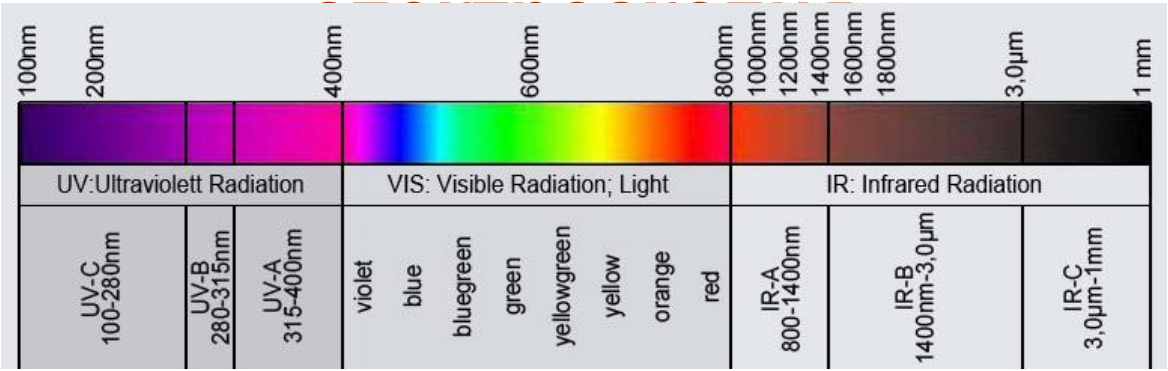
Физико-химические методы анализа

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

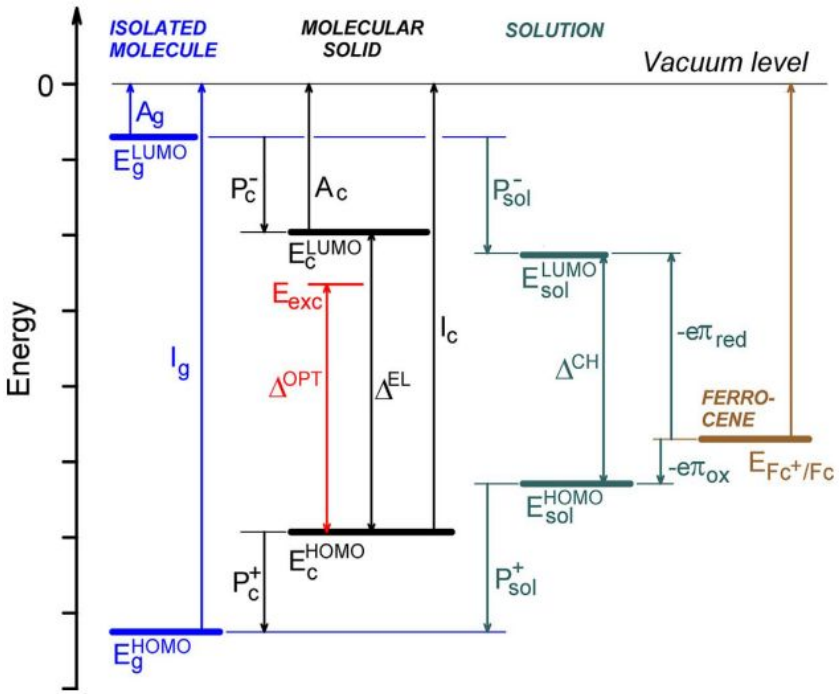
Ультрафиолетовая часть спектра 1-400 нм

Ближняя УФ-область (ультрафиолетовые лучи)

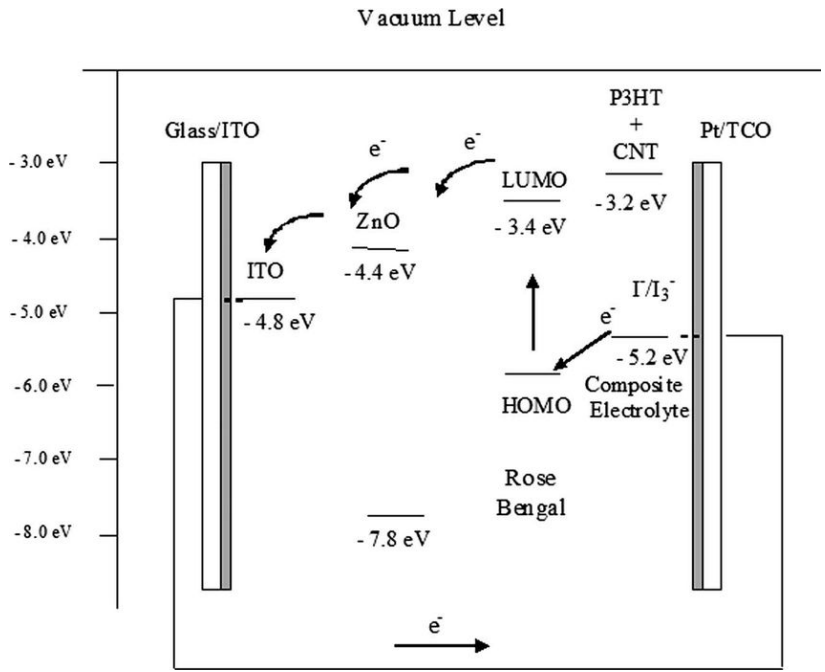
200 – 400 нм

Область вакуумного УФ-излучения (дальняя ультрафиолетовая область)

Строение молекулярных орбиталей малых молекул

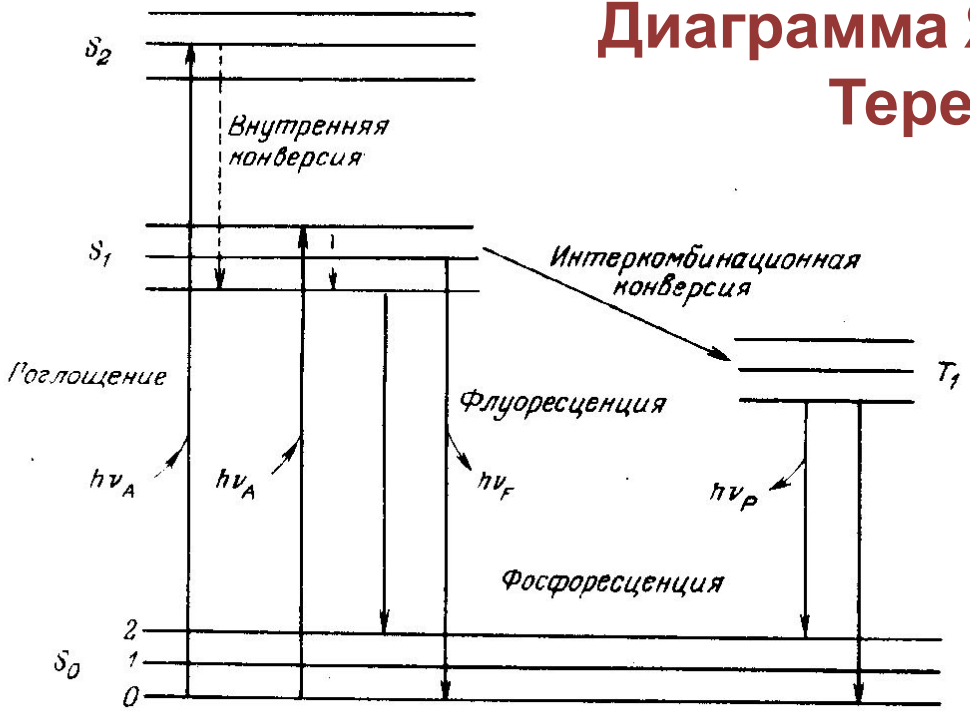


DSSC structure



Величины энергии орбиталей в различных средах разные!

