

**ТЕМА: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ПРИМЕНЕНИЕ  
В АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

## **План лекции:**

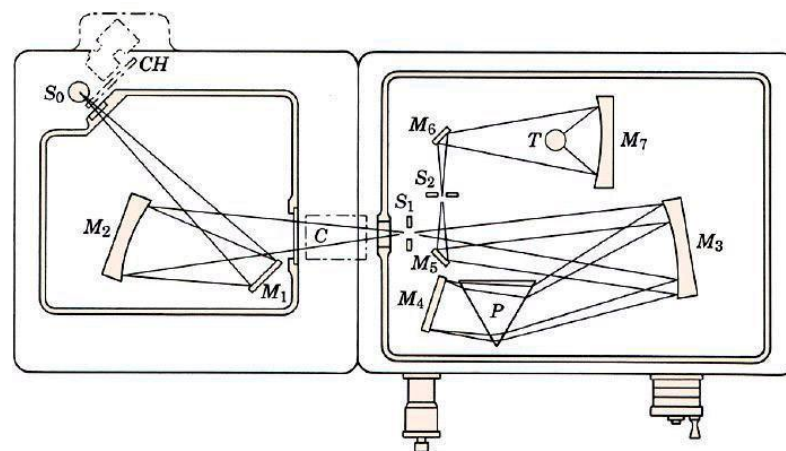
1. Теоретические основы метода.
2. ИК-спектр.
3. Аппаратура ИК–спектроскопии.
4. Практическое применение метода.

## Теоретические основы метода

Явление взаимодействия веществ с ИК-излучением было открыто У.Эбни и И.Фестингом в 1861 г.

В России впервые ИК-спектры адсорбированных молекул были получены в 1938г. А.Н. Терениным и К.Я. Каспаровым. Уже в 1948 г., за шесть лет до появления первой зарубежной публикации, Н.Г. Ярославским были обобщены результаты первых исследований поверхности пористого стекла с помощью ИК-спектроскопии.

# ИК-спектроскопия Приборы.



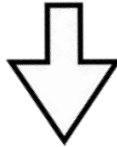
Первый серийный ИК-спектрометр  
Perkin Elmer Model 12. 1944 г.

***ИК-спектроскопия*** - метод исследования веществ, основанный на поглощении ИК-излучения, в результате чего происходит усиление колебательных и вращательных движений молекул. Больше проявление имеют колебательные движения, поэтому ИК-спектры, называются ***колебательными***.

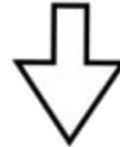
# Методы ИКС позволяют



определить  
характер  
атомных  
группировок



Изучить  
распределение  
зарядов  
в молекулах



Установить  
природу  
химической  
связи



изучить  
кинетику  
химических  
реакций



ИК – спектры также называют «ОТПЕЧАТКОМ ПАЛЬЦЕВ» молекулы



## Основные характеристики ИК-излучения

ИК-спектроскопия основана на явлении поглощения химическими веществами инфракрасного излучения с одновременным возбуждением колебаний молекул.

Инфракрасное излучение представляет собой электромагнитную волну и характеризуется длиной волны  $\lambda$ , частотой  $\nu$  и волновым числом  $\tilde{\nu}$ , которые связаны следующей зависимостью:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{(c/n)} = \frac{1}{\lambda},$$

где  $c$  — скорость света, а  $n$  — показатель преломления среды.

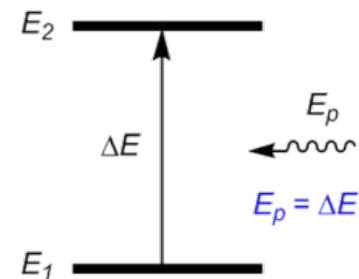
$$E_p = h\nu.$$

В спектроскопии поглощения, частным случаем которой является ИК-спектроскопия, происходит поглощение молекулами фотонов определённой энергии, которая связана с частотой электромагнитной волны через постоянную Планка:

При поглощении фотона происходит возбуждение — увеличение энергии молекулы: она переходит из основного колебательного состояния  $E_1$  в некоторое возбуждённое колебательное состояние  $E_2$  так, что энергетическая разница между этими уровнями равна энергии фотона.

Энергия поглощённого инфракрасного излучения расходуется на возбуждение колебательных переходов для веществ в конденсированном состоянии. Для газов поглощение кванта ИК-излучения приводит к колебательным и вращательным переходам

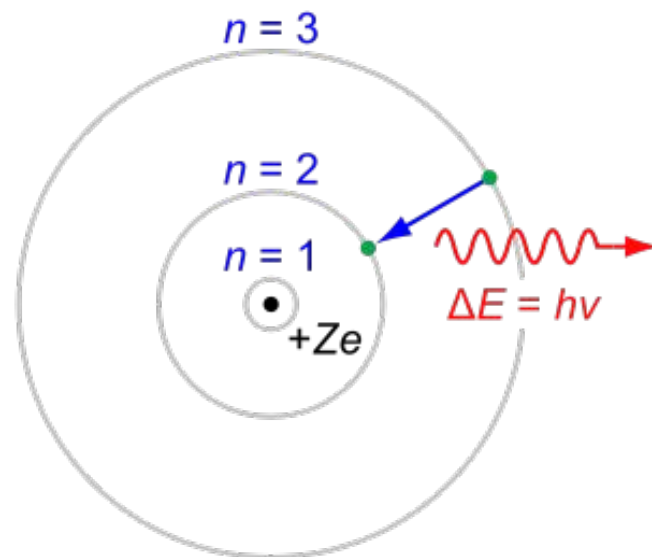
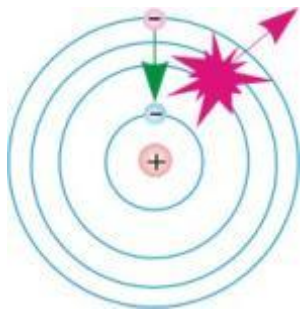
$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu}$$





## Основа метода

Молекула поглощает только те частоты ИК-излучения, энергия которых точно соответствует разностям между двумя уровнями энергии связи.



Энергия, необходимая для возбуждения колебаний атомов в молекуле, соответствует энергии квантов света с длиной волны 1-15 мкм или волновым числом 400-4000  $\text{см}^{-1}$ , т.е. электромагнитному излучению *средней инфракрасной области*.

Области, примыкающие к ней, называются *ближней инфракрасной* от 10000-4000  $\text{см}^{-1}$  и *дальней инфракрасной* от 625-50  $\text{см}^{-1}$ .

Слова «ближний и дальний» характеризуют близость к области видимого света.

