



Использование методов спектроскопии для установления структуры соединения

Инфракрасная спектроскопия



* Инфракрасная спектроскопия

- * **ИК-спектроскопия**, подобно ААС и спектроскопии видимого и УФ-диапазонов, относится к группе абсорбционных спектроскопических методов анализа. В основе таких методов лежит поглощение молекулами аналита электромагнитного излучения определенной длины волны, что приводит к их переходу в возбужденное состояние.
- * Поглощением в инфракрасной области обладают молекулы, дипольные моменты которых изменяются при возбуждении колебательных движений ядер.
- * Метод инфракрасной спектроскопии является универсальным физико-химическим методом, который применяется в исследовании структурных особенностей различных органических и неорганических соединений.
- * Инфракрасные спектры могут быть получены в различных агрегатных состояниях веществ и используются для идентификации, количественного анализа, а также для

* Инфракрасная спектроскопия

- * ИК-излучение включает красный свет видимого диапазона и охватывает диапазон длин волн от 800 нм до 500 мкм.
- * По сравнению с другими спектроскопическими методами ИК-спектроскопия включает самый большой диапазон спектра, вследствие чего этот метод далее можно разделить на несколько подвидов.
- * Так, диапазон длин волн от 2,5 до 50 мкм (2500-50000 нм) называется средней инфракрасной областью (СИК), или фундаментальным диапазоном.

Наиболее часто используется спектральная область от 2,5 до 20 мкм (4000—500 см⁻¹).

* Инфракрасная спектроскопия

* Поглощение **СИК**-излучения **воздействует на колебательные и вращательные колебания молекул**, поэтому ИК-спектроскопия этого диапазона также называется **«колебательной спектроскопией»**.

* Для возбуждения колебаний молекулы требуется меньше энергии, чем для перевода электронов на вышележащие энергетические уровни. **Поэтому при воздействии ИК-излучения, энергия которого меньше, чем у ультрафиолетового и видимого излучения, происходит возбуждение именно колебательных переходов в молекуле**



Инфракрасная спектроскопия

* Наша кожа воспринимает ИК-излучение в форме тепла, поэтому его еще называют «тепловым излучением».

* В связи с этим источники ИК-излучения используются в электрокаминах или лампах красного света, которые, наряду с невидимым тепловым излучением, испускают также видимый красный свет.

* Диапазон ИК-излучения, который охватывает длины волн от 800 до 2500 нм, называется ближней ИК-областью (БИК).

* БИК-спектры информативнее обычных, однако менее наглядны из-за многочисленных перекрываний полос.

Для получения необходимой информации требуется дорогостоящее и автоматизированное вычислительное оборудование.

Тем не менее, интерес к этому методу анализа в химико-фармацевтической и пищевой промышленности постоянно растет.

Применение инфракрасной спектроскопии

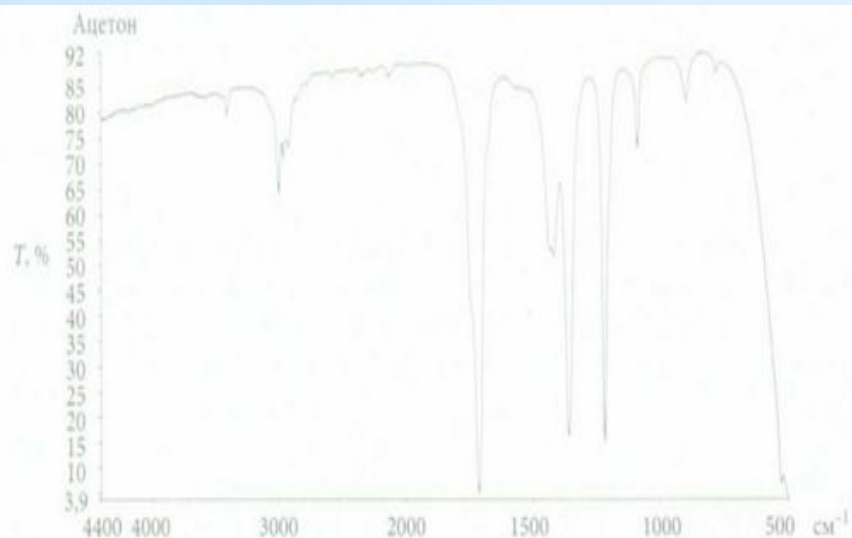


Рис. 3.27. ИК-спектры ацетона и этанола

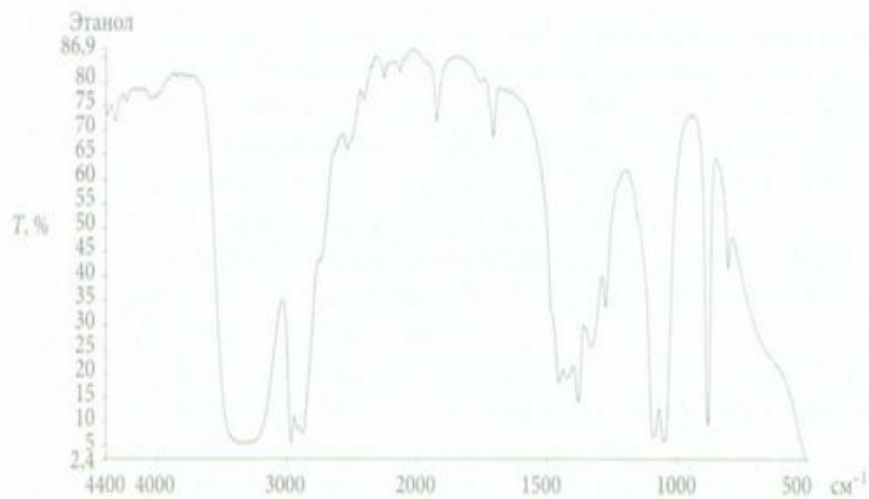


Рис. 3.27. Окончание

* ИК-спектроскопию в фундаментальной области преимущественно **используют для идентификации веществ**, так как каждая химическая связь дает свою полосу в ИК-спектре.

* Каждый инфракрасный спектр характеризуется серией полос поглощения, максимумы которых определяются волновым числом γ или длиной волны λ и интенсивностью максимумов поглощения.

* Волновое число γ , измеряемое в обратных сантиметрах (см^{-1}), определяется из соотношения:

$$*\gamma = 10^4 / \lambda ,$$

* где λ — длина волны в микрометрах (мкм).

* Обычно при записи спектра на оси абсцисс откладывается в линейной шкале значение волнового числа γ (**в см^{-1}**), на оси ординат — величина пропускания **T (в %)**.

* По ИК-спектрам путем их сравнения со справочными таблицами можно распознать скелет и функциональные группы молекул (рис. 3.27).

* Применение инфракрасной спектроскопии

- * Идентификация лекарственного вещества может быть проведена путем сопоставления ИК-спектра исследуемого вещества с аналогичным спектром его стандартного образца или с его стандартным спектром.
- * В первом случае ИК-спектры снимают последовательно на одном и том же приборе в одинаковых условиях (агрегатное состояние образца, концентрация вещества, скорость регистрации и т. п.).
- * Во втором случае следует строго руководствоваться условиями, приведенными для стандартного спектра (концентрация вещества, степень пропускания для основных полос и т. п.).
- * На иллюстрации видно, что относительно узкие полосы поглощения в ИК-спектре, контрастирующие с полосами на видимом либо УФ-спектре, упрощают обработку ИК-спектров. Таким образом, даже беглый анализ ИК-спектра дает представление о том, относится исследуемое соединение к классу спиртов или кетонов (см. рис. 3.27).
- * Поэтому начиная с середины прошлого столетия ИК-спектроскопия вошла в число важнейших методов анализа органических и неорганических соединений, став к настоящему времени непременной составляющей характеристики веществ.
- * *Интерпретация спектров затрудняется в том случае, если проба представляет собой смесь веществ, в результате чего нельзя однозначно идентифицировать отдельные полосы*

* Применение инфракрасной спектроскопии

- * Обычно используют ИК-спектры, снятые с таблетками бромида калия или с пастами (суспензиями) в вазелиновом масле.
- * Сопоставление ИК-спектров рекомендуется начинать с анализа характеристических полос, которые обычно хорошо проявляются на спектрах, и лишь при их совпадении сопоставляют низкочастотную область.
- * Для низкочастотного интервала $1350\text{--}400\text{ см}^{-1}$ характерен специфический набор полос, который называют областью «отпечатков пальцев».
- * Полное совпадение полос поглощения в ИК-спектрах свидетельствует об идентичности вещества.

