
Физико-химические методы анализа

Электронная и ИнфраКрасная спектроскопии

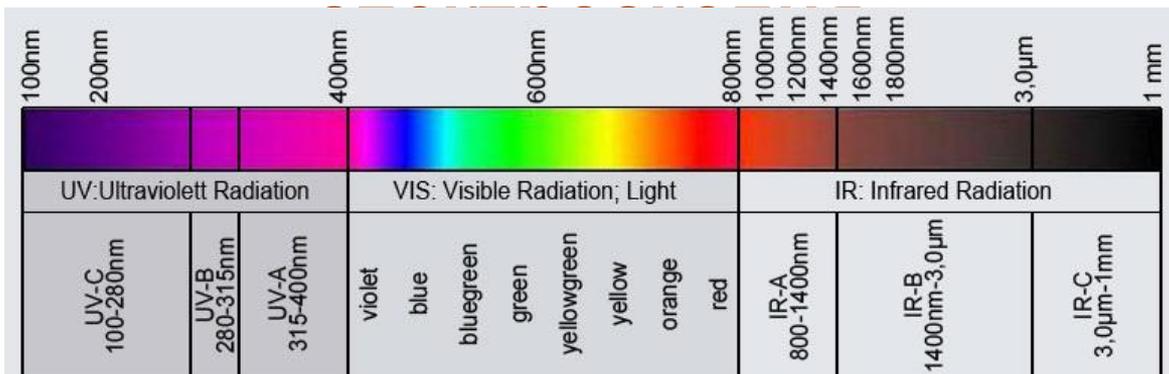
Петунин Павел Васильевич
к.х.н., доцент ИШХБМТ ТПУ

petuninpavel@tpu.ru

+7983-233-3201



Электронная, или УФ-



Задачи метода:

- Спектральный анализ
- Количественные определения
- Кинетические исследования

«Видимая» часть спектра 400 - 800 нм

Ультрафиолетовая часть спектра 1-

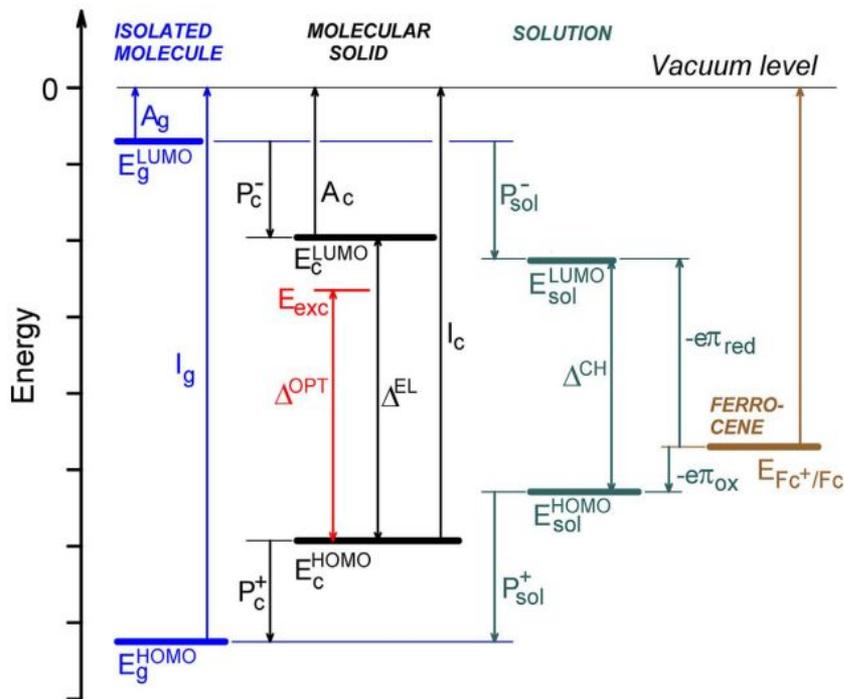
Ближняя УФ-область ⁴⁰⁰ нм
(ультрафиолетовые
лучи)

^{200 - 400} нм
Область вакуумного УФ-
излучения

(дальняя ультрафиолетовая
область)



Строение молекулярных орбиталей малых молекул



Величины энергии орбиталей в различных средах разные!

DSSC structure

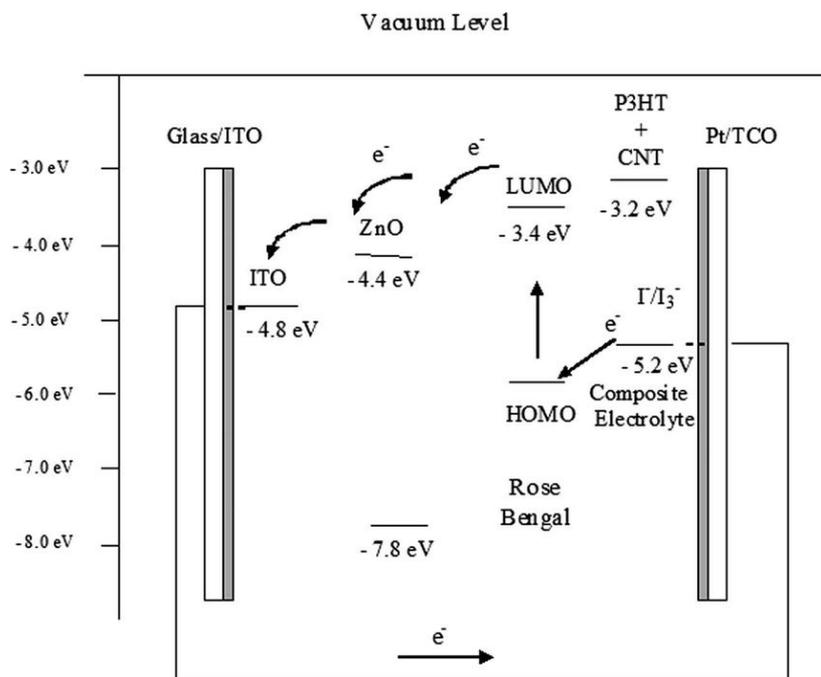
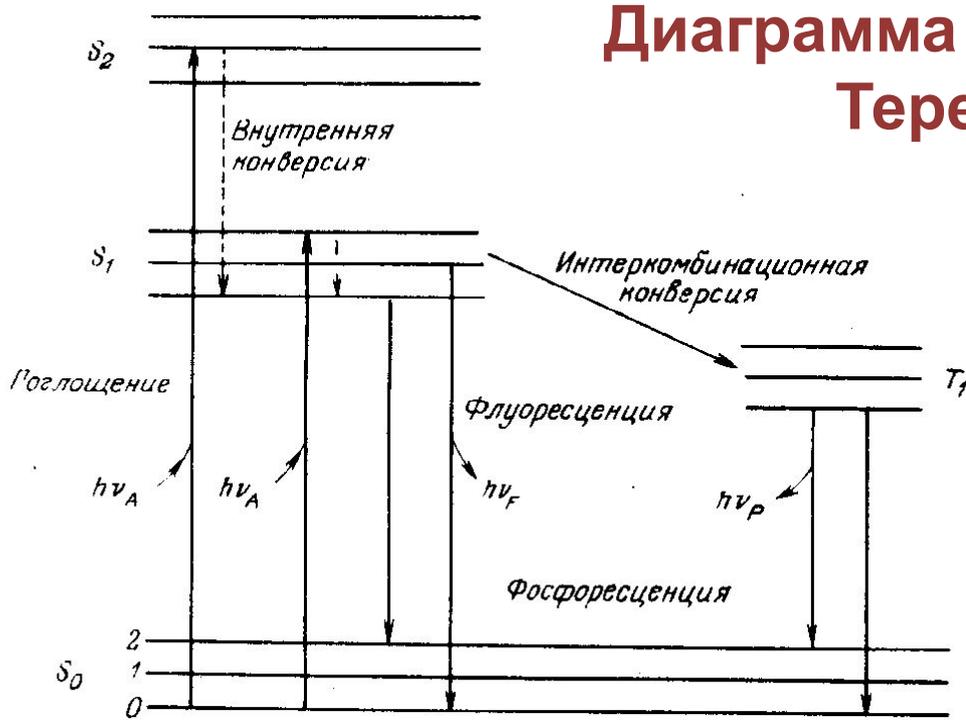


Диаграмма Яблонского-Теренина



Переходы Каша М. 1968

г:

- $\pi-\pi^*$
- $n-\pi^*$
- $\sigma-\sigma^*$
- $n-\sigma^*$

Варианты релаксации:

- Разрыв связи -- Фотохимия
- Флуоресценция ($t < 10^{-6}$ с) -- Спектрофлуориметрия
- Фосфоресценция ($t > 10^{-3}$ с) -- Аварийное освещение
- Безызлучательные переходы -- Фототермические

процессы

спектров и структуры органических молеку

Хромофор – простая функциональная группа, ответственная за поглощение с характеристическими величинами ϵ и λ

Ауксохром – функциональная группа, которая сама по себе не поглощает в близком ультрафиолете, но может влиять на поведение сопряженного с ней хромофора.

