

Molekulaspektroszkópiai módszerek csoportosítása

Az elektromágneses spektrum tartományai

Hullámhossz-tartomány (λ)	Spektroszkópiai módszer	Energia [kJ/mol]	Folyamat
ultraibolya (UV) 150 - 400 nm	kiroptikai spektroszkópia (CD, ORD)	600 - 300	vegyértékelektron-
látható (VIS) 400 - 800 nm	abszorpciós (UV, VIS) emissziós (UV, VIS)	300 - 150	átmenetek
közeli infravörös (NIR) 800 - 1000 nm	lumineszcenciás módszerek	150 - 120	rezgési átmenetek
infravörös (IR) 1 - 30 μm	infravörös és Raman spektroszkópia	120 - 4	rezgési és forgási átmenetek
távoli infravörös (FIR) 30 - 300 μm	távoli infravörös spektroszkópia	4 - 0.4	rezgési és forgási átmenetek
mikrohullámok 0,3 mm - 1 m	mikrohullámú spektroszkópia elektronspin-rezonancia spektroszkópia (ESR)	0.4 - $1.2 \cdot 10^{-4}$	forgási átmenetek elektronspin átmenetek
rádióhullámok 1 - 300 m	mágneses magrezonancia spektroszkópia (NMR)	$1.2 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-7}$	magspin átmenetek

INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIA

Az anyag infravörös (IR) fénysugarakkal történő besugárzásának hatására a molekulák rezgési és forgási átmenetei gerjesztődnek.

Ezen átmenetek energiája nagyságrendekkel kisebb, mint az UV-VIS tartományban gerjeszthető elektronszinteké.

Az analitikai infravörös tartomány az elektromágneses spektrum 2 és 25 μm közti részét öleli fel.

Az infravörös spektroszkópiában azonban általában nem a hullámhossz (λ), hanem a hullámszám ($\tilde{\nu}$), függvényében ábrázoljuk a jeleket, és így az energia egyenesen arányos a hullámszámmal.

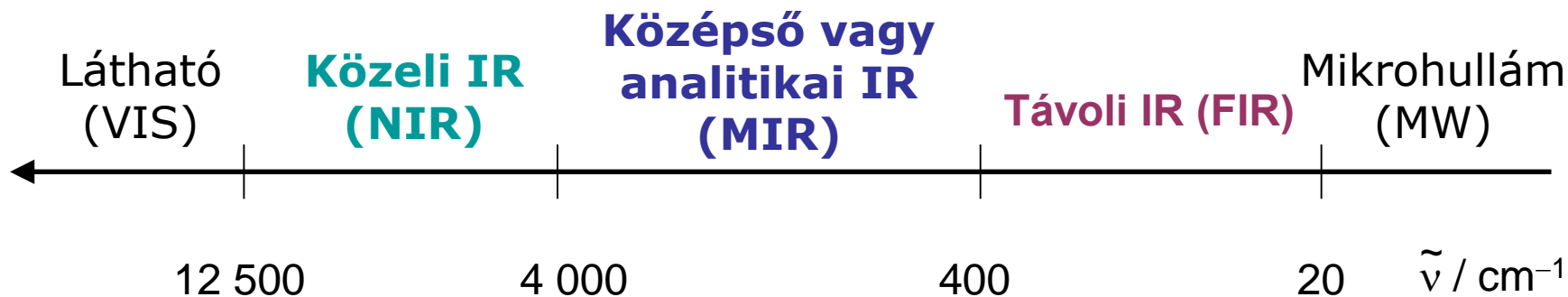
$$E = h\nu = hc\tilde{\nu}$$

A vizsgált spektrumtartomány 5000 – 400 cm^{-1} (4000 – 225 cm^{-1}) hullámszámnak felel meg.

A szerves kémiai szerkezetfelderítés során:

- egyértelműen meghatározhatjuk bizonyos **funkciós csoportok** (pl. keton, észter, amid, stb.) jelenlétét vagy hiányát
- az IR spektrum lehetővé teszi az egyes vegyületek biztos azonosítását. Az IR spektrum a vegyületek „**ujjlenyomatának**” is tekinthető, ugyanis az enantiomerek kivételével minden eltérő kémiai szerkezethez eltérő IR spektrum tartozik.
- lehetséges kristálmódosulatok (textúra) azonosítása
- infravörös spektrumot **szilárd, folyadék és gázfázisú mintákról** egyaránt lehet készíteni
- az infravörös spektrométerek kezelése egyszerű, viszonylag kedvező az ára és gyors a spektrumfelvétel

Az infravörös sugárzás tartományai



Jelenség	rezgési felhangok	szerves molekulák alaprezgései	nagyamplitudójú rezgések, fémkomplexek, fémorganikus mol. rezg., kismolekulák forgása, rácsrezgések
-----------------	-------------------	--------------------------------	---

Alkalmazás	elsősorban mennyiségi analízis (pl. műanyag-, élelmiszeripar)	minőségi analízis, szerkezeti információ	elsősorban szerkezeti információ
-------------------	---	--	----------------------------------

Optikai elemek (ablakok, lencsék, mintatartók)	kvarcüveg	Ionrácsos anyagok: KBr, NaCl, CsCl, CaF ₂ , ZnSe, KRS5 (TlBr/TlI)	Si, Ge polietilén
---	-----------	--	-------------------

Rezgési-forgási színekép

Infravörös fénnel történő besugárzás során csak olyan frekvenciájú infravörös sugárzás elnyelése következik be, melynek frekvenciája pontosan megegyezik a molekula valamelyik rezgési frekvenciájával, ilyenkor a molekula atomjainak rezgési amplitúdója megnövekszik, miközben a molekula rezgési energiája magasabb szintre emelkedik.

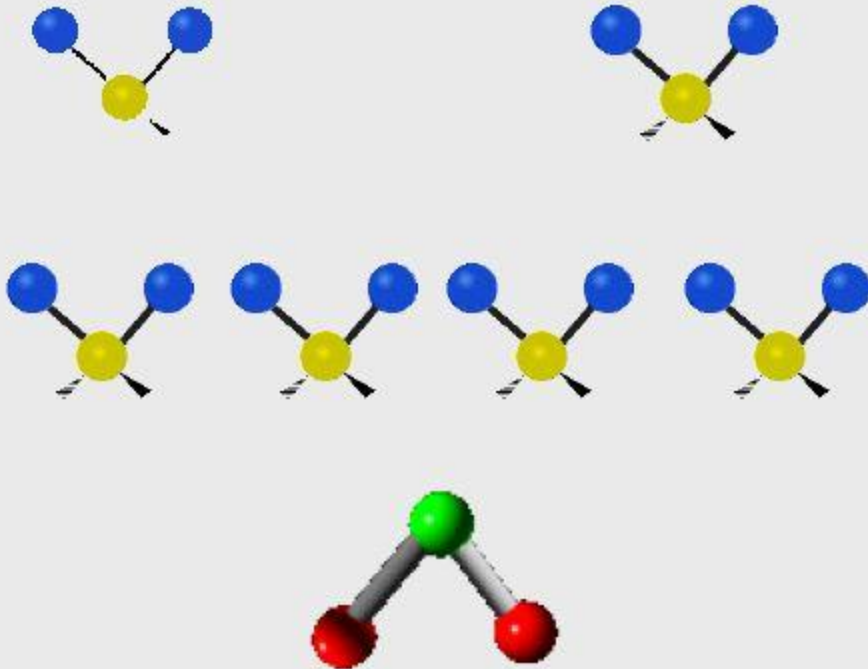
Minden rezgési szintre számos, igen közeli rotációs szint szuperponálódik, melyek átmenetei a rezgési spektrum finomszerkezetét adják, ezeket azonban általában csak gázfázisban tudjuk megfigyelni.

Az infravörös spektrumban egy sáv akkor lép fel, ha a hozzá rendelhető rezgés közben megváltozik a molekula dipólusmomentumának valamelyik komponense (ezek az IR aktív rezgések). Ha a rezgés során dipólusmomentum változás nincs, de a molekula kötéseinek polarizálhatósága változik, akkor ez az átmenet az ún. Raman spektrumban fog megjelenni.

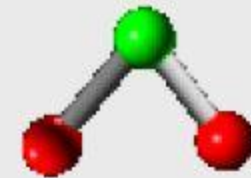
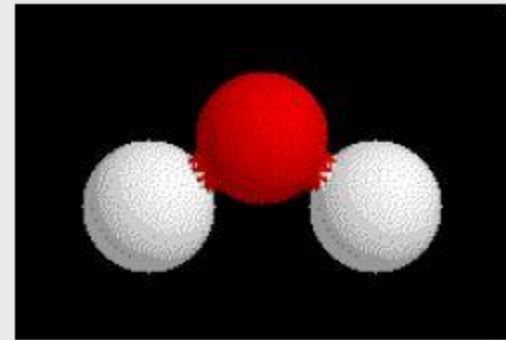
Széndioxid molekula szimmetrikus vegyértékrezgése nem IR aktív, csak Raman spektroszkópiával vizsgálható, míg aszimmetrikus vegyértékrezgése IR aktív.

Molekulák sávos színeképenek okai

rezgés (vibráció)

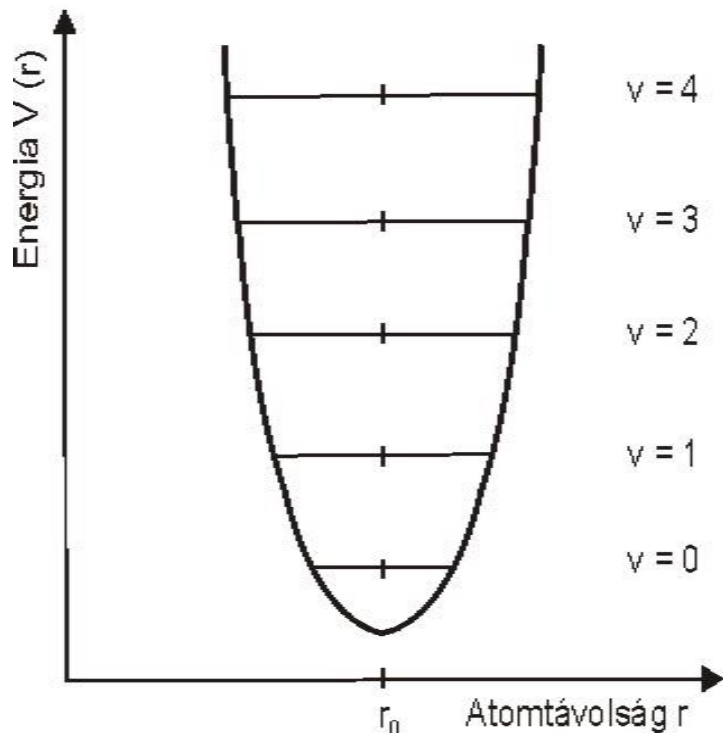
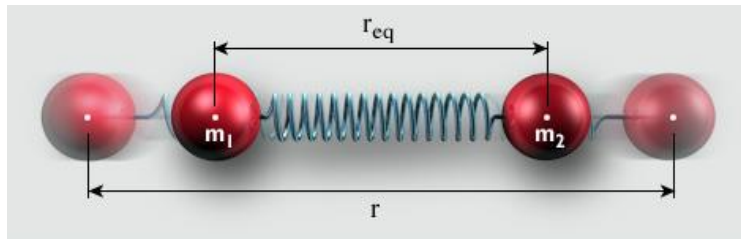


forgás (rotáció)

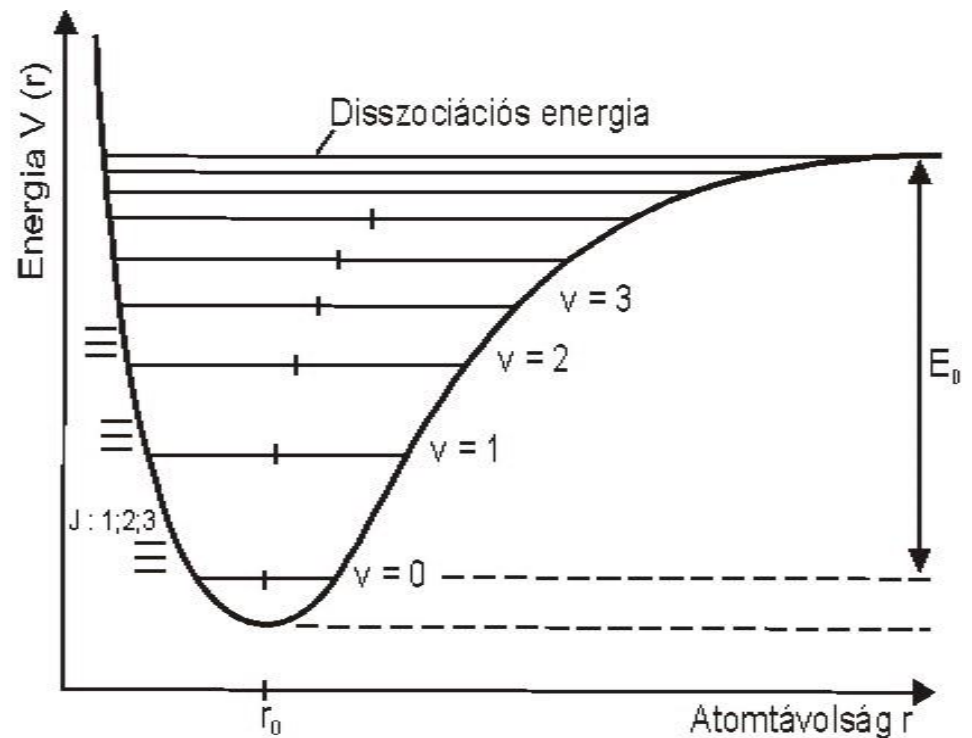


Rezgések elmélete: kétatomos molekula klasszikus leírása

Harmonikus oszcillátor modell



Anharmonikus oszcillátor modell



Kétatomos molekulák rezgései

1. Harmonikus oszcillátor

Kétatomos molekuláknak egyetlen rezgése van, melyben a két atommag a kötés mentén egymáshoz közeledik, majd távolodik. A rezgést első közelítésben harmonikusnak tekinthetjük (harmonikus oszcillátor), azaz az egyensúlyi helyzetbe visszahúzó erő az egyensúlyi magtávolság megváltozásával mindig arányos.

$F = -kx$, ahol

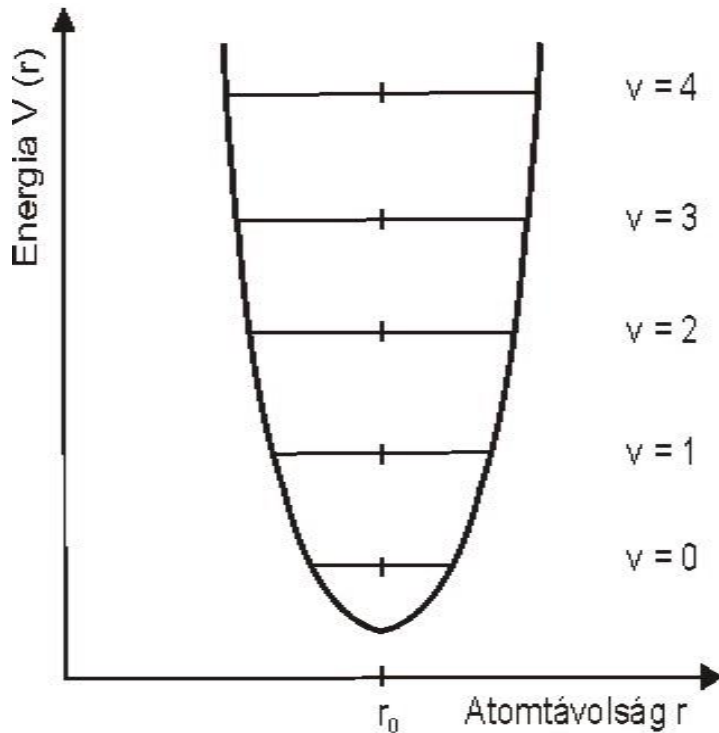
- F: visszahúzó erő a kötéshossz növekedéssel szemben
- k: erőállandó
- x: kitérés, harmonikus rezgés

Hooke-törvény alapján (rugó modell) a harmonikus rezgés frekvenciája (ν) valamint a kötés erőállandója (k) és az atomok tömege (m) közt az alábbi összefüggés áll fenn:

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

ahol $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$ a redukált tömeg;

k a kötéserősség; c a fénysebesség



harmonikus oszcillátor

$v = 4$

A rezgési (vibrációs) energia

$$E = h\nu_f(v+1/2),$$

nem folytonos, a vibrációs kvantumszám szerint csak meghatározott értékeket vehet fel.

$v = 3$

$v = 2$

$v = 1$

A vibrációs kvantumszám

$v = 0, 1, 2, 3, \dots$; de a $v=0$ vibrációs kvantumszámnál is van rezgés.

$v = 0$

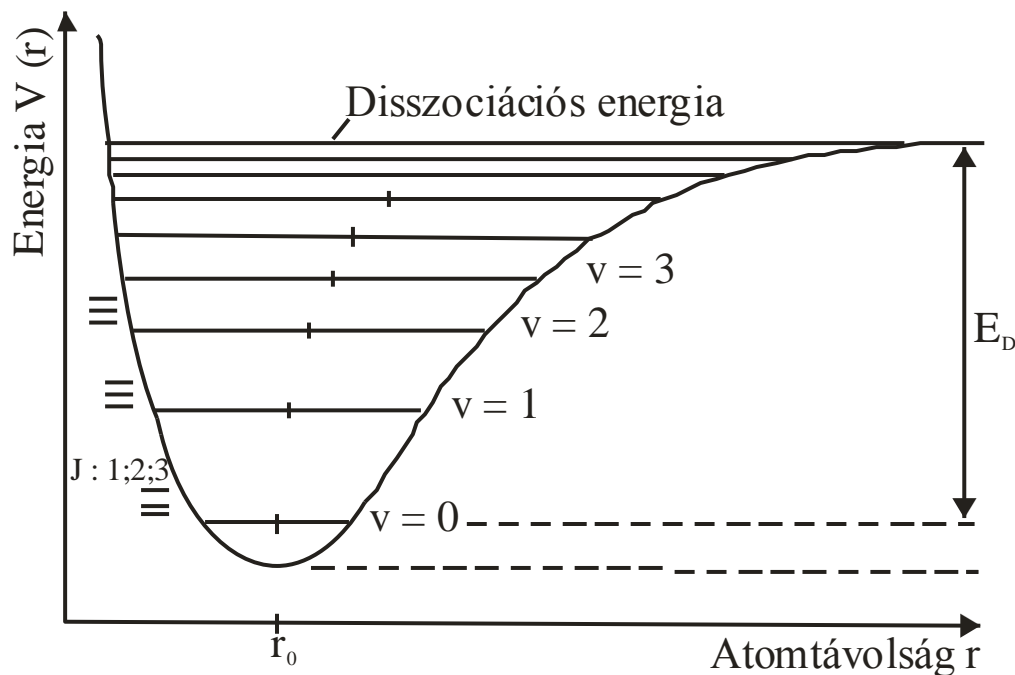
A rezgésekre érvényes kiválasztási

szabály alapján a vibrációs

kvantumszám változása $\Delta v = \pm 1$ lehet.

A klasszikus rezgőmozgás potenciálgörbéje parabola, a potenciál görbe E_{\min} értéke az egyensúlyi magtávolságnak (r_0) felel meg, s az energiaszintek azonos (ekvidisztáns) távolságra vannak egymástól.

2. Anharmonikus oszcillátor



anharmonikus oszcillátor

A molekuláris rezgések leírására a harmonikus oszcillátornál jobb közelítés az anharmonikus oszcillátor, ugyanis a **potenciál függvény nem szimmetrikus**.

A molekulák a kötések rövidülésére érzékenyebben reagálnak (atommagok közti taszító potenciál), mint a kötések megnyújtására.

Ha a két rezgő atommag távolsága egy kritikus értéket elér, akkor a visszahúzó erő zérussá válik és a molekula disszociál. Az anharmonicitás eredményeként az egyensúlyi magtávolság a v kvantumszám növekedtével szintén nő.

A rezgések anharmonikus volta a következőket vonja maga után:

- vibrációs kvantumszám (\sim energia) növekedésével az energiaszintek sűrűsödnek
- kiválasztási szabály: vibrációs kvantumszám változása nem csak ± 1 lehet, ($\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3$) és így megjelennek a felhangok is ($2v, 3v \dots$)
- kombinációs sávok: v_1+v_2 ; v_1-v_2 , több atom rezgése esetén az alaprezgések csatolódhatnak, összegük és különbségük is megjelenhet

– Fermi rezonancia: közel azonos energiájú, két különböző rezgéstípus (pl. alaprezgés és felhang) esetén csatolódás miatt a két energiaszint, azaz a két frekvencia eltávolodik egymástól. Ugyanakkor intenzitásuk kiegyenlítődik, azaz az alaprezgés rovására a másik intenzitása erősen megnövekszik.

– vibrációs csatolódás: mechanikai csatolódás léphet fel két hasonló vagy azonos frekvenciájú, közeli rezgő atomcsoport közt, különösen, ha a rezgő csoportoknak közös atomjuk is van (pl. imid, anhidrid, CH_2 , NH_2 , stb.). Ennek eredményeként sávfelhasadás lép fel, megváltozik az egyes rezgések frekvenciája és intenzitása. A csatolódás gyengül, vagy megszűnik, ha a rezgő csoportokat több kötés választja el, vagy ha merőlegesegek egymásra.

Többatomos molekulák rezgései

Többatomos molekulák esetén a rezgőmozgás sokkal összetettebb, de a különböző amplitúdóval és frekvenciával rezgő atomok különböző irányú rezgései felbonthatók ún. **normálrezgésekre**.

Egy normálrezgés során az összes atom azonos frekvenciával, de különböző amplitúdóval rezeg. N atomos molekulánál **$3N-6$ normálrezgés** lép fel ($3N-6$ szabadsági fok van: minden atomra 1-től N -ig és minden irányra x,y,z), ill. $3N-5$, ha a molekula lineáris.

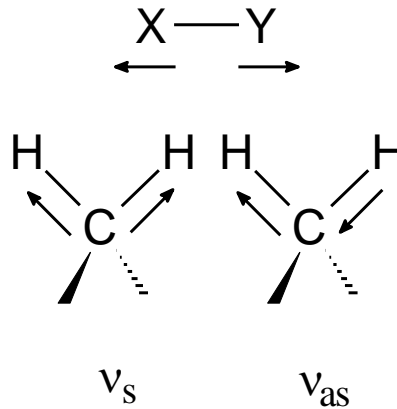
A kovalens kötések révén a molekula egy atomjának elmozdulása hatással van a molekula összes többi atomjára, de a távolabbiakra természetesen jóval kisebb mértékben. Ebből adódik, hogy bár az egyes normálrezgésekben a molekula minden atomja részt vesz, de a **rezgés során csak néhány atom rezeg számottevő amplitúdóval**.

Az IR sávok számát csökkentheti:

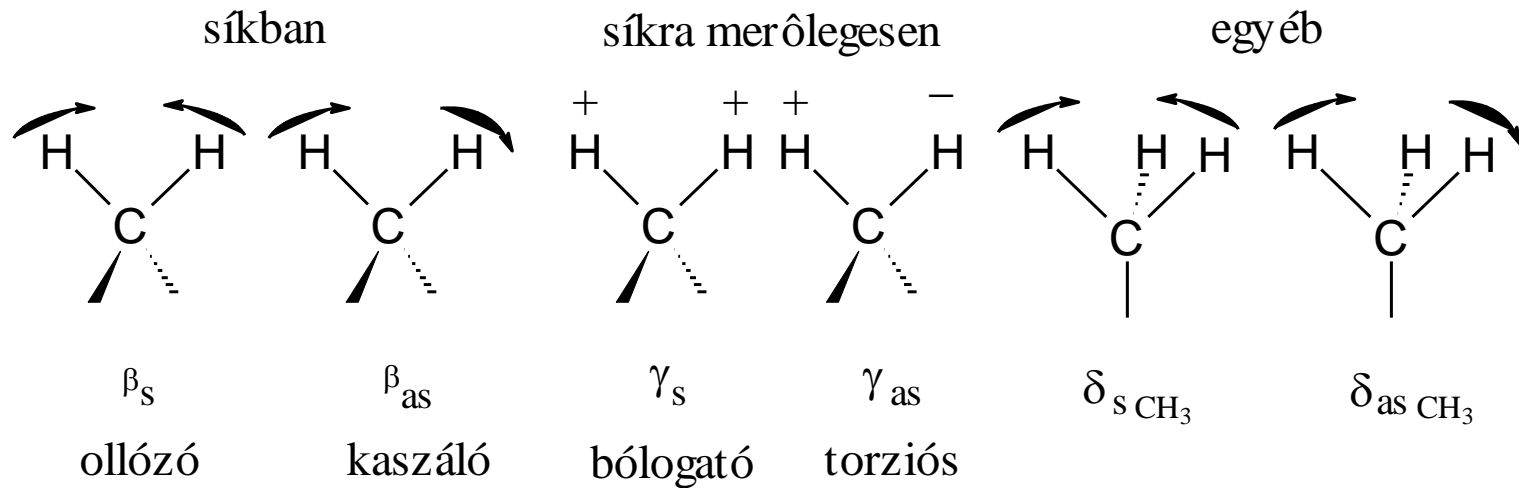
- az ún. degeneráció, amikor szimmetria okok miatt két vagy több rezgés frekvenciája megegyezik,
- a $3N-6$ normálrezgésből nem mind IR aktív.
- egyes kis intenzitású sávok nem emelkednek ki a zajszintből.