Волновые числа – характеристика энергии излучения в инфракрасной спектроскопии

По традиции единицей измерения энергии излучения является волновое число $\bar{\nu}$. Волновое число $\bar{\nu}$ является величиной, обратной длине волны λ , с единицей измерения м^{-1}

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.29)$$

На практике обычно используют величину $1/\text{см} = \text{см}^{-1}$, которая характеризует количество волн, приходящихся на один сантиметр. Используя значение скорости света в вакууме c , можно выразить связь между волновым числом $\bar{\nu}$, длиной волны λ и частотой ν электромагнитного излучения:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{c} \nu, \quad (3.30)$$

где $\bar{\nu}$ – волновое число, м^{-1} ; λ – длина волны м; c – скорость света ($c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ м/с}$); ν – частота, с^{-1} .

Примечание

Чем больше волн приходится на один сантиметр, тем меньше должно быть значение длины волны λ , и тем выше энергия излучения.

Абсорбция излучения инфракрасного диапазона

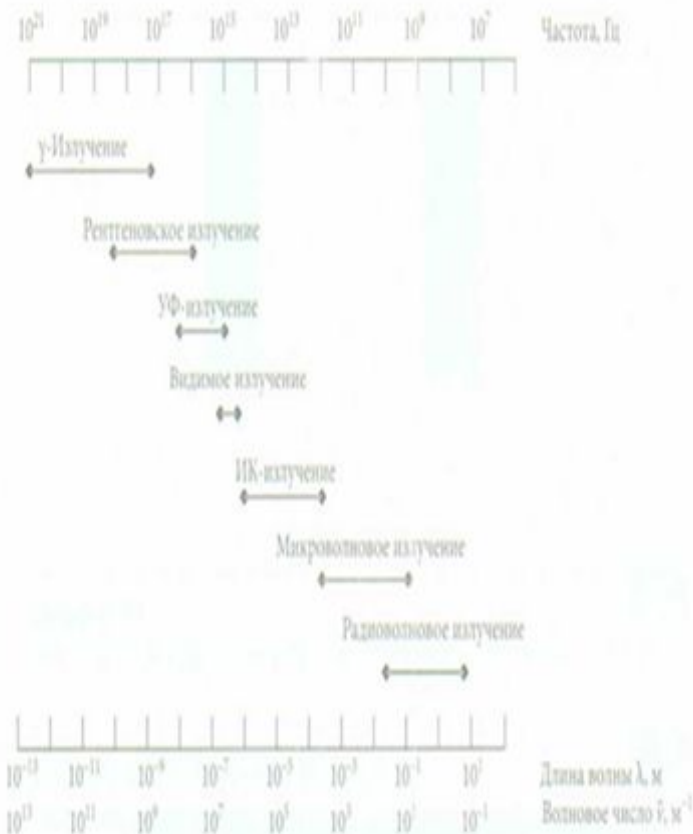


Рис. 3.2. Электромагнитный спектр

Молекула поглощает излучение, если может находиться в разных энергетических состояниях, различие между которыми соответствует квантам энергии излучения.

Атомы в молекулах связаны друг с другом и находятся в постоянном движении. За счет колебаний атомов изменяются длины связей и углы между связями в молекулах. Частоты таких колебаний имеют значение порядка 10^{13} колебаний в секунду, что соответствует ИК-области спектра.

Абсорбция излучения инфракрасного диапазона

Если на молекулу воздействует ИК-излучение широкого спектра, то он будет поглощать только то излучение, которое вызывает изменения ее колебательных состояний. В таком случае говорят, что молекула находится в *резонансе* с электромагнитным излучением. Оставшееся непоглощенное излучение проходит через вещество пробы, и его интенсивность не уменьшается.

Определение «резонанс»

Под понятием «резонанс» в ИК-спектроскопии понимают оптимальную передачу энергии при равенстве частот двух колебательных систем.

Наглядное представление об изменении колебательного состояния простой молекулы можно получить на примере двухатомной молекулы. Для упрощения представим, что атомы имеют шарообразную форму, а связь между ними подобна пружине, сила которой эквивалентна силе связи между атомами. Если вызвать колебание такой системы с помощью удара, то частота колебаний ν может быть описана уравнением классической механики

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (3.31)$$

где ν — частота колебаний, с^{-1} ; π — константа ($\sim 3,141592$); k — силовая постоянная, Н/м ; μ — так называемая приведенная масса, кг

Абсорбция излучения инфракрасного диапазона

Изменение энергии двухатомной молекулы за счет колебаний по связи между атомами схематически изображено на рис. 3.28



Величина силовой постоянной k (часто называемой модулем упругости) непосредственно зависит от прочности связи между атомами. Чем больше значение k , тем сильнее связь. И наоборот, малое значение k свидетельствует о наличии слабой связи. Увеличение значения k при одинаковой массе μ приводит к возрастанию частоты колебаний ν .

Символ μ в выражении (3.31) означает величину сокращенной массы, рассчитать которую можно на основании масс двух шаров (в данном случае — атомов):

Абсорбция излучения инфракрасного диапазона

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (3.32)$$

- * где μ — приведенная масса, кг; m_1 — атомная масса фрагмента 1, кг (т. е. первого атома); m_2 — атомная масса фрагмента 2, кг (т. е. второго атома).
- * При значительной разнице в массе двух атомов величина приведенной массы практически соответствует массе более легкого атома.
- * Величину приведенной массы бромистого водорода (HBr) рассчитывают по (3.33), причем массы атомов H и Br составляют $m(\text{H}) = 1,674 \cdot 10^{-27}$ кг и $m(\text{Br}) = 1,327 \cdot 10^{-25}$ кг.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг} \times 1,327 \cdot 10^{-25} \text{ кг}}{1,674 \cdot 10^{-27} \text{ кг} + 1,327 \cdot 10^{-25} \text{ кг}} = 1,653 \cdot 10^{-27} \text{ кг}. \quad (3.33)$$

Абсорбция излучения инфракрасного диапазона

- * Если массы обоих атомов (μ , следовательно, значения приведенной массы μ) велики, то при одинаковой силе связи k частота колебаний ν оказывается низкой. И наоборот, если массы атомов и, соответственно, приведенные массы малы, то частоты колебаний ν будут значительно больше.
- * Согласно (3.33), частоты колебаний ν возрастают с увеличением силовых констант связей k при постоянстве значений приведенных масс.

Примечание

- * Величина энергии, требуемой для возбуждения колебаний между двумя атомами, тем больше, чем легче атомы и чем прочнее связь между ними. При этом величина энергии прямо пропорциональна частоте колебаний ν и волновому числу $\bar{\nu}$.

колебания

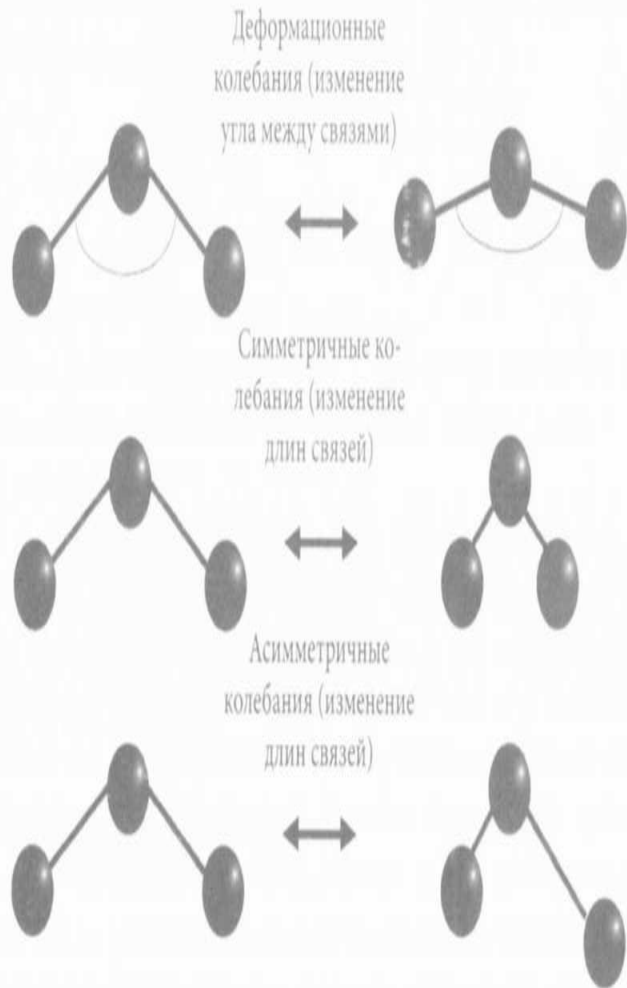


Рис. 3.29. Три основных колебания молекулы воды (H_2O)

Для двухатомных молекул, в которых оба атома связаны друг с другом, возможен лишь один тип колебаний.

