie na benzénovom kruhu.

5.4.2 Oblasť skeletálnych vibrácií (oblasť „odtlačkov prstov“, 1500 až 600 cm^{-1})

Pri vibráciách, ktorých vlnočty sú väčšie než 1500 cm^{-1} , možno priradiť všetky pásy, ktoré sa nachádzajú v uvedenej oblasti. To nemožno povedať o pásoch, ktoré sa nachádzajú pod 1500 cm^{-1} . Okrem vibrácií opísaných v predchádzajúcej časti existujú tiež vibrácie, ktoré sú silne spriahnuté (delokalizované), tzn., že jednotlivé pásy nie je možné priradiť jednotlivým väzbám, ale sú charakteristické pre molekulu ako celok (práve tak ako odtlačky prstov pre človeka), pretože veľmi podobné molekuly poskytujú rozličné absorpčné pásy v tejto oblasti (korelačný diagram 5.29). Pozorované spektrum bude závisieť od uhlíkového skeletu a výsledné pásy majú pôvod vo vibrácii veľkej časti skeletu a pripojených funkčných skupín. Navyše, valenčné vibrácie C–C môžu byť spojené s deformačnými vibráciami C–H.

Okrem toho v tejto oblasti sa nachádzajú pásy zodpovedajúce vysoko charakteristickým vibráciám. V oblasti pod 1400 cm^{-1} sa objavujú pásy zlúčenín priradené valenčným vibráciám jednoduchých väzieb typu C–C, C–N, C–O. Pás valenčnej vibrácie skupiny C–O je jeden z pásov, ktorý môže byť užitočný z hľadiska identifikácie zlúčeniny. Ak sa v IČ spektrách v oblasti odtlačkov prstov nenachádza intenzívny pás, môžeme byť presvedčení o tom, že C–O väzba nie je prítomná. Poloha pásu uvedenej vibrácie sa však mení a môže sa nachádzať v oblasti 1400 až 1000 cm^{-1} .

Nitroskupina vykazuje dva silné pásy zodpovedajúce antisymetrickej a symetrickej valenčnej vibrácii v oblasti 1650 až 1500 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$, a 1370 až 1300 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$.

V spektrách aromatických zlúčenín sa pozorujú dva pásy pri 1600 a 1500 cm^{-1} zodpovedajúce valenčným vibráciám aromatického kruhu (ring stretching). Sú obyčajne ostré, ale premenlivej intenzity a niekedy sa pás pri 1600 cm^{-1} štiepi na dublet.

Aromatické zlúčeniny a alkény vykazujú v tejto oblasti ďalšie pásy, ktoré sú užitočnejšie z hľadiska identifikácie. Sú to mimorovinné deformačné vibrácie $\pi(\text{C–H})$, ktoré sa nachádzajú v oblasti 1000 až 700 cm^{-1} . Pri alkénoch sa poloha týchto pásov mení v závislosti od substitúcie, takže *cis* a *trans* alkény sa dajú odlíšiť.

V substituovaných benzénoch táto oblasť poskytuje informácie o spôsobe substitúcie na kruhu, pretože sa objavujú pásy charakteristické pre jednu, dve alebo tri C–H väzby. To znamená, že 1,2-disubstituovaný benzén má iné pásy ako 1,3- alebo 1,4-disubstituované benzény. Je potrebné zohľadniť, že valenčná vibrácia C–Cl sa nachádza okolo 700 cm^{-1} a táto vibrácia sa ľahko zamení s uvedenými vibráciami.

V oblasti pod 700 cm^{-1} sa prejavujú ešte valenčné vibrácie látok obsahujúcich väzby C–halogény (zistené vlnočty klesajú s rastúcou hmotnosťou halogénu) a väzieb C–S, S–S, Si–S, Si–Si.

V prípade anorganických látok nachádzame v tejto oblasti pásy zodpovedajúce vibráciám viazaných atómov v aniónoch (ako sú napr. sírany, fosforečnany a kremičitany). Pozorované pásy sú široké a nemajú výraznú štruktúru.

5.5 CHARAKTERISTICKÉ VLNOČTY PÁSOV V IČ SPEKTRÁCH MOLEKÚL NIEKTORÝCH ZLÚČENÍN

V nasledujúcej kapitole sa zameriame na charakteristické vlnočty pásov v infračervených spektrách molekúl niektorých organických a anorganických látok, ktoré sa najčastejšie študujú infračervenou spektroskopiou. Hodnoty vlnočtov charakteristických pásov v IČ spektrách týchto a niektorých ďalších najbežnejších typov zlúčenín sú uvedené v prílohe (13. kapitola) v tab. 13.2.1 až 13.2.23.

5.5.1 Organické zlúčeniny

5.5.1.1 Alkány

Alkány obsahujú len C–H a C–C väzby. Valenčné a deformačné C–H vibrácie alkánov sú zhrnuté v tab. 13.2.1 (typy vibrácií metylénovej a metylovej skupiny sú znázornené na obr. 5.6 a 5.7). Absorpčné pásy zodpovedajúce valenčným vibráciám C–C sa nachádzajú v oblasti odtlačkov prstov a sú obyčajne veľmi slabé. Majú teda veľmi malú diagnostickú hodnotu. V protiklade k tomu pásy zodpovedajúce valenčným vibráciám C–H sa nachádzajú pre nasýtené uhľovodíky pod 3000 cm^{-1} , sú obyčajne strednej intenzity a sú užitočné na odlíšenie od alkénov a aromatických zlúčenín, ktoré absorbujú nad 3000 cm^{-1} .

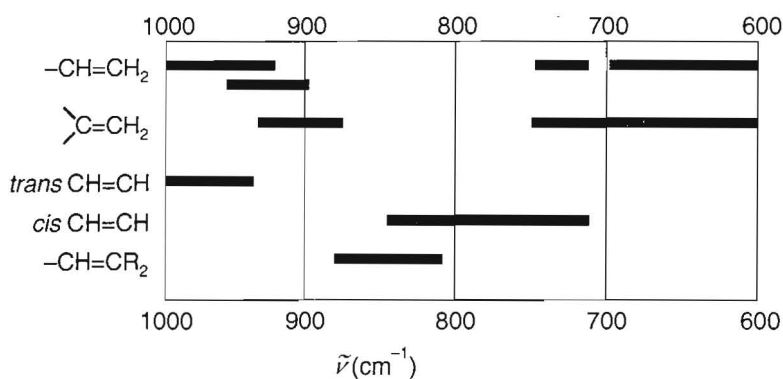
Rovinné deformačné vibrácie C–H sa nachádzajú v oblasti 1340 a 1470 cm^{-1} . Deformačné vibrácie metylových skupín izopropylu $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ sa v spektrách prejavujú dubletovými pásmi pri 1365 a 1385 cm^{-1} . Pás okolo 720 cm^{-1} zodpovedajúci rovinatej deformačnej vibrácii, $\rho(\text{CH}_2)$, sa pozoruje v spektrách alkánov, ktoré obsahujú aspoň štyri metylénové skupiny $(\text{CH}_2)_4$. V prípade kryštalických látok obsahujúcich metylénové skupiny sa pás okolo 720 cm^{-1} štiepi na dublet. Uvedenú vibráciu spolu so skeletovými vibráciami rozvetvených alkylových skupín (tab. 13.2.1) možno využiť na dôkaz štruktúry alkánov.

5.5.1.2 Alkény

Nenasýtené uhľovodíky možno určiť podľa pásov s vlnočtom vyšším než 3000 cm^{-1} , ak nie sú tieto pásy prekryté silným pásom alifatických skupín C–H, s maximom pod 3000 cm^{-1} (tab. 13.2.2). Prítomnosť izolovanej dvojitej väzby možno ďalej zistiť podľa pásu priradeného vibrácií $\nu(\text{C}=\text{C})$ v oblasti okolo $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$. Intenzita tohto pásu je však v niektorých prípadoch veľmi malá, takže nie je

charakteristickým a jasným dôkazom dvojitej väzby. Konjugácia dvojitej väzby s aromatickým kruhom spôsobuje zvýšenie intenzity pásu a zníženie jeho vlnočtu. Na spektrách látok s konjugovanými systémami (diény, triény a pod.) sa pozorujú dva pásy: jeden blízko 1600 cm^{-1} , druhý blízko 1650 cm^{-1} , pričom prvý pás je intenzívnejší. Prítomnosť pásu pri vlnočte okolo 1600 cm^{-1} svedčí o prítomnosti konjugovaného systému. Dôkaz dvojitých väzieb v molekulách organických zlúčenín infračervenou spektroskopiou je v mnohých prípadoch nepresvedčivý. Preto treba namerať ich ultrafialové spektrá, z ktorých možno jednoznačne dokázať, že ide o konjugovaný systém.

Na spektrách *trans*-izomérov badať silné absorpčné pásy okolo $\sim 970\text{ cm}^{-1}$ (obr. 5.32). *Cis*-izomér v tejto oblasti neabsorbuje alebo len slabô.



Obr. 5.32 Oblasti výskytu charakteristických pásov mimorovinných deformačných vibrácií $\chi(\text{CCH})$ alkénov

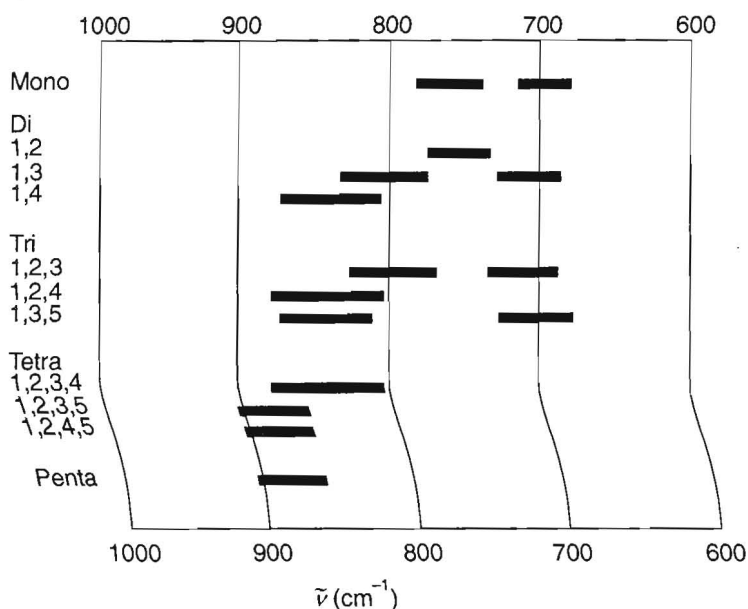
Konjugácia dvojitej väzby s nenasýtenou skupinou spôsobuje zvýšenie vlnočtov pásov $\chi(\text{CCH})$ pre *trans*- $\text{RCH}=\text{CHR}'$ na 990 cm^{-1} a pre *cis*- $\text{RCH}=\text{CHR}'$ do oblasti 700 až 820 cm^{-1} . Rovinné deformačné vibrácie skupín CH pri monosubstituovaných alkénoch $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ako aj *trans*- $\text{RCH}=\text{CHR}'$ sa pozorujú v oblasti 1290 až 1310 cm^{-1} , a v prípade disubstituovaných alkénov $\text{RR}'\text{H}=\text{CH}_2$ a pre *cis*- $\text{RCH}=\text{CHR}'$ sa pozorujú v oblasti 1410 až 1420 cm^{-1} . Overtón pásu vinylovej skupiny sa pozoruje okolo 1820 cm^{-1} .

5.5.1.3 Alkíny

Na spektrách nesymetricky substituovaných alkínov možno zistiť dva charakteristické pásy, ktoré patria valenčným vibráciám skupín $C\equiv C$ a $\equiv C-H$ (tab. 13.2.3). Monosubstituované alkíny absorbujú v oblasti 2100 až 2140 cm^{-1} a 1,2-disubstituované alkíny v oblasti 2150 až 2260 cm^{-1} . Konjugácia značne zvyšuje intenzitu pásu $\nu(C\equiv C)$. Prítomnosť symetrickej väzby $C\equiv C$ možno najlepšie dokázať Ramanovou spektroskopiou. Naviac, v spektrách alkínov možno pozorovať dva silné absorpčné pásy v oblasti okolo 3300 cm^{-1} , $\nu(\equiv C-H)$ a v oblasti 600 až 700 cm^{-1} , $\chi(CCH)$.

5.5.1.4 Aromatické zlúčeniny

Najdôležitejšie pásy na spektrách aromatických zlúčenín zodpovedajúce mimorovinným deformačným vibráciám sú v oblasti 900 až 650 cm^{-1} , $\chi(CCH)$, (tab. 13.2.5, pozri aj obr. 5.33).



Obr. 5.33 Oblasti výskytu charakteristických pásov mimorovinných deformačných vibrácií $\chi(CCH)$ substituovaných benzénov

Silné pásy mimorovinných deformačných vibrácií viac závisia od polohy než od charakteru substituenta. Poloha a tvary absorpčných pásov v oblasti 900 až 650 cm^{-1} sú charakteristické a možno ich použiť na určenie typu substitúcie (obr. 5.33).

Charakteristické absorpčné pásy valenčných vibrácií skupín $C-H$ možno pozorovať v oblasti 3000 až 3100 cm^{-1} . Slabé kombináčnne vibrácie a vyššie harmonické vibrácie v oblasti 2000 až 1650 cm^{-1} sú charakteristické pre druh substitúcie, ale možno ich pozorovať len na spektrách nameraných v koncentrovaných roztokoch,

alebo v kvetách s veľkými hrúbkami. Tieto pásy sú však často prekryté pásmi valenčných vibrácií skupín C=C a C=O.

