

ИК - спектроскопия

Лекция 3

Доц. Крылов А.В.

Колебательная спектроскопия

Области применения

- для идентификации веществ:
 - определения отдельных хим. связей и групп в молекулах,
- для исследования внутри- и межмолекулярных взаимодействий;
- различных видов изомерии,
- фазовых переходов,
- водородных связей,
- адсорбирующихся молекул и катализаторов

ИК -спектроскопия

- **Инфракрасным излучением** называют излучение с длинами волн от $\lambda = 0.5$ до 1000 мкм.

$$\nu = c/\lambda = c * \bar{\omega}_0$$

- В единицах **волновых чисел**

$\bar{\omega}_0 = 1/\lambda$, этот средний интервал составляет

$$\bar{\omega}_0 = 4000-400 \text{ см}^{-1}$$

Колебательная спектроскопия

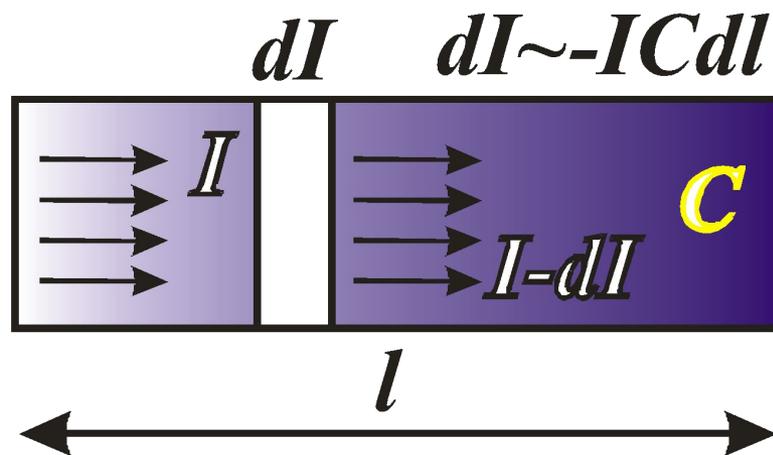
Закон Бугера-Ламберта- Бера

- Эмиссионная
- Абсорбционная
- Спектр пропускания
- Спектр поглощения

$$D = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \times C \times l$$

$$D = l \sum_{i=1}^n \varepsilon_i C_i$$

Правило аддитивности



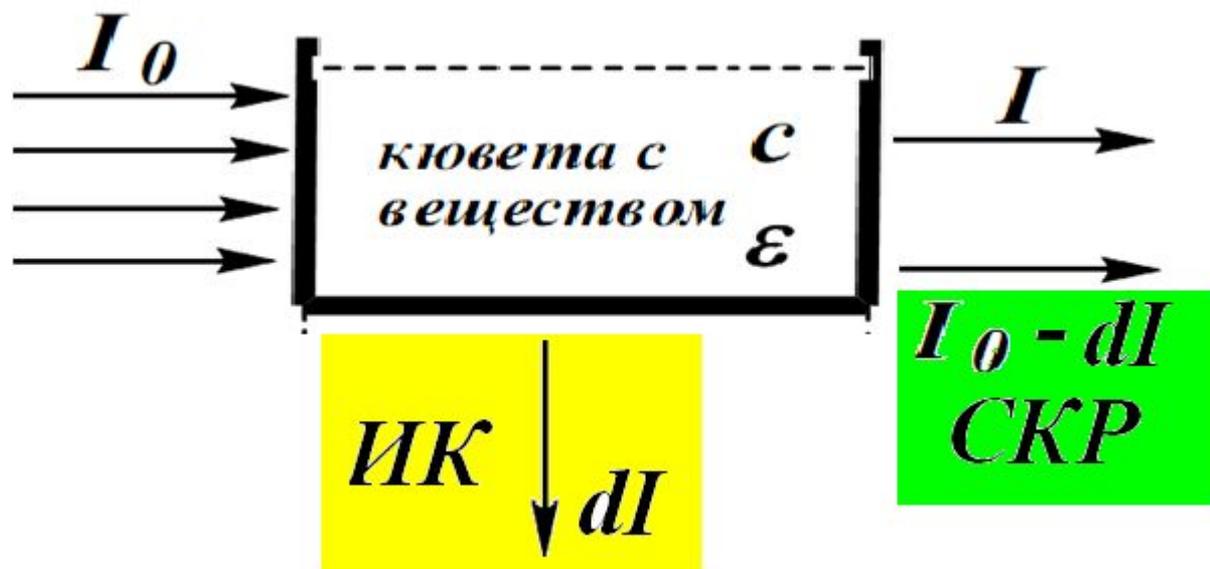
D – оптическая плотность
 I, I_0 – интенсивность излучения
 ε – коэффициент экстинкции
 C – концентрация
 l - длина кюветы

Количественные характеристики поглощения

Коэффициент пропускания

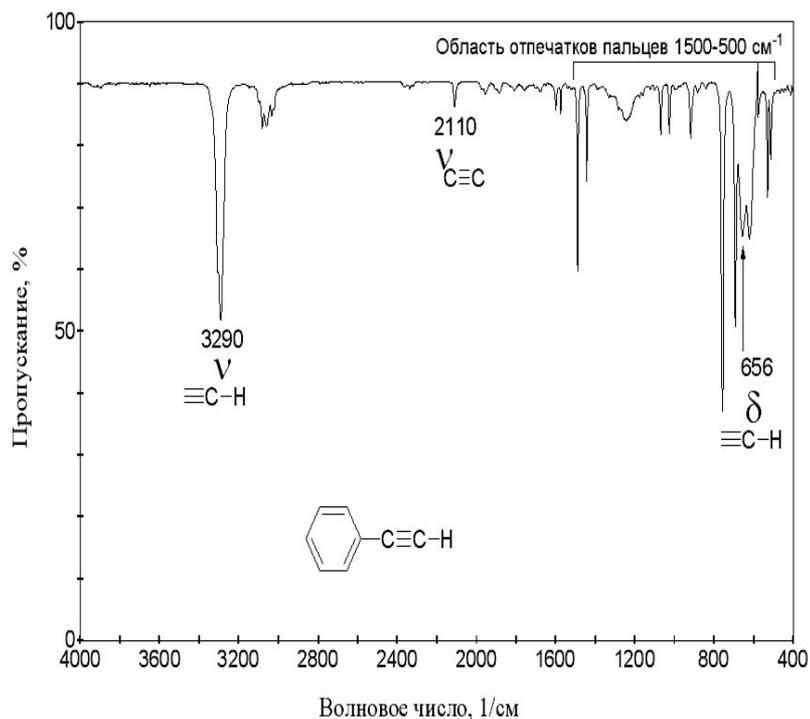
$$T = I/I_0 * 100\%, \text{ (A-absorbance)}$$

Оптическая плотность $A = \lg(1/T) = \lg I_0/I$

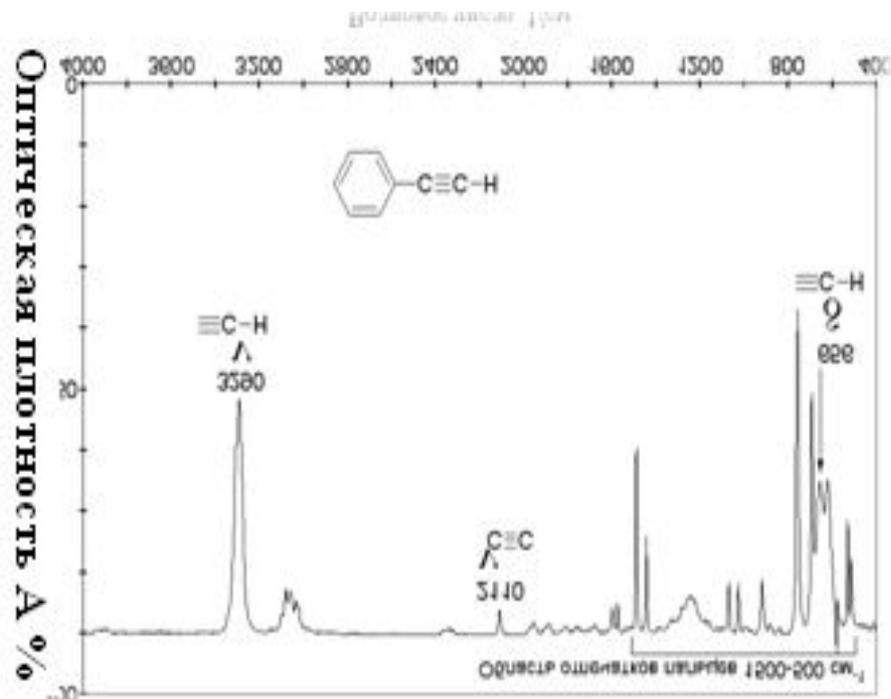


Два варианта оптических методов -ИК и
-СКР

Общий вид ИК - спектра



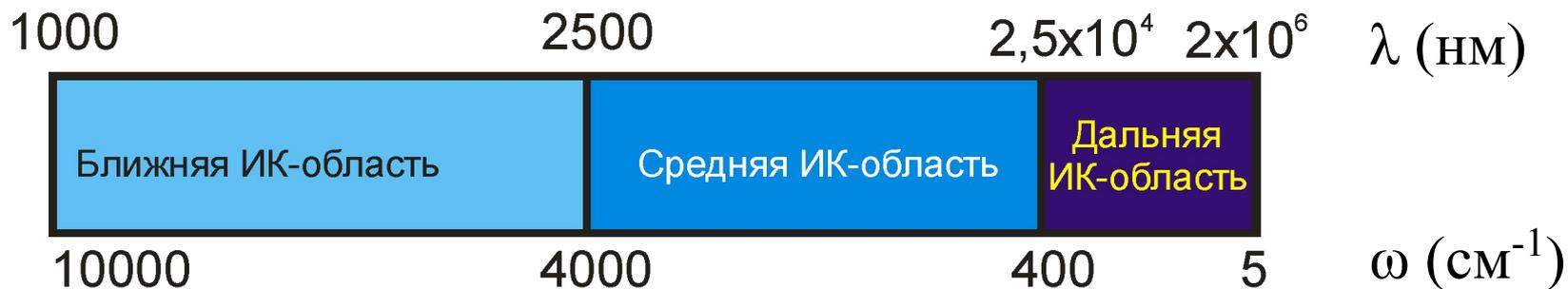
- ИК спектр пропускания
 $T = f(\omega_0)$



- ИК-спектр поглощения
 $A = f(\omega_0)$

Колебательная спектроскопия

Области электромагнитного излучения $\epsilon < 10^3$

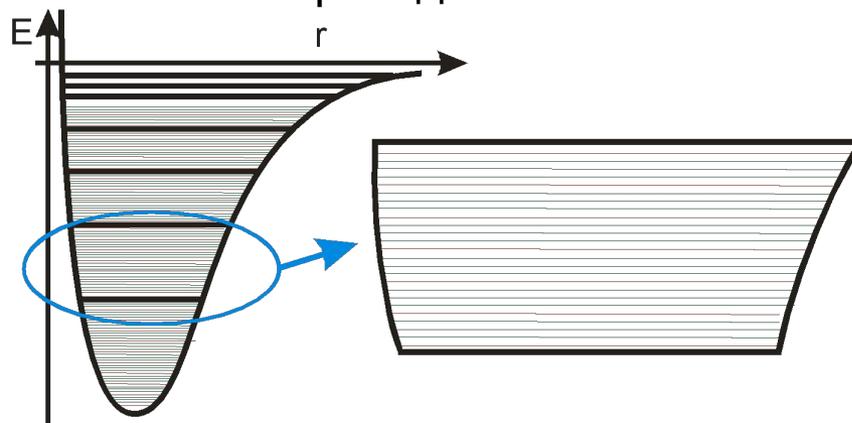


Оберттона
Водородная связь
Составные частоты
основных колебаний

Основные частоты.

