

Некоторые вопросы ИК спектроскопии органических соединений-1 (2015).



МГУ имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, кафедра органической химии.
доц. Тарасевич Б.Н.

***Тарасевич Борис Николаевич,
химический факультет МГУ
имени М.В.Ломоносова.***

bnt-baku@mail.ru

**Презентация находится на сайте
химического факультета**

<http://www.chem.msu.su/>

Кафедра органической химии – учебные материалы

Литература

1. Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин. Физические методы исследования в химии, М., «Мир», 2003.
2. Р.Сильверстейн, Ф.Вебстер, Д.Кимл, Спектрометрическая идентификация органических соединений, М., «Мир», «БИНОМ Лаборатория знаний», 2011.
3. **Р.Сильверстейн, Г.Басслер, Т.Моррил.** Спектрометрическая идентификация органических соединений, М., «Мир», 1977.
4. А. Смит. Прикладная ИК спектроскопия, М., «Мир», 1982.
5. К. Накамото. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений, М, «Мир», 1991.
6. Л.А.Грибов. Колебания молекул, М., «ЛИБРОКОМ», 2009.
7. **Э.Преч, Ф.Бюльманн, К.Аффольтер.** Определение строения органических соединений, М., «Мир», «БИНОМ лаборатория знаний», 2006.
8. Л.Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул, М., 1963.

Наиболее употребительные физические методы исследования структуры и реакционной способности химических соединений

Спектроскопия ЯМР. Масс-спектрометрия. ИК-спектроскопия.

Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография ВЭЖХ – выделение и очистка соединений

Рентгеноструктурный анализ – определение геометрических параметров молекул и кристаллов.

Газовая электронография - определение геометрических параметров молекул.

Нейтроннография - определение геометрических параметров.

Оптическая спектроскопия в УФ и видимой области спектра – изучение равновесий, кинетики и энергетических состояний молекул.

Спектроскопия комбинационного рассеяния – используется совместно с ИК.

Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – изучение радикалов.

Фотоэлектронная (ФЭС) и рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС) – исследование энергетических состояний молекул.

Спектрополяриметрия и другие хироптические методы – изучение оптически активных соединений.

Магнетохимические измерения.

Спектроскопия ядерного гамма резонанса (ЯГР).

Электрохимические методы.

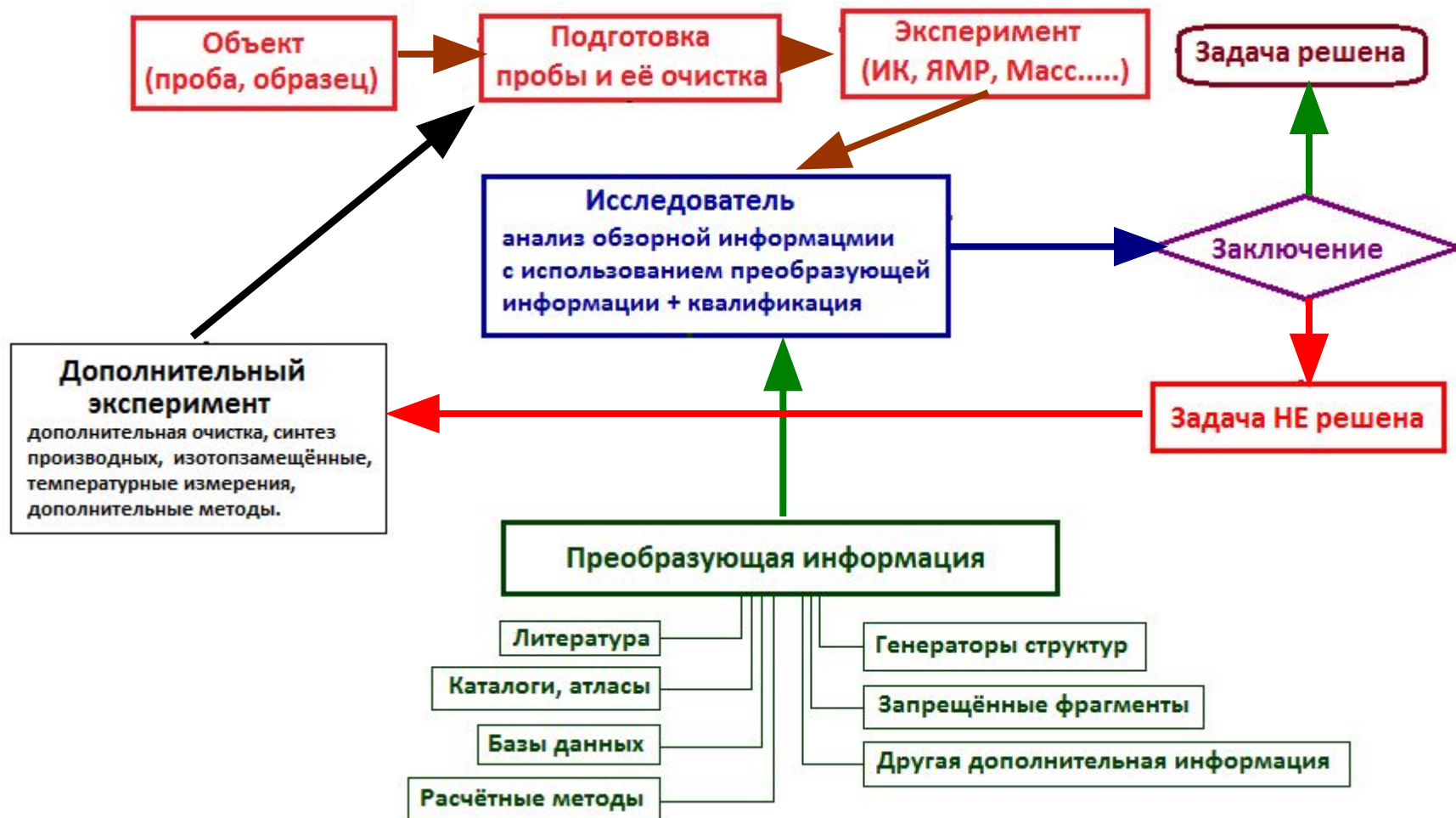
Задачи, для решения которых используют данные физических методов:

- **Идентификация** соединения по ИК, ЯМР и (или) МС-спектру с использованием баз данных, таблиц, атласов спектров;
- **Функциональный анализ** – доказательство наличия в молекуле определённых функциональных групп;
- Определение **строения молекул** (длины связей, валентные углы, стереохимия) – сложная задача, требующая использования комплекса методов и расчётного аппарата;
- Задачи **количественного** анализа.
- Для эффективного использования указанных методов необходимо использовать, по возможности, **индивидуальные вещества**, достаточно очищенные.

1.Общая характеристика физических методов.

Уровни сложности задач по исследованию свойств соединений	Методы решения задач.
5. Теоретическое и экспериментальное изучение межмолекулярных взаимодействий в конденсированных фазах.	Расчётный теоретический аппарат и экспериментальные данные комплекса физических методов.
4. детальное описание потенциальных поверхностей и энергетических состояний для характерных и родоначальных структур.	Совокупность расчётных квантово-химических методов с учётом экспериментальных данных в том числе фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии.
3. изучение геометрии и изомерных отношений: пространственная изомерия, динамические формы (таутомерия, поворотная изомерия, миграция групп).	Рентгеноструктурный анализ, электронография, микроволновая спектроскопия, температурные и кинетические исследования с использованием изотопзамещённых соединений.
2. Установление структурных (или графических) формул.	Идентификация органических соединений, функциональный анализ методами ЯМР, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии с использованием дополнительной информации (родственные структуры, литературные данные, базы данных).
1. Элементный состав, определение брутто-формул.	Элементный химический анализ, масс-спектрометрия.

Алгоритм решения задачи с использованием физических методов.



ИК-спектроскопия - метод исследования веществ, основанный на поглощении инфракрасного (ИК) излучения исследуемым веществом. Колебательные движения, происходящие в молекулах, проявляются в ИК области спектра, поэтому эти спектры называют **колебательными**.

К колебательным спектрам относятся и спектры комбинационного рассеяния (КР или Раман).

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.

Единицы измерения, принятые в спектроскопии.
В каждой области спектра: УФ, видимой, ИК и микроволновой
приняты свои наиболее удобные единицы.

Излучение можно охарактеризовать длиной волны λ , волновым числом $\bar{\nu}$ или частотой ν . Эти параметры связаны между собой уравнениями

$$\nu (\text{с}^{-1}) = \frac{c (\text{см}/\text{с})}{\lambda (\text{см})}$$

$$\bar{\nu} (\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\text{см})}$$

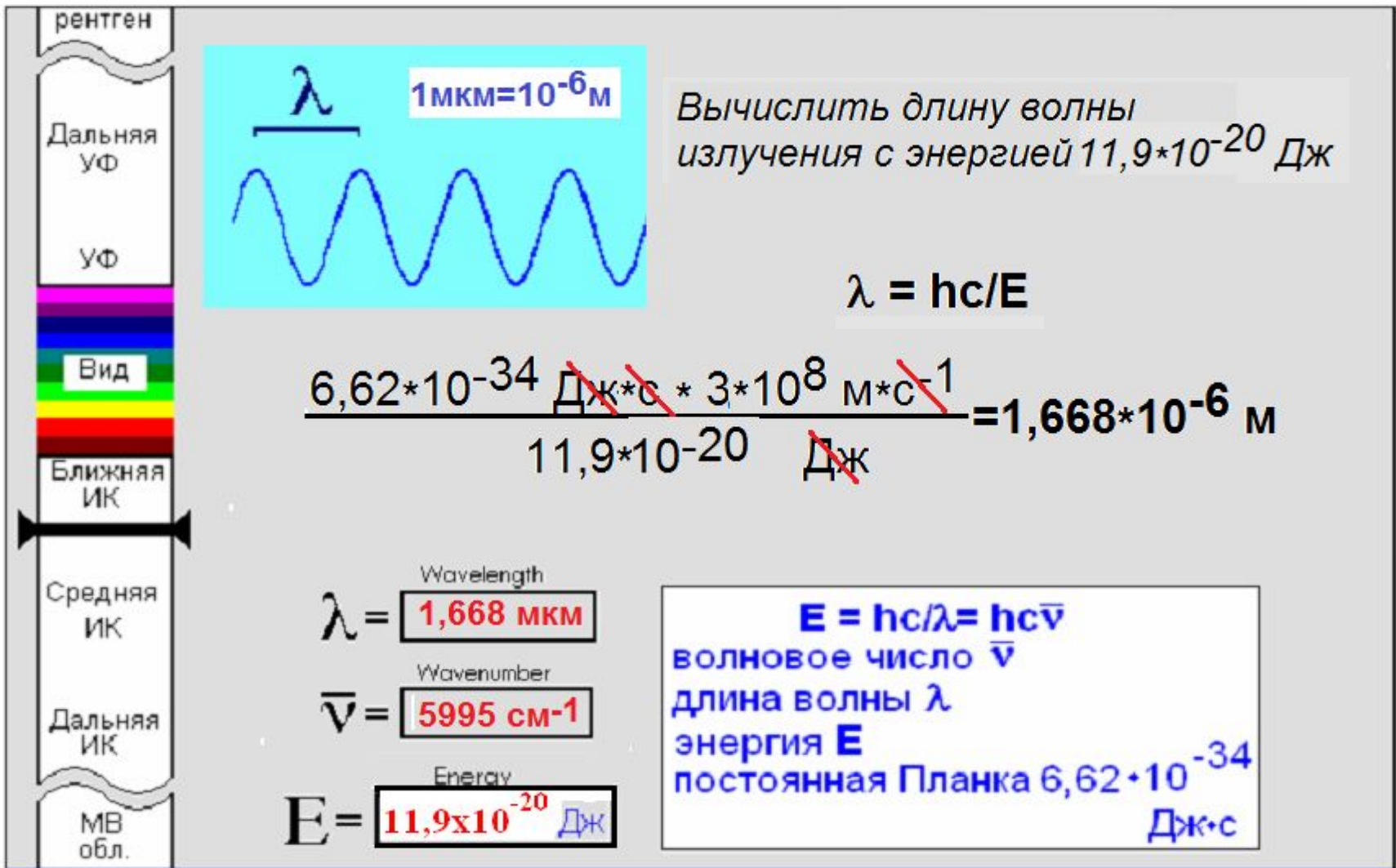
В ИК спектроскопии длины волн измеряют в
микрометрах (мкм), 10^{-6} м,
волновые числа в см^{-1} ,
частоты в с^{-1} (Гц).

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

Области, примыкающие к ней, называются ***ближней инфракрасной*** от 10000-4000 см⁻¹ и ***дальней инфракрасной*** от 625-50 см⁻¹.

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

Шкала электромагнитных волн.



0,0001668

Электромагнитный спектр.

1.Общая характеристика физических методов.



Т а б л и ц а 1. Диапазоны значений частот и длин волн в спектроскопии

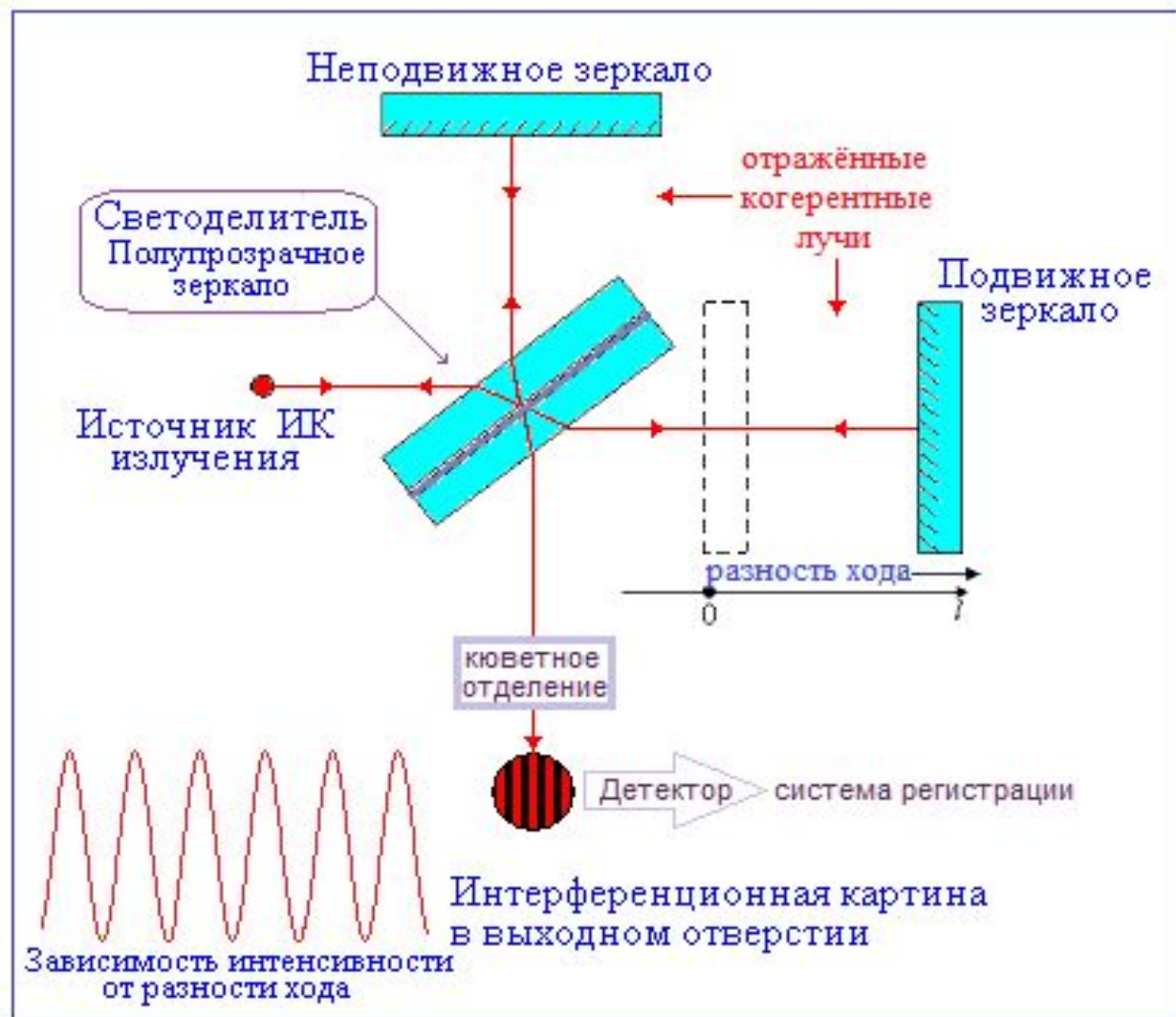
Спектры	Частоты, Гц	Длины волн	Единицы измерений
ЯГР	$10^{18} \dots 10^{21}$	~ 3 пм	мм/с
Рентгеновские	$10^{17} \dots 10^{18}$	3 нм ... 3 пм	эВ
Фотоэлектронные	$10^{14} \dots 10^{16}$	3 ... 700 нм	эВ
Электронные	$10^{14} \dots 10^{16}$	3 ... 700 нм	нм
Колебательные	$10^{12} \dots 10^{14}$	3 мкм ... 3 мм	см^{-1}
Вращательные	$10^{10} \dots 10^{12}$	3 см ~ 0,03 мм	МГц
ЭПР	$10^9 \dots 10^{11}$	~ 3 см	МГц
ЯМР	$10^7 \dots 10^8$	~ 5 м	МГц
ЯКР	$10^6 \dots 10^9$	30 ... 300 м	МГц

Колебательные спектры.