Dva alebo tri pásy priradené valenčným vibráciám skupín C=C aromatického kruhu (vibrácie skeletu aromatického kruhu) sú pri týchto látkach v oblasti 1600 až 1500 cm^{-1} . Elektrónakceptorné substituenty, napr. skupina NO_2 , zapríčiňujú posun pásov v tejto oblasti k vyšším vlnčotom až o 30 cm^{-1} . V spektrách kondenzovaných aromatických zlúčenín sa zisťujú podobné absorpčné pásy ako v spektrách benzénu a jeho derivátov.

5.5.1.5 Alkoholy a fenoly

Najdôležitejšie pásy alkoholov a fenolov vyplývajú z valenčných vibrácií skupín O–H. Okrem týchto pásov sú na infračervenom spektre aj pásy valenčných vibrácií skupín C–O a deformačných vibrácií skupín C–O–H (tab. 13.2.6).

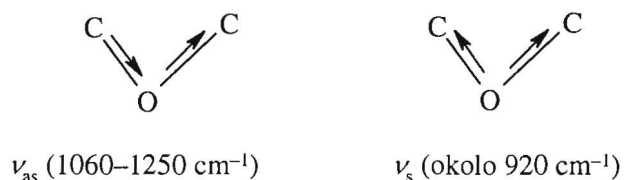
Vlnočty pásov $\nu(\text{OH})$ voľných hydroxylových skupín sa nachádzajú v oblasti 3590 až 3650 cm^{-1} . Prejavujú sa v spektrách hydroxyzlúčenín nameraných v parách, vo veľmi zriedených roztokoch a v prípade zlúčenín, kde stérické dôvody neumožňujú tvorbu vodíkových väzieb. Prítomnosť voľných hydroxylových skupín v molekulách organických zlúčenín možno na spektre veľmi ľahko zistiť, pretože v uvedenej oblasti nie sú absorpčné pásy iných skupín.

Vlnočty pásov $\nu(\text{OH})$ alkoholov a fenolov sú ovplyvnené charakterom substituenta, stérickými efektami a najmä vodíkovými väzbami. Vlnočty pásov $\nu(\text{OH})$ zapojených do vodíkovej väzby sú nižšie než vlnočty pásov voľných skupín O–H. V spektre sa pozorujú v pomerne širokej oblasti 2500 až 3570 cm^{-1} v závislosti od typu vodíkovej väzby (tab. 13.2.6). Tento pás poskytuje cenné štruktúrne informácie. Polšírka pásu dosahuje v niektorých prípadoch, najmä ak je hydroxylová skupina zapojená do intermolekulovej vodíkovej väzby a ide o polymérnu asociáciu, až 400 cm^{-1} . Často sa v spektrách roztokov pozorujú pásy zodpovedajúce voľným, ako aj vodíkovými väzbami viazaným hydroxylovým skupinám.

V spektrách alkoholov a fenolov sa pozorujú dva absorpčné pásy v oblasti 1400 až 1000 cm^{-1} , ktoré patria valenčnej vibrácii skupiny C–O a deformačnej vibrácii skupiny C–OH. Tieto pásy sú veľmi citlivé na vodíkové väzby. Vplyvom ich tvorby sa pásy posúvajú k nižším vlnčotom. Pás $\nu(\text{C–O})$ je intenzívnejší než $\delta(\text{COH})$ a patrí k najintenzívnejším v spektre.

5.5.1.6 Étery a peroxidy

Pretože relatívne atómové hmotnosti kyslíkového a uhlíkového atómu, ako aj energie väzieb C–O a C–C sa veľmi nelíšia, vlnočty pásov éterov zodpovedajúce väzbe C–O nie sú charakteristické. Intenzity pásov sú väčšie v dôsledku väčšej zmeny dipólového momentu počas vibrácie v porovnaní s väzbami C–C. Identifikácia skupiny C–O–C v molekulách organických zlúčenín nie je ľahká, pretože mnohé zlúčeniny obsahujú väzby C–O. Preto pás pri vlnčote 1100 alebo 1250 cm^{-1} poukazuje len na prítomnosť väzby C–O alebo =C–O.



Obr. 5.34 Asymetrická a symetrická valenčná vibrácia COC skupiny

Z valenčných vibrácií skupiny C–O–C je pri symetrických éteroch v infračervenom spektre aktívna len antisymetrická vibrácia (obr. 5.34), kým symetrická vibrácia je aktívna len v Ramanovom spektre. Pri alifatických éteroch sa silné pásy $\nu_{as}(\text{C–O–C})$ nachádzajú v spektrách v oblasti 1060 až 1150 cm^{-1} , zvyčajne blízko 1100 cm^{-1} (tab. 13.2.7). Arylétery, alkyl-arylétery alebo vinylétery absorbujú v oblasti 1200 až 1275 cm^{-1} . V tejto oblasti takisto absorbujú estery karboxylových kyselín a laktóny, takže v niektorých prípadoch ťažko rozlíšiť tieto skupiny. Alifatické peroxididy absorbujú v oblasti 820 až 890 cm^{-1} .

5.5.1.7 Amíny a soli amínov

Primárne amíny majú na spektrách meraných v zriedených roztokoch dva absorpčné pásy v oblasti 3300 až 3500 cm^{-1} (tab. 13.2.8). Prvý pás blízko 3500 cm^{-1} je priradený valenčným antisymetrickým vibráciám $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ a druhý pás blízko vlnočtu 3400 cm^{-1} valenčným symetrickým vibráciám $\nu_s(\text{NH}_2)$.

Sekundárne amíny majú v oblasti 3300 až 3500 cm^{-1} iba jeden pás veľmi citlivý na zmeny štruktúry. V tejto oblasti absorbujú aj niektoré heterocyklické amíny, ako pyrol, karbazol, sekundárne amíny, skupiny alkaloidov atď. Terciárne amíny v uvedených oblastiach neabsorbujú.

Či skúmaná látka je alebo nie je amínom najvhodnejšie zistíme tak, že vzorku zmiešame s koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, alebo na ňu pôsobíme chlorovodíkom. Ak ide o primárny alebo sekundárny amín, objaví sa na spektre široký pás v oblasti 2250 až 3000 cm^{-1} prekrývaný pásmi $\nu(\text{C–H})$. V prípade terciárneho amínu je pás $\nu(\text{N–H})$ amóniovej soli oddelený od pásu $\nu(\text{C–H})$.

V spektrách amónnych solí v roztokoch možno v tuhom stave pozorovať niekoľko pásov v oblastiach okolo ~3000 a niekedy aj v oblastiach ~2500 a ~2000 cm^{-1} patriacich vibráciám $\nu(\text{NH}_3^+)$. Široké pásy zodpovedajúce vibráciám $\nu(\text{NH}_2^+)$ a $\nu(\text{NH}^+)$ amóniových skupín sa pozorujú v oblasti 2250 až 2700 cm^{-1} .

Deformačné vibrácie skupín NH_2 mnohých primárnych amínov sa prejavujú na spektrách v oblasti 1560 až 1650 cm^{-1} ako stredne silné pásy. Na spektrách sekundárnych amínov sa pozorujú v oblasti 1490 až 1580 cm^{-1} veľmi slabé pásy, kým v prípade aromatických amínov sa tieto pásy čiastočne prekrývajú pásmi $\nu(\text{C=C})$. Väčšina primárnych amínov má okrem pásov v uvedenej oblasti široký absorpčný pás v oblasti 900 až 650 cm^{-1} , ktorý patrí deformačným vibráciám skupín NH_2 . Skupina NH_3^+ absorbuje pri vlnočte ~1600 cm^{-1} , $\delta_{as}(\text{NH}_3^+)$ a pri vlnočte ~1500 cm^{-1} , $\delta_s(\text{NH}_3^+)$.

Vlnočty pásov valenčných vibrácií skupín C–N na spektrách acyklických nasýtených amínov sa prejavujú v oblasti 1400 až 1000 cm^{-1} . Pretože tento pás je pomerne slabý a nachádza sa v širokom rozsahu spektra, nie je vhodný na identifikáciu

amínov. Pre aromatické amíny sú však vlnočty pásov $\nu(\text{C-N})$ charakteristické, pretože tieto pásy sú silnejšie a okrem toho sa objavujú v menšom rozsahu spektra 1250 až 1340 cm^{-1} (primárne), 1280 až 1350 cm^{-1} (sekundárne) a 1310 až 1360 cm^{-1} (terciárne).

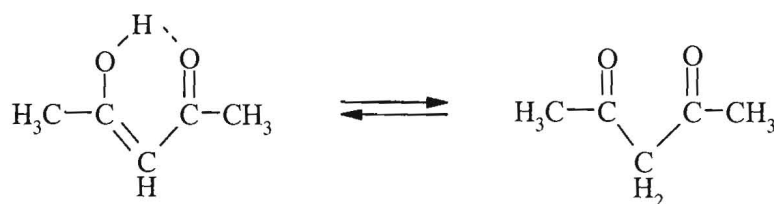
5.5.1.8 Karbonylové zlúčeniny

Vlnočty pásov $\nu(\text{C=O})$ pri rôznych karbonylových zlúčeninách, ako ketónoch, aldehydoch, karboxylových kyselinách, esteroch, laktónoch, acylhalogenidoch, anhydridoch a laktámoch sú v oblasti 1620 až 1870 cm^{-1} (obr. 5.28). V tab. 13.2.9 až 13.2.14 sa uvádzajú konkrétne hodnoty pre jednotlivé typy zlúčení. Prítomnosť skupiny C=O v molekule organickej zlúčeniny možno na spektre veľmi ľahko zistiť, pretože pásy $\nu(\text{C=O})$ sú veľmi intenzívne a ich vlnočty je pomerne stály. Ak sú však vlnočty pásov $\nu(\text{C=O})$ posunuté, napr. vplyvom elektrónodorných substituentov naviazaných na karbonylovú skupinu do oblasti, v ktorej absorbujú iné skupiny, napr. C=C alebo C=N , vtedy je identifikácia pásov sťažená. V takýchto prípadoch sa na rozlíšenie pásov C=O , C=C a C=N vyžaduje merať spektrá v rôznych rozpúšťadlách. Vlnočty a intenzitu pásov $\nu(\text{C=O})$ výraznejšie ovplyvňuje: skupenstvo, elektrónové efekty substituentov viazaných bezprostredne na karbonylovej skupine, konjugácia, napätie kruhu a vodíkové väzby.

Ketóny

Vlnočty pásov $\nu(\text{C=O})$ alifatických ketónov a cyklických šesťčlankových alebo viacčlankových ketónov sa na spektrách v nepolárnych rozpúšťadlách prejavia v oblasti 1705 až 1725 cm^{-1} (tab. 13.2.9). Konjugácia karbonylovej skupiny s dvojíťmi väzbami alebo benzénovým jadrom spôsobuje posun maxima absorpčného pásu karbonylovej skupiny do oblasti 1660 až 1700 cm^{-1} . Ak sú atómy vodíky na atóme uhlíka v susedstve karbonylovej skupiny nahradené elektronegatívnejším atómom, napr. chlóróm alebo brómom (so záporným indukčným efektom), zvýšenie elektrónovej afinity atómu halogénu zapríčiňuje zvýšenie elektrónovej hustoty na väzbe C=O . Preto dĺžka väzby C=O je kratšia a vlnočty pásu $\nu(\text{C=O})$ vyšší až o 40 cm^{-1} v porovnaní s alifatickými ketónmi.

Na spektrách β -diketónov, pri ktorých sa zistila oxo-enolová tautoméria (obr. 5.35), vidieť v oblasti 1640 až 1540 cm^{-1} široký pás ($\nu(\text{C=O}) + \nu(\text{C=C})$, enol forma).



Obr. 5.35 Oxo-enolová tautoméria acetylacetónu

Na spektre acetylacetónu je napr. široký pás v uvedenej oblasti a stredne silný pás pri vlnočte 1709 cm^{-1} , zapríčinený vibráciami skupín C=O v oxoforme.

Napätie kruhu, ktorý obsahuje skupinu C=O, zapríčiňuje zvýšenie vlnočtu pásu tejto skupiny. Čím je napätie väčšie, tým sú pásy $\nu(\text{C}=\text{O})$ posunuté k vyšším vlnočtom. Pre 4-členné cyklické ketóny až do oblasti okolo 1780 cm^{-1} .

Aldehydy

Alifatické aldehydy absorbujú v oblasti 1720 až 1740 cm^{-1} (tab. 13.2.10). Prítomnosť dvojitej väzby na α -uhlíkovom atóme zapríčiňuje zmenšenie vlnočtu pásu $\nu(\text{C}=\text{O})$ na 1680 až 1705 cm^{-1} . Rozšírenie konjugácie spôsobuje ďalší pokles vlnočtov karbonylovej skupiny.

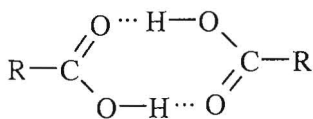
V dôsledku Fermiho rezonancie valenčnej vibrácie skupiny C-H s deformačnou vibráciou skupiny H-C-O ($\tilde{\nu} = 1392\text{ cm}^{-1}$) aldehydovej skupiny pozoruje sa na spektrách aldehydov dublet v oblasti 2700 až 2900 cm^{-1} , pričom pás okolo 2720 cm^{-1} považujeme za dôkaz aldehydovej skupiny.

Aromatické aldehydy absorbujú v oblasti 1695 až 1715 cm^{-1} . Vlnočty pásu $\nu(\text{C}=\text{O})$ pri týchto zlúčeninách veľmi ovplyvňuje nielen charakter substituenta, ale aj jeho poloha na aromatickom jadre vzhľadom na aldehydovú skupinu.

V niektorých prípadoch nemožno z IČ spektra zistiť prítomnosť aldehydickej a oxo skupiny v molekulách zlúčenín, a to najmä ak sú vlnočty vibrácií týchto skupín veľmi blízke alebo sa prekrývajú. V takom prípade prítomnosť aldehydickej skupiny možno najspôhlivejšie zistiť $^1\text{H NMR}$ spektrometriou.