Диаграмма Яблонского-Теренина



Переходы Каша М. 1968 г:

- π-π*
- n-π*
- σ-σ*
- n-σ*

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 молекул

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: -SH, $-NH_2$, -OH

Хромофор	Тип перехода	λ_{max}	log(ε)
Нитрилы -C≡N	n → π*	160	<1.0
Алкины -C≡C-	π→ π*	170	3.0
Алкены -C=C-	π→ π*	175	3.0
Спирты R-OH	n→σ*	180	2.5
Простые эфиры R-O-R	n→σ*	180	3.5
Кетоны RR'-C=O	π→ π*	180	3.0
	n → π*	280	1.5
Альдегиды R-CHO	π→ π*	190	2.0
	n → π*	290	1.0
Амины $R-NH_2$	n→σ*	190	3.5
Кислоты R-COOH	n → π*	205	1.5
Сложные эфиры R-COO-R	n → π*	205	1.5
Амиды R-CONH-R	n → π*	210	1.5
Тиоспирты R-SH	n → π*	210	3.0
Нитросоединения	n → π*		

спектров
и структуры органических молекул

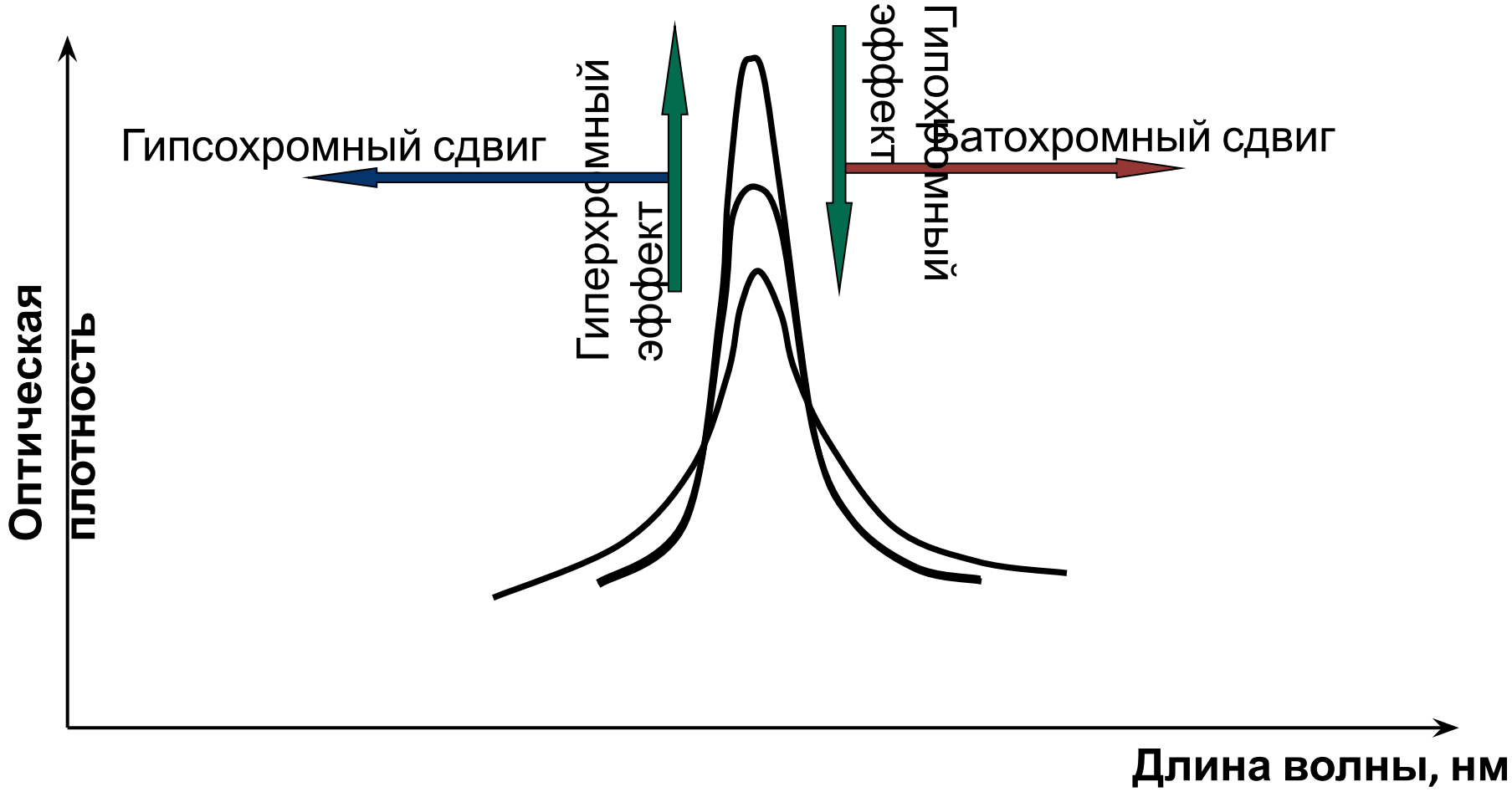
Для характеристики спектральных изменений, вызванных модификацией структуры, введены специальные термины:

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.


Гипсохромный сдвиг
Гиперхромный эффект
Гипохромный эффект
Батохромный сдвиг
Оптическая плотность
Длина волны, нм

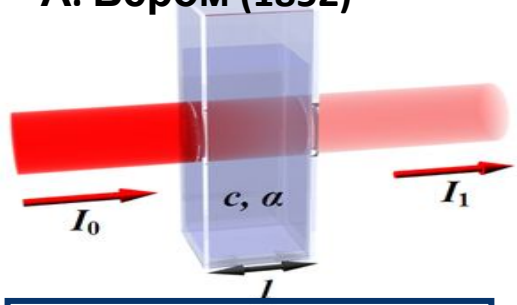
Связь поглощения и визуального цвета

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	605–730	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

$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$

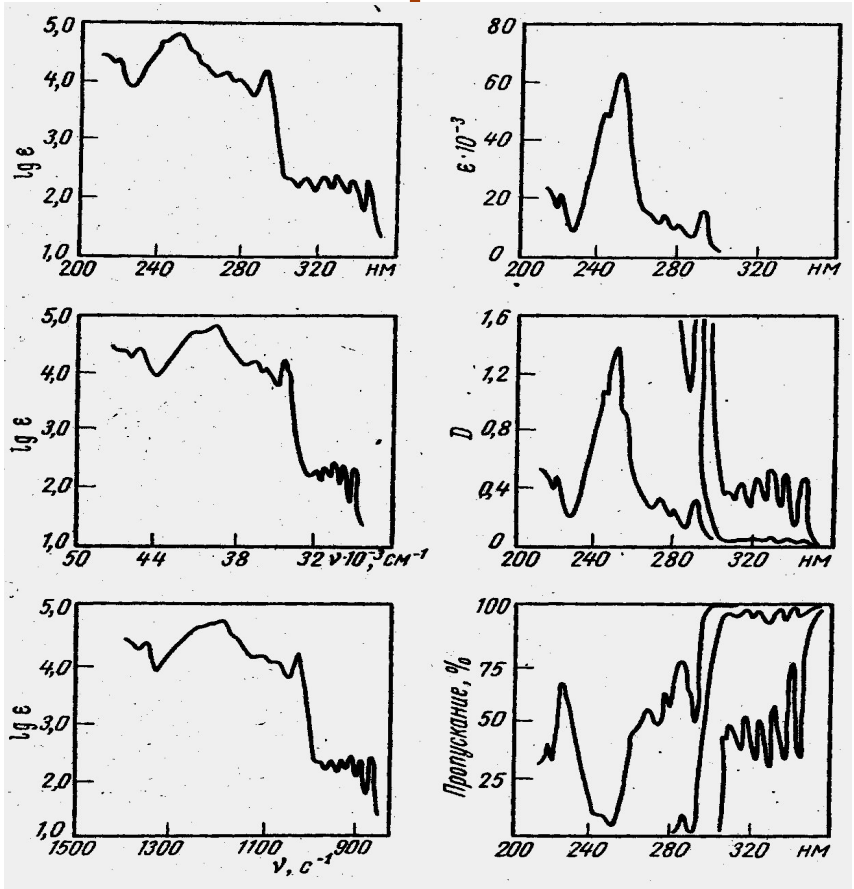
A = от 0.2 до 0.7;

l - длина оптического пути **[см]**;

c – концентрация **[моль/л]**;

ε - молярный коэффициент поглощения **[моль$^{-1}$·см$^{-1}$·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 (lgε).

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	Пропанолы	210
Бензол	276	Сероуглерод	376
Вода	200	Тетрахлорметан	265
н-Гексан	210	Уксусная кислота, лед.	248
Диметиловый эфир	210	Формамид	270
N,N-Диметилформамид	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

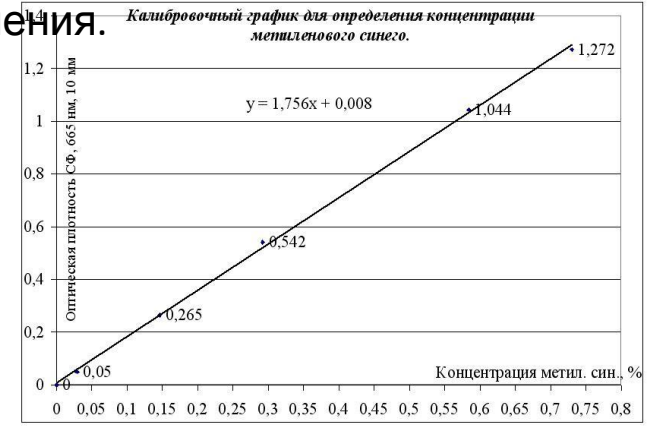
Обязательное условие: в интервале возможных концентраций поглощение должно подчиняться основному закону светопоглощения.