Типичные ауксохромы: $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$

Хромофор	Тип перехода	λ_{max}	$\log(\epsilon)$
Нитрилы $-\text{C}\equiv\text{N}$	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0
Алкины $-\text{C}\equiv\text{C}-$	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0
Алкены $-\text{C}=\text{C}-$	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0
Спирты $\text{R}-\text{OH}$	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5
Простые эфиры $\text{R}-\text{O}-\text{R}$	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5
Кетоны $\text{RR}'-\text{C}=\text{O}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
	$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
Альдегиды $\text{R}-\text{CHO}$	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
	$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
Амины $\text{R}-\text{NH}_2$	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5
Кислоты $\text{R}-\text{COOH}$	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
Сложные эфиры $\text{R}-\text{COO}-\text{R}$	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
Амиды $\text{R}-\text{CONH}-\text{R}$	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5
Тиоспирты $\text{R}-\text{SH}$	$n \rightarrow \pi^*$	210	3.0
Нитросоединения	$n \rightarrow \pi^*$		

спектров и структуры органических молекул

Для характеристики спектральных изменений, вызванных модификацией структуры, введены

специальные термины:

гипсохромный сдвиг (синий сдвиг) – для смещения полос поглощения в коротковолновую область спектра;

батохромный сдвиг (красный сдвиг) – для смещения полос поглощения в область длинных волн;

гиперхромный эффект – увеличение интенсивности поглощения;

гипохромный эффект – уменьшение интенсивности поглощения.

Оптическая

плотность

Гипсохромный сдвиг



Гиперхромный эффект



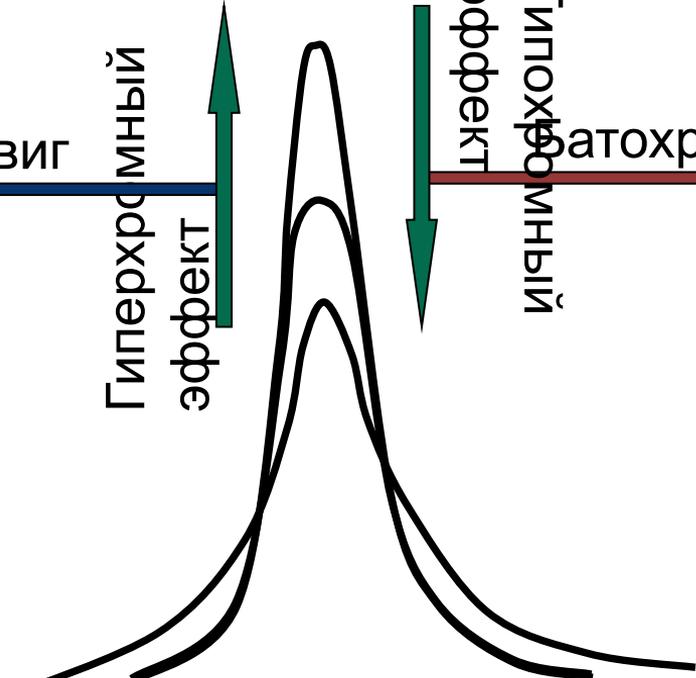
гипохромный эффект



Гипсохромный сдвиг



Длина волны, нм



Связь поглощения и визуального цвета

Окраска вещества	Длина волны, нм	Поглощенный цвет
зеленовато-желтый	400–435	фиолетовый
желтый	435–480	синий
оранжевый	480–490	зеленовато-синий
красный	490–500	синевато-зеленый
пурпурный	500–560	зеленый
фиолетовый	560–580	желтовато-зеленый
синий	580–595	желтый
зеленовато-синий	595–605	оранжевый
синевато-зеленый	605–700	красный

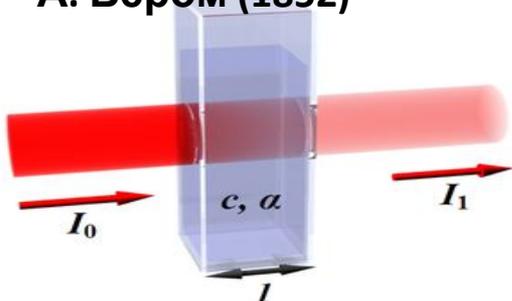
Закон Бугера-Ламберта-Бера

Экспериментально открыт П. Бугером (1729), теоретически выведен И.Г. Ламбертом (1760), для растворов исследован А. Бером (1852)



П. Бугер И.Г.

Ламберт



Величина потока лучистой энергии прямо пропорциональна числу частиц поглощаемого вещества

Величина молярного коэффициента поглощения пропорциональна вероятности определенного перехода

$$A = \lg(I_1/I_0)$$
$$T = I_1/I_0 * 100\%$$
$$A = -\lg T$$

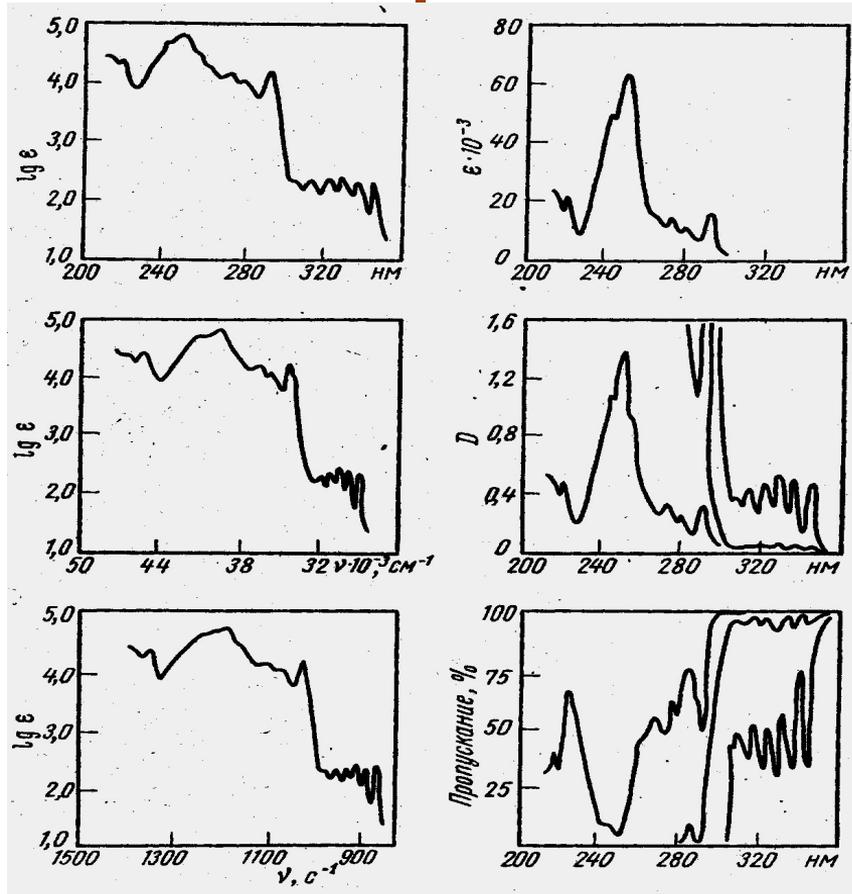
A – поглощение (оптическая плотность D)
T - пропускание

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

A = от 0.2 до 0.7;
l - длина оптического пути [см];
c – концентрация [моль/л];
 ϵ - молярный коэффициент поглощения

$$[\text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{л}].$$

Способы изображения электронных спектров



Ось абсцисс: 1) длины волн (λ , нм);
2) частоты (ν , см^{-1})

Ось ординат: 1) поглощение $[(I_0 - I) / I_0 \cdot 100\%]$;

2) пропускание $[(I_1 / I_0) \cdot 100\%]$;

3) оптическая плотность $A (D)$;

4) коэффициент молярного

поглощения (ϵ);

5) или его логарифм ($\lg \epsilon$).

Пределы пропускания растворителей в УФ-области

Растворитель	Нижняя граница прозрачности в слое 1 см, нм	Растворитель	Нижняя граница прозрачности в слое 1 см, нм
Ацетон	326	Пиридин	305
Ацетонитрил	210	Пропанолаы	210
Бензол	276	Сероуглерод	376
Вода	200	Тетрахлорметан	265
<i>n</i> -Гексан	210	Уксусная кислота, лед.	248
Диметиловый эфир	210	Формаамид	270
N,N-Диметилформаамид	270	Хлороформ	245
1,4-Диоксан	213	Циклогексан	210
1,2-Дихлорэтан	235	Этанол, 95%-ный	210
Изооктан	210	Этилацетат	251
Метанол	215	Этилформиат	260

Применение УФ-спектроскопии для количественного анализа

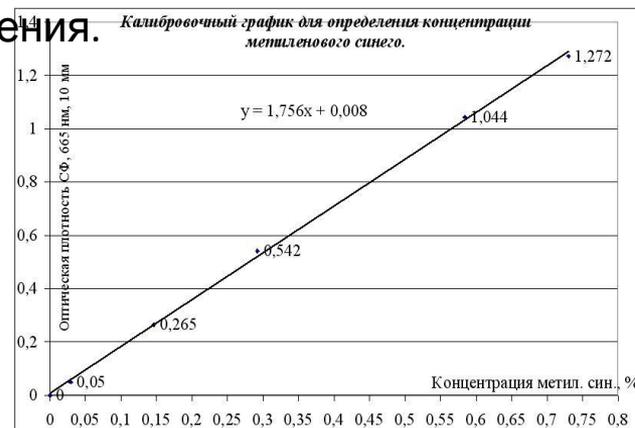
Обязательное условие: в интервале возможных концентраций поглощение должно подчиняться основному закону светопоглощения.

Для исследований выбираются полосы аналитического значения:

- 1) Выбранная полоса должна быть по возможности свободна от наложения полос поглощения других компонентов анализируемой системы;
- 2) Выбранная полоса должна обладать достаточно высоким коэффициентом поглощения для индивидуального соединения.