Karboxylové kyseliny

V kvapalnom alebo tuhom stave existujú karboxylové kyseliny vo forme dimérov (obr. 5.36) alebo trimérov v dôsledku prítomnosti vodíkových väzieb. Vlnočty pásu voľných skupín OH karboxylových kyselín možno pozorovať len vo veľmi zriedených roztokoch alebo v plynnej fáze. V oboch prípadoch sa však prejavujú vlnočty pásu voľných a asociovaných skupín C=O a OH.



Obr. 5.36 Diména štruktúra karboxylových kyselín

Charakteristickými vlnočtami karboxylových kyselín sú vlnočty pásu $\nu(\text{C}=\text{O})$ a $\nu(\text{O}-\text{H})$ karboxylových skupín (tab. 13.2.11).

Pás $\nu(\text{C}=\text{O})$ karbonylovej skupiny nasýtených karboxylových kyselín je v oblasti 1700 až 1725 cm^{-1} (namerané v tuhých, kvapalných alebo v koncentrovaných roztokoch). Substitúcia vodíkových atómov na α -uhlíkovom atóme elektronegatívnym atómom zapríčiňuje posun pásu $\nu(\text{C}=\text{O})$ k vyšším vlnočtom. Nenasýtené a aromatické kyseliny absorbujú v oblasti 1680 až 1715 cm^{-1} . Rozšírenie konjugácie má veľmi malý vplyv na vlnočet pásu $\nu(\text{C}=\text{O})$.

Všeobecne intramolekulová vodíková väzba znižuje vlnočty pásu $\nu(\text{C}=\text{O})$ oveľa viac než intermolekulová väzba.

Vlnočty pásu, ktoré patria valenčným vibráciám skupín C-O, sa na spektrách karboxylových kyselín prejavujú v oblasti 1395 až 1440 cm^{-1} a pásy deformačných

vibrácií COH v oblasti 1210 až 1320 cm^{-1} . Pás blízko 1400 cm^{-1} je slabý, kým pás blízko 1250 cm^{-1} je silný. Valenčné vibrácie karboxylátového iónu sa prejavujú na spektrách dvoma silnými pásmi: v oblasti 1550 až 1610 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ a v oblasti 1300 až 1420 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$.

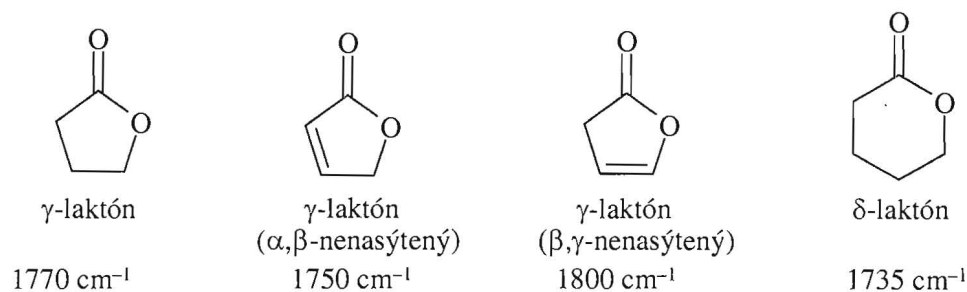
Na spektrách karboxylových kyselín sa pozorujú veľmi široké absorpčné pásy valenčných vibrácií skupín OH v oblasti 3300 až 2500 cm^{-1} . V oblasti 2700 až 2500 cm^{-1} je často niekoľko slabších pásov.

V spektrách aminokyselín vidieť charakteristické pásy aminoskupín a karboxylových skupín. V oblasti vibrácií skupín N–H pri vlnochte 3500 až 3300 cm^{-1} sa nepozorujú pásy, ale výrazne pásy sú pri vlnochte približne 3070 cm^{-1} , $\nu(\text{NH}_3^+)$. Pásy valenčných vibrácií skupín COO^- v karboxylovom anióne sú výrazné a pozorujú sa v oblasti 1600 až 1560 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ a v oblasti 1420 až 1380 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$.

Estery a laktóny

Na spektrách esterov a laktónov sa pozorujú dva charakteristické absorpčné pásy: $\nu(\text{C}=\text{O})$, nasýtené estery v oblasti 1735 až 1750 cm^{-1} , nenasýtené estery v oblasti 1715 až 1730 cm^{-1} a pásy valenčných vibrácií skupín C–O (tab. 13.2.12). V porovnaní s ketónmi sú vlnochty pásov $\nu(\text{C}=\text{O})$ pri esteroch vyššie. Ak je v molekule esteru súčasne prítomná oxo skupina, môžu sa niekedy pásy týchto skupín prekrývať. Estery možno od ketónov odlíšiť podľa pása $\nu(\text{C}-\text{O})$, ktorý je na spektrách esterov veľmi silný a v prípade ketónov chýba. V prípade prekrývania pása $\nu(\text{C}=\text{O})$ esterov alebo laktónov s pásom $\nu(\text{C}=\text{O})$ karboxylových kyselín, možno tieto látky rozlíšiť podľa pása $\nu(\text{O}-\text{H})$.

Nasýtené γ -laktóny absorbujú pri vyšších vlnochtoch ako estery s lineárnym reťazcom, napr. γ -valerolaktón má pás $\nu(\text{C}=\text{O})$ pri vlnochte 1770 cm^{-1} (obr. 5.37). α, β -Nenasýtené γ -laktóny absorbujú pri nižších vlnochtoch asi o 20 cm^{-1} . Naopak, β, γ -nenasýtené γ -laktóny absorbujú v oblasti okolo $\sim 1800 \text{ cm}^{-1}$. Nasýtené δ -laktóny absorbujú v tej istej oblasti ako estery (od 1735 do 1750 cm^{-1}).



Obr. 5. 37 Vlnochet vibrácií karbonylovej skupiny rôznych typov laktónov

Vplyv konjugácie vedie k podobnému zníženiu vlnochtu ako v prípade nenasýtených γ -laktónov na hodnotu okolo 1720 cm^{-1} .

Vlnochty pásov $\nu(\text{C}-\text{O})$ pri esteroch sú v oblasti 1100 až 1300 cm^{-1} . Estery α, β -nenasýtených kyselín (akryláty, fumaráty, maleináty) a estery aromatických kyselín

(benzoáty a ftaláty) majú na spektrách dva silné absorpčné pásy: v oblasti 1200 až 1310 cm^{-1} a v oblasti 1100 až 1180 cm^{-1} . Vlnočty pásov $\nu(\text{C}-\text{O})$ laktónov sa pozorujú v oblasti 1100 až 1250 cm^{-1} .

Anhydridy kyselín

Na spektrách anhydridov sa prejavujú v oblasti karbonylových vlnočtov dva pásy zapríčinené vibračnou interakciou. Nasýtené alifatické alebo cyklické anhydridy vykazujú prvý pás pri vlnočtoch 1800 až 1870 cm^{-1} a druhý pás v oblasti 1740 až 1800 cm^{-1} (tab. 13.2.13). Na spektrách nenasýtených anhydridov sa pozorujú pásy pri nižších vlnočtoch 1780 až 1830 cm^{-1} (prvý pás) a v oblasti 1710 až 1770 cm^{-1} (druhý pás). Intenzity oboch pásov závisia od štruktúry anhydridu, napr. pre necyklické anhydridy je intenzívnejší prvý pás a opačne pre cyklické anhydridy pás pri nižšom vlnočte. Cyklické anhydridy s napätím v kruhu absorbujú pri vyšších vlnočtoch.

Vlnočty pásov $\nu(\text{C}-\text{O})$ anhydridov s lineárnym reťazcom sa prejavujú v oblasti 1050 až 1170 cm^{-1} , kým pri cyklických anhydridoch v oblasti 1200 až 1300 cm^{-1} .

Acylohalogenidy

Nasýtené chloridy karboxylových kyselín vykazujú intenzívne pásy absorpcie karbonylovej skupiny v oblasti 1790 až 1815 cm^{-1} (tab. 13.2.13). Acylfluoridy absorbujú pri vyššom vlnočte a naopak acylbromidy a acyljodidy pri nižšom vlnočte v porovnaní s acylchloridmi. Prítomnosť násobnej väzby alebo aromatického substituenta na α -uhlíkovom atóme zapríčiňuje posun vlnočtov pásov $\nu(\text{C}=\text{O})$ k nižším hodnotám vlnočtov do oblasti 1750 až 1790 cm^{-1} .

Amidy kyselín

Na spektrách amidov kyselín vidieť okrem iných pásov dva až štyri charakteristické absorpčné pásy zapríčinené vibráciami skupín $\text{C}=\text{O}$ a $\text{N}-\text{H}$ (tab. 13.2.14). Často sa tieto pásy označujú rímskymi číslami I, II, III a IV.

Primárne amidy kyselín absorbujú v oblasti blízko vlnočtu 1650 cm^{-1} v tuhom stave a okolo 1690 cm^{-1} v zriedených roztokoch. Vlnočet pásu $\nu(\text{C}=\text{O})$ závisí od charakteru substituenta naviazaného na uhlíkovom atóme karbonylovej skupiny a skupenstva, v ktorom sa spektrá amidov merajú. Sekundárne *N*-substituované amidy kyselín absorbujú v oblasti 1630 až 1680 cm^{-1} v tuhom stave a v oblasti 1670 až 1700 cm^{-1} v zriedených roztokoch. Terciárne amidy kyselín majú v spektrách silný I. pás amidov v oblasti 1630 až 1670 cm^{-1} .

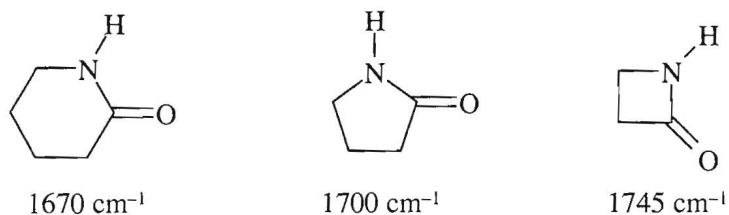
Na spektrách primárnych amidov sa pozoruje silný absorpčný pás (II. pás amidov) v oblasti 1620 až 1650 cm^{-1} v tuhom stave a 1590 až 1620 cm^{-1} v zriedených roztokoch. II. pás amidov je zvyčajne slabší ako I. pás amidov. II. pás pri sekundárnych amidoch kyselín je v oblasti 1515 až 1570 cm^{-1} (v tuhom stave) a v oblasti 1510 až 1550 cm^{-1} (v zriedených roztokoch). Na spektrách sekundárnych amidov vidieť ďalšie charakteristické pásy v oblasti 1310 až 1200 cm^{-1} (III. pás amidov), v oblasti 620 cm^{-1} (IV. pás amidov).

Vlnočty pásov $\nu(\text{N}-\text{H})$ závisia od koncentrácie. V tuhom stave sa na spektrách primárnych amidov pozorujú dva široké pásy pri ~ 3350 a ~ 3180 cm^{-1} . Vo veľmi

zriedených roztokoch sa pri dobrej rozlišovacej schopnosti prístroja pozoruje na spektrách sekundárnych amidov dublet skupín N–H v oblasti 3400 až 3460 cm^{-1} poukazujúcich na prítomnosť rotačných izomérov (*s-cis* a *s-trans*).

Laktámy

Laktámy až po tie s 9-článkovým kruhom nemajú pri $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ na rozdiel od amidov kyselín na spektrách pás deformačných vibrácií skupín N–H, čo sa využíva na ich identifikáciu. So zvyšovaním napätia v kruhoch laktámov sa podobne ako pri cyklických ketónoch posúvajú pásy $\nu(\text{C}=\text{O})$ k vyšším vlnčotom (obr. 5.38 a tab. 13.2.14).



Obr. 5.38 Vlnčot vibrácií karbonylovej skupiny v rôznych typoch laktámov

Niektoré trendy pozorované v infračervených spektrách karbonylových zlúčenín

Niektoré všeobecné pravidlá pre polohu pásov karbonylovej skupiny v jednotlivých typoch zlúčenín môžeme zhrnúť nasledovne:

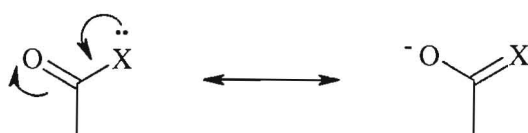
A. V zlúčeninách obsahujúcich skupinu typu R–COX– platí, že čím vyššia je elektronegativita skupiny X, tým vyšší je vlnčot vibrácie karbonylovej skupiny. Vzrastajúci –I efekt atómu halogénu spôsobuje vzrast vlnčotu vibrácie $\nu(\text{C}=\text{O})$ a pre acylhalogenidy sa pozoruje nasledovné poradie hodnôt vlnčotov:



Podobne sa pre amidy (X = NR₂), estery (X = OR) a acylfluoridy (X = F) pozoruje poradie vzrastu vlnčotu vibrácie v súhlase so vzrastom elektronegativity atómov (N < O < F) naviazaných na karbonylovú skupinu:



Na druhej strane ketóny (X = CR₃), pre ktoré je typická hodnota $\nu(\text{C}=\text{O})$ okolo 1710 cm^{-1} sa nachádzajú uprostred medzi esterami (okolo 1740 cm^{-1}) a amidmi (okolo 1680 cm^{-1}), čo dokazuje, že elektronegativita atómu X nie je jediný faktor, ktorý vplýva na hodnotu valenčnej vibrácie $\nu(\text{C}=\text{O})$. Prekrytie voľného elektrónového páru atómu X s väzbovými orbitálmi C=O znižuje dvojitý charakter tejto väzby. Prekrytie bude tým účinnejšie, čím bude energia voľného elektrónového páru väčšia. Menej elektronegatívny atóm X má väčšiu energiu orbitálov s voľným elektrónovým párom a jeho účinnejšie prekrytie znižuje π -väzbový charakter C=O väzby (obr. 5.39).