Обе материальные точки перемещаются вокруг оси равновесия.

Однако если молекула состоит более чем из двух атомов, то она может иметь большее количество основных форм колебаний. Такие колебания называют **основными (нормальными)** (рис. 3.29).

Основные (нормальные) колебания

Для каждой *изогнутой* молекулы максимальное число основных колебаний может быть рассчитано с помощью уравнения

$$F = 3 \cdot N - 6$$

В выражении величина **N** означает количество атомов в молекуле.

Следовательно, для изогнутых молекул воды при числе атомов 3 возможно три основных колебания $F = 3 \cdot 3 - 6 = 3$. Они изображены на рис. 3.29.

Для молекулы воды это

деформационные колебания (изменение угла между связями),

симметричные колебания (изменение длин связей),

асимметричные колебания (изменение длин связей).

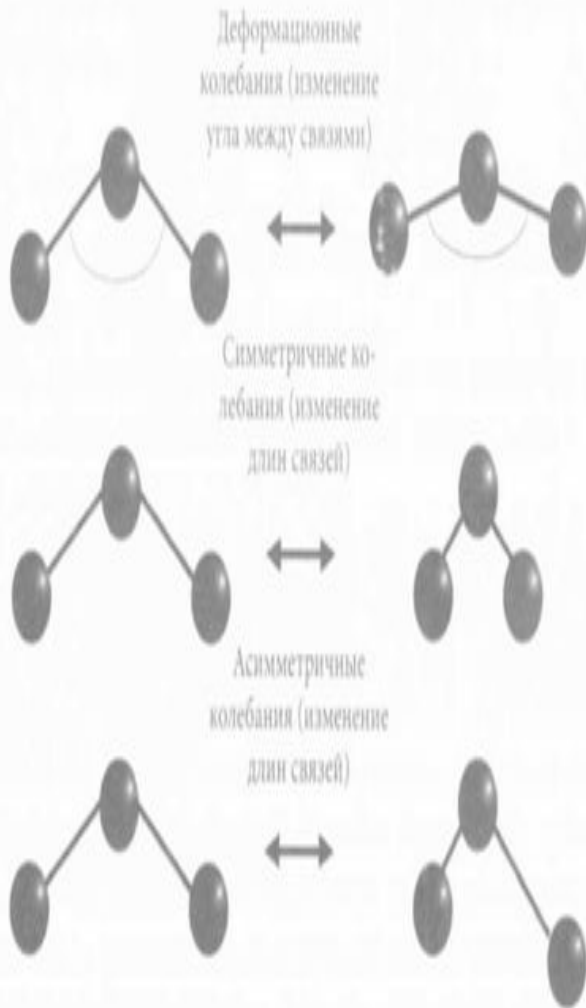


Рис. 3.29. Три основных колебания молекулы воды (H_2O)

Основные (нормальные) колебания

Количество колебаний *линейной* молекулы, например диоксида углерода CO_2 , можно рассчитать уравнением

$$F = 3 \cdot N - 5$$

Для линейных молекул CO_2 число основных колебаний $F = 3 \cdot 3 - 5 = 4$.

На рис. 3.30 изображены четыре колебания (симметричное, асимметричное, деформационное, деформационное).

Два из них (третье и четвертое) имеют одинаковые энергии, а угол между направлениями колебаний составляет 90° .

Подобные колебания с равными энергиями называют

«**вырожденными**».

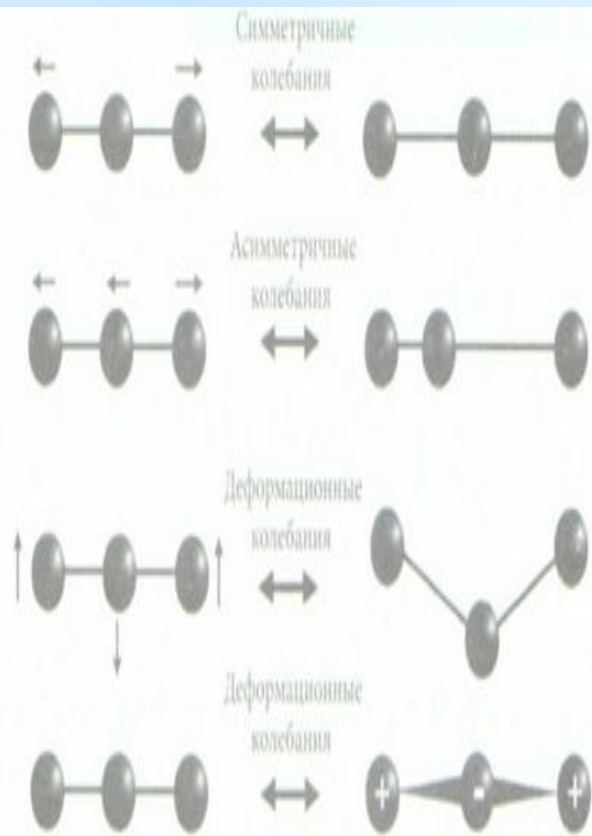


Рис. 3.30. Четыре основных колебания молекулы CO_2

* Основные нормальные колебания

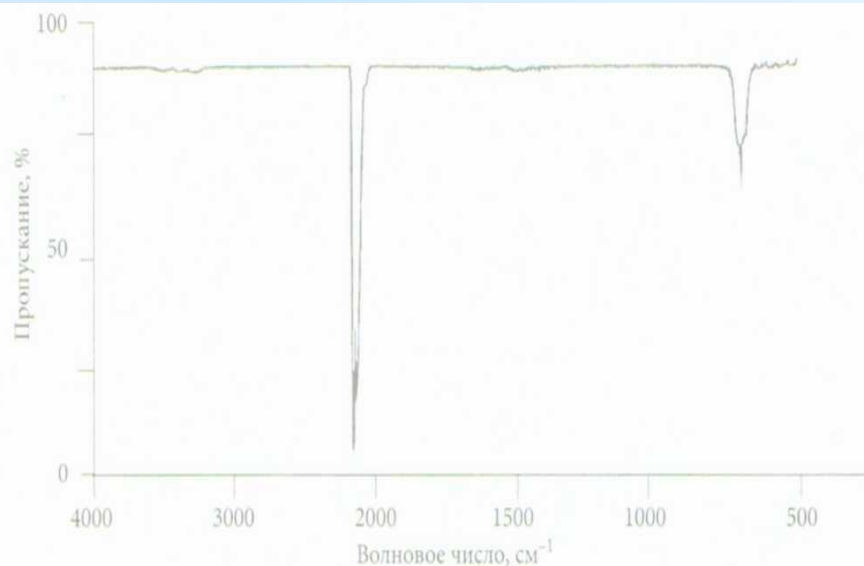


Рис. 3.31. Ультрафиолетовый спектр CO_2

Изображение всех типов основных колебаний даже для такой простой молекулы не представляется возможным, так как часто различные колебания молекул проявляются в виде их сложных комбинаций.

Вследствие этого колебания, в которых принимают участие очень большое количество атомов молекулы, называют **скелетными**.

Поглощение ИК-излучения вызывает изменение длины связей и углов между связями в молекулах.

* В спектре CO_2 (рис. 3.31) наблюдаются только общие полосы двух колебаний (при $\nu = 667 \text{ см}^{-1}$).

* Количество возможных основных колебаний быстро возрастает при увеличении числа атомов в молекуле. Например, маленькая изогнутая (зигзагообразная) молекула бутана (C_4H_{10}) обладает $F=14 \cdot 3 - 6 = 36$ основными колебаниями.

Основные (нормальные) колебания

Колебания, которые приводят к изменению длин связей между двумя атомами, называют валентными (или колебаниями длин связей).

Для их обозначения принято использовать букву ν . Индекс содержит информацию о том, являются ли колебания симметричными ($\nu_{\text{см}}$) или асимметричными ($\nu_{\text{асм}}$).

Если изменяются углы между связями в молекуле, то такие колебания относят к деформационным.

Для их обозначения используется греческая буква δ с соответствующими нижними индексами $\delta_{\text{см}}$ и $\delta_{\text{асм}}$.

Далее их можно разделить на другие типы колебательных движений, причем последние могут образовывать различные комбинации.

Инфракрасный спектр

Типичный диапазон длин волн ИК-спектра составляет около 4000 см^{-1} (высокая энергия) и 400 см^{-1} (низкая энергия), откладываясь слева направо по оси x .