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:

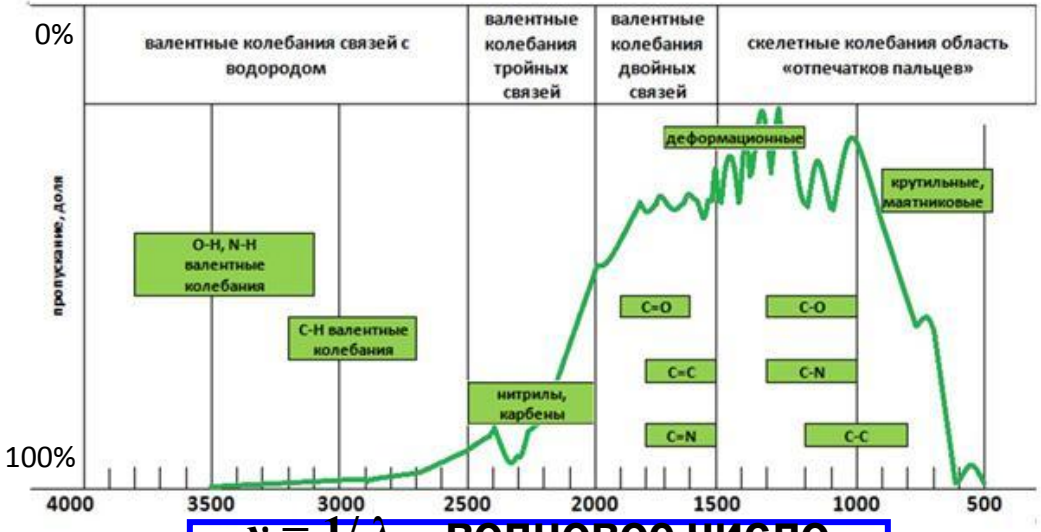
1) По молярному коэффициенту поглощения
2) По методу добавок
3) По калибровочному графику



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$^{-1}$



$\nu = 1/\lambda$ волновое число [см$^{-1}$]

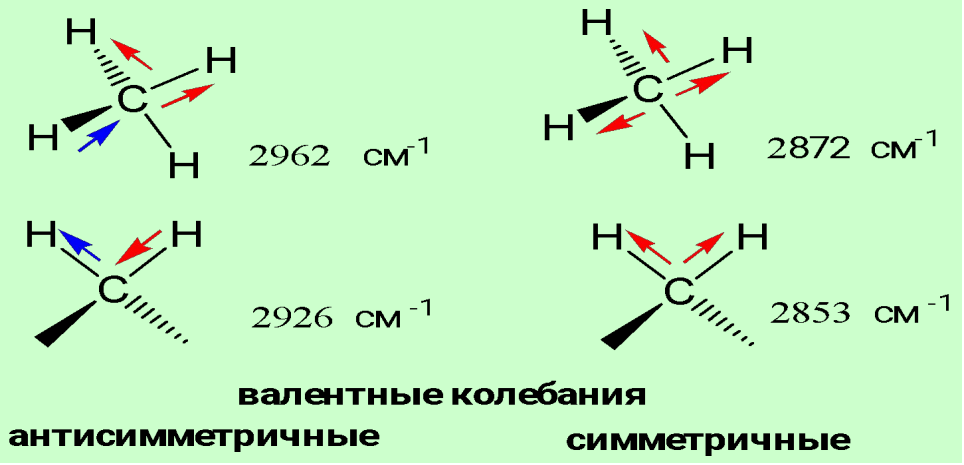
Задачи метода:

- Спектральный анализ
- Определение структуры вещества
- Количественные определения

Важнейшие характеристические полосы поглощения в области основных частот колебаний органических молекул

Углеводороды.

Валентные колебания С-Н связи в алканах и циклоалканах имеют частоты ниже 3000 см$^{-1}$



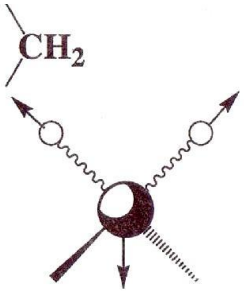
Валентные колебания групп –CH_2- и CH_3- проявляются в виде дублетов

δ_s (CH_3) = 1375-1380 см$^{-1}$

δ_{as} (CH_3) = 1465-1460 см$^{-1}$

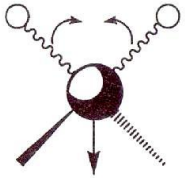
Симметричное (ножничное) деформационное колебание в метильной группе (1); антисимметричное (маятниковое) деформационное колебание в метильной группе (2)

Алканы, циклоалканы



Симметричное валентное, ν_s CH_2, ~2853 $см^{-1}$

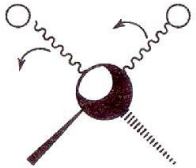
Антисимметричное валентное, ν_{as} CH_2, ~2926 $см^{-1}$



Плоскостное деформационное или ножничное (scissoring), δ_s CH_2, ~1465 $см^{-1}$

Внеплоскостное деформационное или веерное (wagging), ωCH_2, 1350–1150 $см^{-1}$

Внеплоскостное деформационное или крутильное (twisting), τCH_2, 1350–1150 $см^{-1}$



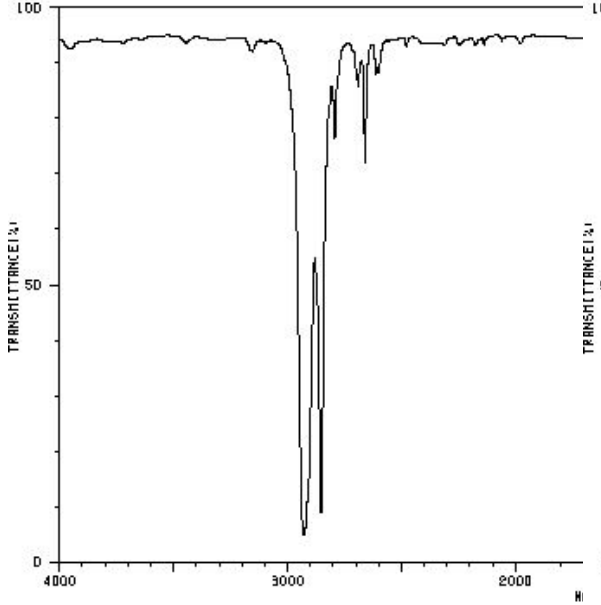
Плоскостное деформационное или маятниковое (rocking), ρCH_2, ~720 $см^{-1}$

Алканы, циклоалканы

HIT-NO=1236 | SCORE= ( ) | SDBS-NO=8

CYCLOHEXANE

C_6H_{12}

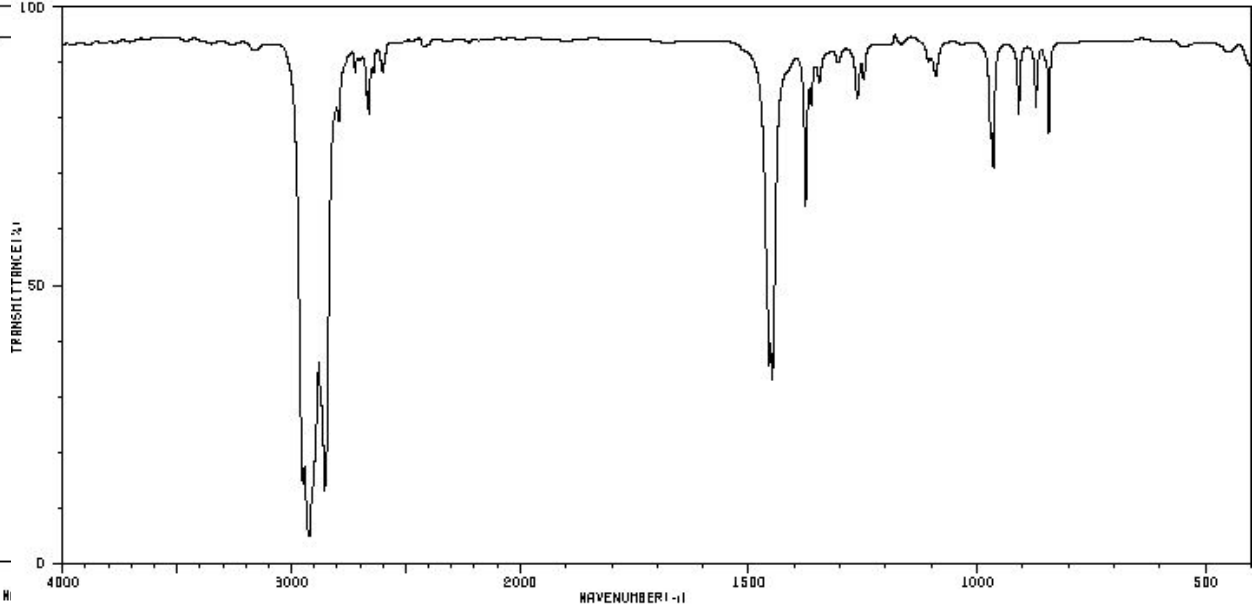


2928	4	1460	26
2853	8	1257	77
2794	72	1039	81
2690	81	1015	84
2661	70	904	64
2613	84	852	68
2599	84	624	86