Obr. 5. 39 Prekrytie voľného elektrónového páru atómu X s väzbovými orbitálmi C=O

Zmenšovanie π -väzbového charakteru C=O väzby spôsobuje zníženie vlnočtu valenčnej vibrácie C=O v amidoch v porovnaní s ketónmi, hoci elektronegativita atómu dusíka je väčšia než uhlíka. Na druhej strane väčšia elektronegativita atómu kyslíka, spojená s menej efektívnym π -prekrytím voľného elektrónového páru, spôsobuje väčšiu hodnotu vlnočtu esterov v porovnaní s ketónmi.

Podobne hyperkonjugatívny efekt susednej skupiny C-H (alebo C-C) spôsobuje redukcii dvojitého charakteru väzby C=O v ketónoch a zmenšenie valenčnej vibrácie $\nu(\text{C}=\text{O})$ (typická hodnota 1710 cm^{-1}) v porovnaní s aldehydmi (typická hodnota 1730 cm^{-1}).

B. Nenasýtená väzba v polohe α , β - spôsobuje zníženie vlnočtu o 15 až 40 cm^{-1} . Aj v tomto prípade konjugácia zmenšuje dvojitý charakter C=O väzby (obr. 5.40). Podstatne menší vplyv α,β -konjugácie sa však pozoruje v prípade amidov, kde sa pozoruje len malý posun, a to obyčajne k vyšším vlnočtom. Ďalšie rozšírenie konjugácie má relatívne malý vplyv.



Obr. 5. 40 Konjugácia dvojitej väzby s väzbou C=O

C. Napätie kruhu v cyklických zlúčeninách spôsobuje relatívne veľký posun k vyšším vlnočtom. Táto skutočnosť poskytuje spoľahlivú možnosť odlíšenia 4-, 5- a viacčlánkových kruhov ketónov, laktónov a laktámov. Šesť- a viacčlánkové ketóny vykazujú podobné hodnoty vlnočtov ako necyklické zlúčeniny.

D. Vodíková väzba na karbonylovú skupinu spôsobuje posun vlnočtov k nižším hodnotám o 40 až 60 cm^{-1} . Kyseliny, amidy, enol formy β -ketónov, *o*-hydroxo- a *o*-aminofenylkarbonylové zlúčeniny vykazujú tento efekt. Všetky karbonylové zlúčeniny vykazujú o niečo nižšie hodnoty v prípade valenčnej vibrácie karbonylovej skupiny nameranej v tuhom stave v porovnaní s hodnotami v zriedenom roztoku.

5.5.1.9 Nitrily, izonitrily, iminoderiváty a azozlúčeniny

Na spektrách nitrilov možno zistiť absorpčné pásy v oblasti 2300 až 2000 cm^{-1} , ktoré prináležia valenčným vibráciám skupín $\text{C}\equiv\text{N}$ (tab. 13.2.15). Vlnočet tohto pásu závisí od typu nitrilu (nasýtený, nenasýtený alebo aromatický). Pásy $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ sú pomerne slabé. Charakter substituenta nadviazaného na nitrilovú skupinu relatívne málo ovplyvňuje vlnočty pásov $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. Oveľa viac však ovplyvňuje intenzitu týchto pásov. Izonitrily absorbujú v oblasti 2110 až 2150 cm^{-1} .

Iminoderiváty typu $R^1R^2C=NR^3$ možno považovať za deriváty aldehydov – aldimíny, ketónov – ketimíny (napr. $R^3 = H$, alkyl alebo aryl), hydrazóny ($R^3 = NH_2$), oxímy ($R^3 = OH$) a pod. Ak R^2 je OR alebo NR_2 hovoríme o iminoéterocho alebo amidínoch.

Alifatické a nekonjugované iminoderiváty absorbujú v oblasti 1640 až 1690 cm^{-1} , $\nu(C=N)$. Pri α,β -nenasýtených iminoderivátoch sa pozoruje absorpčný pás pri vlnočte 1630 až 1660 cm^{-1} ; α,β -nenasýtené cyklické iminoderiváty absorbujú v oblasti 1480 až 1660 cm^{-1} .

Protonizovaná iminová skupina $C=NH^+$ absorbuje v oblasti 2300 až 2500 cm^{-1} ako aj okolo 2000 cm^{-1} (imóniový pás), ale amóniová skupina NH^+ v tejto oblasti neabsorbuje. Pásky valenčnej vibrácie $\nu(C=NH^+)$ sa nachádzajú v oblasti 1640 až 1690 cm^{-1} .

Pri niektorých azozlúčeninách sa absorpcia skupiny $N=N$ prejavuje v oblasti 1575 až 1630 cm^{-1} . Pri aromatických, nenásýtených a niektorých heterocyklických azozlúčeninách (napr. triazoly, tetrazoly a pod.) je veľmi ťažko určiť vlnočty pásov $\nu(N=N)$, pretože dochádza k spriahnutiu vibrácií.

5.5.1.10 Nitrozlúčeniny, nitráty, nitrózozlúčeniny a nitrity

Vlnočty pásov $\nu(NO_2)$ pri jednoduchých nitrozlúčeninách ($C-NO_2$) sa na spektrách pozorujú v oblasti 1500 až 1570 cm^{-1} , $\nu_{as}(NO_2)$, a 1300 až 1370 cm^{-1} , $\nu_s(NO_2)$, (tab. 13.2.16). Charakter substituenta, konjugácia a sterické efekty značne ovplyvňujú vlnočty pásov $\nu(NO_2)$ nitrozlúčení. Aromatické nitrozlúčeniny absorbujú v oblasti 1550 až 1510 cm^{-1} , $\nu_{as}(NO_2)$, a v oblasti 1335 až 1365 cm^{-1} , $\nu_s(NO_2)$. Na spektrách nitrátov ($O-NO_2$) sa nachádzajú silné absorpčné pásky valenčných antisymetrických a symetrických vibrácií skupín NO_2 v oblasti 1600 až 1650 a 1250 až 1300 cm^{-1} . Nitroamíny, $N-NO_2$ absorbujú v oblasti 1550 až 1630 cm^{-1} a 1250 až 1300 cm^{-1} . Deformačné vibrácie skupín NO_2 sa pozorujú v oblasti vlnočtov 500 až 800 cm^{-1} .

Nitrity, $O-N=O$ sa prejavujú dvoma veľmi silnými absorpčnými pásmi v oblasti 1610 až 1680 cm^{-1} , ktoré prináležia vibráciám *cis*- alebo *trans*-foriem nitritovej štruktúry, pričom pásky *trans*-foriem sú pri vyšších vlnočtoch a sú intenzívnejšie než pásky *cis*-foriem. Nitrózozlúčeniny obsahujúce skupinu $C-N=O$ absorbujú v oblasti 1500 až 1600 cm^{-1} . Nitrózoamíny, $N-N=O$ a iné *N*-nitrózozlúčeniny absorbujú v oblasti 1430 až 1500 cm^{-1} .

5.5.1.11 Heterocyklické aromatické zlúčeniny

Na spektrách päťčlánkových heterocyklických aromatických zlúčení s jedným heteroatómom ($X = S$, tiofén; $X = O$, furán a $X = NH$, pyrol) sa nachádzajú pásky valenčných vibrácií $C-H$ skupín v oblasti 3050 až 3165 cm^{-1} , ako aj charakteristické pásky deformačných vibrácií $C-H$ a skeletových vibrácií v oblasti 700 až 1255 cm^{-1} (tab. 13.2.17), ktoré podobne ako u aromatických zlúčení závisia od typu substitúcie. V oblasti 1350 až 1650 cm^{-1} sa v prípade päťčlánkových heterocyklických zlúčení pozorujú tri pásky spôsobené valenčnými vibráciami $C=C$

a skeletovými vibráciami kruhu. Pre šesťčlánkové heterocyklické zlúčeniny sa v uvedenej oblasti pozorujú štyri pásy.

5.5.1.12 Halogénzlúčeniny

Na spektrách halogénzlúčenín sa pozorujú pásy $\nu(\text{C-Hal})$ v pomerne širokej oblasti spektra v závislosti od charakteru a počtu halogénov (tab. 13.2.18). Fluórderiváty absorbujú v oblasti 1000 až 1400 cm^{-1} . Pásy $\nu(\text{C-F})$ sú veľmi intenzívne, čo možno využiť pri ich identifikácii. Prítomnosť fluóru zapríčiňuje veľké zvýšenie vlnočtov pásov $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{C=C})$ a $\nu(\text{C=O})$. Chlórderiváty absorbujú v oblasti 600 až 800 cm^{-1} . Pásy $\nu(\text{C-Cl})$ sú menej intenzívne ako pásy $\nu(\text{C-F})$. Vplyv atómu chlóru na pásy $\nu(\text{C=C})$ a $\nu(\text{C=O})$ susediacich skupín C=O je omnoho menší ako pri fluórderivátoch. Brómderiváty absorbujú v oblasti 500 až 600 cm^{-1} a jódderiváty absorbujú v oblasti okolo 500 cm^{-1} .

5.5.1.13 Organické zlúčeniny síry

Valenčné vibrácie skupín S-H v tioloch sa prejavujú pri vlnočtoch 2550 až 2600 cm^{-1} (tab. 13.2.19). Absorpcia v tejto oblasti je však slabá a v zriedených roztokoch sa nepozoruje.

Sulfidy veľmi slabo absorbujú v oblasti 600 až 700 cm^{-1} , $\nu(\text{C-S})$, takže ich slabé absorpčné pásy nemajú veľký význam pri výskume štruktúry. V Ramanovom spektre sa však objavuje intenzívny pás. Podobne ako pri sulfidoch sú aj pásy $\nu(\text{S-S})$ disulfidov v oblasti 400 až 500 cm^{-1} veľmi slabé. Organické zlúčeniny síry obsahujúce skupiny SO a SO_2 veľmi silne absorbujú v oblasti 1030 až 1350 cm^{-1} . Sulfoxidy obsahujúce skupinu SO absorbujú v oblasti 1030 až 1070 cm^{-1} . Sulfóny (obsahujú skupinu $-\text{SO}_2$) absorbujú v oblasti 1300 až 1350 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, a 1120 až 1160 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$. Pásy sulfónov na spektre možno veľmi ľahko rozlíšiť, pretože sú veľmi intenzívne a rozštepujú sa na niekoľko pásov, ak sa ich spektrá namerajú v tuhom stave.

Sulfochloridy absorbujú v oblasti 1375 až 1410 cm^{-1} , $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, a 1170 až 1205 cm^{-1} , $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$. Sulfonamidy ($-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{SO}_2\text{NHR}$ a $-\text{SO}_2\text{NR}_2$) v roztokoch absorbujú v oblasti 1300 až 1350 cm^{-1} a 1140 až 1180 cm^{-1} .

5.5.2 Anorganické zlúčeniny

5.5.2.1 Zlúčeniny bóru

V rozmanitých typoch bóranov obsahujúcich skupiny BH a BH_2 sa pozorujú pásy v oblasti 2200 až 2640 cm^{-1} (tab. 13.2.20) spôsobené valenčnými vibráciami väzieb B-H s koncovými atómami vodíka. V prípade skupiny BH_2 sa v uvedenej oblasti pozoruje dublet spôsobený symetrickou a antisymetrickou vibráciou uvedenej skupiny. Navyše, v oblasti 1540 až 2220 cm^{-1} sa pozoruje viacero pásov spôsobených vibráciami B-H mostíkovo viazaných atómov vodíka v skupine $\text{B}\cdots\text{H}\cdots\text{B}$. Okrem

uvedených valenčných vibrácií sa v spektrách boránov v oblasti 1140 až 1205 cm^{-1} a 920 až 975 cm^{-1} pozorujú pásy priradené rovinnej a mimorovinnej deformačnej vibrácii BH_2 skupiny.

Oxozlúčeniny bóru obsahujúce väzby B–O sú charakterizované silným pásom valenčnej vibrácie $\nu(\text{B–O})$ v oblasti 1310 až 1380 cm^{-1} . Hodnota tejto vibrácie poukazuje na násobný charakter väzby B–O. Heterocyklické zlúčeniny bóru (anorganické analógy cyklohexánu a benzénu) s väzbami B–N, ako je borazán $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_3$ a borazín $(\text{BHNH})_3$, ako aj aminoderiváty bóranov vykazujú silný pás priradený valenčnej vibrácii $\nu(\text{B–N})$ v oblasti 1330 až 1550 cm^{-1} .

Podobne ako na spektrách uhlíkatých halogénzlúčenín, aj v prípade halogenidov bóru sa pozorujú pásy $\nu(\text{B–Hal})$ v širokej oblasti spektra od 200 do 1300 cm^{-1} v závislosti od charakteru halogénu.

5.5.2.2 Zlúčeniny kremíka

Valenčná vibrácia väzby Si–H v silánoch spôsobuje absorpciu v oblasti 2090 až 2250 cm^{-1} (tab. 13.2.21). Rovnako sa pozoruje v oblasti 800 až 950 cm^{-1} široký pás zodpovedajúci deformačnej vibrácii $\delta(\text{HSiH})$. V metylsilánoch SiH_xMe_y sa pozoruje silný pás v oblasti 1255 až 1280 cm^{-1} priradený symetrickej deformačnej vibrácii CH_3 , $\delta_s(\text{CH}_3)$. Asymetrická deformačná vibrácia CH_3 spôsobuje len slabú absorpciu okolo 1410 cm^{-1} . V závislosti od počtu metylových skupín ($y = 1$ až 3) sa v oblasti 760 až 840 cm^{-1} pozoruje absorpčný pás priradený deformačnej vibrácii CH_3 , $\rho(\text{CH}_3)$, ako aj valenčnej vibrácii $\nu(\text{Si–C})$.