В свою очередь средняя область подразделяется на *область «отпечатков пальцев»* (600-1500  $\text{см}^{-1}$ ) и *область характеристических полос* (1500-4000  $\text{см}^{-1}$ ).

В области *«отпечатков пальцев»* лежат полосы поглощения скелета органической молекулы, содержащей связи С-С, С-О, С-N (для этой области не характерны колебания, принадлежащие отдельным связям).

По ИК спектрам в области *«отпечатков пальцев»* можно идентифицировать, например, изомерные алканы.

Поглощая квант света, молекула может переходить на более высокий колебательный уровень, обычно из основного колебательного состояния в возбужденное.

Поглощение ИК-излучения вызывают колебания связанные с изменением либо длин связи, либо углов между связями.

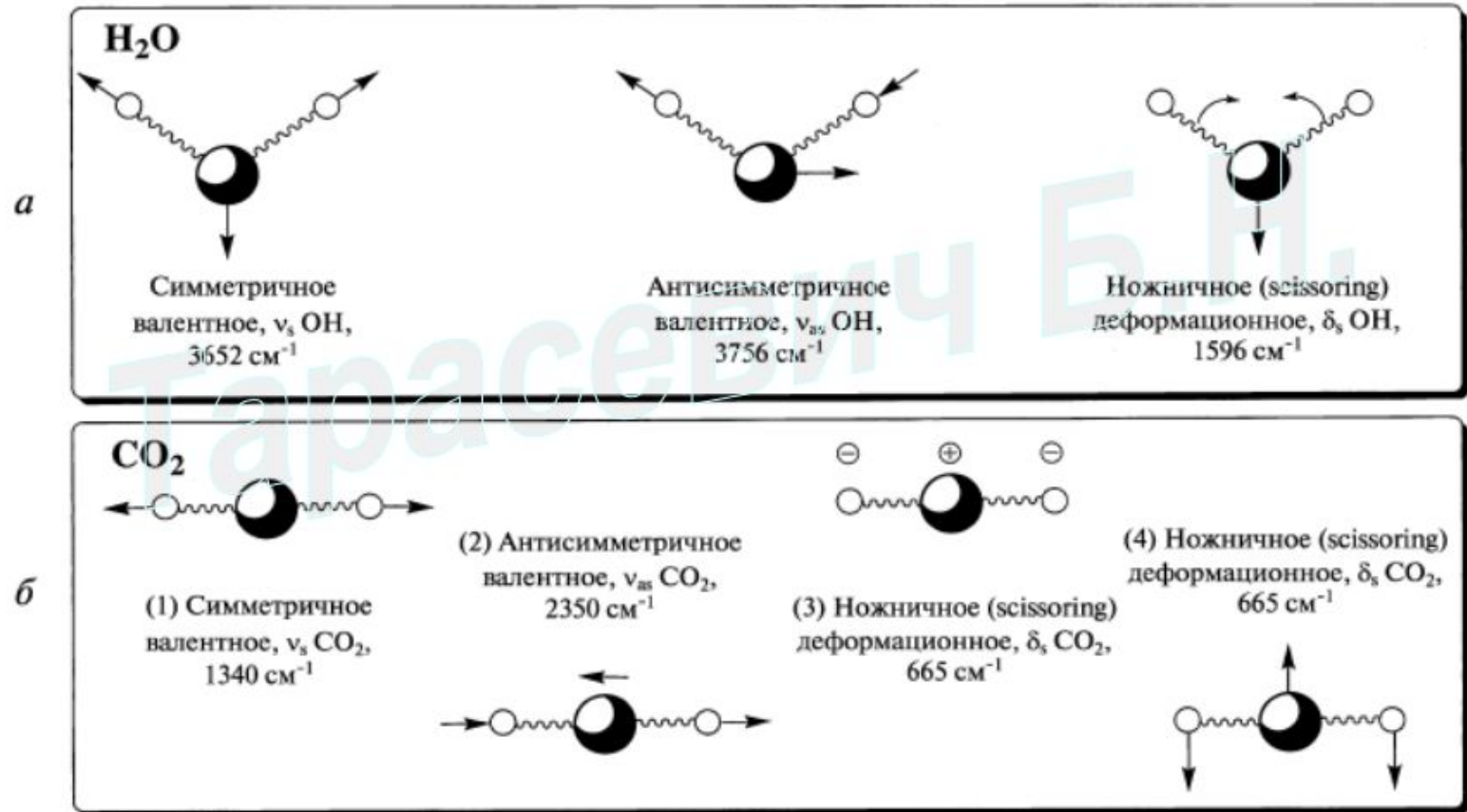
Таким образом, основными типами колебаний являются так называемые *валентные и деформационные* колебания.

Колебания, заключающиеся в изменении длины связи между связанными атомами и не сопровождающиеся отклонением от межъядерной оси, называются ***валентными***.