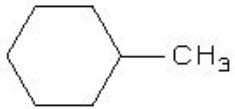
HIT-NO=1138 | SCORE= ( ) | SDBS-NO=700 | IR-NIDA-03969 : LIQUID FILM

METHYLCYCLOHEXANE

C_7H_{14}

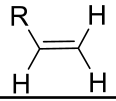
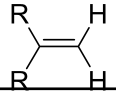
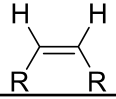
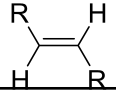
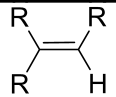
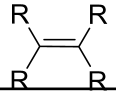


2949	13	2600	84	1263	79	843	74
2923	4	1456	34	1249	84		
2854	12	1449	32	1091	84		
2792	77	1376	62	970	72		
2720	84	1363	79	964	68		
2662	77	1348	84	909	77		
2641	84	1306	86	872	79		



Алкены

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

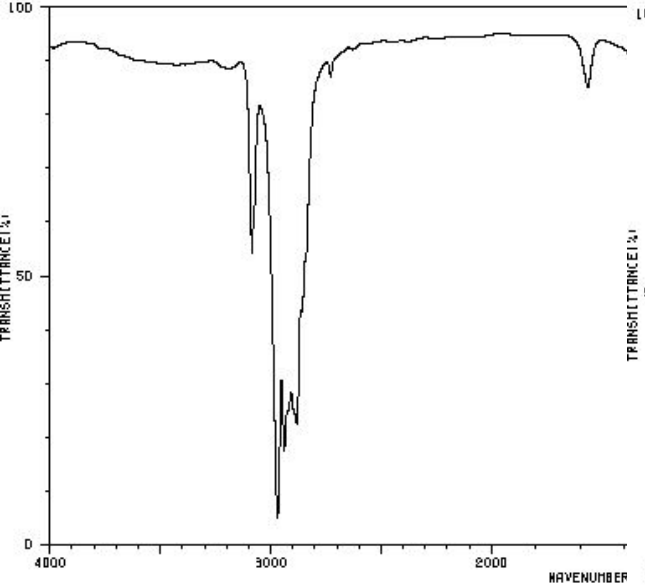
Тип	ν (C-H)	ν (-C=C-)	δ (C=C-H) внеплоскостные
	> 3000	1648 – 1638 ср.	CH 995 – 985с. CH_2 915 – 905 с.
	> 3000	1658 – 1648 ср.	895 – 885 с.
	> 3000	1662 – 1626 ср.	730-665 с. – ср.
	> 3000	1678 – 1668 ср.	980 – 960 с.
	> 3000	1675 – 1665 ср. – сл.	840 – 790 с.
	-	1670 сл.	-

Алкены

HIT-NO=4102 | SCORE= ( ) | SDBS-NO=10346

2-ETHYL-1-BUTENE

C_6H_{12}

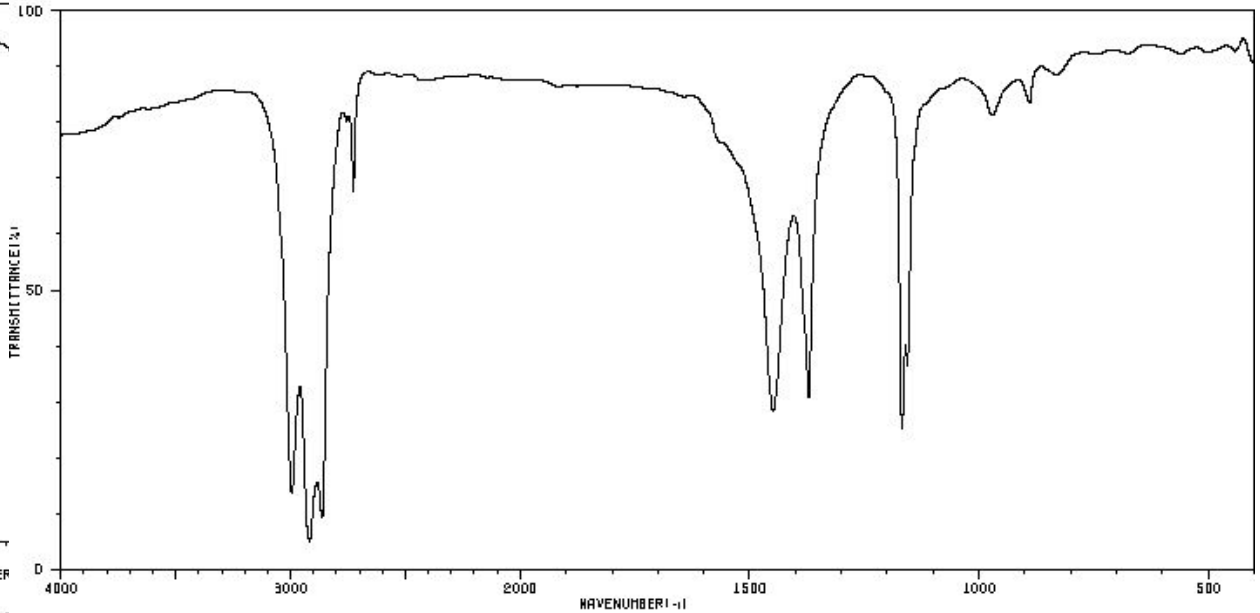


3084	62	1649	31	1224	81	802	77
2969	4	1461	28	1199	79	540	81
2939	16	1418	70	1089	70		
2924	23	1376	69	1064	81		
2881	21	1317	81	1048	84		
2726	84	1274	86	1006	79		
1782	81	1267	84	888	13		

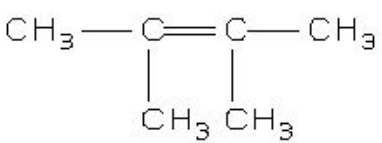
HIT-NO=2802 | SCORE= ( ) | SDBS-NO=4816 | IR-NIDA-03378 : LIQUID FILM