Определение концентрации вещества в анализируемом растворе проводят:

- 1) По молярному коэффициенту поглощения
- 2) По методу добавок
- 3) По калибровочному графику



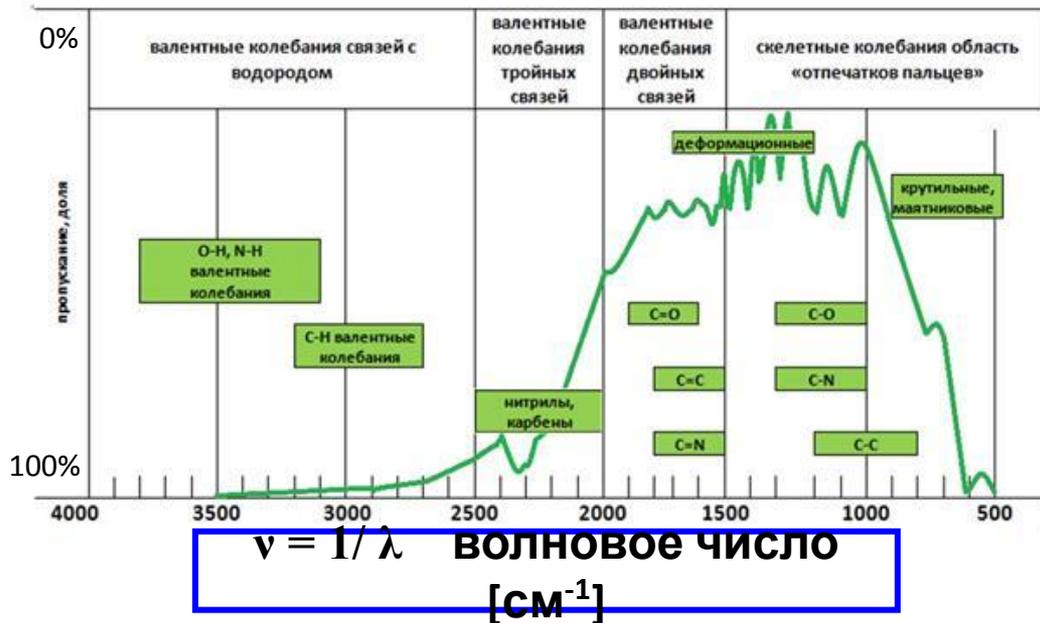
Относительная ошибка спектрофотометрических определений индивидуальных соединений обычно не превышает 2%

Инфракрасная спектроскопия

«Ближняя» ИК-область 12500 - 4000 см^{-1}

«Дальняя» ИК-область 625 - 50 см^{-1}

Обычно используется диапазон 4000 – 400 см^{-1}



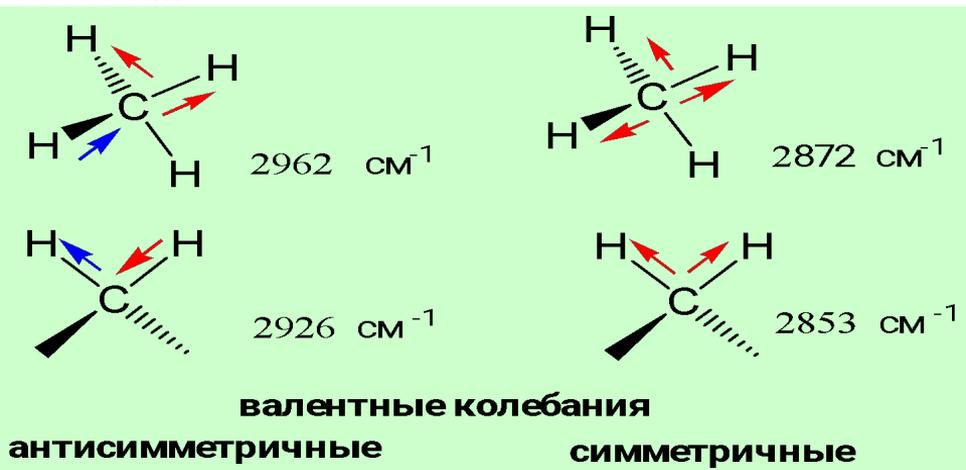
Задачи метода:

- Спектральный анализ
- Определение структуры вещества
- Количественные определения

Важнейшие характеристические полосы поглощения в области основных частот колебаний органических молекул

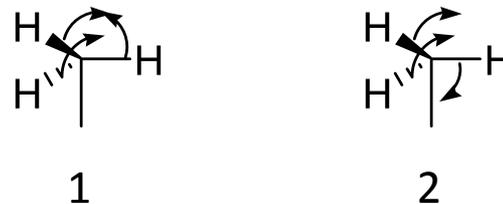
Углеводороды.

Валентные колебания C-H связи в алканах и циклоалканах имеют частоты ниже 3000 см^{-1}



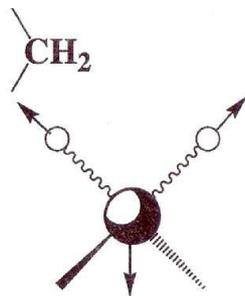
Валентные колебания групп $-\text{CH}_2-$ и CH_3- проявляются в виде дублетов

$$\delta_s(\text{CH}_3) = 1375-1380 \text{ см}^{-1}$$
$$\delta_{as}(\text{CH}_3) = 1465-1460 \text{ см}^{-1}$$



Симметричное (ножничное) деформационное колебание в метильной группе (1);
антисимметричное (маятниковое) деформационное колебание в метильной группе (2)

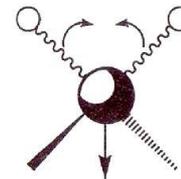
Алканы, циклоалканы



Симметричное
валентное, ν_s CH₂,
~2853 см⁻¹



Антисимметричное
валентное, ν_{as} CH₂,
~2926 см⁻¹



Плоскостное деформационное
или ножничное (scissoring), δ_s CH₂,
~1465 см⁻¹



Внеплоскостное
деформационное
или веерное (wagging),
 ω CH₂, 1350–1150 см⁻¹



Внеплоскостное
деформационное
или крутильное (twisting),
 τ CH₂, 1350–1150 см⁻¹



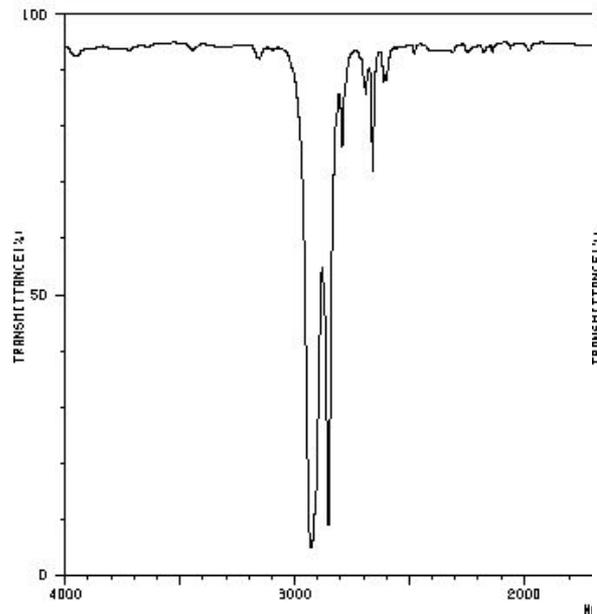
Плоскостное
деформационное
или маятниковое (rocking),
 ρ CH₂, ~720 см⁻¹

Алканы, циклоалканы

HIT-NO=1236 SCORE= () SDBS-NO=89

CYCLOHEXANE

C_6H_{12}

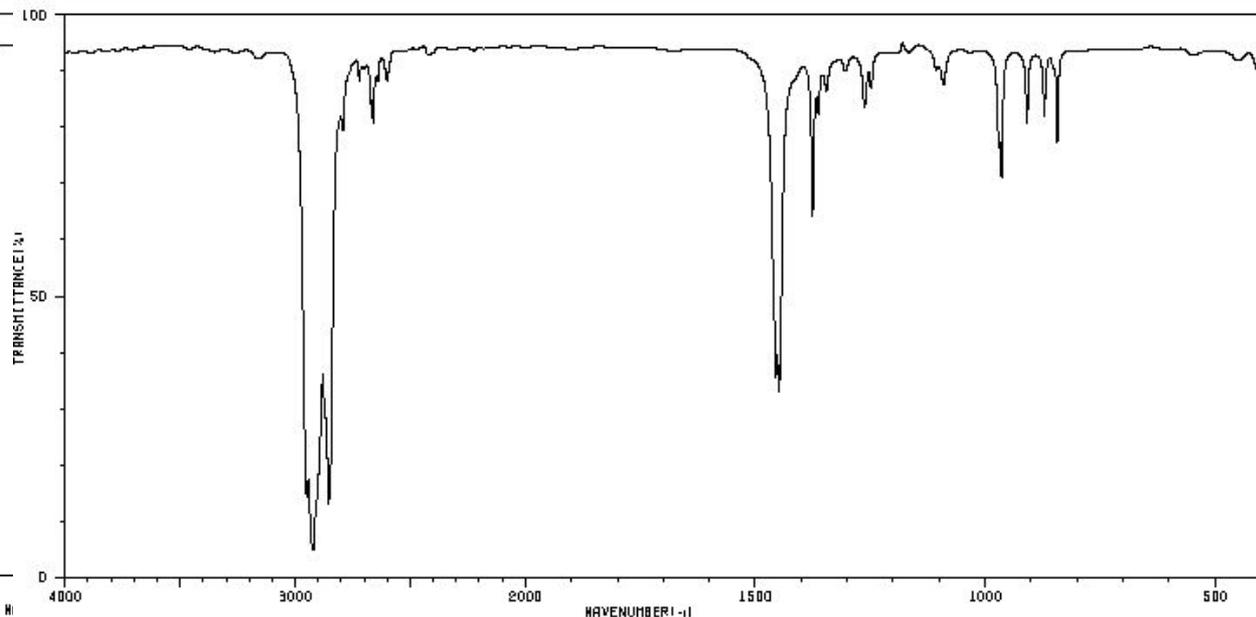


2928	4	1460	26
2853	8	1257	77
2794	72	1039	81
2690	81	1016	84
2661	70	904	64
2613	84	862	68
2599	84	624	86