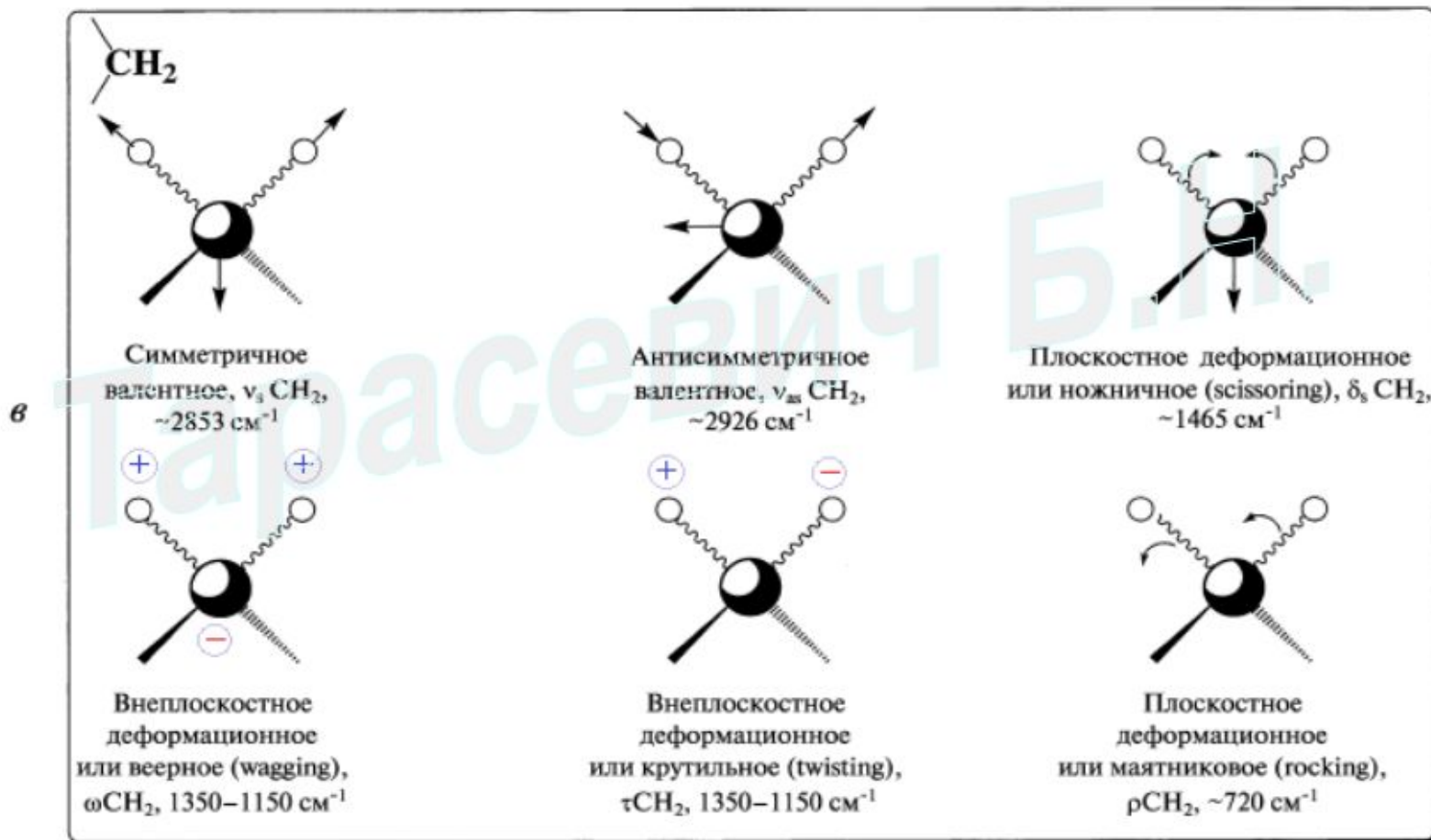
Валентные колебания располагаются в области больших частот 4000-1400  $\text{см}^{-1}$ , деформационные - в области низких.

В зависимости от природы колебания подразделяются на ***скелетные*** (600-1500  $\text{см}^{-1}$ ) и ***колебания групп*** ( $>1500 \text{ см}^{-1}$ ).

**Формы колебаний нелинейной молекулы воды (а) и линейной молекулы CO<sub>2</sub> (б). Валентные (stretch) и деформационные колебания. (Центр тяжести молекулы остаётся неподвижным).**



Формы колебаний группы  $\text{CH}_2$  ( $\nu$ ) знаки + и – означают направления движения атомов перпендикулярно плоскости страницы.

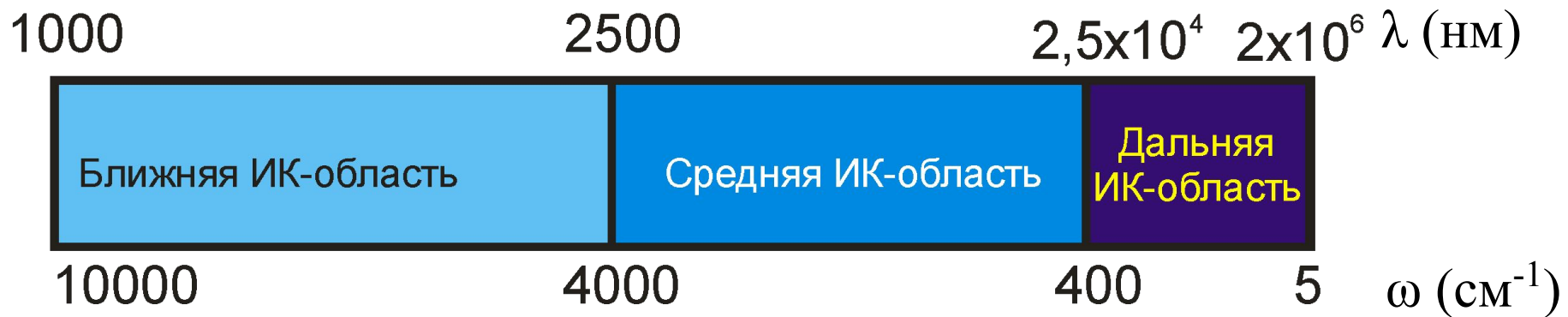


Наряду с указанными основными в спектре наблюдаются *обертоны*, полосы резонансного взаимодействия, составные полосы, возникающие в результате взаимодействия полос поглощения отдельных атомов.

Колебательными спектрами обладают не все молекулы, а только те, у которых при колебании происходит изменение ее дипольного момента, т.е. вещества с полярной ковалентной связью.



# Области ИК-излучения



Область обертона.  
Водородная связь.  
Составные частоты основных колебаний.

Область  
характеристическ  
их полос.  
Область  
«отпечатков  
пальцев»

Связи М-Х  
Вращательные  
переходы

# Частоты колебаний

600      1300      1500      1800      2000      2300      2800      4000

Деформационные  
колебания

Скелетн.  
Валентн.  
Колебания  
C-C,  
C-O,  
C-N,...

Колебания  
C=C,  
C=O,  
C=N,...

Колебания  
C≡C,  
C≡N,...

Колебания  
C-H,  
O-H,  
N-H,...

Отпечатки  
пальцев

Область колебаний функциональных групп

## **ИК-спектроскопия является:**

- молекулярно – специфичной, что позволяет получать информацию о функциональных группах;
- селективной по отношению к изомерам, благодаря области «отпечатков пальцев»;
- методом количественного и неdestructивного анализа;
- методом, работающим в области концентраций от 0,1% до 100%, но также пригодным и для определения микроколичеств.

## ИК-спектр

Инфракрасный спектр получают путем регистрации интенсивности прошедшего излучения в зависимости от волновых чисел.

Спектральные данные записываются как зависимость коэффициента поглощения от длины волны или частоты в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ) или в микрометрах (мкм).