2,3-DIMETHYL-2-BUTENE

C_6H_{12}



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		

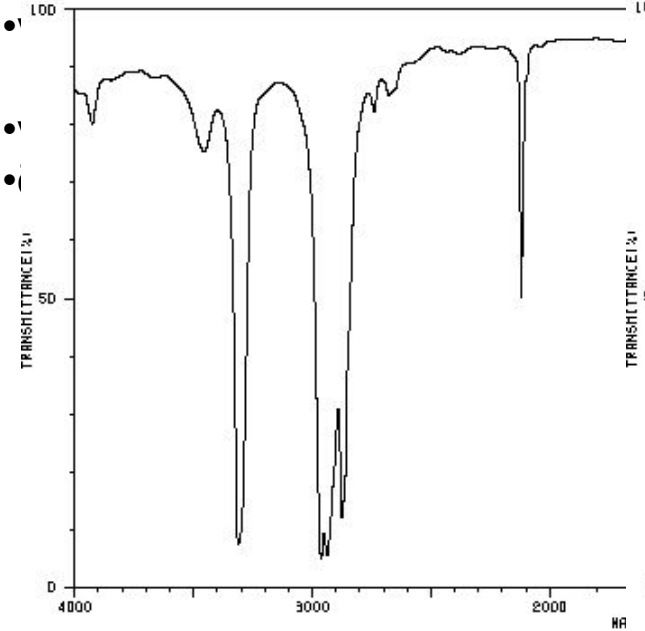


Алкины

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

1-HEXYNE

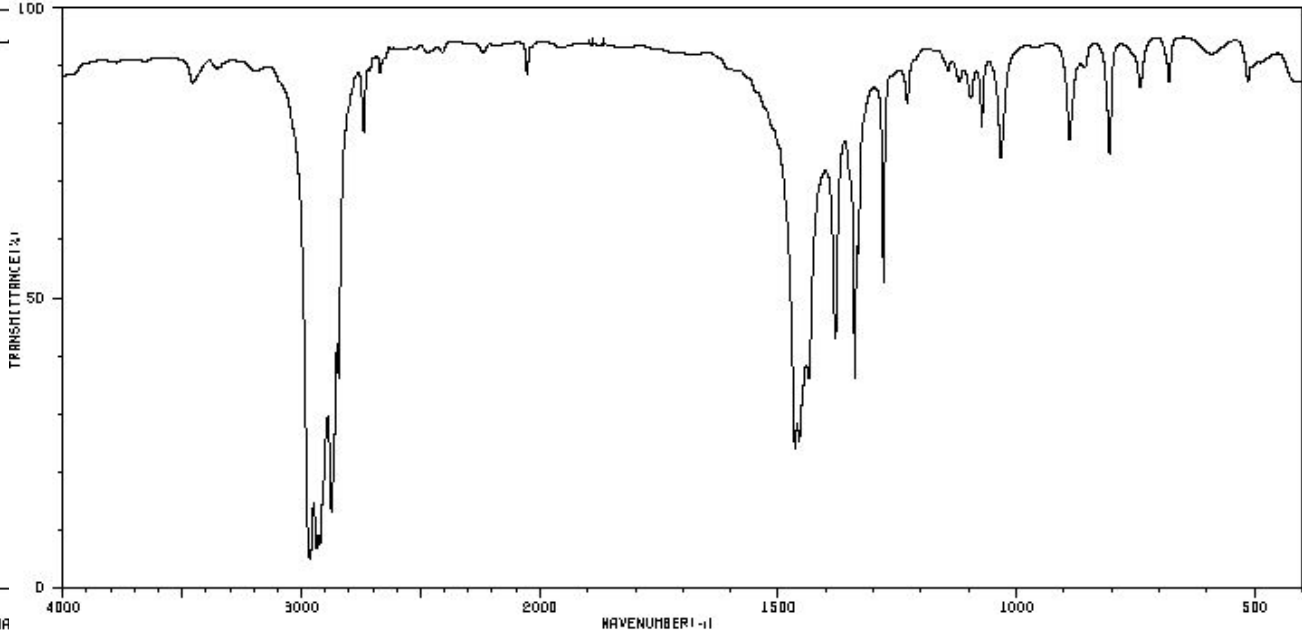
C_6H_{10}



HIT-NO=4049	SCORE= ( )	SDBS-NO=10231	IR-NIDA-02550 : LIQUID FILM

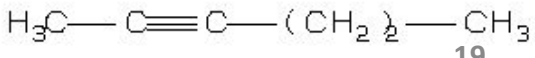
2-HEXYNE

C_6H_{10}



3926	77	2679	81	1432	39	1260	49	740	
3455	72	2120	49	1380	46	1107	62	730	
3311	7	2097	84	1366	68	1063	84	630	
2962	4	1717	86	1344	64	983	81	666	
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		

3468	84	2739	77	1340	36	1073	77	606	86
3354	86	2671	86	1333	55	1033	72		
2964	4	2054	84	1279	50	889	74		
2936	6	1466	29	1229	81	806	72		
2922	7	1456	24	1144	86	740	84		
2875	12	1438	34	1120	84	679	84		
2844	36	1380	41	1096	81	614	84		



•ν(C-H) 3100 -

•δ (C-H) внепл вные

полосы погл

•Полосы плос

•Обертоны ил л.).

Вид этих пол

•Скелетные к

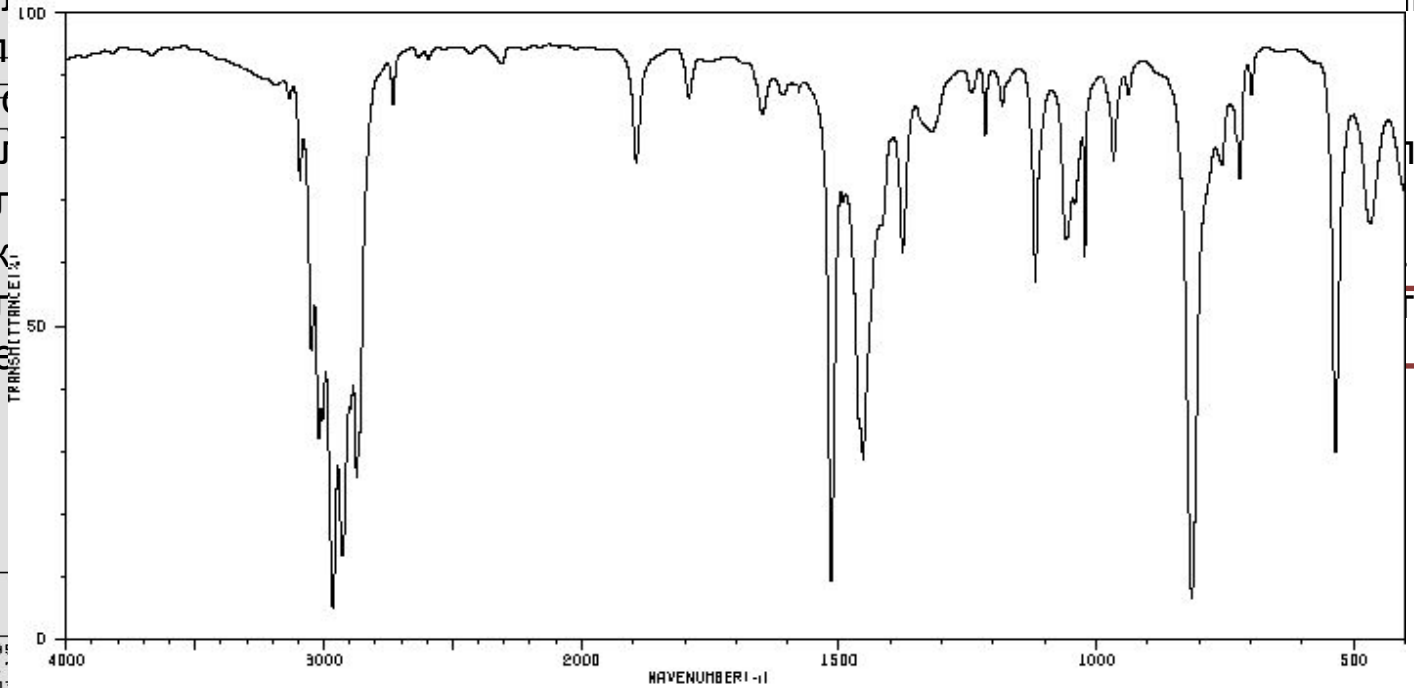
•Полосы скел т природы

заместителе

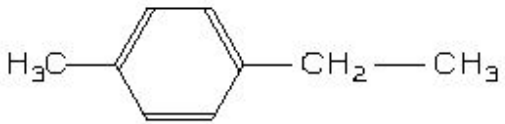
HIT-NO=1578	SCORE= ( )	SDBS-NO=1818	IR-NIDA-63645 : LIQUID FILM

P-ETHYLTOLUENE

C_9H_{12}



3136	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	1068	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 см$^{-1}$. Эта полоса обычно наблюдается в разбавленных растворах гидроксилсодержащих соединений в инертных растворителях.

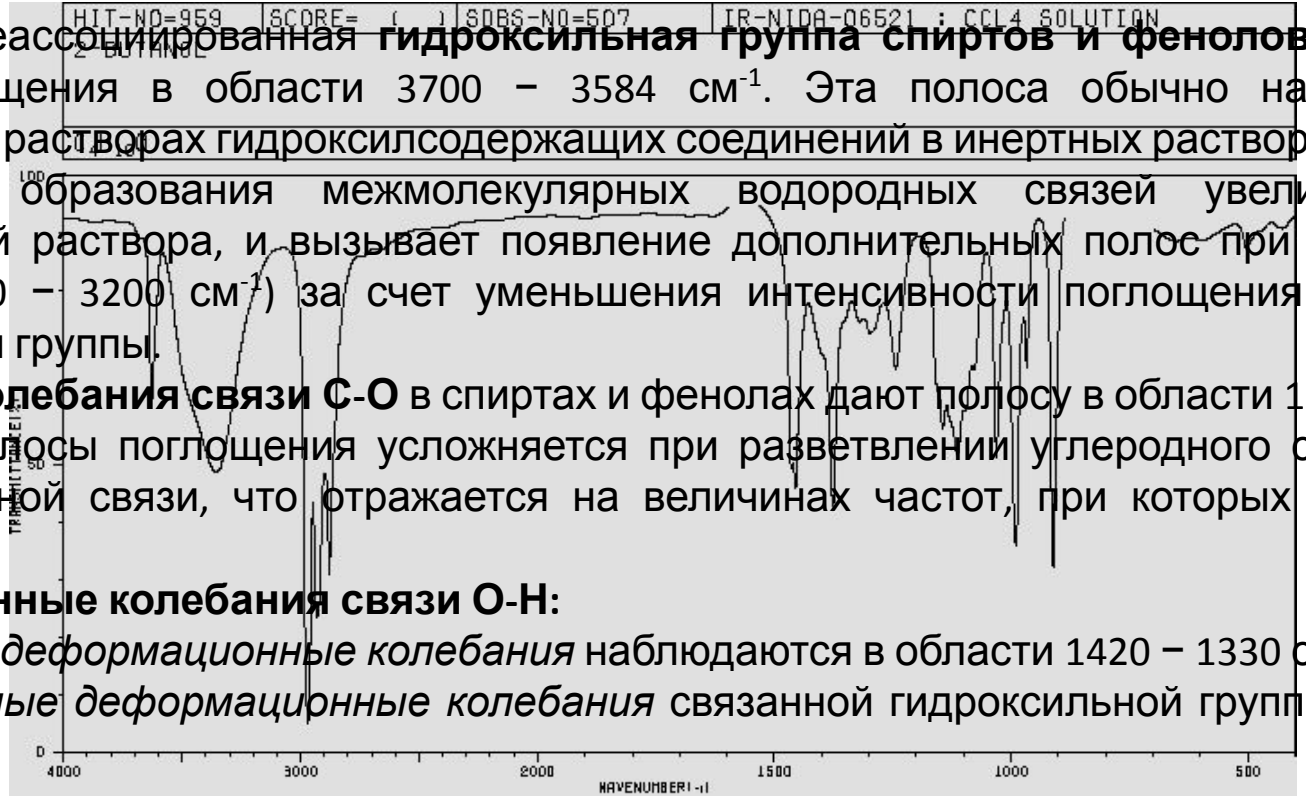
Возможность образования межмолекулярных водородных связей увеличивается с концентрацией раствора, и вызывает появление дополнительных полос при более низких частотах (3550 − 3200 см$^{-1}$) за счет уменьшения интенсивности поглощения «свободной» гидроксильной группы.