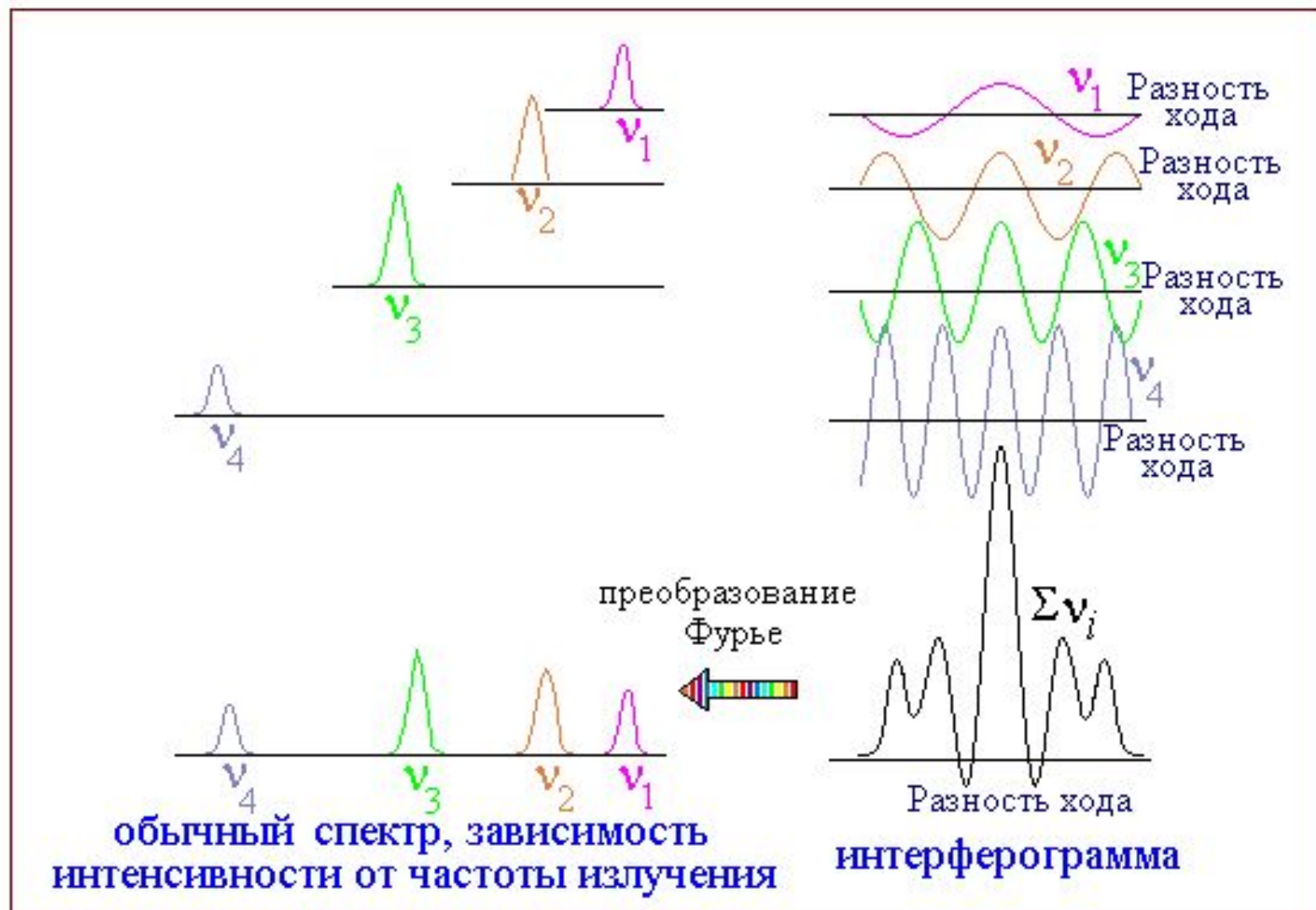
Области ИК спектра	Происхождение спектров	Длины волн (мкм), волновые числа (см ⁻¹)	Частоты, Гц (приближённо)
ИК ближняя	Область обертонов и составных частот	0,75 - 2,5 мкм 13333,3 – 4000 см ⁻¹	10 ¹⁴
Средняя	Колебания атомного остова	2,5 – 50 мкм 4000 – 400 см ⁻¹	10 ¹⁴ - 10 ¹²
Дальняя и микроволновая	Вращения молекул	50 – 1000 мкм 400 – 10 см ⁻¹	10 ¹⁰ - 10 ¹²

ИК спектрометры с преобразованием Фурье, техника эксперимента и пробоподготовка.

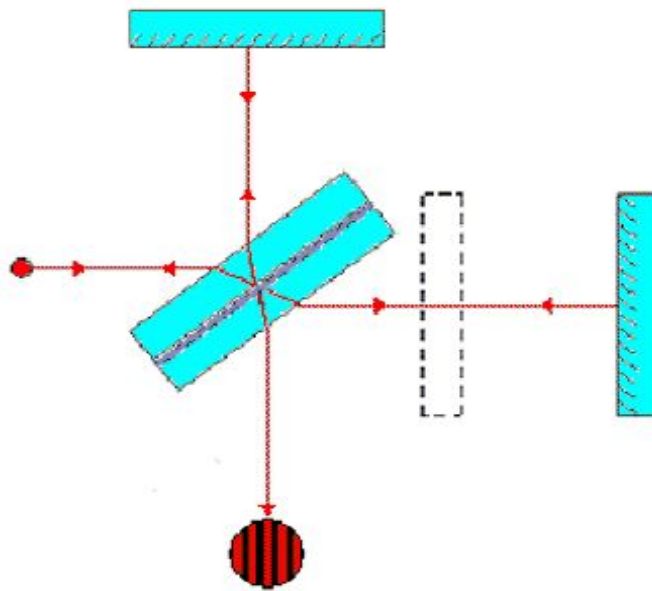
ИК спектроскопия с преобразованием Фурье. Схема Фурье-спектрометра на основе интерферометра Майкельсона.



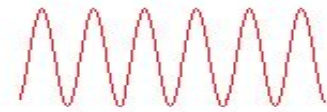
ИК спектроскопия с преобразованием Фурье



ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье



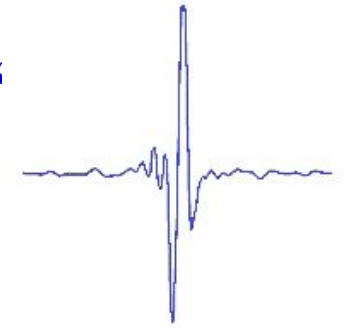
Интенсивность монохроматического излучения, попадающего на приемник



$$I(x) = B(\nu) \cos(2\pi \nu x)$$

где $B(\nu)$ – интенсивность света, попадающего на приемник, ν в см^{-1}
 x – смещение зеркала в см

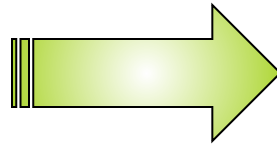
В случае источника полихроматического излучения, на приемник попадают все частоты, которые образуют интерферограмму:



$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi \nu x) d\nu$$

- Для получения спектра излучения полихроматического источника излучения, интерферограмма подвергается преобразованию Фурье-

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi x\nu) d\nu$$

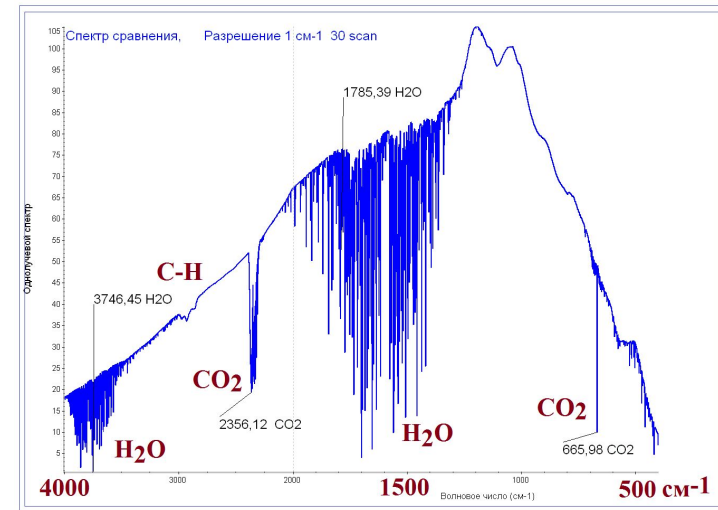


$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x) \cos(2\pi x\nu) dx$$



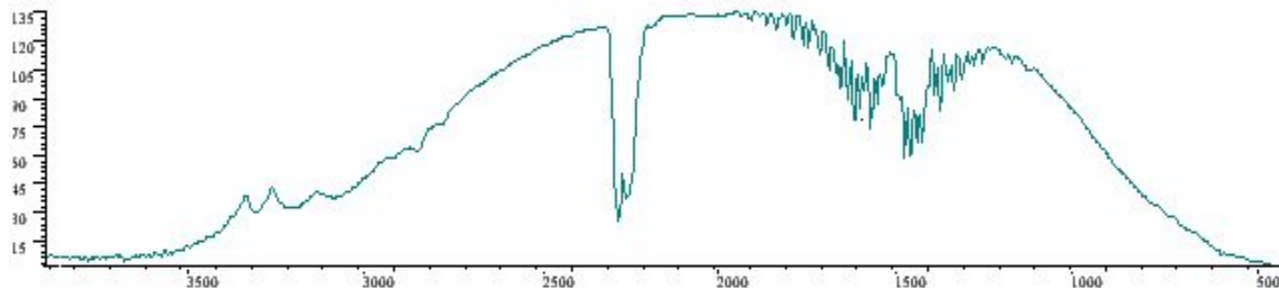
Типичная интерферограмма

Преобразование
Фурье

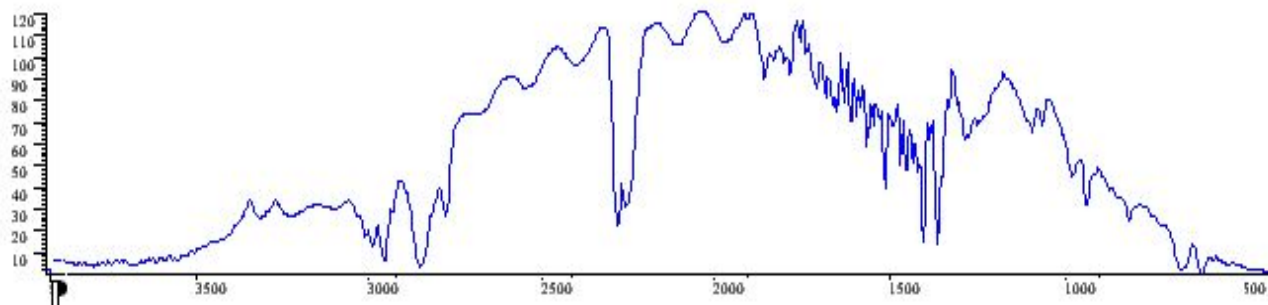


Спектр источника ИК
излучения

Регистрация спектра источника излучения - спектр сравнения (B_{ref} *reference*)

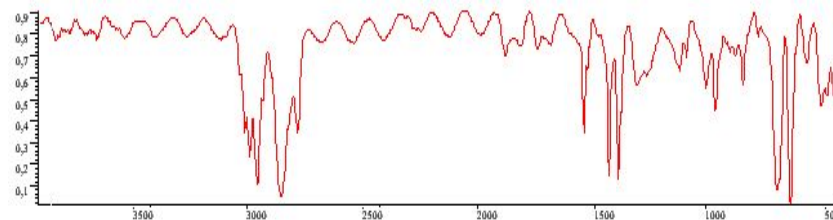


Регистрация спектра пробы (B_{sample}).



Для получения спектра пропускания пробы:

$$T = \frac{B_{sample}(\nu)}{B_{ref}(\nu)}$$



Преимущества спектрометрии с преобразованием Фурье:

- **1. Многоканальность – более эффективное использование энергии ИК излучения, регистрация спектра в широком спектральном диапазоне.**
- **2. Более высокая чувствительность, высокое отношение сигнал/шум, сокращение времени измерения.**
- **3. Высокая разрешающая способность, высокая точность определения волновых чисел.**
- **4. Возможность регистрации слабых сигналов за счёт повторных сканирований и накопления сигналов.**

Подготовка проб для регистрации ИК-спектров.

Объекты исследования ИК спектроскопии могут быть жидкими, твердыми, газообразными, могут быть как органическими, так и неорганическими. Можно регистрировать ИК спектры микроскопических объектов (отдельное волокно), можно получать ИК спектры и удалённых объектов (газовое облако).

Спектры *газов или паров* получают введением образца в вакуумные кюветы.

Жидкости можно исследовать в чистом виде или *в растворах*. Жидкости помещают между двумя солевыми пластинками (NaCl, KBr, ZnSe или др.), получают пленку толщиной около 0,01 мм и меньше. Пластинки удерживаются в капиллярными силами. Необходимо от 1 до 10 мг пробы. Летучие жидкости исследуют в герметичных кюветах. Растворы помещают в кюветы толщиной от 0,1 – до 1 мм и более.

Твердые вещества исследуют в виде паст с вазелиновым маслом, прессованных таблеток с KBr или в виде осажденных плёнок.