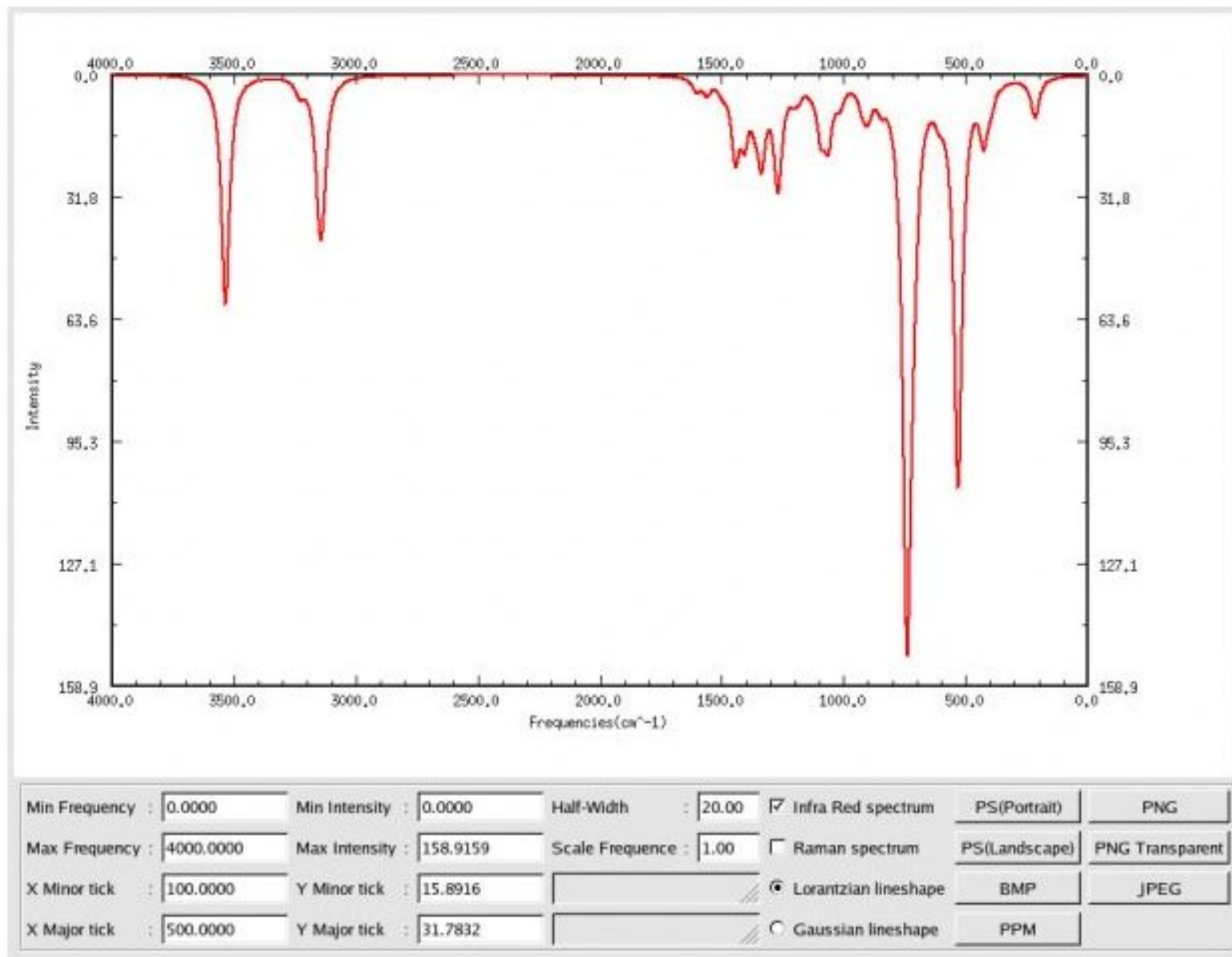
Фактор интенсивности для ИК-области спектра может быть выражен как пропускание в %:

$$T = \frac{(I_0 - I)}{I_0} \cdot 100$$

где  $I_0$  - интенсивность падающего монохроматического излучения;

$I$  - интенсивность прошедшего монохроматического излучения, или поглощение в %.

# Общий вид ИК - спектра



# ИК- спектроскопия. Частоты колебаний.

<u>Колебание</u>	<u>частотный диапазон (см<sup>-1</sup>)</u>
карбонил (C=O), растяжение	1870 - 1650
<i>Спирты</i>	
O-H, растяжение	3640 - 3250
C-OH, растяжение	1160 - 1030
C-OH, сгибание в плоскости	1440 - 1260
C-OH изгиб (wag)	700 - 600
<i>Алканы</i>	
C-H, растяжение	2980 - 2850
CH <sub>2</sub> изгиб (wag)	1470 - 1450
CH <sub>2</sub> качание	740 - 720
CH <sub>3</sub> изгиб (wag)	1390 - 1370
CH <sub>3</sub> скручивание	1470 - 1440

# ИК- спектроскопия. Частоты колебаний.

## Колебание

## частотный диапазон (см<sup>-1</sup>)

### *Алкены*

=CH<sub>2</sub>, растяжение

3040 - 3010

=CH<sub>2</sub> изгиб (wag)

950 - 900

C=C, растяжение (цис-изомер)

1665 - 1635

C=C, растяжение (транс-изомер)

1675 - 1665

### *Амины*

N-H, растяжение

3460 - 3280

NH<sub>2</sub> изгиб (wag)