Валентные колебания связи С-О в спиртах и фенолах дают полосу в области 1260 − 1000 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.

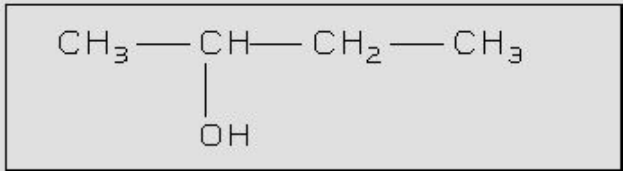
Деформационные колебания связи О-Н:

Плоскостные деформационные колебания наблюдаются в области 1420 − 1330 см-1;

Внеплоскостные деформационные колебания связанной гидроксильной группы − в области 769 − 650 см-1.



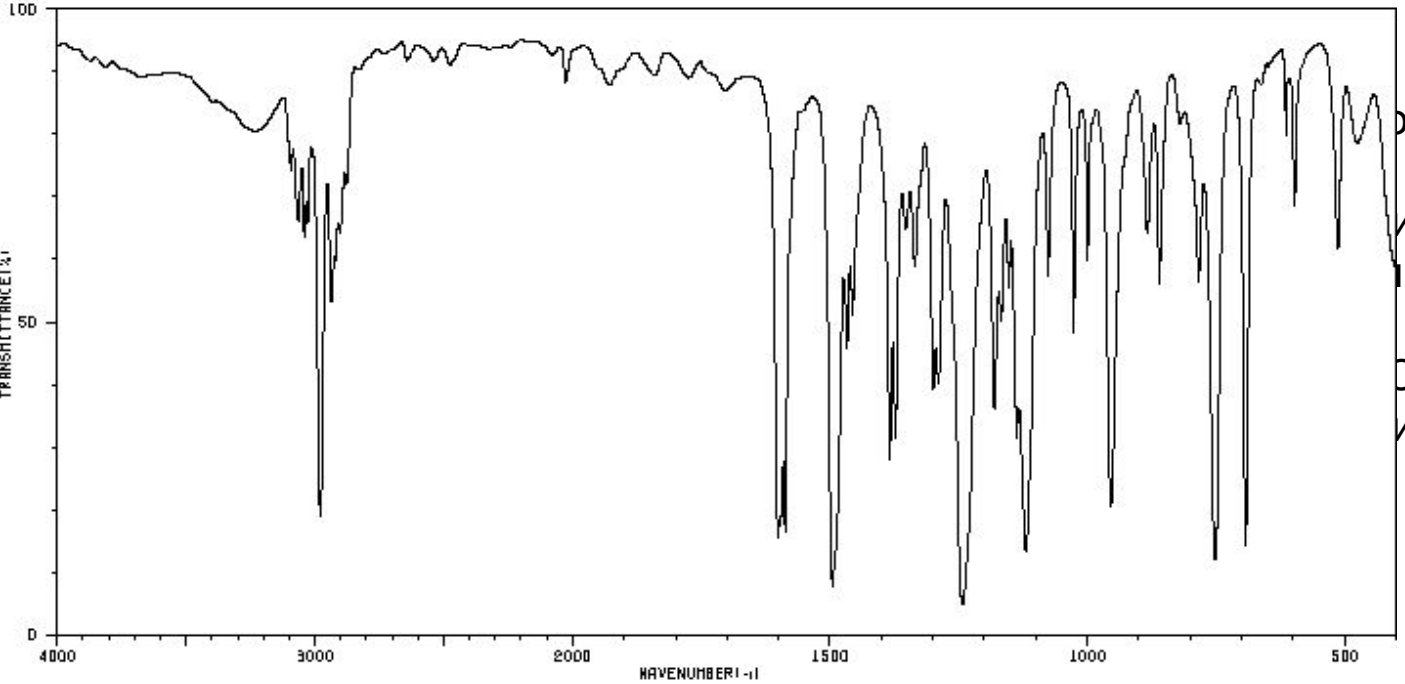
3627	68	1376	41	967	64
3355	47	1300	70	911	31
2969	4	1244	64	505	84
2930	22	1146	69	600	84
2879	30	1114	50		
1466	47	1032	49		
1466	44	990	36		



HIT-NO=1887	SCORE= ( )	SDBS-NO=2417	IR-NIDA-64319 : LIQUID FILM

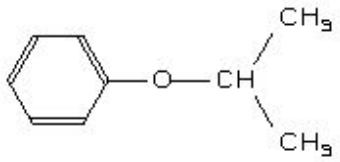
ISOPROPOXYBENZENE

$C_9H_{12}O$



Валентные ой полосы поглощения,
Алициклич ия в области 115 иями C-O-C. Полоса си
Арилалкил C проявляется ия – около 1075 − 1020 с

3064	64	1601	14	1373	30	1168	47	964	20
3041	60	1596	18	1353	62	1153	53	884	62
3028	62	1587	15	1336	57	1138	30	860	53
2978	18	1496	7	1300	37	1119	13	784	63
2935	50	1467	43	1290	38	1077	55	752	11
2922	57	1458	49	1243	4	1027	46	693	13
2902	62	1384	26	1181	36	1000	67	614	68



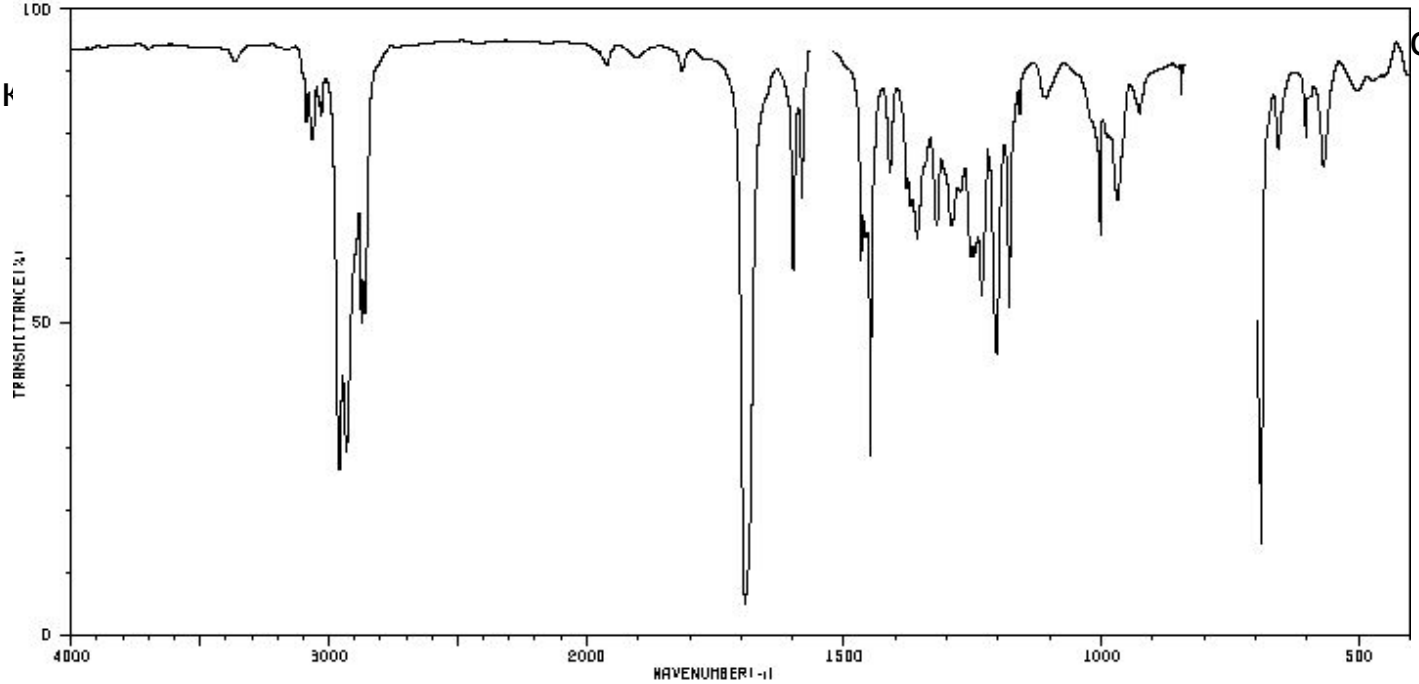
Валентные к

Валентные к

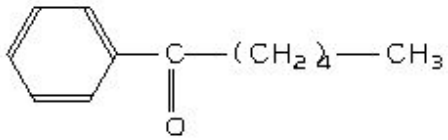
с).