Так как для удлинения связи требуется больше энергии, чем для изменения ее угла, полосы валентных колебаний проявляются в левой части спектра, представляющей колебания с более высокими энергиями. Соответственно, деформационные колебания наблюдаются при меньших значениях волновых чисел — или, иначе, при более низких энергиях.

Примечание

Если деформационные колебания наблюдаются при низких значениях волновых чисел (правая сторона ИК-спектра), то валентные — при более высоких значениях их энергий (левая часть спектра).

В зависимости от энергии падающего ИК-излучения по оси y откладывают пропускание излучения T (в %). Это означает, что при отсутствии поглощения излучения $T = 100\%$. И наоборот, маленькое значение пропускания T означает, что образец поглотил существенную часть падающего излучения.

Аппаратура, применяемая в инфракрасной спектроскопии

Конструкция ИК-спектрометра (рис. 3.32) подобна устройству приборов, используемых в спектроскопии видимого и УФ-диапазонов.

Ее основными элементами являются:

- * источник ИК-излучения:
- * интерферометр (модулятор), который позволяет устанавливать определенное значение волнового числа γ ;
- * держатель для пробы:
- * детектор, который регистрирует интенсивность проходящего излучения:

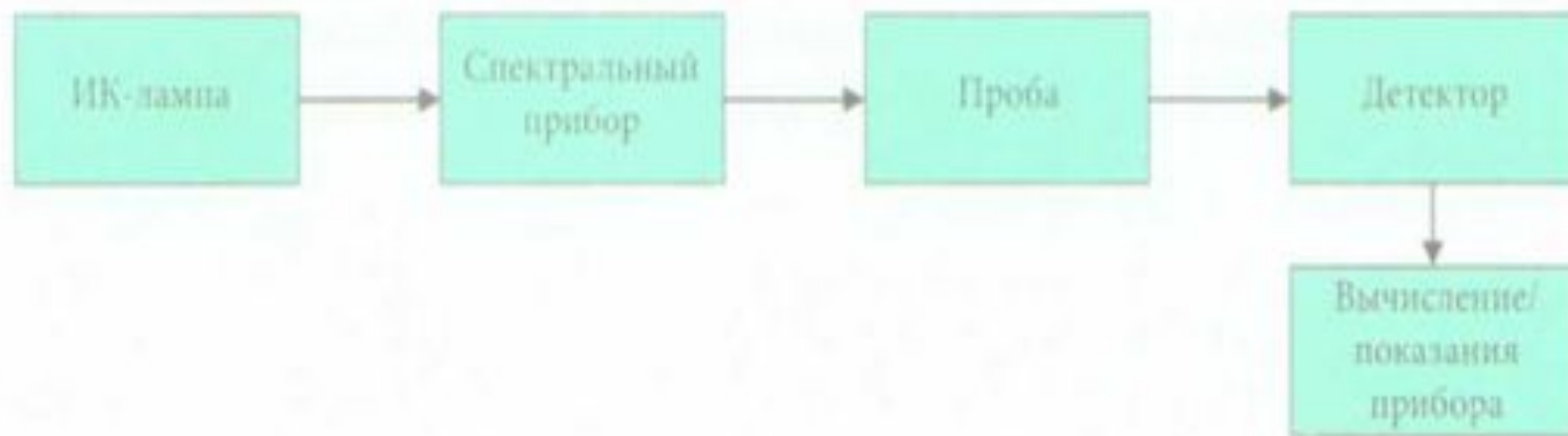


Рис. 3.32. Блок-схема ИК-спектрометра с Фурье-преобразованием

* Аппаратура, применяемая в инфракрасной спектроскопии

- * Как и в спектроскопии видимого и УФ-диапазонов, в ИК-спектроскопии используются одно- и двухлучевые приборы. Последние обладают тем преимуществом, что внешние воздействия практически полностью можно исключить.
- * Поскольку кварц, стекло и полимеры поглощают ИК-излучение, то все конструктивные элементы прибора должны быть изготовлены из ИК-прозрачных материалов.
- * Для этого можно использовать, например, бромид калия, хлорид натрия или йодид цезия.
- * Чтобы защитить такие гигроскопичные материалы от действия влаги воздуха, в определенных участках прибора необходимо разместить влагопоглощающие вещества, подлежащие периодической замене.

* Источники излучения, применяемые в инфракрасной спектроскопии

- * В ИК-спектрометре используются термические источники излучения, которые дают излучение широкого диапазона.
- * В настоящее время для этого чаще всего используют глобар.
- * Глобар состоит из электропроводной керамики на основе карбида кремния.
- * Он изготавливается в форме палочки, диаметр которой d обычно составляет 1 см. а длина L — от 1 до приблизительно 2 см.
- * При приложении напряжения глобар нагревается и испускает излучение в ИК-диапазоне.
- * Рабочая температура T при этом составляет около 1500 К.

* ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием

- * Современные ИК-спектрометры оснащены так называемым интерферометром, принцип работы которого основан на явлении взаимного усиления или ослабления амплитуды двух или нескольких волн электромагнитного излучения, одновременно распространяющихся в пространстве (интерференции).
- * Результатом такого наложения волн является интерферограмма. В процессе сложного математического вычисления Фурье-преобразования полученные данные преобразуются в известную форму ИК-спектра.
- * Преимущество Фурье-преобразования по сравнению со стандартными рассеивающими ИК-спектрометрами состоит в сокращении времени измерения. Это достигается тем, что весь диапазон волновых чисел *одновременно* проходит через пробу, а затем регистрируется интерферограмма, которая преобразуется в ИК-спектр.

* ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием

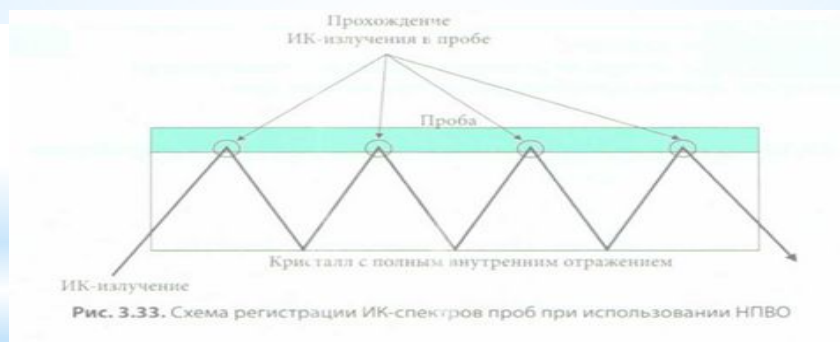
- * Принцип работы использовавшихся ранее *рассеивающих ИК-спектрометров* заключался в *постепенном* прохождении ИК-излучения через пробу, с возрастанием волновых чисел от $\nu = 4000 \text{ см}^{-1}$ вплоть до значений менее 400 см^{-1} . Вследствие этого запись спектра могла занимать несколько минут.
- * При Фурье-преобразовании современные ИК-приборы позволяют получить спектр образца в течение всего нескольких секунд, причем с существенным улучшением соотношения сигнал — шум.

* Детекторы, применяемые в инфракрасной спектроскопии и подготовка проб

- * Как и в спектроскопии видимого и УФ-диапазонов, задачей детектора является регистрация интенсивности ИК-излучения, прошедшего через образец.
- * Детекторы, наиболее часто применяемые в ИК-спектроскопии, работают по принципу электрического термометра сопротивления.
- * Сердцевина представляет собой электрическое сопротивление, величина которого зависит от температуры. Попадающее на детектор ИК-излучение преобразуется в электрический измерительный сигнал и регистрируется блоком обработки результатов (самописцем или компьютером).

Инфракрасная спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения

С помощью спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) получают ИК-спектры материалов со сложной пробоподготовкой либо не поглощающих ИК-излучение. В настоящее время анализ таких проб можно проводить методом НПВО «с алмазным кристаллом», при котором твердая проба под высоким давлением наносится на поверхность алмаза. Сами кристаллы алмаза не поглощают ИК-излучение. Оно направляется с обратной стороны кристалла на пробу и отражается в пограничном слое. При этом ИК-излучение на непродолжительное время может проникать в пробу, где частично поглощается. С помощью определенного расположения пробы в ходе лучей можно добиться их *многократного отражения*. Устройство такой системы измерений представлено на слайде



Анализ жидкостей можно проводить при горизонтальном расположении держателя пробы. Такой метод называют горизонтальным НПВО (ГНПВО). Преимущество такого способа анализа проб состоит в том, что можно проводить анализ как твердых, так и жидких проб при минимальной пробоподготовке. ИК-спектры, полученные методом НПВО, лишь незначительно отличаются от тех, что были получены при обычной пробоподготовке.