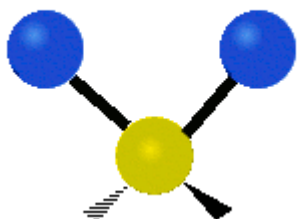
Rezgéstípusok

vegyértékrezgés: kötéshossz változása a kötés irányában

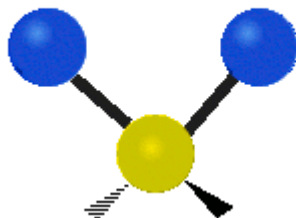


deformációs rezgés: kötésszög változás; torziós rezgés: kötés csavarodás

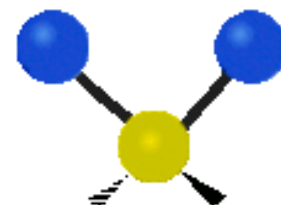




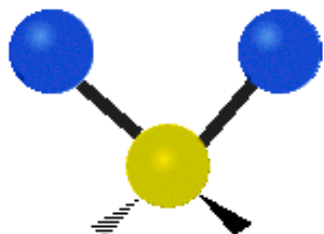
Szimmetrikus vegyértékrezgés



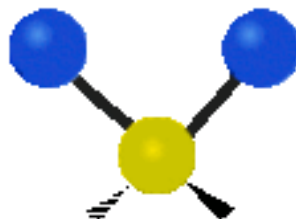
Aszimmetrikus vegyértékrezgés



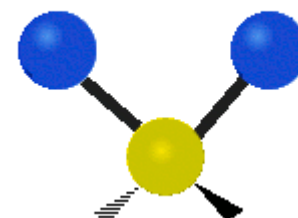
Torziós rezgés



Bólogató rezgés



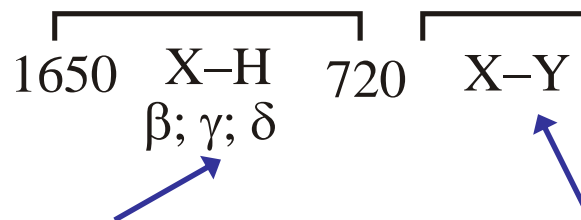
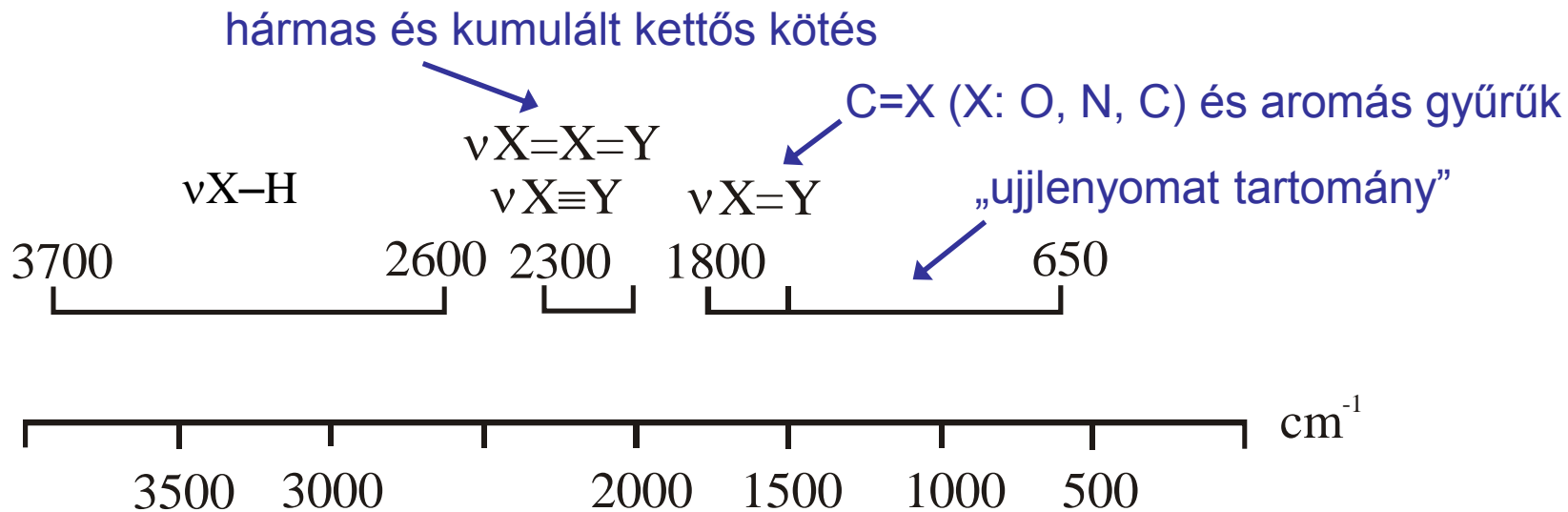
Kaszáló rezgés



Ollózó rezgés

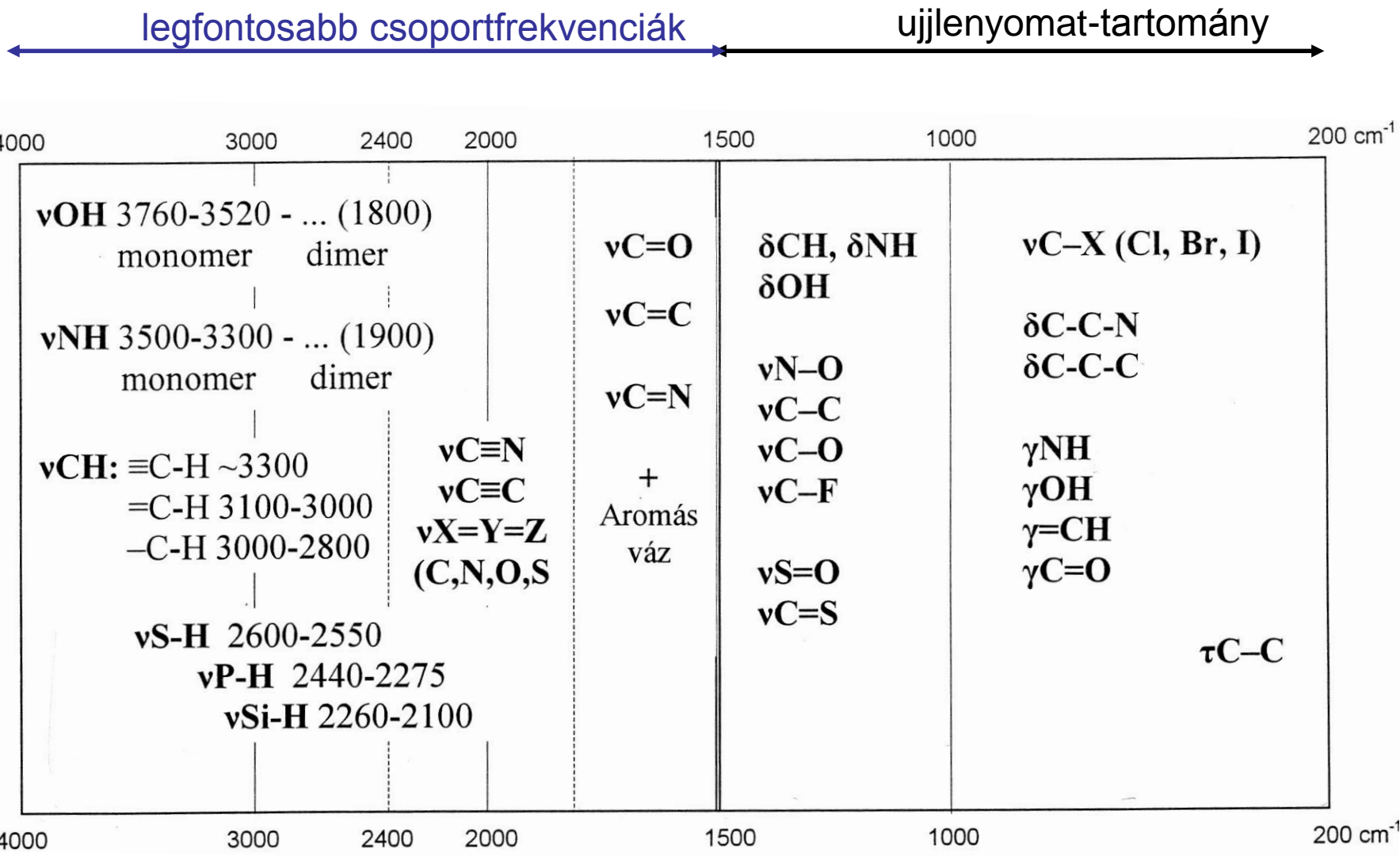
IR sávok megjelenési tartományai

Karakterisztikusnak nevezzük azt a tartományt, amely egy adott rezgéstípusra jellemző, az adott rezgésen kívül más rezgés abban a tartományban nem jelentkezik.



deformációs rezgések: $\delta C-H \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ és a $\delta C-Cl < 300 \text{ cm}^{-1}$
(kötésrendjük ($\sim k$) azonos, de redukált tömegük különböző)

Karakterisztikus kötési és csoportfrekvenciák



Karakterisztikus kötési és csoport-frekvenciákat befolyásoló tényezők

1. Külső tényezők, fizikai állapot, felvételi technika

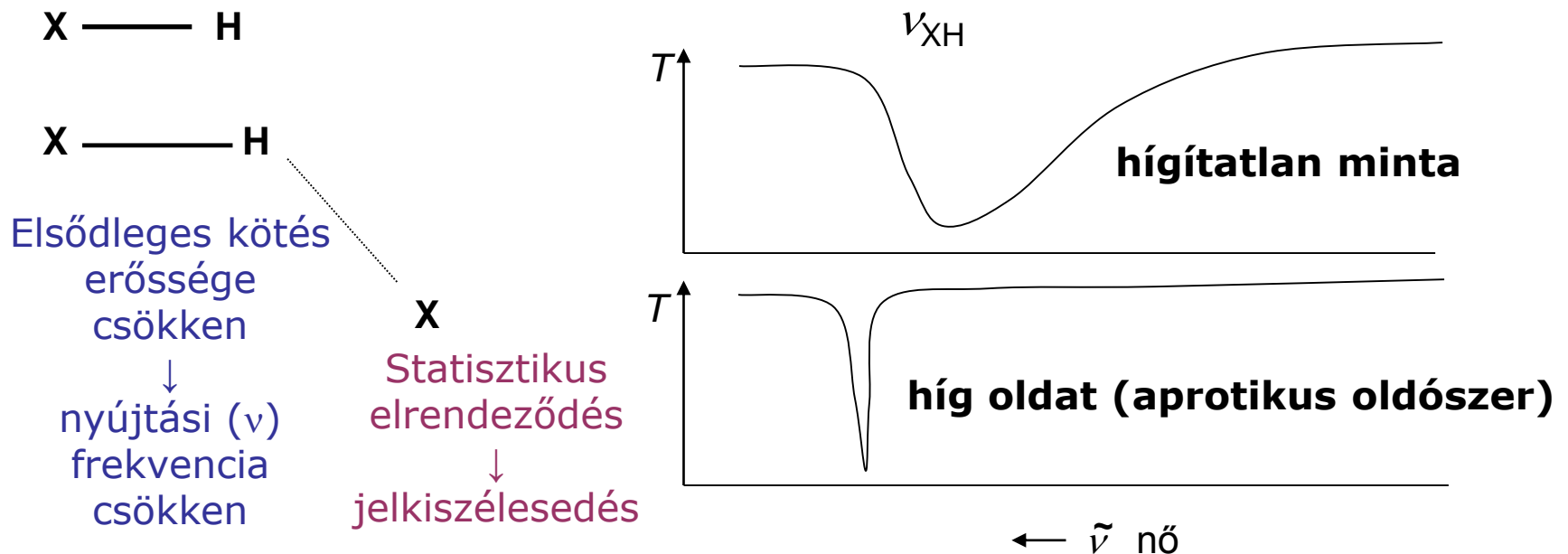
- hőmérséklet
- halmazállapot
- intermolekuláris kölcsönhatások (asszociáció, oldószerhatás, koncentráció, asszociáció, hidrogénkötés, mátrixeffektus)
- kristálmódosulat, kristályszimmetria

2. Belső tényezők

- konjugáció és mezomer effektusok
- induktív effektusok
- sztérikus hatások (gyűrűfeszülés, térgátlás, konformációk)
- tömegeffektus (izotópcseré, szubsztituens „együttrezgő tömege”)
- koordináció (fémkomplexek)
- tautomeria
- csatolások (azonos vagy hasonló kötések/csoportok)
- eltérés a harmonikus potenciáltól (felharmonikusok, kombinációs sávok)

Karakterisztikus kötési és csoport-frekvenciákat befolyásoló tényezők

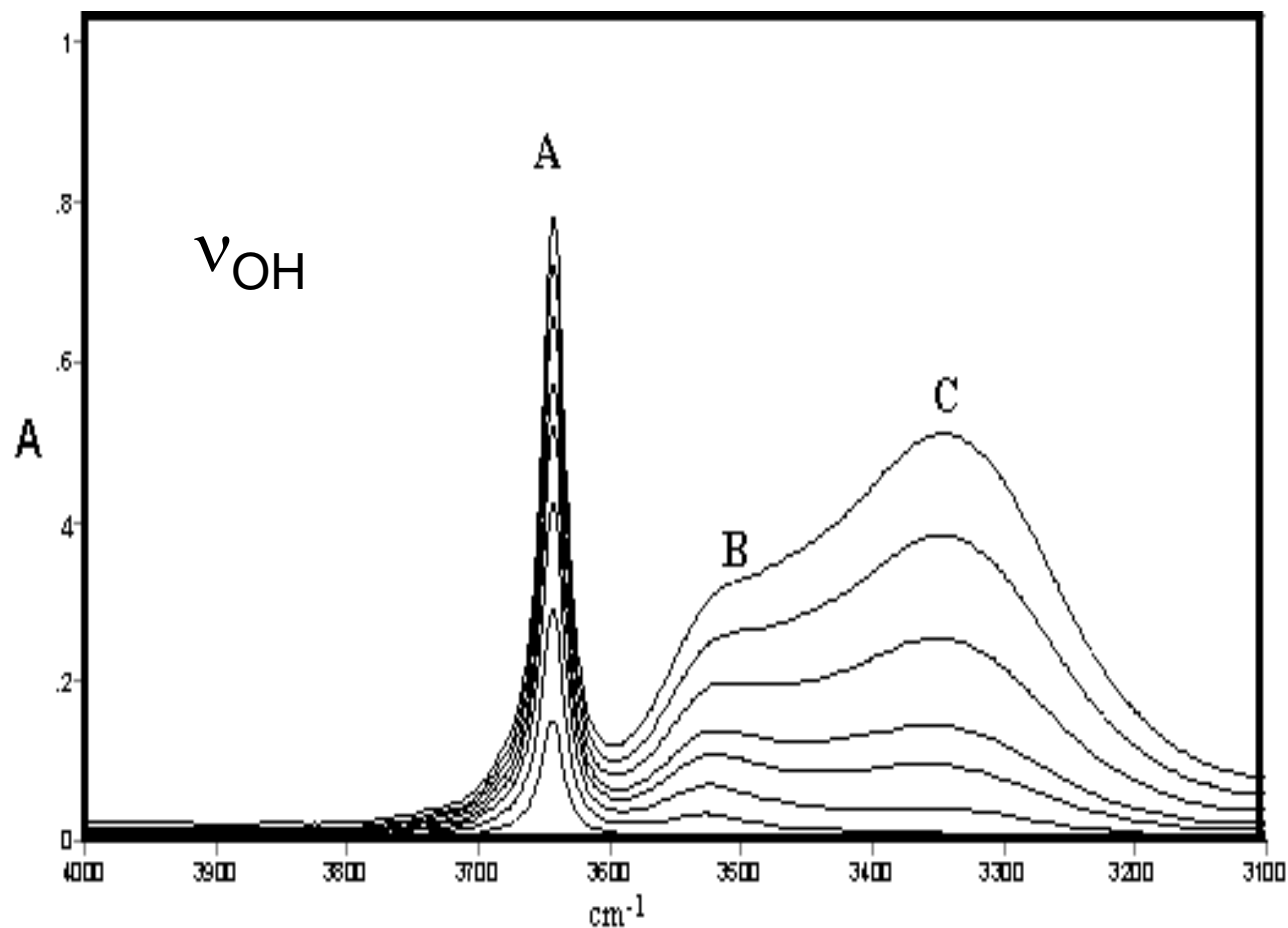
Hidrogénkötés, intermolekuláris kölcsönhatások



Intramolekuláris hidrogénkötés (kelátkötés): a rezgési spektrum nem változik jelentősen a hígítással

Karakterisztikus kötési és csoport-frekvenciákat befolyásoló tényezők

Hidrogénkötés: metanol CCl_4 -oldatban (0.10 – 0.80 V/V%)



A: monomer
B: dimer
C: polimer

• Koncentráció

A koncentráció hatása a hidrogénhidakra:

- intermolekuláris hidrogén hidak hígítás hatására fokozatosan felbomlanak, amely frekvencia növekedést okoz,
- intramolekuláris hidrogénhidak a hígításra alig érzékenyek, a frekvencia nem, vagy csak kismértékben változik.

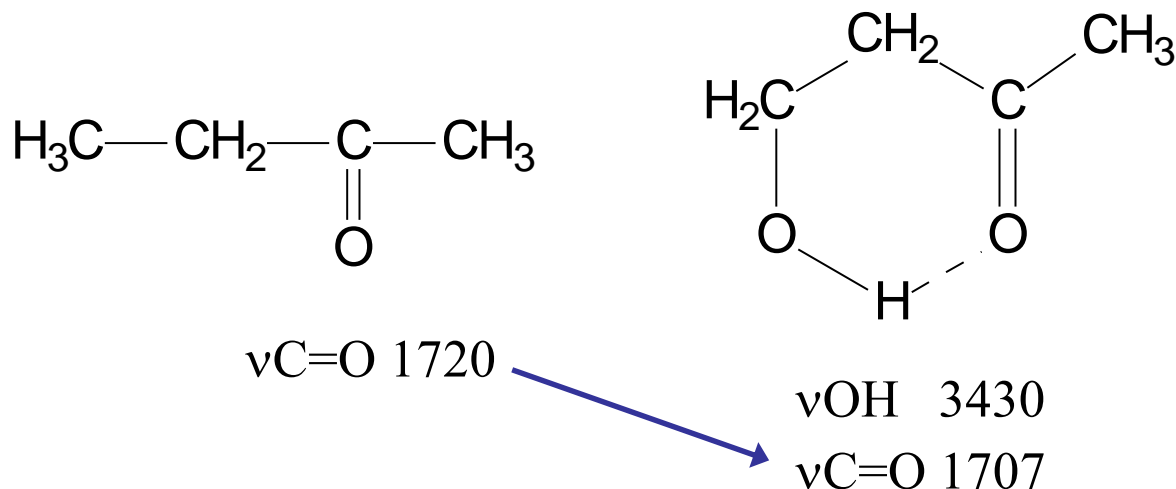
Híg oldatban az alkoholok (monomerek) νOH vegyértékrezgése $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$

koncentráció növelés hatására intenzitása csökken



Növekvő intenzitással megjelenik a hidrogénhidban lévő OH csoportokra jellemző sáv $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ -nél

Ha a karbonil-csoportok oxigénje a donor atom egy **hidrogénhíd**ban, akkor a **$\nu\text{C=O}$ frekvencia csökkenése** figyelhető meg.



• **Hőmérséklet**

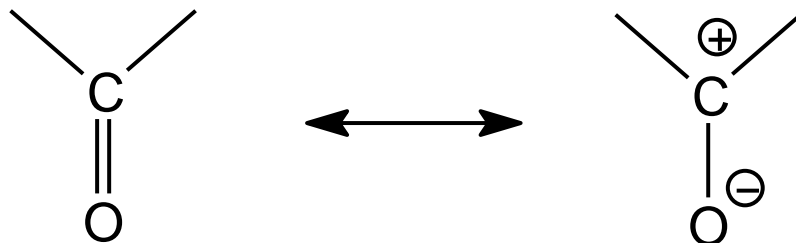
A hőmérséklet változtatása szintén befolyásolja a hidrogénhídokban résztvevő csoportok frekvenciáit.

Alacsony hőmérséklet: a solvatáció erős, a kialakuló intermolekuláris hidrogénhidak hatására a **frekvencia csökken**,

Hőmérséklet emelése: a molekulák mozgása gyorsul, a hidrogénhidak fokozatosan felhasadnak és a **nagyobb frekvenciáknál** megjelenik a nem solvatált molekulára jellemző frekvencia.

2. Belső tényezők

Mindazon hatások, melyek **növelik a k kötésrendet**: növelik a frekvenciát, azok amelyek pedig **csökkentik a k kötésrendet**: csökkentik a frekvenciát is.



kettős kötés
kötésrend: 2

frekvencia növekedés

Elektronszívó szubsztituensek az ikerionos szerkezetet destabilizálják, a C=O határszerkezet kerül előtérbe.

egyes kötés
kötésrend: 1

frekvencia csökkenés

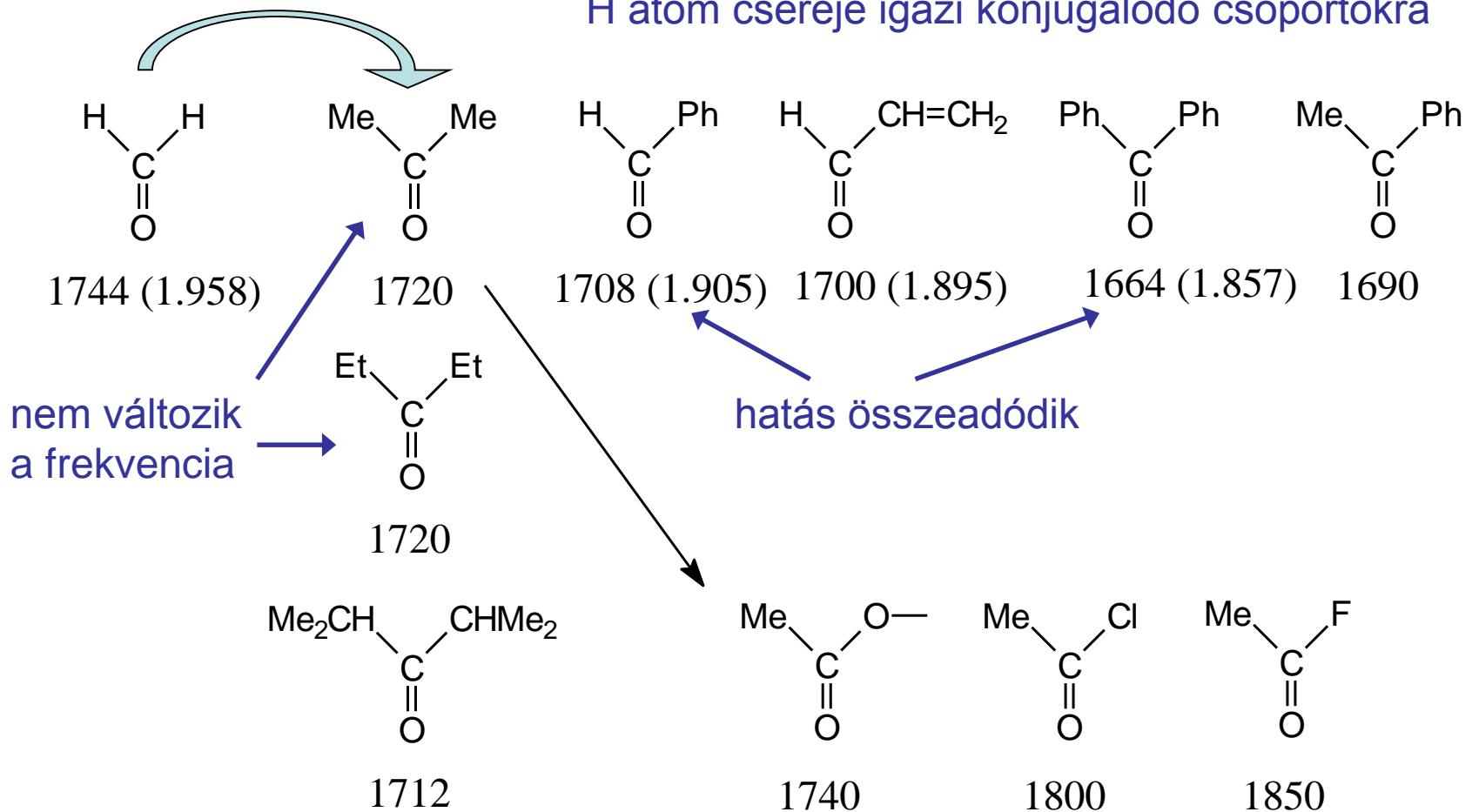
Azok a szubsztituensek, amelyek a szénatomon a pozitív töltést stabilizálják (elektronküldő csoportok, konjugálódó kettős kötések) az ikerionos határszerkezet valószínűségét növelik.

Az egyes szubsztituensek hatása additív módon tevődnek össze. A $\nu_{\text{C=O}}$ frekvencia alapján a szubsztituensek konjugációjának mértéke becsülhető.

Mezomer és induktív effektusok

hiperkonjugáció

H atom cseréje igazi konjugálódó csoportokra



nem változik a frekvencia

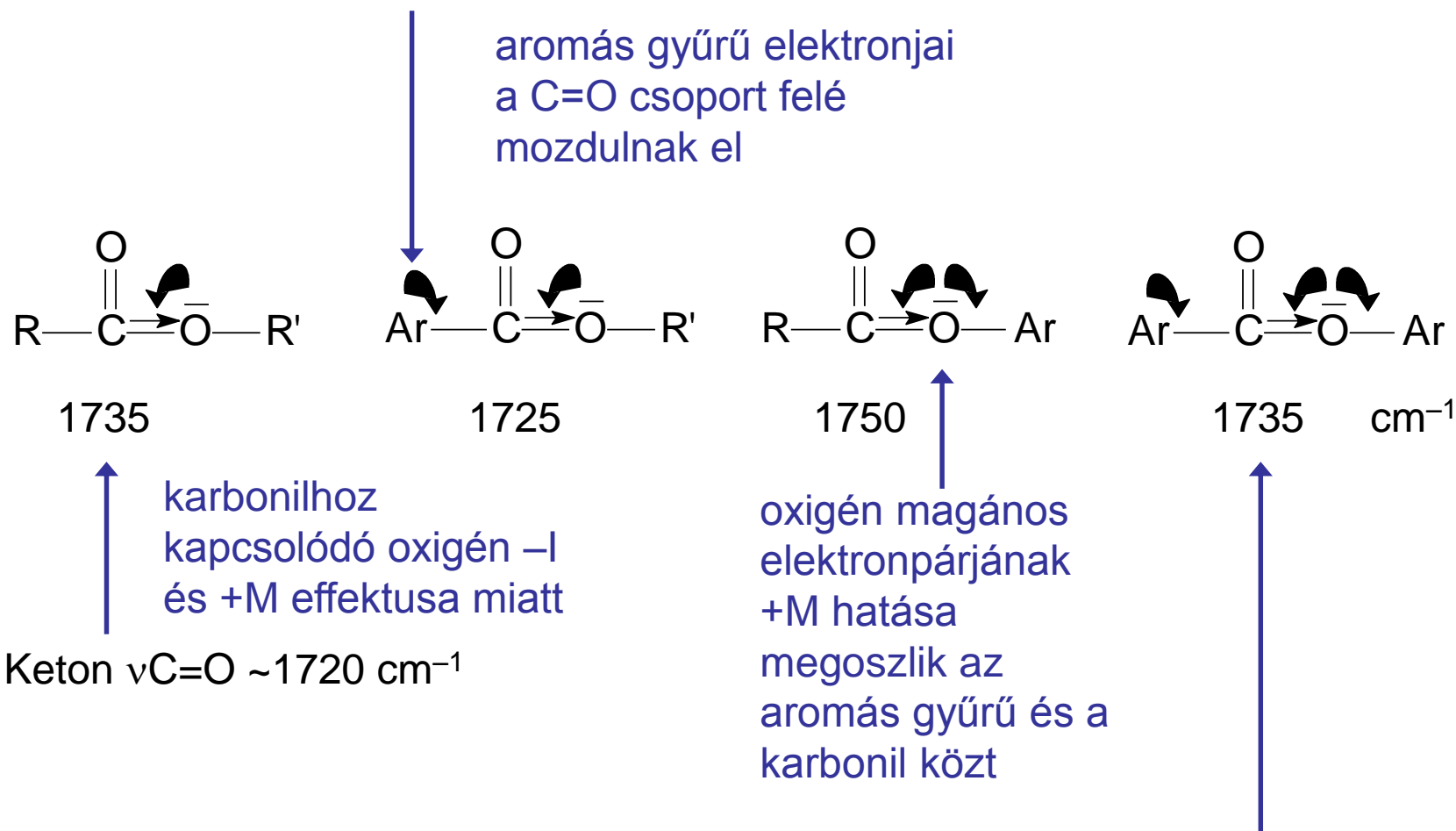
hatás összeadódik

a csökkenés a nagyobb együttrezgő tömegtől ered

$\nu_{\text{C=O}}$ rezgés frekvenciája az atomok elektronegativitásával párhuzamosan növekszik

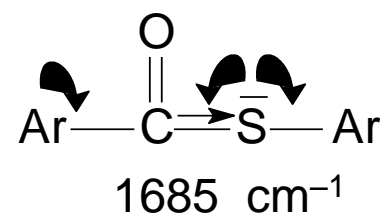
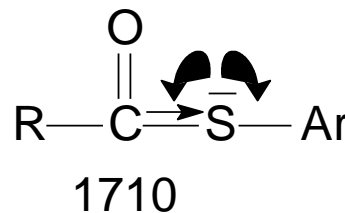
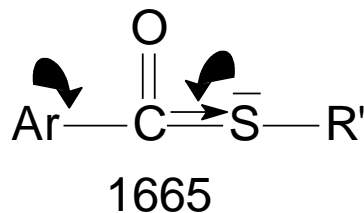
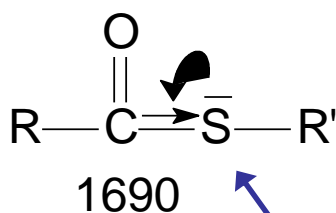
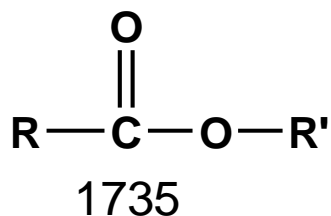
Mezomer és induktív effektusok

konjugációra képes aromás szubsztituens



Két aromás szubsztituens (R, R') esetén az észter oxigén oldaláról történő lecsökkent mértékű +M effektust kompenzálja a karbonilhoz közvetlenül kapcsolódó R aromás csoport konjugációja.

Mezomer és induktív effektusok

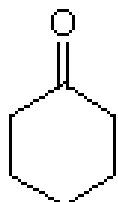


Kénatom –I elektronszívó sajátsága kisebb, mint az oxigéné. Magános elektronpárja viszont lazábban kötött, nagyobb +M effektust fejt ki.

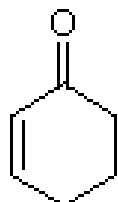
A $\nu_{\text{C=O}}$ frekvencia tioészterekben mindig **kisebb**, mint a megfelelő észterekben. Az R és R' szubsztituensek cseréjének hatására viszont analóg változások lépnek fel.

Karakterisztikus kötési és csoport-frekvenciákat befolyásoló tényezők

Konjugáció, delokalizáció

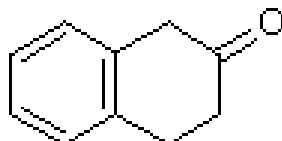


1716 cm^{-1}

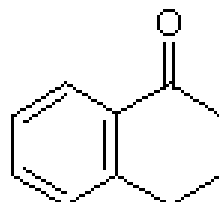


1685 cm^{-1}

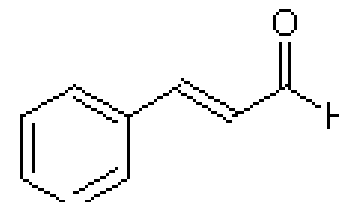
1617 (C=C)



1716 cm^{-1}



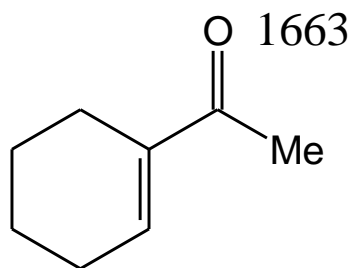
1683 cm^{-1}



1678 cm^{-1}

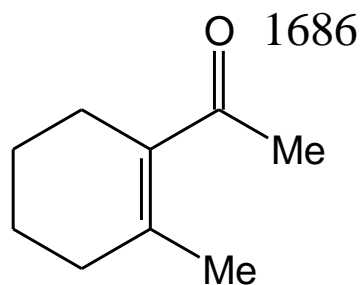
1627 (C=C)

Koplanáris π -pályák esetén a konjugáció maximális, a közös síkból való kifordulás a **konjugáció csökkenésével**, így a **frekvencia növekedésével** jár együtt.