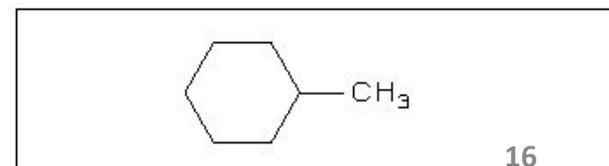
HIT-NO=1138 SCORE= () SDBS-NO=700 IR-NIDA-03969 : LIQUID FILM

METHYLCYCLOHEXANE

C_7H_{14}

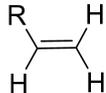
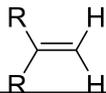
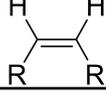
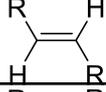
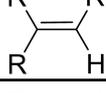
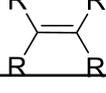


2949	13	2600	84	1263	79	843	74
2923	4	1456	34	1249	84		
2854	12	1449	32	1091	84		
2792	77	1376	62	970	72		
2720	84	1363	79	964	68		
2662	77	1348	84	909	77		
2641	84	1306	86	872	79		



Алкены

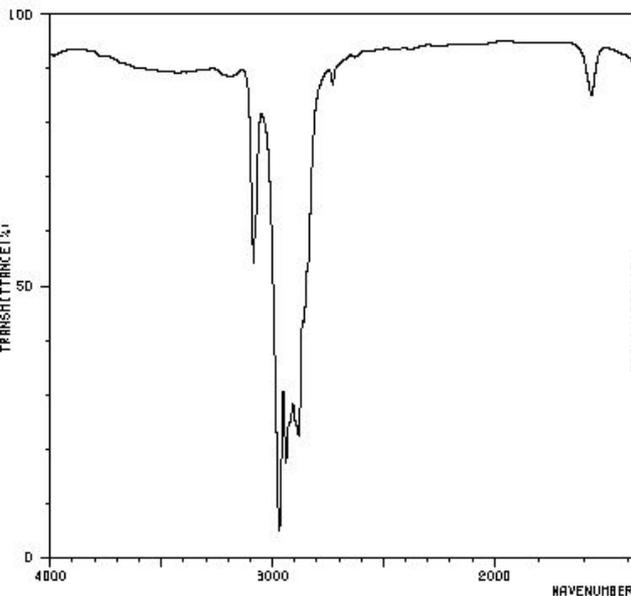
Основные полосы поглощения алкенов в ИК-спектрах,
 см^{-1}

Тип	ν (C-H)	ν (-C=C-)	δ (C=C-H) внеплоскостные
	> 3000	1648 – 1638 ср.	CH 995 – 985 с. CH ₂ 915 – 905 с.
	> 3000	1658 – 1648 ср.	895 – 885 с.
	> 3000	1662 – 1626 ср.	730-665 с. – ср.
	> 3000	1678 – 1668 ср.	980 – 960 с.
	> 3000	1675 – 1665 ср. – сл.	840 – 790 с.
	-	1670 сл.	-

Алкены

HIT-NO=4102 SCORE= () SDBS-NO=10346
2-ETHYL-1-BUTENE

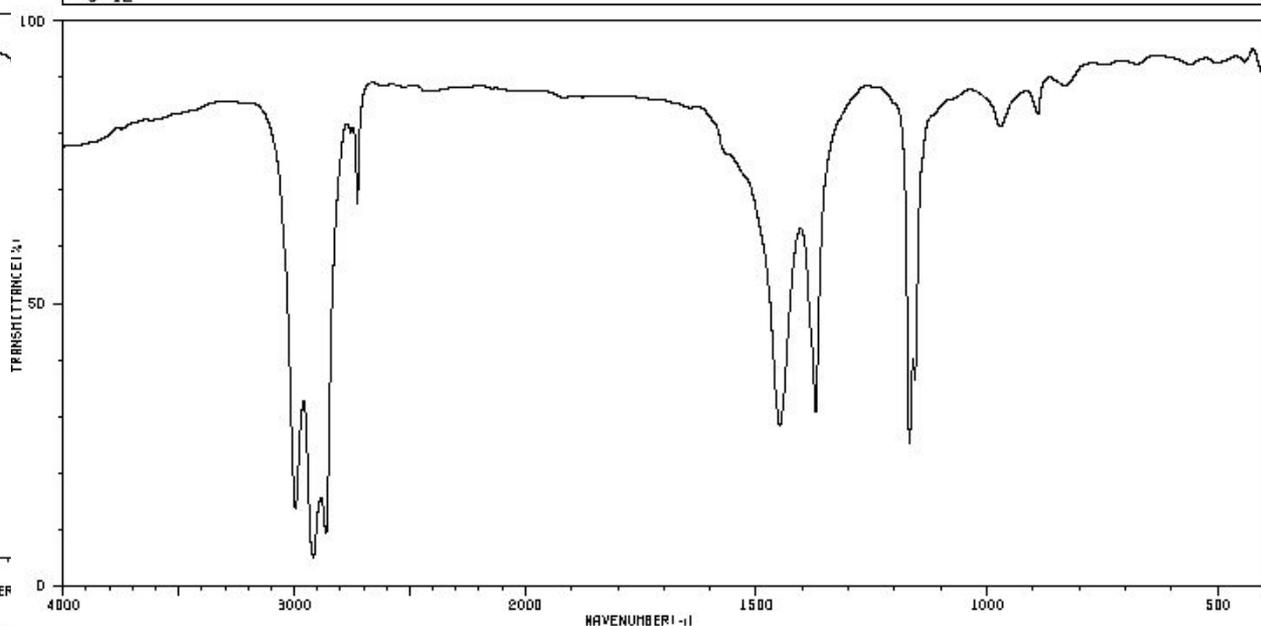
C₆H₁₂



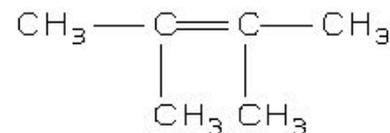
3084	52	1649	31	1224	81	802	77
2969	4	1461	28	1199	79	540	81
2939	16	1418	70	1089	70		
2924	23	1376	69	1064	81		
2881	21	1317	81	1048	84		
2726	84	1274	86	1008	79		
1782	81	1267	84	888	13		

HIT-NO=2802 SCORE= () SDBS-NO=4816
2,3-DIMETHYL-2-BUTENE

C₆H₁₂



2994	13	1167	36
2918	4	972	79
2863	8	900	81
2726	66	890	79
1449	26	836	84
1371	29	831	84
1169	23		