1650 - 1590

C-N, растяжение

1190 - 1130

C-N-C, ножницы

510 - 480



# ИК- спектроскопия. Частоты колебаний.

## колебание

## частотный диапазон (см<sup>-1</sup>)

### *Сложные эфиры*

**С-О-С, асимметричное растяжение**

**1290 - 1180**

**О-С-О, ножницы**

**645 - 575**

### *Соединения азота*

**NO<sub>2</sub>, симметричное растяжение**

**1570 - 1550**

**NO<sub>2</sub>, асимметричное растяжение**

**1380 - 1360**

**NO<sub>2</sub>, ножницы**

**650 - 600**

**NO<sub>2</sub> качание (rock)**

**530 - 470**

### *Соединения серы*

**SO<sub>2</sub>, симметричное растяжение**

**1170 - 1120**

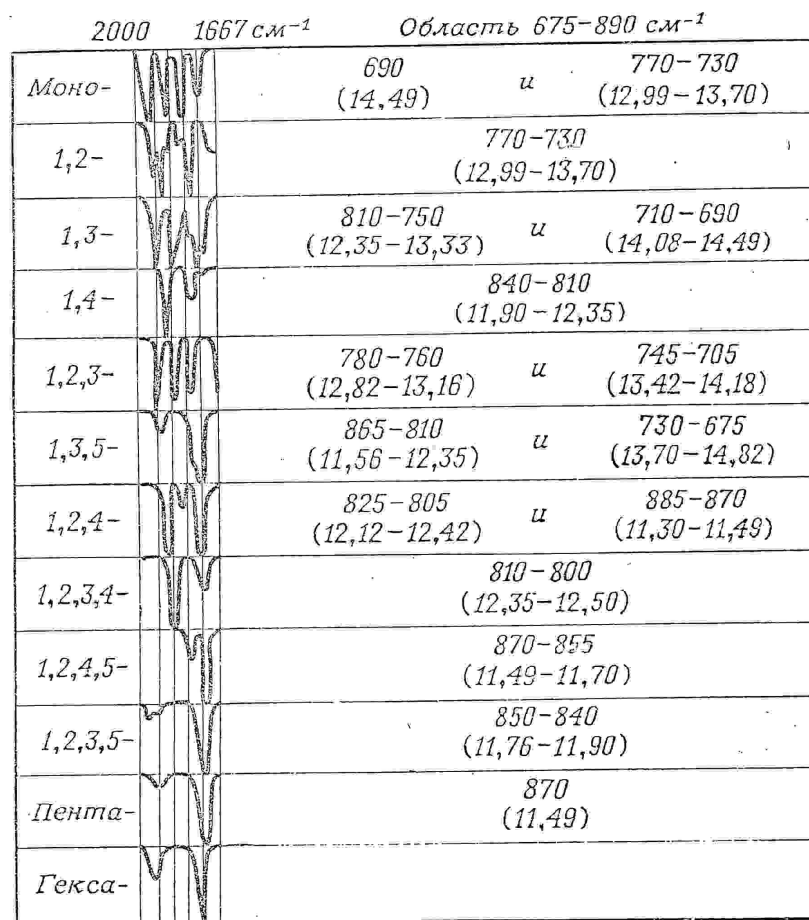
**SO<sub>2</sub>, асимметричное растяжение**

**1360 - 1290**

**SO<sub>2</sub>, ножницы**

**610 - 545**

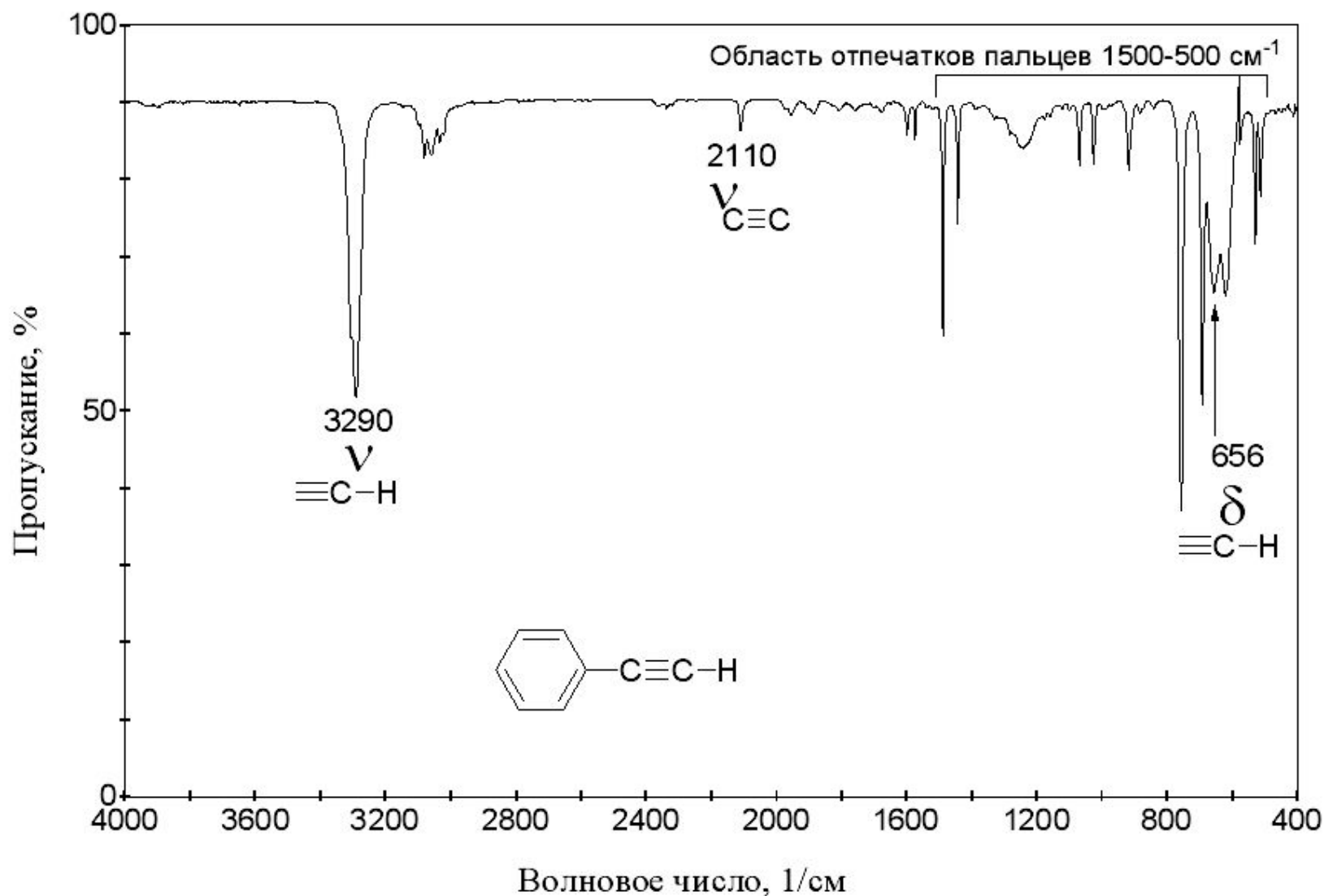
# ИК- спектроскопия. Частоты колебаний.