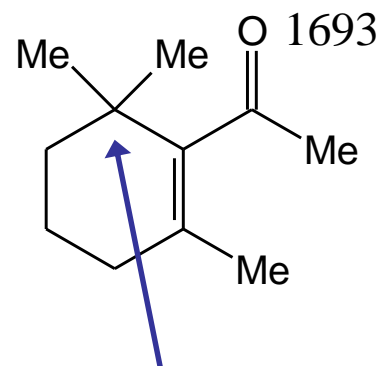


1-acetil-ciklohexén

erős konjugáció



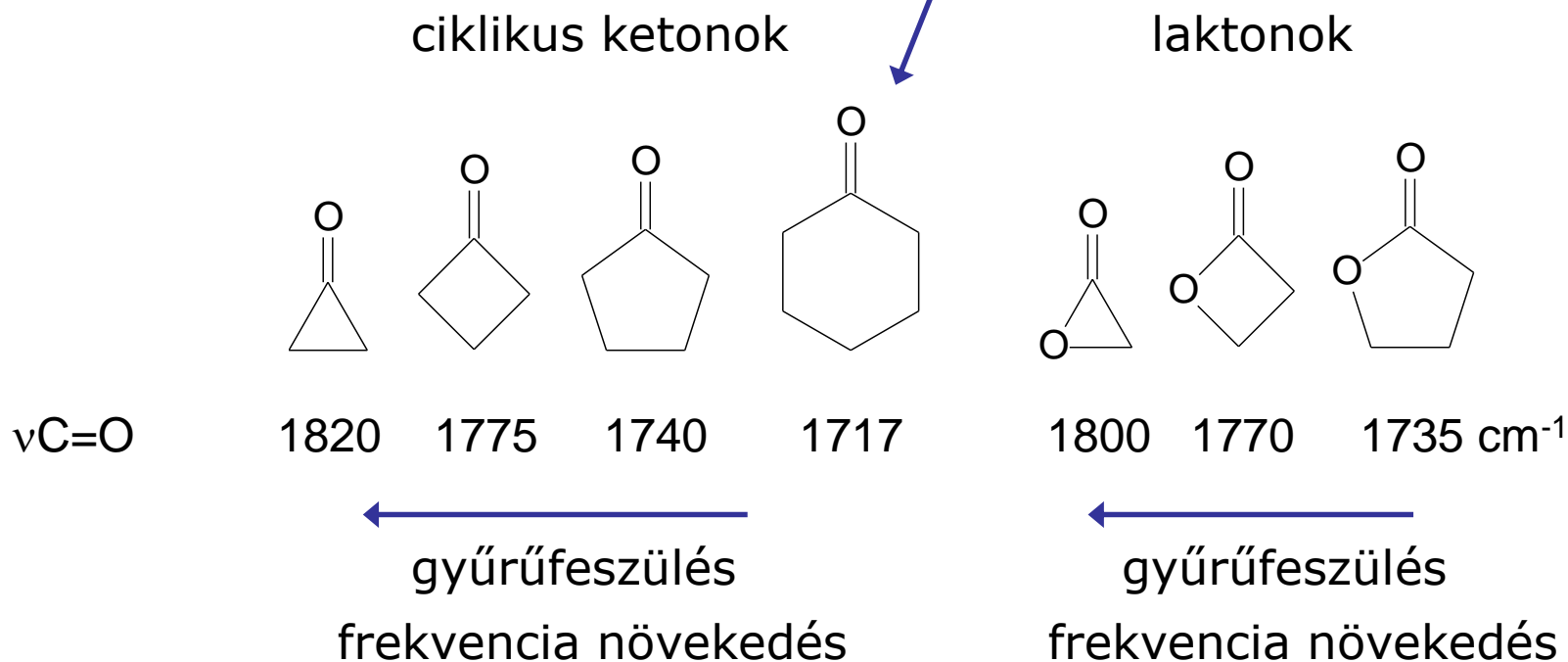
Me-2 csoport, ill. a C-6 atomon geminális dimetil szubsztituens és az acetil sztérikus kölcsönhatása az acetil síkjának elfordulását eredményezi.



A frekvencia akkor maximális, ha a karbonil-csoport merőleges a kettős kötésre.

Sztérikus hatások: gyűrűfeszülés

A ciklohexanonban gyakorlatilag nincs gyűrűfeszülés, a karbonil frekvenciája az acetone frekvenciájával egyezik meg.

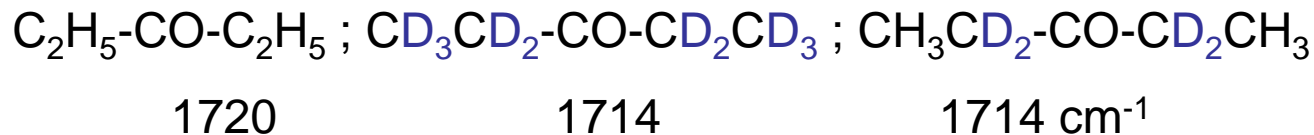


Karakterisztikus kötési és csoport-frekvenciákat befolyásoló tényezők

Tömeg és izotóp effektus

A közvetlen izotóp effektus a $\nu\text{C-H}/\nu\text{C-D}$ sávoknál figyelhető meg, de a $\nu\text{C=O}$ rezgésnél is fellép változás:

Nehézatom bevitel - frekvenciacsökkenés



α -szubsztitúció!

Nehézatom bevitele (tömegnövekedés) frekvenciacsökkenést okoz, de csak a közvetlen közeli szubsztitúcióknak (α -szubsztitúció) van szerepe a frekvencia kialakításában.

Karakterisztikus kötési és csoport-frekvenciákat befolyásoló tényezők

Tömeg és izotóp effektus

XH vegyületben H→D csere:

$$\frac{\nu_{\text{XH}}}{\nu_{\text{XD}}} = \frac{\sqrt{k / \mu_{\text{XH}}}}{\sqrt{k / \mu_{\text{XD}}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{XD}}}{\mu_{\text{XH}}}} = \sqrt{\frac{m_{\text{X}} m_{\text{D}} (m_{\text{X}} + m_{\text{H}})}{m_{\text{X}} m_{\text{H}} (m_{\text{X}} + m_{\text{D}})}} \approx \sqrt{\frac{m_{\text{X}}^2 m_{\text{D}}}{m_{\text{X}}^2 m_{\text{H}}}} \approx \sqrt{2}$$

Sokatomos molekuláknál (csatolódások miatt) – kisebb hatás

Deformációs rezgéseknél – kisebb hatás

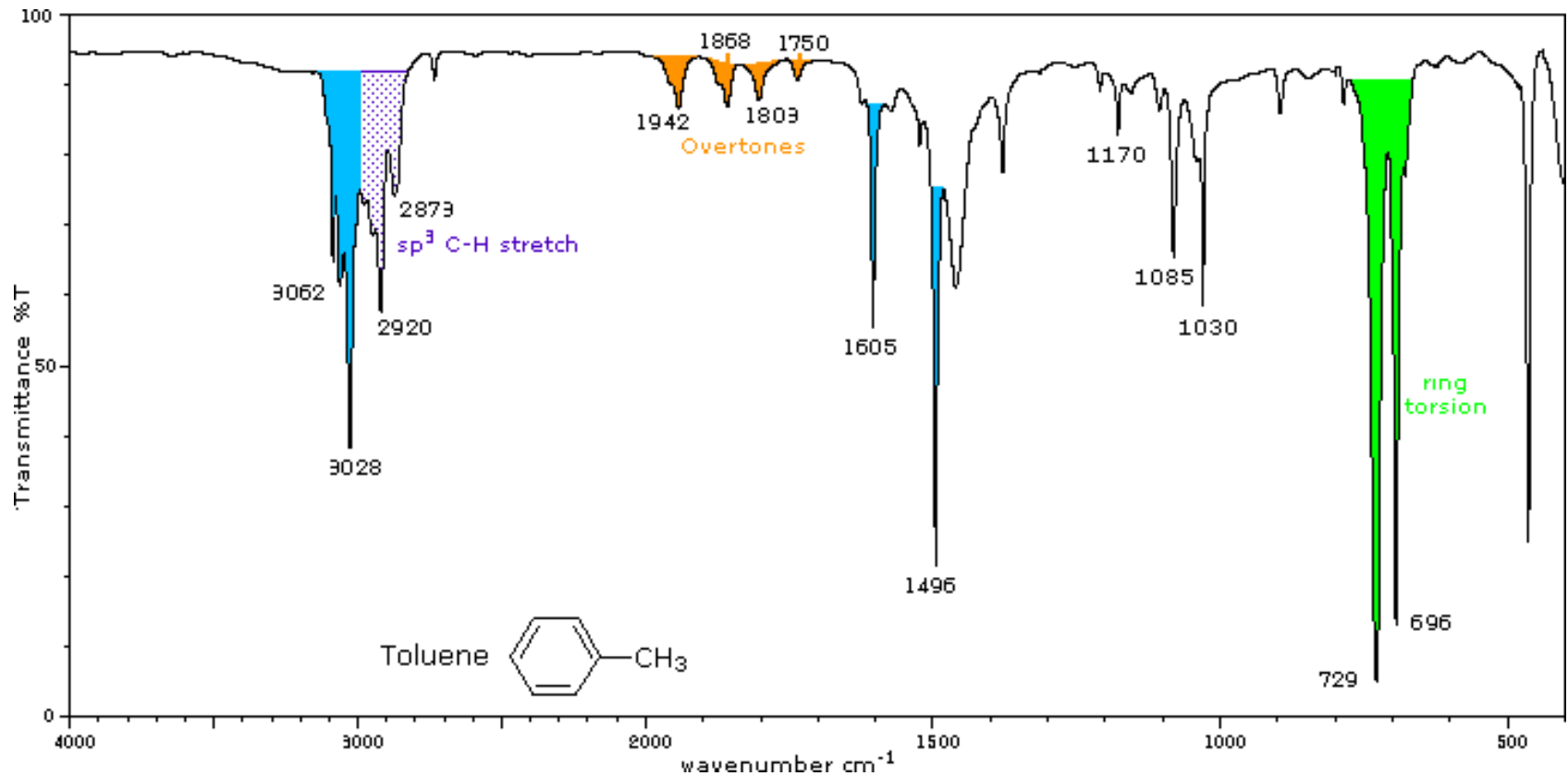
Más atomok izotópcseréjénél – kisebb hatás

Szubsztituensek cseréjénél is:

pl. Et_2CO ($\nu_{\text{CO}}=1720 \text{ cm}^{-1}$), $(\text{C}_9\text{H}_{19})_2\text{CO}$ ($\nu_{\text{CO}}=1717 \text{ cm}^{-1}$),

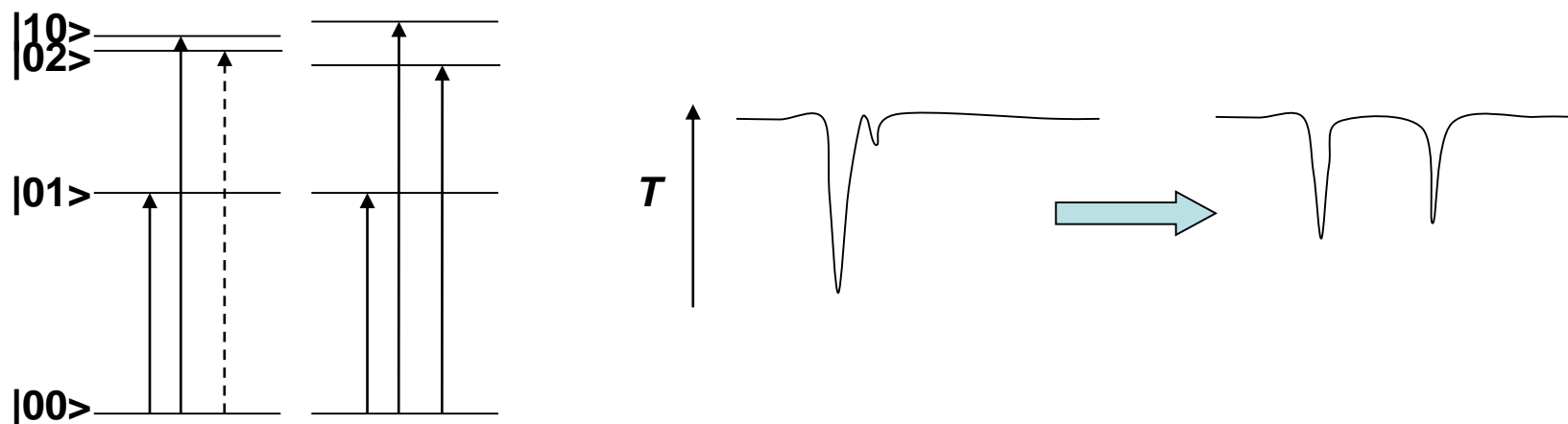
Karakterisztikus kötési és csoport-frekvenciákat befolyásoló tényezők

Anharmonicitás: felharmonikusok



Karakterisztikus kötési és csoport-frekvenciákat befolyásoló tényezők

Rezonanciák: Fermi-rezonancia



aldehidek

$$\nu_{\text{CH}} = 2800 \text{ cm}^{-1}, \beta_{\text{CH}} = 1400 \text{ cm}^{-1}$$
$$2\beta \approx 2800 \text{ cm}^{-1}$$

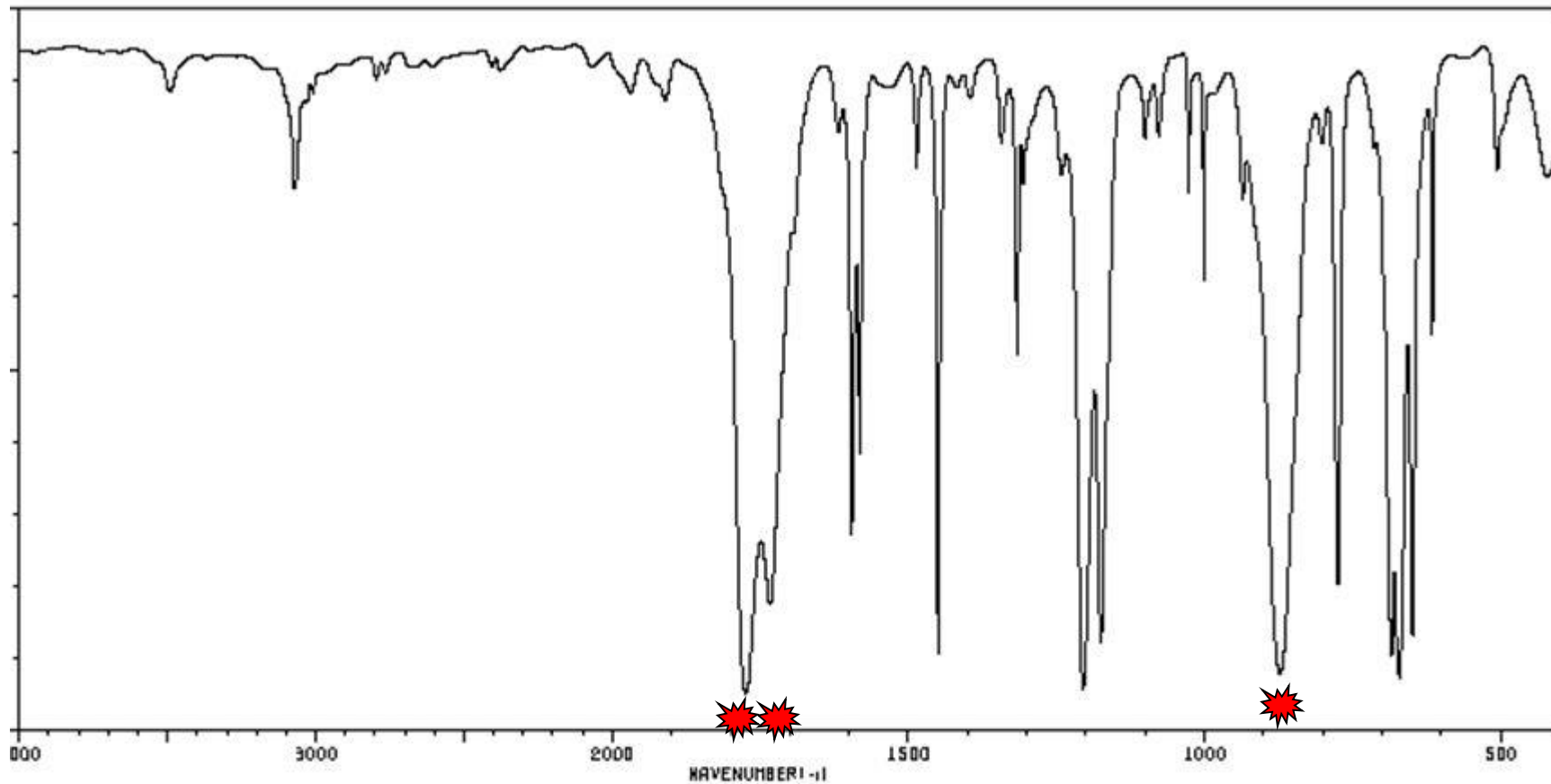
2900, 2700 cm^{-1}

benzoil-klorid

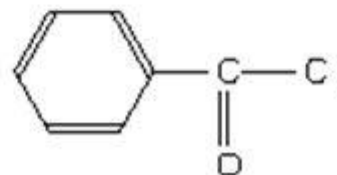
$$\nu_{\text{CO}} = \sim 1770 \text{ cm}^{-1}, \beta_{\text{CO}} = 869 \text{ cm}^{-1}$$
$$2\beta \approx 1738 \text{ cm}^{-1}$$

1775, 1730 cm^{-1}

C₇H₅ClO

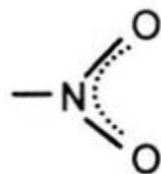
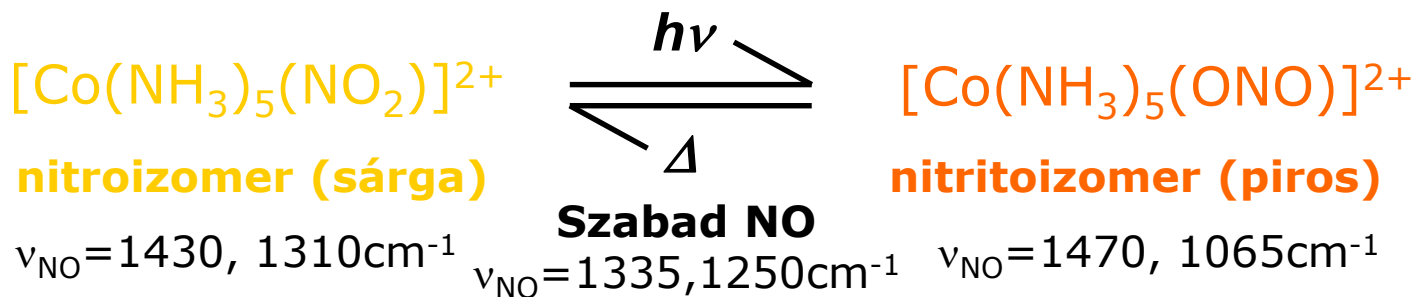


3493	84	1618	79	1317	60	1027	72	776	19
3071	72	1596	26	1307	72	1002	60	685	10
3009	84	1583	36	1242	74	992	84	671	6
1969	84	1486	74	1206	6	986	84	649	12
1910	84	1450	10	1175	11	936	70	616	52
1775	4	1395	84	1100	79	873	7	507	74
1733	16	1343	78	1078	79	802	78	500	79

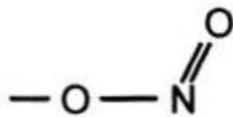


Karakterisztikus kötési és csoport-frekvenciákat befolyásoló tényezők

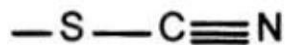
Koordináció, ligandum kapcsolódása: kapcsolódási izoméria



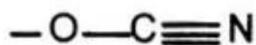
nitro-
1450–1350,
1340–1300



nitrito-
1480–1380,
1200–1050



thiocyanato-
2140–2100,
720–680



cyanato-
2210–2000,
1300–1150



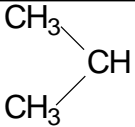
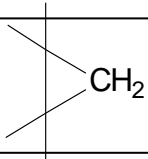
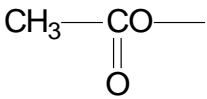
isothiocyanato-
2100–2040,
850–800



isocyanato-
2250–2150,
1450–1300

Fontosabb szerves vegyületcsoportok karakterisztikus frekvenciái

Alkánok: Jellegzetes νCH vegyértékrezgések: $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ tartományban.

CH_3	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ 2960	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ 2870	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ 1460	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ 1380
OMe	2830-2815			
NMe	2730-2820			
$(\text{CH}_2)_n$ $n \geq 4$	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ 2925	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$ 2850	βCH_2 1470	γCH_2 725-740
CH	νCH 2890			
	vázrezgés 1170; 1145		νCH_2 3050	
	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$ 1380- 1365 intenzív	$\text{CH}_2\text{-C=}$	βCH_2 1445-1430	

A ν_{as} frekvenciák általában magasabbak, mint a megfelelő ν_{s} rezgések.

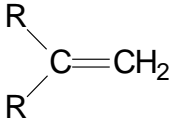
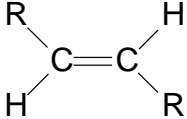
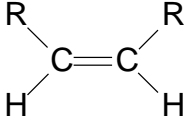
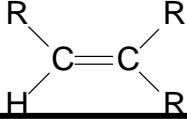
A νOMe és νNMe rezgéseknek kissé eltérő a frekvenciájuk.

Alkil-csoport jelenléte esetén jellegzetes deformációs rezgések is fellépnek.

A CH_2 csoport síkban való deformációs β rezgése intenzív. A síkra merőleges rezgés γ kisebb energiájú, de $n \geq 4$ esetén szintén intenzív.

Izopropil metil-csoportok csatolódása miatt a deformációs frekvenciák száma megkétszereződik.

Alkének

$=\text{CH}_2$	ν_{as}	3080	ν_{s}	2975		
$=\text{CH}$	ν	3080				
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\nu\text{C}=\text{C}$	3080	βCH	1420	γCH	990; 910
	$\nu\text{C}=\text{C}$	1655			γCH	890
	$\nu\text{C}=\text{C}$	1675			γCH	965
	$\nu\text{C}=\text{C}$	1660	βCH	1415	γCH	730-675
	$\nu\text{C}=\text{C}$	1670			γCH	840-800

$\text{C}=\text{C}$ vegyértékrezgés: a kötés szubsztitúciójától függően 1680-1620 cm^{-1} között jelentkezik. Gyenge sáv. *Cisz*-kettőskötések abszorpciója intenzívebb.

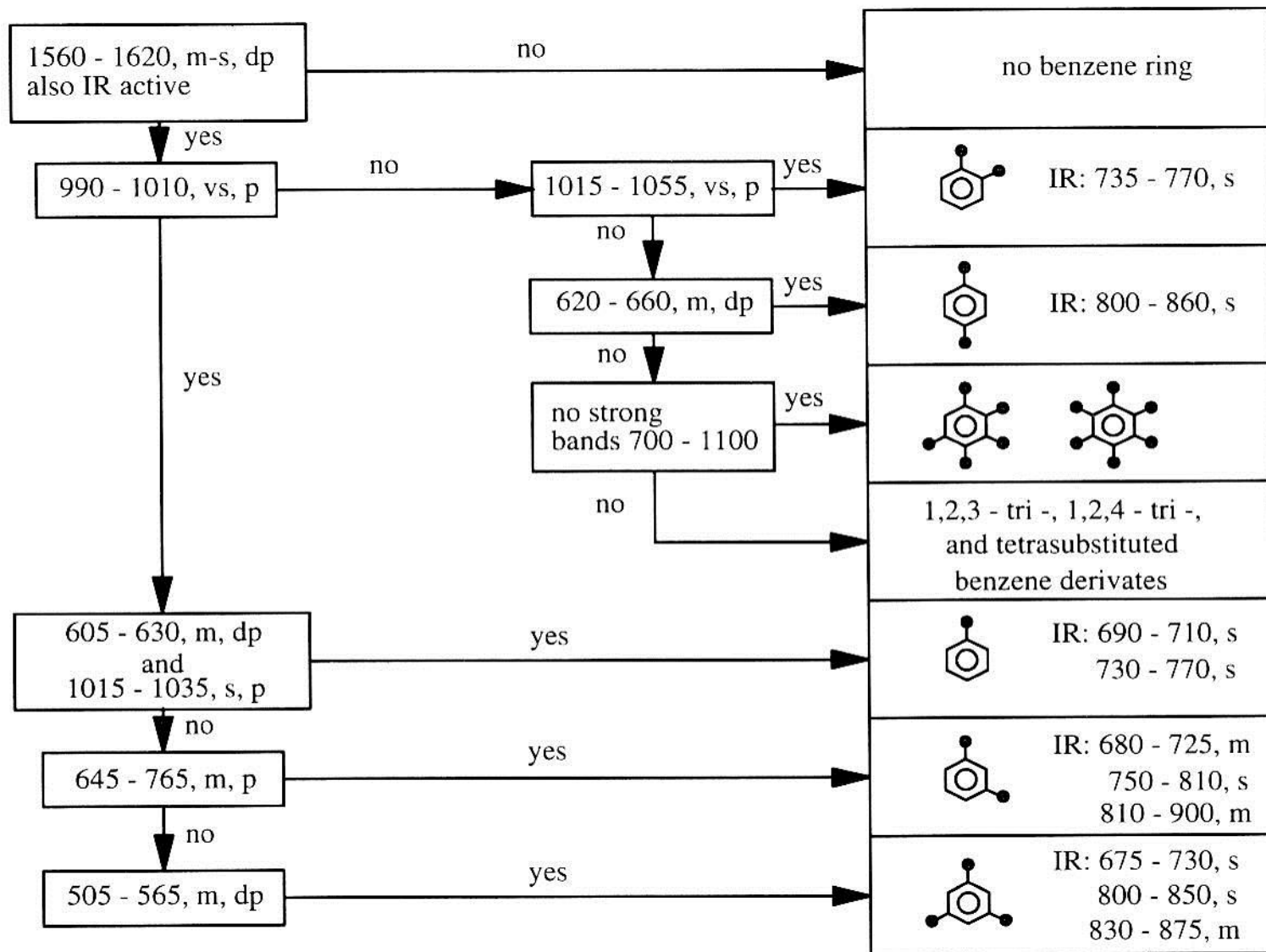
Aromások

νCH		3030
$\nu\text{C}=\text{C}$ vázrezgés		1600; 1500
konjugált		1580; 1450
$\beta=\text{CH}$		1225-950 több jel
γCH és $\gamma\text{C}-\text{C}$		
monoszubsztituált		690-710; 730-770
diszubsztituált		
orto		735-770
meta		690-710; 750-810
para		810-840
triszubsztituált		
1,2,3		705-745; 760-780
1,2,4		805-825; 870-885
1,3,5		675-730; 810-865
pentaszubsztituált		870

Legjellemzőbb abszorpciós sávjai:

1. CH vegyértékrezgések
2. Aromás gyűrűváz vegyértékrezgései
3. CH kötések, valamint a gyűrű szénatomjainak síkra merőleges deformációs rezgései

Aromás vegyületek karakterisztikus IR sávjai



Hármas kötések

$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	2140 - 2100	$\nu\equiv\text{CH}$ 3300
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	2260 - 2190	
$-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2260 - 2240	
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2235 - 2215	
$\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2240 - 2220	
$-\text{N}^+\equiv\text{C}^-$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2165 - 2110	
$-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2300 - 2290	
$\text{R}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2140	
$\text{Ar}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2175 - 2160	
$>\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2225 - 2175	
$\text{C}\equiv\text{N}^+$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2200 - 2070	
$-\text{N}^+\equiv\text{N}$	$\nu\text{N}\equiv\text{N}$	2260 ± 20	

$\nu\text{X}\equiv\text{N}$ sávjai 2300-2100 cm^{-1} között találhatóak. A konjugáció a sávok frekvenciáját csökkenti, intenzitását jelentősen növeli.

Kumulált kettős kötések

O=C=O	ν_{as} 2349	
S=C=S	ν_{as} 1523	
>C=C=C<	ν_{as} 2000 - 1900	
>C=C=O	ν_{as} 2155 - 2130	ν_{s} 1180 - 1100
>C=C=N-	ν_{as} 2050 - 2000	
-N=C=N-	ν_{as} 2150 - 2100	
-N=C=O	ν_{as} 2275 - 2260	ν_{s} 1393 - 1375
-N=C=S	ν_{as} 2150 - 2000	
>C=N ⁺ =N ⁻	ν_{as} 2135 - 2010	
-N=N ⁺ =N ⁻	ν_{as} 2170 - 2080	ν_{s} 1340 - 1180
[N=C=O] ⁻	ν_{as} 2220 - 2130	ν_{s} 1330 - 1290
[N=C=S] ⁻	ν_{as} 2090 - 2020	ν_{s} 700

A kettős kötések vegyértékrezgései csatolódnak egymással. ν_{as} sáv közepes intenzitású, ν_{s} sávja gyenge vagy meg sem jelenik a spektrumban.

-OH, -NH, -SH, -PH csoportok

-OH	ν OH	3650 - 3200	ν C-O, ν C-N
	monomer		
	primer	3640	~1050
	szek.	3630	~1100
	terc.	3620	~1150
	fenolos	3610	~1200
	asszociált	3600 - 3200	
	COOH, kelát	3200 - 2500	
-NH ₂	ν_{as} NH ₂	~3500	β NH ₂ ~1600
	ν_s NH ₂	~3400	
-NH	ν NH	3350 - 3300	~1550
=NH	ν =NH	3350 - 3300	
-N ⁺ H ₃	ν NH ₃	~3000	~1500
-N ⁺ H ₂	ν NH ₂	2700 - 2250	~1500
-N ⁺ H	ν NH	2700 - 2250	~1500
-SH	ν SH	2600 - 2550	
>PH	ν PH	2440 - 2350	

C=O származékok

H-C=O	$\nu_{\text{C=O}}$	~1725	ν_{CH} 2800
>C=O	$\nu_{\text{C=O}}$	1725 - 1705	
-COOH	$\nu_{\text{C=O}}$	1725 - 1700	ν_{OH} 3200-2500; $\nu_{\text{C-O}}$ 1300 - 1200
-COO ⁻	$\nu_{\text{as}} \text{COO}$	1610 - 1550	$\nu_{\text{s}} \text{COO}$ 1420 - 1300
-COOR	$\nu_{\text{C=O}}$	~1735	$\nu_{\text{as}} \text{C-O-C}$ ~1250; $\nu_{\text{s}} \text{C-O-C}$ ~1100
>N-C=O	Amid-I	1690 - 1650	Amid-II 1600; ν_{NH} 3500 - 3150
>N-COOR	$\nu_{\text{C=O}}$	1740 - 1690	
>N-CO-N<	$\nu_{\text{C=O}}$	~1660	
O=C-O-C=O	$\nu_{\text{as}} \text{C=O}$	1850 - 1800	$\nu_{\text{s}} \text{C=O}$ 1790-1740; $\nu_{\text{as}} \text{C-O-C}$ ~1250
O=C-NH-C=O	Imid-I	~1730	Imid-II ~1700

A C=O csoport vegyértékrezgése széles tartományban (1900 – 1600 cm⁻¹) jelenhet meg, attól függően, hogy a milyen a hozzá kapcsolódó szubsztituensek induktív, mezomer, hiperkonjugációs és sztérikus hatása. Mindazon hatások, melyek növelik a *k* kötésrendet növelik a frekvenciát, amelyek pedig csökkentik a *k* kötésrendet csökkentik a frekvenciát is.