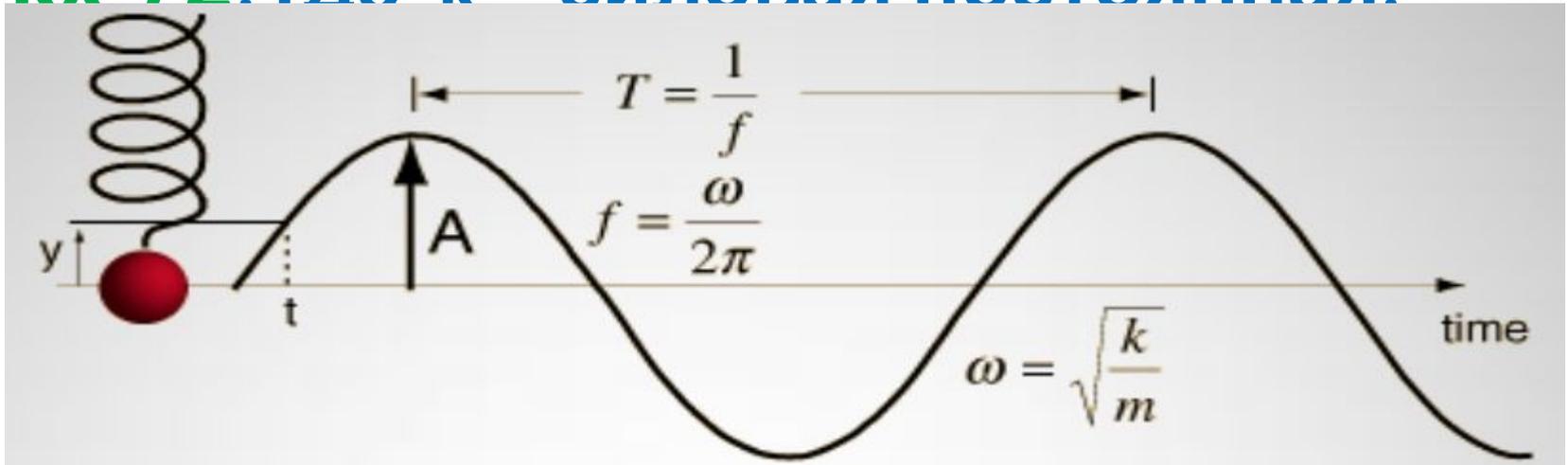
Связи М-Х
Вращательные
переходы

Колебательно-вращательная
спектроскопия

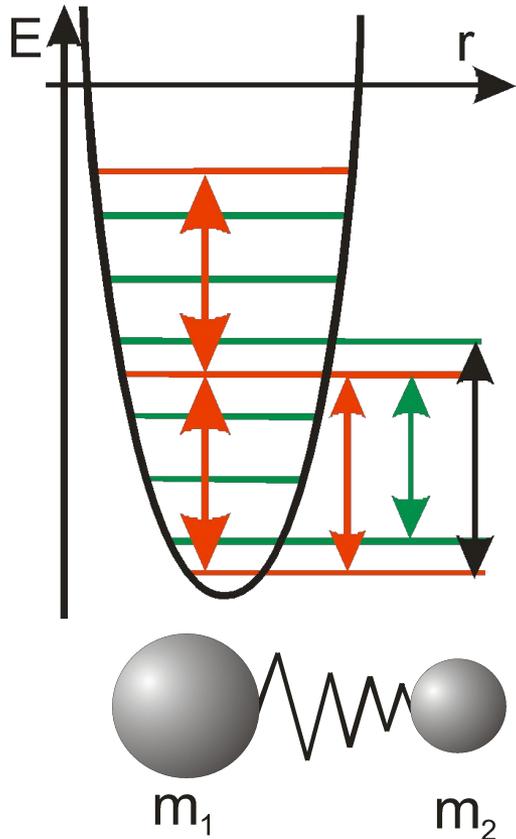


Квантовый гармонический осциллятор

Одномерное движение частицы по оси x под воздействием упругой возвращающей силы $F = -kx$ и $U = kx^2/2$, где k - силовая постоянная.



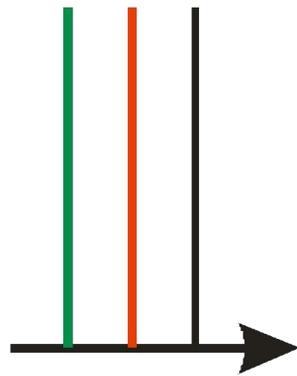
ИК- спектроскопия. Физические основы. Гармонический осциллятор.



$$E_v = h\nu(n_v + 1/2) = \hbar\omega (n_v + 1/2)$$

ν – частота колебания

n_v – колебательное квантовое число (0, 1, 2, ...) $\Delta n_v = \pm 1$



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

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad \text{приведенная масса}$$

$$k(\text{C}\equiv\text{C}) > k(\text{C}=\text{C}) > k(\text{C}-\text{C})$$

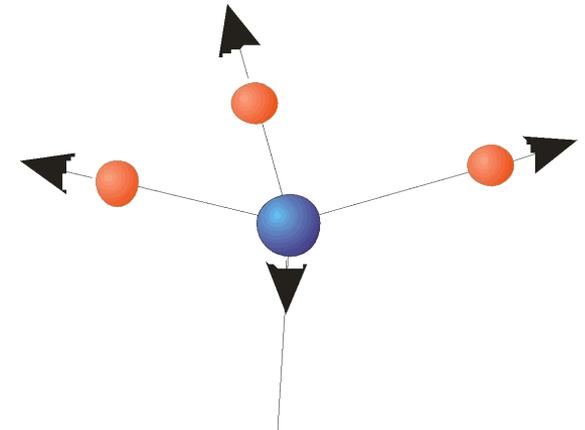
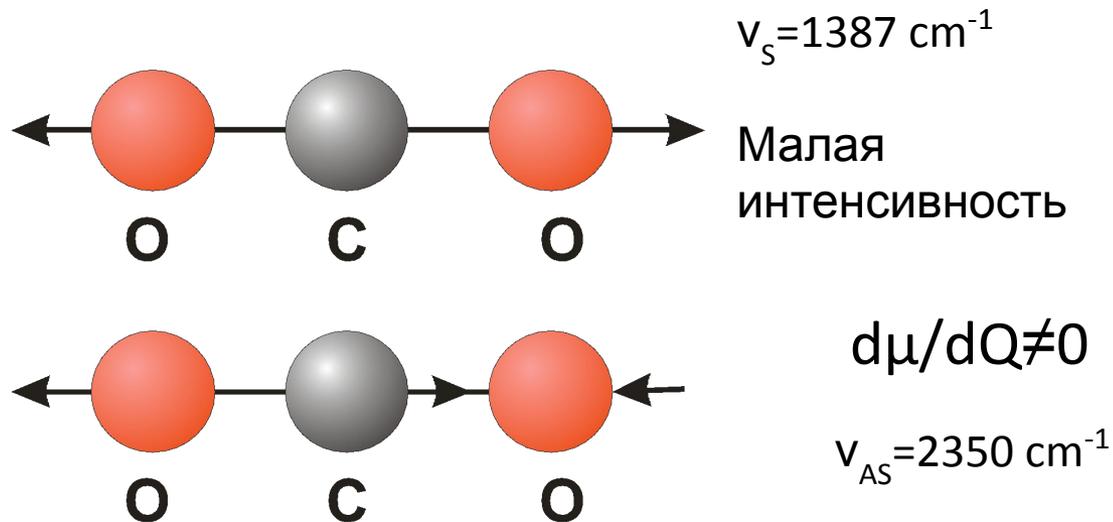
Правила запрета (отбора)

- **Правило запрета для модели гармонического осциллятора: $\Delta v = \pm 1$**
- - Это означает, что для каждого вида колебаний должна наблюдаться одна полоса поглощения.

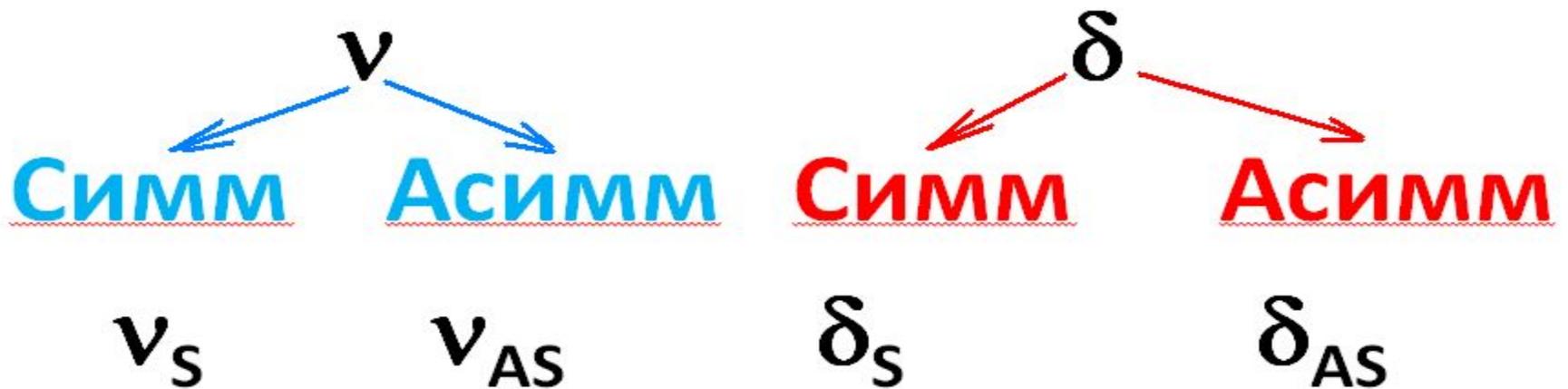
ИК- спектроскопия.

Вырождение. Интенсивность сигнала.

Правило отбора:
проявляются колебания, приводящие к изменению
дипольного момента молекулы.

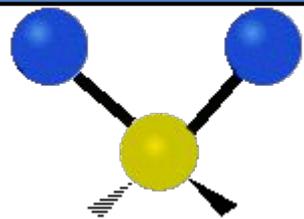


Виды колебаний ν

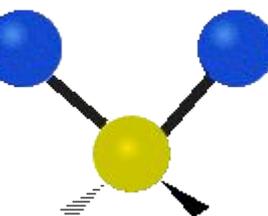
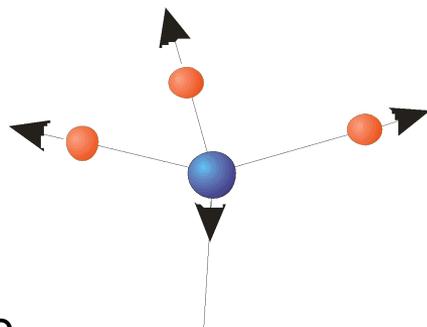


ИК- спектроскопия. Колебания.