Алкины

HIT-NO=1068 SCORE= () SDBS-NO=56

1-HEXYNE

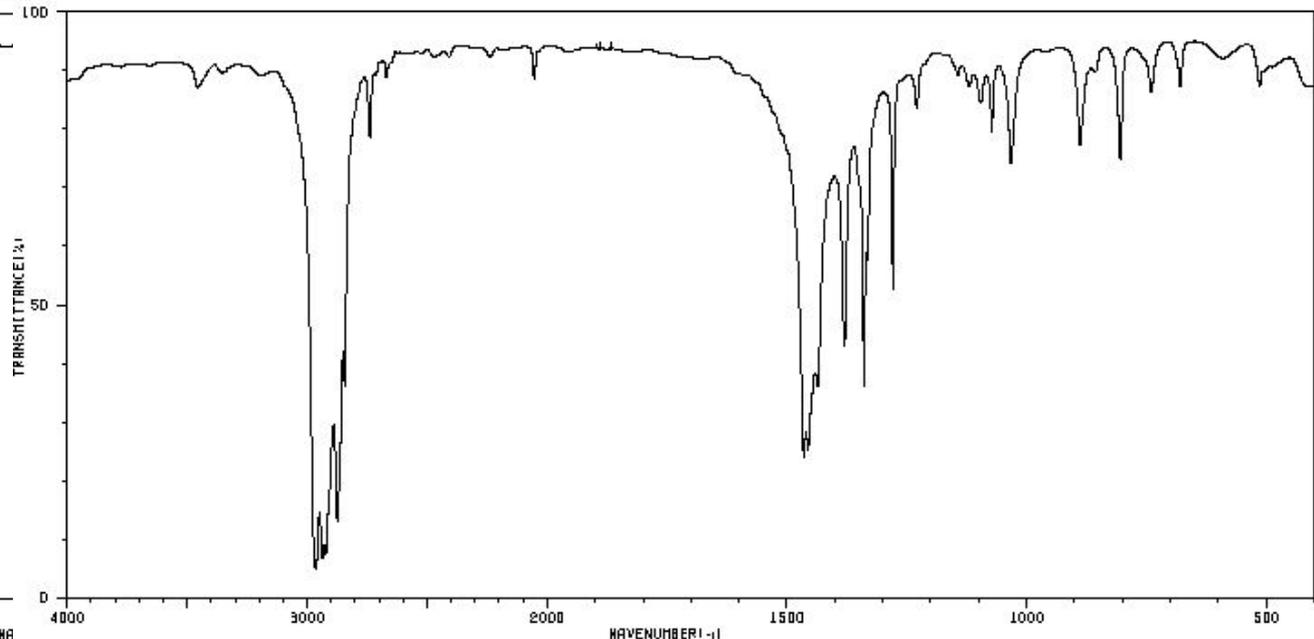
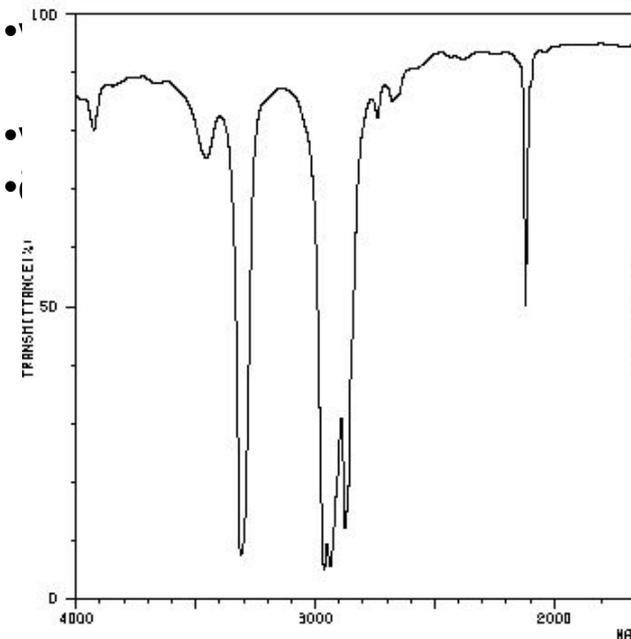
C₆H₁₀

HIT-NO=4049 SCORE= () SDBS-NO=10231

IR-NIDA-02550 : LIQUID FILM

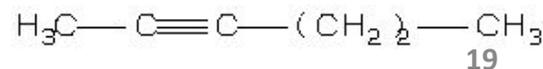
2-HEXYNE

C₆H₁₀



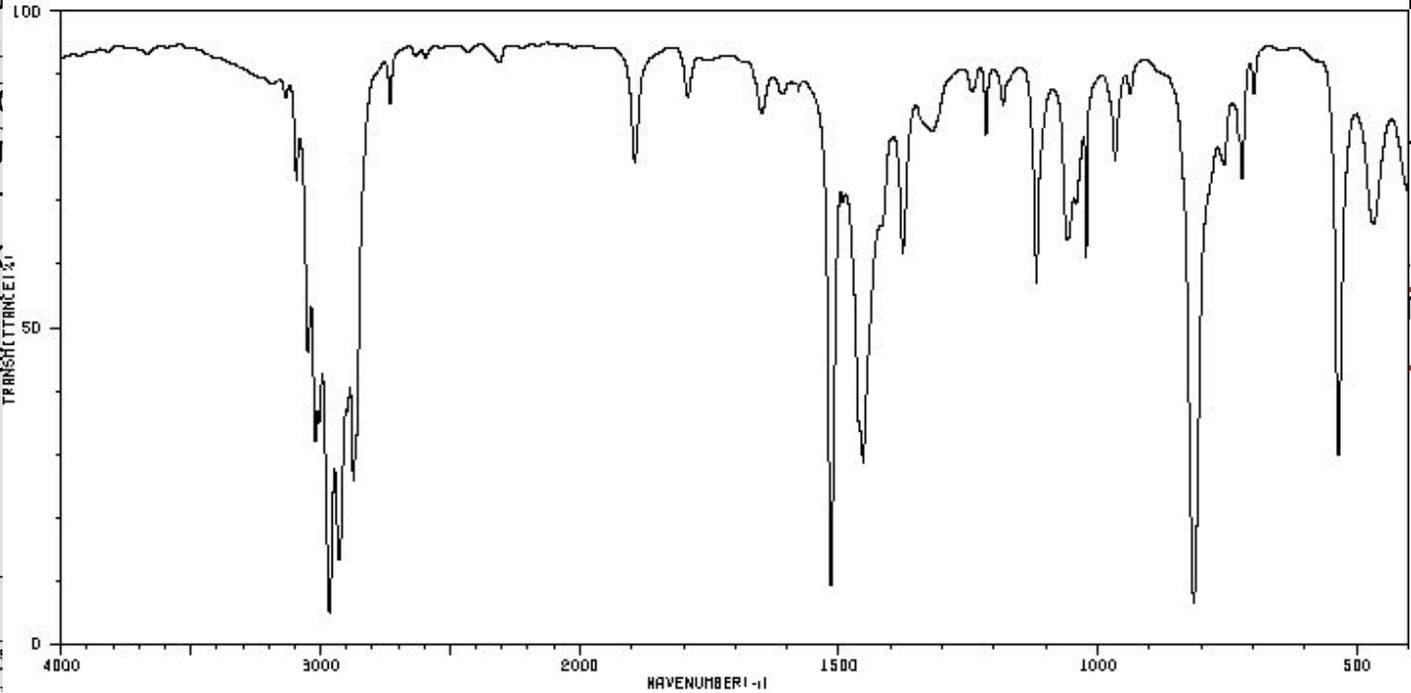
3926	77	2678	81	1432	39	1250	49	740
3455	72	2120	49	1380	46	1107	62	730
3311	7	2097	64	1366	88	1053	84	630
2962	4	1717	86	1344	64	983	81	555
2937	5	1690	81	1328	52	934	79	509
2876	11	1467	26	1320	58	895	81	
2738	79	1461	29	1300	68	793	84	

3458	84	2739	77	1340	35	1073	77	505	86
3354	86	2671	86	1333	55	1033	72		
2964	4	2054	84	1279	50	889	74		
2936	6	1465	29	1229	81	806	72		
2922	7	1456	24	1144	86	740	84		
2875	12	1438	34	1120	84	679	84		
2844	35	1380	41	1095	81	514	84		



HIT-NO=1578 SCORE= () SDBS-NO=1818 IR-NIDA-63645 : LIQUID FILM
 P-ETHYLTOLUENE
 C₉H₁₂

- ν(C-H) 3100 -
- δ(C-H) внепл
- Полосы плоч
- Оберттоны ил
- Вид этих пол
- Скелетные к
- Голосы скел
- заместителе

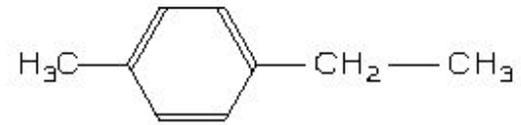


ВНЫЕ

природы

3091	42	139
3072	49	117
3036	27	103
1961	77	67
1815	70	
1528	81	
1479	20	

3135	84	2873	24	1616	8	1216	77	816	6
3093	70	2732	81	1493	66	1184	81	757	72
3049	44	1893	72	1461	33	1118	55	729	77
3020	30	1791	84	1464	27	1058	60	721	70
3005	33	1649	81	1377	58	1042	66	699	84
2965	4	1609	84	1320	79	1022	58	536	28
2929	12	1578	84	1243	84	966	74	468	64



Спирты

Свободная, неассоциированная **гидроксильная группа спиртов и фенолов** имеет узкую полосу поглощения в области $3700 - 3584 \text{ см}^{-1}$. Эта полоса обычно наблюдается в разбавленных растворах гидроксилсодержащих соединений в инертных растворителях.