Na spektrách alkylsilánov obsahujúcich skupinu Si– CH_2 –R sa pozoruje stredne intenzívny pás v oblasti 1200 až 1250 cm^{-1} , zatiaľ čo na spektrách arylsilánov obsahujúcich skupinu Si– C_6H_5 sa pozoruje intenzívny pás okolo 1150 cm^{-1} . V spektrách alkylsiloxánov $\text{Si}(\text{OR})_4$ asymetrická valenčná vibrácia Si–O–R spôsobuje silný pás v oblasti 1000 až 1110 cm^{-1} , ktorý sa v prípade arylsiloxánov obsahujúcich skupinu Si–O– C_6H_5 posúva do oblasti 920 až 970 cm^{-1} .

5.5.2.3 Zlúčeniny fosforu

Valenčná vibrácia P–H vo fosfánoch poskytuje pás strednej intenzity v oblasti 2275 až 2440 cm^{-1} (tab. 13.2.22). Deformačné vibrácie skupiny PH_2 poskytujú stredne intenzívny pás v oblasti 1080 až 1090 cm^{-1} , $\delta(\text{PH}_2)$, a pás v oblasti 810 až 840 cm^{-1} , $\omega(\text{CH}_2)$.

Valenčná vibrácia väzby P=O v oxozlúčeninách fosforu spôsobuje pás v oblasti 1140 až 1320 cm^{-1} . Väčšina kyselín fosforu so skupinou P–OH poskytuje silný pás v oblasti 910 až 1040 cm^{-1} . Silný pás sa objavuje v oblasti 870 až 1000 cm^{-1} v spektrách zlúčenín obsahujúcich P–O–P skupinu, ktorý je priradený asymetrickej valenčnej vibrácii tejto skupiny.

5.5.2.4 Zlúčeniny anorganických oxokyselín

Oblasti výskytu pásov priradených vibráciám anorganických oxoaniónov sú uvedené v tab. 13.2.23. Spektrá anorganických zlúčenín tohto typu sa podstatne líšia od spektier organických zlúčenín. Napr. valenčné a deformačné vibrácie CH-skupiny, ktoré sú v spektrách skoro všetkých organických zlúčenín, sa v prípade týchto zlúčenín nepozorujú. V spektrách tohto typu zlúčenín sa nachádza len málo veľmi širokých pásov. Spektrá zlúčenín s podobnou symetriou (napr. Na_2CO_3 , NaNO_3 , NaClO_3 a NaBrO_3) sú viac podobné ako spektrá chemicky podobných zlúčenín s rozdielnou symetriou (napr. Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4). Katióny majú len malý vplyv na tvar spektra v strednej MIR oblasti. V ďalekej FIR oblasti sa často pozorujú pásy priradené vibráciám kryštálovej mriežky. Spektrá mnohých izomorfných anorganických zlúčenín sa navzájom líšia len v oblasti „odtlakov prstov“ pod 800 cm^{-1} .

5.6 KVANTITATÍVNA ANALÝZA

Stanovenie koncentrácie látky sa v infračervenej spektrometrii uskutočňuje predovšetkým v roztokoch a tabletkách. Pri kvantitatívnej analýze sa využíva Lambertov-Beerov zákon. Je však potrebné si uvedomiť, že môže dochádzať k odchýlkam od tohto zákona (chybami prístroja – príliš veľká štrbina, rozptýleným žiarením atď; chybami vzorky – nehomogenita, príliš veľké častice spôsobujúce rozptyl žiarenia; vznikom chemických rovnováh v meraných roztokoch – asociácia a disociácia molekúl, reakcia vzorky s rozpúšťadlom alebo materiálom tabletky). Preto je potrebné overiť platnosť Lambertovho-Beerovho zákona zostrojením kalibračnej krivky. Koncentráciu látky vo vzorke potom môžeme určiť odčítaním z kalibračnej krivky, výpočtom z Lambertovho-Beerovho zákona, ak poznáme hodnoty mólových absorpčných koeficientov ε a hrúbku kvety. Často sa používa aj metóda pomeru absorpcií: ak obsahuje vzorka (napr. plast) dve zložky, zmeriame absorpciu ich dvoch pásov a rovnaké merania uskutočníme aj so sadou štandardov obsahujúcich známe množstvá oboch zložiek. Z pomeru absorpcií pásov štandardov, vnesených do grafu, určíme hľadaný pomer zložiek vzorky. Modifikáciou tejto metódy je použitie vnútorného štandardu pridaného k vzorke, ako aj ku kalibračným štandardom.

Pri kvantitatívnej analýze je najskôr potrebné nájsť v spektre tzv. *analytický pás*, ktorý je dostatočne intenzívny, pokiaľ možno izolovaný od ostatných pásov a nie je ovplyvnený absorpciou rozpúšťadla. V prípade jednoduchých spektier možno určiť transmitanciu (resp. absorpciu) priamo z výšky absorpčného pásu. Často sa však absorpčné pásy čiastočne prekrývajú, alebo je tvar pásu ovplyvnený rozpúšťadlom, takže odčítanie je nepresné. Pokiaľ je to možné, je potrebné odpočítať spektrum slepého pokusu. V ostatných prípadoch sa používa *metóda základnej línie*, pri ktorej sa výška pásu odpočíta od vhodne zvolenej spojnice bodov, v ktorých táto zložka neabsorbuje.

uvedených valenčných vibrácií sa v spektrách boránov v oblasti 1140 až 1205 cm^{-1} a 920 až 975 cm^{-1} pozorujú pásy priradené rovinnej a mimorovinnej deformačnej vibrácii BH_2 skupiny.

Oxozlúčeniny bóru obsahujúce väzby B–O sú charakterizované silným pásom valenčnej vibrácie $\nu(\text{B–O})$ v oblasti 1310 až 1380 cm^{-1} . Hodnota tejto vibrácie poukazuje na násobný charakter väzby B–O. Heterocyklické zlúčeniny bóru (anorganické analógy cyklohexánu a benzénu) s väzbami B–N, ako je borazán $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_3$ a borazín $(\text{BHNH})_3$, ako aj aminoderiváty bóranov vykazujú silný pás priradený valenčnej vibrácii $\nu(\text{B–N})$ v oblasti 1330 až 1550 cm^{-1} .

Podobne ako na spektrách uhlíkatých halogénzlúčenín, aj v prípade halogenidov bóru sa pozorujú pásy $\nu(\text{B–Hal})$ v širokej oblasti spektra od 200 do 1300 cm^{-1} v závislosti od charakteru halogénu.

5.5.2.2 Zlúčeniny kremíka

Valenčná vibrácia väzby Si–H v silánoch spôsobuje absorpciu v oblasti 2090 až 2250 cm^{-1} (tab. 13.2.21). Rovnako sa pozoruje v oblasti 800 až 950 cm^{-1} široký pás zodpovedajúci deformačnej vibrácii $\delta(\text{HSiH})$. V metylsilánoch SiH_xMe_y sa pozoruje silný pás v oblasti 1255 až 1280 cm^{-1} priradený symetrickej deformačnej vibrácii CH_3 , $\delta_s(\text{CH}_3)$. Asymetrická deformačná vibrácia CH_3 spôsobuje len slabú absorpciu okolo 1410 cm^{-1} . V závislosti od počtu metylových skupín ($y = 1$ až 3) sa v oblasti 760 až 840 cm^{-1} pozoruje absorpčný pás priradený deformačnej vibrácii CH_3 , $\rho(\text{CH}_3)$, ako aj valenčnej vibrácii $\nu(\text{Si–C})$.

Na spektrách alkylsilánov obsahujúcich skupinu Si– CH_2 –R sa pozoruje stredne intenzívny pás v oblasti 1200 až 1250 cm^{-1} , zatiaľ čo na spektrách arylsilánov obsahujúcich skupinu Si– C_6H_5 sa pozoruje intenzívny pás okolo 1150 cm^{-1} . V spektrách alkylsiloxánov $\text{Si}(\text{OR})_4$ asymetrická valenčná vibrácia Si–O–R spôsobuje silný pás v oblasti 1000 až 1110 cm^{-1} , ktorý sa v prípade arylsiloxánov obsahujúcich skupinu Si–O– C_6H_5 posúva do oblasti 920 až 970 cm^{-1} .

5.5.2.3 Zlúčeniny fosforu

Valenčná vibrácia P–H vo fosfánoch poskytuje pás strednej intenzity v oblasti 2275 až 2440 cm^{-1} (tab. 13.2.22). Deformačné vibrácie skupiny PH_2 poskytujú stredne intenzívny pás v oblasti 1080 až 1090 cm^{-1} , $\delta(\text{PH}_2)$, a pás v oblasti 810 až 840 cm^{-1} , $\alpha(\text{CH}_2)$.

Valenčná vibrácia väzby P=O v oxozlúčeninách fosforu spôsobuje pás v oblasti 1140 až 1320 cm^{-1} . Väčšina kyselín fosforu so skupinou P–OH poskytuje silný pás v oblasti 910 až 1040 cm^{-1} . Silný pás sa objavuje v oblasti 870 až 1000 cm^{-1} v spektrách zlúčenín obsahujúcich P–O–P skupinu, ktorý je priradený asymetrickej valenčnej vibrácii tejto skupiny.

5.5.2.4 Zlúčeniny anorganických oxokyselín

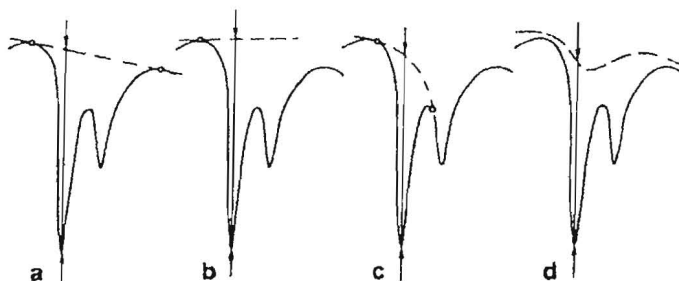
Oblasti výskytu pásov priradených vibráciám anorganických oxoaniónov sú uvedené v tab. 13.2.23. Spektrá anorganických zlúčenín tohto typu sa podstatne líšia od spektier organických zlúčenín. Napr. valenčné a deformačné vibrácie CH-skupiny, ktoré sú v spektrách skoro všetkých organických zlúčenín, sa v prípade týchto zlúčenín nepozorujú. V spektrách tohto typu zlúčenín sa nachádza len málo veľmi širokých pásov. Spektrá zlúčenín s podobnou symetriou (napr. Na_2CO_3 , NaNO_3 , NaClO_3 a NaBrO_3) sú viac podobné ako spektrá chemicky podobných zlúčenín s rozdielnou symetriou (napr. Na_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4). Katióny majú len malý vplyv na tvar spektra v strednej MIR oblasti. V ďalekej FIR oblasti sa často pozorujú pásy priradené vibráciám kryštálovej mriežky. Spektrá mnohých izomorfných anorganických zlúčenín sa navzájom líšia len v oblasti „odtlakov prstov“ pod 800 cm^{-1} .

5.6 KVANTITATÍVNA ANALÝZA

Stanovenie koncentrácie látky sa v infračervenej spektrometrii uskutočňuje predovšetkým v roztokoch a tabletkách. Pri kvantitatívnej analýze sa využíva Lambertov-Beerov zákon. Je však potrebné si uvedomiť, že môže dochádzať k odchýlkam od tohto zákona (chybami prístroja – príliš veľká štrbina, rozptýleným žiarením atď; chybami vzorky – nehomogenita, príliš veľké častice spôsobujúce rozptyl žiarenia; vznikom chemických rovnováh v meraných roztokoch – asociácia a disociácia molekúl, reakcia vzorky s rozpúšťadlom alebo materiálom tabletky). Preto je potrebné overiť platnosť Lambertovho-Beerovho zákona zostrojením kalibračnej krivky. Koncentráciu látky vo vzorke potom môžeme určiť odčítaním z kalibračnej krivky, výpočtom z Lambertovho-Beerovho zákona, ak poznáme hodnoty mólových absorpčných koeficientov ε a hrúbku kvety. Často sa používa aj metóda pomeru absorpcií: ak obsahuje vzorka (napr. plast) dve zložky, zmeriame absorpciu ich dvoch pásov a rovnaké merania uskutočníme aj so sadou štandardov obsahujúcich známe množstvá oboch zložiek. Z pomeru absorpcií pásov štandardov, vnesených do grafu, určíme hľadaný pomer zložiek vzorky. Modifikáciou tejto metódy je použitie vnútorného štandardu pridaného k vzorke, ako aj ku kalibračným štandardom.

Pri kvantitatívnej analýze je najskôr potrebné nájsť v spektre tzv. *analytický pás*, ktorý je dostatočne intenzívny, pokiaľ možno izolovaný od ostatných pásov a nie je ovplyvnený absorpciou rozpúšťadla. V prípade jednoduchých spektier možno určiť transmitanciu (resp. absorpciu) priamo z výšky absorpčného pásu. Často sa však absorpčné pásy čiastočne prekrývajú, alebo je tvar pásu ovplyvnený rozpúšťadlom, takže odčítanie je nepresné. Pokiaľ je to možné, je potrebné odpočítať spektrum slepého pokusu. V ostatných prípadoch sa používa *metóda základnej línie*, pri ktorej sa výška pásu odpočíta od vhodne zvolenej spojnice bodov, v ktorých táto zložka neabsorbuje.

Rôzne spôsoby preloženia základnej línie sú uvedené na obr. 5.41. Najvhodnejší spôsob určenia základnej línie je taký, v ktorom priebeh základnej línie je najbližšie priebehu spektrálnej krivky v prípade, že roztok neobsahuje skúmanú látku (slepý pokus).