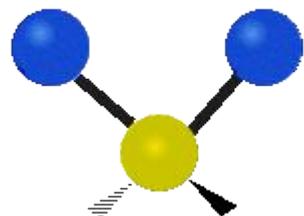
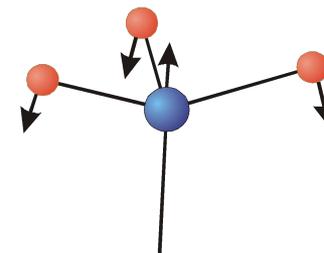
Правило отбора:
проявляются колебания, приводящие к
изменению дипольного момента молекулы.



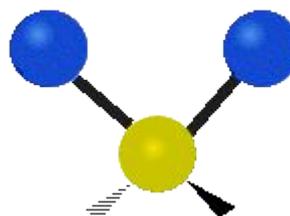
Валентное
симметричное
симметричное
 $\nu(s)$
 $\nu(s)$



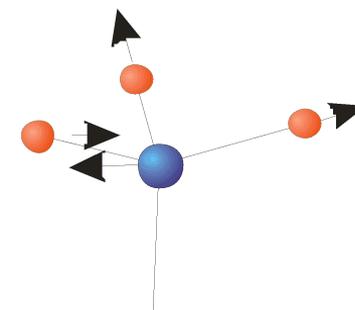
Деформационное
симметричное
 $\delta(s)$



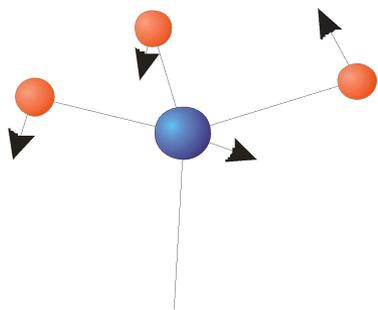
Валентное
антисимметричное
 $\nu(as)$



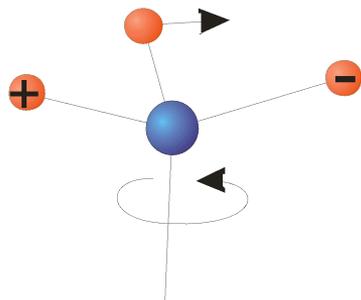
Деформационное
антисимметричное
 $\delta(as)$



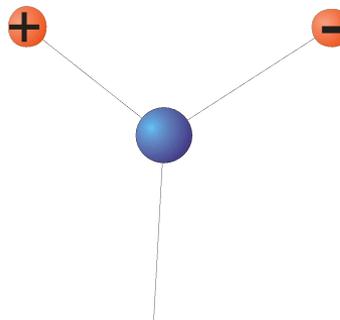
ИК- спектроскопия. Колебания.



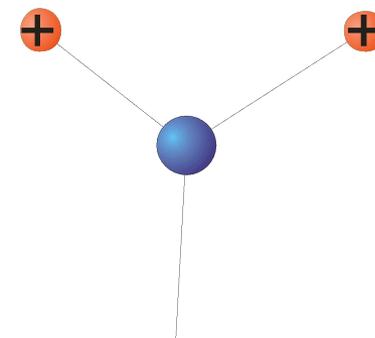
Маятниковое
(ρ)



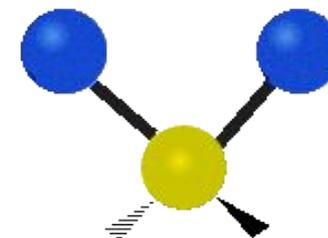
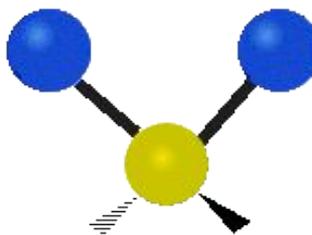
Крутильное
(τ)



Крутильно-
деформационное
(τ)



Деформационно-
веерное
(ω)

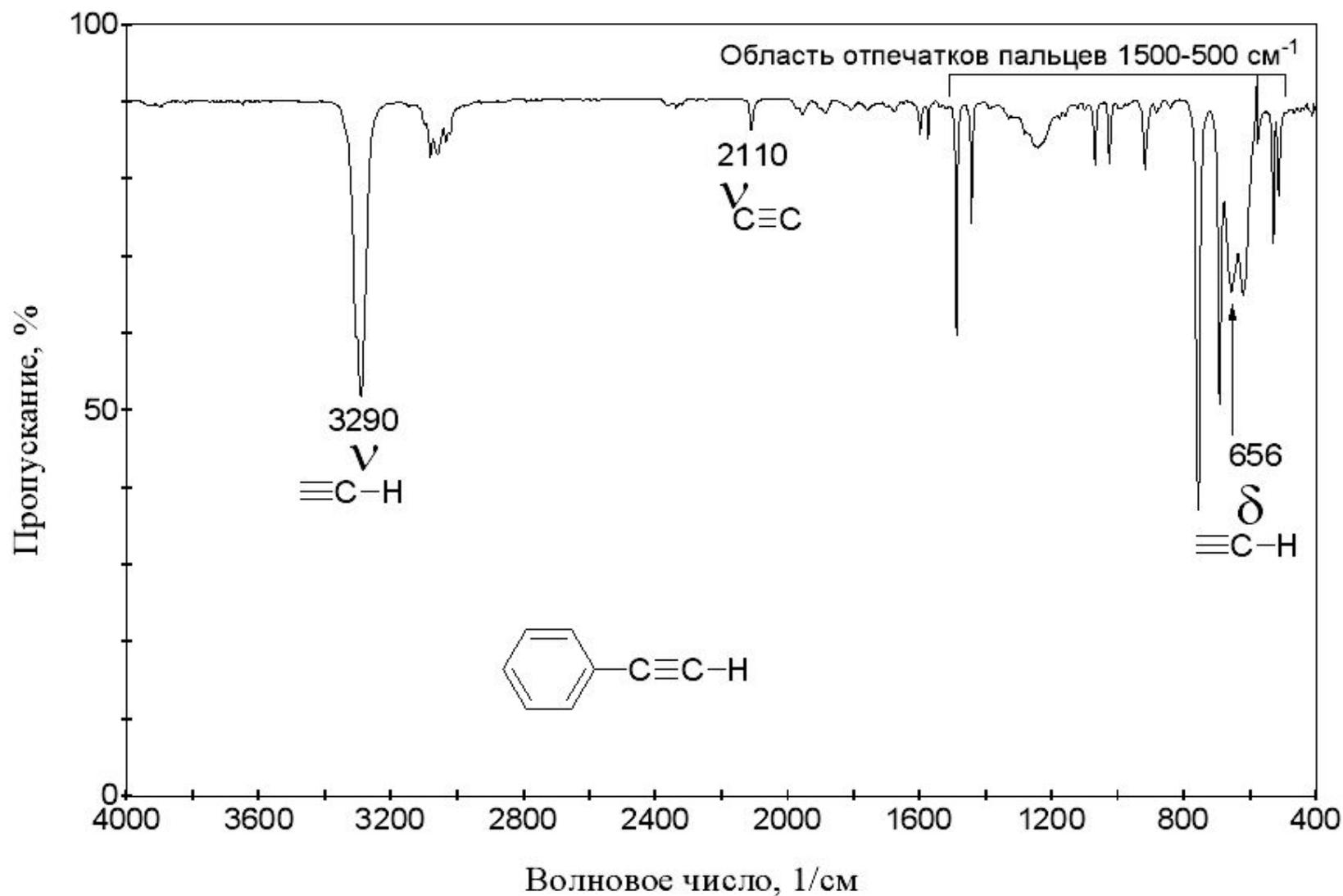


Первые итоги по видам колебаний

- Для гармонического осциллятора для каждой группы атомов возможны колебания 4-х различных видов:

$$\nu(s), \nu(as), \delta(s), \delta(as)$$

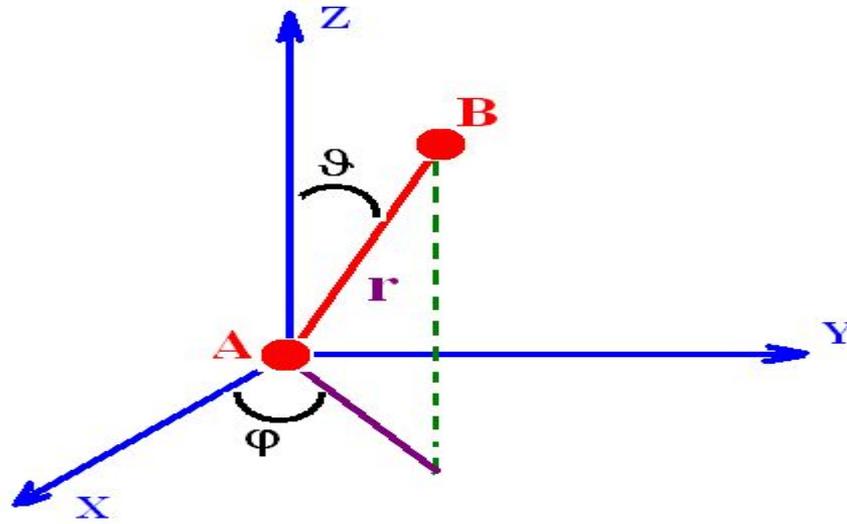
ИК- спектроскопия. Спектры.



Жесткий ротатор

Движение частицы по окружности

Систему, состоящую из двух масс m_1 и m_2 , находящихся друг от друга на фиксированном расстоянии r , и вращающихся вокруг общего центра масс, называют



$$\nabla (x, y, z) = \nabla (r, \theta, \varphi)$$

Выражение для энергии

$\hat{J}^2 \psi = \hbar^2 J(J+1) \psi$ - условие
квантования

J - Вращательное квантовое число

углового момента $J = 0, 1, 2, \dots, \infty$

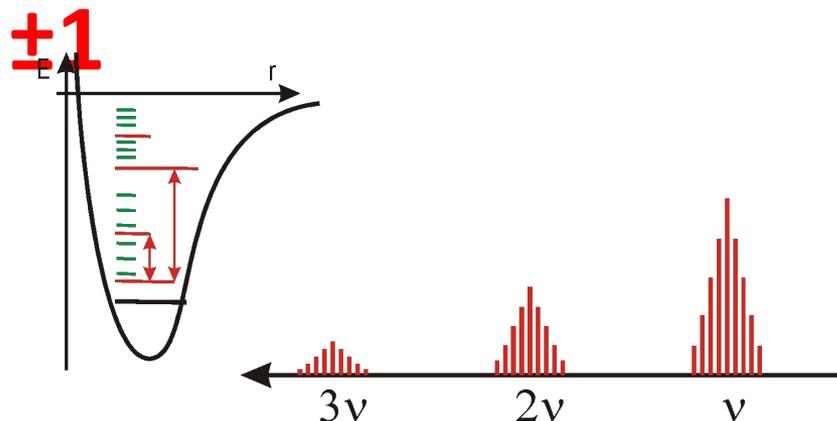
$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1)$$