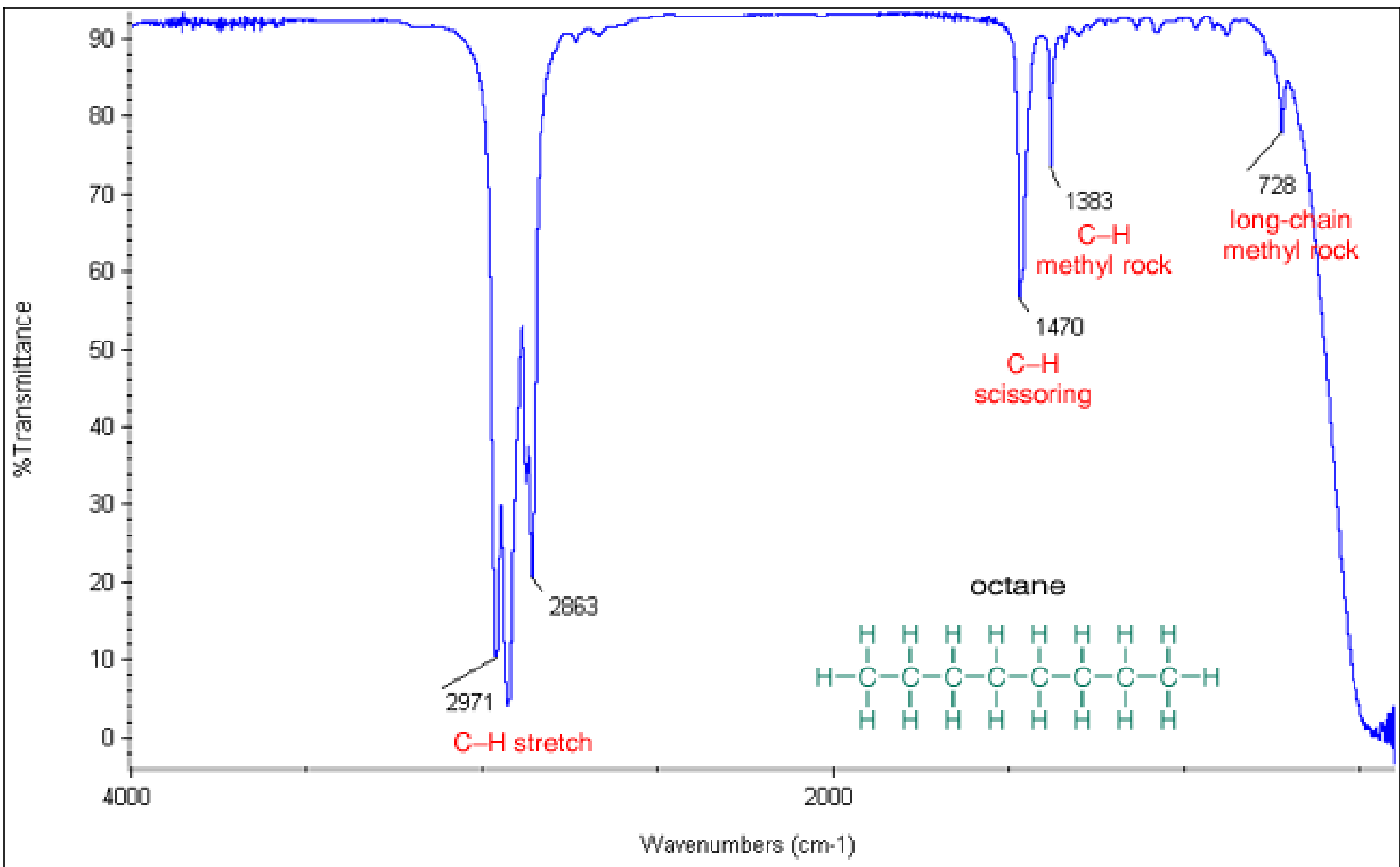
Amennyiben az **oxigén atom hidrogénhidas szerkezetben** vesz részt, úgy a hidrogénhíd hatására **frekvencia csökkenés** lép fel.

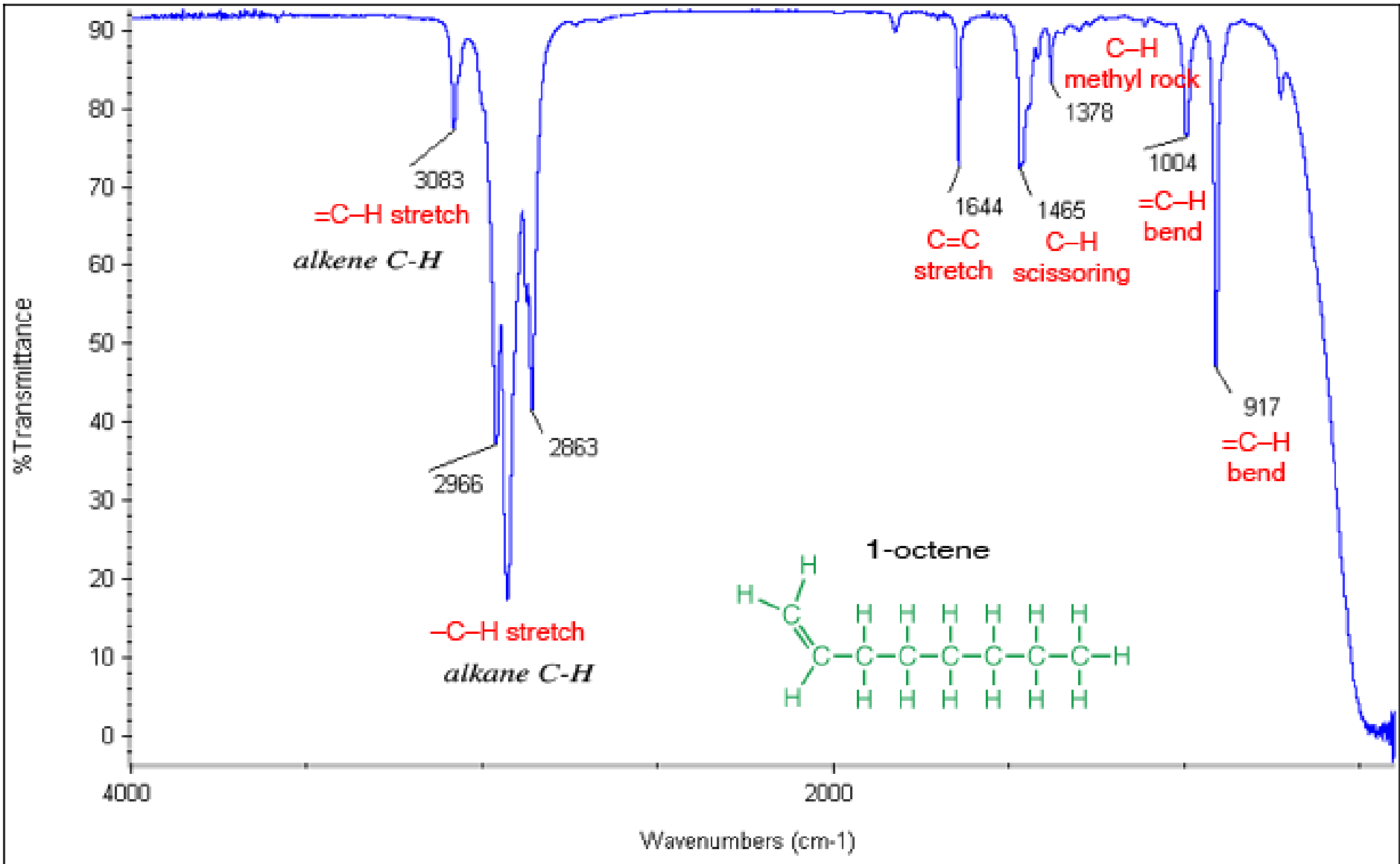
-NO₂, -NO csoportok

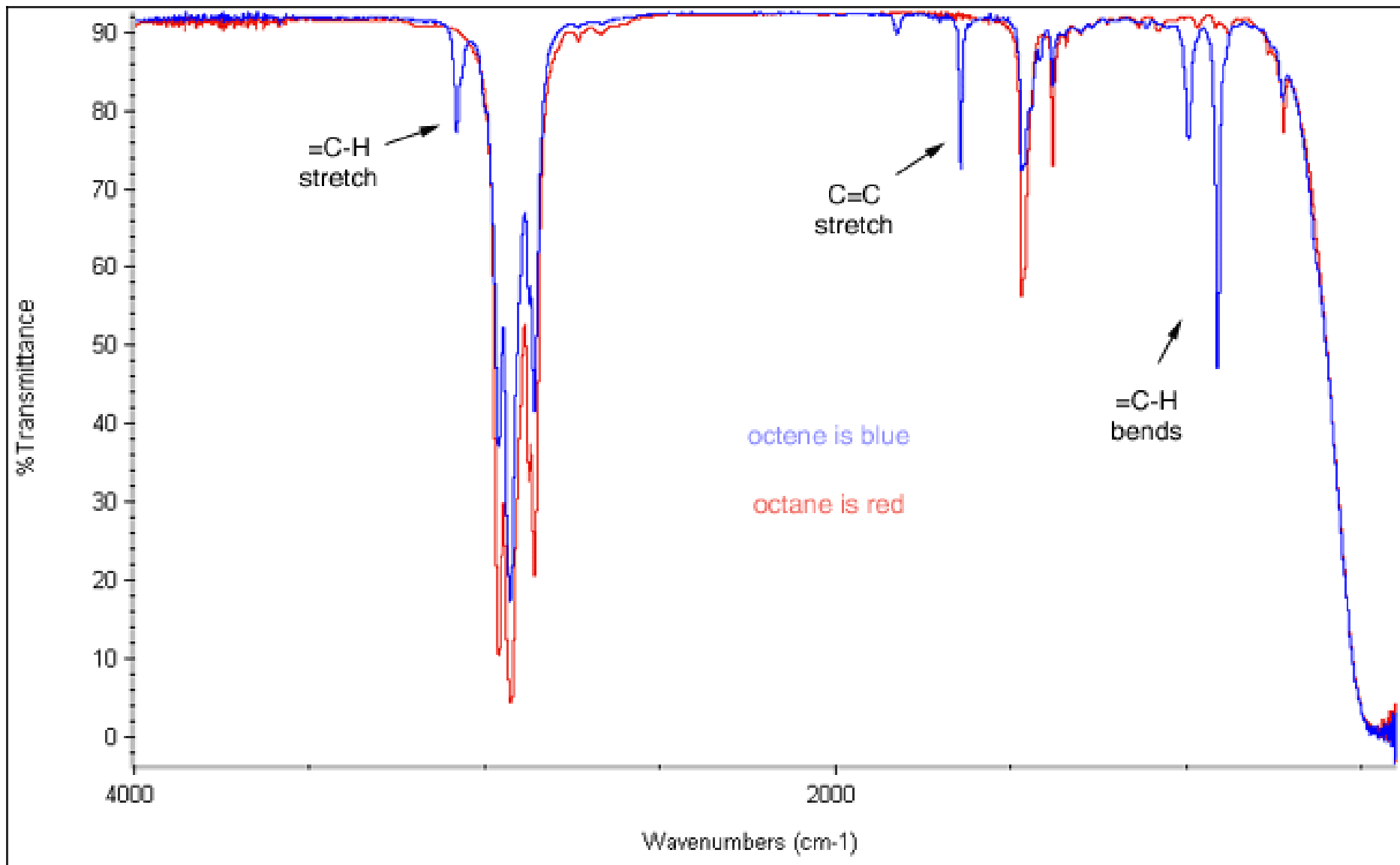
C-NO ₂	$\nu_{as}NO_2$ ~1560	ν_sNO_2 ~1350
O-NO ₂	$\nu_{as}NO_2$ ~1630	ν_sNO_2 ~1280
N-NO ₂	$\nu_{as}NO_2$ ~1600	ν_sNO_2 ~1270
C-N=O	$\nu N=O$ 1600 - 1500	
O-N=O _{transz}	$\nu N=O$ 1680 - 1650	
O-N=O _{cisz}	$\nu N=O$ 1625 - 1610	
N-N=O	$\nu N=O$ 1460 - 1430	
R-N ⁺ →O ⁻	$\nu N-O$ 970 - 950	
Ar-N ⁺ →O ⁻	$\nu N-O$ 1300 - 1200	
NO ₂ ⁻	νNO_2^- 1250 - 1230	
NO ₃ ⁻	νNO_3^- 1410 - 1340	

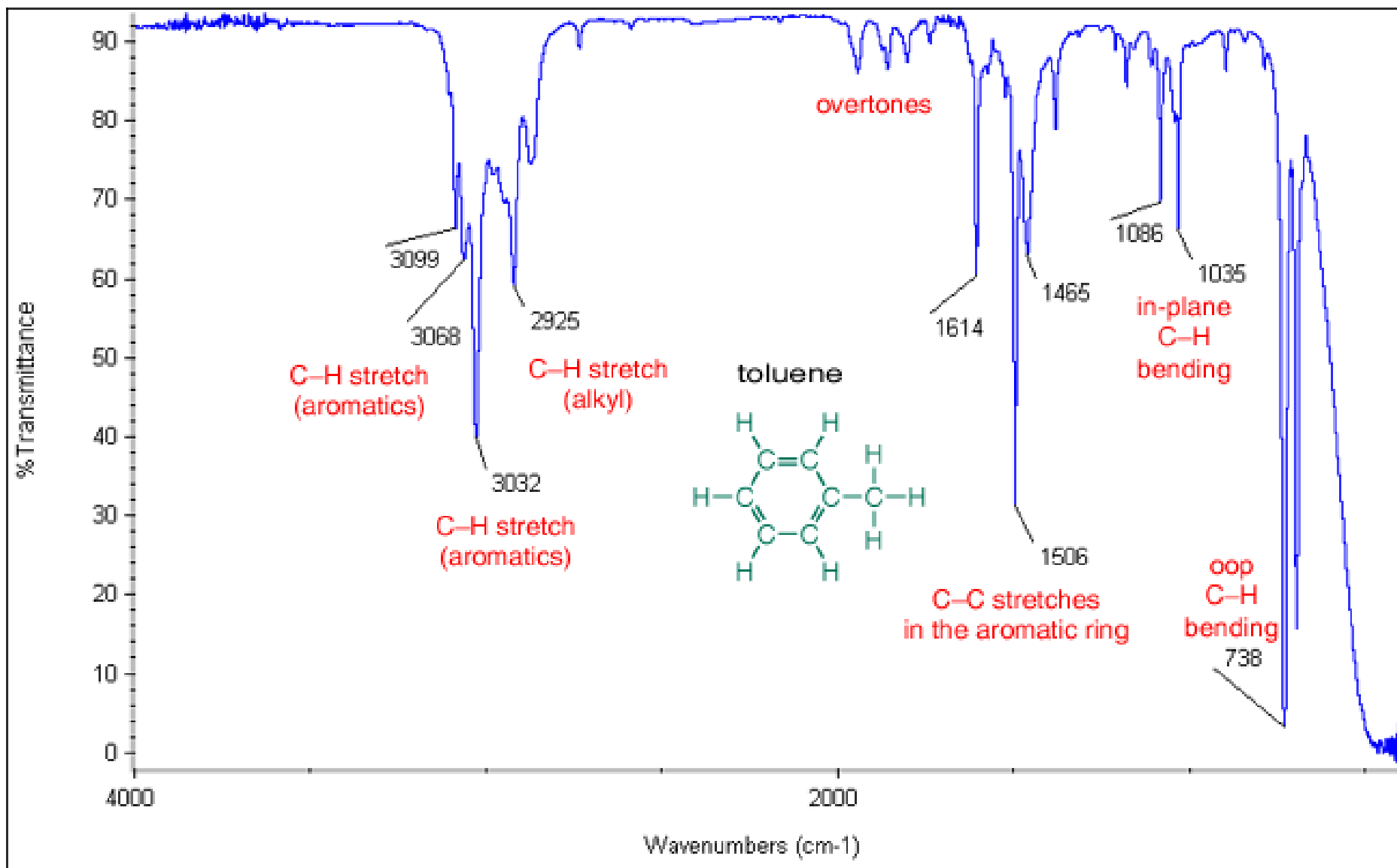
Kénvegyületek

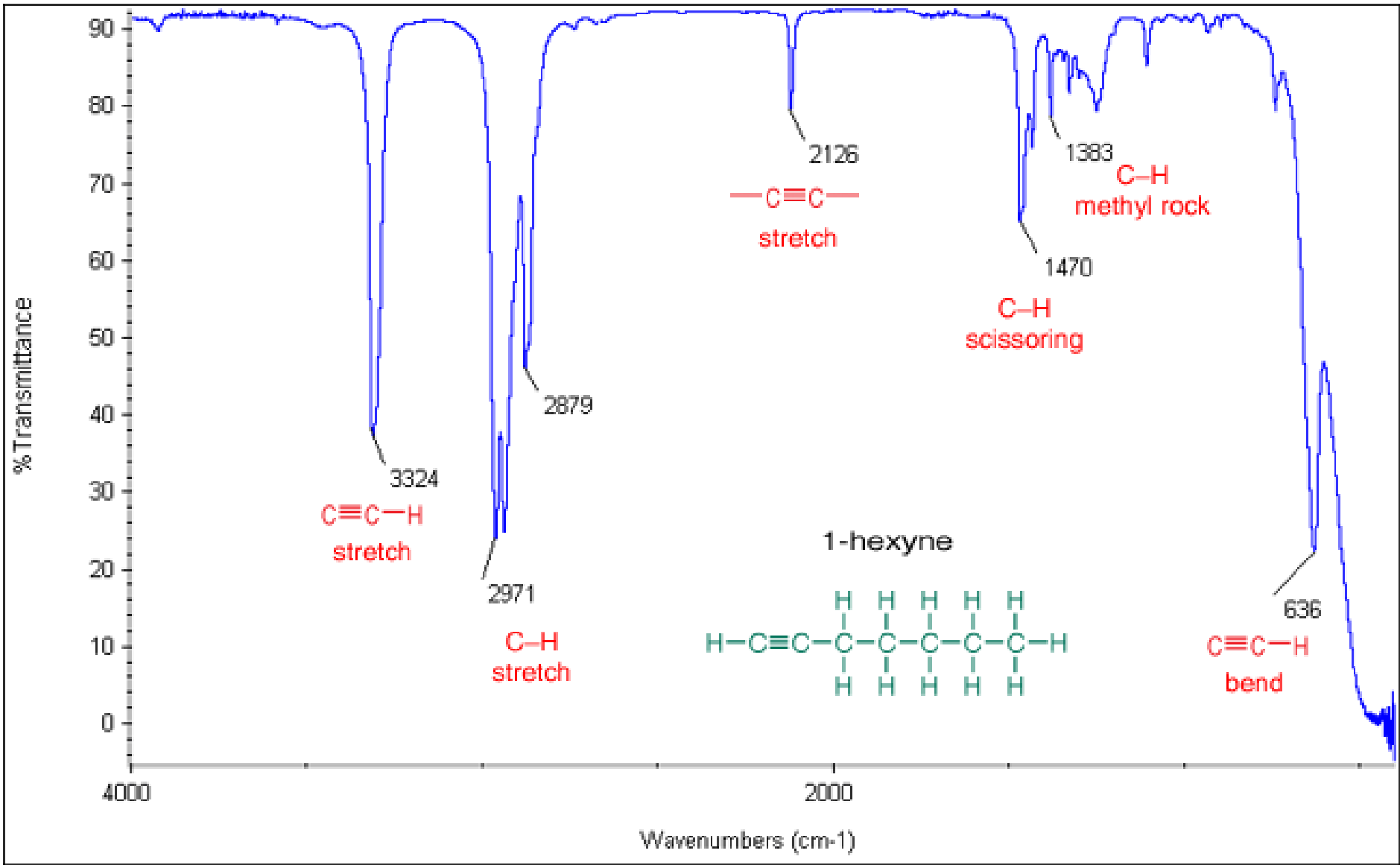
C–S	ν C–S	800 - 600	
C=S	ν C=S	1200 - 1050	
S–O	ν S–O	900 - 700	
>S=O	ν S=O	1060 - 1040	
>SO ₂	ν_{as} SO ₂	1350 - 1310	ν_s SO ₂ 1160 - 1120
–SO ₂ –N<	ν_{as} SO ₂	1370 - 1330	ν_s SO ₂ 1180 - 1160
–SO ₂ –OR	ν_{as} SO ₂	1420 - 1330	ν_s SO ₂ 1200 - 1145
RO–SO ₂ –OR'	ν_{as} SO ₂	1440 - 1350	ν_s SO ₂ 1200 - 1145
SO ₄ ²⁻	ν SO ₄	1130 - 1080	