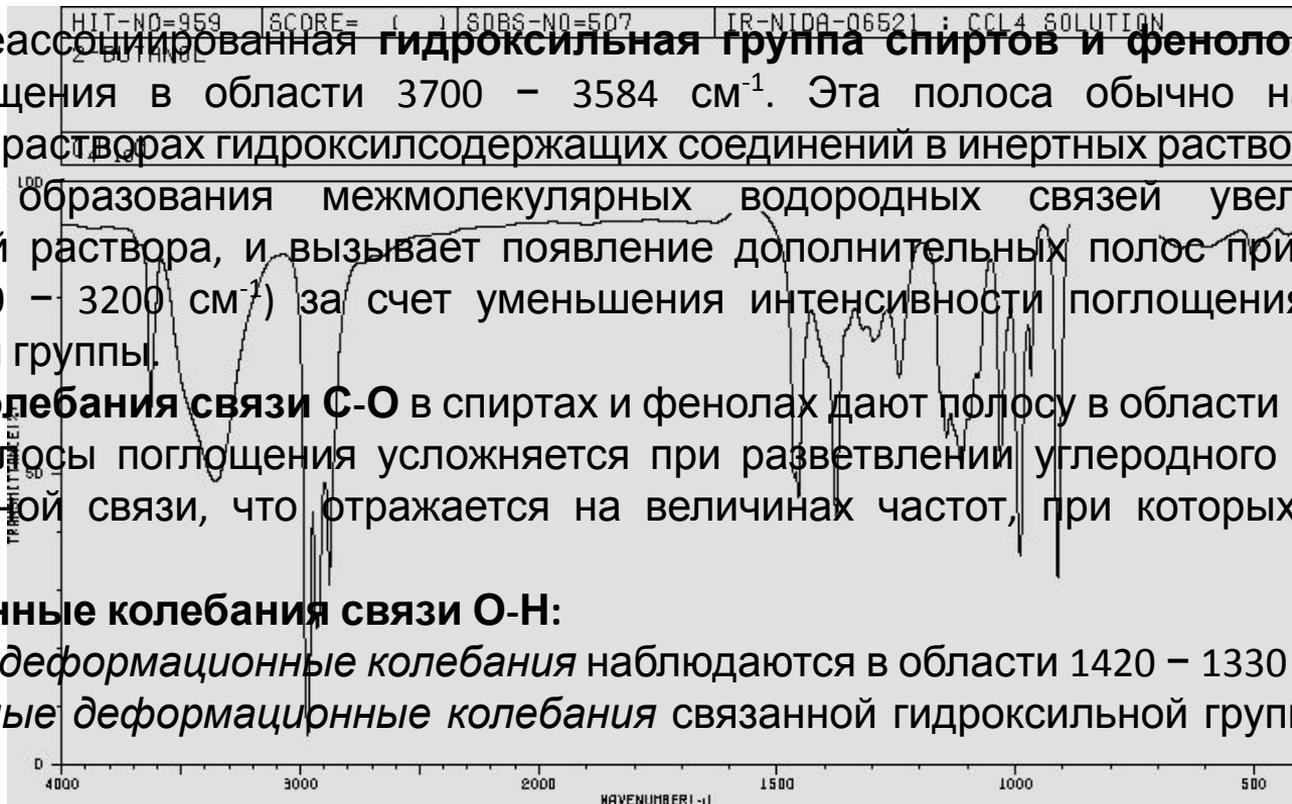
Возможность образования межмолекулярных водородных связей увеличивается с концентрацией раствора, и вызывает появление дополнительных полос при более низких частотах ($3550 - 3200 \text{ см}^{-1}$) за счет уменьшения интенсивности поглощения «свободной» гидроксильной группы.

Валентные колебания связи С-О в спиртах и фенолах дают полосу в области $1260 - 1000 \text{ см}^{-1}$ (с.). Форма полосы поглощения усложняется при разветвлении углеродного скелета и при наличии двойной связи, что отражается на величинах частот, при которых наблюдается поглощение.

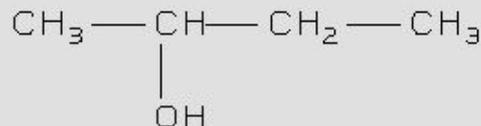
Деформационные колебания связи О-Н:

Плоскостные деформационные колебания наблюдаются в области $1420 - 1330 \text{ см}^{-1}$;

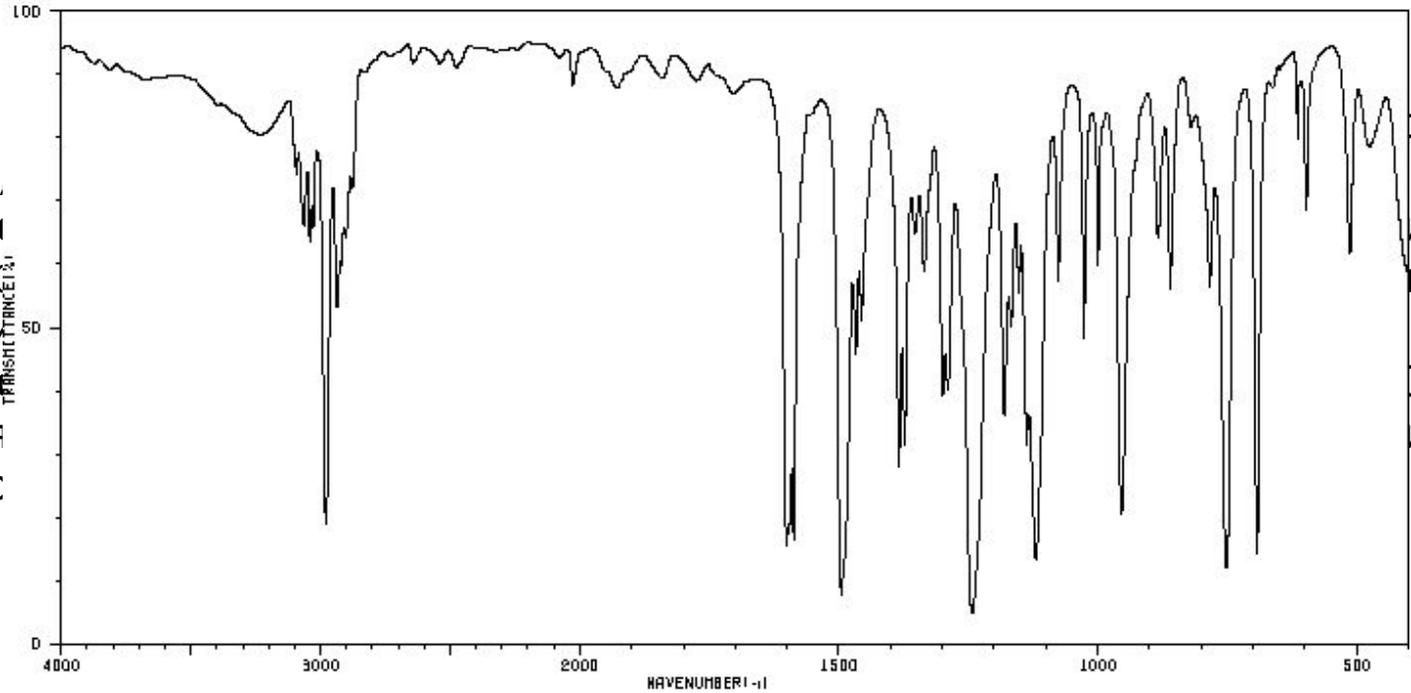
Внеплоскостные деформационные колебания связанной гидроксильной группы – в области $769 - 650 \text{ см}^{-1}$.



3627	58	1376	41	957	84
3355	47	1300	70	911	31
2969	4	1244	64	505	84
2930	22	1146	69	500	84
2879	30	1114	50		
1466	47	1032	49		
1456	44	990	36		



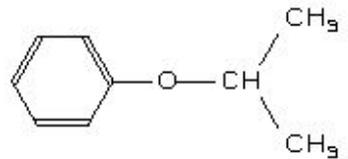
HIT-NO=1887 SCORE= () SDBS-NO=2417 IR-NIDA-64319 : LIQUID FILM
 ISOPROPOXYBENZENE
 $C_9H_{12}O$



Валентные
 поглощения,
Алициклической
 области 1150-1300 см⁻¹.
 С. Полоса симметричного
Арилалкильного
 проявляется
 1075 – 1020 см⁻¹

ой полосы
 ия в
 иями C-O-
 С
 ия – около

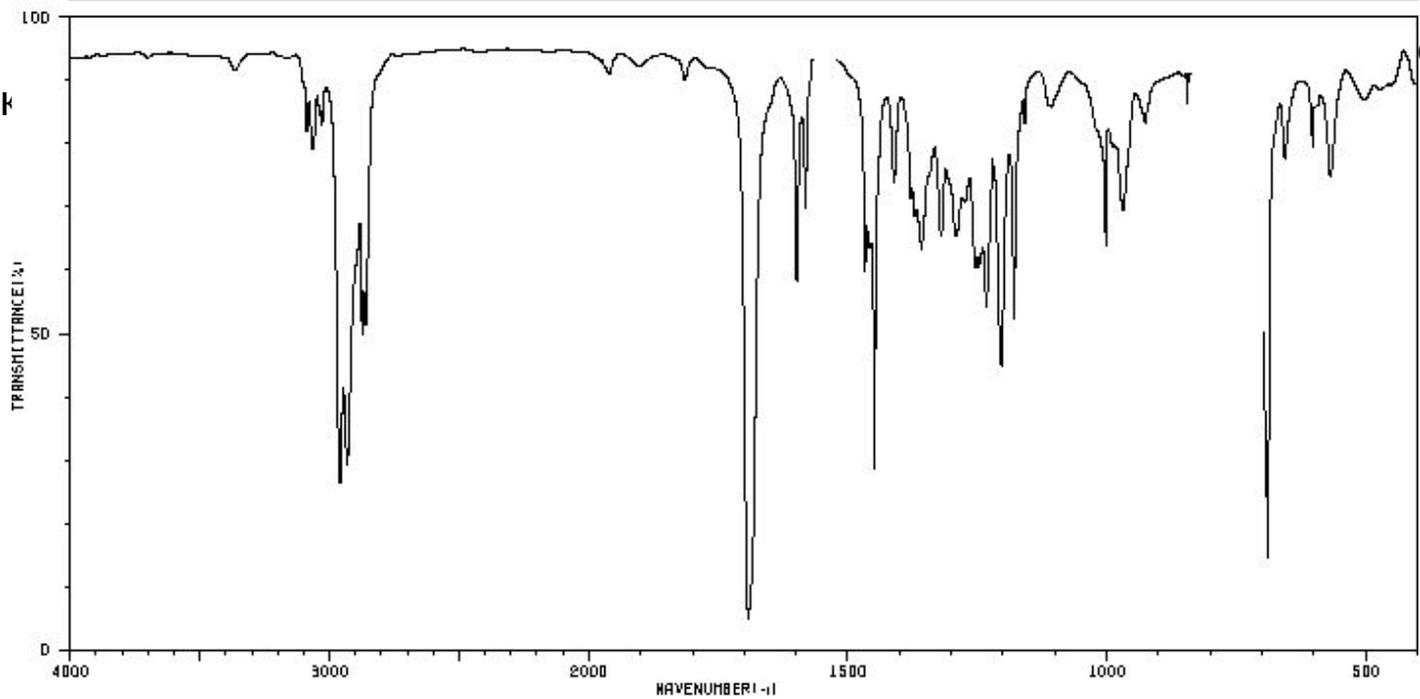
3064	64	1601	14	1373	30	1168	47	964	20
3041	60	1596	18	1353	62	1153	53	884	62
3028	82	1587	15	1336	57	1138	30	860	53
2978	18	1496	7	1300	37	1119	19	784	53
2935	50	1467	43	1290	38	1077	55	752	11
2922	57	1458	48	1243	4	1027	46	693	13
2902	62	1384	26	1181	35	1000	57	614	58