Правило запрета для модели
жесткого ротатора: $\Delta J = \pm 1$

Реальные молекулы

- При регистрации ИК – спектров реальных систем в спектрах будут наблюдаться смешанные колебательно – вращательные спектры, для которых

меняется правило отбора переходов
Было $\Delta n_v = \pm 1$, **Добавили** $\pm 2, \dots$ $\Delta j =$



Вывод: Кроме основных переходов валентных колебаний ν появляются обертоны меньшей интенсивности и частотой $2\nu, 3\nu$

Составные частоты колебаний

Если 2 или несколько полос валентных колебаний имеют близкие значения частот, то возможно появление составных частот колебаний:

Например для трех близких частот ν_1 , ν_2 , и ν_3 возможны **составные частоты**:

$$\nu_1' = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 ; \nu_2' = \nu_1 + \nu_2 - \nu_3 \text{ и т.д.}$$

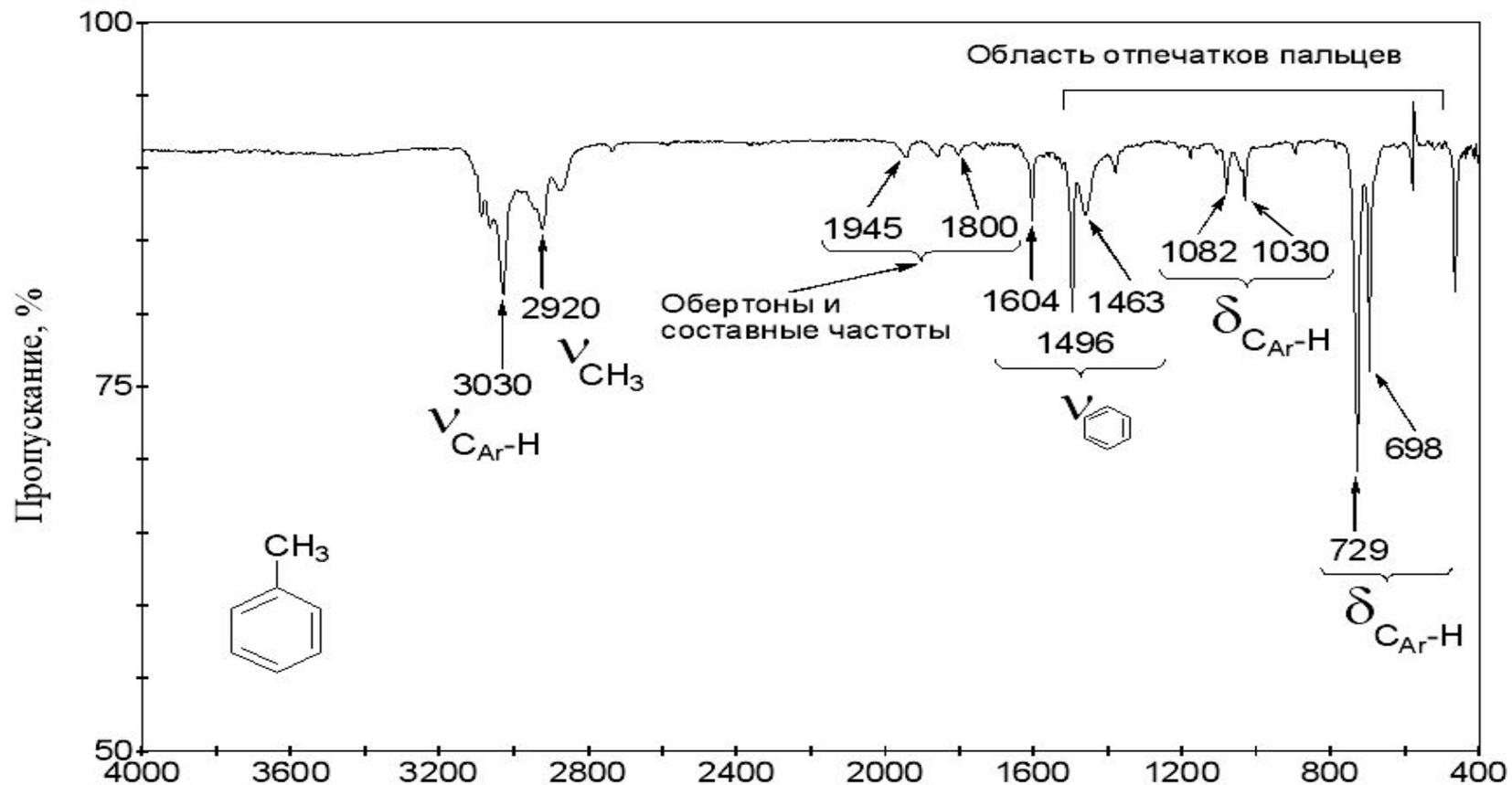
Составные частоты очень важны для циклических соединений (циклоалкены, бензолы, гетероциклы)

Окончательно

В спектре ИК реальных многоатомных молекул могут проявляться колебания:

- - **основных характеристических групп**
- - **обертоны** , равные $n\omega$
- - **составные частоты** $\omega' = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$

ИК- спектроскопия. Пример спектра.



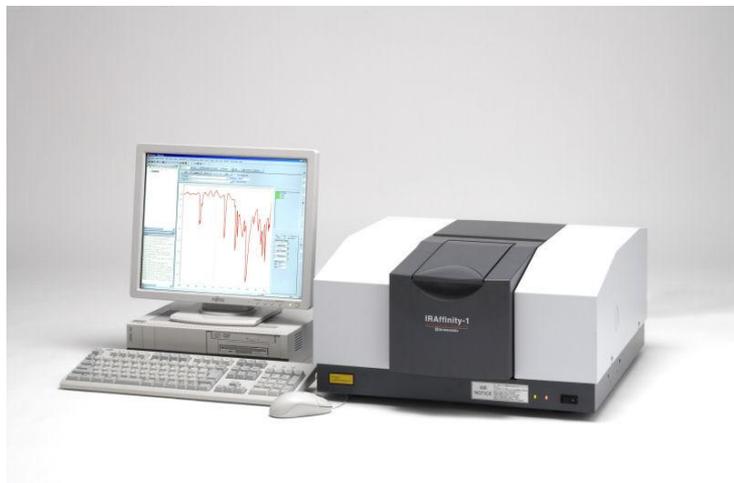
$\nu(\text{s}), \nu(\text{as})$ – валентные колебания

$\delta(\text{s}), \delta(\text{as})$ – деформационные колебания

$2\nu, 3\nu, \nu_1', \nu_2'$ - составные частоты и обертоны

ИК-спектроскопия.

Приборы.



ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

- Инфракрасные спектры можно измерить для **газообразных, жидких и твердых соединений.**
- - Для газообразных соединений используются специальные **газовые кюветы.**
- **Жидкие соединения** наносят в виде жидкой пленки на пластинки из материала, прозрачного в исследуемой области (например, солевые пластины из **KBr, NaCl, CsI, KCl**).
- Для исследования **водных, кислых и щелочных растворов** используют кюветы из водонерастворимых материалов (**CaF₂**,

ИК-спектроскопия

Аксессуары.



Держатель таблеток

Кювета газовая



Приставка для измерения пропускания пластин



Кювета жидкостная разборная

ИК- спектроскопия твердых образцов

- Из твердых веществ готовят **суспензию в вазелиновом масле**, которую помещают между **солевыми пластинками**. Вместо вазелинового масла используют могут быть использованы **пергалоидные углеводороды**.
- Спектры **твердых веществ можно получать, запрессовывая их с бромистым калием и снимая спектр полученной пластинки**.

Однако иногда вещество взаимодействует с бромистым калием, что приводит к искажению спектра.

Анализ химического

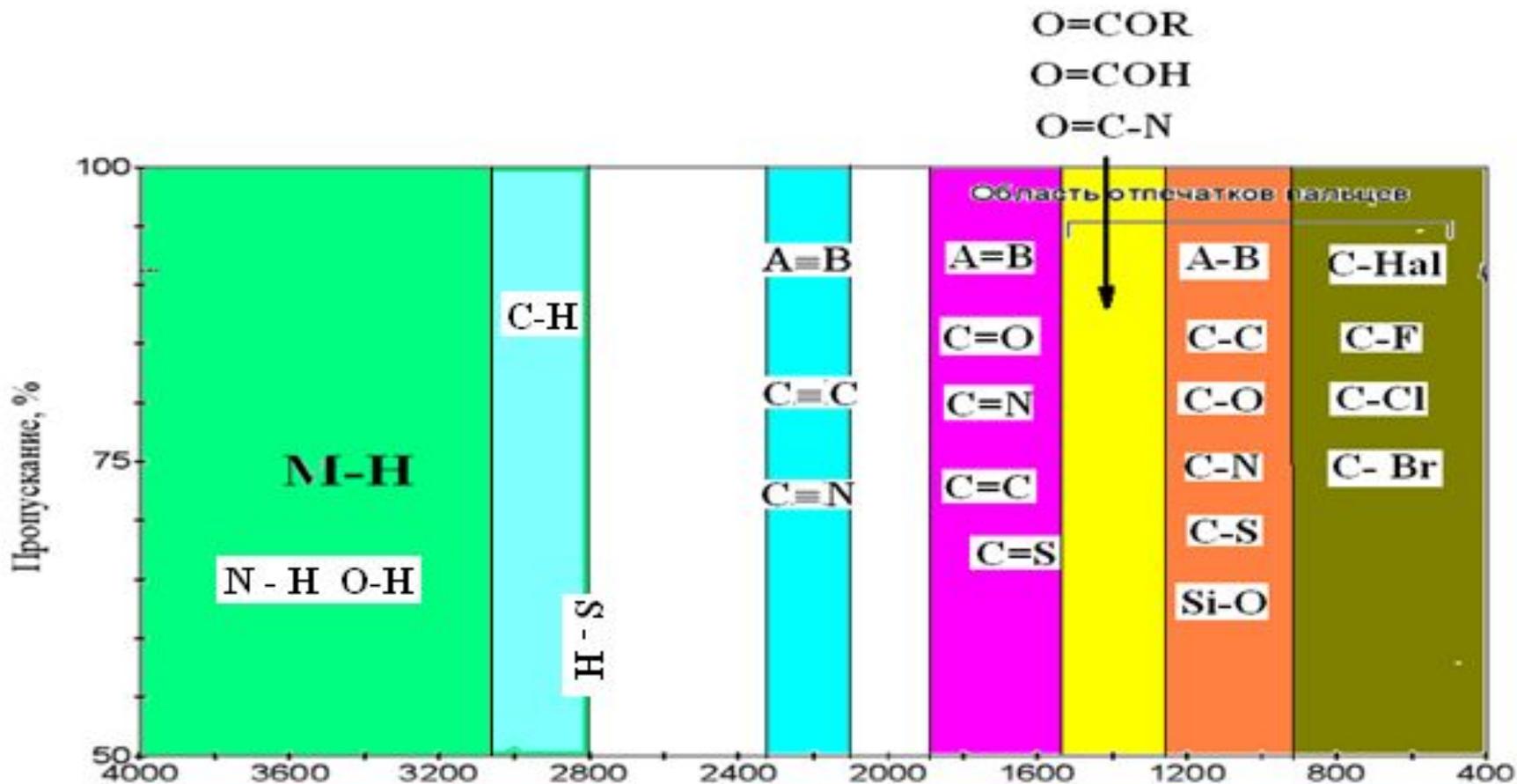
соединения

- **Анализ химического соединения построен на характеристических частотах отдельных групп, т.е. таких групп положение в спектре ИК, которых мало меняется при переходе от одного соединения к другому в пределах одного класса органических соединений.**
- **Анализ чаще всего начинают с анализа валентных колебаний, положение которых зависит от прочности связи или силовой постоянной связи. Это позволяет создать универсальную таблицу для расшифровки ИК-спектров в области $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$.**