Держатель таблеток



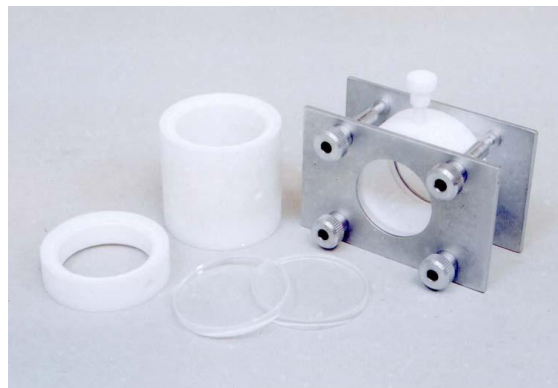
Пресс



Пресс-форма

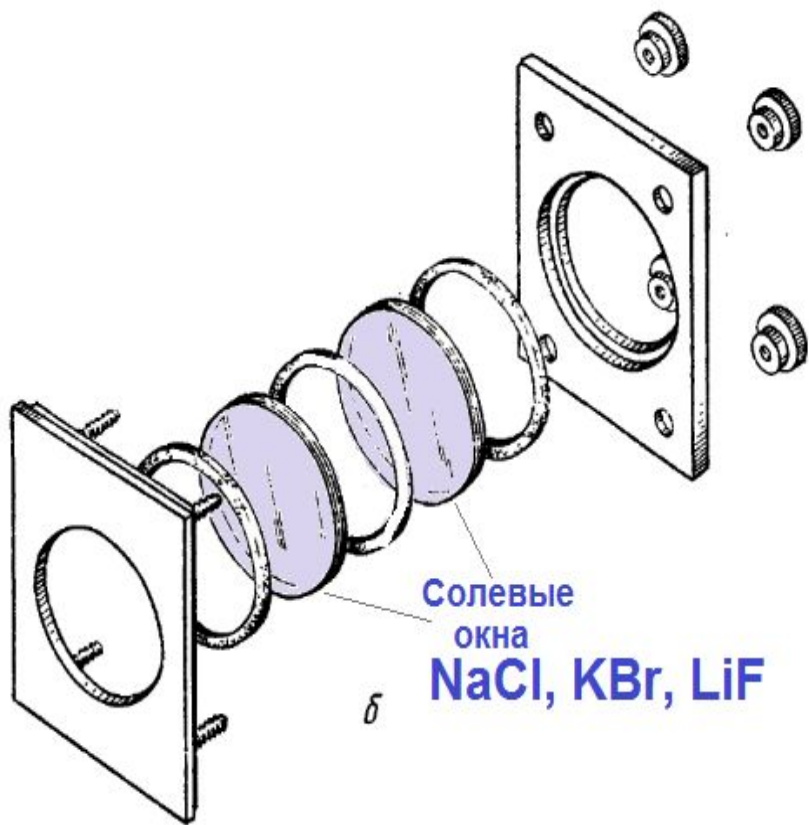


Кювета газовая

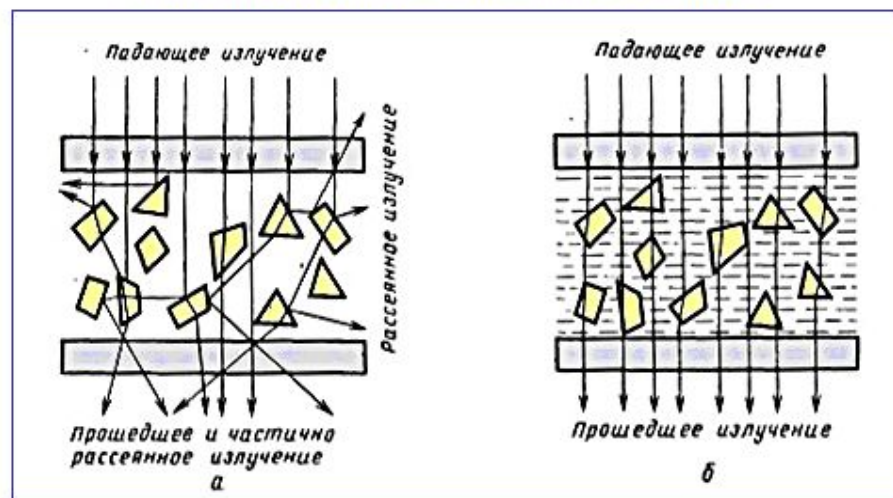


Кювета жидкостная разборная

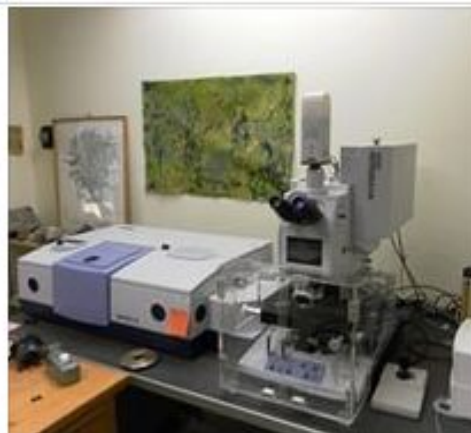
Методы подготовки проб. Жидкости и твёрдые вещества.



ИК спектр суспензии в вазелиновом масле или фторированном вазелиновом масле.



ИК спектрометры с преобразованием Фурье.



Инфракрасный спектр регистрируют в виде зависимости поглощения ($T\%$) или оптической плотности (A) от длины волны в микрометрах ($\mu\text{м}$) или от волнового числа в обратных сантиметрах (см^{-1}).

Измерение интенсивностей.

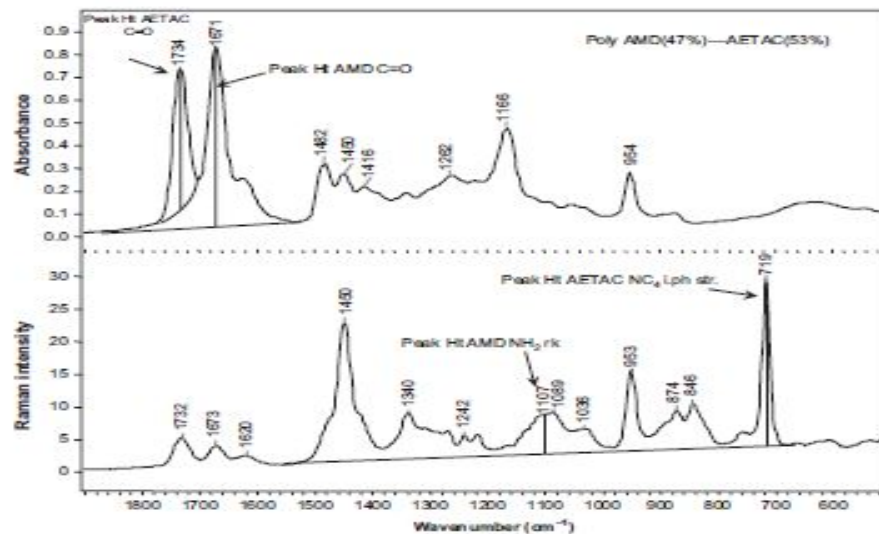
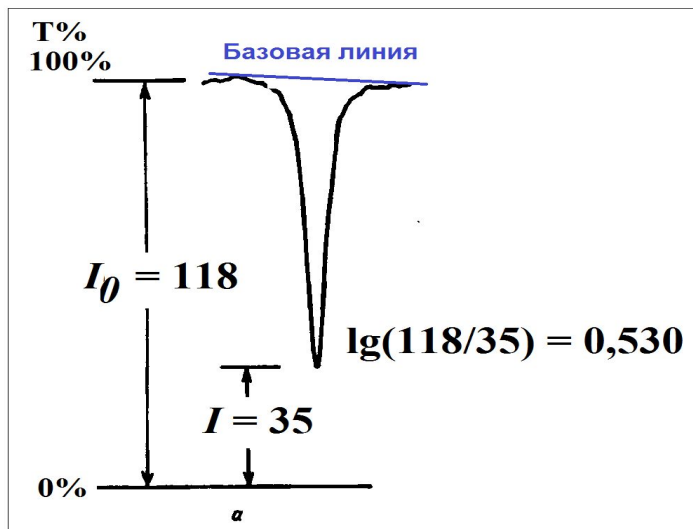


FIGURE 3.11 The baseline and peak height measurements used for quantitation. The top FT-IR spectrum shows the peak heights used to quantitate the ester and amide carbonyl bands. The bottom FT-Raman spectrum shows the peak heights used to quantitate the amide NH_2 rock and the cationic ammonium NC_4 in-phase stretch bands.

Интенсивность поглощения может быть выражена через пропускание (T), определяемое как

$$T\% = \frac{I}{I_0} \times 100$$

где I_0 — интенсивность излучения, падающего на образец, а I — интенсивность излучения,

закон Бугера — Ламберта — Бера устанавливает связь между пропусканием, толщиной образца и концентрацией поглощающих частиц. Эта зависимость имеет вид

$$\lg \frac{1}{T} = \lg \frac{I_0}{I} = A$$

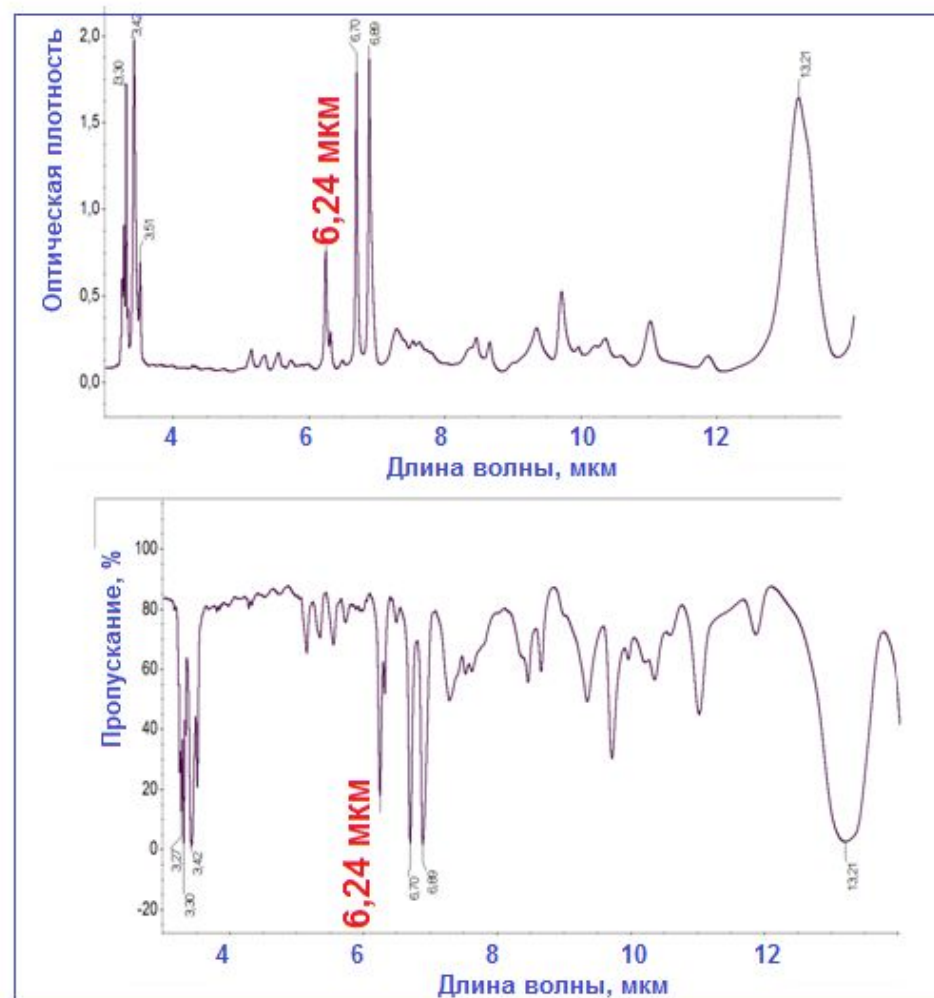
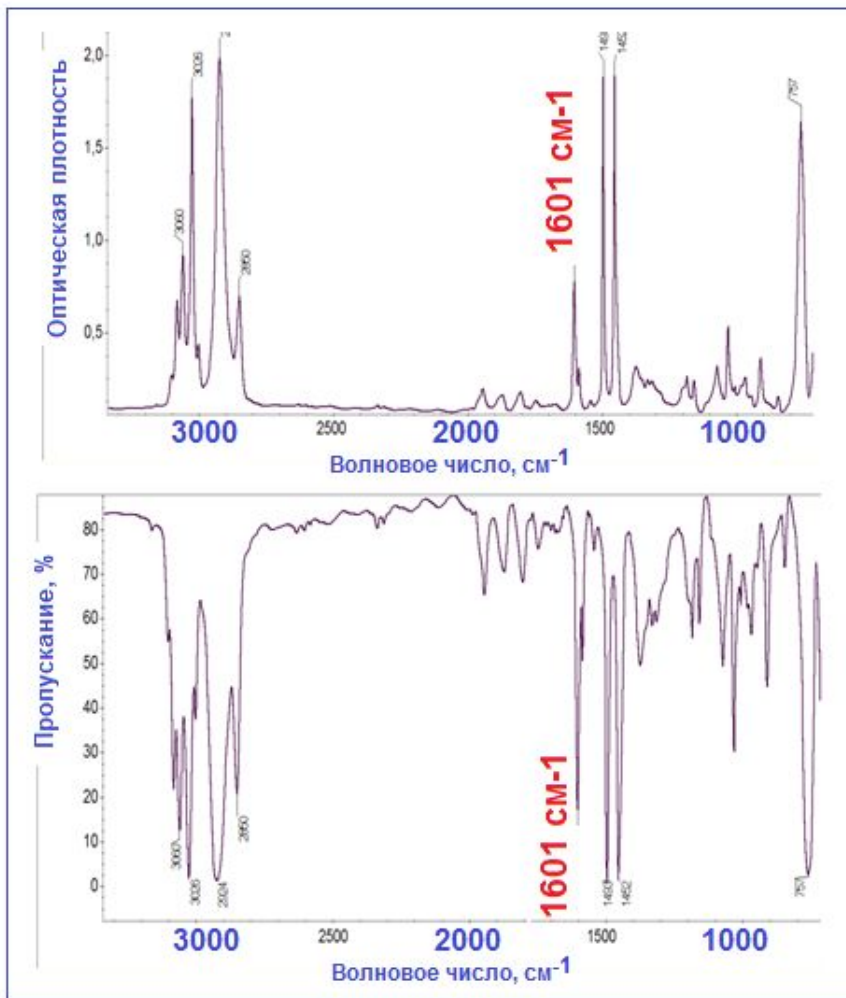
где A — оптическая плотность

Когда концентрация c выражена в моль/л, а длина пути света в образце b — в сантиметрах, предыдущее выражение приобретает вид

$$A = \epsilon cb$$

Величина ϵ , известна как молярный коэффициент погашения

ИК спектр плёнки полистирола в разных координатах. Влияние линейности шкалы (в см^{-1} или в $\mu\text{м}$) на вид ИК спектров.



Влияние линейности шкалы (в см^{-1} или в $\mu\text{м}$) на вид ИК спектров.

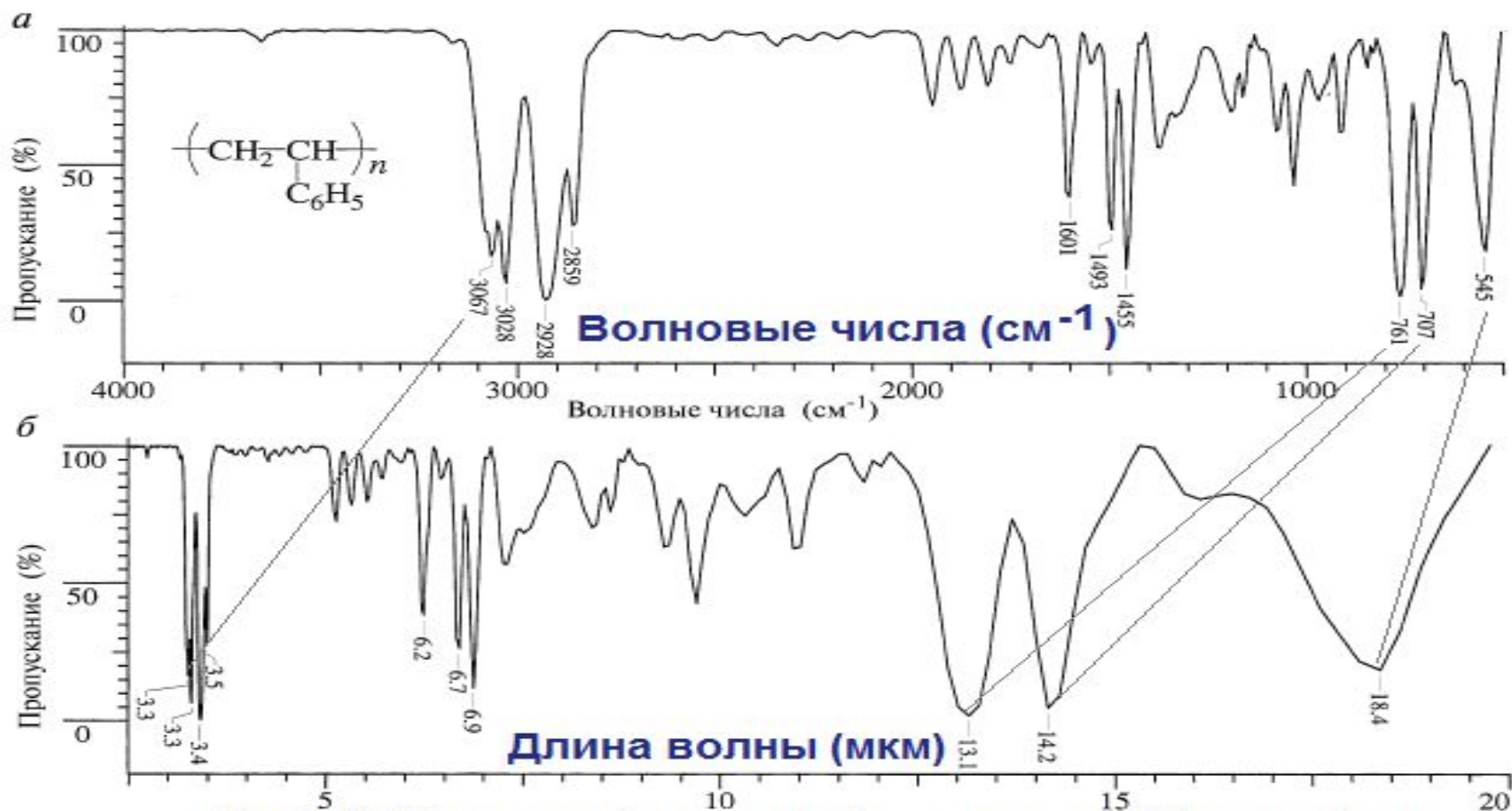


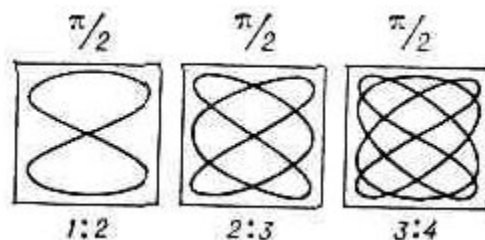
Рис. 2.6. ИК-Спектры одной и той же пробы полистирола. (а) Шкала линейна по отношению к волновым числам, см^{-1} , (б) шкала линейна по отношению к длинам волн, $\mu\text{м}$

Элементы теории колебательных спектров.