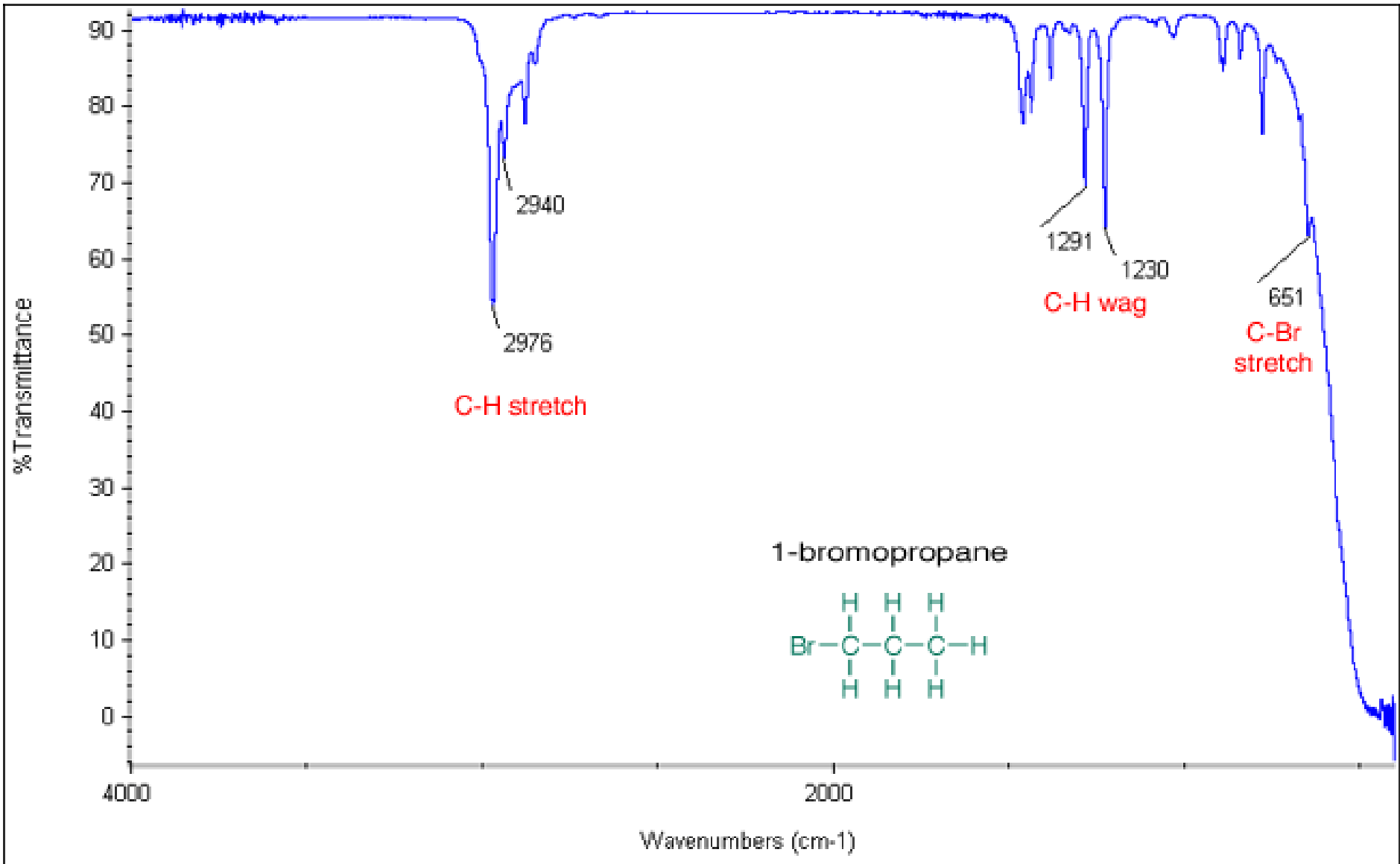


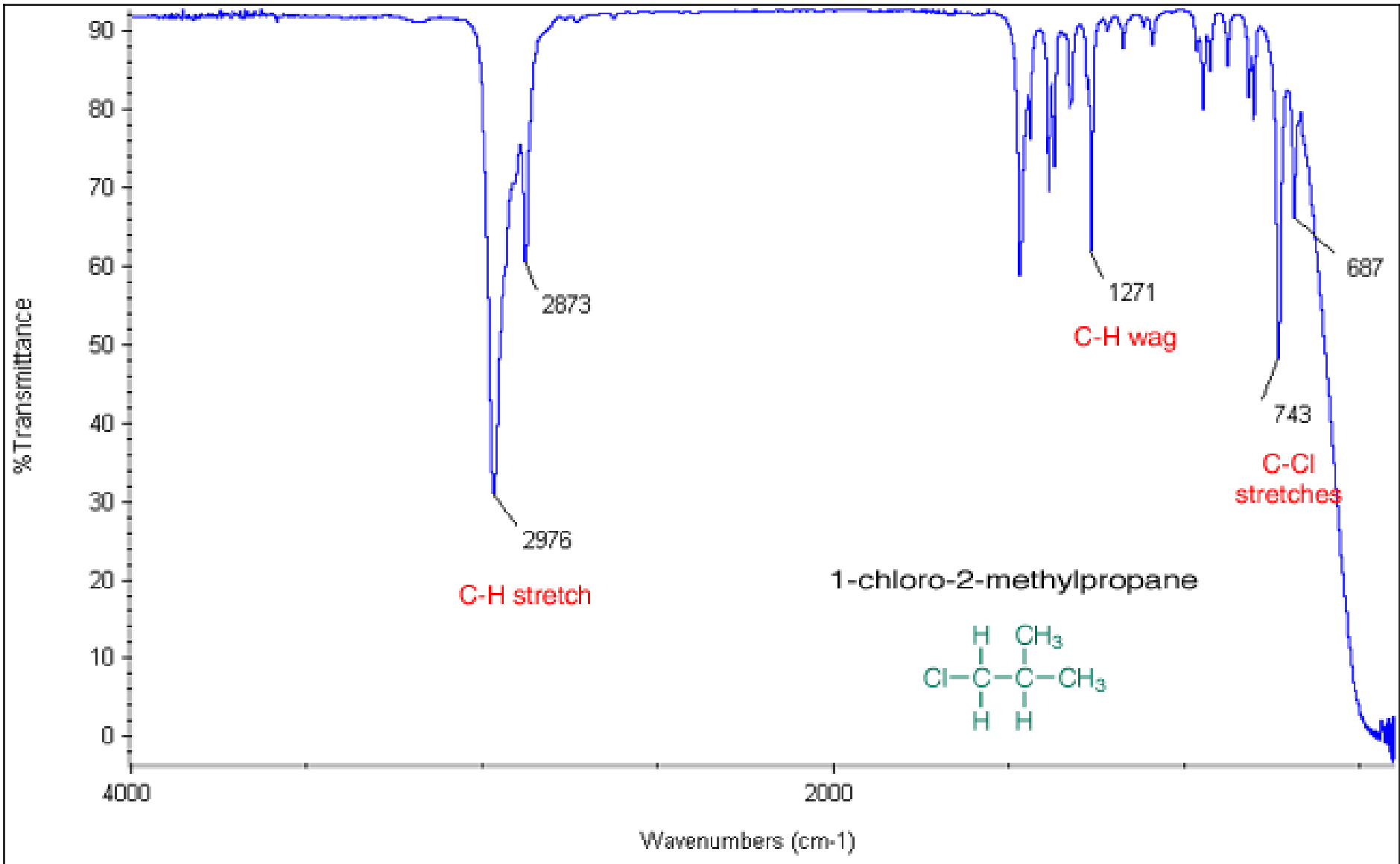


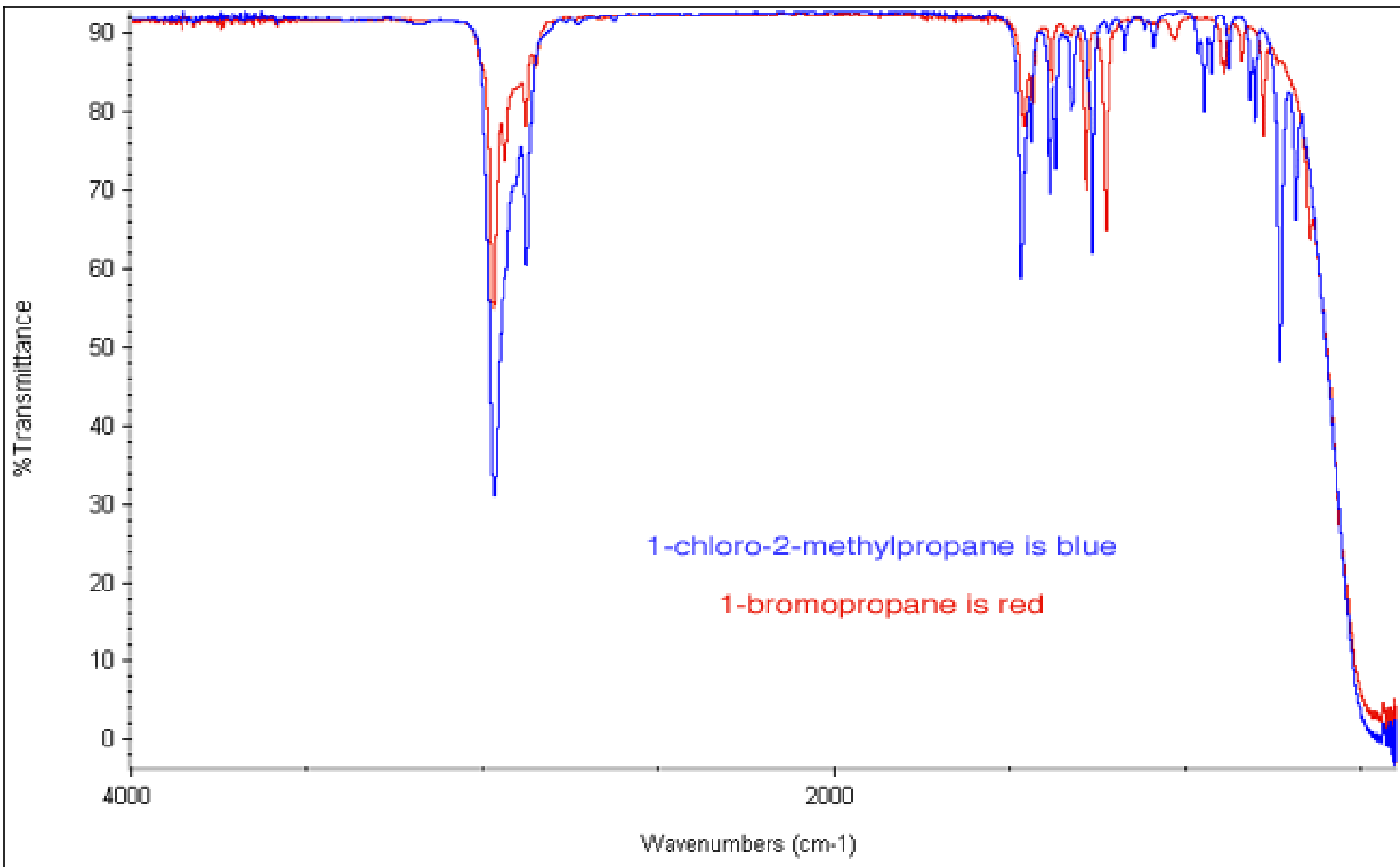


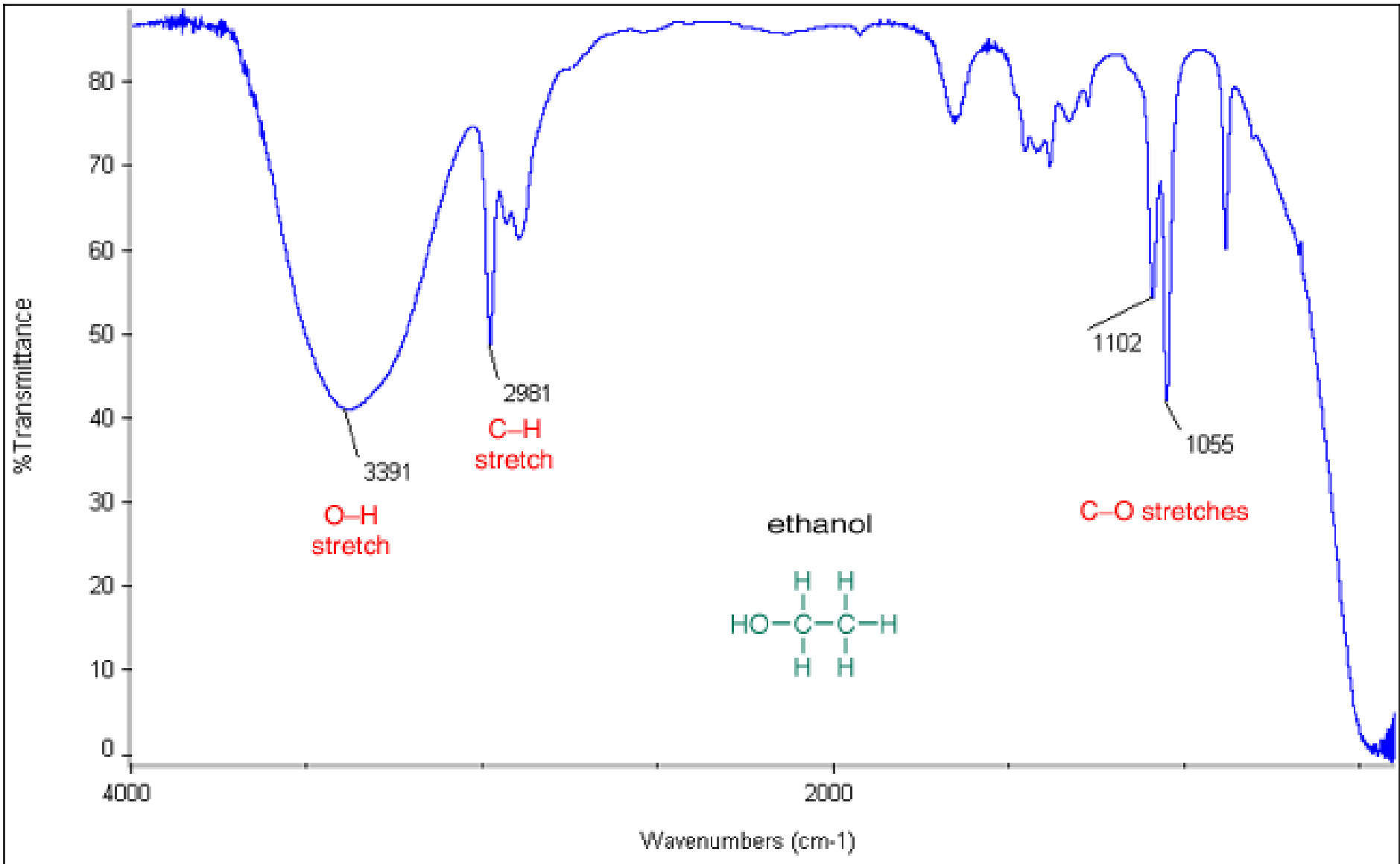


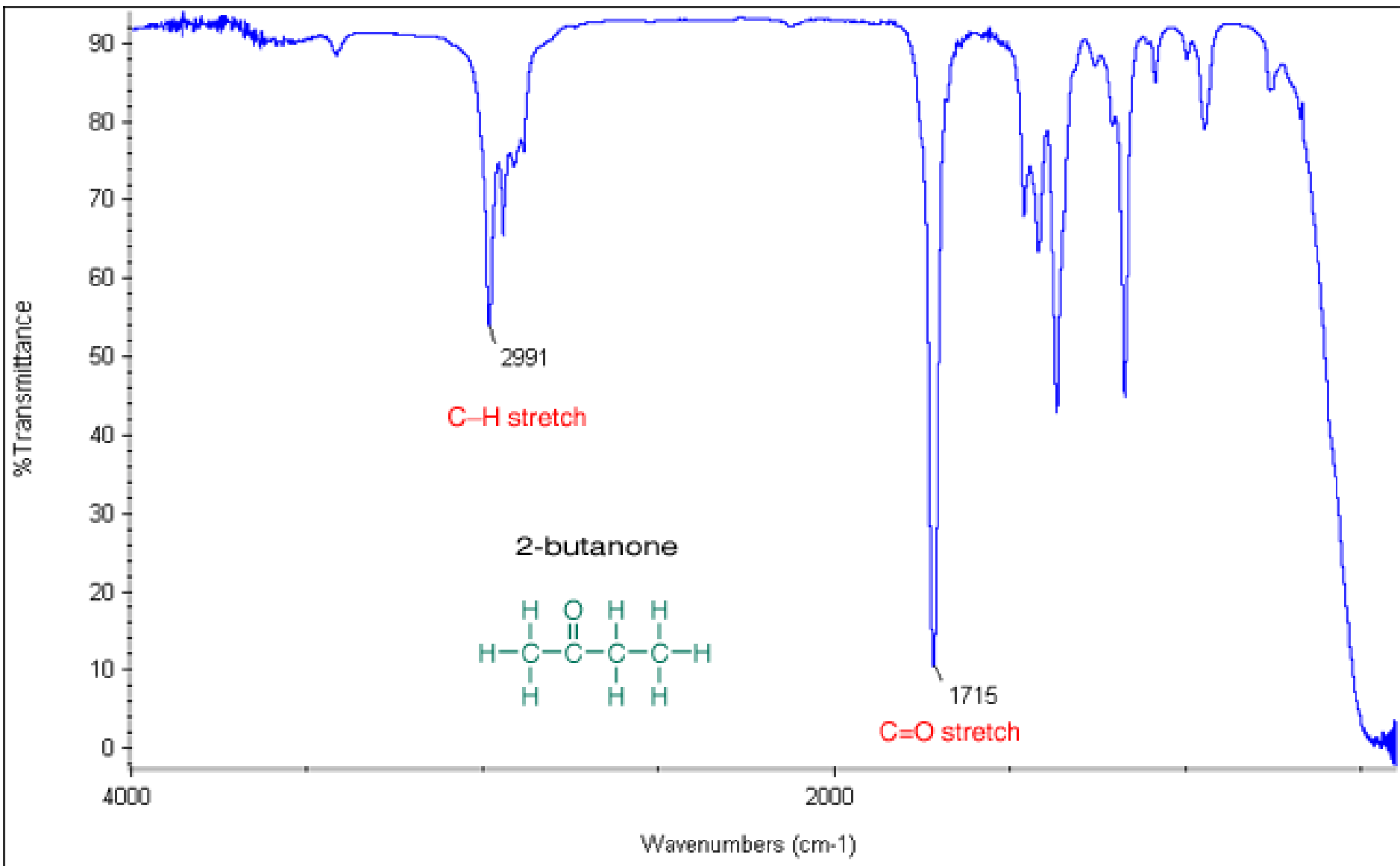


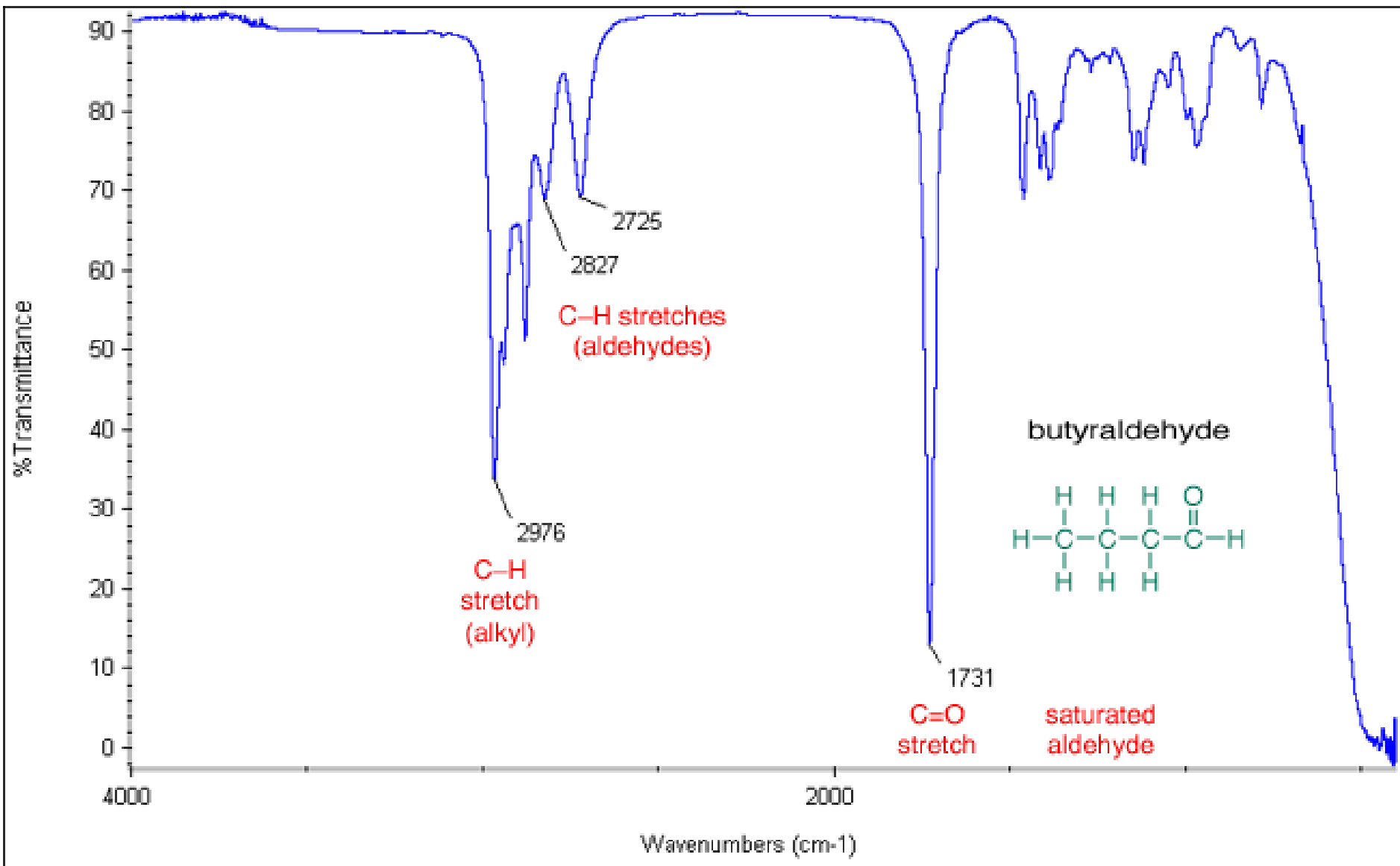


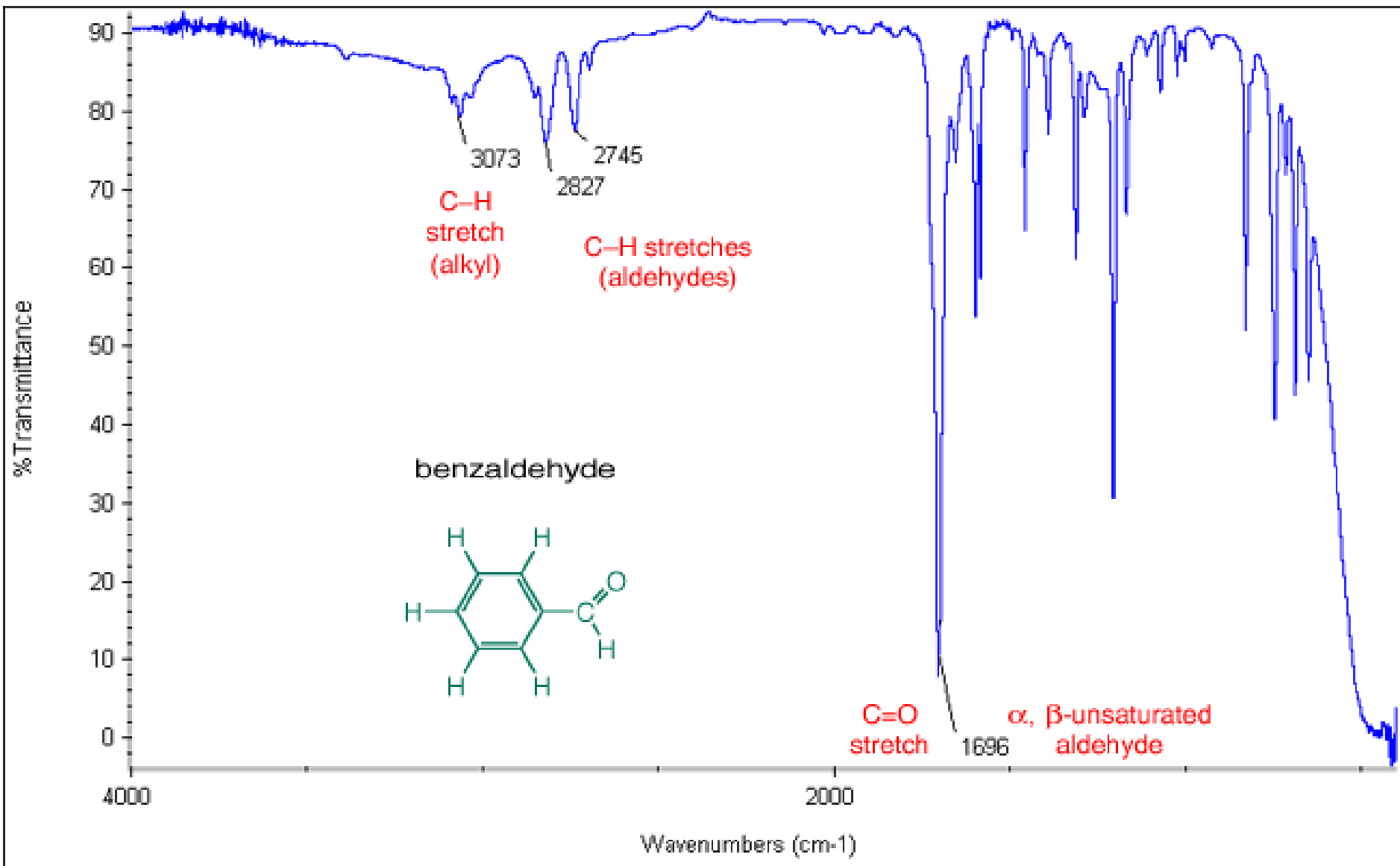


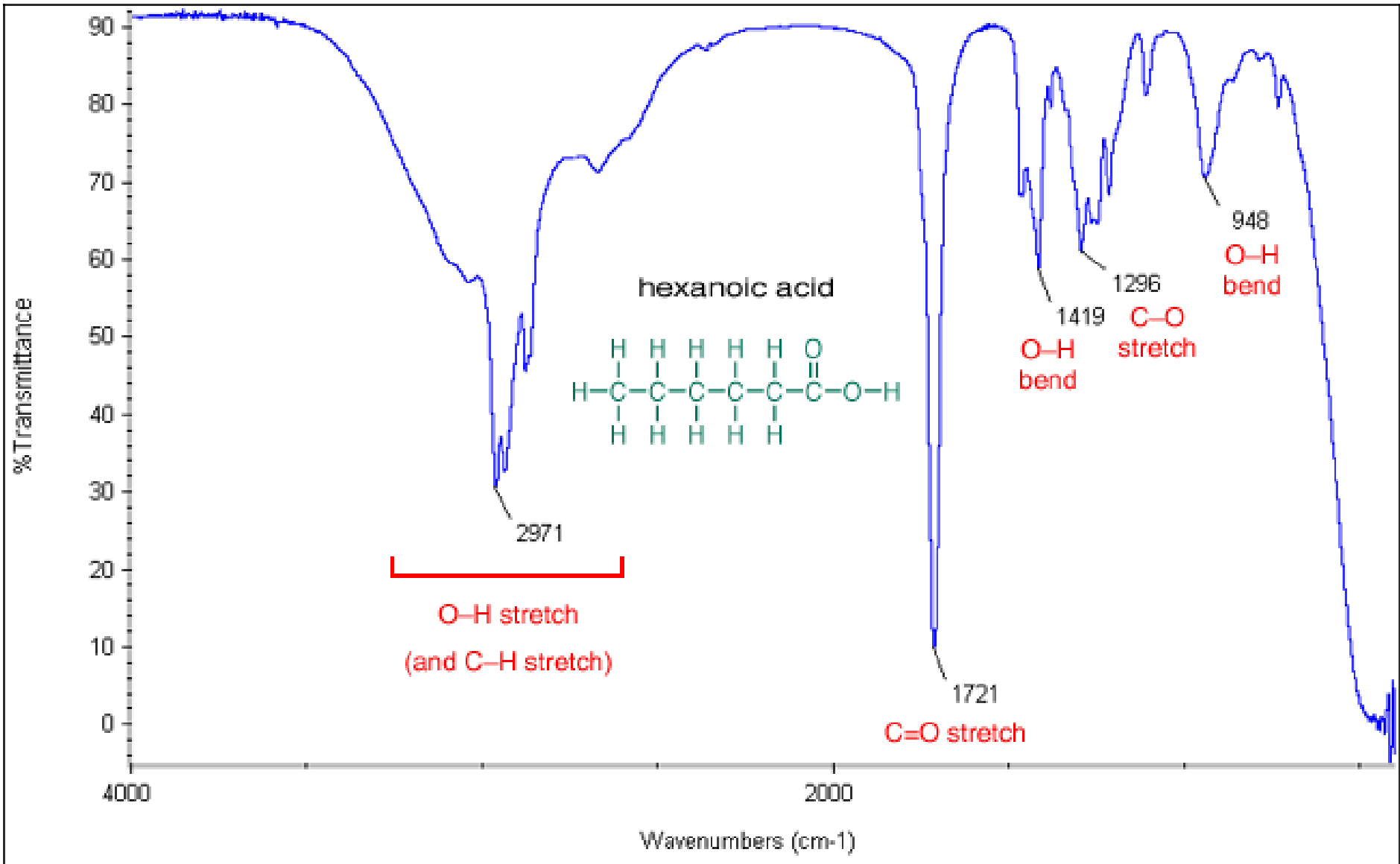


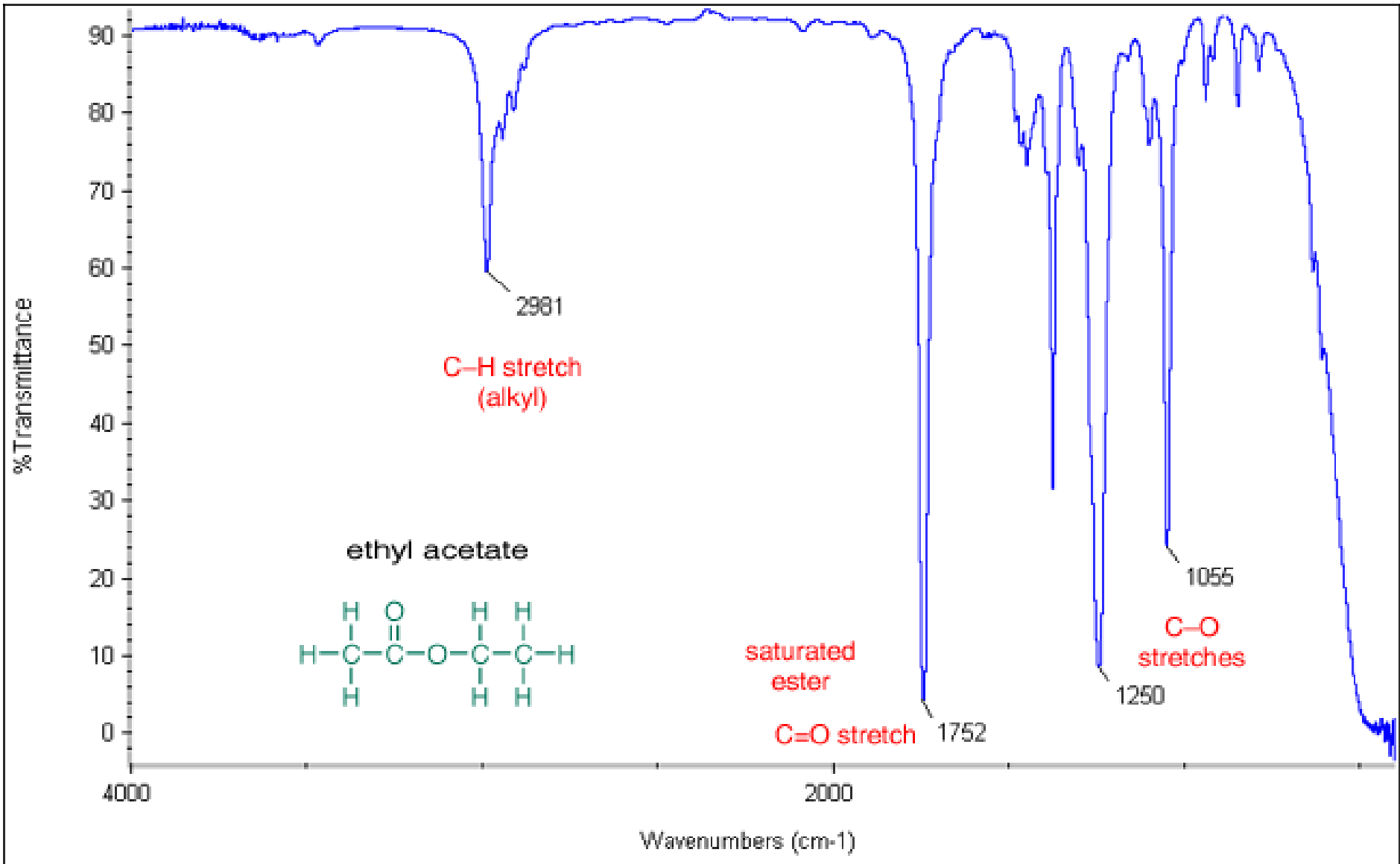


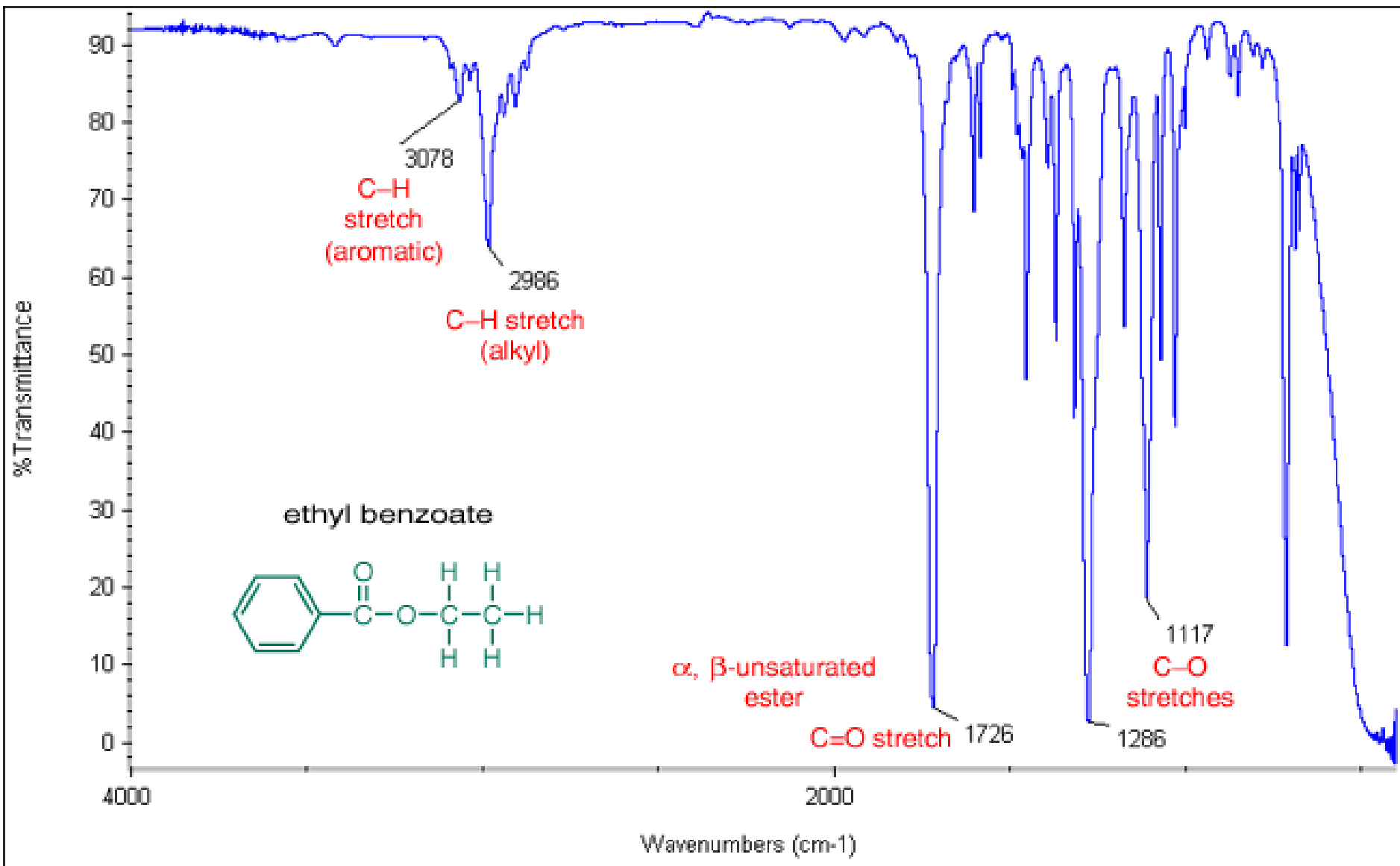


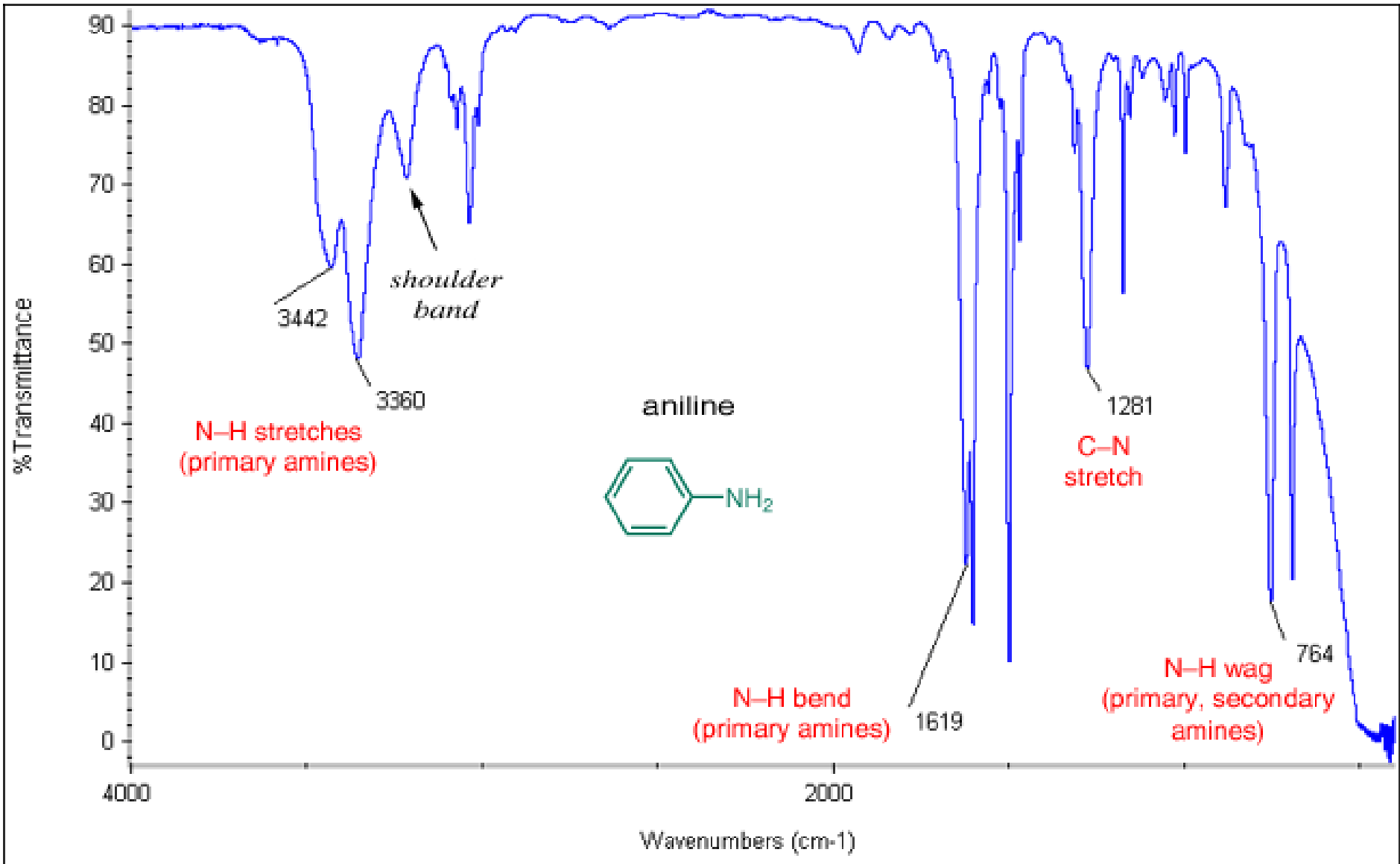


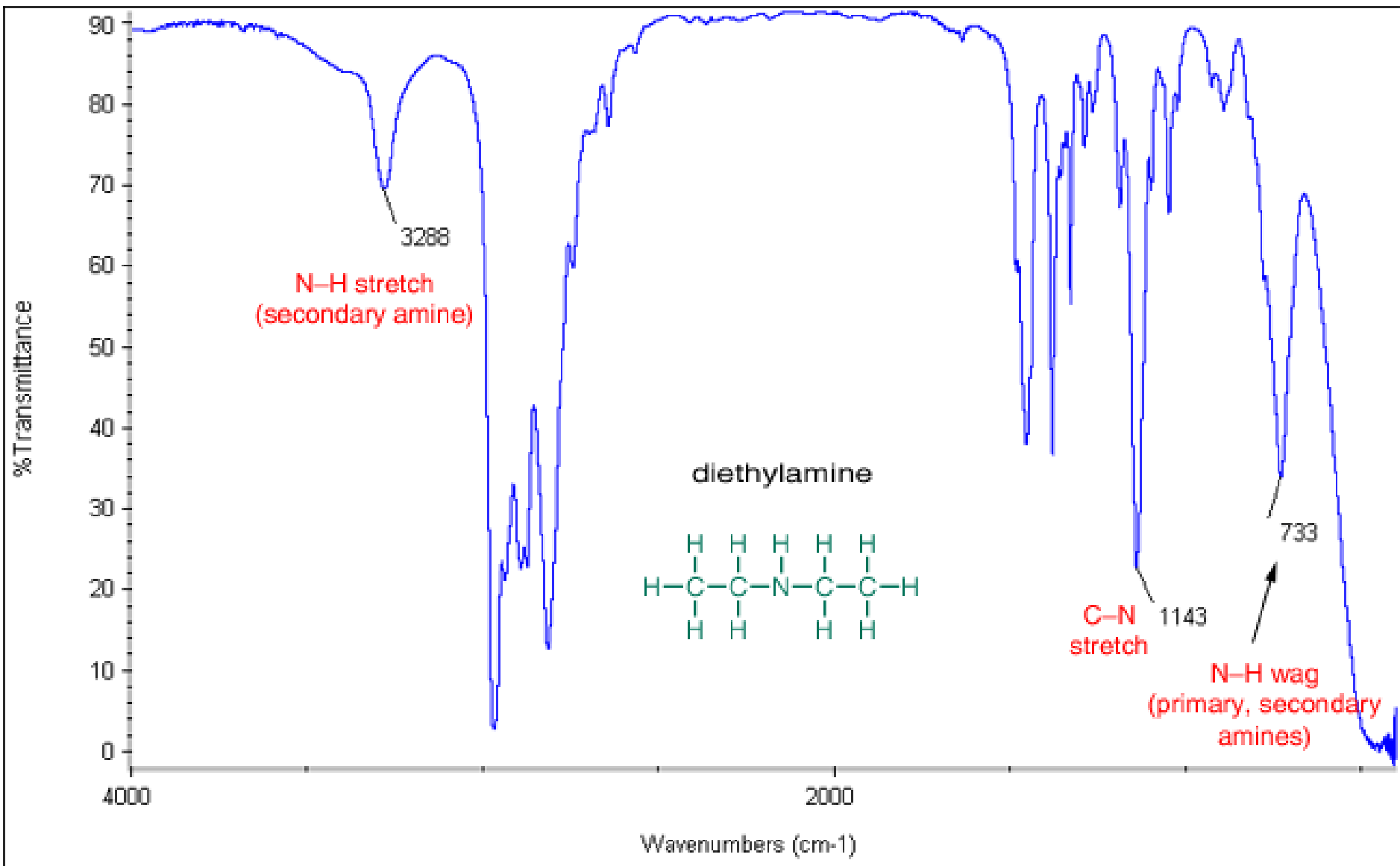


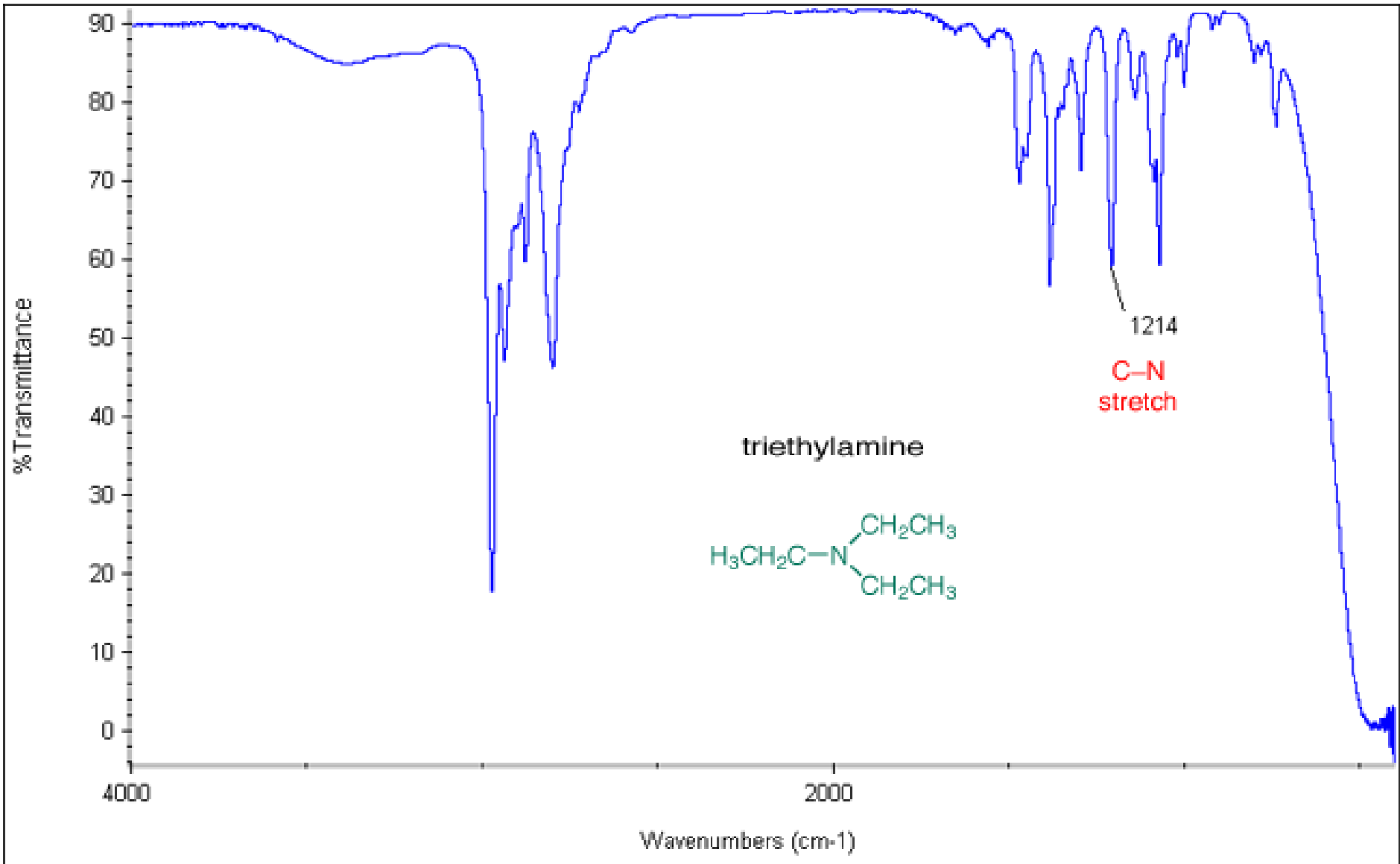