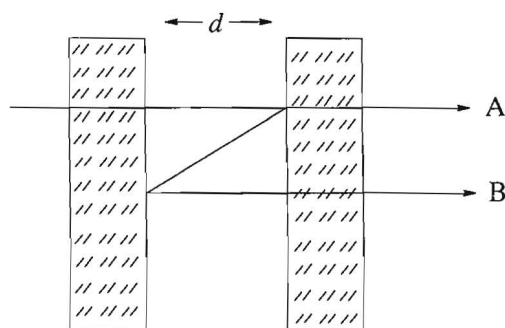
Obr. 5. 41 Určenie absorpcie A metódou základnej línie

- lineárna základná línia medzi dvoma definovanými bodmi (štandardný prípad)
- horizontálna základná línia
- základná línia predstavujúca krivku
- základná línia predstavujúca absorpciu pozadia (slepý pokus)

Na účely kvantitatívnej analýzy je presnejšia metóda diferenčná, pri ktorej meriame vzorku s neznámou koncentráciou voči štandardnému roztoku tej istej látky s menšou koncentráciou, než je predpokladaná koncentrácia látky. Zmeriame diferenčné spektrum, v ktorom absorpcia daného pásu je rozdielom absorpcie vzorky a štandardného roztoku. Ak je dané spektrum zobrazené v hodnotách transmitancie, je nutné transmitanciu prepočítať na absorbciu, pre ktorú platí Lambertov-Beerov zákon. Pre získanie správnych výsledkov je nevyhnutné, aby namerané hodnoty absorpcie boli menšie ako 2.

Presnejšie výsledky kvantitatívnej analýzy sa dajú niekedy dosiahnuť určením plochy absorpčného pásu namiesto jeho výšky: Absorbancia je v tomto prípade nahradená tzv. integrálnou absorpčnou intenzitou A (pozri kap. 5.1.4). V týchto prípadoch však významnú úlohu má správnosť určenia základnej línie, pretože plocha pásu je na ňu podstatne citlivejšia ako výška. Pri prekryve absorpčných pásov, keď je určenie pozadia spektra obťažnejšie, nie je tento spôsob vhodný.

Ak sa pri určovaní koncentrácie látky v roztoku využíva Lambertov-Beerov zákon, je potrebné poznať presnú hodnotu hrúbky absorbujúcej vrstvy. Údaje o hrúbke dištančnej fólie nie sú dostatočne presné, lebo pri hrúbke 0,01 – 0,2 mm môže dôjsť pri

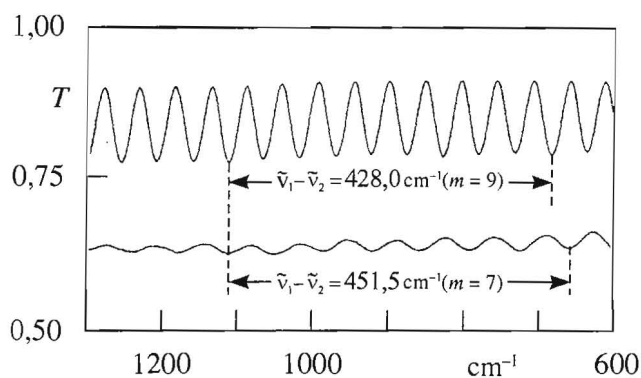


silnom stlačení doštičiek, resp. pri ich spojení amalgovaním k značnej chybe. Hrúbku kvety d možno presne zistiť za použitia interferencie žiarenia na paralelných stenách prázdnej kvety, ktorá je znázornená na obr. 5.42. V dôsledku veľkých rozdielov v indexe lomu materiálu okienok kvety a vzduchu dochádza k odrazu časti dopadajúceho

Obr. 5. 42 Určenie hrúbky kvety

žiarenia (lúč B). Tento lúč je dráhovo oneskorený oproti predchádzajúcemu lúču A o vzdialenosť $2d$. Pre spojito sa meniacu vlnovú dĺžku dopadajúceho žiarenia dôjde pri interferencii lúčov k zosilneniu, ak $2d = n\lambda_1$, resp. $2d = n\lambda_2$ (n sú celé kladné čísla). Ak zaznamenáme interferogram ako závislosť toku prechádzajúceho žiarenia na vlnočte (obr. 5.43), môžeme pomocou vzťahu

$$d = \frac{n_2 - n_1}{2} \frac{1}{\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1} = \frac{m}{2} \frac{1}{\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1} \quad [\text{cm}] \quad (5.30)$$



vypočítať hrúbku d absorbujúcej vrstvy: n_1 a n_2 sú dve interferenčné maximá (alebo minimá), $\tilde{\nu}_1$ a $\tilde{\nu}_2$ sú im zodpovedajúce vlnočty. Počet maxim (alebo miním) medzi vlnočtami $\tilde{\nu}_1$ a $\tilde{\nu}_2$ je označený m .

Obr. 5. 43 Interferogram získaný pri určovaní hrúbky kvety

Ak steny kvety nie sú paralelné, dochádza pri vyšších frekvenciách žiarenia k zoslabeniu interferenčných maxím, alebo sa interferencia vôbec neprejaví. Takúto kvetu nie je možné použiť na kvantitatívne merania. Pri hrúbke kvety menšej ako 0,2 mm sú interferenčné maximá veľmi zhustené, takže ich polohu nemožno presne určiť. Hrúbku kvety možno potom určiť napr. porovnaním absorbancie štandardu meraného v kvete s neznámou hrúbkou a v kvete so známou hrúbkou.

Pri určovaní koncentrácie vzorky s použitím kalibračnej krivky nie je potrebné určovať hrúbku kvety v prípade, ak sa meranie uskutočňuje stále v rovnakej kvete.

Príklady praktických aplikácií

Infračervená spektrometria sa používa na stanovenie veľkého počtu anorganických a organických látok a pri kontrole čistoty látok. Anorganické látky možno stanoviť napr. v aerosoliach (určovanie obsahu karcinogénneho α -SiO₂ v prachu po zachytení na filtri). V medicíne bola použitá na určovanie zloženia obličkových kameňov, na stanovenie sacharidov v krvi, pri diagnostike zhubných nádorov. Bolo tiež zistené, že baktérie sa líšia svojimi infračervenými spektrami, ktoré sa môžu použiť na ich identifikáciu. Vo farmaceutickom priemysle je jednou z požiadaviek na hodnotenie liečiv predloženie infračervených spektier, obyčajne meraných difúznym odrazom (DRIFTS). Uskutočňujú sa aj merania polymorfných vzoriek (často sú farmakologicky aktívne iba niektoré štruktúrne formy lieku). V potravinárskom priemysle umožňuje použitie vhodných techník (napr. ATR) stanovenie látok aj vo vodnom prostredí (stanovenie cukru v nápojoch, tukov v mlieku a mliečnych výrobkoch, možnosť rozlíšenia *cis* a *trans* izomérov nenasýtených olejov a *d*- a *l*- optických izomérov).

Veľmi často sa pomocou infračervenej spektroskopie určuje koncentrácia ropných látok vo vode, v pôdach a morských sedimentoch. V olejárstve sa uskutočňuje kontrola starnutia olejov a kontrola aditív (napr. antioxidantov). Na základe sledovania prehrievania olejov možno uskutočňovať diagnostiku motorov v automobilovom priemysle. V petrochémii boli vypracované metódy na monitorovanie priebehu reakcií, keď do reaktora bola zavedená ATR sonda a uskutočňovaná kontrola kvality požadovaného produktu. Pri výrobe polovodičov sa pomocou reflexných metód určuje hrúbka vrstiev.

Rozsiahle použitie dosiahla infračervená spektrometria v kriminalistike. A to predovšetkým na dôkaz a semikvantitatívnu analýzu drog a zneužívanie liečiv. Meranie spektier sa uskutočňuje aj z niekoľkých zrníčok, alebo identifikáciu pachateľov umožňuje meranie spektier niekoľkých vlákien z odevu alebo úlomkov farieb na mieste autonehody (k dispozícii sú katalógy IČ spektier farieb, používané všetkými svetovými firmami).

Taktiež boli skonštruované infračervené analyzátory (často automatické) používané na identifikáciu a stanovenie škodlivých látok v životnom prostredí (napr. stanovenie CO vo výfukových plynoch). Pretože látky v plynnom stave poskytujú často zložité spektrá, je možné uskutočniť ich vymrazenie a meranie potom uskutočniť v tuhom stave.

Možnosti počítačového spracovania nameraných dát sa využívajú pri kvantitatívnom stanovení viaczložkových zmesí, kedy sa porovnávajú celé úseky spektier obsahujúcich pásy všetkých stanovovaných látok.

Infračervenú spektroskopiu možno využiť aj pri riešení mnohých fyzikálno-chemických problémov, ako napr. na štúdium dejov v dynamických rovnovážnych zmesiach, pretože rýchlosť absorpcie fotónov je väčšia ako rýchlosť vzájomnej premeny molekúl tvoriacich rovnovážnu zmes (napr. sledovanie disociácie a asociácie molekúl). Infračervená spektrometria sa používa aj pri štúdiu kinetiky reakcií a pri určovaní termodynamických veličín (zmeny entalpie a entropie).

Na využití IČ spektrometrie sú založené aj tzv. chemigramy, ktoré udávajú priestorové rozloženie funkčných skupín v látke. Používa sa aj pri štúdiu hviezdneho a slnečného žiarenia, v biologickom a biochemickom výskume a pod.

Infračervená spektrometria sa používa v kombinácii so separačnými metódami na identifikáciu alebo stanovenie separovaných látok. V tenkovrstvovej chromatografii (používajú sa nosiče z celulózy, pretože silikagél silne absorbuje IČ žiarenie) sa uskutočňuje identifikácia škvŕn za použitia DRIFTS-u. Ak sa využíva ako detekčný systém v plynovej chromatografii, uskutočňuje sa meranie on-line, alebo sa merané látky ochladením prevedú do kvapalného alebo tuhého stavu a meranie sa uskutoční odrazovými metódami (ATR). Týmto spôsobom (predovšetkým v prípade FT-IR spektrometra a FT-IR mikroskopu) sa dosahuje citlivosť porovnateľná s hmotnostnou spektrometriou.

5.7 PRÍKLADY APLIKÁCIE IČ SPEKTROSKOPIE

Úlohy, ktoré sa riešia pomocou infračervenej spektroskopie môžeme rozdeliť do viacerých skupín. Prvou skupinou sú úlohy, pri ktorých sa táto metóda používa

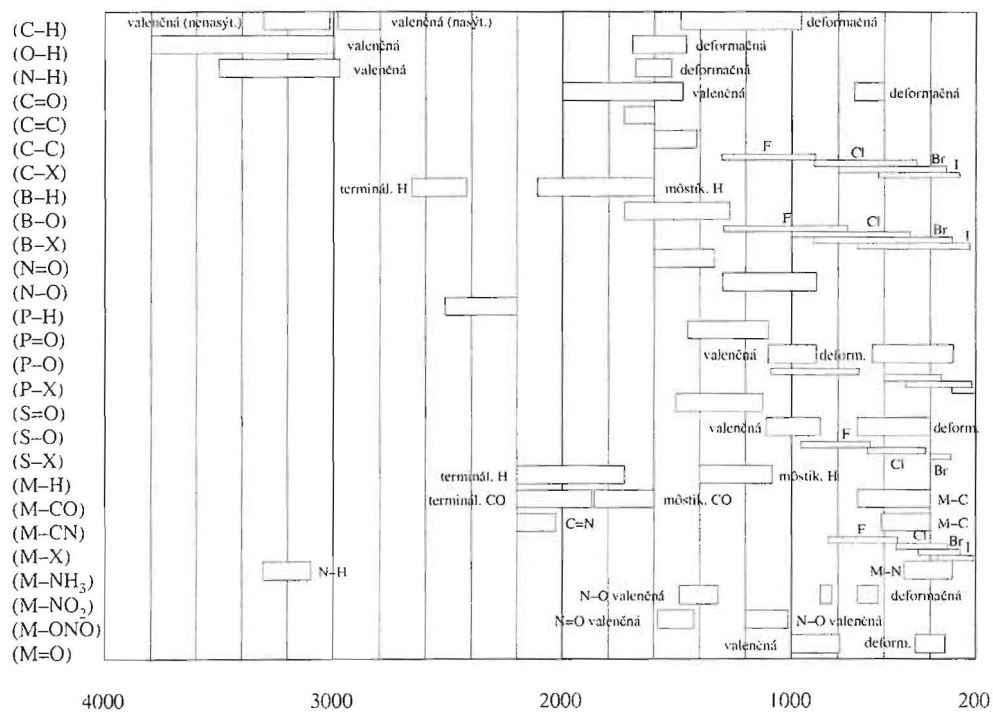
hneď na začiatku skúmania zlúčeniny (často je známa len elementárna analýza). Ak zlúčenina obsahuje heteroatómy (O, N, S, Si...) je potrebné zistiť, ako sú tieto atómy v molekulách viazané (určenie funkčných skupín). Obyčajne zostavíme určitý počet najpravdepodobnejších variantov a zisťujeme zhodu s vibračnými spektrami. Napr. ak zlúčenina obsahuje kyslík, zisťujeme, či sa v spektrách prejavuje charakteristický pás vibrácie väzieb O–H, C=O, C–O a pod. Ďalej zisťujeme, či sa v spektrách prejavujú spektrálne prejavy skeletu molekuly, prítomnosť a typ dvojítých a trojitých väzieb, výskyt alkylskupín, kruhov a pod. Len v prípade jednoduchých molekúl alebo v prípade molekúl s vysokou symetriou možno z IČ spektier zistiť úplnú štruktúru. Obyčajne sa okrem IČ spektier merajú aj Ramanove spektrá, ktoré vhodne dopĺňajú informácie získané z IČ spektier.