Расшифровка спектров органических соединений

- * Инфракрасная спектроскопия преимущественно применяется для количественного анализа твердых, жидких или газообразных органических веществ.
- * Метод инфракрасной спектроскопии является универсальным физико-химическим методом, который применяется в исследовании структурных особенностей различных органических и неорганических соединений.
- * Перед записью спектров необходимо удостовериться, что исследуемые вещества представляют собой индивидуальные соединения, так как интерпретация спектров смесей веществ является очень сложной и дорогостоящей задачей.
- * Чтобы подтвердить предполагаемое строение вещества, нередко используют сразу несколько спектроскопических методов. Например, для идентификации веществ часто записывают ИК-, ¹H-ЯМР-и масс-спектры.

Информация, содержащаяся в инфракрасном спектре



При оценке ИК-спектров можно выделить две значимые области волновых чисел.

В первой области, чей диапазон составляет от 4000 до 1500 см⁻¹, появляются полосы поглощения, которые соответствуют определенным функциональным группам.

Независимо от типа скелета молекулы, при определенных значениях волновых чисел, называемых **характеристическими волновыми числами**, появляются полосы поглощения функциональных групп молекулы. Такие характеристические частоты предоставляют аналитику важные сведения об исследуемом веществе.

Информация, содержащаяся в инфракрасном спектре

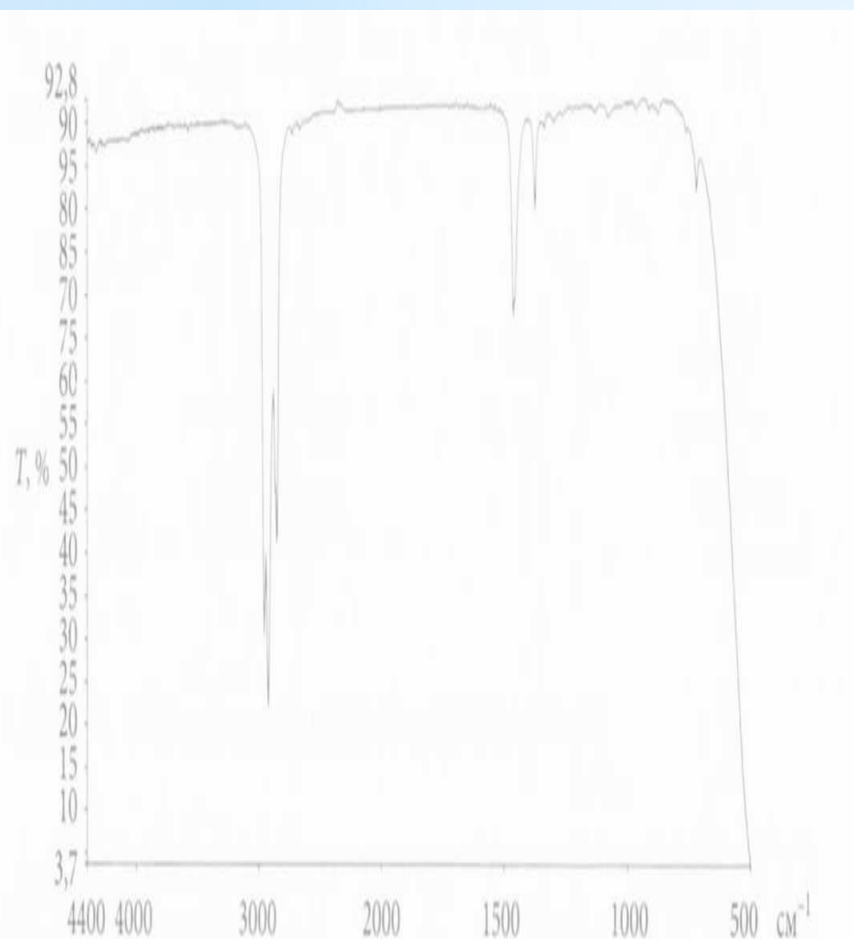


Рис. 3.34. ИК-спектр гексана

В области волновых чисел $\nu = 3300-2850 \text{ см}^{-1}$ наличие узких полос поглощения

(C-H-валентные колебания) позволяет установить, каким — насыщенным или ненасыщенным — является соединение.

Если узкие полосы поглощения при частотах более 3000 см^{-1} отсутствуют, то соединение является алифатическим.

На рис. 3.34 можно увидеть группу полос спектра гексана

Информация, содержащаяся в инфракрасном спектре

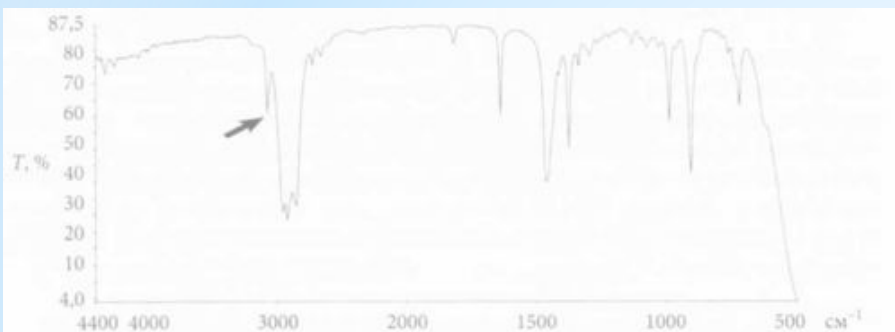


Рис. 3.35. ИК-спектр 1-гексена

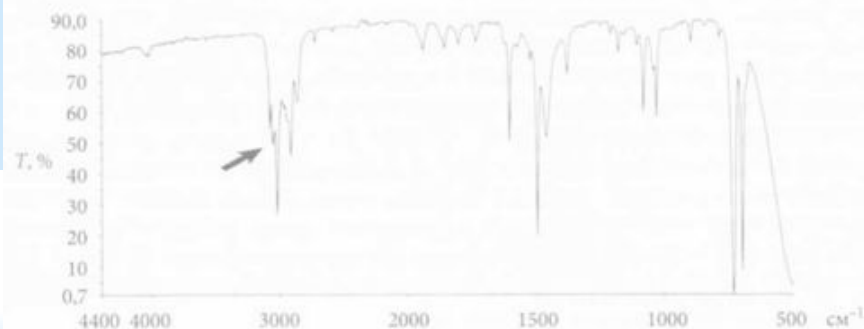


Рис. 3.36. ИК-спектр толуола

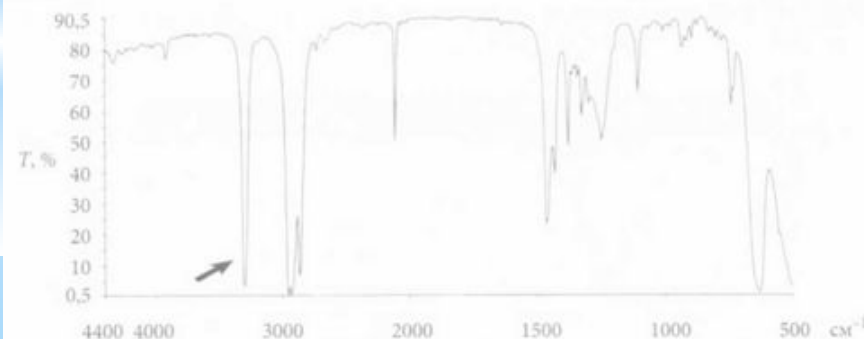


Рис. 3.37. ИК-спектр 1-гексена

Если атом водорода локализован при ароматической или ненасыщенной $C=C$ -связи, то волновое число ν соответствующих характеристических полос также превышает 3000 см^{-1} (ср. полосы на рис. 3.35 и 3.36).

Валентные колебания атомов водорода при тройных связях $C\equiv C$ проявляются при значениях волновых чисел от 3300 см^{-1} (рис. 3.37).

Анализ полос, относящихся к скелетным колебаниям молекул, в большинстве случаев позволяет определить, какими являются соединения: насыщенными или ненасыщенными.

В диапазоне волновых чисел от 1500 до 400 см^{-1} может содержаться большое количество полос поглощения, наличие которых обычно обусловлено колебаниями всей молекулы (скелетными колебаниями)

Из-за наличия уникальных полос поглощения, характерных для данного вида молекулы, эту область ИК-спектра также называют областью *отпечатков пальцев*.