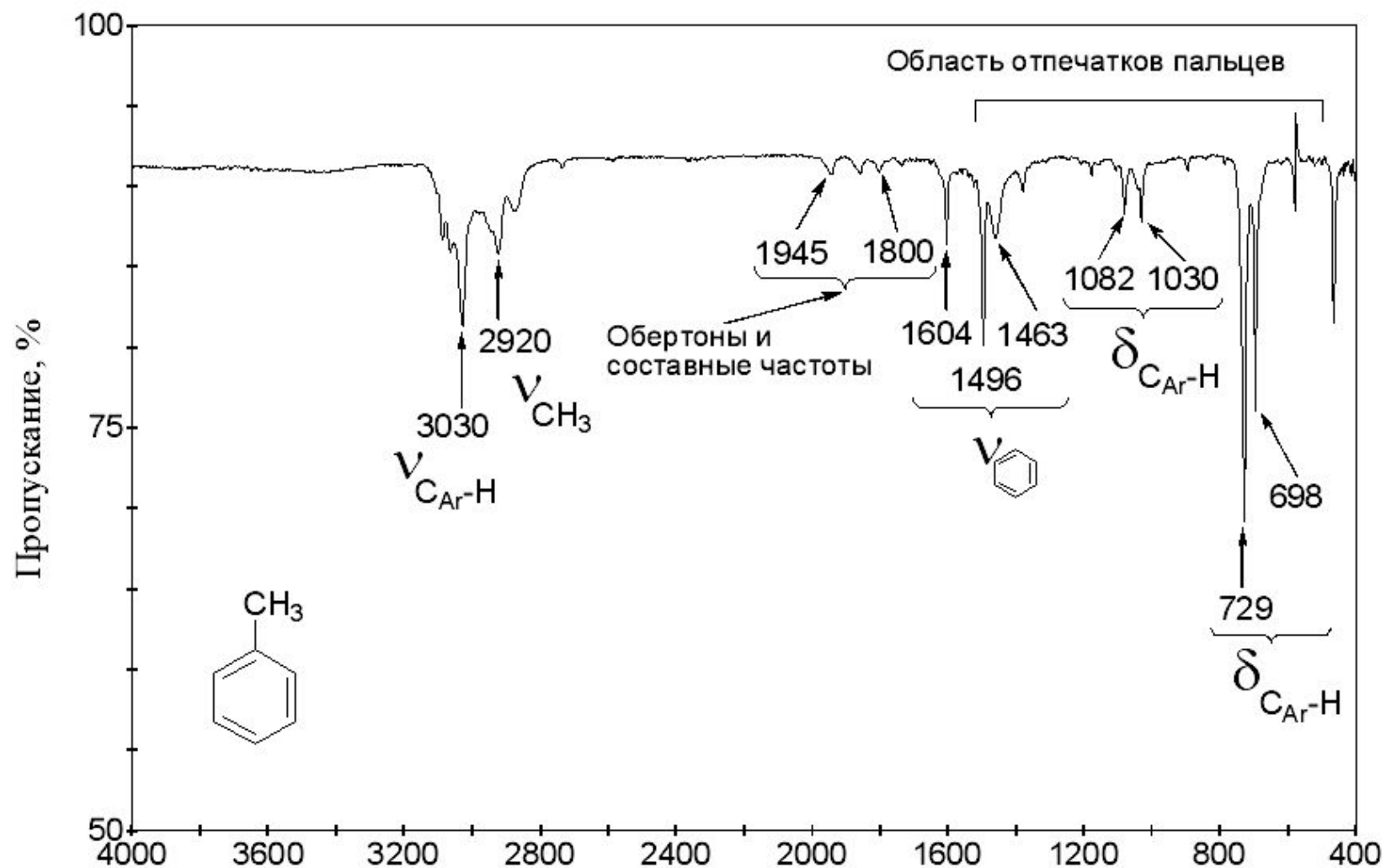
5,0    5,0 мкм

Характеристическое ИК-поглощение замещенных бензолов.

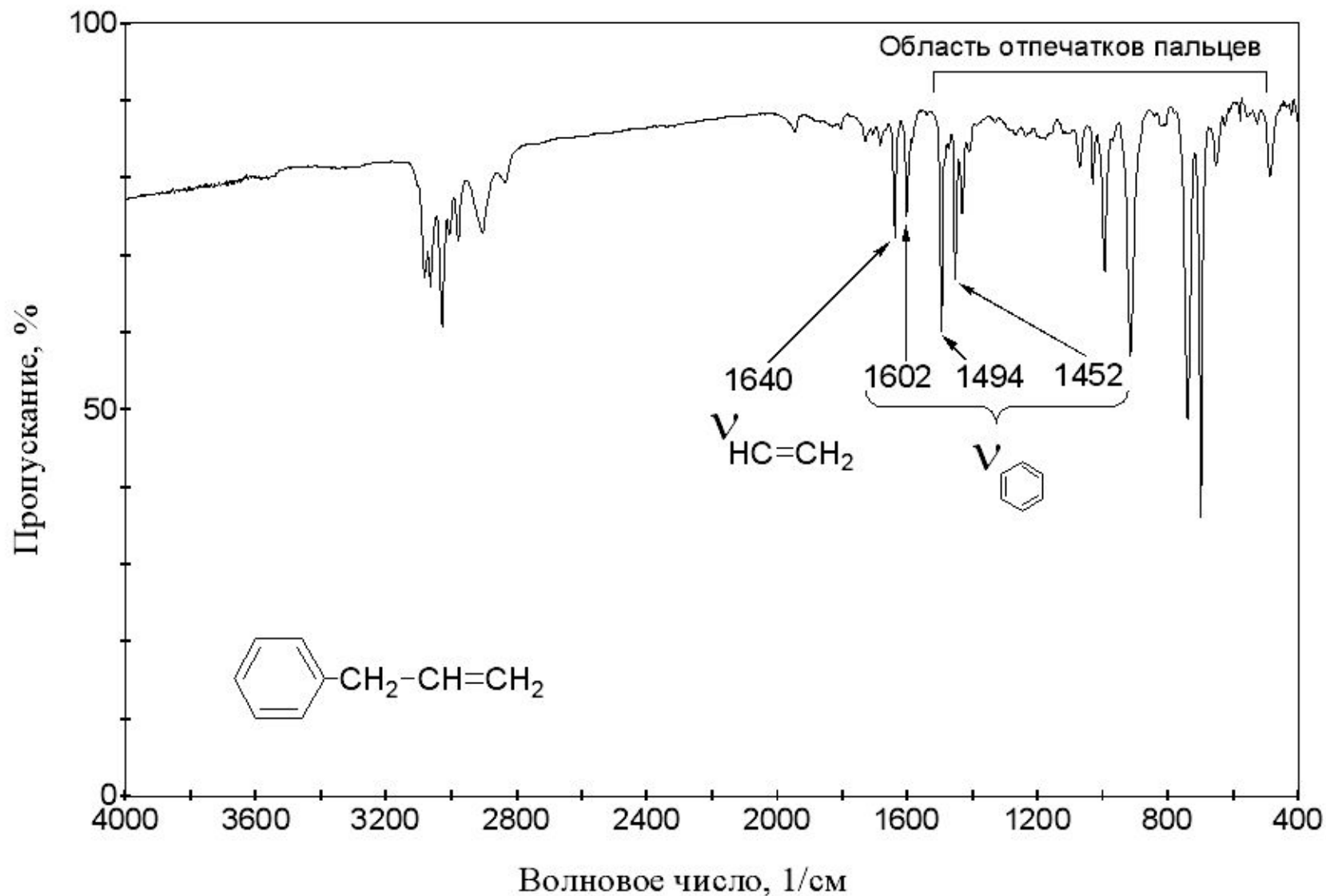
# ИК- спектроскопия. Спектры.