см$^{-1}$ (сл-ср.),

HIT-NO=120	SCORE= ( )	SDBS-NO=4834	IR-NIDA-07963 : CCL4 SOLUTION
HEXANOPHENONE			
$C_{12}H_{16}O$			



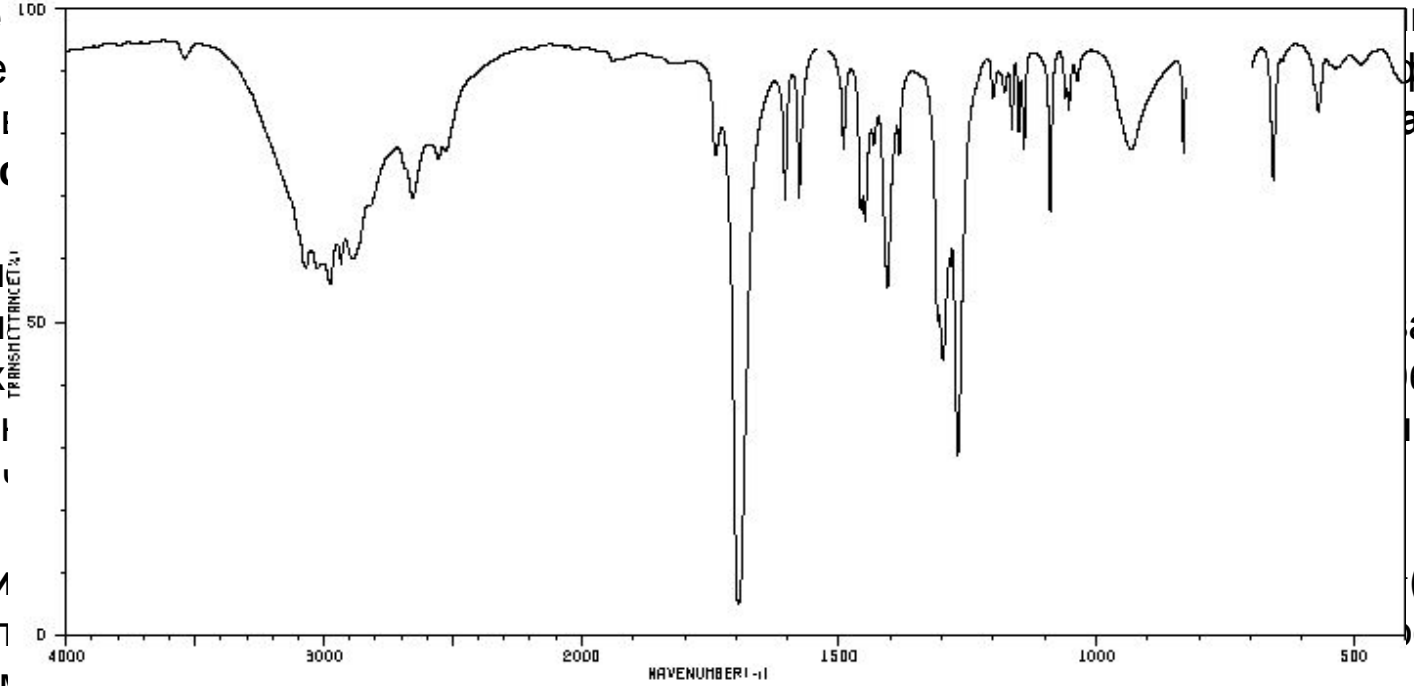
3088	79	1693	4	1379	68	1232	62	969	66
3065	77	1599	55	1371	66	1222	72	932	81
3030	79	1582	66	1358	80	1203	49	926	79
2959	26	1467	67	1320	62	1180	60	690	13
2932	28	1458	60	1291	62	1159	79	656	74
2874	47	1449	27	1253	58	1108	81	602	77
2861	49	1411	70	1246	68	1002	62	669	72



HIT-NO=1296	SCORE= ( )	SDBS-NO=2628	IR-NIDA-06879 : CCL4 SOLUTION

O-TOLUIC ACID

$C_8H_8O_2$

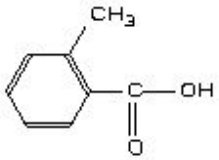


Валентные ...юдаются только в оче... фазе. Для димеро... **алентных колебаний** ...

Полосы **вал**... мономеры н... ание водородных... 6 см$^{-1}$). Ненасыщен... ительно уменьшают ...

Деформаци... (ср). Внеплоскост... са в спектрах ди...

3072	67	1740	74	1460	64	1270	27	1061	81
3005	57	1695	4	1433	74	1201	81	1053	81
2975	53	1605	66	1407	53	1179	84	1037	64
2933	67	1677	66	1383	74	1166	77	933	74
2887	58	1527	95	1309	47	1151	77	831	74
2656	68	1492	74	1298	42	1141	74	657	70
2565	72	1467	66	1284	67	1090	64	669	81

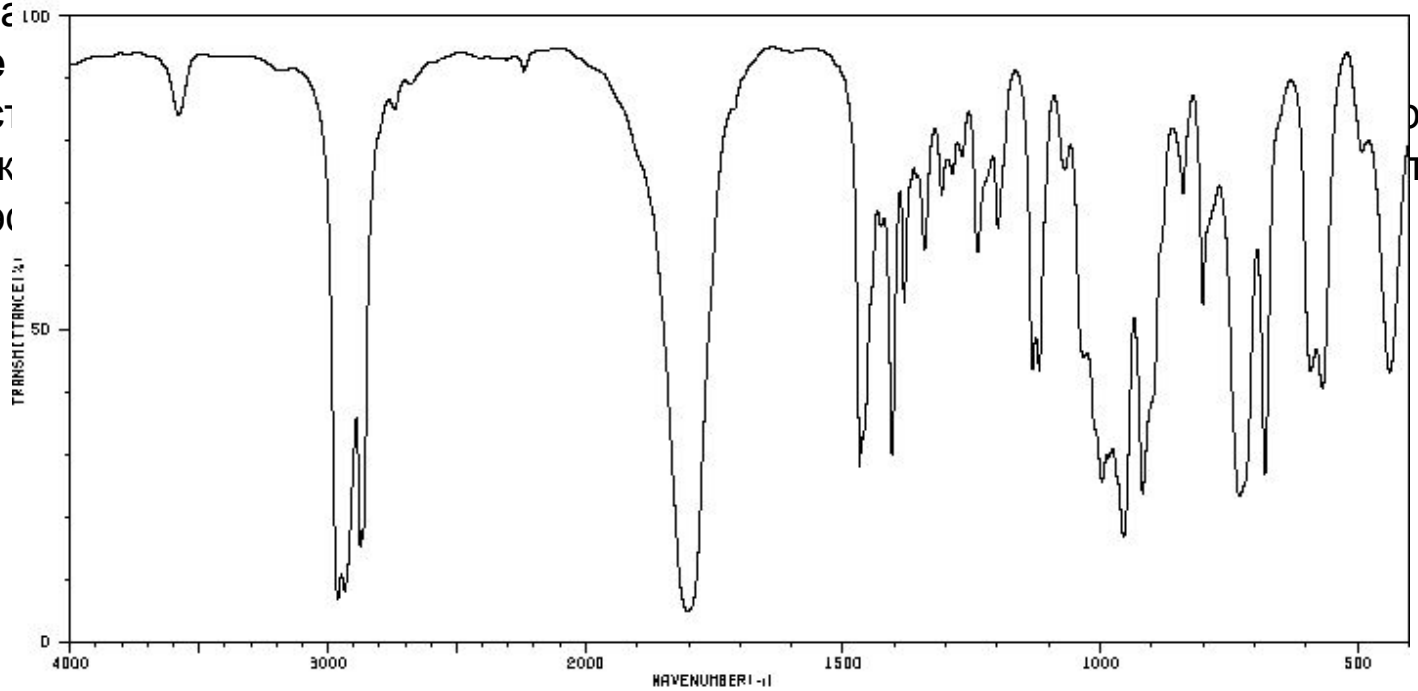


Валентные м$^{-1}$;
формиа
Валентные
взаимодейст овое
намного важ туре носят
название «эс

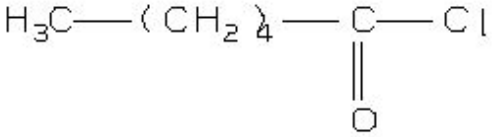
HIT-NO=4047	SCORE= ( )	SDBS-NO=10229	IR-NIDA-03976 : LIQUID FILM