HIT-NO=120	SCORE= ()	SDBS-NO=4834	IR-NIDA-07963 : CCL4 SOLUTION
HEXANOPHENONE			
C ₁₂ H ₁₆ O			

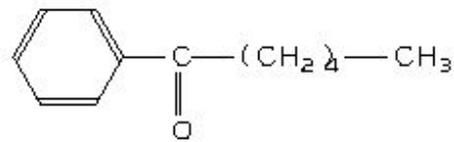
Валентные ν

Валентные ν

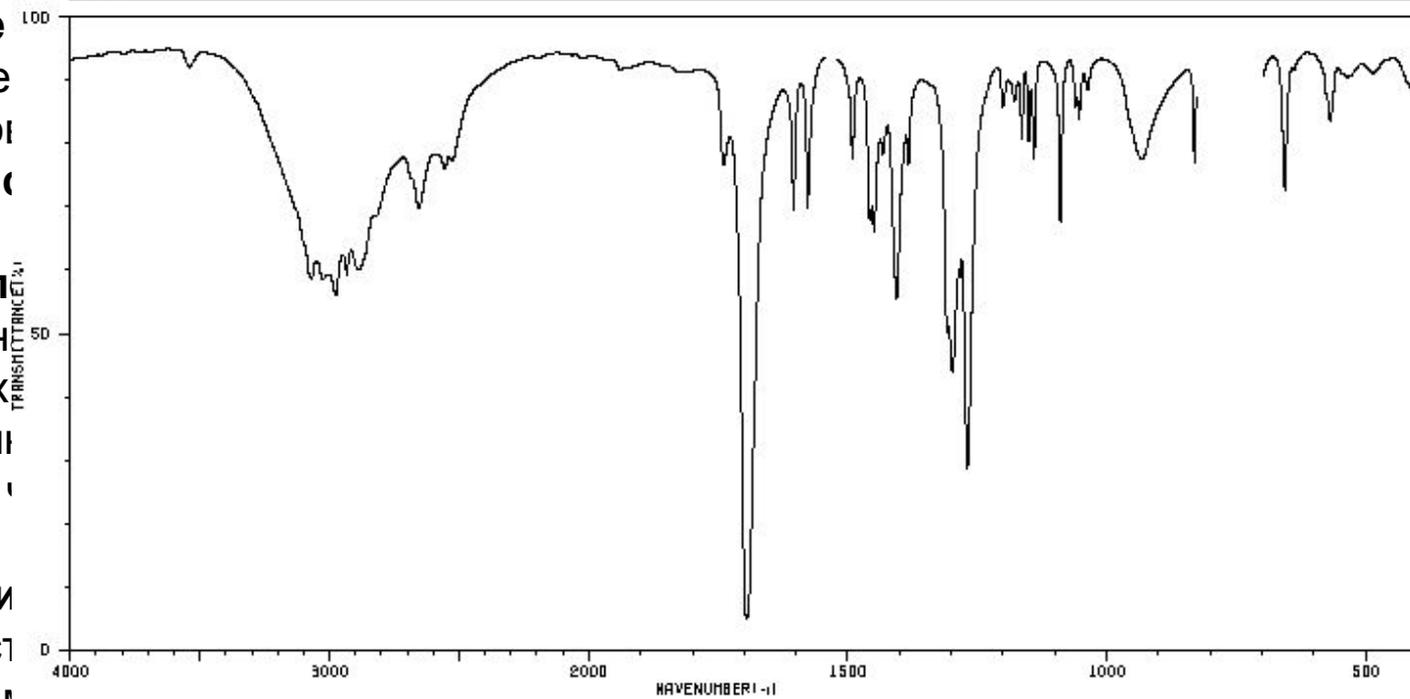


с).
см⁻¹ (сл-сп.),

3088	79	1693	4	1379	68	1232	62	969	66
3065	77	1599	55	1371	66	1222	72	932	81
3050	79	1582	66	1358	80	1203	49	926	79
2969	26	1467	67	1320	62	1180	60	690	13
2932	28	1458	60	1291	62	1159	79	656	74
2874	47	1449	27	1253	58	1108	61	602	77
2861	49	1411	70	1246	68	1002	62	569	72



HIT-NO=1296	SCORE= ()	SDBS-NO=2628	IR-NIDA-06879 : CCL4 SOLUTION
O-TOLUIC ACID			
C ₈ H ₈ O ₂			



Валентные
 только в оче
 Для димеро
 колебаний (

Полосы вал
 мономеры н
 водородных
 Ненасыщен
 уменьшают

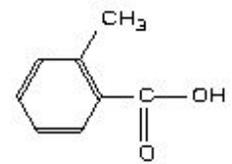
Деформаци
 Внеплоскост
 спектрах ди

юдаются
 фазе.
валентных

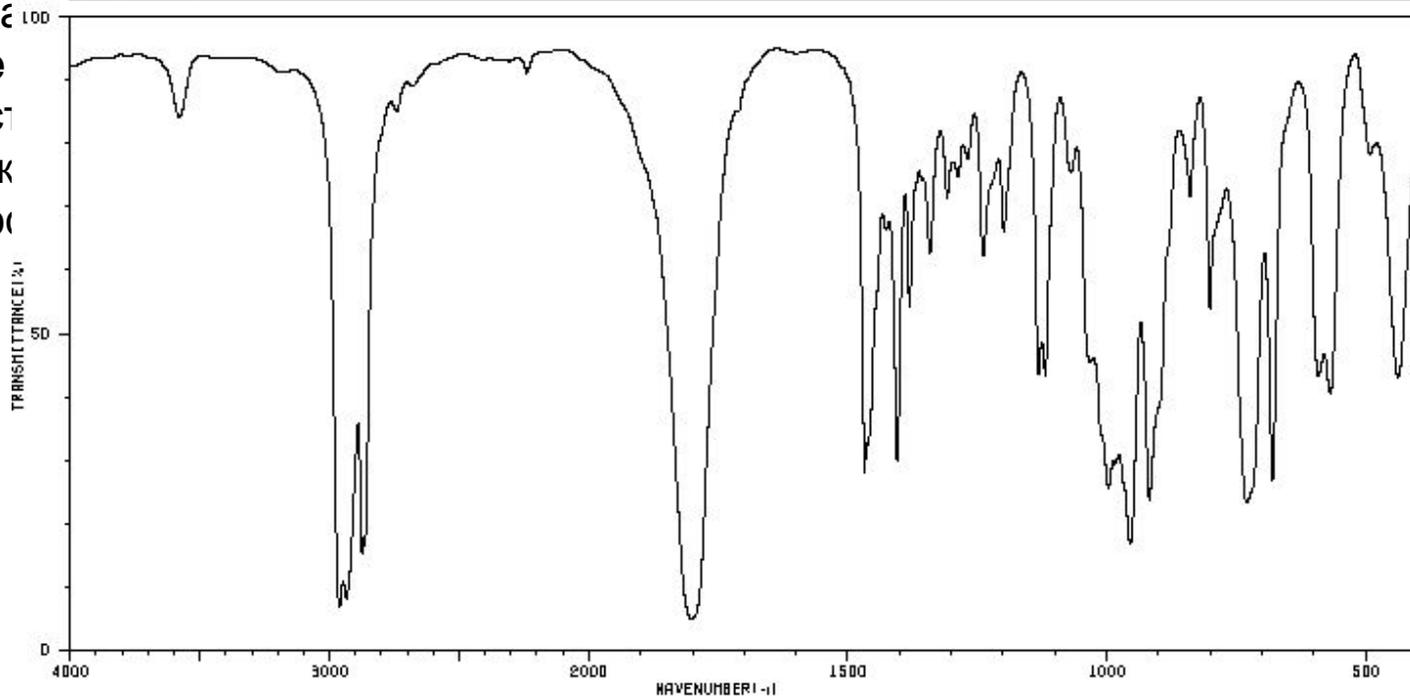
ание
 6 см⁻¹).
 ительно

(ср).
 са в

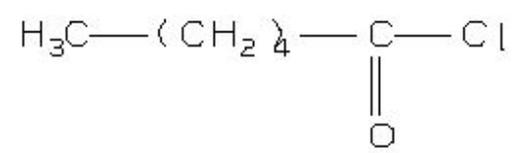
3072	67	1740	74	1460	64	1270	27	1061	61
3005	57	1695	4	1433	74	1201	81	1053	81
2975	53	1605	66	1407	53	1178	84	1037	64
2933	67	1577	66	1383	74	1166	77	933	74
2887	58	1527	95	1309	47	1151	77	831	74
2856	68	1492	74	1298	42	1141	74	657	70
2656	72	1467	66	1284	67	1090	64	669	81