Число нормальных колебаний N для n -атомных молекул (в основном электронном состоянии).

Для линейной молекулы $N = 3n - 5$

Для нелинейной молекулы $N = 3n - 6$

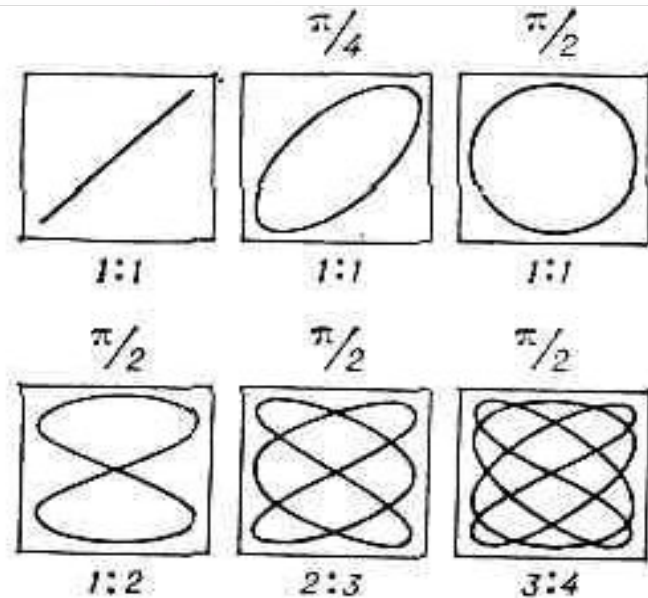
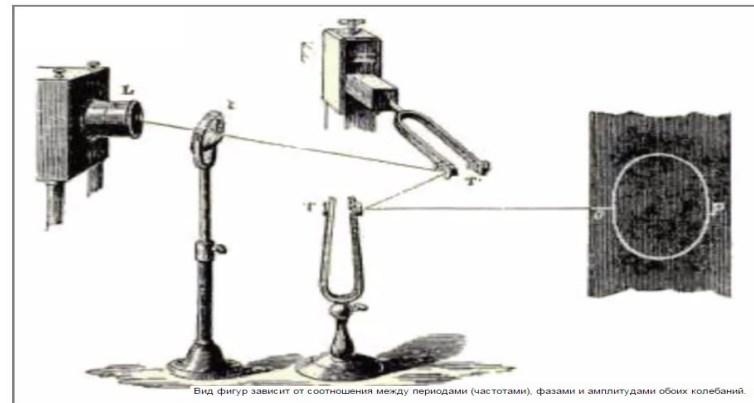


Нормальное колебание - такое колебание, при котором все атомы принимающие в нём участие, колеблются в фазе, с одной частотой и одновременно проходят через положение равновесия.

Представление о расчёте частот и форм нормальных колебаний
многоатомных молекул на основании классической теории.

Нормальные колебания.

Фигуры Лиссажу замкнутые траектории, прочерчиваемые точкой, совершающей одновременно два гармонических колебания в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Впервые изучены франц. учёным Ж. Лиссажу (J. Lissajous). Вид Л. ф. зависит от соотношения между периодами (частотами), фазами и амплитудами обоих колебаний. В простейшем случае равенства обоих периодов Л. ф. представляют собой эллипсы, к-рые при разности фаз $j=0$ или $j=\pi$ вырождаются в отрезки прямых, а при $j=\pi/2$ и равенстве амплитуд превращаются в окружность. Нормальные колебания в молекулах происходят в фазе.



Выражение для частоты колебаний двух масс в приближении гармонического осциллятора. Валентное колебание двухатомной молекулы.

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



где, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ = приведённая масса

c = скорость света

k = силовая постоянная связи

ν = частота колебаний

$\bar{\nu}$ = волновое число

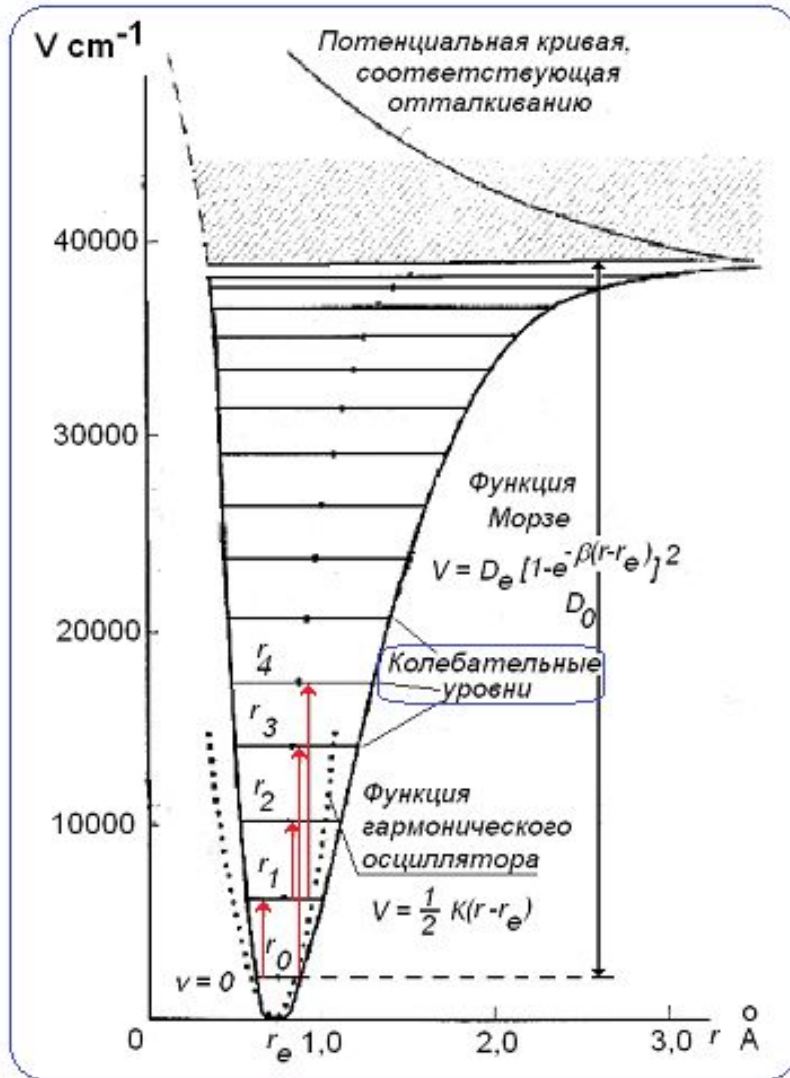
$$1/\lambda = \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

Нормальное колебание - такое колебание, при котором все атомы принимающие в нём участие, колеблются в фазе, с одной частотой и одновременно проходят через положение равновесия.

Колебательными спектрами обладают не все молекулы (O_2 или N_2 не имеют ИК спектра), а только те, у которых при колебании происходит изменение дипольного момента ($H-Cl$, H_2O , $C=O$ и др.).

В ИК спектрах **многоатомных молекул** проявляются те колебания, которые происходят с изменением дипольного момента.

Потенциальная энергия двухатомной молекулы.



Зависимость потенциальной энергии V гармонического осциллятора (пунктирная кривая) и реальной двухатомной молекулы (сплошная кривая) от межъядерного расстояния r . Горизонтальными прямыми линиями показаны колебательные уровни (0, 1, 2, ... значения колебательного квантового числа v), вертикальными стрелками изображены некоторые колебательные переходы. D_0 – энергия диссоциации молекулы; заштрихованная область отвечает сплошному спектру.

Комбинационное рассеяние (КР) света – Раман спектроскопия.

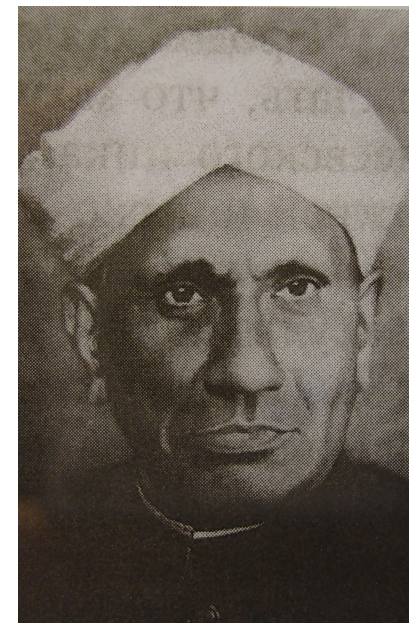
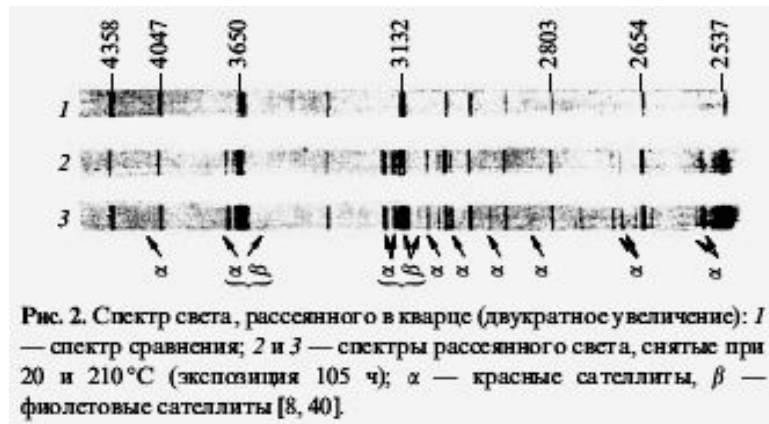


Леонид Исаакович Мандельштам

Мандельштам и Ландсберг, МГУ. Кристаллы кварца. Наблюдали 21 февраля 1928 г. Сообщение, 27 апреля 1928 г.



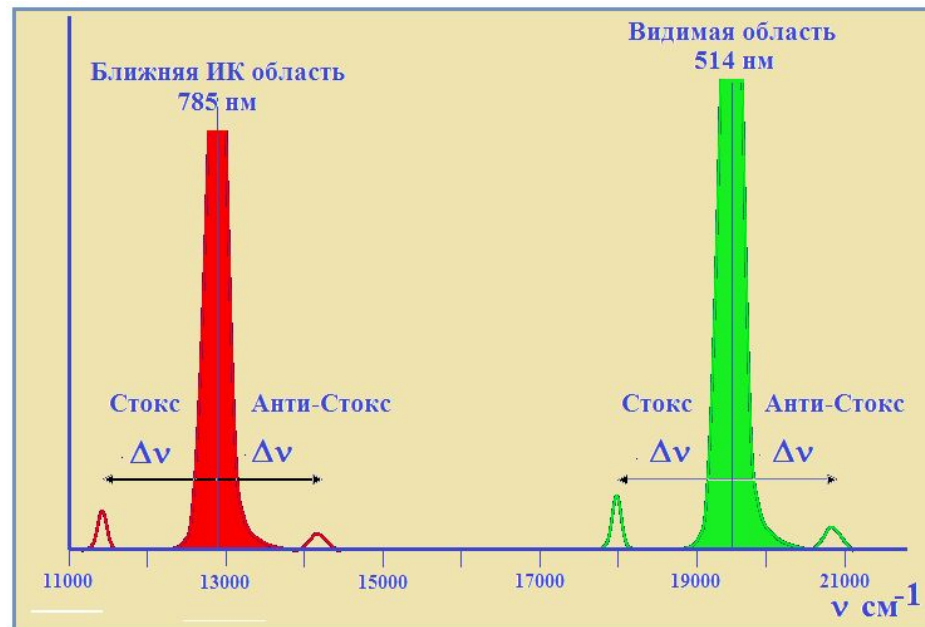
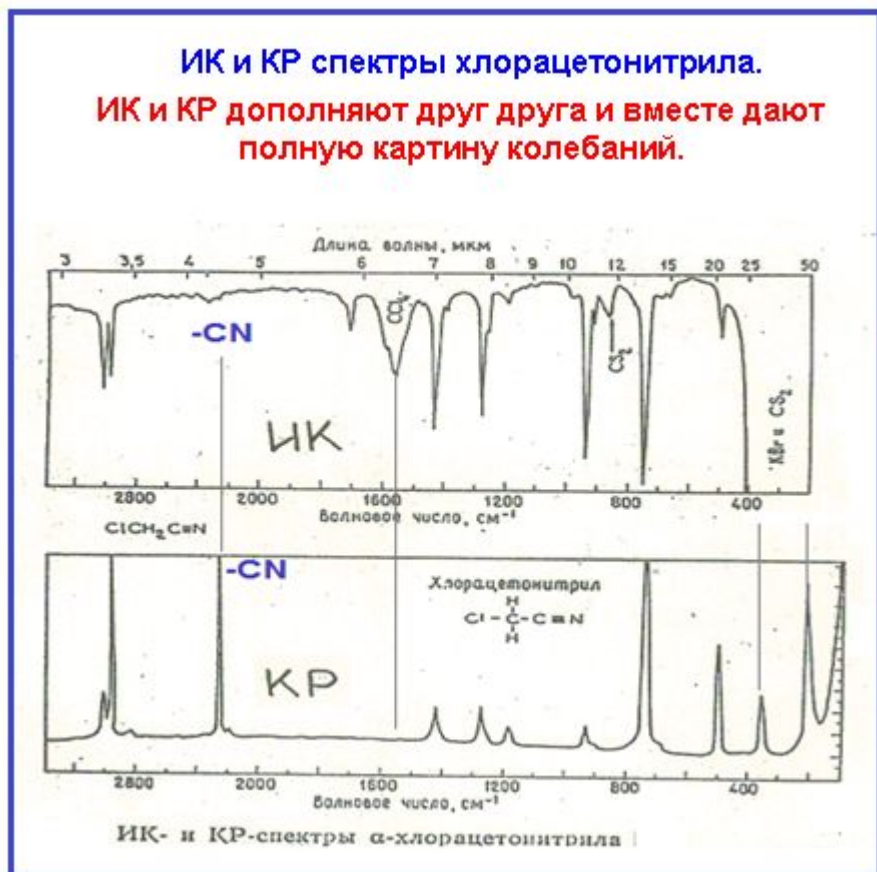
Григорий Самуилович Ландсберг



• Ч.В.Раман

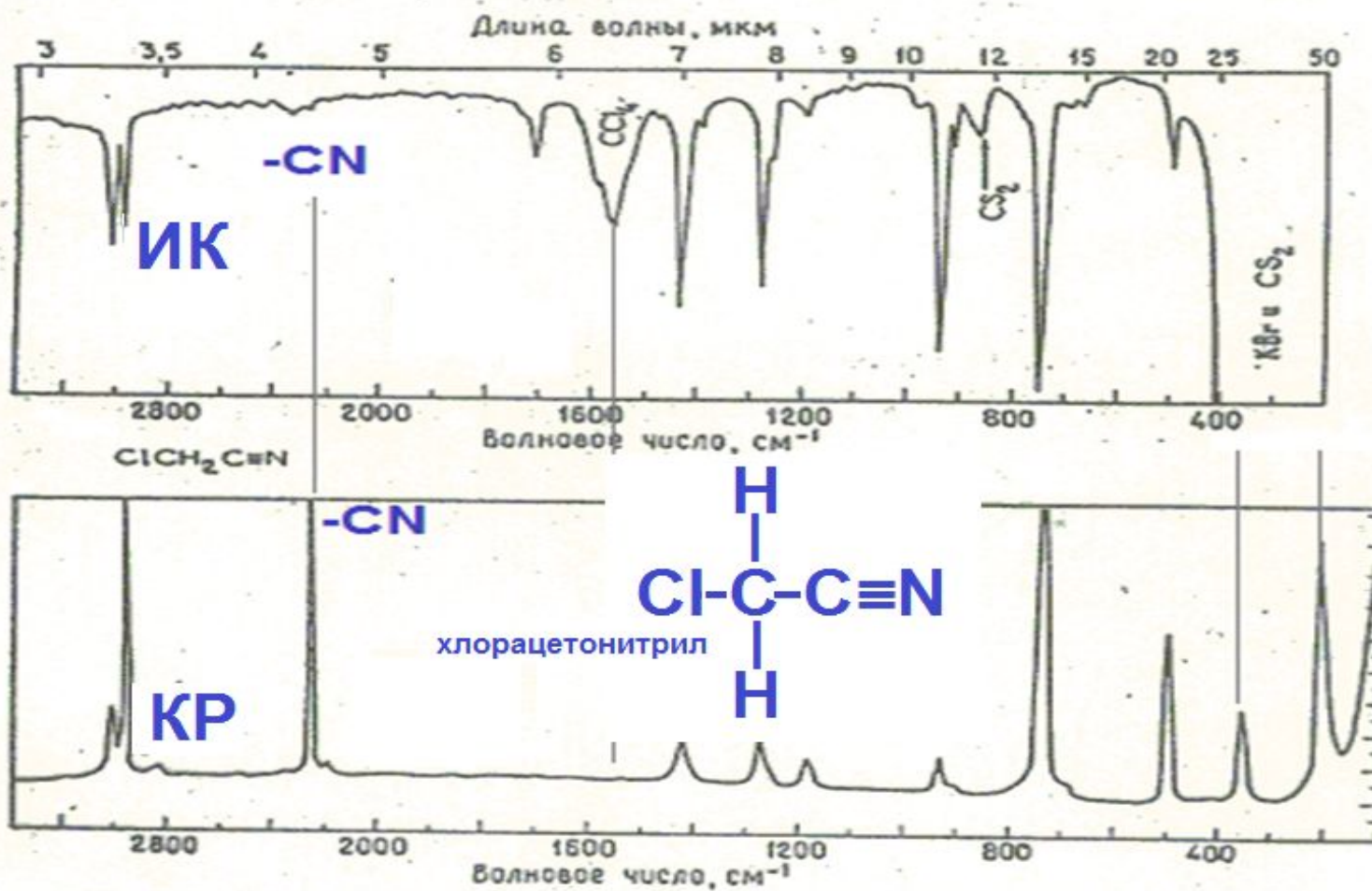
Раман и Кришнан (Калькутта). Наблюдали 28 февраля 1928 г. в жидком бензоле. Нобелевская премия 1930 г.