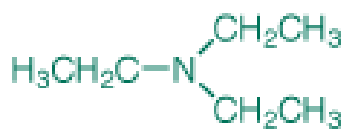




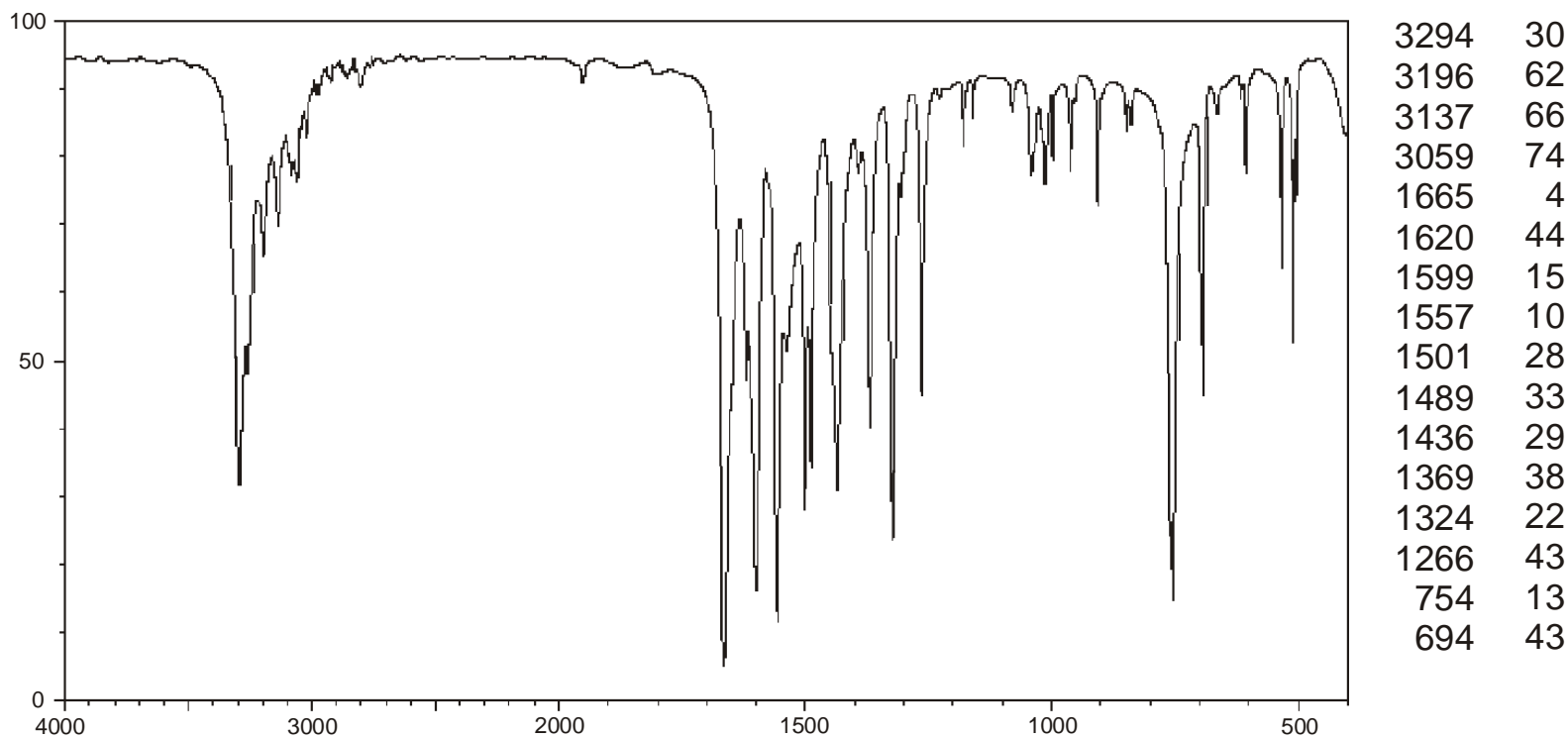
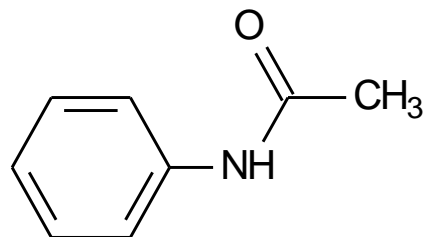




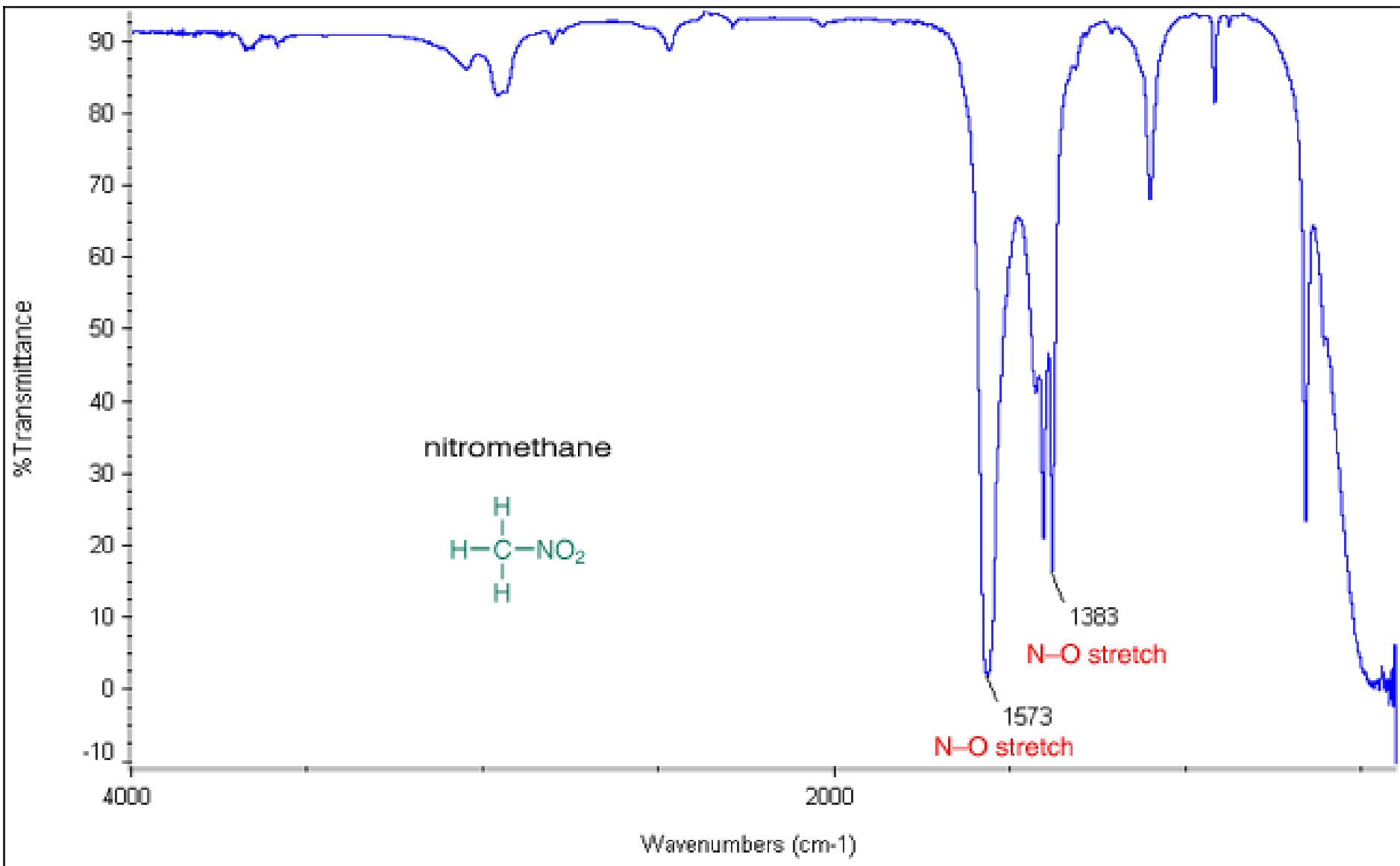
triethylamine

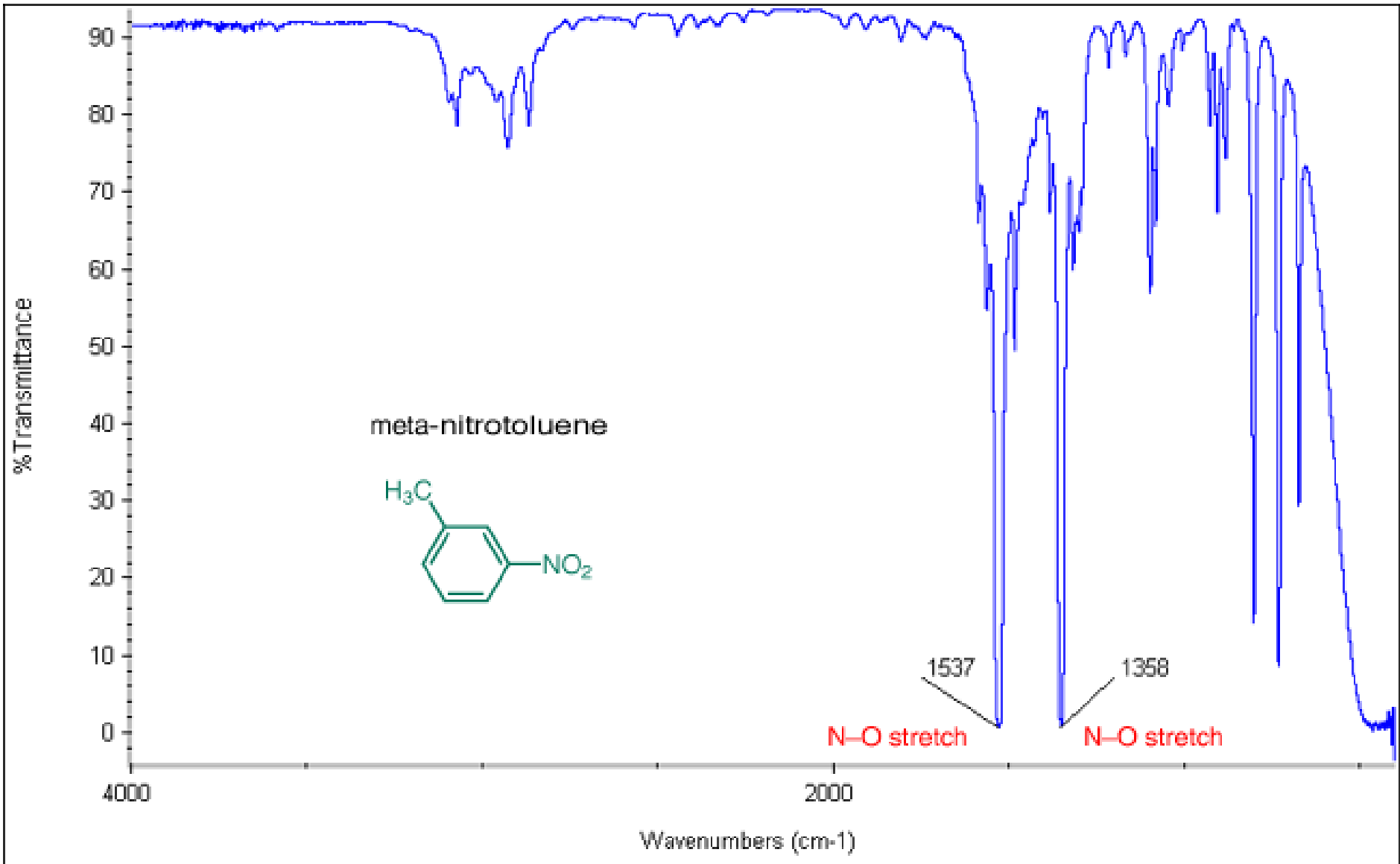


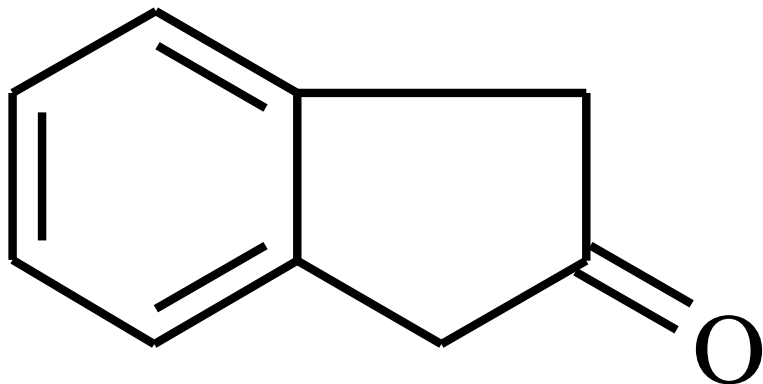
acetanilid



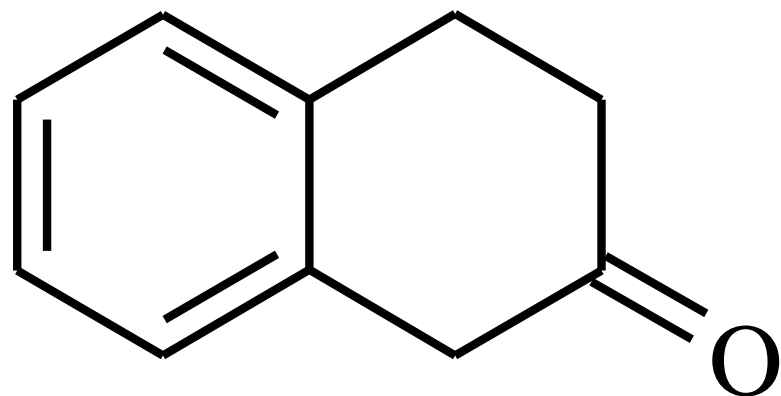
ν_{NH} 3294, $\nu_{\text{NH}}_{\text{assz}}$ 3137; Ar ν_{CH} 3059; amid-I 1665; amid-II 1557; Ar $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1620; 1599, 1501 és 1489; Amid-III 1324; Ar (mono-) γ_{CH} és γ_{CC} 754 és 694 cm⁻¹.