HEXANOYL CHLORIDE

$C_6H_{11}CLO$



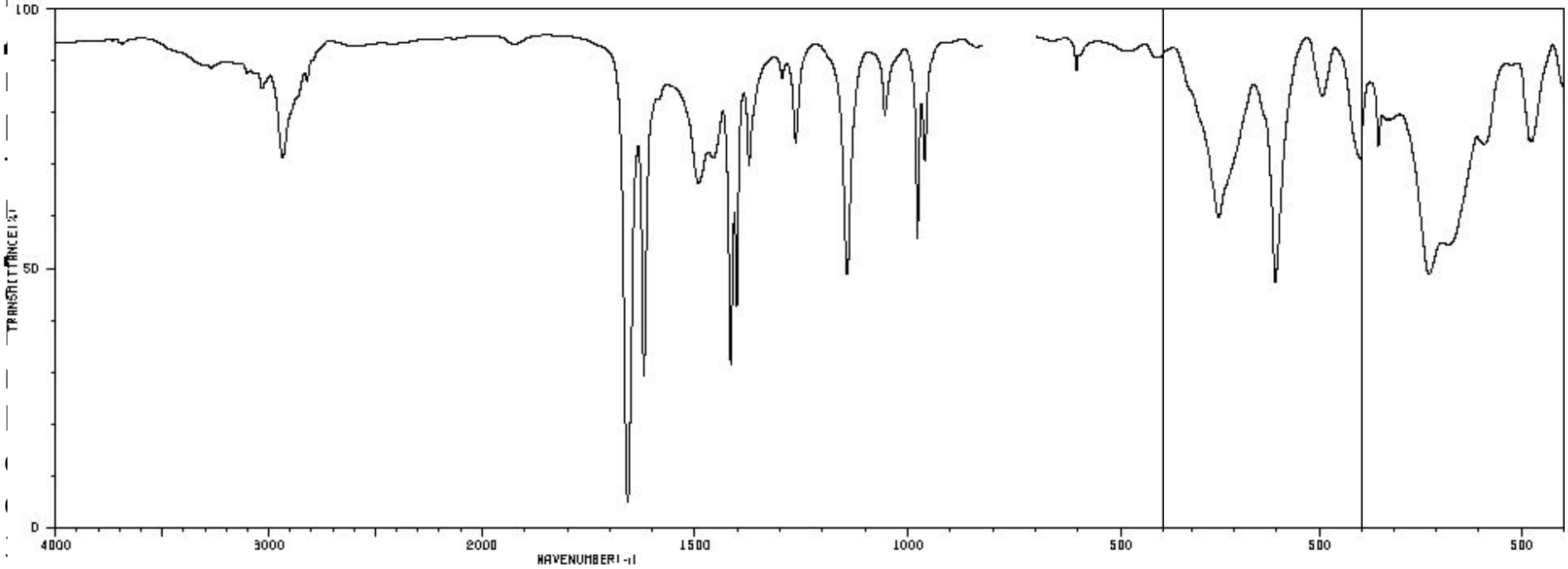
3680	81	1468	26	1288	72	997	24	692	42
2961	6	1461	31	1269	74	955	16	584	43
2935	7	1427	64	1239	80	918	22	577	42
2876	14	1406	28	1199	64	840	68	569	38
2864	15	1381	52	1132	42	801	52	491	74
2739	81	1342	60	1119	42	730	22	436	41
1800	4	1308	68	1069	72	680	26		



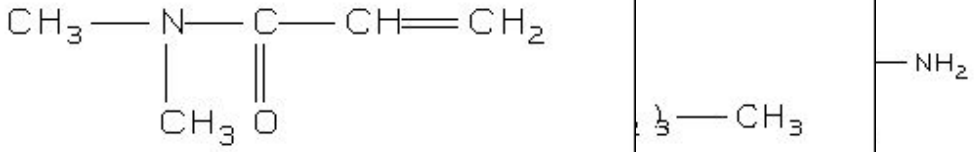
HIT-NO=177	SCORE= ( )	SDBS-NO=4620	IR-NIDA-07373 : CCL4 SOLUTION	FILM	C

N,N-DIMETHYLACRYLAMIDE

C_5H_9NO



3032	81	1402	41	960	68
2934	68	1373	66	603	84
2820	81	1298	64		
1658	4	1264	72		
1620	28	1143	47		
1492	64	1054	77		
1416	30	977	69		



Пер

Вал

(анти

Деф

Втор

Вал

инте

Деф

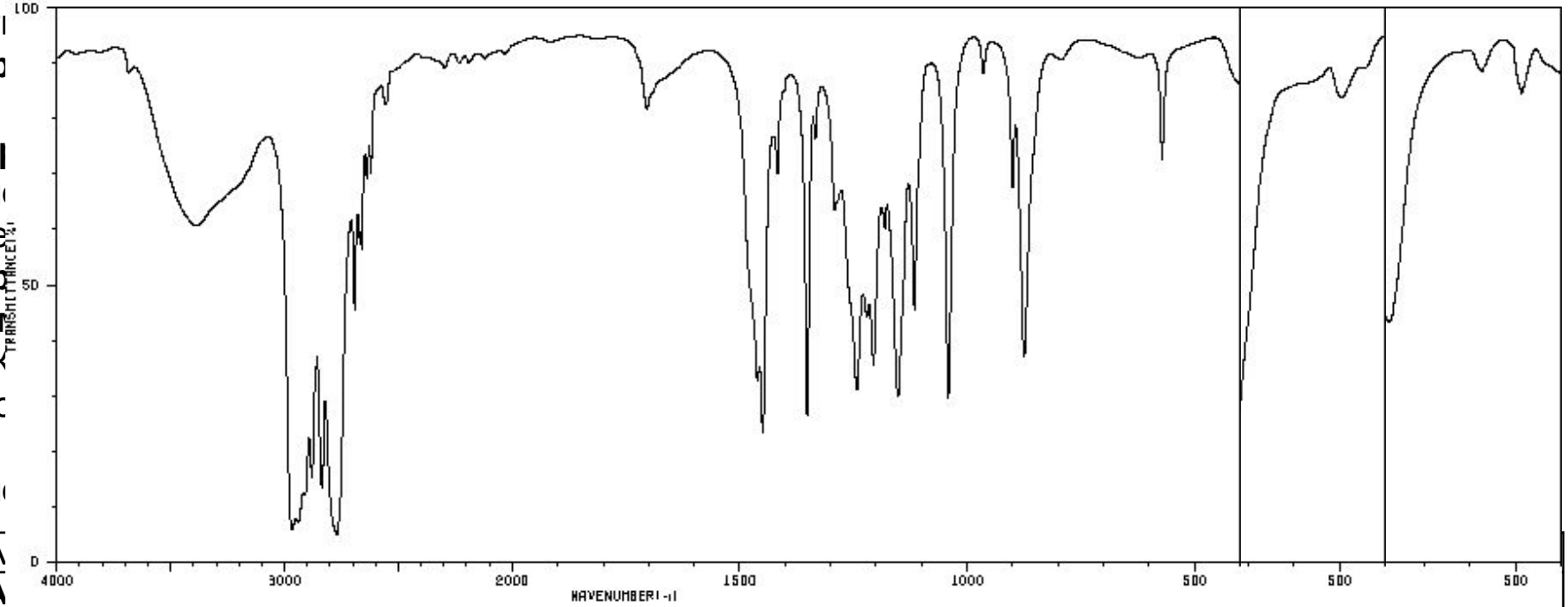
Аром

В ИК

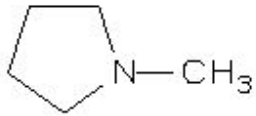
полос

Вал

HIT-NO=4228	SCORE= ( )	SDBS-NO=10636	IR-NIDA-03330 : LIQUID FILM		M
N-METHYLPYRROLIDINE					
$C_5H_{11}N$					



3686	84	2692	49	1704	79	1243	29	966	64
3385	58	2671	57	1461	31	1221	42	900	64
2966	5	2661	55	1450	22	1206	34	875	35
2940	7	2638	66	1417	68	1181	58	672	70
2880	14	2621	68	1352	25	1153	28		
2835	12	2555	79	1334	74	1116	49		
2770	4	2296	86	1292	60	1041	28		



Азот-содержащие соединения, галогениды

Нитрилы (валентное -C≡N): 2260 – 2240 см$^{-1}$ (ср.)

Нитросоединения (-NO_2): антисимметричные валентные колебания N=O: 1661 – 1499 см$^{-1}$ (с);
симметричные валентные колебания N=O: 1389 – 1259 см$^{-1}$ (с)

Области поглощения валентных колебаний связей C-Hal

Галогенид	Галоген	Частоты валентных колебаний связи C-Hal, см$^{-1}$
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)