Таблица основных валентных частот

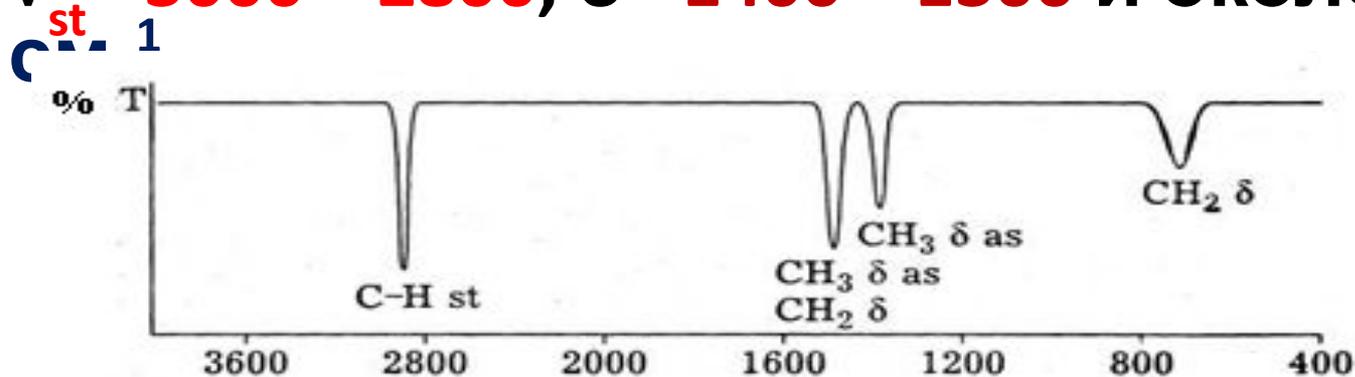
частот

$$\nu \approx \nu_{st}$$



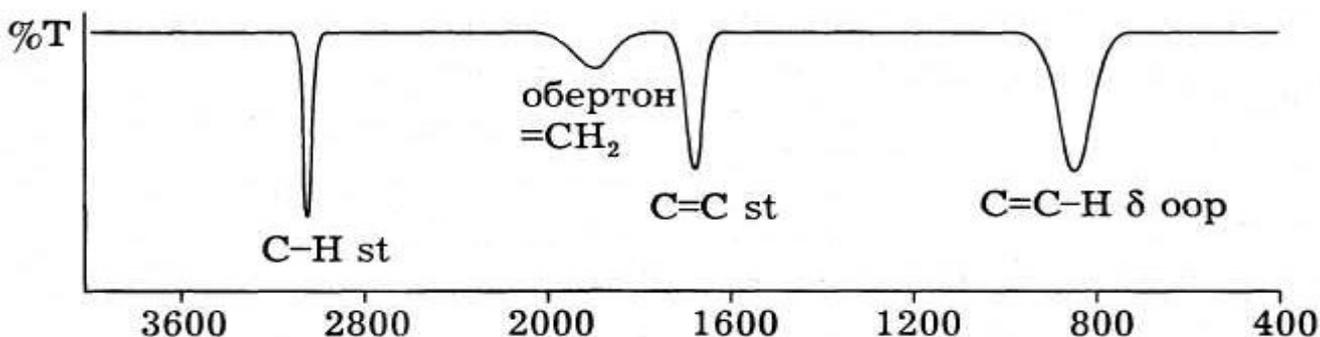
Углеводороды

- ИК-спектры углеводородов характеризуются появлением полос поглощения, обусловленных колебаниями связей С-С и С-Н. Полосы углеводородов, связанные с характеристическими частотами С-Н (метильные, метиленовые и метановые группы), находятся в трех областях: $\nu \equiv \nu$ = 3000—2800, δ = 1400—1300 и около 700



Алкены

- Введение кратной связи в молекулу органического соединения приводит к появлению полос поглощения, характеризующих **двойную связь**, и изменяет положение полос поглощения групп, непосредственно связанных с ней.
- Частота валентных колебаний $N_{=C-H} \equiv \nu_{st}$ наблюдается при **3010—3095 cm^{-1}** , причем значение $N_{=C-H}$ определяется степенью замещения: для $=CHR$ характерно колебание с $\nu_{st} = 3040—3010 \text{ cm}^{-1}$, для группы $=CH_2$ появляется колебание с частотой $\nu_{st} = 3095—3075 \text{ cm}^{-1}$.

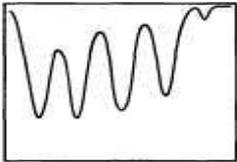
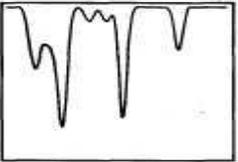
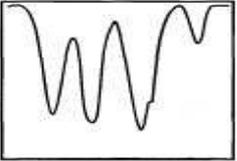
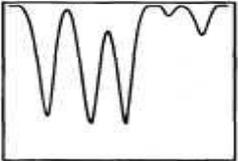
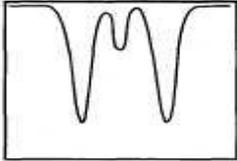
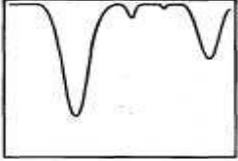


Валентные колебания связей С-Н в ароматике

- Полосы валентных колебаний связей **С—Н** имеют **среднюю интенсивность** и обычно представляют собой группу полос. В присутствии алкильных групп полосы поглощения ароматических С—Н появляются как **плечи на основной**



Обертоны бензола и его деформационные колебания

Составные частоты, обертоны	Тип замещения; СН δ оор, аг С-С γ	Составные частоты, обертоны	Тип замещения; СН δ оор, аг С-С γ
 2000 1600	моно- ≈ 900 770-730 710-690	 2000 1600	<i>o</i> -ди- 770-735
 2000 1600	<i>m</i> -ди- 900-860 865-810 810-750 725-680	 2000 1600	<i>виц</i> -три- 800-770 720-685 780-760
 2000 1600	1,2,4-три- 900-860 860-800 730-690	 2000 1600	<i>n</i> -ди- 860-780

Наличие обертонов является доказательством циклической структуры

Выводы

- Валентные колебания связи $\nu(\text{C-H}) \equiv$



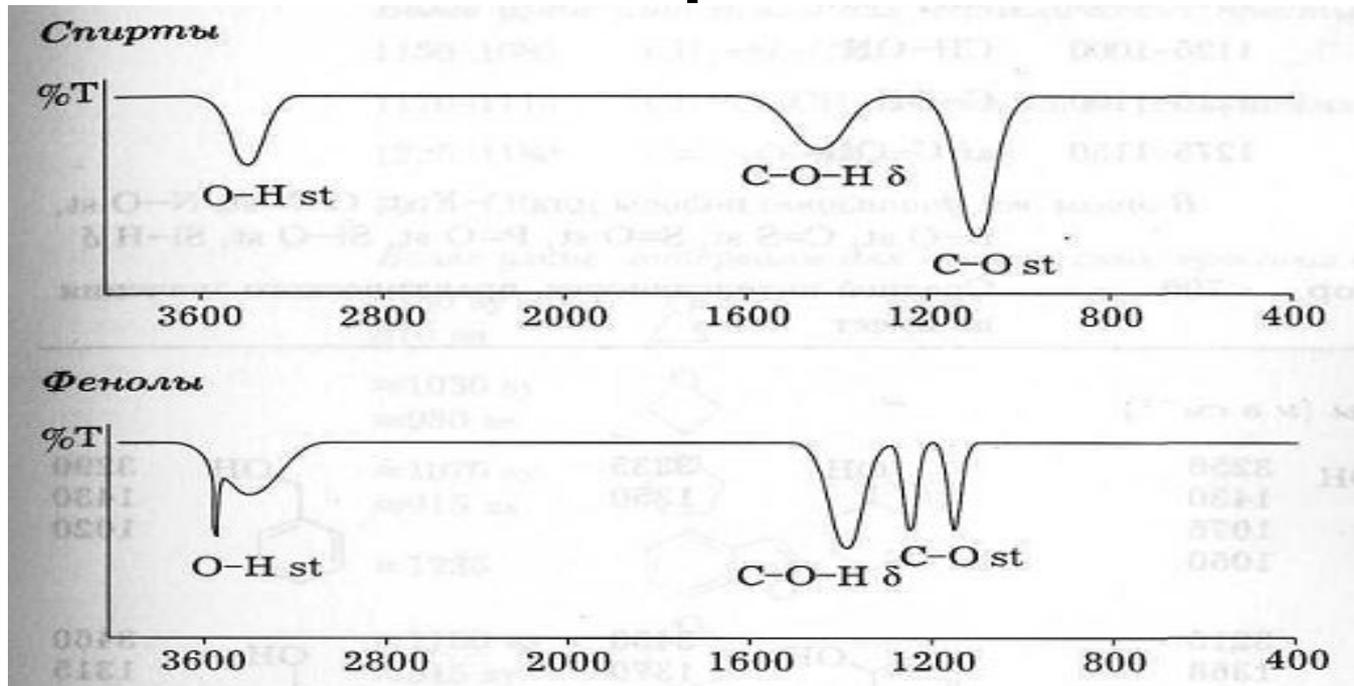
Частота	2920	3085	3050	3300
Интенсивность	Выс.	Сред	Низкая	

Валентные колебания связи C-C



Частота	920	1580	1600	2200
Интенсивность	Низк.	Сред	Сред	
	Низк.			

Спирты

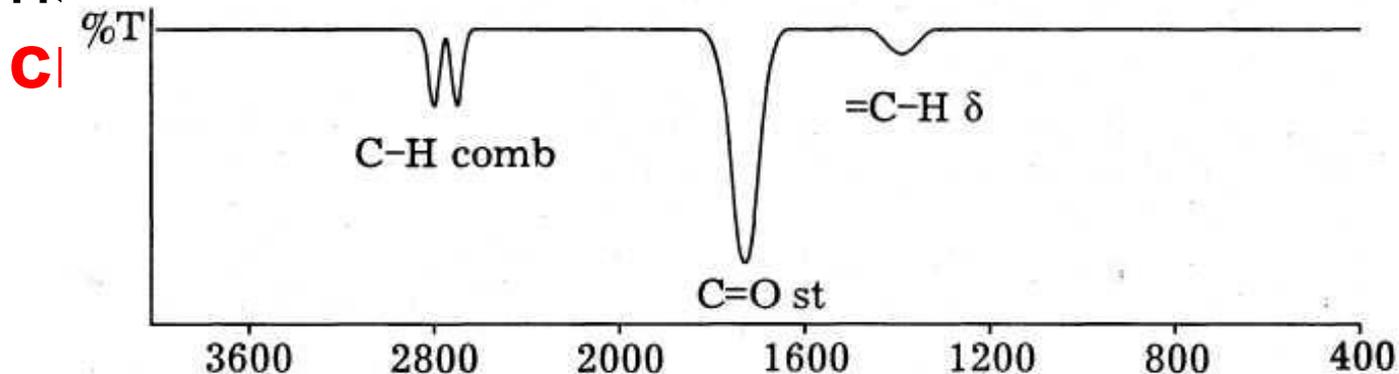


Связь **C—O** вызывает проявляется в интервале $1200—1000\text{ см}^{-1}$, обусловленной участием этой группы в колебаниях группы $\nu_{\text{CO}} \equiv \nu_{\text{st}}$.