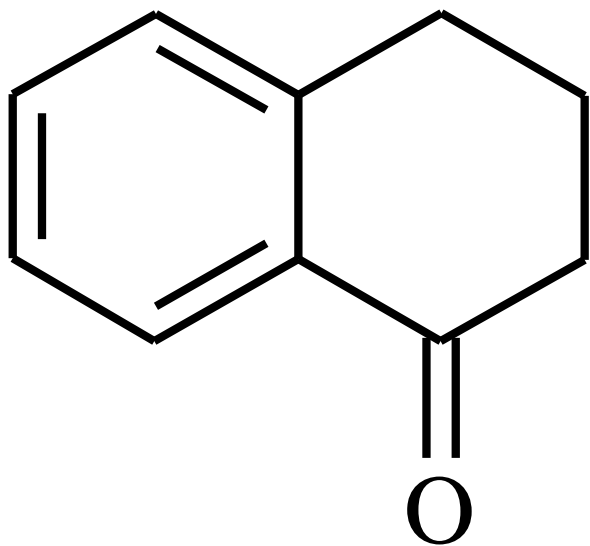




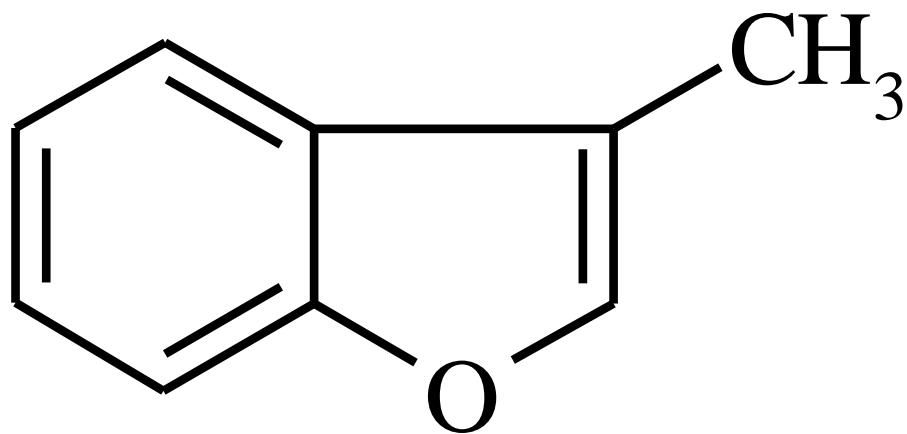
2-indanone



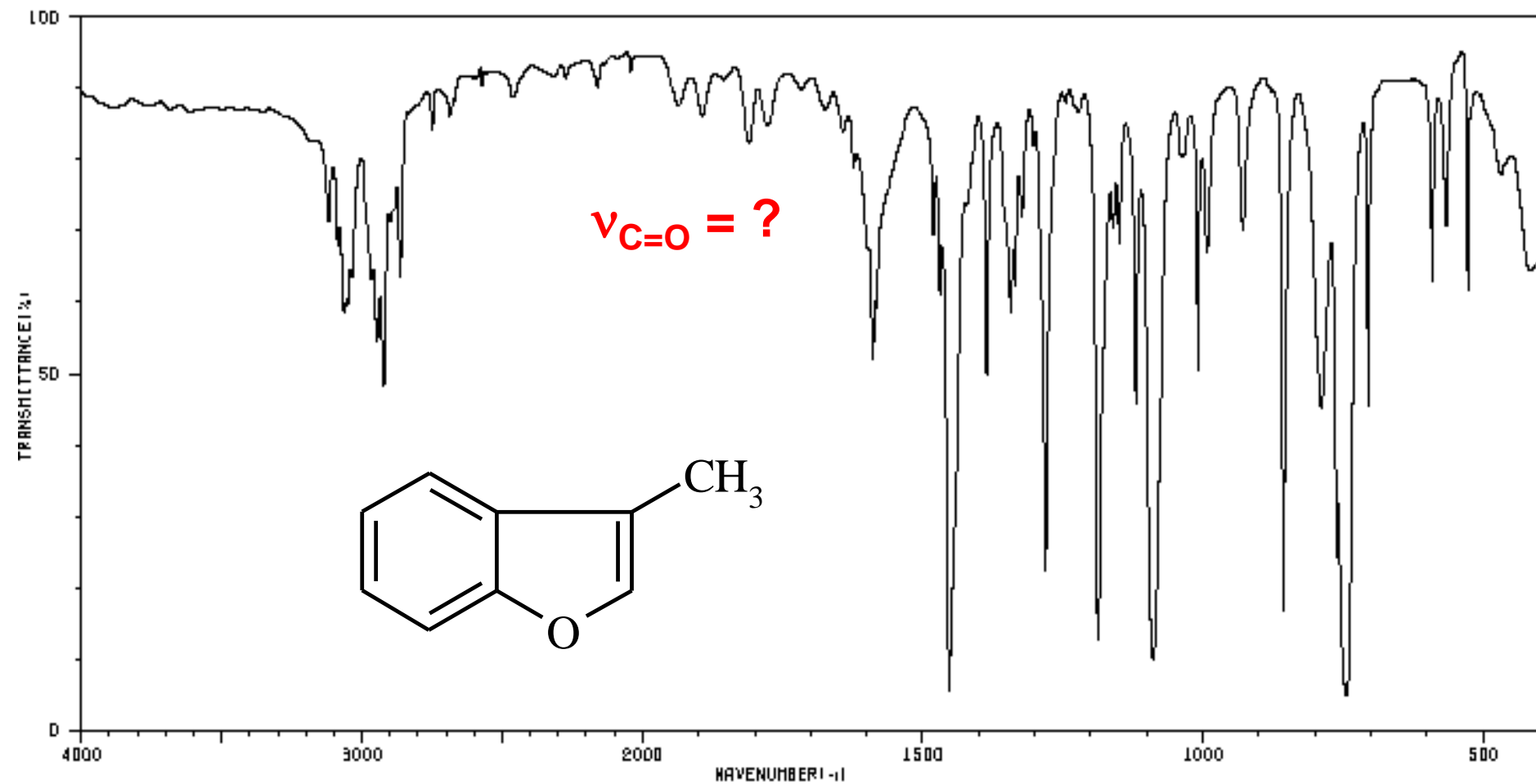
2-tetralone



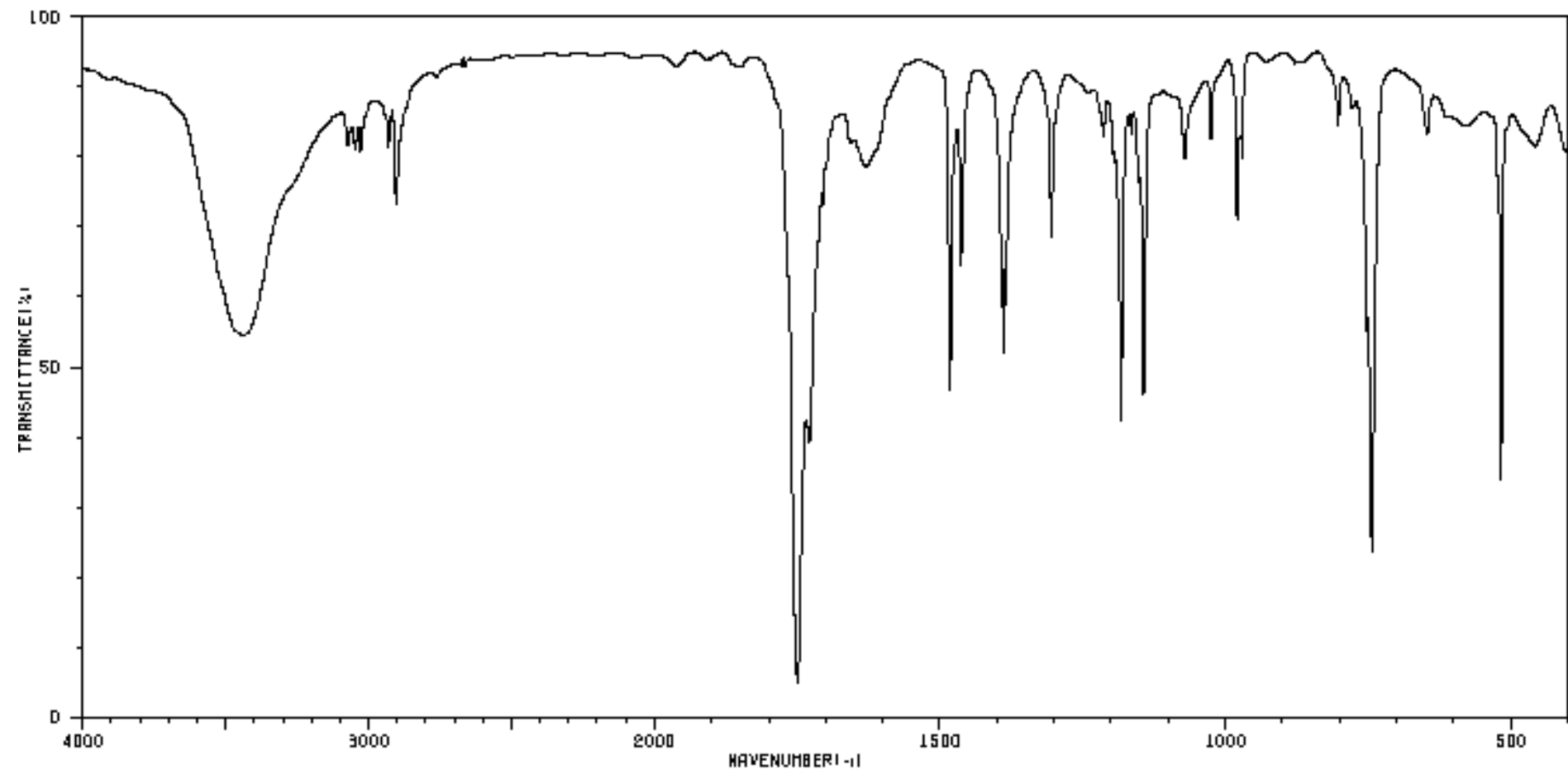
1-tetralone



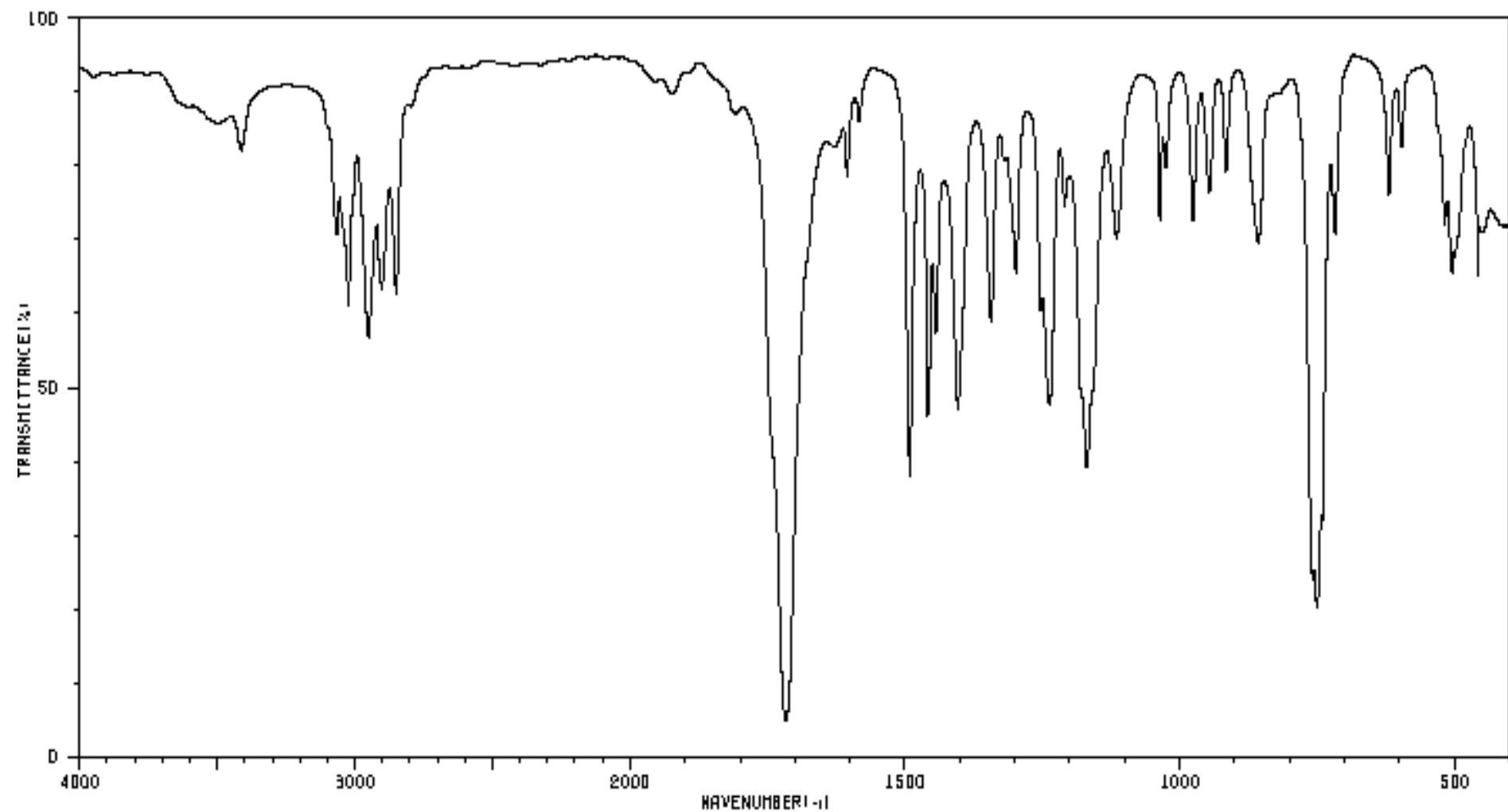
3-methyl-benzofurane



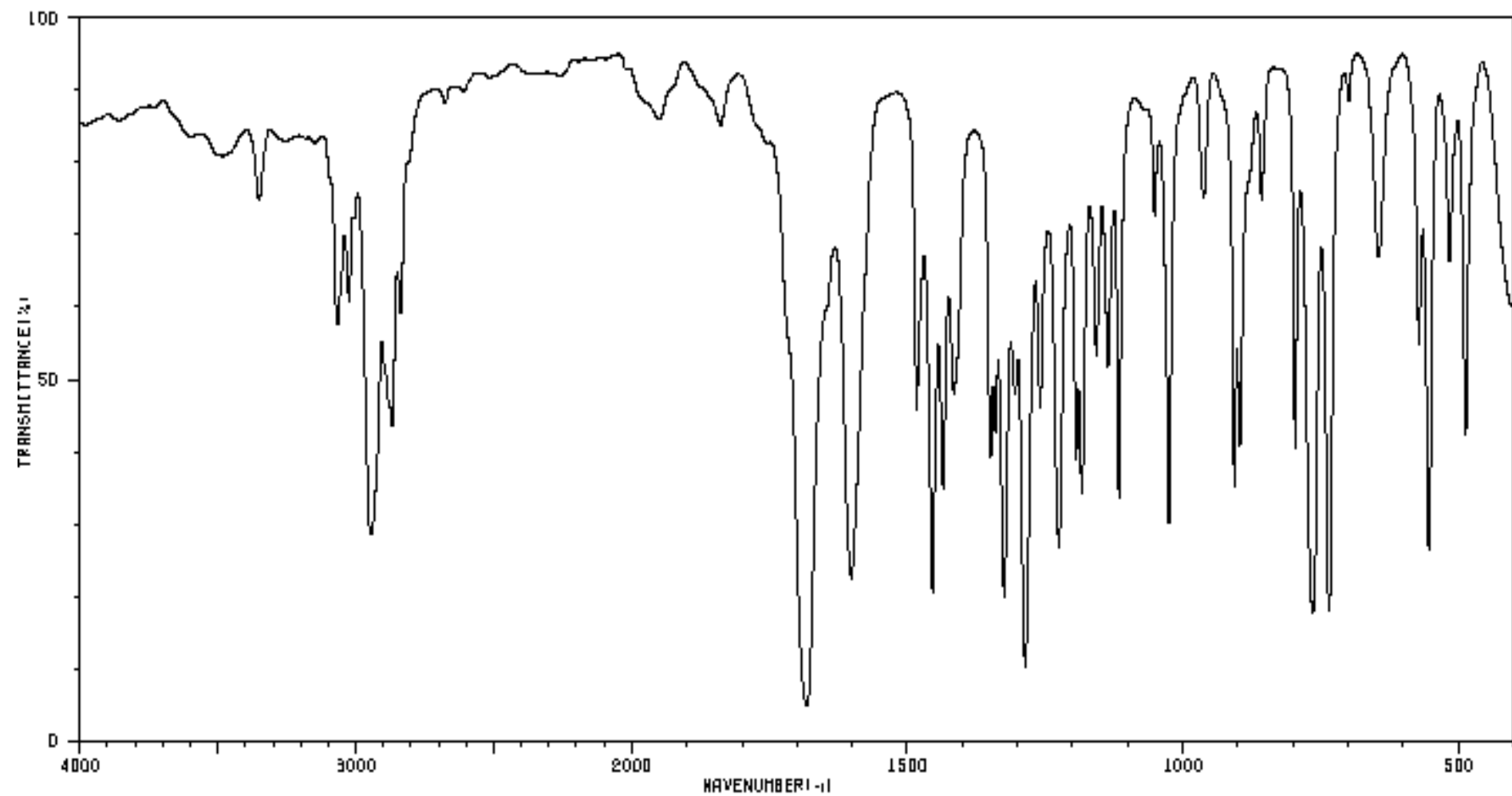
3119	68	2922	46	1463	6	1160	66	789	43
3086	66	2863	60	1386	47	1120	44	762	23
3064	57	1599	64	1344	57	1089	9	744	4
3061	67	1609	60	1336	60	1009	49	706	43
3036	60	1583	57	1281	21	993	64	591	60
2966	60	1482	66	1187	12	928	68	566	68
2946	62	1470	68	1161	68	866	16	628	68



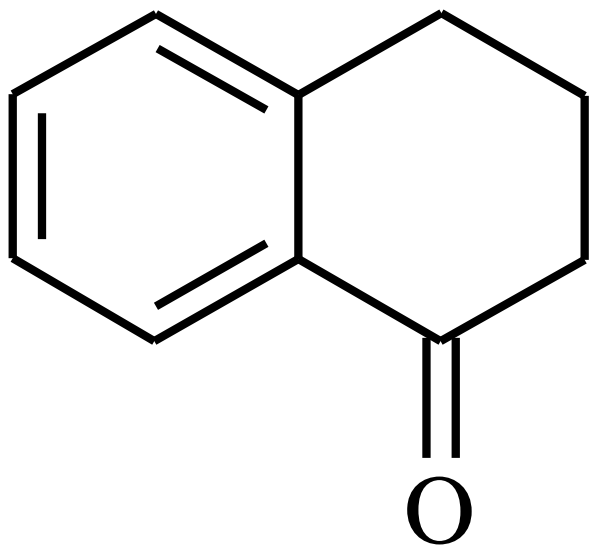
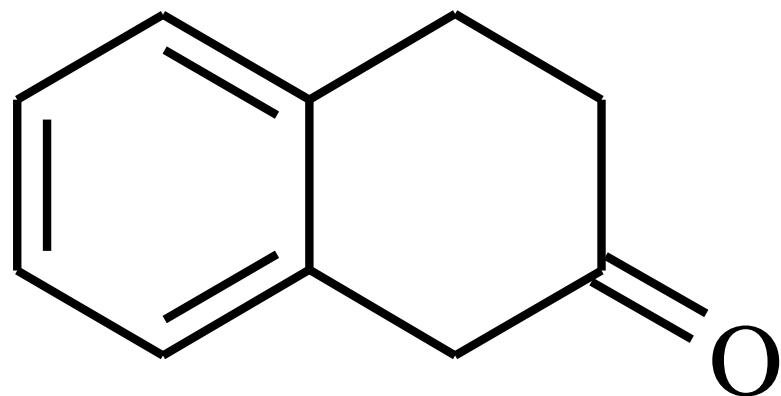
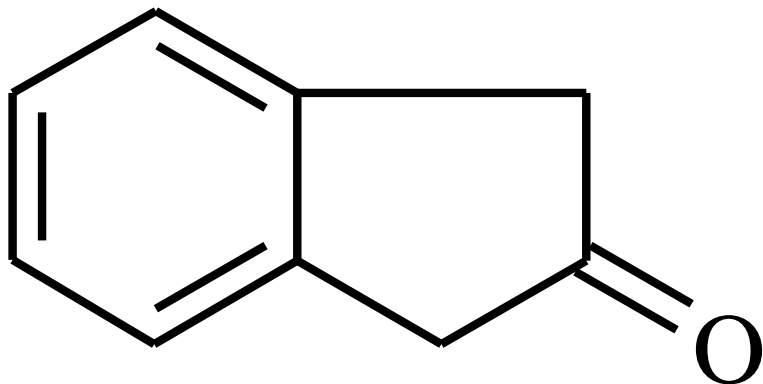
3438	62	1750	4	1384	67	1144	44	744	22
3073	79	1729	37	1305	66	1072	77	646	79
3056	81	1705	70	1214	79	1024	79	578	61
3048	77	1628	74	1196	77	980	68	618	32
3028	77	1483	44	1183	41	971	77	458	79
2931	79	1463	62	1165	79	803	61		
2903	70	1389	60	1152	74	763	69		



3067	68	1492	36	1238	46	1026	77	741	30
3045	70	1459	44	1210	72	976	70	718	68
3023	58	1444	55	1180	46	946	72	620	72
2960	56	1404	44	1170	37	916	77	619	70
2901	60	1343	57	1159	47	857	66	505	62
2849	60	1299	62	1115	66	759	29	457	62
1716	4	1264	58	1036	70	750	19	451	68



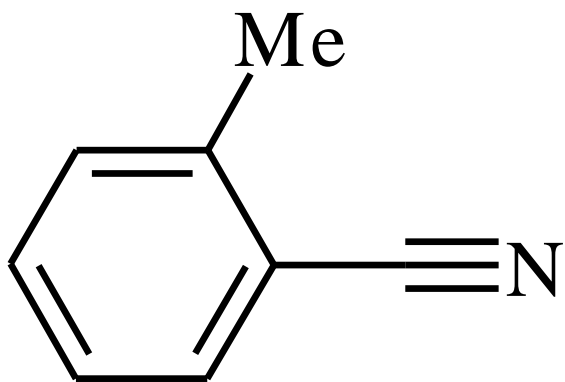
3067	55	1602	21	1324	18	1168	52	765	17
3024	58	1483	43	1305	46	1136	50	735	17
2945	27	1455	19	1287	10	1116	32	646	54
2878	44	1436	39	1269	44	1026	28	672	53
2867	42	1415	46	1226	26	907	34	554	25
2837	57	1349	37	1194	37	897	39	517	54
1683	4	1340	41	1183	33	797	38	487	41



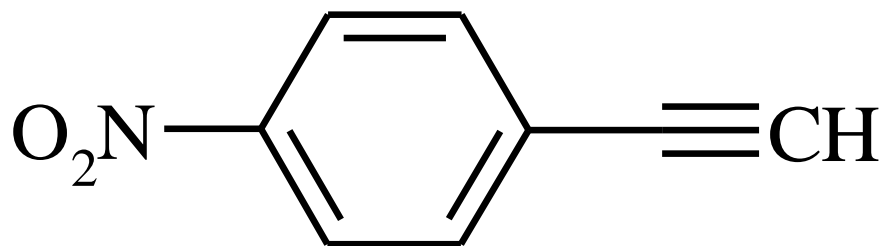
$\nu_{\text{C=O}} = 1760 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_{\text{C=O}} = 1716 \text{ cm}^{-1}$

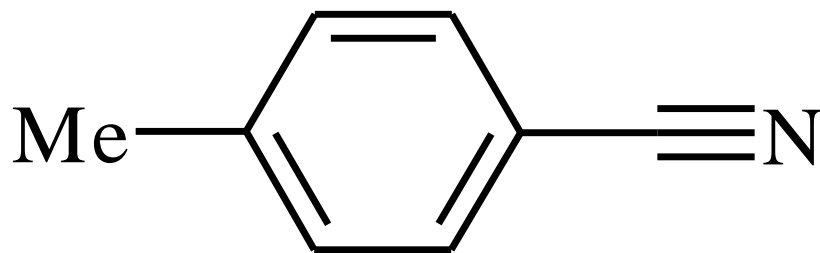
$\nu_{\text{C=O}} = 1683 \text{ cm}^{-1}$



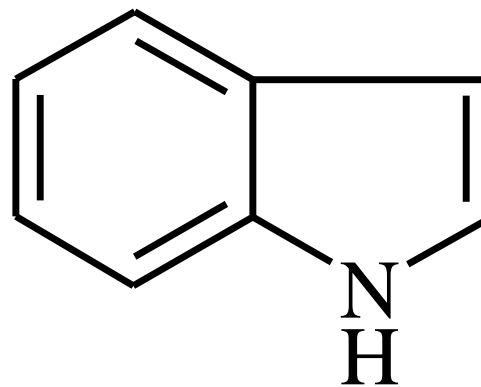
o-metil-benzonitril



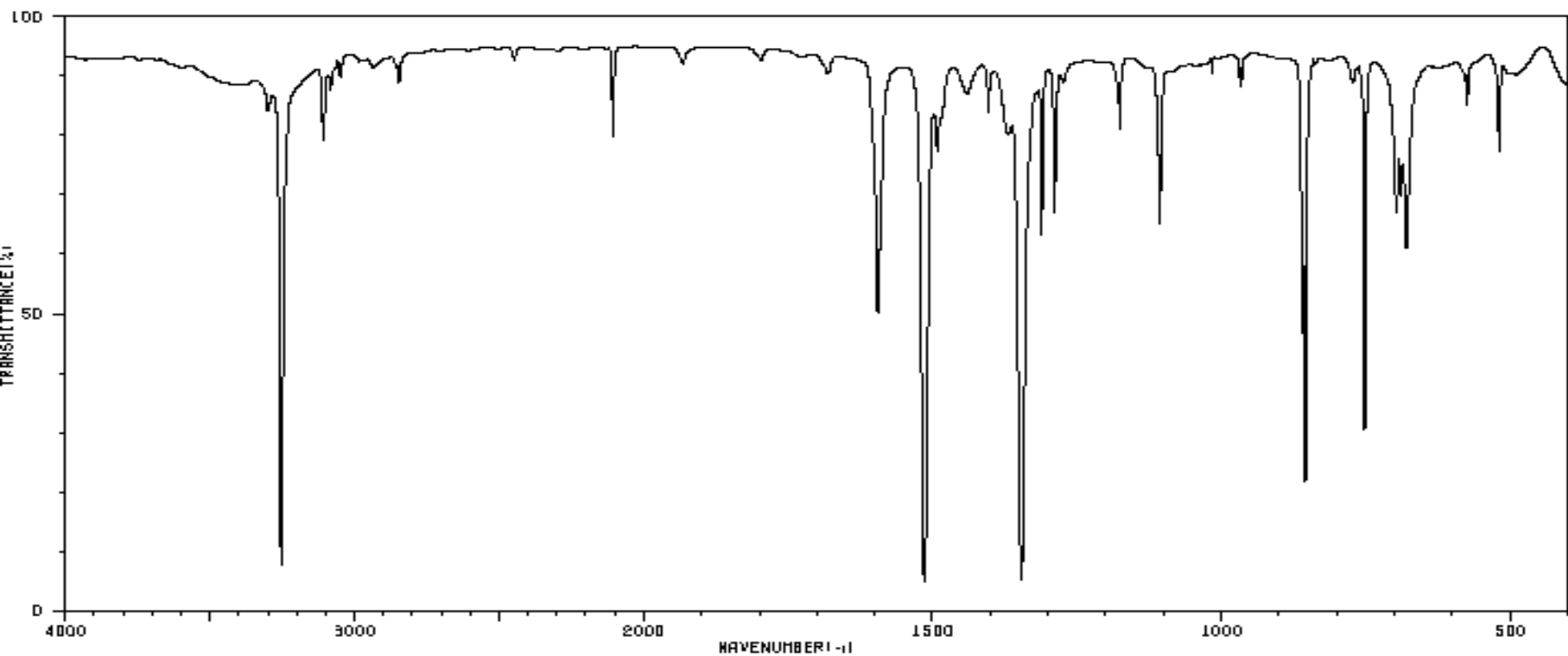
(*p*-nitrofenil)-acetilén



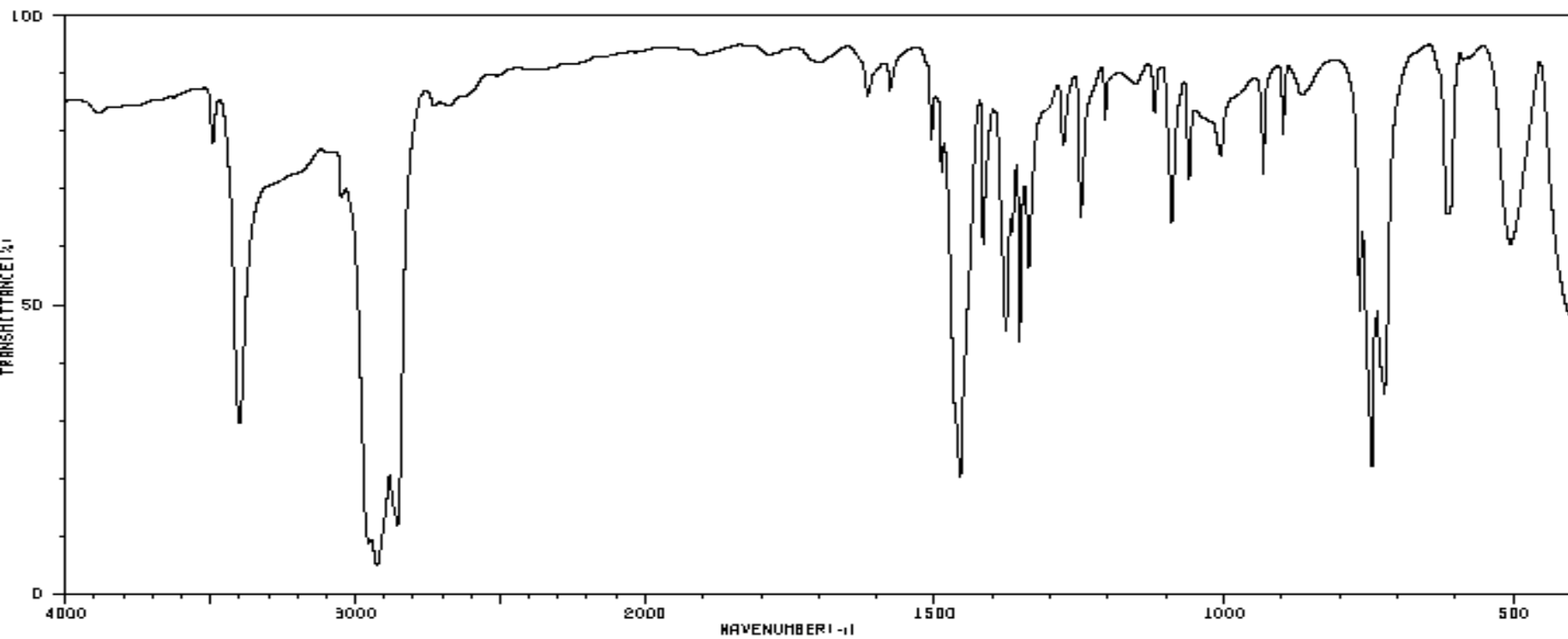
p-metil-benzonitril



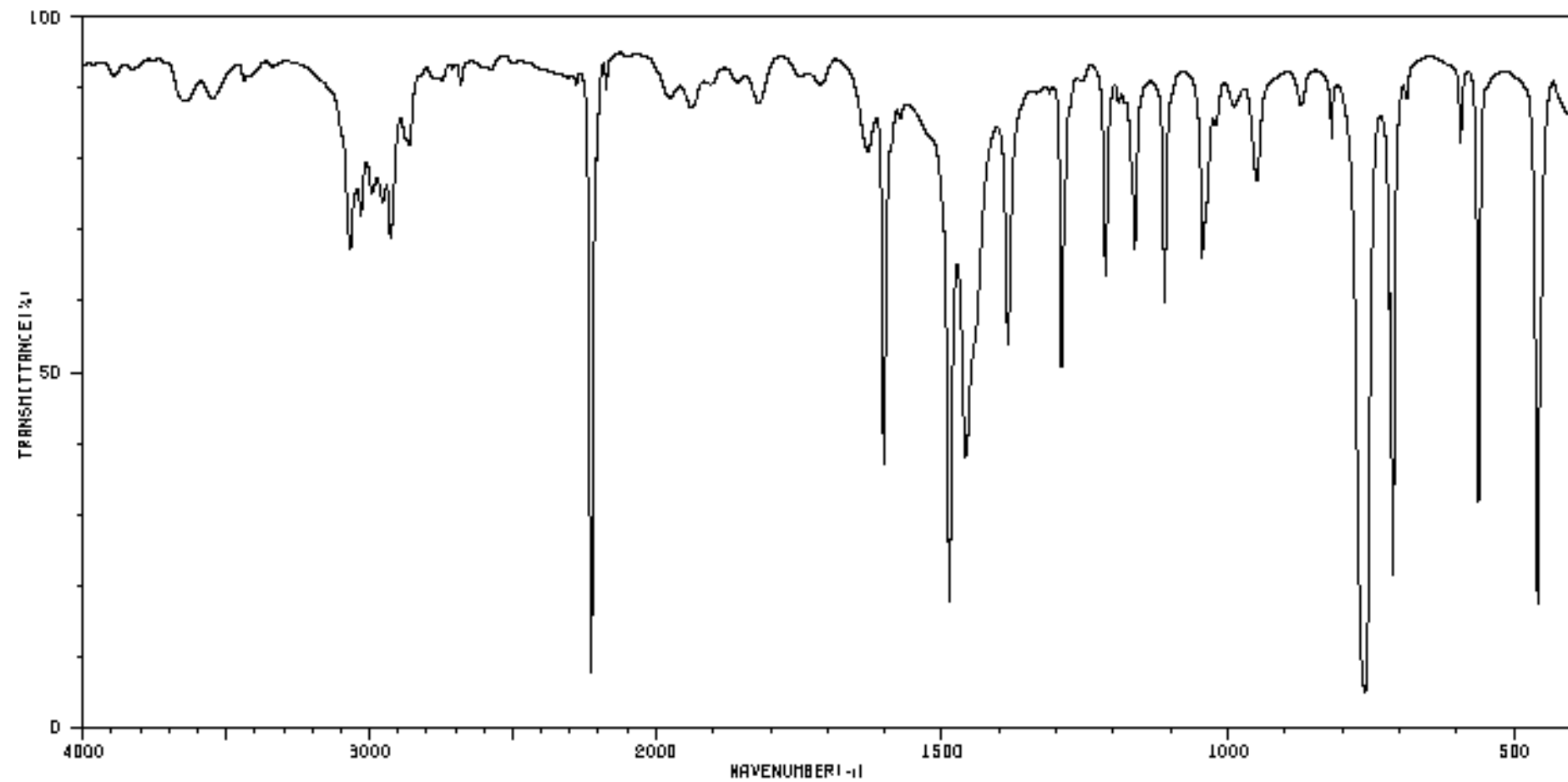
indol



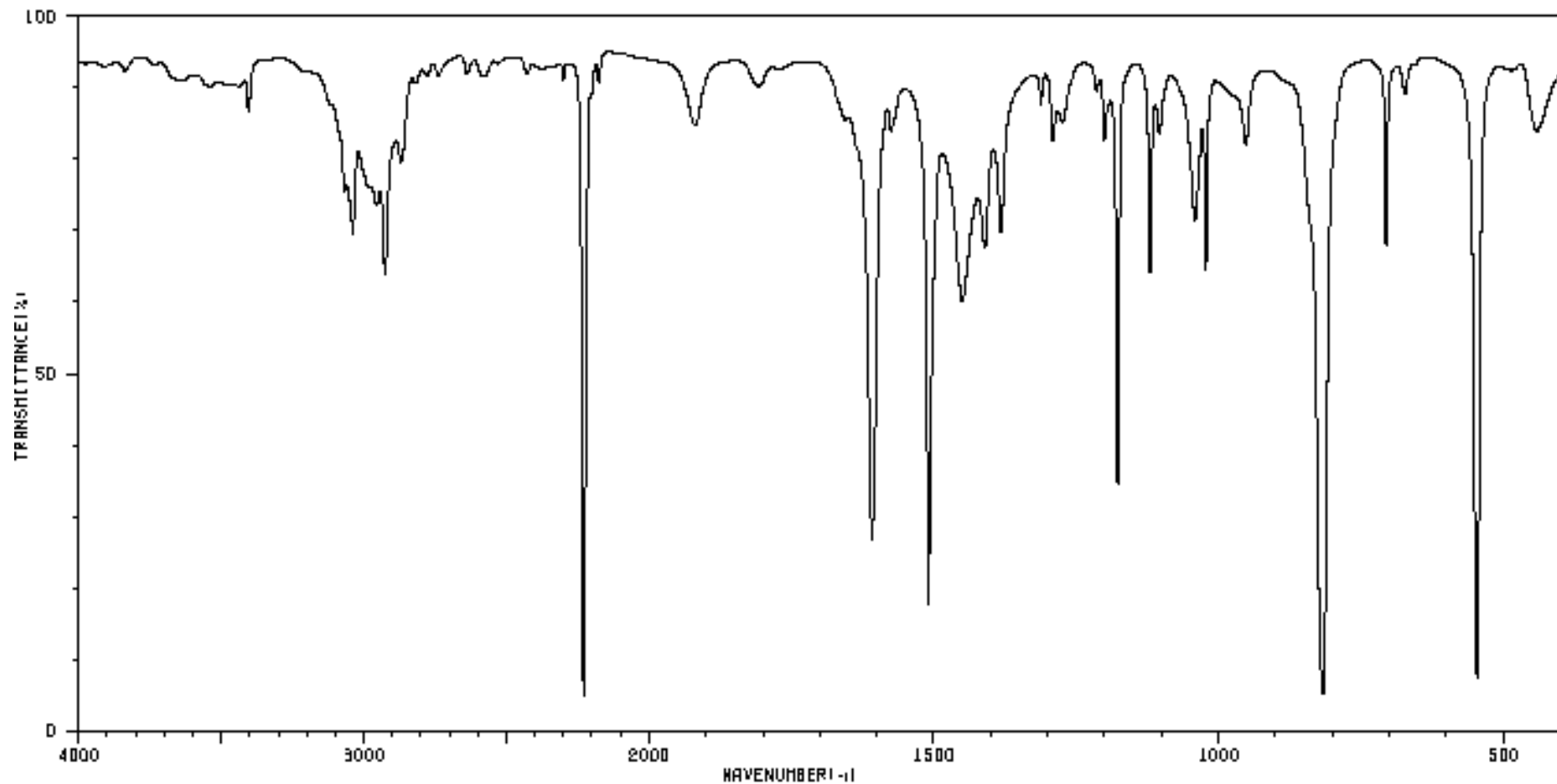
3301	81	1696	49	1311	60	866	21	520	74
3253	7	1514	4	1289	64	772	86		
3106	77	1492	74	1274	86	752	29		
3084	84	1441	84	1176	77	697	64		
3049	86	1404	81	1107	62	690	66		
2846	86	1369	77	965	84	680	58		
2107	77	1347	6	860	44	676	81		