Комбинационное рассеяние света – Раман спектроскопия.



ИК и КР спектры хлорацетонитрила.

ИК и КР дополняют друг друга и вместе дают полную картину колебаний.



ИК- и КР-спектры α-хлорацетонитрила

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

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

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

Функциональный анализ органических соединений по ИК спектрам основан на концепции **характеристических колебаний**.

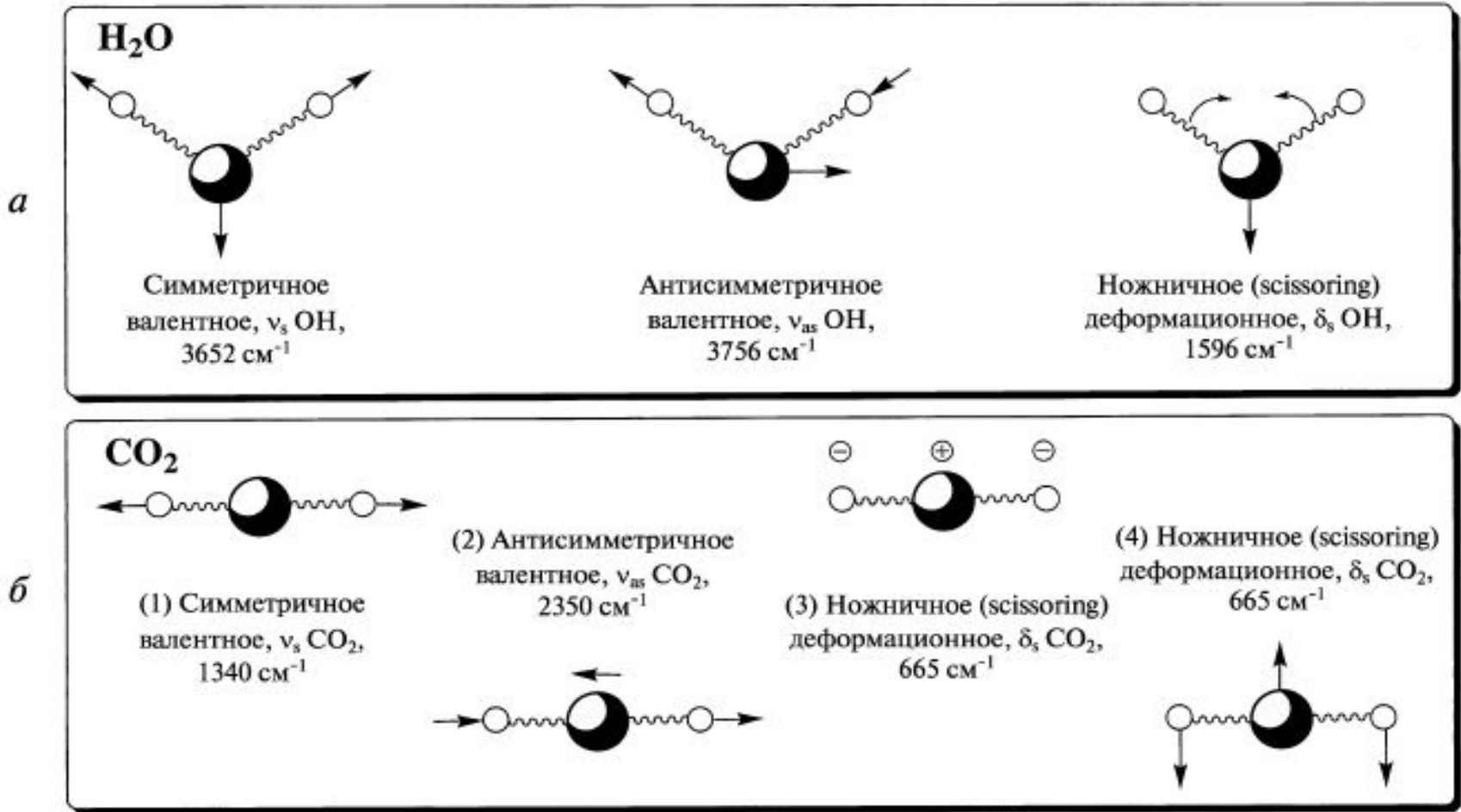
Колебание **характеристично** для данной группы по частоте, если одно из нормальных колебаний молекулы по частоте *приблизённо* совпадает с одним из нормальных колебаний данной группы как свободной молекулы.

Примеры характеристических колебаний:

валентное колебание связи C-H,

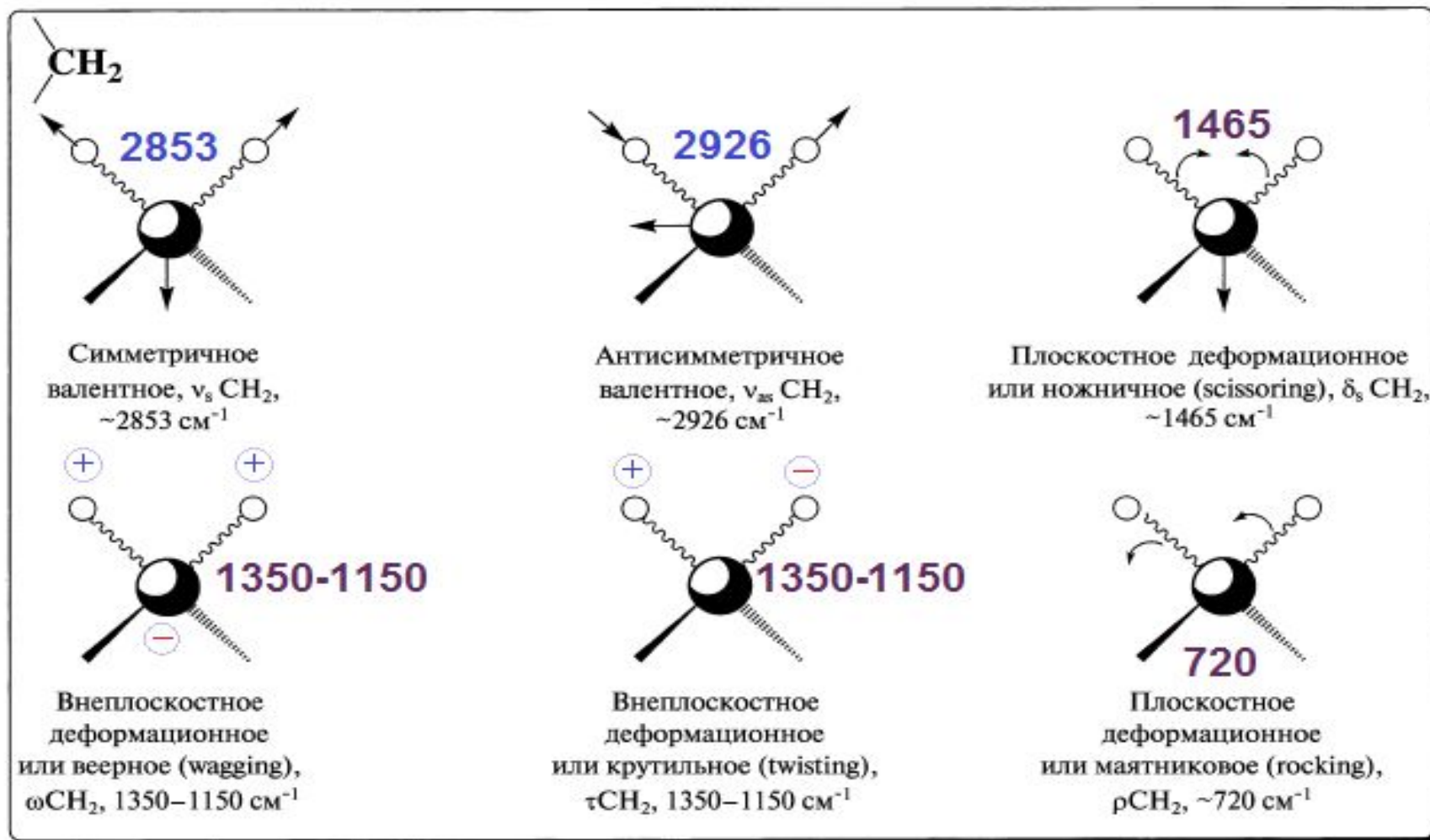
валентное колебание связи C=O и другие.

Формы колебаний нелинейной молекулы воды (а) и линейной молекулы CO_2 (б). Валентные (stretch) и деформационные (bending) колебания. (Центр тяжести молекулы остаётся неподвижным). H_2O и CO_2



Формы колебаний группы CH_2 (в) знаки + и – означают направления движения атомов перпендикулярно плоскости страницы.

(гексан C_6H_{14} , $n=20$, $3n-6=54$)



Интервалы волновых чисел некоторых валентных колебаний.

увеличение энергии колебаний связи, шкала волновых чисел, см⁻¹

4000 см ⁻¹		3000 см ⁻¹		2000 см ⁻¹		1500 см ⁻¹		1000 см ⁻¹	
область характеристических полос						область "отпечатков пальцев"			
связи с водородом		тройные связи и кумулены		двойные связи		одинарные связи C-C			
O-H		C≡C		C=C		C-O			
N-H		C≡N		C=O		C-F			
C-H		C=C=C		Ar		C-Cl			

Средняя область подразделяется на **область «отпечатков пальцев»** (600-1500 см⁻¹) и **область характеристических полос** (1500-4000 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 органические соединения.

**Краткая таблица
характеристических
частот полос
поглощения в ИК
области.**

**Для надёжной
идентификации
функциональной группы
необходимо находить в ИК
спектре не только
характеристические
валентные колебания, но и
характеристические
колебания в области
«отпечатков пальцев»,
относящиеся к данному
структурному фрагменту.**

Связь	Тип соединения	Частота, см ⁻¹
C—H	Алканы	2850—2960 1350—1470
C—H	Алкены	3020—3080 (ср.) 675—1000
C—H	Арены	3000—3100 (ср.) 675—870
C—H	Алкины	3300
C=C	Алкены	1640—1680 (перем.)
C≡C	Алкины	2100—2260 (перем.)
C—C	Арены	1500, 1600 (перем.)
C—O	Спирты, простые эфиры, карбоновые кислоты, сложные эфиры	1080—1300
C=O	Альдегиды, кетоны, кар- боновые кислоты	1690—1760
O—H	Мономерные спирты, фе- нолы	3610—3640 (перем.)
	Спирты с OH-группой, со- единенной водородной связью, фенолы	3200—3600 (широкая)
	Карбоновые кислоты	2500—3000 (широкая)
N—H	Амины	3300—3500 (ср.)
C—N	Амины	1180—1360
C≡N	Нитрилы	2210—2260 (перем.)
—NO ₂	Нитросоединения	1515—1560 1345—1385

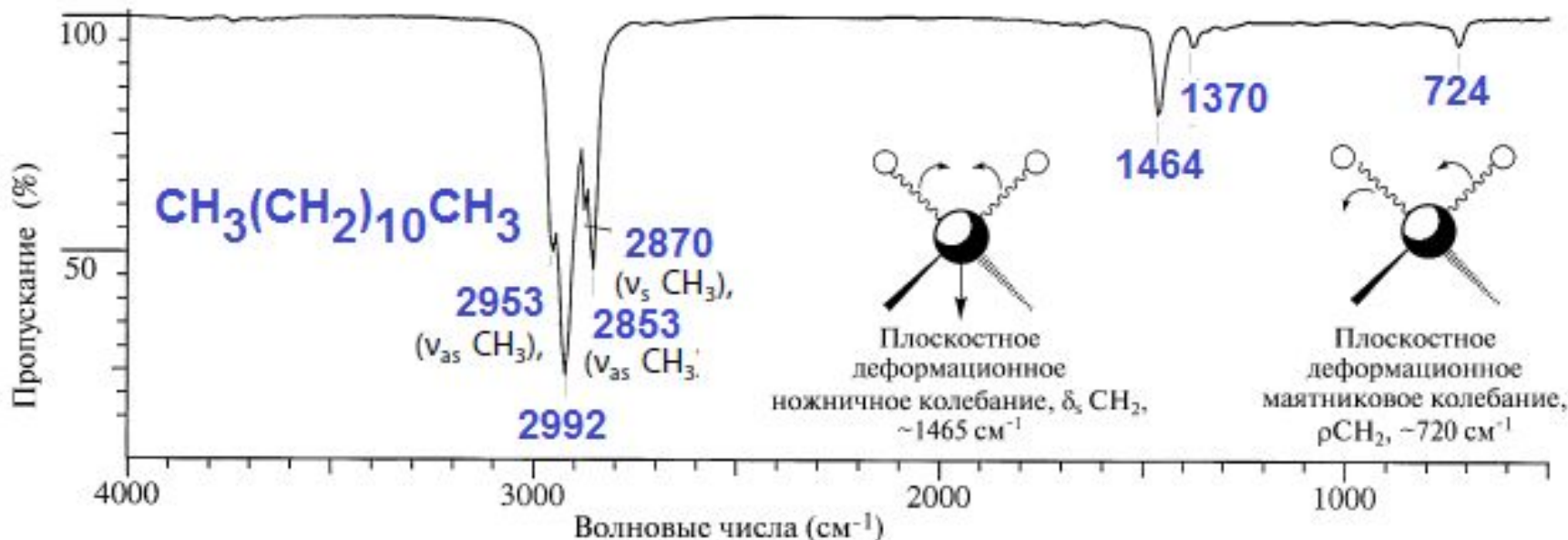
Обзор ИК спектров основных классов органических соединений.

АЛКАНЫ

Область валентных колебаний
С-Н связей **2750-2950** см⁻¹,
деформационных колебаний
СН₂ **1460 – 1380** см⁻¹,

скелетные колебания связей С-С не характеристичны.