В области $1400—1250\text{ см}^{-1}$ появляются интенсивные полосы поглощения, связанные с плоскими деформационными колебаниями OH-группы δ_{OH} .

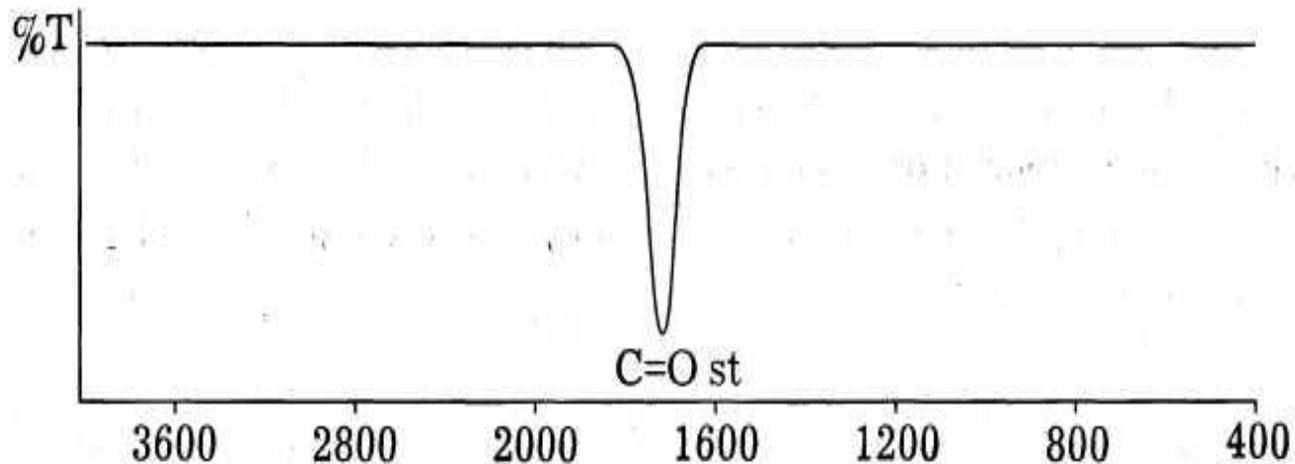
Альдегиды

- Для простейшего карбонилсодержащего органического соединения — формальдегида колебание $\nu \equiv \nu_{st}$, связанное с **C=O**-группой, проявляется при $\nu \equiv \nu_{st} = 1745 \text{ см}^{-1}$.
- В **алифатических альдегидах** поглощение карбонильной группы находится в интервале $\nu \equiv \nu = 1740 - 1720$



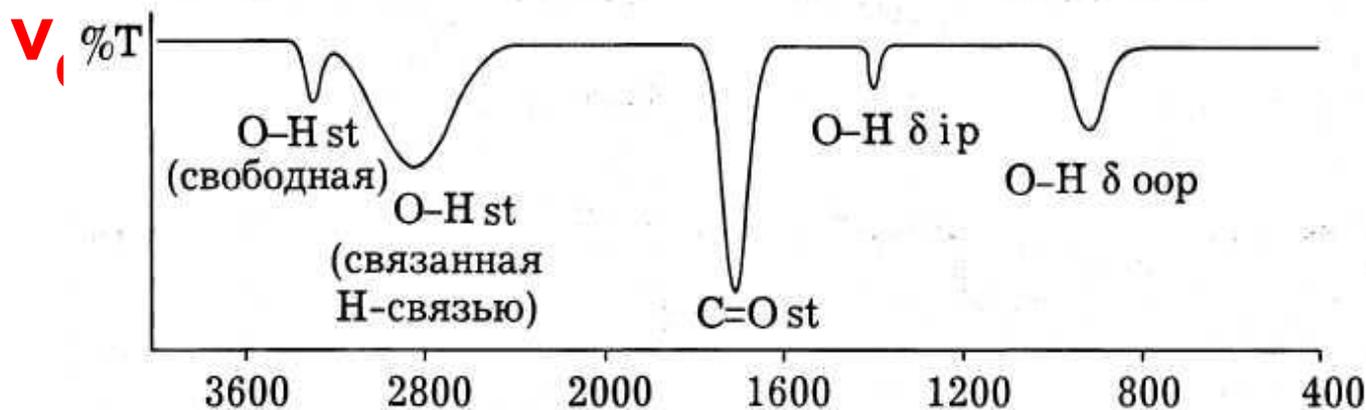
Кетоны

- В **насыщенных кетонах** с открытой цепью частота карбонильной группы наблюдается в интервале $\nu \equiv \nu_{st} =$ **1725—1705 cm^{-1}** .



Карбоновые кислоты

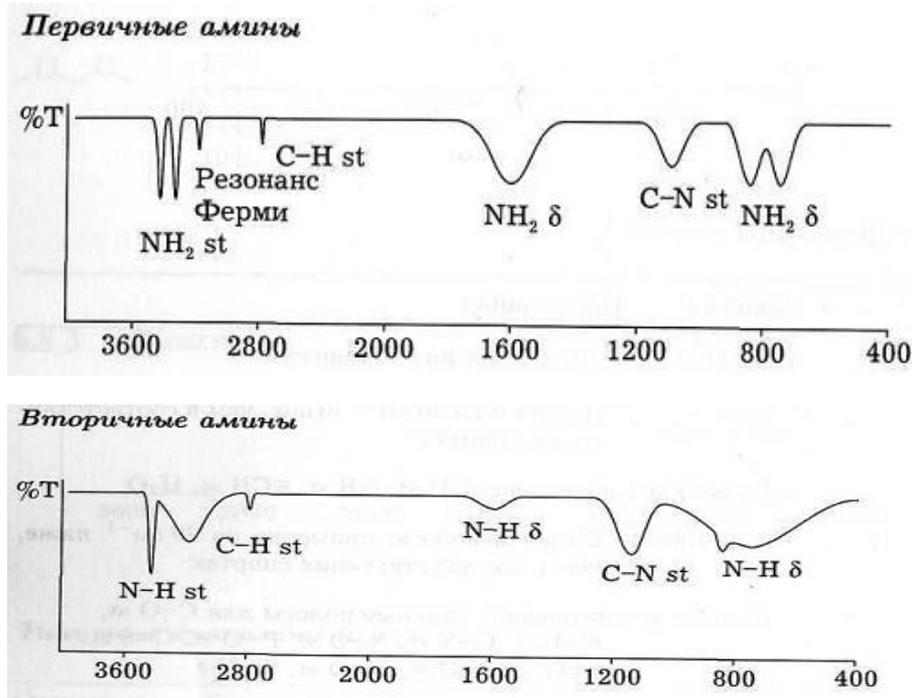
- В карбоновых кислотах частота колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ в **разбавленных растворах** и в неполярных растворителях наблюдается в области $\nu_{\text{C=O}} \equiv \nu_{\text{st}} 1790\text{—}1770 \text{ см}^{-1}$.
- Обычно наблюдаемое поглощение в жидких карбоновых кислотах в области **1720—1700 см^{-1}** принадлежит колебаниям



Амины

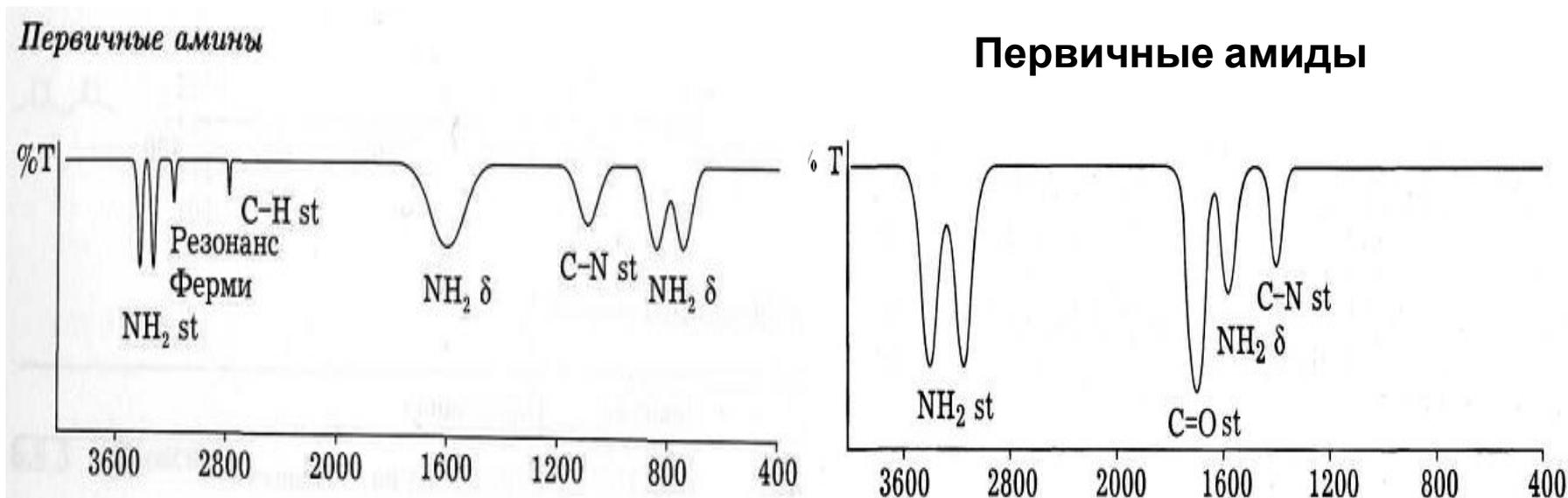
Первичные амины в разбавленных растворах в инертных растворителях имеют две полосы поглощения $\nu_{AS} = 3500 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_S \sim 3400 \text{ см}^{-1}$ группы NH_2 .

Вторичные амины в растворах имеют в этой области лишь одну полосу валентных колебаний группы NH_2 . При образовании меж- и внутримолекулярных водородных связей полосы поглощения валентных колебаний NH смещаются в низкочастотную сторону.