Druhú skupinu úloh tvoria prípady, keď meranie IČ a Ramanových spektier používame v prípade zlúčenín s viac-menej známou štruktúrou a zo spektier získavame len niektoré doplnujúce informácie alebo potvrdenie predpokladanej štruktúry. Do tretej skupiny úloh môžeme zaradiť diagnostické úlohy, ktorými zisťujeme stav molekúl podliehajúcich tautomérnym rovnováham (napr. oxo-enol, amino-imino a pod.). K úlohám tohto druhu patrí aj štúdium zlúčenín viazaných vodíkovými väzbami, charge transfer (CT) komplexov, ako aj koordinačných zlúčenín. Do poslednej skupiny úloh patria aplikácie, pri ktorých sa údaje zo spektier využívajú na posúdenie povahy väzieb a skupín. Podľa zmien spektrálnych parametrov pásov určitých vibrácií usudzujeme na veľkosť elektrónových (indukčných a konjugovaných) efektov.

Z uvedených aplikácií infračervenej spektroskopie si v ďalšej časti ukážeme na vhodných príkladoch jej využitie na štúdium koordinačných, organokovových a polymérnych zlúčenín.

5.7.1 IČ spektrá koordinačných zlúčenín

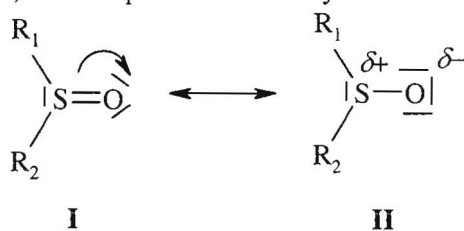
Pásky, podľa ktorých usudzujeme na tvorbu komplexov, sú zvyčajne priradené charakteristickým vibráciám väzieb a skupín, ktoré sa na tvorbe komplexov priamo podieľajú. Parametre týchto väzieb (napr. sila väzby, rozloženie elektrónovej hustoty) sú ovplyvnené tvorbou komplexu, a preto sa menia aj ich spektrálne charakteristiky. Zo spektier možno pomerne spoľahlivo identifikovať väzby, ktoré sú tvorbou komplexu najviac ovplyvnené. Navyše, v spektrách koordinačných zlúčenín sa v porovnaní so samotnými nekoordinovanými organickými a anorganickými zlúčeninami pozorujú aj pásy, ktoré sú spôsobené valenčnými a deformačnými vibráciami väzieb, na ktorých sa zúčastňuje aj centrálny atóm M. Pre niektoré typy koordinačných a organokovových zlúčenín sú oblasti výskytu charakteristických pásov najbežnejších skupinových vibrácií v koordinačných zlúčeninách znázornené na korelačnom diagrame na obr. 5.44.



Obr. 5.44 Oblasti výskytu charakteristických pásov najbežnejších skupinových vibrácií v organických, anorganických, koordinačných a organokovových zlúčeninách

Posuny pásov priradených charakteristickým vibráciám organických a anorganických skupín spôsobené ich koordináciou, ako aj spôsob ich koordinácie možno zjednodušene predpokladať na základe rezonančných štruktúr (exaktnejšie by bolo uvažovať MO) vyjadrených pomocou elektrónových štruktúrnych vzorcov. Na ich využitie si ukážeme niekoľko príkladov:

1. Sulfoxidy R_1R_2SO sa môžu koordinovať buď cez atóm kyslíka alebo cez atóm síry. Na základe porovnania vlnočtu vibrácie $\nu(S=O)$ pre voľnú (nekoordinovanú) a koordinovanú molekulu sulfoxidu môžeme usudzovať na spôsob koordinácie R_1R_2SO . V prípade koordinácie sulfoxidu na centrálny atóm M voľným elektrónovým párom na atóme kyslíka (obr. 5.45) nastáva posun rezonančných štruktúr k II.



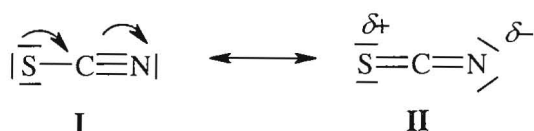
Obr. 5.45 Rezonančné štruktúry sulfoxidov

Poriadok väzby S=O sa znižuje a z toho vyplýva, že vlnočty vibrácie $\nu(S=O)$ cez atóm kyslíka koordinovanej molekuly sulfoxidu (O-koordinácia) je menší v porovnaní

s nekoordinovanou molekulou. Naopak, v prípade koordinácie molekuly sulfoxidu cez voľný elektrónový pár na atóme síry sa pozoruje posun k rezonančnej štruktúre I. Poriadok väzby S=O sa v tomto prípade zväčšuje a vlnóčet vibrácie $\nu(\text{S}=\text{O})$ cez atóm síry koordinovaného sulfoxidu (*S*-koordinácia) vzrastie. Uvedené závery možno dokumentovať na príklade koordinačných zlúčenín s dimetylsulfoxidom (DMSO). Na porovnanie je uvedená aj hodnota $\nu(\text{S}=\text{O})$ pre nekoordinovanú molekulu DMSO.

DMSO	$\nu(\text{S}=\text{O}) = 1055 \text{ cm}^{-1}$ (nekoordinovaná molekula DMSO)
$[\text{Ni}(\text{DMSO})_6](\text{ClO}_4)_2$	$\nu(\text{S}=\text{O}) = 955 \text{ cm}^{-1}$ (<i>O</i> -koordinácia DMSO)
<i>trans</i> - $[\text{Pd}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_2]$	$\nu(\text{S}=\text{O}) = 1116 \text{ cm}^{-1}$ (<i>S</i> -koordinácia DMSO)

2. Tiokyanatanový anión SCN^- sa môže koordinovať jednofunkčne atómom dusíka (*M*-NCS, *N*-koordinácia), alebo atómom síry (*M*-SCN, *S*-koordinácia). V prípade ak SCN^- vystupuje ako mostíkový ligand, je súčasne koordinovaný atómami dusíka aj atómom síry (*M*-NCS-*M*). Spôsob koordinácie závisí od typu centrálného atómu *M* (3d, 4d alebo 5d prechodný kov), oxidačného stavu centrálného atómu, ako aj ostatných ligandov prítomných v koordinačnej sfére. Pre tiokyanatanový anión môžeme uvažovať nasledujúce rezonančné štruktúry (obr. 5.46)



Obr. 5. 46 Rezonančné štruktúry tiokyanatanovej skupiny

V tomto prípade pri koordinácii cez atóm dusíka nastáva posun k rezonančnej štruktúre II. Z toho vyplýva pokles vlnóctu pásu priradeného valenčnej vibrácii $\nu(\text{CN})$. Naopak, koordinácia cez atóm síry spôsobuje posun k rezonančnej štruktúre I, ktorý spôsobuje vzrast vlnóctu $\nu(\text{CN})$. Tento predpoklad potvrdzujú hodnoty vibrácie $\nu(\text{CN})$, ktoré sú pre komplexy obsahujúce tiokyanatanovú skupinu koordinovanú atómom dusíka v oblasti okolo 2050 cm^{-1} a pre komplexy obsahujúce tiokyanatanovú skupinu koordinovanú atómom síry v oblasti nad 2100 cm^{-1} .

Predpokladať spôsob koordinácie len na základe polôh pásov vibrácie $\nu(\text{CN})$ môže byť nespoľahlivé, lebo na polohu pásu tejto vibrácie vplyvajú aj ďalšie faktory (napr. mriežkové efekty). Uvedené predpoklady o spôsobe koordinácie môžu byť potvrdené aj polohami pásov priradených vibrácií $\nu(\text{CS})$, v prípade ktorej sa pozorujú opačné posuny pásov v porovnaní s $\nu(\text{CN})$, a pre *N*-koordináciu sa udáva interval 780 až 860 cm^{-1} , resp. v prípade *S*-koordinácie interval od 690 do 720 cm^{-1} . Na porovnanie sú uvedené aj hodnoty v prípade iónovej zlúčeniny KNCS.

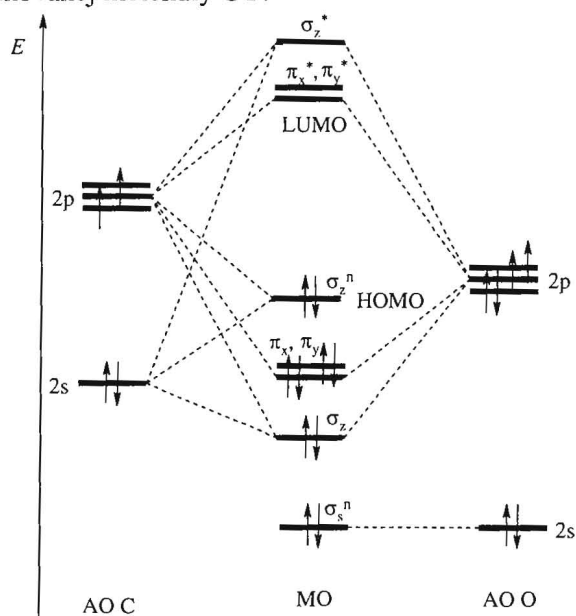
$\text{K}[\text{NCS}]$ (iónová väzba)	$\nu(\text{CN}) = 2053 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{CS}) = 748 \text{ cm}^{-1}$
$\text{K}_3[\text{Cr}(-\text{NCS})_6]$ (<i>N</i> -koordinácia)	$\nu(\text{CN}) = 2058(\text{vs}), 2098(\text{vs}) \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{CS}) = 820(\text{vw})$
$\text{K}_2[\text{Hg}(-\text{SCN})_4]$ (<i>S</i> -koordinácia)	$\nu(\text{CN}) = 2134(\text{vs}), 2122(\text{sh}), 2109 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{CS}) = 820(\text{vw})$

Na potvrdenie spôsobu koordinácie možno využiť aj polohy pásov deformačnej vibrácie skupiny NCS, $\delta(\text{NCS})$ v oblasti 400 až 500 cm^{-1} , resp. pásy $\nu(\text{M-N})$ a $\nu(\text{M-S})$, ktoré sa však nachádzajú v ďalekej IČ oblasti.

Podobným spôsobom by sme mohli predpokladať spôsob koordinácie aj v prípade iných ligandov, či už organického (amidy, estery, nitrily a pod.) alebo anorganického charakteru (dusičnany, sírany a pod.).

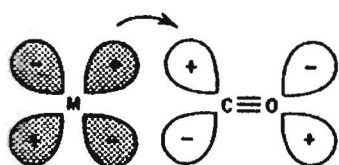
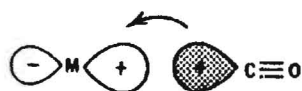
5.7.2 IČ spektrá karbonylov prechodných kovov

Z dôvodu, že valenčnú vibráciu $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ pozorujeme v relatívne „prázdnej“ oblasti trojitých väzieb, je použitie infračervených spektier veľmi užitočné pre karbonyly prechodných kovov. V prípade molekuly CO musíme okrem dobrých σ -donorových vlastností brať do úvahy aj jej dobré π -akceptorové vlastnosti. Diagram molekulových orbitálov oxidu uhoľnatého je znázornený na obr. 5.47. Najvyšší obsadený neväzbový HOMO orbitál (σ_z^n)² lokalizovaný prevažne na atóme uhlíka sa využíva na tvorbu σ -donorovej väzby na atóm prechodného kovu. π -Akceptorová väzba (často sa nazýva aj spätná väzba) vzniká prekrytím obsadených d-orbitálov kovu M s neobsadenými protiväzbovými π_x^* , π_y^* orbitálmi (LUMO) molekuly CO. π -Akceptorová väzba spôsobuje vzrast po-riadku väzby M-C, ale pretože sa presúva elektrónová hustota z kovu do protiväzbových π^* orbitálov, poriadok väzby CO sa znižuje ($N < 3$). Z uvedených poznatkov vyplýva záver, že pásy priradené valenčnej vibrácii $\nu(\text{CO})$ karbonylov sú pri nižších hodnotách vlnočtu, než je to v prípade nekoordinovanej molekuly CO.



Obr. 5. 47 Diagram MO molekuly CO

Uvedená kombinácia σ -donorovej a π -akceptorovej väzby sa často označuje ako synergická väzbová schéma (obr. 5. 48). Podľa tejto schémy σ -väzba spôsobuje prenos elektrónov z CO na atóm kovu, zároveň vzrast elektrónovej hustoty na atóme kovu spôsobuje zosilnenie spätnej π -akceptorovej väzby a prenos d-elektrónov atómu kovu do protiväzbových π^* orbitálov molekuly CO a zmenšenie väzbového poriadku väzby CO. Poloha pásu vibrácie $\nu(\text{CO})$ teda umožňuje kvalitatívnu predpoveď rozsahu π -akceptorovej väzby v komplexoch.



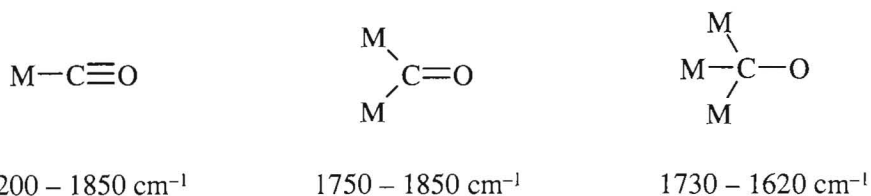
Obr. 5. 48 Vznik σ - a π -väzby v karbonyloch prechodných kovov

Napríklad pre tri izoelektrónové komplexy (konfigurácia valenčnej vrstvy $3d^6$) sa zistili nasledujúce hodnoty $\nu(\text{CO})$:

Komplex	Vlnočet (cm^{-1})
$[\text{V}(\text{CO})_6]^-$	1860
$[\text{Cr}(\text{CO})_6]$	2000
$[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$	2095

Z uvedených hodnôt valenčnej vibrácie $\nu(\text{CO})$ môžeme usudzovať na najväčší rozsah π -akceptorovej väzby v prípade komplexného aniónu $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$. So vzrastom rozsahu π -akceptorovej väzby možno očakávať zosilnenie väzby $\text{M}-\text{C}$. Zmena polohy pásu vibrácií tejto väzby (nachádza sa okolo 400 cm^{-1}) je len okolo 10 cm^{-1} a z tohto dôvodu je málo použiteľná na predpovedanie poriadku väzby $\text{M}-\text{C}$.