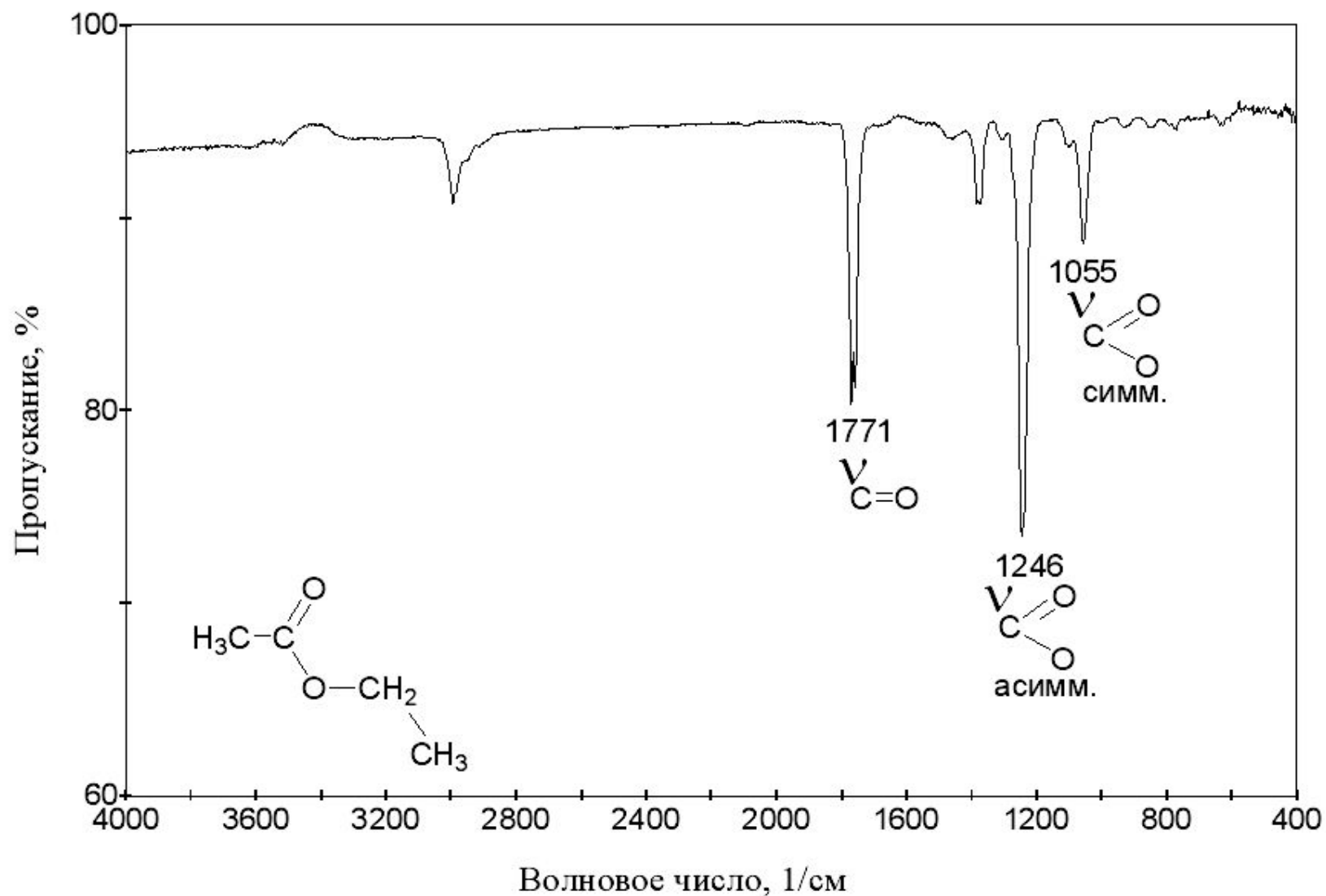
# ИК- спектроскопия. Спектры.



# ИК- спектроскопия. Спектры.



# ИК- спектроскопия. Спектры.



# **Факторы, влияющие на частоту и интенсивность характеристических полос поглощения:**

## **1. Внутренние факторы, влияющие на характеристические частоты**

А) Геометрия молекулы оказывает заметное влияние на частоту и интенсивность колебательного спектра поглощения.

## **2. Влияние внешних воздействий**

А) Агрегатное состояние. Величина смещения полос поглощения при переходе от газа к жидкости обычно меньше  $25 \text{ см}^{-1}$ .

Б) Растворитель. Положение и интенсивность полос поглощения, обусловленных характеристическими частотами, изменяются при переходе от одного растворителя к другому.

В) Концентрация вещества. Большое влияние на ИК-спектр оказывает концентрация вещества, поэтому для таких образцов рекомендуют принимать стандартные условия (растворитель, концентрацию и толщину поглощающего слоя).

Г) Температура.



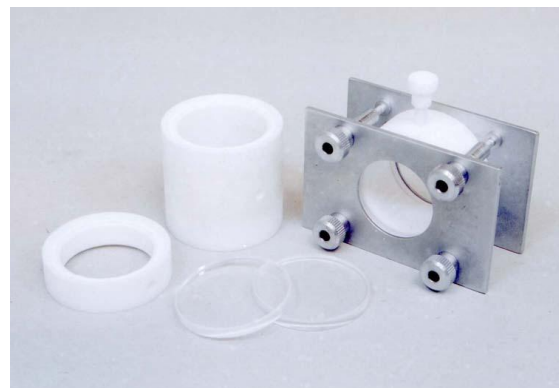
# Снятие ИК-спектров

Объекты исследования ИК-спектроскопии могут быть жидкими, твердыми, газообразными, могут быть как органическими, так и неорганическими.

1. Спектры *газов* или *низкокипящих жидкостей* получают введением образца в вакуумированные кюветы.

2. ***Жидкости*** можно исследовать чистыми или ***в растворах***. Чистые помещают между двумя солевыми пластинками, получают пленку толщиной 0,01 мм и меньше. Пластины удерживаются вместе капиллярными силами. Необходимо от 1 до 10 мг пробы. Летучие жидкости исследуют в герметических кюветах с очень тонкими стенками. Растворы помещают в кюветы толщиной 0,1 - 1 мм.
3. ***Твердые вещества*** применяют в виде паст, прессованных дисков (таблеток) или в виде осажденных стекловидных пленок.