Характеристические полосы колебаний

- * При расшифровке ИК-спектров для начала устанавливают вид «скелета» молекулы (простые и кратные связи), и лишь после этого — наличие характеристических полос, свойственных определенным функциональным группам.
- * Для расшифровки спектра могут быть использованы таблицы (наподобие табл. 3.14), где соотнесены значения волновых чисел ν и те функциональные группы, проявление полос которых с ними коррелирует.
- * Не стоит недооценивать информацию, получаемую от тех полос, которые *не проявляются* в анализируемом спектре. Такие данные также являются информативными, если на основе отсутствия подобных полос можно исключить наличие определенных функциональных групп в молекуле.
- * В табл. 3.14 дана краткая характеристика колебаний наиболее распространенных групп атомов и их положение в ИК-спектре

Характеристические полосы колебаний

Краткая характеристика колебаний наиболее распространенных групп и соответствующие волновые числа

Колебания групп атомов	Волновые числа ν , см^{-1}	Колебания групп атомов	Волновые числа ν , см^{-1}
$\nu(\text{O-H})$	3600-3200	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	1690-1630
$\nu(\text{N-H})$	3500-3300	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1680-1620
		(не сопряженные)	
$\nu(\text{C-H})$	3100-3000	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1640-1600
(ненасыщенные)		(сопряженные)	
$\nu(\text{C-H})$	3000-2850	$\nu(\text{O-H})$	1410-1260
(насыщенные)			
$\nu(\text{S-H})$	2600-2550	$\nu(\text{N-H})$	1650-1500
$\nu(\text{ON})$	2260-2200	$\nu(\text{C-H})$	1470-1370
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1820-1650	$\nu(\text{C-O})$	1250-1070

* Исследование строения веществ

- * Применение инфракрасных спектров для исследования строения веществ основано главным образом на использовании характеристических полос поглощения (полосы, связанные с колебаниями функциональных групп или связей в молекулах). Такими характеристическими полосами поглощения обладают группы $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ и др
- * Положительной особенностью метода инфракрасной спектроскопии является то, что полосы поглощения одного и того же вида колебаний атомной группы различных веществ располагаются в определенном диапазоне инфракрасного спектра (например,
 - * $3720\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ - диапазон валентных колебаний групп $-\text{OH}$;
 - * $3050\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ - групп $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ органических веществ). Точное положение максимума полосы поглощения атомной группы в пределах этого диапазона указывает на природу вещества (так, максимум 3710 см^{-1} свидетельствует о наличии групп $-\text{OH}$, а максимум 3030 см^{-1} - о присутствии групп $\text{C}=\text{H}$ ароматических структур).

Деформационные колебания связей C-H

- * Деформационные колебания метиленовой ($-\text{CH}_2$) и метальной ($-\text{CH}$) групп вызывают изменения углов между связями H-C-H. Поскольку они могут быть и симметричными, и асимметричными, отдельные колебания являются неактивными в ИК-спектроскопии и отсутствуют в ИК-спектрах. Поэтому энергия, затрачиваемая на изменение углов между связями, меньше той, что необходима для изменения длин связей. Следовательно, полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям, проявляются в низкочастотной области спектров, т. е. в их правой части (при более низких значениях волновых чисел ν). **Типичные полосы поглощения, соответствующие деформационным C-H-колебаниям метальных групп, проявляются при значениях волновых чисел в 1460 и 1390 см^{-1} .**
- * Полосы поглощения **метиленовых групп находятся в диапазоне от 1500 до 1450 см^{-1} , приблизительно на отметке $\nu = 1470 \text{ см}^{-1}$, а область отпечатков пальцев молекулы располагается при $\nu = 800\text{-}700 \text{ см}^{-1}$. Однако ее не всегда можно легко распознать.**

Колебания ароматических соединений

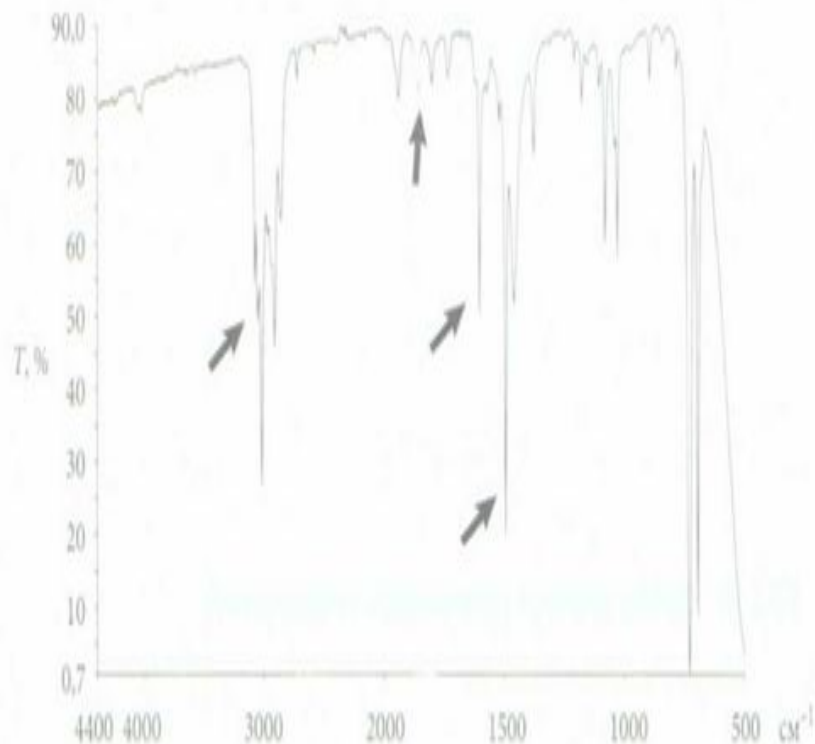


Рис. 3.38. ИК-спектр толуола

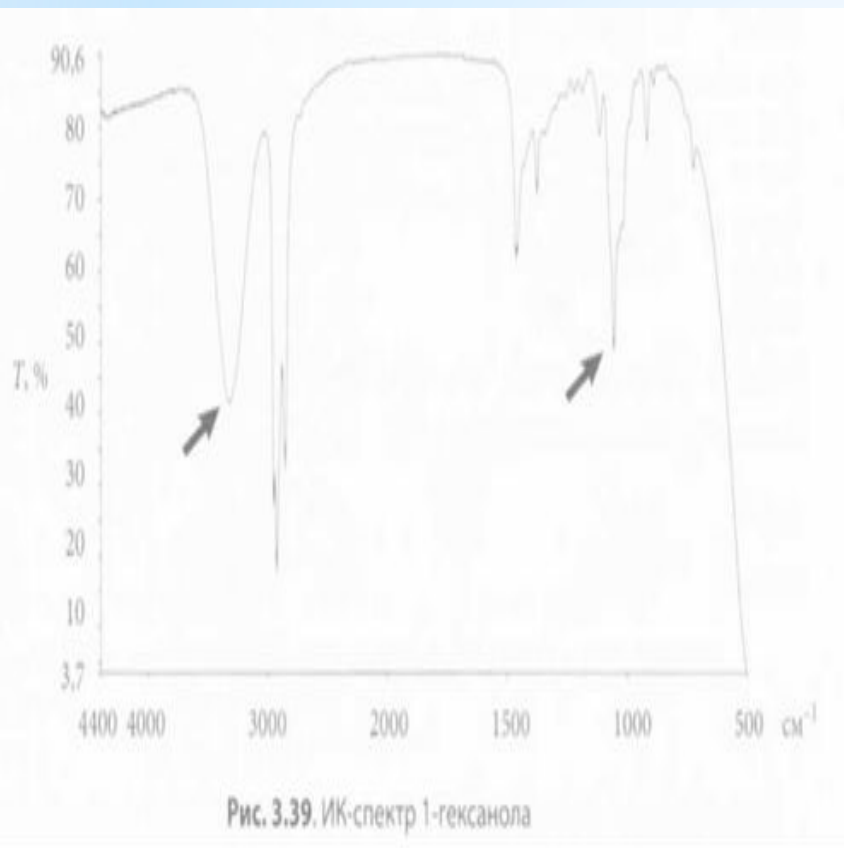
- * Полосы валентных $C_{\text{аром}}-H$ -колебаний ароматических соединений **расположены вблизи отметки $\nu = 3000 \text{ см}^{-1}$** (скелетные колебания). Присутствие нескольких слабых полос в пределах $2000-1600 \text{ см}^{-1}$, расположенных зигзагообразно (так называемый «признак бензола»), служит еще одним индикатором наличия ароматической системы в исследуемой молекуле.
- * **Скелетные колебания связей $C_{\text{аром}}-C_{\text{аром}}$ приводят к появлению очень узких полос небольшой интенсивности в диапазоне от 1600 до 1500 см^{-1}** . При этом на таких спектрах часто наблюдается расщепление четырех полос на две пары. Одна пара полос располагается возле отметки в 1500 см^{-1} , другая — около значения 1600 см^{-1} (рис. 3.38)
- * Не все полосы поглощения функциональных групп молекулы можно легко выявить в ИК-спектрах и идентифицировать. Для верного соотнесения определенных полос поглощения в спектрах с присутствием в молекулах каких-либо функциональных групп требуется определенный опыт. Далее рассматриваются примеры выявления наиболее распространенных функциональных групп