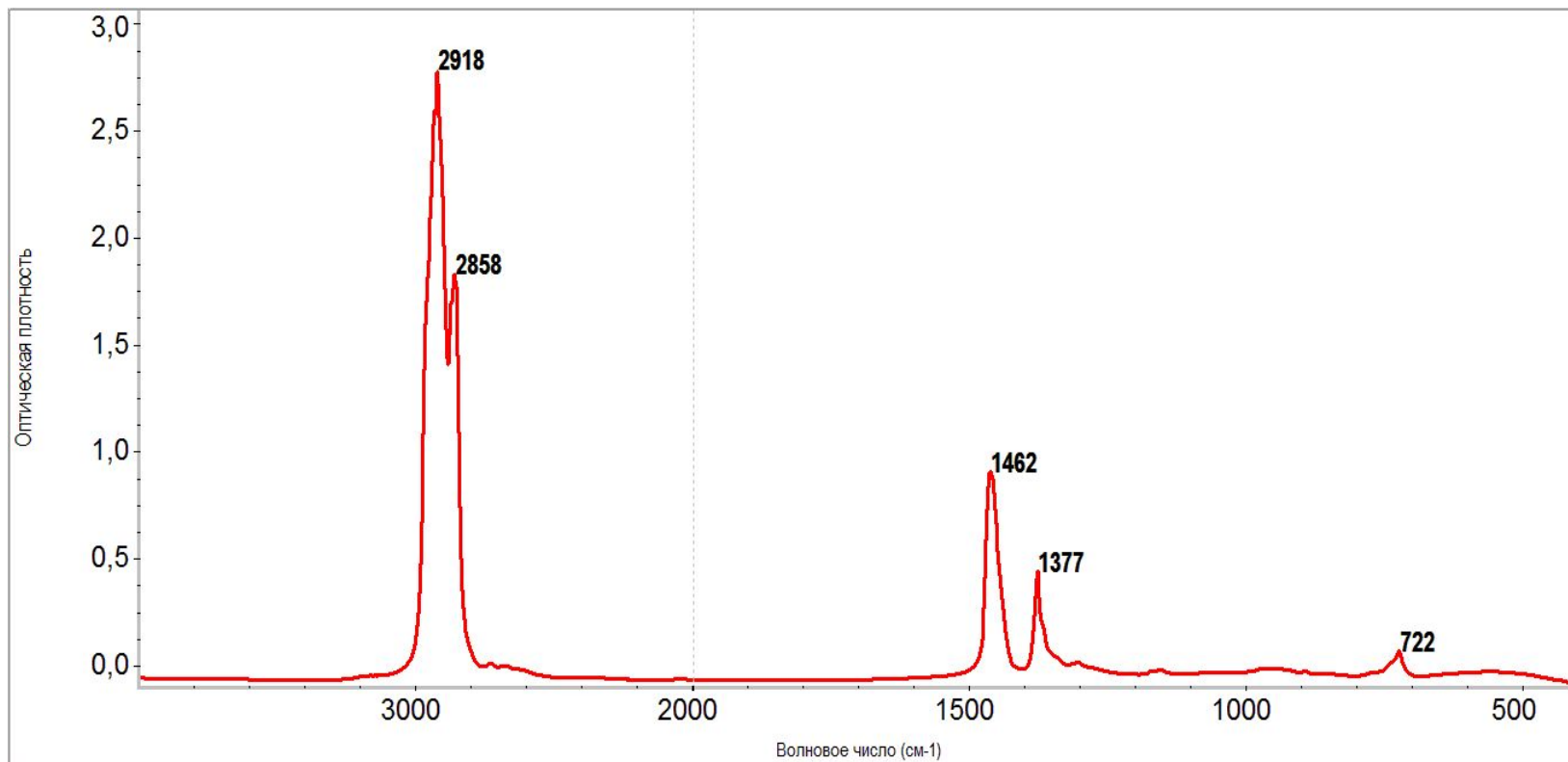
Алканы. ИК спектр додекана.



ИК-Спектр додекана

Валентные колебания C–H (cm^{-1}): 2953 ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$), 2870 ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$), 2922 ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$), 2853 ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$); деформационные колебания C–H (cm^{-1}): 1464 ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$), 1450 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$), 1379 ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$); маятниковое колебание группы CH_2 : 724 cm^{-1} (ρCH_2)

Алканы. Вазелиновое масло- смесь углеводородов (Nujol) используется для приготовления суспензий твёрдых веществ при съёмке их ИК спектров. В некоторых случаях используется фторированное вазелиновое масло.



Определение степени кристалличности ПЭ.

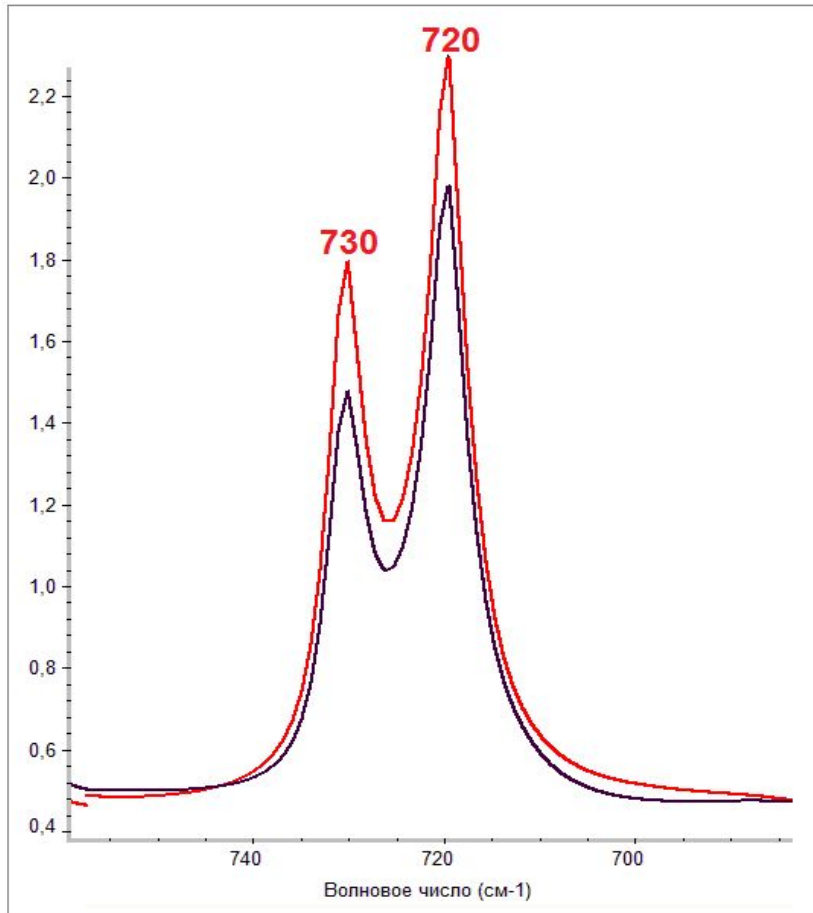


Fig. 6.14. The nature of the B_{1g}/B_{2g} rocking doublet modes in polyethylene: (a) the rocking vibration of a single chain viewed along the chain axis. For simplicity the motions of the carbon atoms are not shown. The broad arrow indicates the direction of the instantaneous dipole moment, which is the vector sum of those due to the four C—H bonds; (b) the bond dipole changes resolved parallel and perpendicular to the projected C—C bond direction; (c) the two allowed phase relationships of the vibrations of the two chains in the unit cell for factor group modes and the corresponding net dipole changes.

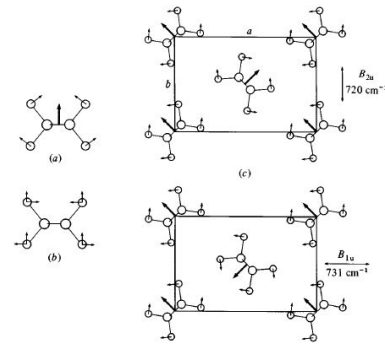
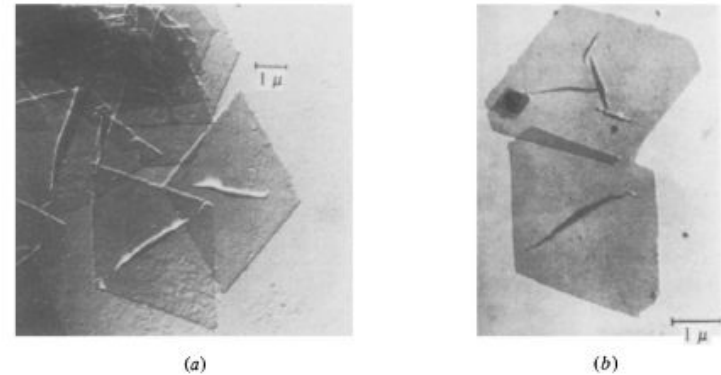


Fig. 6.18. Electron micrographs of single crystals of polyethylene crystallized from dilute solution in xylene: (a) diamond-shaped crystals; (b) truncated crystals. (From (a) V. F. Holland and P. H. Lindenmeyer, *Journal of Polymer Science* 57 589 (1962); (b) D. J. Blundell *et al.*, *Journal of Polymer Science B* 4 481 (1966). Copyright © (a) (1962) (b) (1966) John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)



Проблема разветвлённости полиэтилена.

В ПЭвд (низкой плотности) имеется 15-25 ответвлений на 1000 атомов С, в ПЭнд 3-6, что сказывается на его свойствах.

Количественно степень разветвленности ПЭ определяют как число концевых метильных групп, приходящееся на 100 или 1000 атомов углерода полимерной цепи ($\text{CH}_3/100 \text{ C}$). Для такого определения используют колебание $\delta\text{s}(\text{CH}_3)$ с частотой 1378 см^{-1} . Так как эта полоса перекрывается более интенсивным поглощением $1368\text{-}1352 \text{ см}^{-1}$, то его компенсируют с помощью клиновидной плёнки из очень высокомолекулярного полиэтилена низкого давления или из полиметилена. При этом удаётся полностью скомпенсировать дублет при 1368 и 1352 см^{-1} и получить неискажённую симметричную полосу колебаний CH_3 групп в разветвлениях. Интенсивность этой полосы прямо пропорциональна концентрации CH_3 групп. После построения соответствующей градуировки метод позволяет определять содержание CH_3 групп.

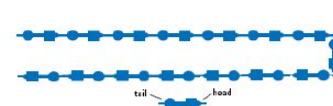


Рис. 3-2. Полимер с регулярной цепью.

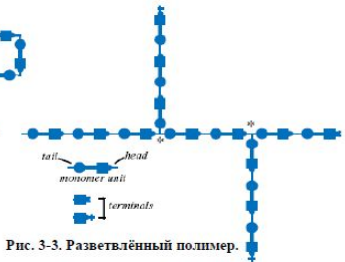
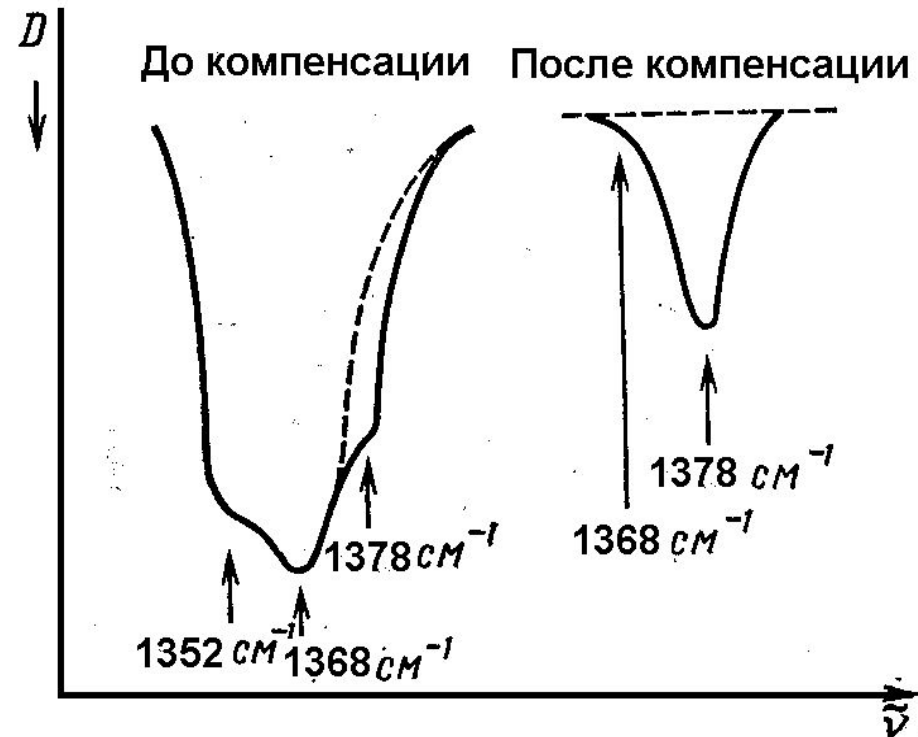


Рис. 3-3. Разветвлённый полимер.



Алканы. ИК спектр изооктана.

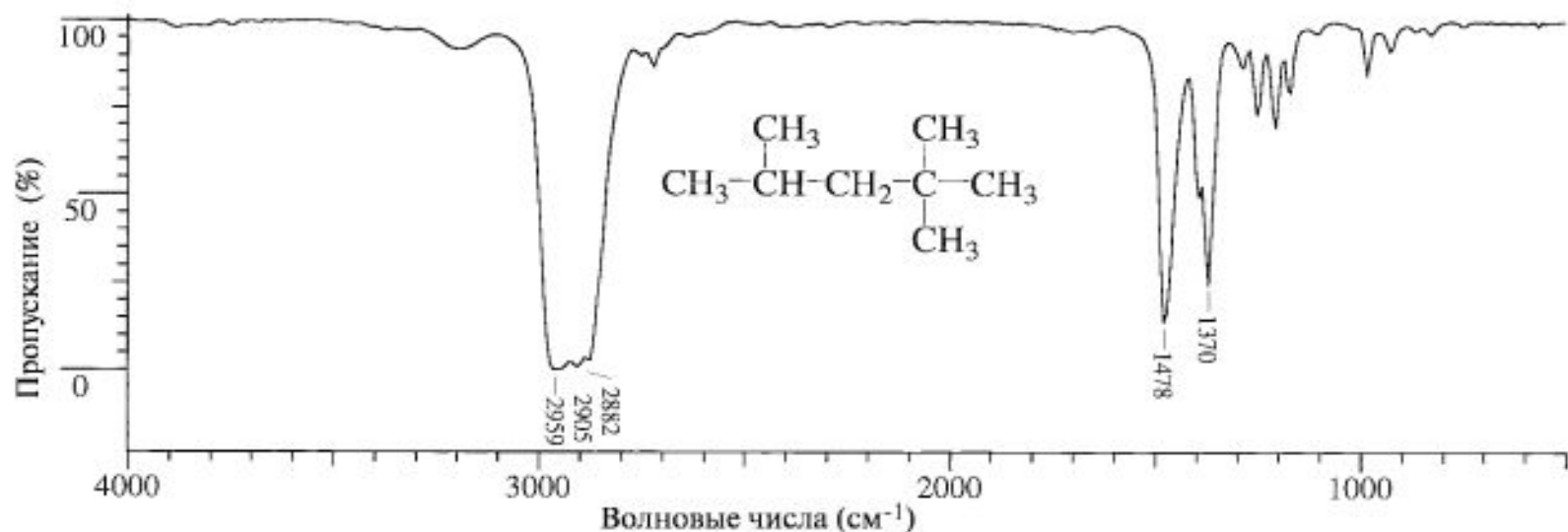


Рис. 2.9. ИК-Спектр 2,2,4-триметилпентана (изооктана).

Валентные колебания С–Н (см. рис. 2.8); деформационные колебания С–Н (см. рис. 2.8).

Видны перекрывающиеся дублеты для *tert*-бутильной и изопропильной групп в области 1400–1340 см⁻¹.

Обратите внимание на отсутствие полос(ы) маятниковых колебаний метиленовых групп в области 1000–800 см⁻¹ на рис. 2.8

Оценочные значения волновых чисел
валентных колебаний связей С-Н, С-D, С-T.