Oxid uhoľnatý môže vystupovať aj ako mostíkový ligand medzi dvoma a viacerými atómami kovu. V týchto prípadoch sa pásy zodpovedajúce valenčnej vibrácii $\nu(\text{CO})$ pozorujú pri nižších vlnkách než v prípade jednofunkčne (koncovo) koordinovanej molekuly CO (obr. 5. 49).



Obr. 5. 49 Spôsoby koordinácie CO a zodpovedajúce oblasti charakteristických vibrácií

Je zaujímavé porovnať vlnčty pásov zodpovedajúcich voľnej a koordinovanej kyanidovej skupine $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ s polohami pásov zodpovedajúcich voľnej a koordinovanej molekule CO.

Komplex	Vlnočet (cm ⁻¹)
K[CN]	2080
[Ag(CN) ₂] ⁻	2135
[Ni(CN) ₄] ²⁻	2124

V prípade kyanidových komplexov sa na rozdiel od karbonylov pozoruje posun pásov k vyšším vlnočtom v porovnaní s nekoordinovanými ligandmi (korelačný diagram na obr. 5.44). Tieto spektrálne pozorovania sú v súhlase so skutočnosťou, že kyanidový anión je oveľa silnejší σ -donor a slabší π -akceptor než molekula CO.

5.7.3 IČ spektrá polymérov

Infračervená spektroskopia je metóda, ktorá sa často používa na charakterizáciu polymérov, najmä na určenie ich molekulového zloženia. Navyše táto metóda poskytuje cenné informácie o štruktúre polymérov, ktorá výrazne ovplyvňuje ich fyzikálne vlastnosti. Mnoho prác, ktoré využívajú infračervenú spektroskopiu, sa zaoberá konfiguračnou a konformačnou izomérou, vodíkovými väzbami, veľkosťou reťazca a kryštalinitou polymérov. Pri interpretácii spektier sa vibračné módy skupín, ako sú CH₃, CH₂, NH, CO a pod., nachádzajúce sa v polyméroch, opisujú ako lokalizované vibrácie nezávisle od zvyšku reťazca. Polymérny reťazec má prvky symetrie ako sú sklzná rovina a skrútková os. Počet normálnych vibrácií sa potom v prípade polymérnej zlúčeniny vypočíta podľa vzťahu $3N - 4$. Na príklade polyetylénu a polypropylénu ukážeme použitie IČ spektroskopie na charakterizáciu polymérov.

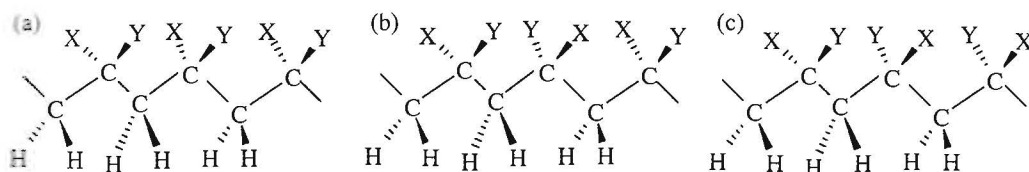
IČ spektrá polyetylénu $-(CH_2-CH_2)_n-$ sa študovali podrobnejšie než v prípade iných polymérov. Autori viacerých prác urobili kompletne priradenie pásov v spektre a štruktúra polyetylénu sa potvrdila röntgenoštruktúrnou analýzou. Počet normálnych vibrácií v prípade polyetylénu je 14. Z tohto počtu len päť je aktívnych v IČ spektrách (tab. 5.6). Keď sa mení kryštalinita polymérov, mení sa aj poloha a intenzita niektorých pásov. Napr. v roztavenom polyetyléne sa pozoruje jednoduchý pás pri 728 cm⁻¹. Pri zvyšovaní kryštalického charakteru polyméru sa tento pás štiepi (tab. 5.6). Všeobecne možno konštatovať, že počet pásov v polymére, ktorého kryštalický charakter rastie sa zväčšuje a zároveň sa často pozoruje aj štiepenie pásov.

Tabuľka 5.6 Polohy pásov a ich priradenie v IČ spektre polyetylénu

Vlnočet (cm ⁻¹)	Typ vibrácie
2919	$\nu_{as}(CH_2)$
2851	$\nu_s(CH_2)$
1473, 1463 (dublet)	$\delta_{sc}(CH_2)$, nožničková
1367	$\alpha(CH_2)$, vejárová
731, 720	$\rho(CH_2)$, kyvadlová

Polypropylén je bežný polymér používaný ako obalový a lisovací materiál. Pre fyzikálne vlastnosti polypropylénu je dôležitá jeho takticita. Počas polymerizácie propylénu sa získajú tri rôzne stereoizoméry zobrazené na obr. 5.50.

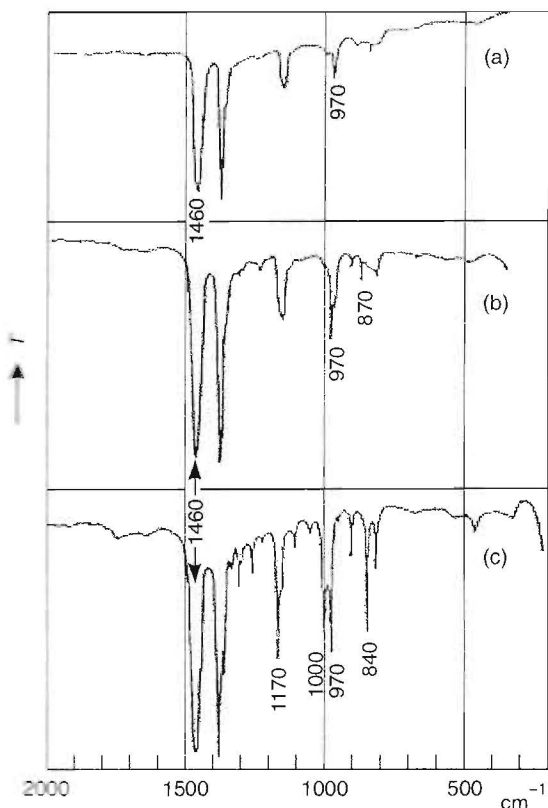
V izotaktickom polypropyléne majú všetky štruktúrne jednotky rovnakú konfiguráciu. V syndiotaktickom polyméri sa pravidelne striedajú dve rôzne štruktúrne konfigurácie.



Obr. 5.50 Stereoizoméry polypropylénu ($X = H$ a $Y = CH_3$)
 a) izotaktický; b) syndiotaktický; c) ataktický

V ataktickom polyméri je náhodný výskyt uvedených dvoch štruktúrnych jednotiek. Komerčne používaný polypropylén je izotaktický a vzhľadom na jeho pravidelnú štruktúru má dobré mechanické vlastnosti.

Naproti tomu ataktický polypropylén má nepravidelnú štruktúru a nie je schopný kryštalizácie. Ide o mäkký amorfný materiál, ktorý nemá dobré mechanické vlastnosti. IČ spektrá izo-tactickej, syndiotactickej a atactickej formy polypropylénu vykazujú podstatné rozdiely, ako to vyplýva z obr. 5.51.



Absorpčné pásy pri 970 a 1460 cm^{-1} sa nachádzajú vo všetkých spektrách a nezávisia od takticity polyméru. Na druhej strane absorpčné pásy pri 840, 1000 a 1170 cm^{-1} sú charakteristické pre izotaktický polypropylén a absorpčný pás pri 870 cm^{-1} je charakteristický pre syndiotaktický polypropylén. Rozdiely v spektrách sú spôsobené rôznou štruktúrou uvedených izomérov a môžu byť využité na stanovenie ich podielu vo vzorke.

Obr. 5.51 IČ spektrá (a) ataktického, (b) syndiotaktického a (c) izotaktického polypropylénu

5.8 INTERPRETÁCIA IČ SPEKTIER

Pri riešení príkladov sa používajú korelačné diagramy na obr. 5.25 až 5.29, 5.32, 5.33 a 5.44, ako aj tabuľky charakteristických vlnočtov pásov jednotlivých typov zlúčenín tab. 13.2.1 až tab. 13.2.23 (kap. 13.2), na základe ktorých priradíme pozorované pásy vibráciám skupín prítomných v molekule analyzovanej zlúčeniny.

Z molekulového vzorca je potrebné vypočítať **stupeň nenasýtenia** SN (nazývaný v zahraničnej literatúre ekvivalent násobných väzieb – DBE = double bond equivalent). Existuje viacero vzorcov, podľa ktorých môžeme tento vypočítať, všetky však získame vzájomnou úpravou:

$$SN (DBE) = C + \frac{N}{2} - \frac{H, X}{2} + 1 = \frac{(2C + 2) - H, X + N}{2} = \frac{(2C + 2) - (H, X - N)}{2}$$

Kde význam symbolov je nasledovný: C – počet atómov uhlíka (resp. štvorväzbových atómov, napr. Si, S^{IV} a pod.), H, X – počet atómov vodíka alebo halogénov (resp. jednoväzbových atómov) a N – počet atómov dusíka (resp. trojväzbových atómov, napr. fosforu P^{III}). Dvojväzbové atómy (O, S v oxidačnom stupni II a pod.) k stupňu nenasýtenia neprispievajú.

Stupeň nenasýtenia teda vyjadruje počet dvojitých väzieb alebo kruhov (SN = 1), trojitých väzieb (SN = 2), aromatických jadier (pre benzén SN = 4 (kruh a 3 dvojité väzby), naftalén SN = 7 (2 kruhy a 5 dvojitých väzieb), antracén a fenantrén SN = 10 a pod.), resp. ich kombinácií.

5.9 POUŽITÁ A ODPORÚČANÁ LITERATÚRA

- 5.1 Kováč, Š. – Ilavský, D. – Leško, J.; Metódy kontroly technologických procesov: Spektrálne metódy v organickej chémii a technológii; Alfa, Bratislava 1987.
- 5.2 Kováč, Š. – Leško, J.; Spektrálne metódy v organickej chémii; Alfa, Bratislava 1980.
- 5.3 Böhm, S. – Voltrová, S.; Strukturní analýza organických sloučenin; VŠCHT, Praha 1995.
- 5.4 Voltrová, S.; Příklady pro cvičení ze strukturní analýzy organických sloučenin; VŠCHT, Praha 1996.
- 5.5 Field, L. D. – Sternhell, S. – Kalman, J. R. 2nd ed.; Organic Structures from Spectra; John Wiley & Sons, New York 1995.
- 5.6 Barrow, G. M.; Introduction to Molecular Spectroscopy; McGraw-Hill, Tokyo 1962.
- 5.7 Hollas, J. M. - 2nd ed.; Modern Spectroscopy; J. Wiley&Sons, Chichester 1996.
- 5.8 Banwell, C. N. – McCash, E. M. -4th ed.; Fundamentals of Molecular Spectroscopy; McGraw-Hill, London 1983.
- 5.9 Pretsch, E. – Clerc, J. T.; Spectra Interpretation of Organic Compounds + CD; J.Wiley&Sons 1997.
- 5.10 Perkampus, H. H.; Encyklopedia of Spectroscopy; J. Wiley&Sons 2000.
- 5.11 Williams, R.; Spectroscopy and the Fourier Transform; J. Wiley&Sons 2000.

- 5.12 Berčík, J. – Bustín, D. – Garaj, J. – Traiter, M.; Fyzikálne a fyzikálno-chemické analytické metódy; Alfa, Bratislava 1977.
- 5.13 Exner, O.; Struktura a fyzikální vlastnosti organických sloučenin; SNTL, Praha 1985.
- 5.14 Valko, L. – Staško, A.; Atómová a molekulová spektroskopía. Chemická fyzika III.; SVŠT Bratislava 1980.
- 5.15 Ulický, L. – Pelikán, P. – Staško, A. – Vávra, J.; Prehľad fyzikálnej chémie a chemickej fyziky; Alfa, Bratislava 1976.
- 5.16 Boschke, F. L. – Fresenius, W. – Huber, J. F. K. – Pungor, E. – Rechnitz, G. A. – Simon, W. – West, Th.s.; Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds; Springer, Berlin 2004.
- 5.17 Hesse, M. – Meier, M. – Zeeh, B.; Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie; Georg Thieme Verlag, Stuttgart 2005.
- 5.18 Whiffen, D. H.; Spectroscopy; Longman, London 1966.
- 5.19 Víték, A. – Horák, M.; Spracování a interpretace vibračních spekter; SNTL Praha 1980.
- 5.20 Horák, M. – Papoušek, D.; Infračervená spektra a struktura molekul.; Academia Praha 1976.
- 5.21 Ksandr, Z. – Adámek, P. – Janečková, E.; Infračervená spektroskopie; SNTL Praha.
- 5.22 Nepraš, M. – Titz, M.; Základy teorie elektronových spekter; SNTL, Praha 1983.
- 5.23 Brisdon, A.K.; Inorganic Spectroscopic Methods; Oxford 1997.
- 5.24 Nakamoto, K.; Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds part A and B, 5th Edition,; John Willey&Sons, 1992.
- 5.25 Nemcová, I. – Čermáková, L. – Rychlovský, P.; Spektrometrické analytické metódy I a II; Praha 1997.
- 5.26 Stuart, B.; Modern Infrared Spectroscopy; John Willey&Sons, 1996.
- 5.27 Miertuš, S. – Beinrohr, E. – Rišová, J. – Štefanec, J. – Goljer, I. – Pisarčík, M. – Gergely, Š. – Holotík, Š.; Atómová a molekulová spektroskopía, Alfa, Bratislava 1991.
- 5.28 Milata, V. – Segľa, P.; Spektrálne metódy v chémii, STU, Bratislava 2004.
- 5.29 Milata, V., Segľa, P.; Vybrané metódy molekulovej spektroskopie, STU, Bratislava 2007.