HIT-NO=4047 SCORE= () SDBS-NO=10229 IR-NIDA-03976 : LIQUID FILM
 HEXANOYL CHLORIDE
 $C_6H_{11}ClO$



3680	81	1468	26	1288	72	997	24	692	42
2961	6	1461	31	1269	74	955	16	584	43
2955	7	1427	64	1239	80	918	22	577	42
2876	14	1405	28	1199	64	840	68	669	38
2864	15	1381	52	1132	42	801	52	491	74
2739	81	1342	60	1119	42	730	22	438	41
1800	4	1308	68	1069	72	680	26		



Валентные
 формы
 Валентные
 взаимодействия
 намного важ
 название «э

l⁻¹;
 овое
 туре носят

HIT-NO=177

SCORE= ()

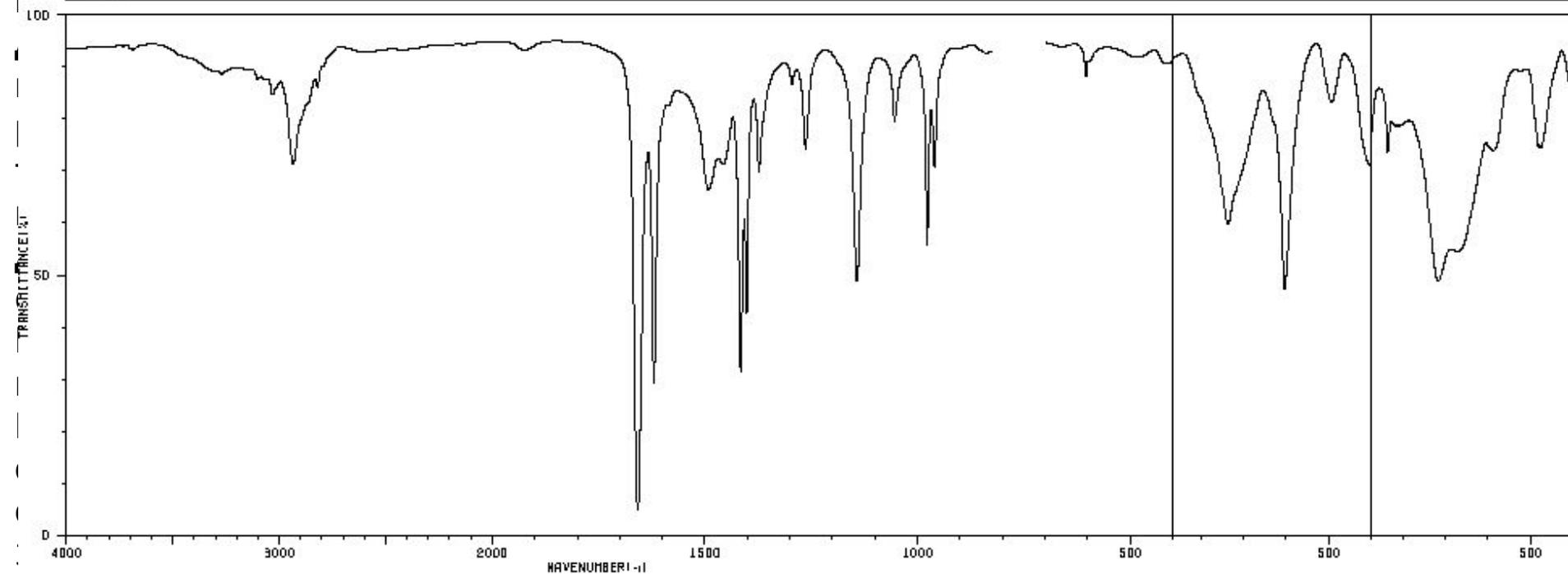
SOBS-NO=4620

IR-NIDA-07373 : CCL4 SOLUTION

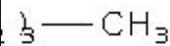
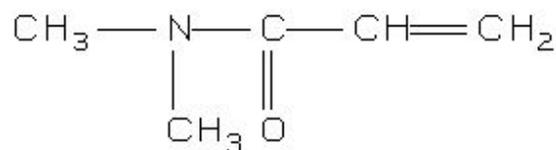
FILM

C

N,N-DIMETHYLACRYLAMIDE

C₅H₉NO

3032	81	1402	41	960	68
2934	68	1373	66	603	84
2820	81	1298	84		
1658	4	1264	72		
1620	28	1143	47		
1492	64	1054	77		
1416	30	977	59		

-NH₂

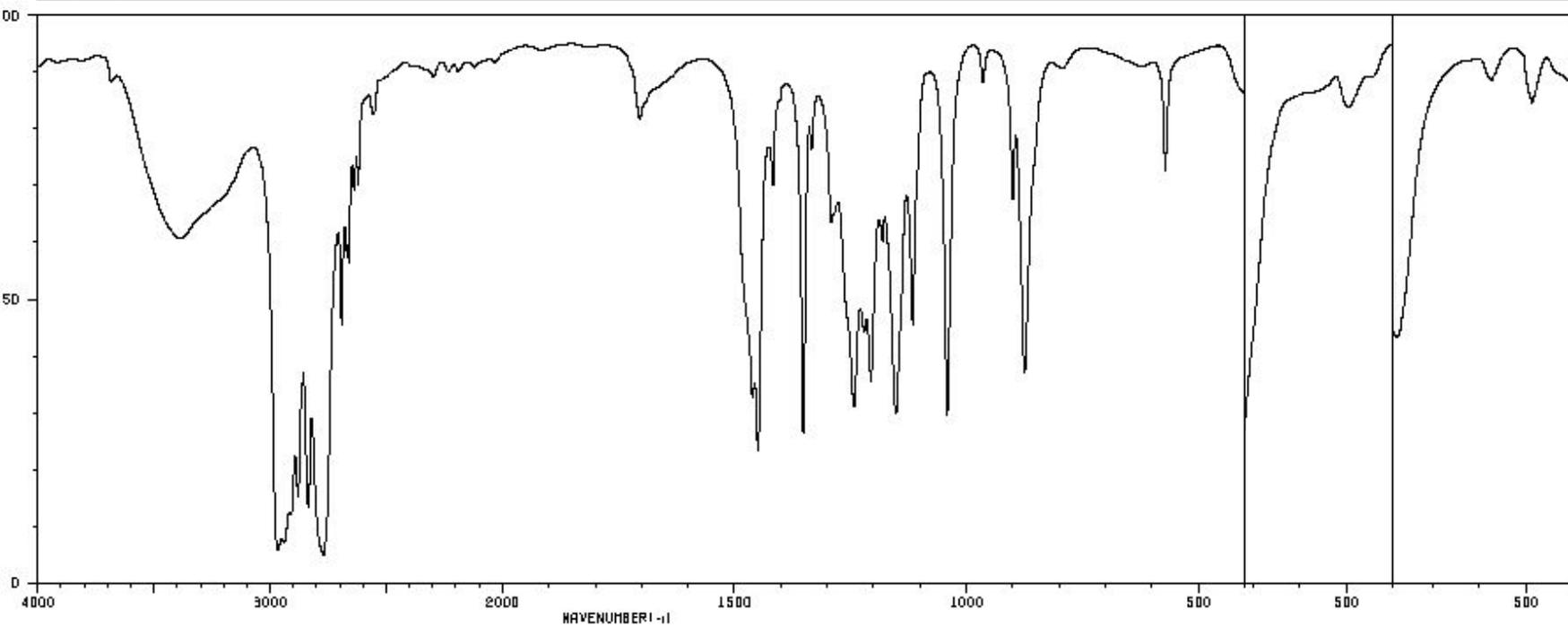
26

HIT-NO=4228	SCORE= ()	SDBS-NO=10636	IR-NIDA-03330 : LIQUID FILM	M
N-METHYLPYRROLIDINE				
C ₅ H ₁₁ N				

Пер
Вал
(ант
Деф

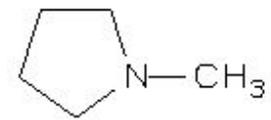
Втор
Вал
инте
Деф
Аром
В ИК
полс

Вал



А
А
А
П
В
Т

3686	84	2892	43	1704	79	1243	28	966	84
3385	58	2871	57	1461	31	1221	42	900	64
2966	5	2661	55	1450	22	1206	34	875	35
2940	7	2638	66	1417	68	1181	68	672	70
2880	14	2621	68	1352	25	1153	28		
2835	12	2555	78	1334	74	1116	49		
2770	4	2296	86	1292	60	1041	28		



-CH₃

2

27

Азот-содержащие соединения, галогениды

Нитрилы (валентное $\text{-C}\equiv\text{N}$): 2260 – 2240 cm^{-1} (ср.)

Нитросоединения (-NO_2): антисимметричные валентные колебания $\text{N}=\text{O}$: 1661 – 1499 cm^{-1} (с);

симметричные валентные колебания $\text{N}=\text{O}$: 1389 – 1259 cm^{-1} (с)

Области поглощения валентных колебаний связей C-Hal

Галогенид	Галоген	Частоты валентных колебаний связи C-Hal , cm^{-1}
Алифатический		
	I	600 – 500 (с)
	Br	690 – 515(с)
	Cl	850 – 550(с)
	F	1400 – 1000(с)
Ароматический		
	Br	1080 – 1000(с)
	Cl	1096 – 1089(с)
	F	1250 – 1100(с)