Амиды

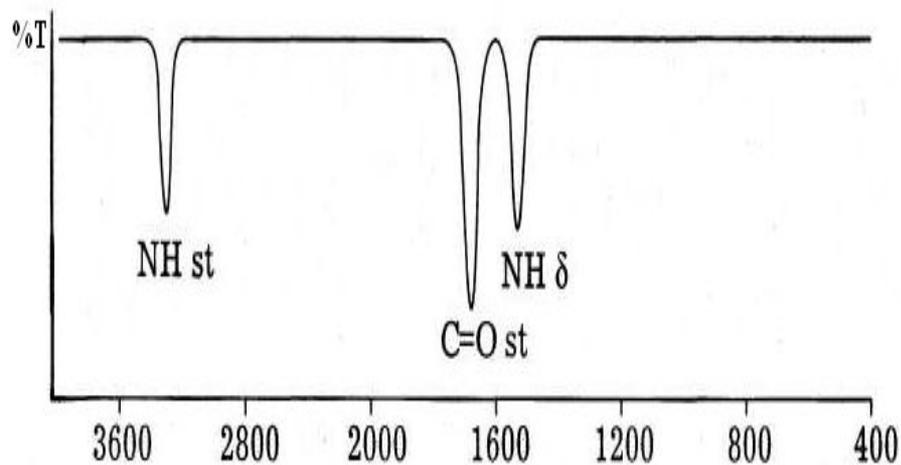
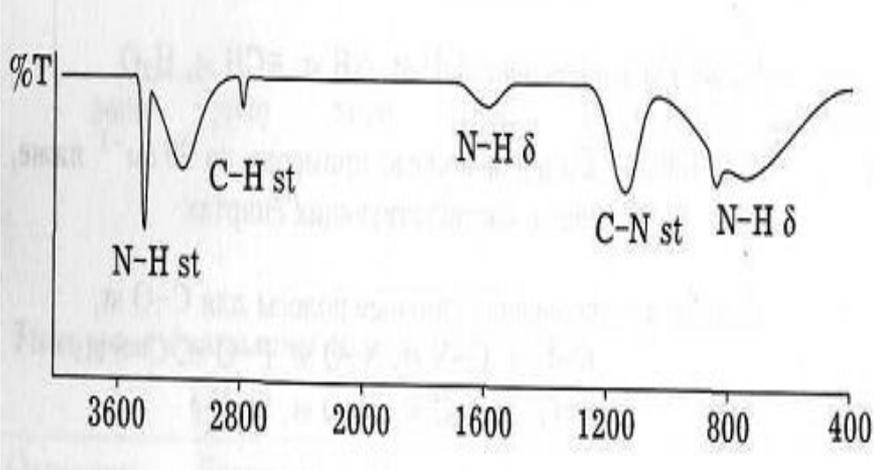
- первичные амиды имеют две полосы свободной аминогруппы около $\nu \equiv \nu_{st} = 3500$ и 3400 см^{-1} . При ассоциации появляются две или несколько полос в области $3360\text{—}3180 \text{ см}^{-1}$.



Вторичные амиды

- Вторичные амиды имеют одну полосу поглощения свободной NH-группы в области $\nu \equiv \nu_{st} = 3440-3420$ см^{-1} для **цис-изомера** и $3460-3440$ см^{-1} для **транс-изомера**

Вторичные амины

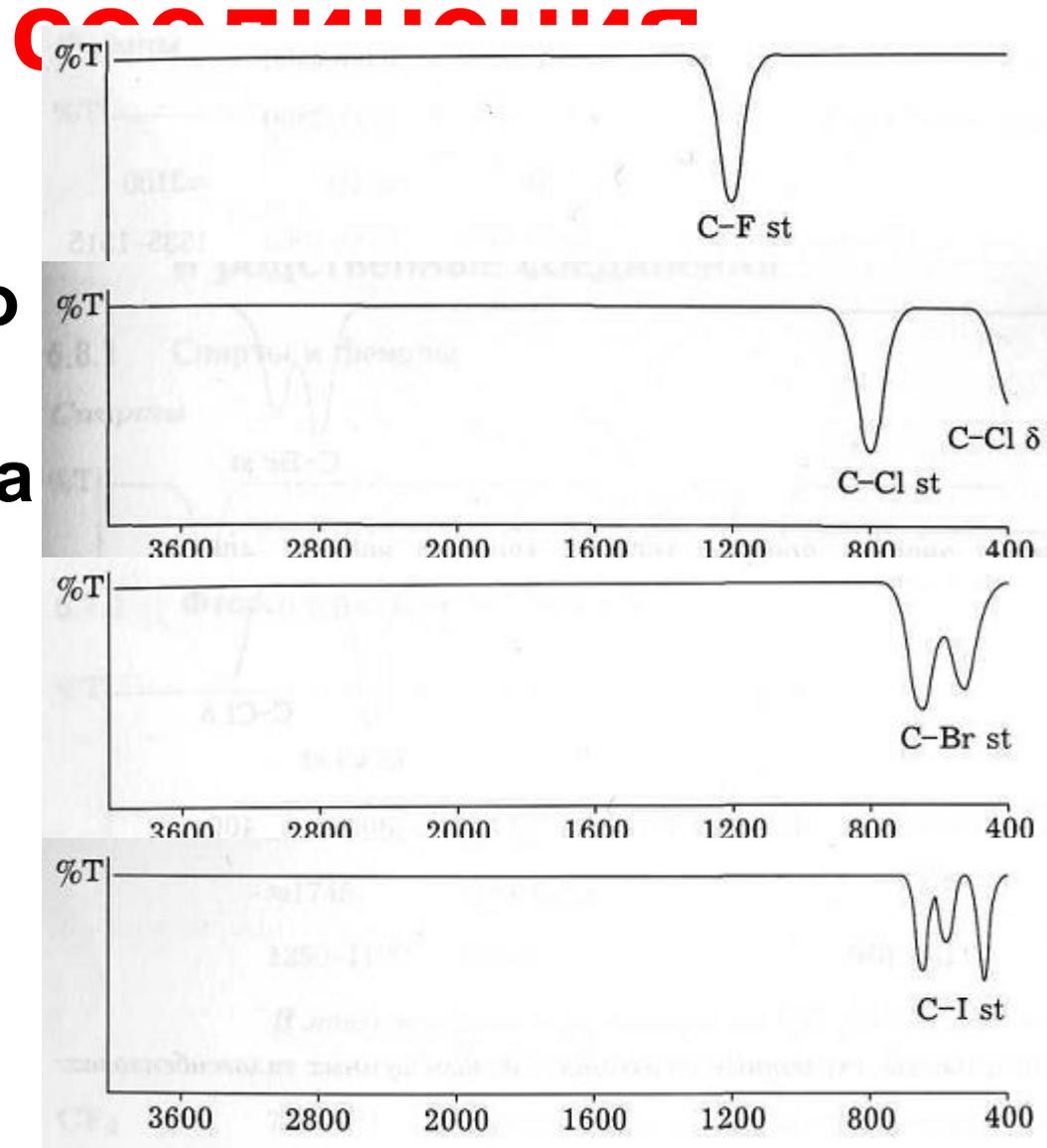


Галоидсодержащие соединения

Уменьшение частоты пропорционально увеличению массы галоида

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

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$



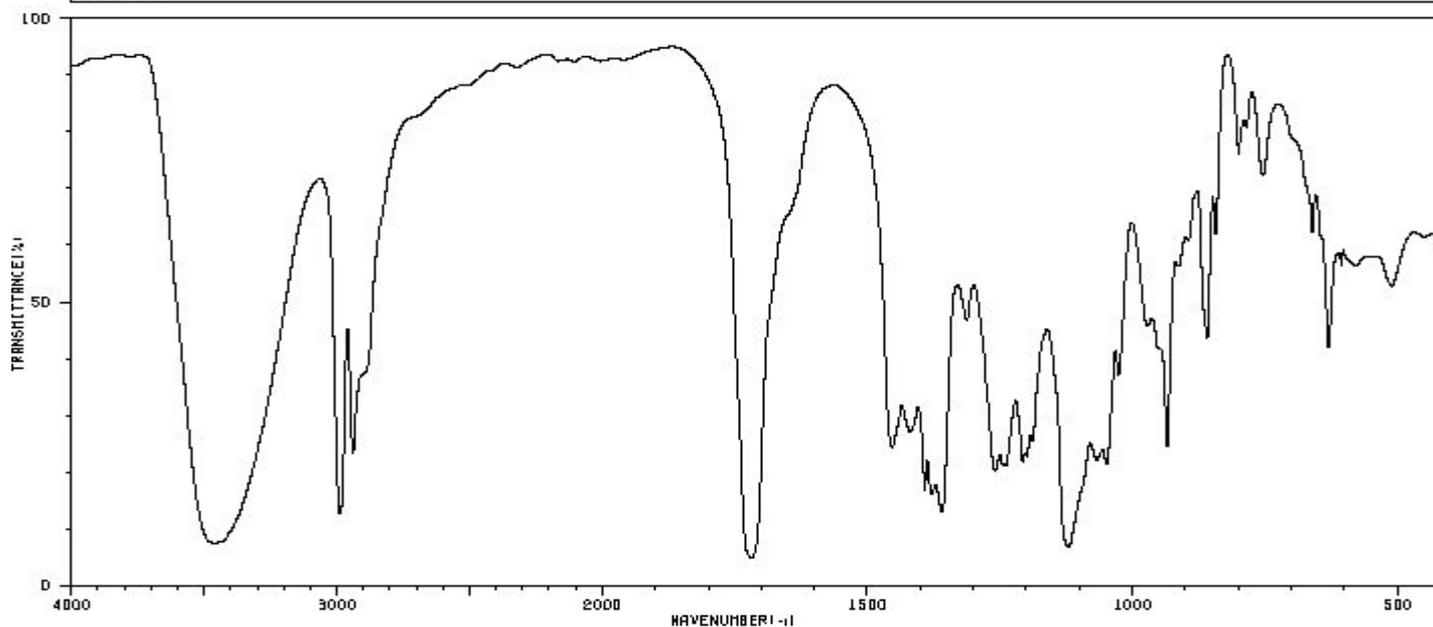
Методика расшифровки ИК

Спектров Первый вариант

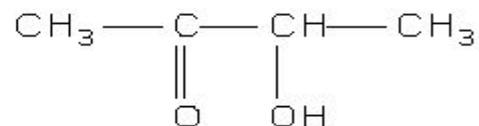
1. При известной химической формуле по **таблице основных валентных частот** и определяем область проявления валентных колебаний $\nu \equiv \nu_{st}$ химических групп в молекуле и находим их в спектре
2. Из пособия по ИК определяем область проявления деформационных колебаний δ и находим их в спектре
3. Расшифровка всех полос колебаний чаще всего не требуется, главное доказать присутствие основных гетероядерных групп (ОН, С=О и т.д.)