Колебания ОН-групп спиртов, фенолов и карбоновых кислот

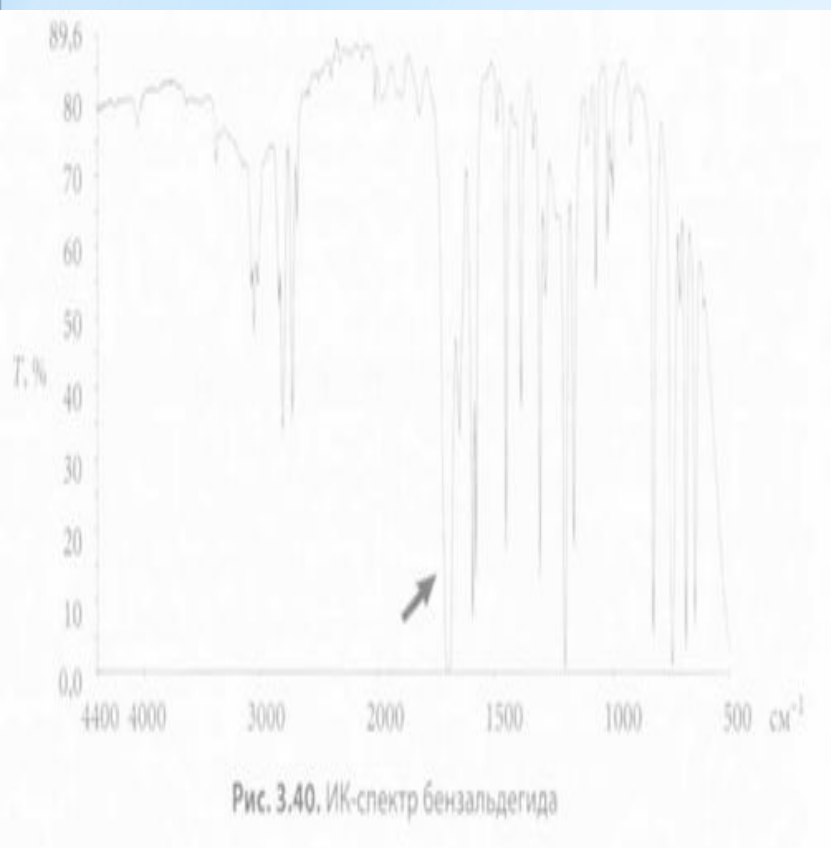
* Валентные колебания О-Н-связей в ИК-спектрах проявляются в виде очень широких и интенсивных полос поглощения в диапазоне волновых чисел между 3600 и 3200 см^{-1} («ОН-полос»). Несмотря на то, что в этой области спектра также присутствуют широкие полосы колебаний групп $\sim\text{NH}_2\sim$, характерная форма последних делает идентификацию О-Н-групп довольно простой.

* Если соединения не содержат ОН- или NH_2 -групп, однако при значении волнового числа $\gamma = 3400\text{ см}^{-1}$ регистрируются полосы поглощения, то следует предполагать, что образцы содержат воду.

* Если в молекуле аналита гидроксильная группа связана с атомом углерода, то, помимо широкой ОН-полосы, также наблюдается широкая интенсивная полоса валентных колебаний связи С-О- при $\gamma = 1250\text{--}1000\text{ см}^{-1}$. Такие полосы можно проиллюстрировать ИК-спектром 1-



Колебания карбонильных соединений



- * Вследствие высокой полярности двойной связи $\text{C}=\text{O}$ полоса поглощения карбонильной группы отличается шириной и высокой интенсивностью (рис. 3.40). Наличие этой полосы в ИК-спектре в диапазоне волновых чисел $\nu = 1820\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ позволяет сделать однозначный вывод о том, что в молекуле присутствует карбонильная группа, которая является характерной для насыщенных кетонов и альдегидов, карбоновых кислот, сложных эфиров и т. д.
- * В ИК-спектрах таких соединений дополнительно проявляются другие типичные полосы поглощения, которые предоставляют существенную информацию о строении молекул.

Колебания карбонильных соединений

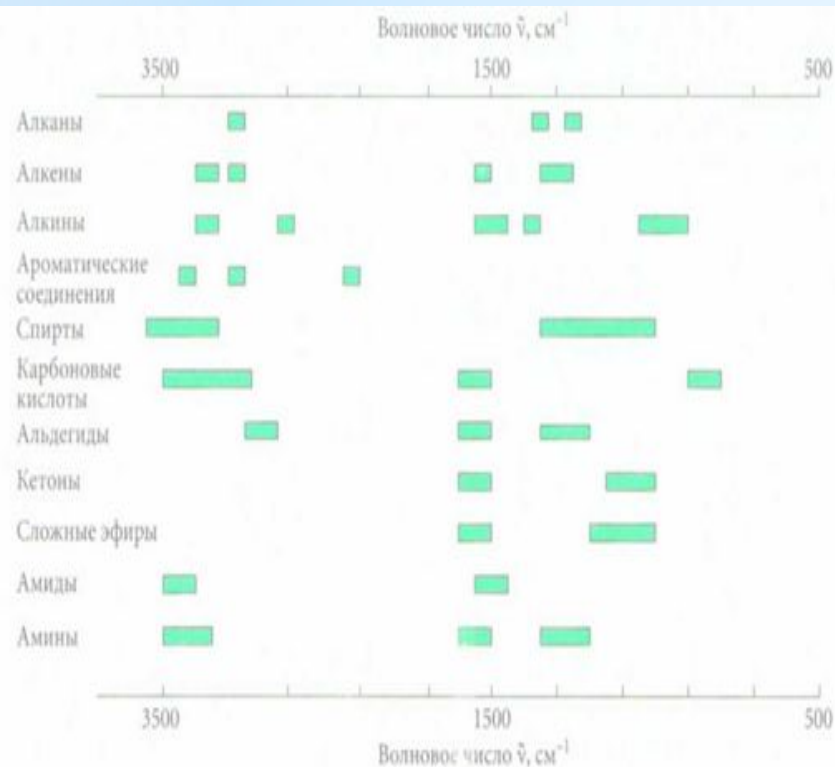


Рис. 3.41. Положение полос наиболее важных функциональных групп в ИК-спектрах

На рис. 3.41 приведены важнейшие полосы поглощения в ИК-спектрах некоторых важнейших классов органических соединений:

- * Насыщенные альдегиды: полосы валентных колебаний связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ проявляются при волновых числах порядка 2800 см^{-1} .
- * □ Карбоновые кислоты: полосы валентных колебаний связи $\nu(\text{C}-\text{O})$ проявляются при $\nu \sim 1300 \text{ см}^{-1}$, а деформационные колебания $\delta(\text{O}-\text{H})$ — при $\nu = 1400 \text{ см}^{-1}$.
- * Сложные эфиры: $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$; две полосы поглощения при $\nu = 1300 \text{ см}^{-1}$, которые проявляются из-за колебаний $\text{C}-\text{O}$ -связей. Другие валентные колебания $\text{C}-\text{O}$ -связи (спиртового остатка эфира) проявляются в диапазоне $\nu = 1200-1000 \text{ см}^{-1}$ и находятся в той же области спектра, что и колебания простых эфиров.
- * Амиды кислот: $\delta(\text{NH}_2)$. деформационные колебания аминогруппы ($-\text{NH}_2$) приводят к появлению полос поглощения при $\nu \sim 1400 \text{ см}^{-1}$.
- * Полосы поглощения кетонов находятся в области $\nu = 1325-1210 \text{ см}^{-1}$, и их не всегда можно уверенно распознать.