# Держатель таблеток



Приставка для измерения пропускания пластин

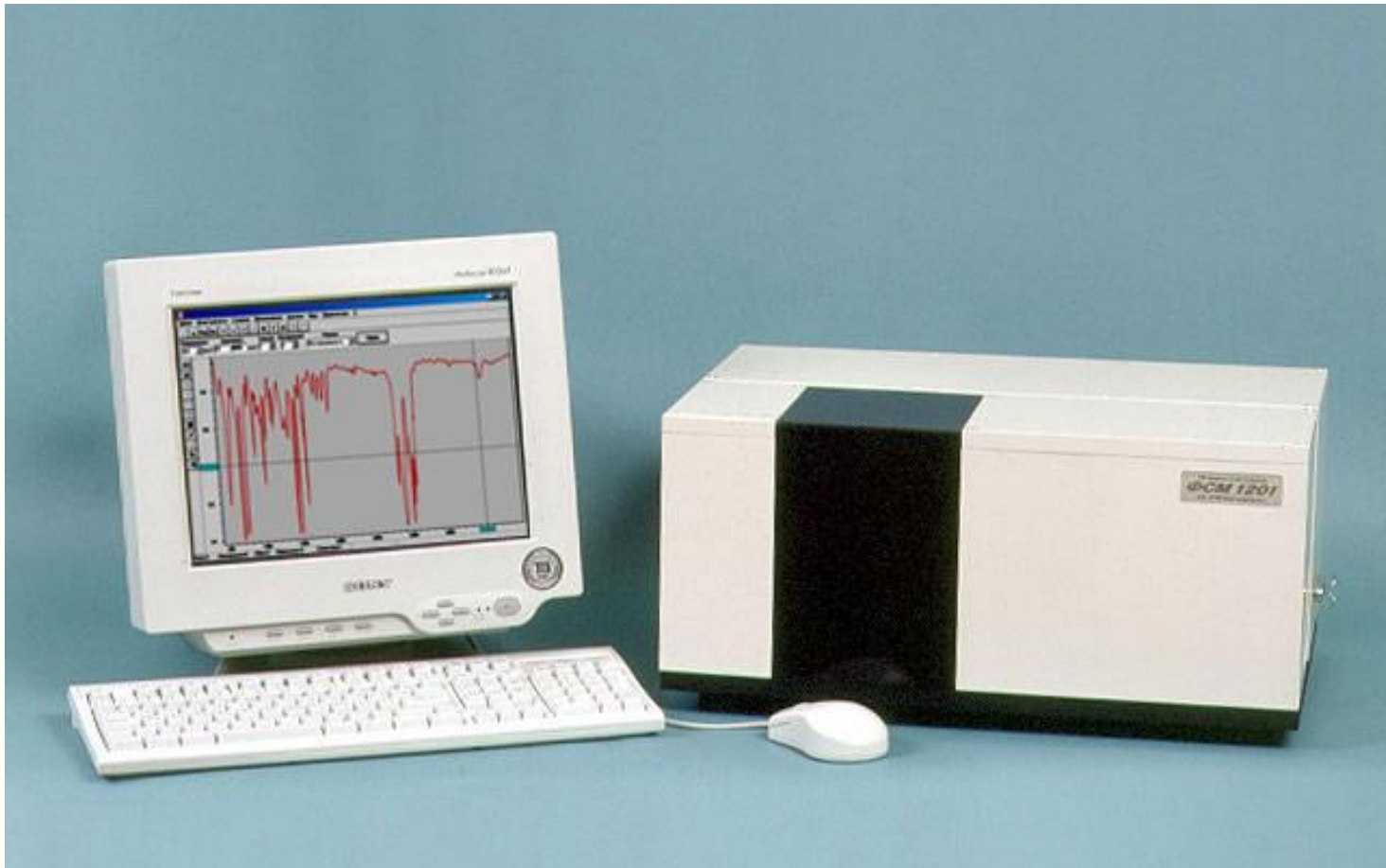
Кювета газовая

Кювета жидкостная разборная

Для снятия ИК-спектров, как правило, используют *двухлучевые спектрометры* с оптическим нулем следующего типа: «Specord 75 IR», «Specord M-80», «Unicam SP-200», «Beckman IR-11», «Perkin-Elmer», «Bruker», «Shimadzu FTIR-8900», «MTIFS 01» и др.

В качестве источника инфракрасного излучения используют штифты Нернста и Глобара, нагреваемые электрическим током до 1000 - 1800 °С.

# Внешний вид ИК-спектрометра



Принципиальная схема прибора состоит:

- источник излучения;
- кювета с образцом;
- монохроматор;
- входная и выходная щели монохроматора;
- фокусирующая оптика;
- призма или дифракционная решетка;
- приемник излучения;
- регистрирующее устройство

**Приемник (детектор)** - устройство, которое измеряет энергию излучения по его тепловому эффекту. Приемники подразделяются:

*Термические* детекторы, действие которых основано на измерении тепловых эффектов.

*Фотонные* детекторы - полупроводниковые устройства, в которых электрон может поглотить квант инфракрасного излучения и перейти в зону проводимости, внося свой вклад в электропроводность.

*Пирозлектрические* детекторы реагируют не на саму температуру, а на изменение ее во времени и не нуждаются в дублирующей системе, защищающей от излучения.

# ИК- Фурье-спектрометры

## Достоинства классических

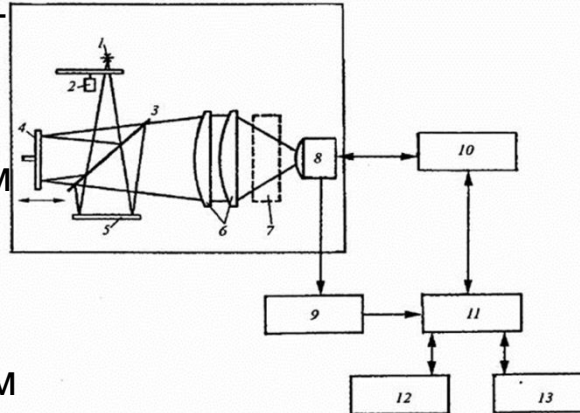
- простота конструкции
- относительная дешевизна

## Недостатки классических

- невозможность регистрации слабых сигналов
- невысокая разрешающая способность
- длительная регистрация спектров

## Блок-схема фурье-спектрометра:

Фурье-спектрометр представляет собой модифицированный дополнительными устройствами, в частности подвижным зеркалом и другими сервисными функциями интерферометр Майкельсона, изобретённый Майкельсоном и применённый им в классических опытах по обнаружению «эфирного ветра» Майкельсона — Морли (1880-е годы).



- 1 – источник излучения;
- 2 – прерыватель;
- 3 – светоделитель;
- 4 – подвижное зеркало;
- 5 – неподвижное зеркало;
- 6 – система линз;
- 7 – кюветное отделение;
- 8 – детектор;
- 9 – аналого-цифровой преобразователь;
- 10 – контроллер;
- 11 – компьютер;
- 12 – цифровая печать;
- 13 – дисковая память.