Пример ИК- спектра

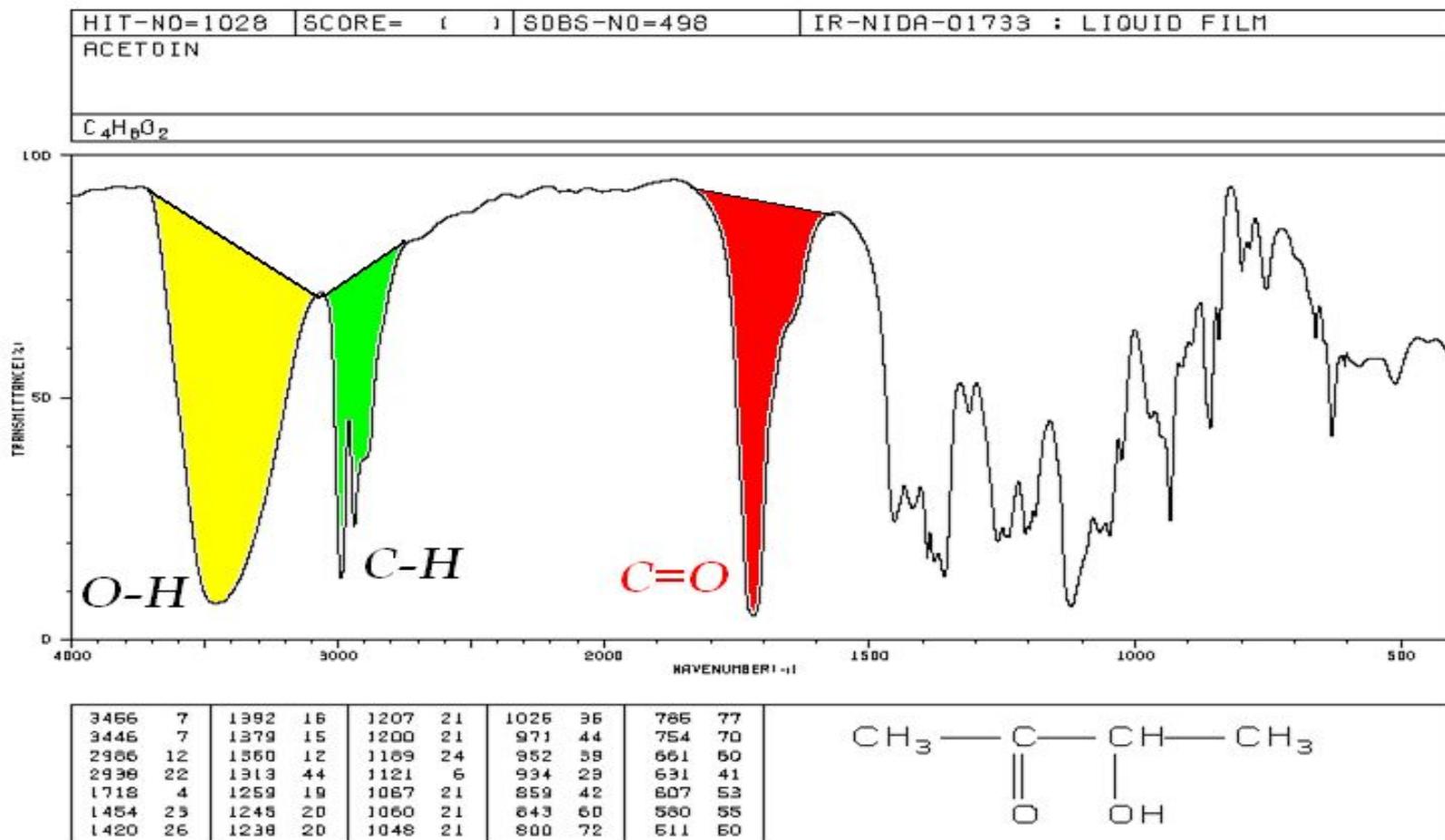
HIT-NO=1028	SCORE= ()	SDBS-NO=498	IR-NIDA-01733 : LIQUID FILM
ACETOIN			
C ₄ H ₈ O ₂			



3466	7	1392	16	1207	21	1026	36	786	77
3446	7	1379	15	1200	21	971	44	754	70
2986	12	1360	12	1189	24	952	39	661	60
2938	22	1313	44	1121	6	934	29	631	41
1718	4	1259	19	1067	21	859	42	607	53
1454	23	1245	20	1060	21	843	60	580	55
1420	26	1238	20	1048	21	800	72	511	60



Колебания основных групп.



Методика расшифровки ИК

Второй вариант Спектров

1. При известной брутто формуле соединения

первоначально записываем варианты химических соединений, которые отличаются как природой группы, так и ее положением (первичная, вторичная)

2. По **таблице основных валентных частот ν** определяем область проявления валентных колебаний $\nu \equiv \nu_{st}$ **предполагаемых** химических групп в молекуле и проверяем их наличие в спектре

В случае, если такие группы отсутствуют эти варианты формул отбрасываются.

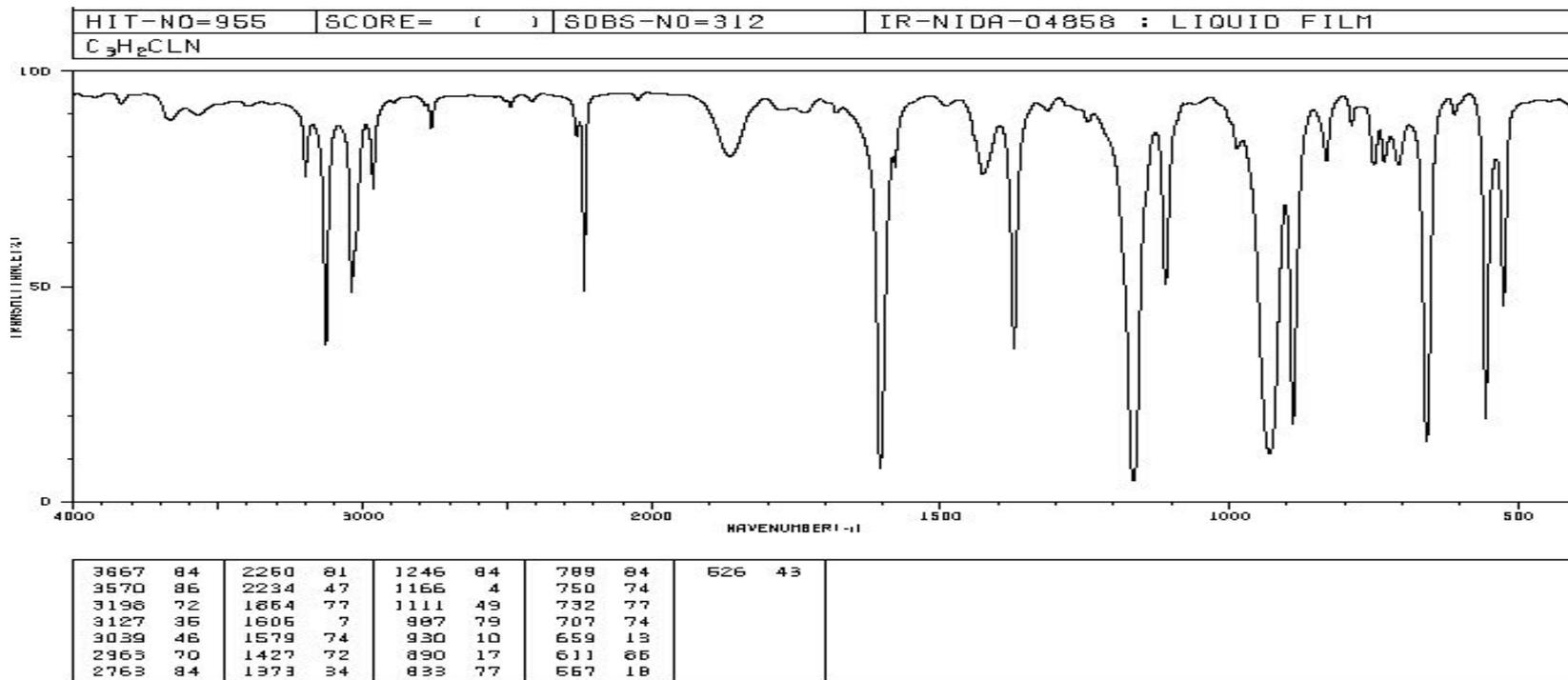
В результате остается одна, в крайнем случае две формулы.

3. Из пособия по ИК определяем область проявления деформационных колебаний δ и находим их в спектре

4. Расшифровка всех полос колебаний чаще всего не требуется, главное доказать присутствие основных гетероядерных групп (ОН, С=О и т.д)

Примеры анализа спектров

- C_3H_2NCl
 Возможные формулы: $Cl-CH=CH-C\equiv N$
 Или $CH_2=CCl-C\equiv N$

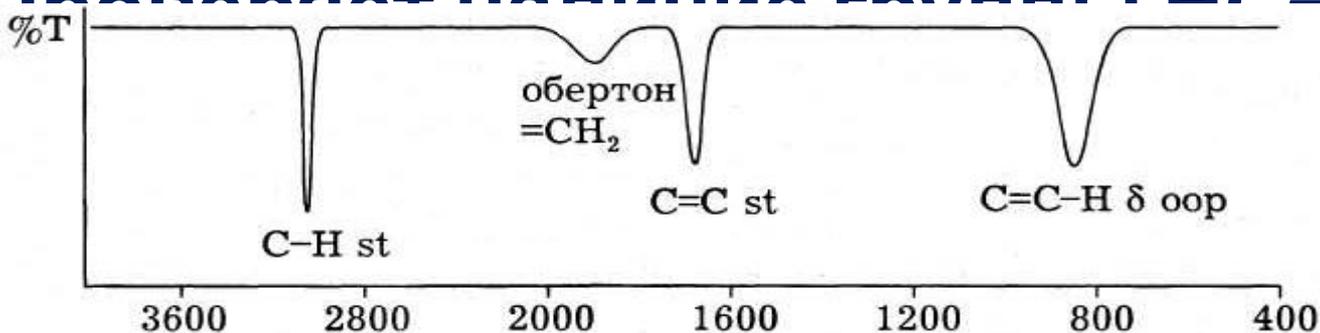


Пример второго варианта

- **Проверяет наличие группы $C \equiv N$**

из таблицы определяем положение ν -2100 -2200 cm^{-1} . Точное значение (из таблицы под спектром) составляет $\nu_{st} = 2260 \text{ cm}^{-1}$.

- **Проверяет наличие группы $C=C$**



Точное значение для связи C-H $\nu_{st} = 2965-2763 \text{ cm}^{-1}$

Пример второго варианта

- Проверяет наличие группы $\text{HC}=\text{C}$

Значение из таблицы для связи $\text{HC}=\text{C}$

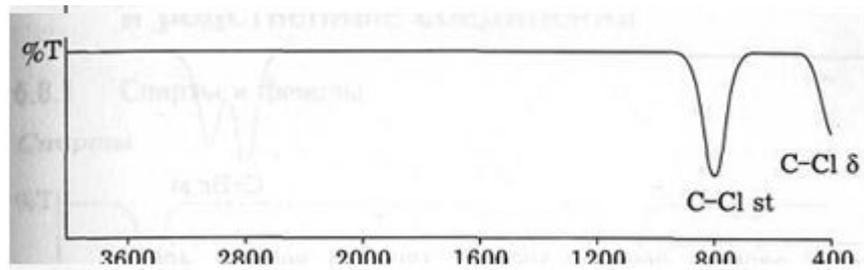
$$v_{st} = 1690 - 1635 \text{ см}^{-1}$$

Однако надо учесть, что интенсивность сигнала зависит от **симметричности молекулы** и полоса имеет слабую интенсивность для высоко-симметричных соединений и высокую для не симметричных.

Из спектра точное значение $v_{st} = 1654 \text{ см}^{-1}$ и интенсивность высокая по сравнению с другими полосами колебаний, следовательно: $\text{CH}_2=$

- Проверяет наличие группы **=C-Cl**

Значение из таблицы для связи **=C-Cl** $\nu_{st} \sim 800 \text{ см}^{-1}$



Из спектра точное значение $\nu_{st} = 789 \text{ см}^{-1}$ и