Силловые постоянные всех связей равны $K_{C-X} = 9,331 [10^6 \text{ см}^{-2}]$

Молекулы	Двухатомные фрагменты	Приведённые массы $(m_1+m_2)/m_1*m_2$	Расчёт ν_{C-X} см^{-1}	Эксперимент ν_{C-X} см^{-1}
CH ₄	С-Н	0,92	2900	2916
CD ₄	С-D	1,71	2117	2108
CT ₄	С-T	2,4	1769	1738

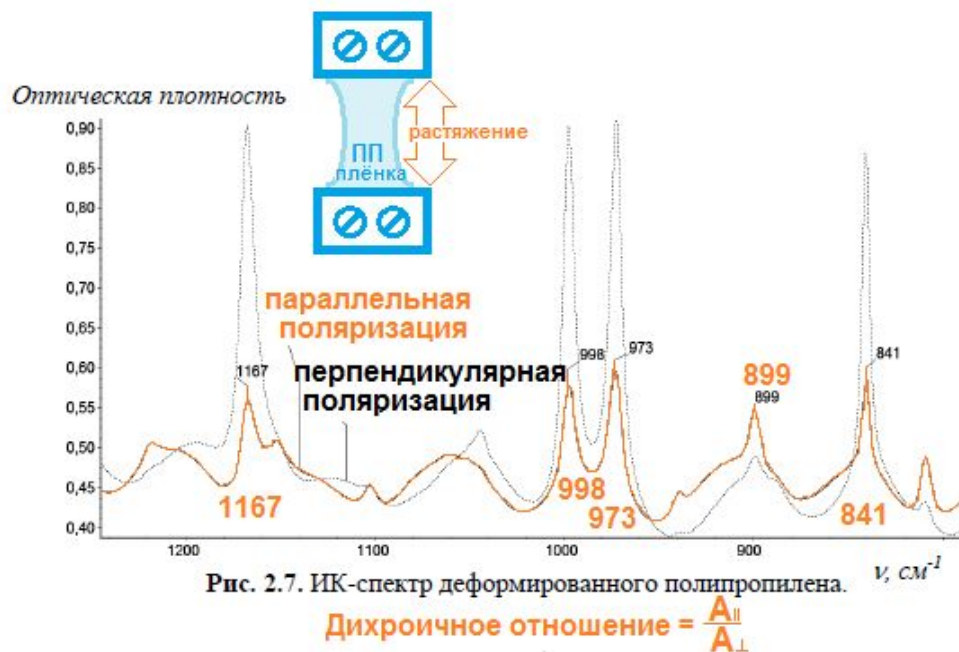
Гармоническое приближение, μ -приведённая масса

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

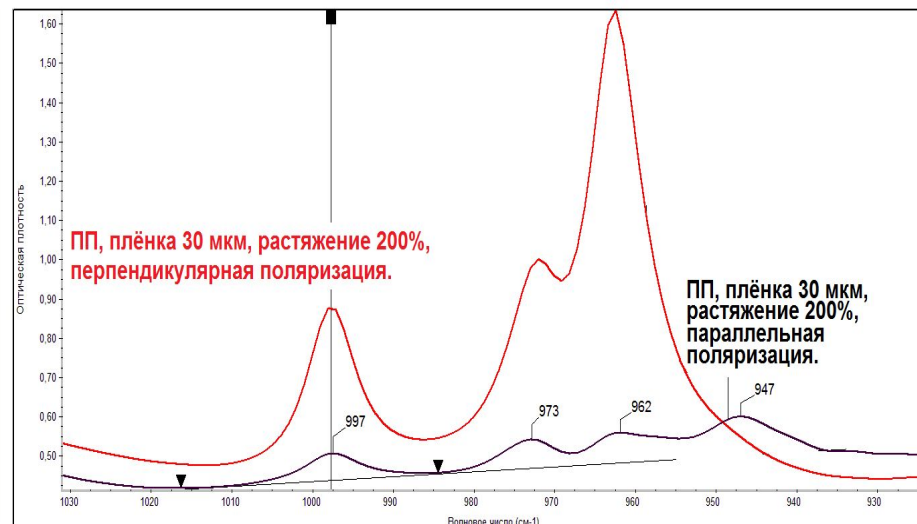
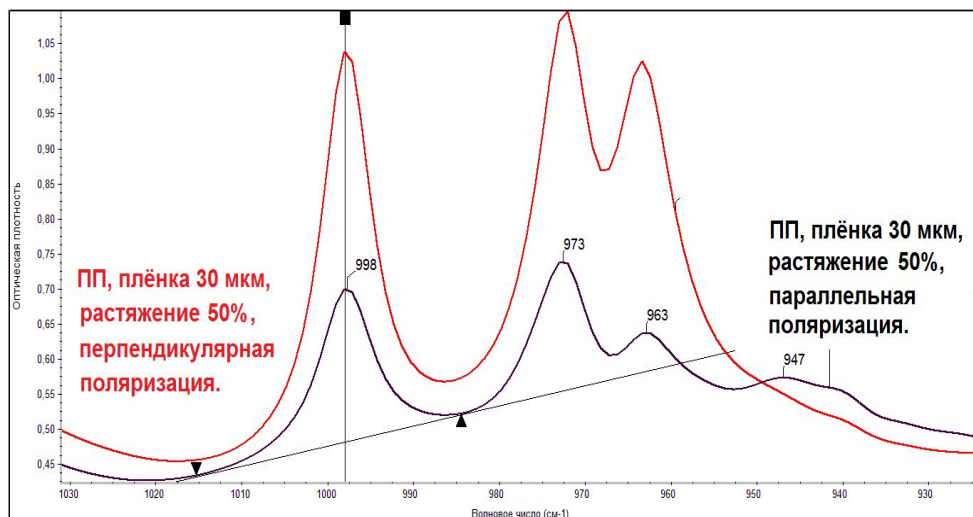
Применение ИК спектроскопии для исследования молекулярной ориентации и степени кристалличности полимеров, которые содержат кристаллические и аморфные области. Для таких измерений используется **поляризованное ИК излучение**.

в ИК-спектре полипропилена (ПП) имеются хорошо различимые полосы поглощения, отвечающие кристаллической и аморфной фазам (рис. 2.7). Для характеристики функции ориентации кристаллической фазы обычно используются полосы поглощения валентно-деформационных колебаний при 998 или 841 см^{-1} . Исследование функции ориентации аморфной компоненты может быть основано также на анализе полосы поглощения валентно-деформационного колебания при 973 см^{-1} , характерной одновременно для аморфной и кристаллической фаз.

Как видно из представленного спектра, изменение направления поляризации сопровождается значительными изменениями в спектре. Деформация сопровождается ориентацией макромолекул в направлении оси вытяжки и, соответственно, увеличением интенсивности полос поглощения для поляризации совпадающей с осью растяжения.



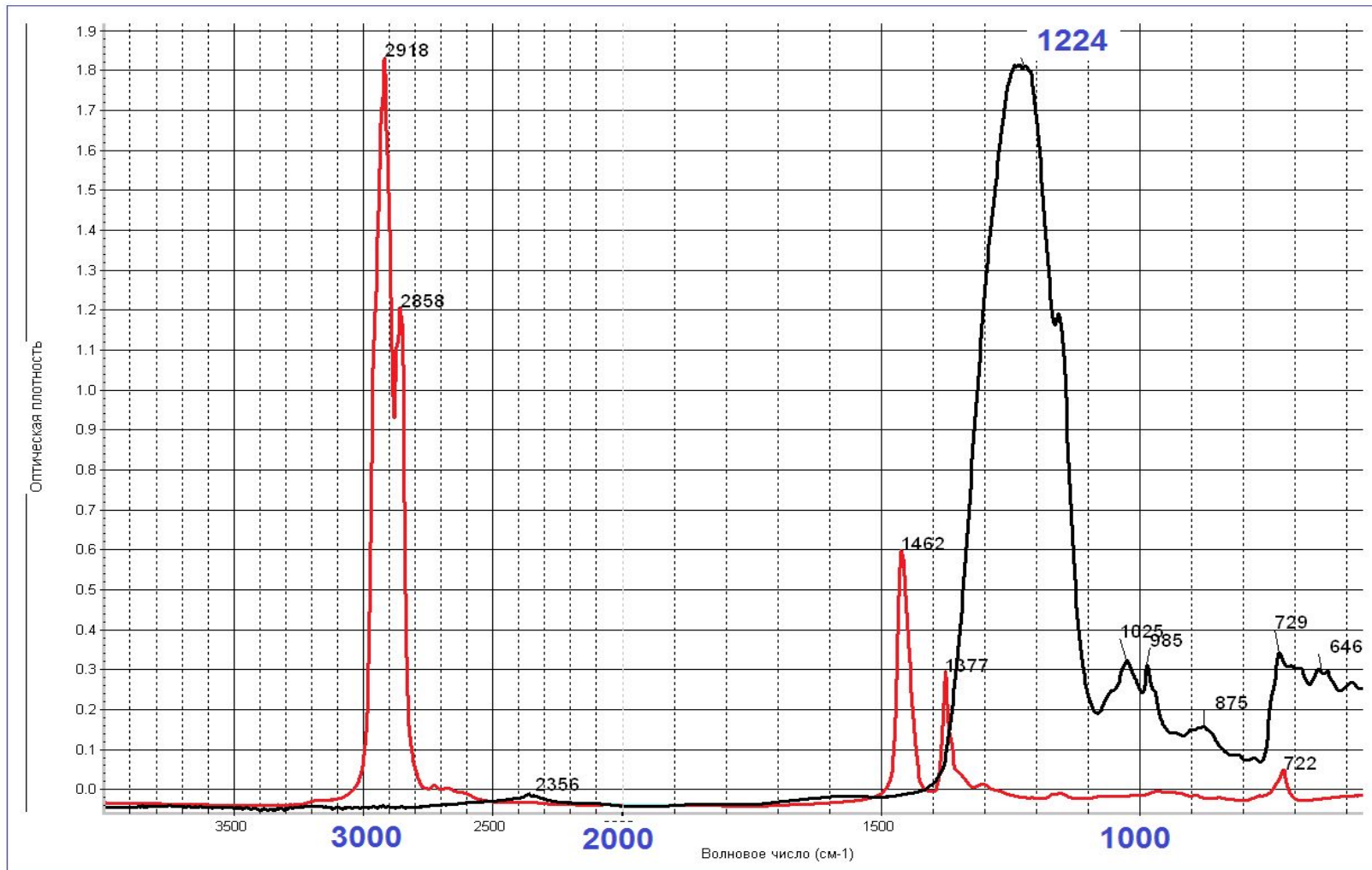
Применение ИК спектроскопии для исследования молекулярной ориентации и степени кристалличности полимеров, которые содержат кристаллические и аморфные области. Для таких измерений используется поляризованное ИК излучение.



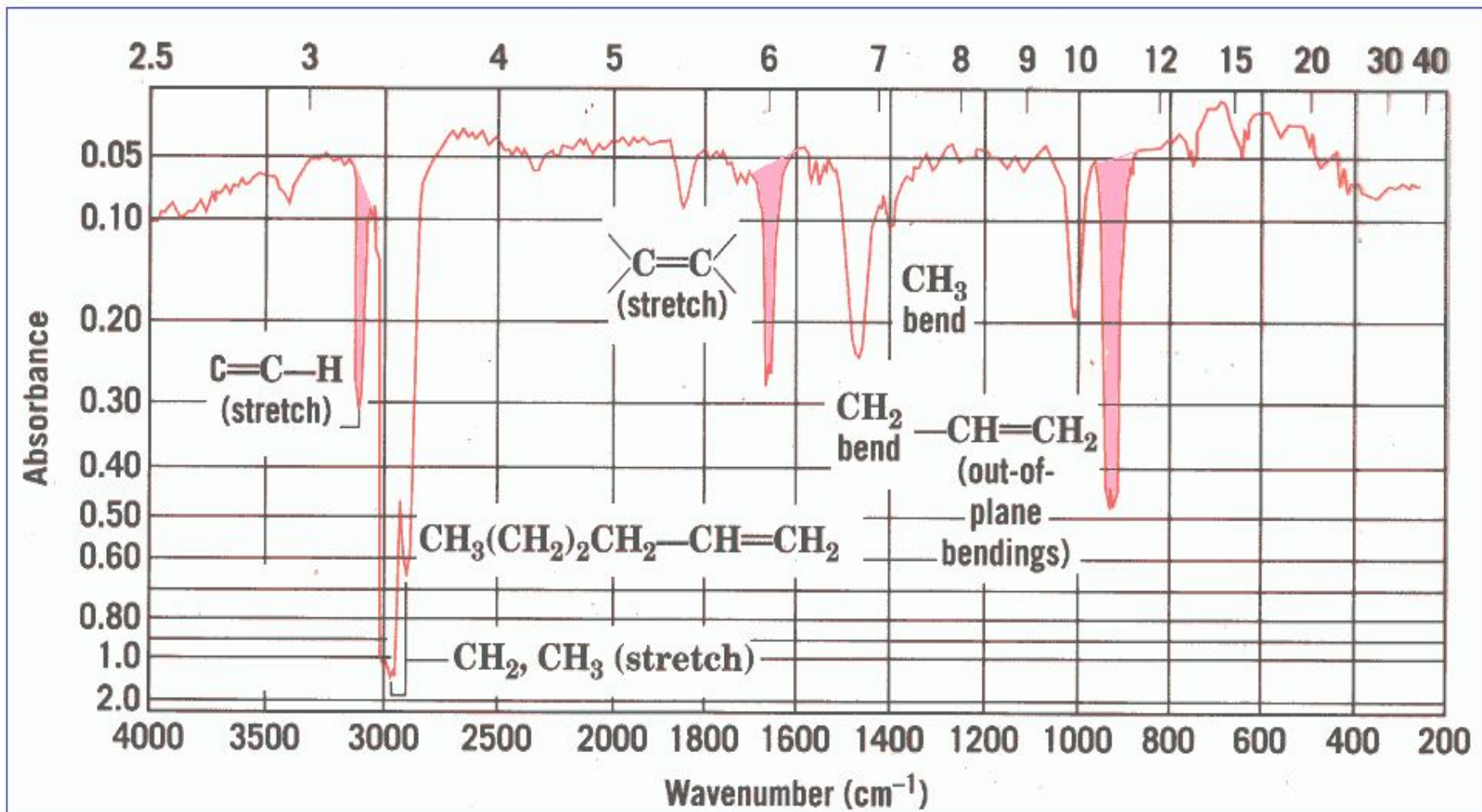
в ИК-спектре полипропилена (ПП) имеются хорошо различимые полосы поглощения, отвечающие кристаллической и аморфной фазам (рис. 2.7). Для характеристики функции ориентации кристаллической фазы обычно используются полосы поглощения валентно-деформационных колебаний при **998** или **841** см⁻¹. Исследование функции ориентации аморфной компоненты может быть основано также на анализе полосы поглощения валентно-деформационного колебания при 973 см⁻¹, характерной одновременно для аморфной и кристаллической фаз.

Как видно из представленного спектра, изменение направления поляризации сопровождается значительными изменениями в спектре. Деформация сопровождается ориентацией макромолекул в направлении оси вытяжки и, соответственно, увеличением интенсивности полос поглощения для поляризации совпадающей с осью растяжения.

ИК спектр фторированного вазелинового масла для подготовки твёрдых проб. Полосы колебаний С-Н отсутствуют.



ИК спектр гексена-1.



Алкены. ИК спектр додецена-1.

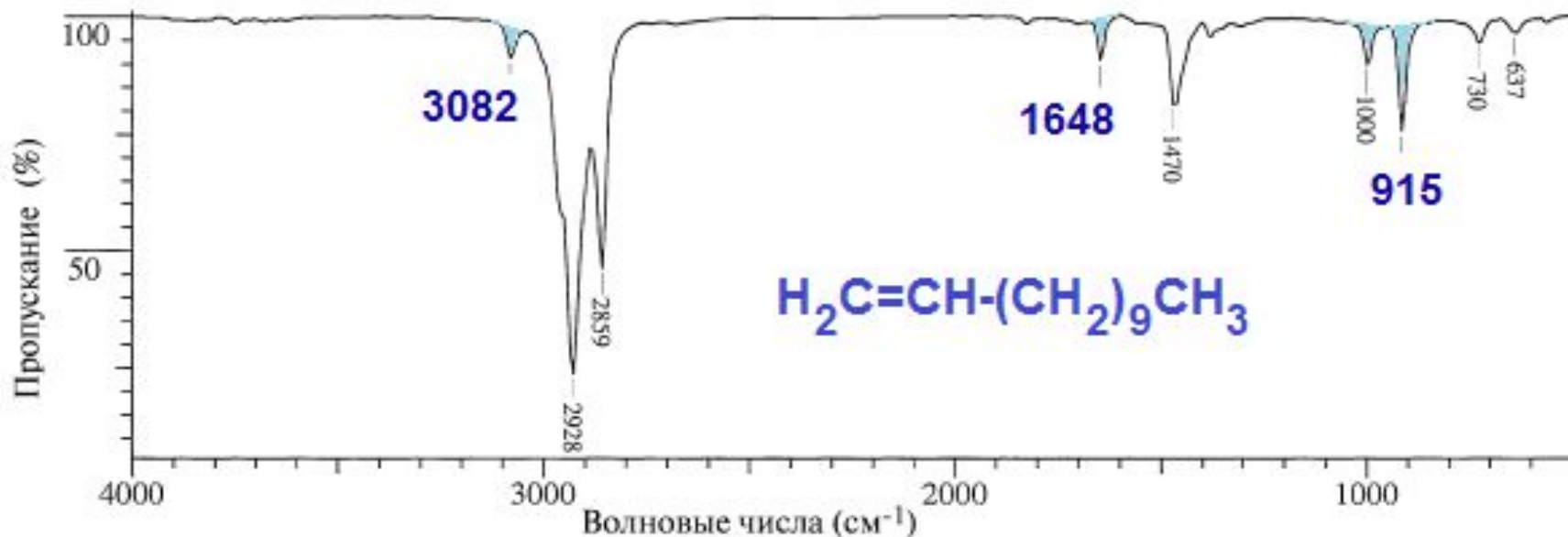


Рис. 2.10. ИК-Спектр додецена-1.