Колебания простых эфиров и галогенсодержащих соединений

- * Характеристическим структурным элементом молекул простых эфиров является С-О-С-группа, валентные колебания которой чаще всего проявляются в ИК-спектрах в виде широких и интенсивных полос поглощений при $\nu = 1100 \text{ см}^{-1}$. Так как такие полосы находятся в области скелетных колебаний, то их интерпретация может содержать ошибки.
- * Галогены (фтор, хлор, бром и йод) имеют достаточно большую массу, вследствие чего валентные колебания связей С-Х (где Х — галоген) проявляются при низких значениях волновых чисел ν , составляющих приблизительно **$800\text{-}600 \text{ см}^{-1}$** .
- * На основании положения полос с помощью рис. 3.41 можно установить присутствие либо отсутствие наиболее важных функциональных групп в составе молекул.

* Подготовка проб в инфракрасной спектроскопии

- * Методом ИК-спектроскопии можно проводить анализ твердых, жидких или газообразных проб.
- * Всё необходимое дополнительное оборудование для измерения проб (например, кюветы, через которые проходит ИК-излучение) должно быть изготовлено из ИК-прозрачного материала (не поглощающего ИК-излучение): например, бромида калия (KBr) или хлорида натрия (NaCl).

Подготовка образцов к снятию инфракрасных спектров

* 1. Для твердых веществ

- * а) **Пасты**: тщательно смешивают 10–20 мг твердого вещества с 1–2 каплями иммерсионной жидкости (вазелиновое масло, полифторуглеводород, гексахлорбутадиен и др.), растирают образец до мелкодисперсного состояния (размер частиц 2-7 мкм). Суспензию готовят в иммерсионной жидкости с близким к образцу показателем преломления.
- * Приготовленную пасту сдавливают между двумя пластинками из NaCl (или KBr) и помещают в спектрофотометр для измерения.
- * Во второй канал прибора помещают слой иммерсионной жидкости между пластинками NaCl (или KBr).
- * Наиболее часто в качестве иммерсионной жидкости используется вазелиновое масло. Однако спектр вазелинового масла имеет полосы поглощения в областях 2900, 1460, 1380 и 725 см⁻¹. Если эти полосы накладываются на полосы поглощения образца, их можно компенсировать либо с помощью кюветы сравнения, либо путем вычитания спектра вазелинового масла из суммарного спектра. На практике перфторуглеводородное масло используют при исследовании веществ в области 4000-1500 см⁻¹ (не поглощает фторированное масло), а вазелиновое масло - для исследования в области 1500-400 см⁻¹ (мало поглощает вазелиновое масло).

Подготовка образцов к снятию инфракрасных спектров

- * б) **Диски с КВг**: навеску твердого вещества (1—3 мг) тщательно смешивают в вибромельнице или в ступке со спектроскопически чистым бромидом калия (150—200 мг) и смесь прессуют при давлении 7,5—10 т/см² в течение 2—5 мин под вакуумом 2—3 мм рт. ст.
- * **Спектр полученного образца снимают относительно воздуха или относительно диска, приготовленного из чистого КВг, помещенного во второй канал прибора.**

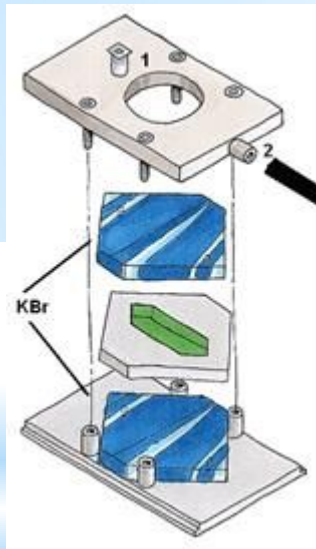


Подготовка образцов к снятию инфракрасных спектров

- * Прессование таблеток с галогенидами щелочных металлов - основной и наиболее универсальный способ пробоподготовки. Он заключается в тщательном перемешивании в ступке тонкоизмельченного образца с порошком KBr и последующем прессовании смеси в пресс-форме, в результате чего получается прозрачная или полупрозрачная таблетка. Для приготовления таблеток нужно использовать бромид калия предварительно высушенный от воды. Сушку бромида калия следует проводить при $t \approx 600$ оС в течение не менее 6 часов и хранить его в инертной атмосфере.
- * Метод прессования таблеток с KBr целесообразно использовать для образцов, которые нерастворимы в обычных растворителях, аморфны или имеют устойчивую кристаллическую структуру и не содержат ионов, способных к обмену.

Подготовка образцов к снятию инфракрасных спектров

Кювета для измерения ИК-спектров жидких образцов в инертной атмосфере.



2. **Для жидких веществ.** Тонкую пленку жидкости в виде масел зажимают между пластинками из NaCl (или KBr) или используют кюветы с малой толщиной слоя (0,01—0,05 мм).

Во второй канал прибора помещают чистую пластинку NaCl (или KBr) удвоенной толщины или соответствующие пустые кюветы

Измерения проводят в специальных герметично закрытых кюветах, представленных на слайде, представляющие собой пластинки, закрепленные в металлической форме.

Мешающее влияние воздуха устраняют вакуумированием прибора или продувкой его азотом

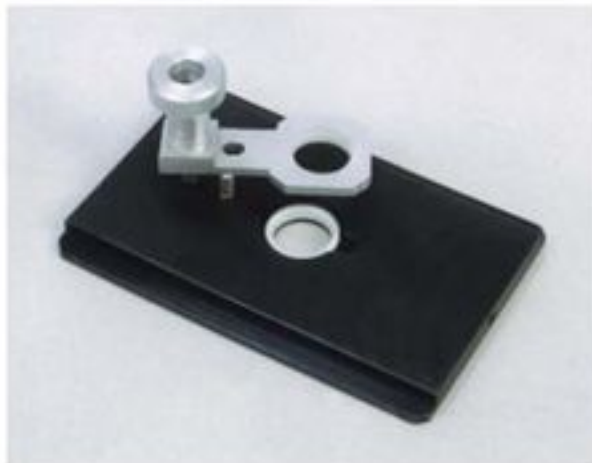
Кювету для измерения ИК-спектров несколько раз поочередно вакуумируют и заполняют инертным газом.

Для этого отвод 1 закрывают пробкой, а вакуумный шланг подсоединяют к отводу 2. Далее в токе инертного газа открывают отвод 1 и заполняют кювету веществом. Отводы 1 и 2 закрываются, и снимается ИК-спектр.

Подготовка образцов к снятию инфракрасных спектров

- * **3. Растворы.** Раствор исследуемого образца (жидкого или твердого) в подходящем органическом растворителе (обычно используемые концентрации приблизительно 0,5— 1,5%) вводят в кювету с толщиной слоя 0,1 — 1 мм. Спектр раствора снимают относительно чистого растворителя.
- * В качестве растворителей наиболее часто применяют четыреххлористый углерод и хлороформ.
- * Поскольку не имеется растворителей, прозрачных по всей области спектра, то обычно снимаются ИК-спектры растворов только для узких областей.
- * Частично нивелировать наложение полос поглощения растворителя на полосы поглощения образца можно путем вычитания спектра растворителя из суммарного спектра.

Держатель таблеток



Приставка для
измерения
пропускания
пластин

Кювета газовая

Кювета жидкостная разборная

Идентификация лекарственного вещества

- * Идентификация лекарственного вещества может быть проведена путем сопоставления ИК-спектра исследуемого вещества с аналогичным спектром его стандартного образца или с его стандартным спектром.
- * В первом случае ИК-спектры снимают последовательно на одном и том же приборе в одинаковых условиях (агрегатное состояние образца, концентрация вещества, скорость регистрации и т. п.).
- * Во втором случае следует строго руководствоваться условиями, приведенными для стандартного спектра (концентрация вещества, степень пропускания для основных полос и т. п.).
- * Обычно используют ИК-спектры, снятые с таблетками бромида калия или с пастами (суспензиями) в вазелиновом масле.
- * Сопоставление ИК-спектров рекомендуется начинать с анализа характеристических полос, которые обычно хорошо проявляются на спектрах и лишь при их

Идентификация лекарственного вещества

- * Для низкочастотного интервала $1350\text{--}400\text{ см}^{-1}$ характерен специфический набор полос, который называют областью «отпечатков пальцев».
- * Полное совпадение полос поглощения в ИК-спектрах свидетельствует об идентичности вещества.
- * Наряду с положением полос поглощения существенной характеристикой веществ является интенсивность полос поглощения, которая может быть охарактеризована в спектрах величиной показателя поглощения (α) или величиной интегральной интенсивности поглощения (A), равной площади огибаемой кривой поглощения.
- * Интенсивности поглощения могут быть использованы для установления строения вещества и для количественного анализа.