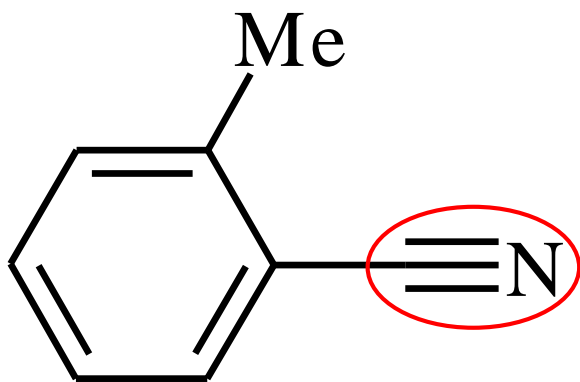
3886	79	1616	84	1366	60	1091	62	870	84
3493	74	1577	84	1353	42	1061	68	765	47
3400	28	1505	74	1338	53	1021	79	745	21
3050	66	1488	70	1278	74	1011	74	738	43
2954	8	1456	19	1248	62	1005	72	723	33
2924	4	1418	58	1206	79	932	70	612	62
2856	11	1377	49	1120	79	898	77	606	68



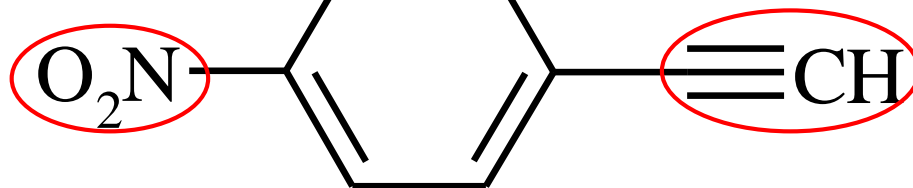
3644	84	2850	79	1602	35	1214	60	761	4
3547	84	2226	7	1591	79	1163	64	719	57
3067	84	2208	77	1574	81	1111	57	712	20
3030	70	1976	84	1487	17	1046	64	688	84
2991	72	1938	84	1460	36	990	84	594	79
2954	70	1820	84	1385	52	950	74	563	30
2926	66	1630	78	1291	49	819	78	459	16



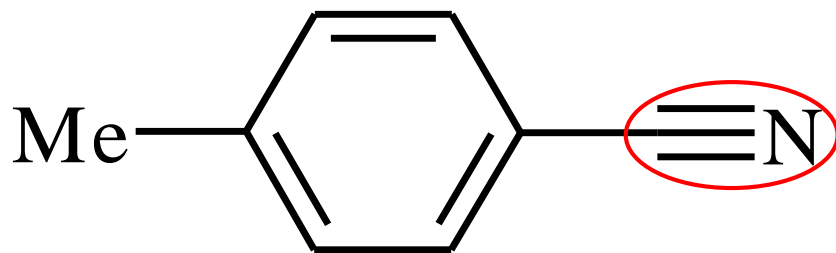
3404	84	2201	86	1411	64	1190	84	817	6
3068	72	1919	81	1383	68	1178	39	706	66
3039	86	1609	26	1312	84	1120	62	673	66
2966	70	1576	81	1291	79	1104	79	646	7
2926	62	1568	81	1274	81	1041	68	441	81
2869	77	1509	17	1215	86	1022	62		
2229	4	1460	68	1201	79	962	79		



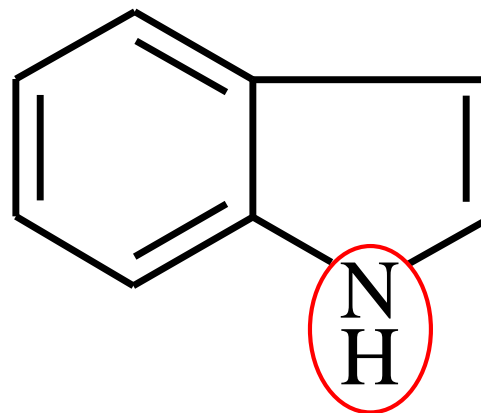
o-metil-benzonitril



(*p*-nitrofenil)-acetilén



p-metil-benzonitril



indol

Hármas kötések

$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	2140 - 2100	$\nu\equiv\text{CH}$ 3300
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$	2260 - 2190	
$-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2260 - 2240	
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2235 - 2215	
$\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2240 - 2220	
$-\text{N}^+\equiv\text{C}^-$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2165 - 2110	
$-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2300 - 2290	
$\text{R}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2140	
$\text{Ar}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2175 - 2160	
$>\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2225 - 2175	
$\text{C}\equiv\text{N}^+$	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2200 - 2070	
$-\text{N}^+\equiv\text{N}$	$\nu\text{N}\equiv\text{N}$	2260 ± 20	

$\nu\text{X}\equiv\text{N}$ sávjai 2300-2100 cm^{-1} között találhatóak. A konjugáció a sávok frekvenciáját csökkenti, intenzitását jelentősen növeli.

-NO₂, -NO csoportok

C-NO ₂	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ ~1560	$\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ ~1350
O-NO ₂	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ ~1630	$\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ ~1280
N-NO ₂	$\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ ~1600	$\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ ~1270
C-N=O	$\nu\text{N=O}$ 1600 - 1500	
O-N=O _{transz}	$\nu\text{N=O}$ 1680 - 1650	
O-N=O _{cisz}	$\nu\text{N=O}$ 1625 - 1610	
N-N=O	$\nu\text{N=O}$ 1460 - 1430	
R-N ⁺ →O ⁻	$\nu\text{N-O}$ 970 - 950	
Ar-N ⁺ →O ⁻	$\nu\text{N-O}$ 1300 - 1200	
NO ₂ ⁻	νNO_2^- 1250 - 1230	
NO ₃ ⁻	νNO_3^- 1410 - 1340	

Aromások

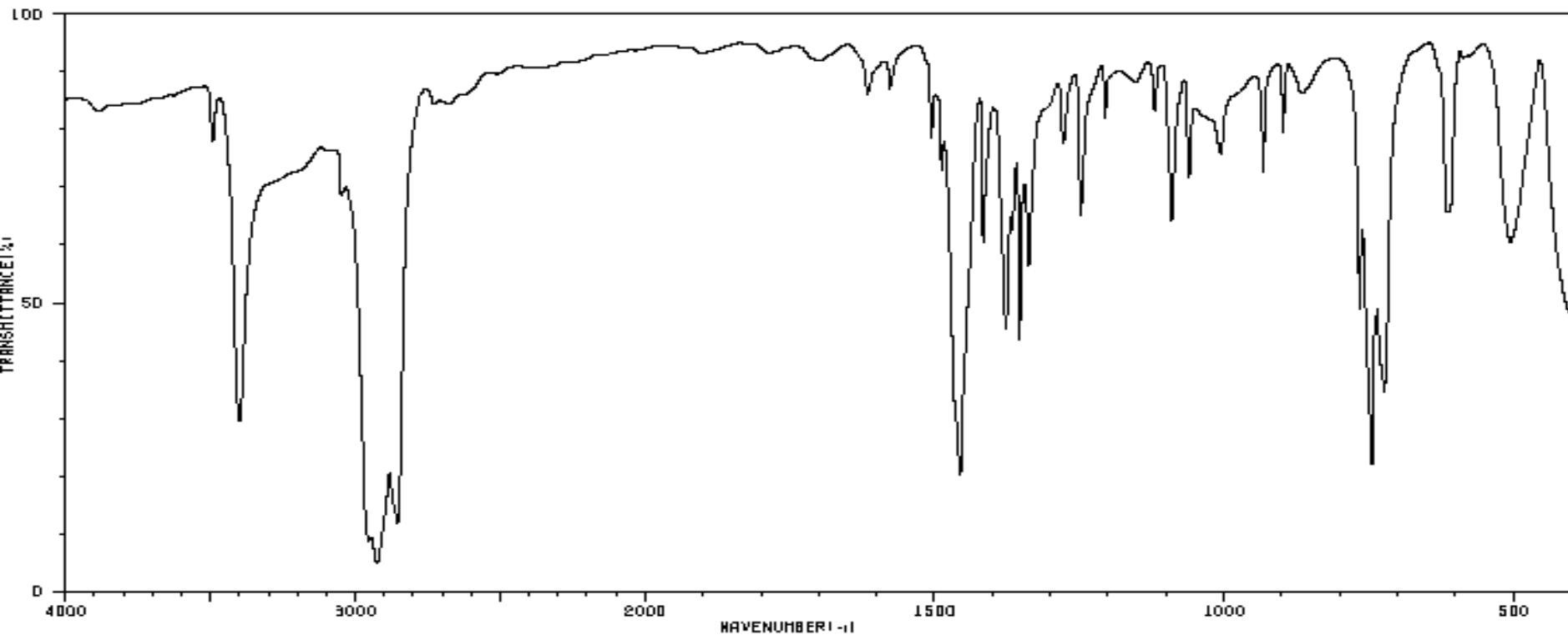
νCH		3030
$\nu\text{C}=\text{C}$ vázrezgés		1600; 1500
konjugált		1580; 1450
$\beta=\text{CH}$		1225-950 több jel
γCH és $\gamma\text{C}-\text{C}$		
monoszubsztituált		690-710; 730-770
diszubsztituált		
orto		735-770
meta		690-710; 750-810
para		810-840
triszubsztituált		
1,2,3		705-745; 760-780
1,2,4		805-825; 870-885
1,3,5		675-730; 810-865
pentaszubsztituált		870

Legjellemzőbb abszorpciós sávjai:

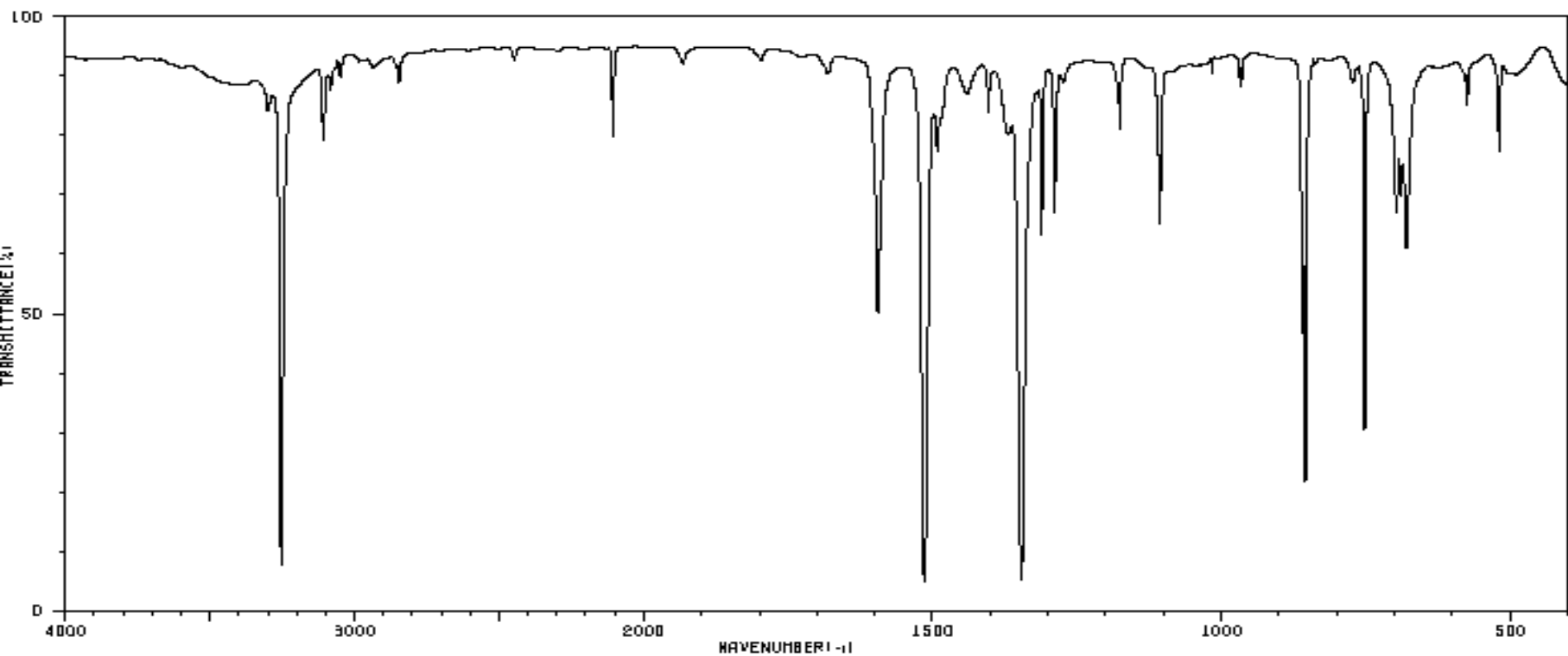
1. CH vegyértékrezgések
2. Aromás gyűrűváz vegyértékrezgései
3. CH kötések, valamint a gyűrű szénatomjainak síkra merőleges deformációs rezgései

-OH, -NH, -SH, -PH csoportok

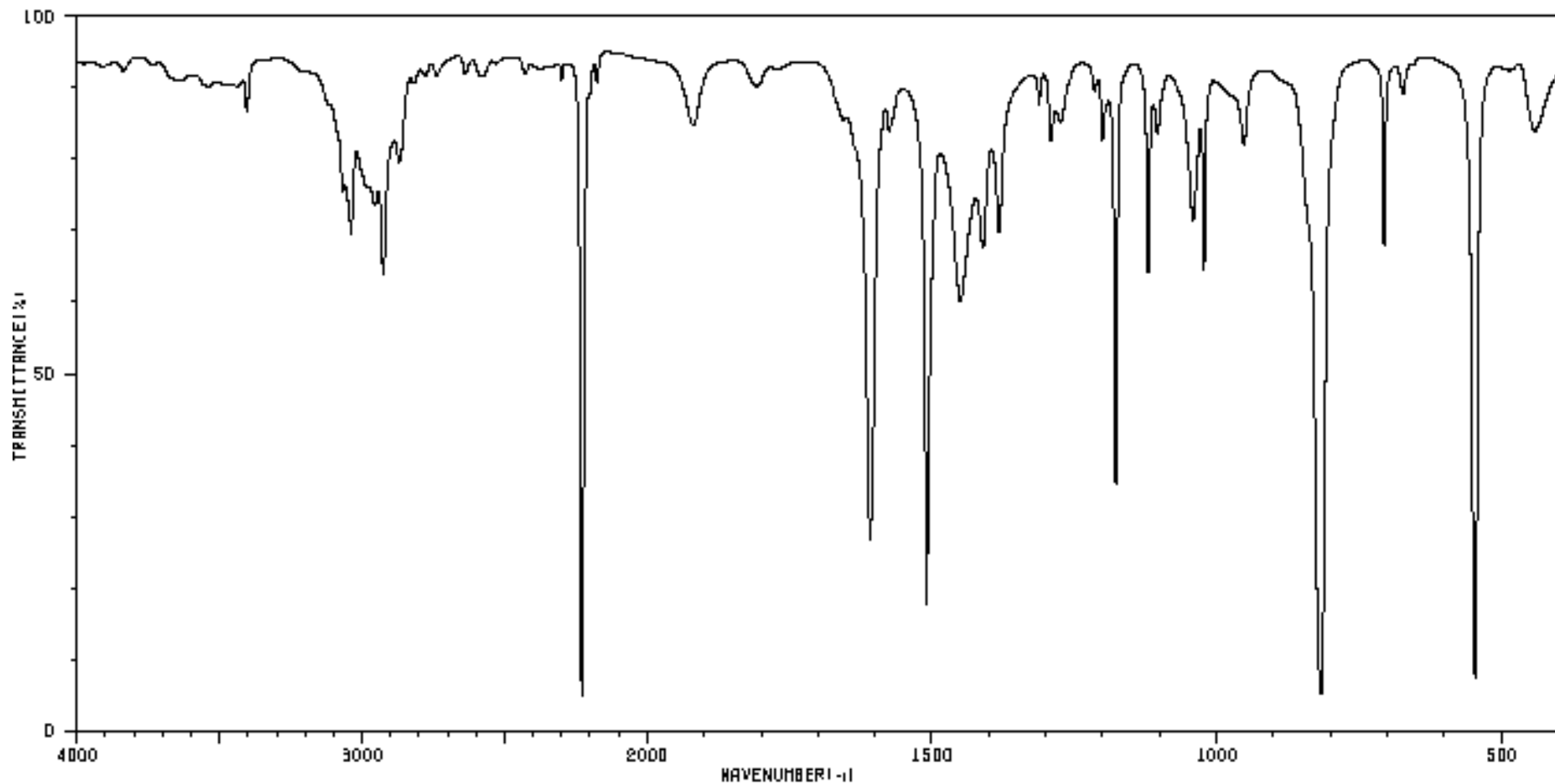
-OH	ν OH	3650 - 3200	ν C-O, ν C-N
	monomer		
	primer	3640	~1050
	szek.	3630	~1100
	terc.	3620	~1150
	fenolos	3610	~1200
	asszociált	3600 - 3200	
	COOH, kelát	3200 - 2500	
-NH ₂	ν_{as} NH ₂	~3500	β NH ₂ ~1600
	ν_s NH ₂	~3400	
-NH	ν NH	3350 - 3300	~1550
=NH	ν =NH	3350 - 3300	
-N ⁺ H ₃	ν NH ₃	~3000	~1500
-N ⁺ H ₂	ν NH ₂	2700 - 2250	~1500
-N ⁺ H	ν NH	2700 - 2250	~1500
-SH	ν SH	2600 - 2550	
>PH	ν PH	2440 - 2350	



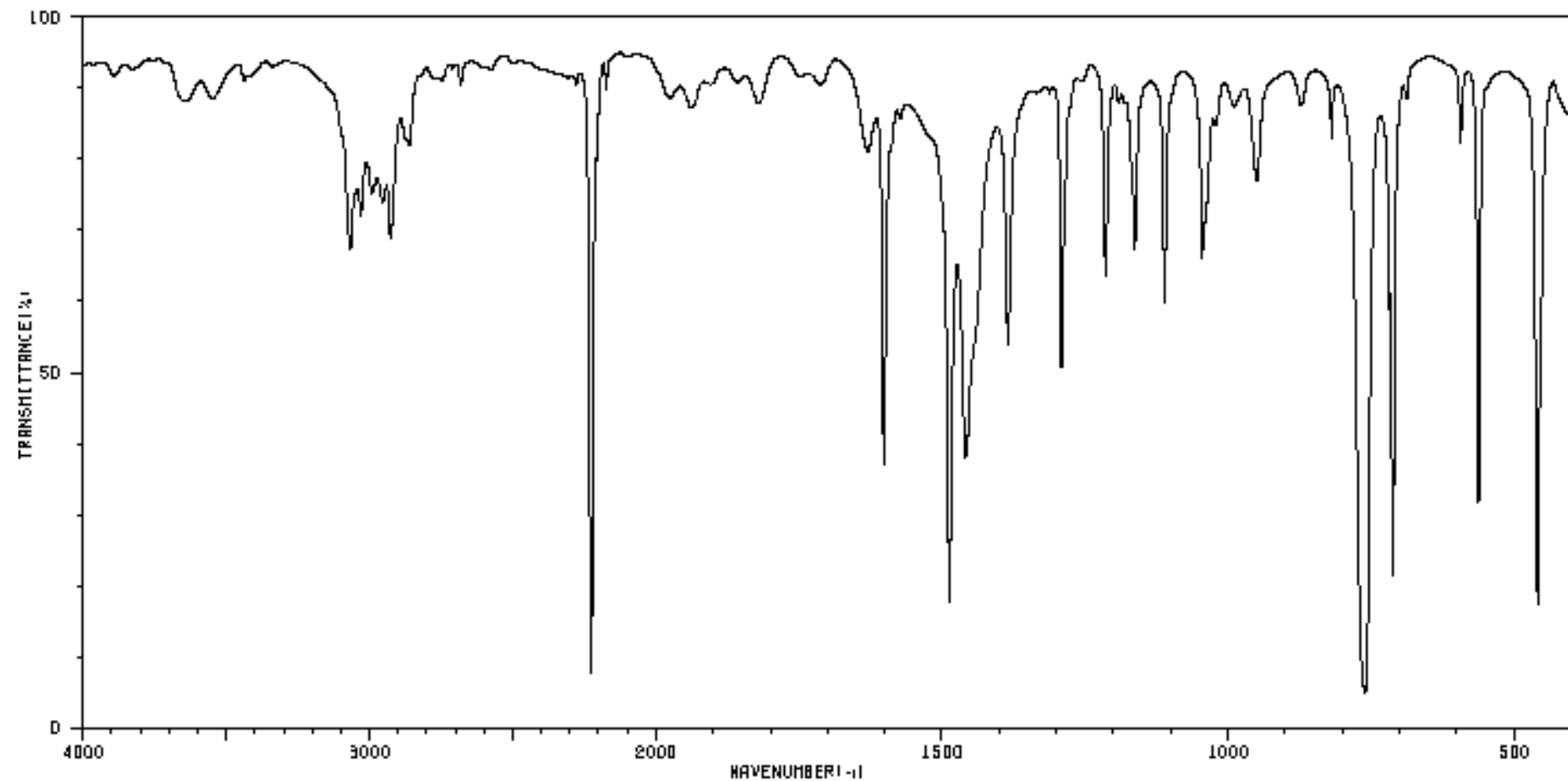
3886	79	1616	84	1366	60	1091	62	670	84
3493	74	1577	84	1353	42	1061	68	765	47
3400	28	1505	74	1338	53	1021	79	745	21
3058	86	1488	70	1278	74	1011	74	738	43
2954	8	1456	19	1248	62	1005	72	723	33
2924	4	1418	58	1206	79	932	70	612	62
2856	11	1377	49	1120	79	898	77	606	68



3301	81	1586	49	1311	60	866	21	520	74
3253	7	1514	4	1289	64	772	86		
3106	77	1492	74	1274	86	752	29		
3084	84	1441	84	1176	77	697	64		
3049	86	1404	81	1107	62	690	66		
2846	85	1369	77	965	84	680	58		
2107	77	1347	6	860	44	676	81		

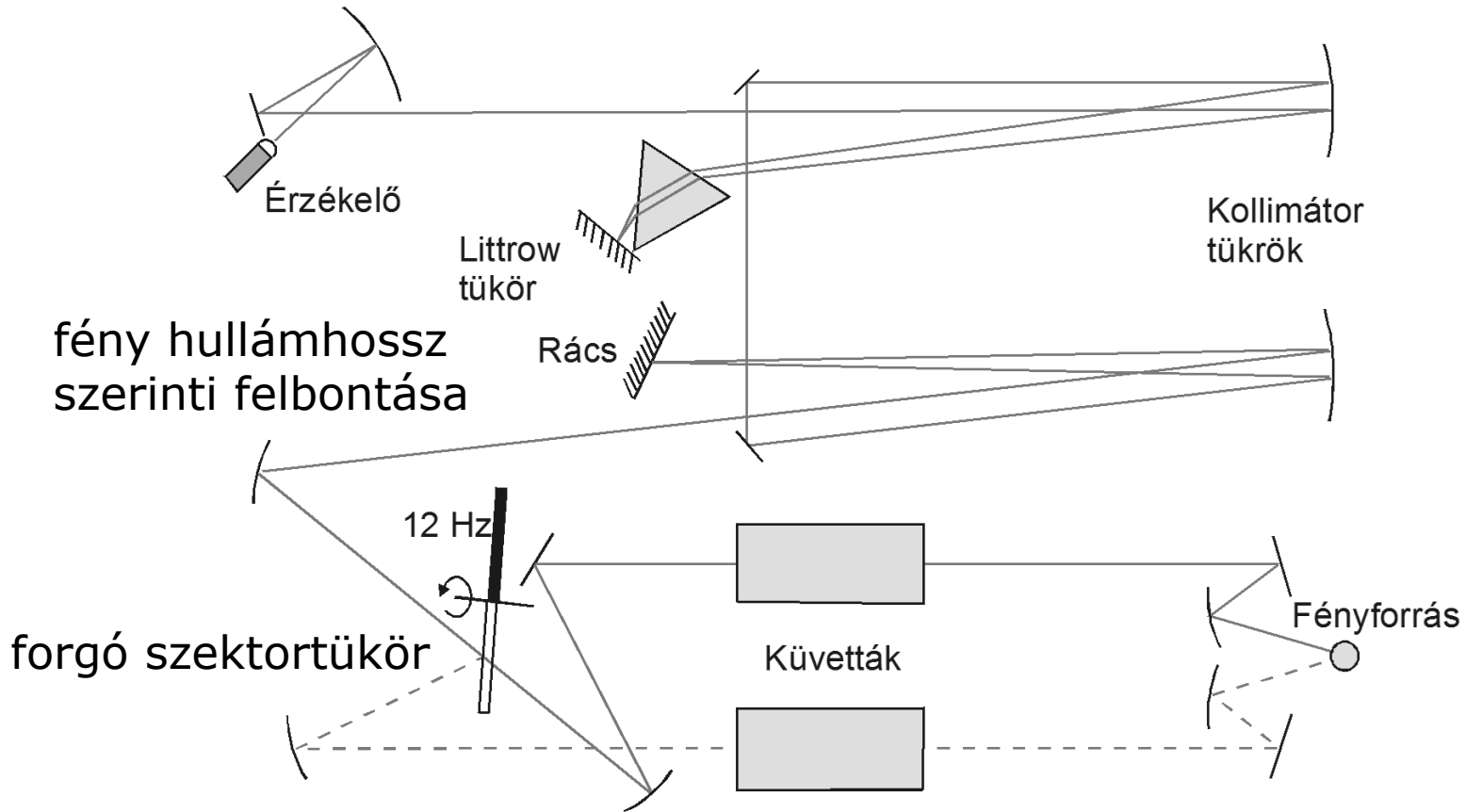


3404	84	2201	86	1411	64	1190	84	817	6
3068	72	1919	81	1383	68	1178	39	706	66
3039	86	1609	26	1312	84	1120	62	673	66
2966	70	1576	81	1291	79	1104	79	646	7
2926	62	1568	81	1274	81	1041	68	441	81
2869	77	1509	17	1215	86	1022	62		
2229	4	1460	68	1201	79	962	79		



3644	84	2850	79	1602	35	1214	60	761	4
3547	84	2226	7	1591	79	1163	64	719	57
3067	84	2208	77	1574	81	1111	57	712	20
3030	70	1976	84	1487	17	1046	64	688	84
2991	72	1938	84	1460	36	990	84	594	79
2954	70	1820	84	1385	52	950	74	563	30
2926	66	1630	78	1291	49	819	78	459	16

Két fényutas IR spektrofotométer



Két fényutas spektrofotométer: A fényforrásból kijövő fényt két egyenlő nyalábra osztják.