Валентные колебания С–Н

Обратите внимание на полосу

3082 cm^{-1} валентного колебания С–Н в алкеновом звене. Валентное колебание

С=C проявляется при частоте 1648 cm^{-1} ,

Внеплоскостное деформационное колебание С–Н 1000 cm^{-1} , (в алкеновом звене)

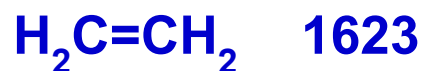
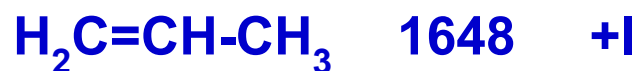
915 cm^{-1} . Маятниковое колебание метиленовой группы 730 cm^{-1}

Влияние кинематического и электронного факторов на частоты валентных колебаний **C=C** связи в замещённых этиленах.

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 1622	$\text{RHC}=\text{CH}_2$	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{R}_2\text{C}=\text{CRH}$	$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$
R = D	1606	1571	1547	1517
$K_{\text{C}=\text{C}}=\text{Const}$	Частоты понижаются по чисто кинематическим причинам.			
R = F	1654	1728	1788	1872
$K_{\text{C}=\text{C}}$	14,2	15,0	16,6	18,6
Частоты увеличиваются электронный фактор > кинематического эффекта.				

Частоты валентных колебаний C=C связей в этилене и его производных (см⁻¹).

Преобладает электронный эффект



Преобладает кинематический фактор

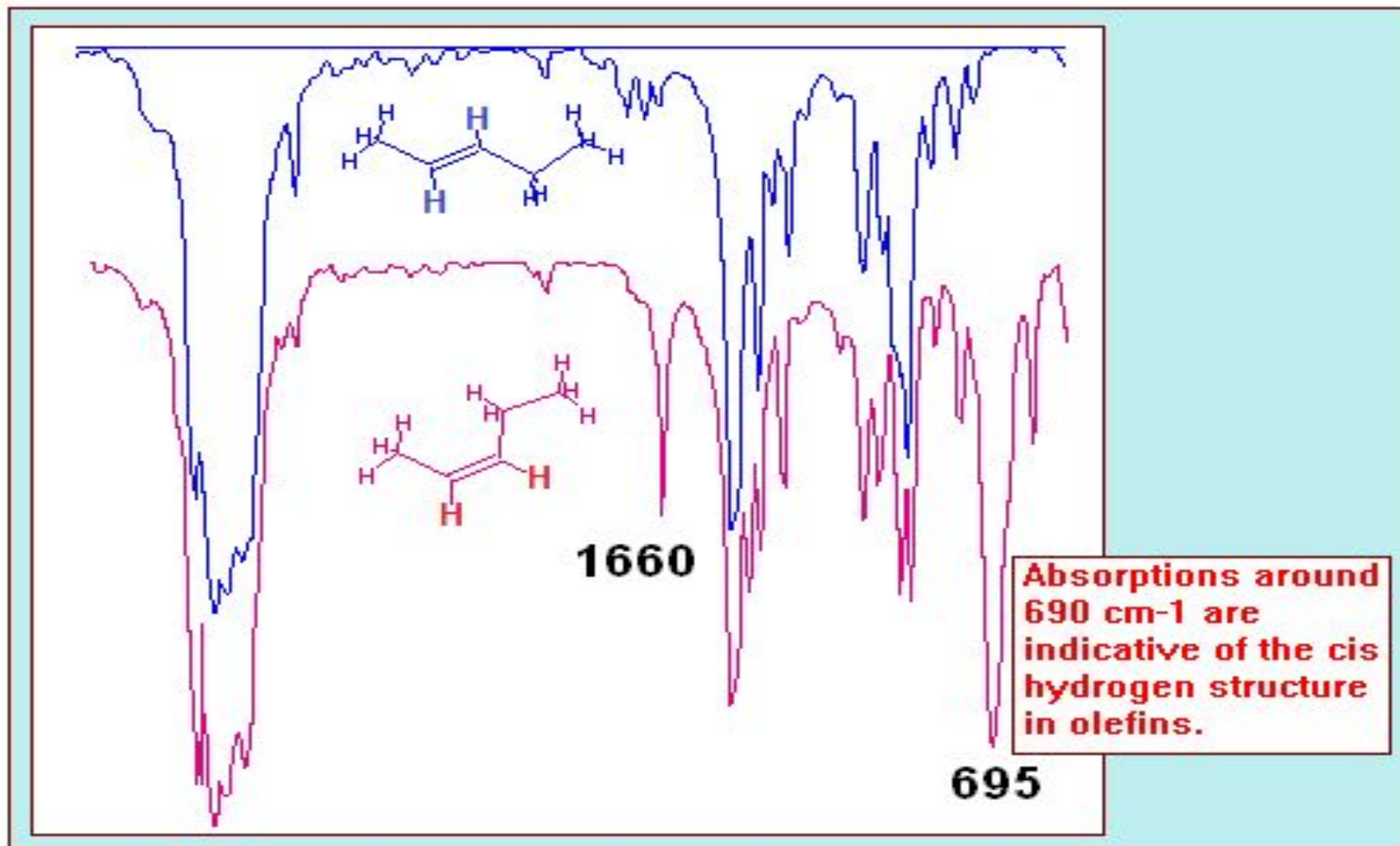


↑ частота C=C увеличивается

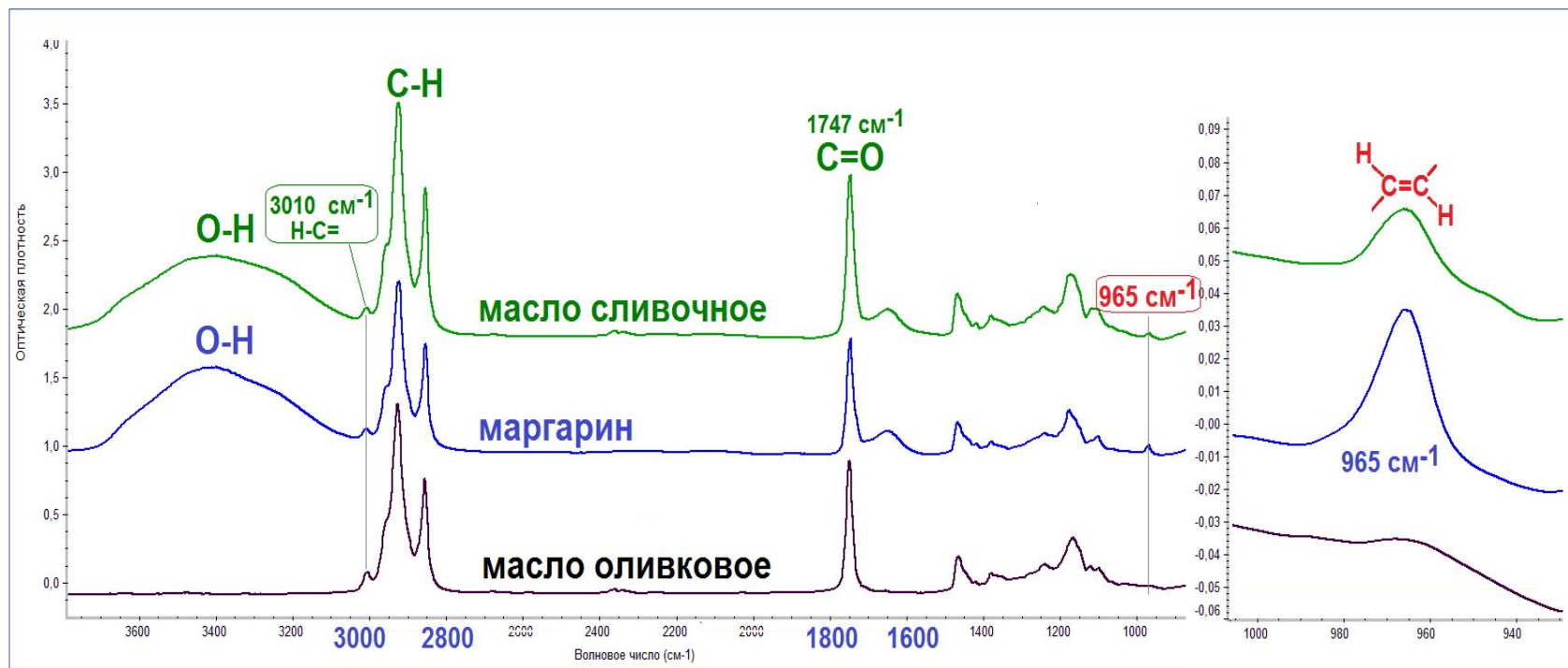
↓ частота C=C уменьшается

Сравнение ИК спектров *цис*- и *транс*- пентенов-2.

В случае симметричной *транс*- структуры интенсивность полосы валентных колебаний C=C ниже.



ИК спектры пищевых масел применяют для исследования проблемы транс-изомеров.



- Современные исследования показали, что транс-изомеры нарушают работу ферментов, отрицательно влияют на клеточные мембраны, увеличивают уровень холестерина в крови и приводят к другим негативным последствиям.

Диены. ИК спектр изопрена.

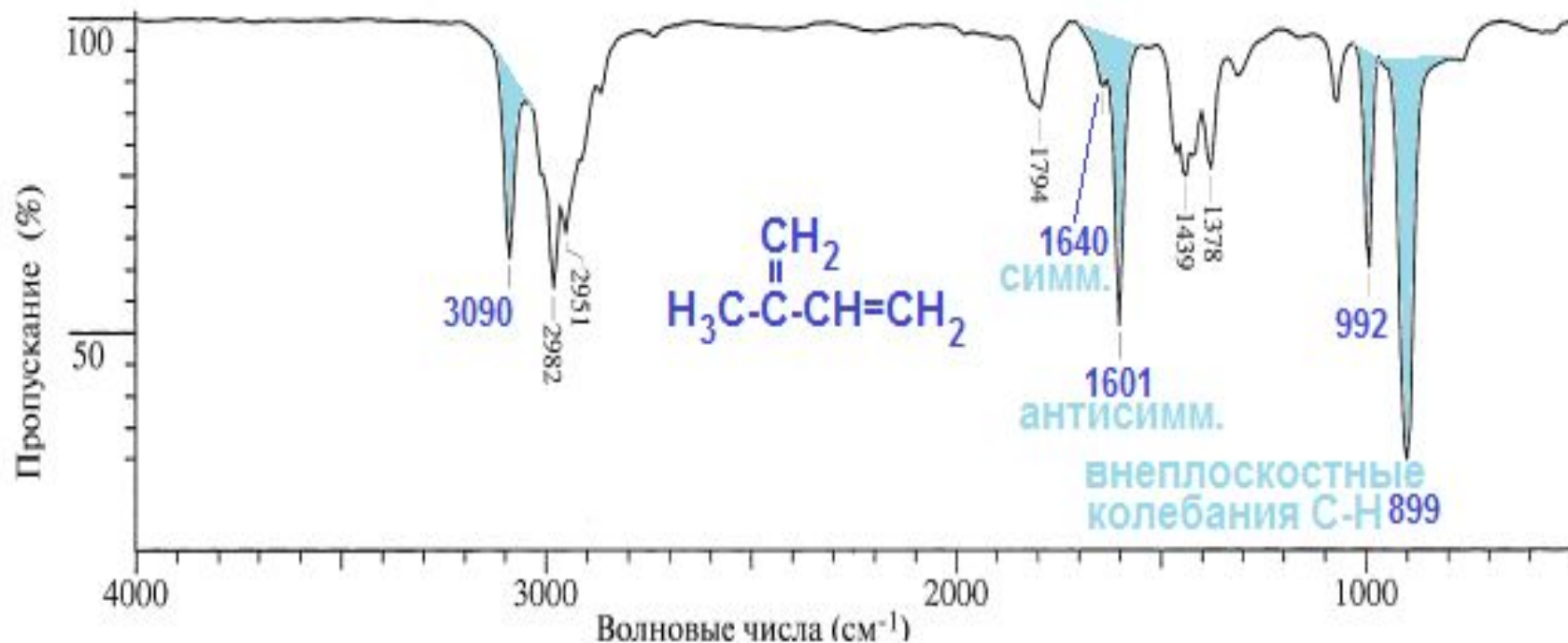


Рис. 2.11. ИК-Спектр изопрена.

Валентное колебание C-H (=C-H) 3090 см⁻¹; валентные колебания сопряженной системы C=C-C=C: симметричное 1640 см⁻¹ (слабая), антисимметричное 1601 см⁻¹ (сильная); деформационные внеплоскостные колебания C-H: 992 и 899 см⁻¹

Алкины. ИК спектр гептина-1.

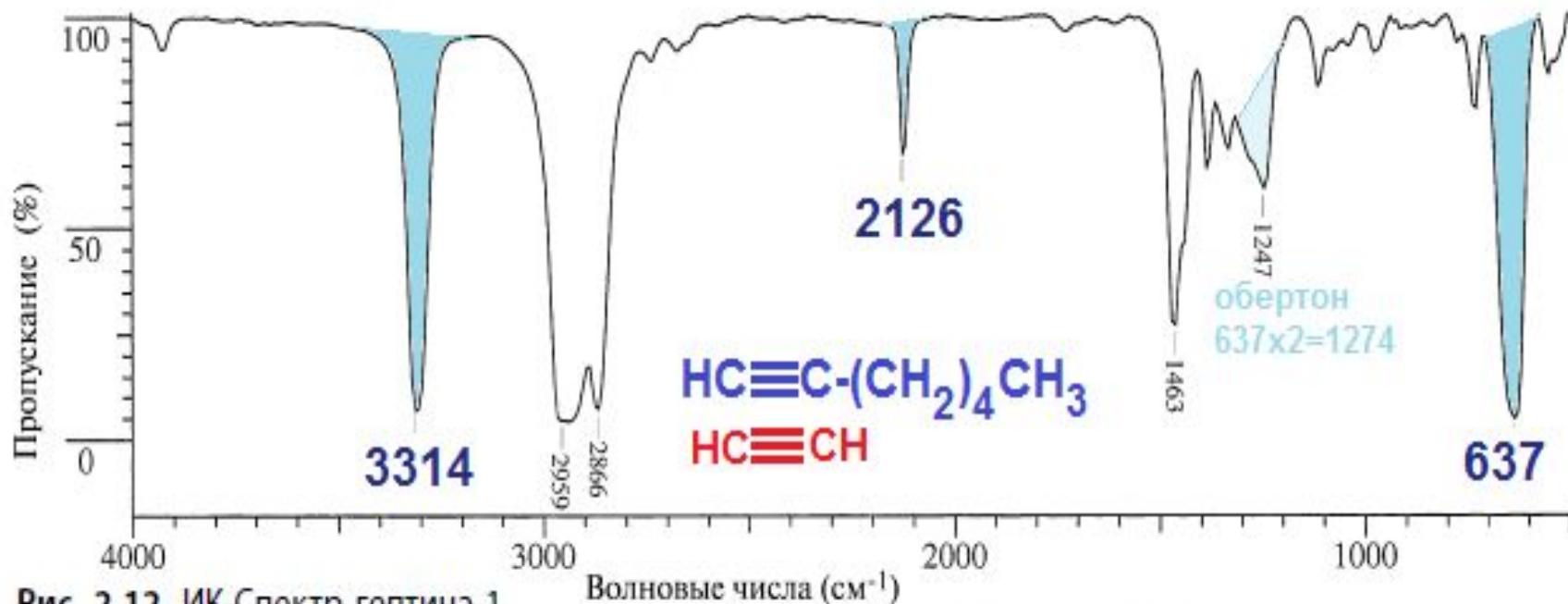


Рис. 2.12. ИК-Спектр гептина-1.

Валентное колебание $\equiv\text{C}-\text{H}$ 3314 см^{-1} ; валентные колебания алкильных $\text{C}-\text{H}$ $2960-2860\text{ см}^{-1}$
 валентное колебание $\text{C}\equiv\text{C}$ 2126 см^{-1} , деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ ($1450-1360\text{ см}^{-1}$): 1463 см^{-1} (δ_s, CH_2), 1450 см^{-1} (δ_{as}, CH_3); обертон деформационного колебания $\delta_{as} \equiv\text{C}-\text{H}$ 1247 см^{-1} ; основное деформационное колебание $\equiv\text{C}-\text{H}$ 637 см^{-1}

Формы нормальных
(валентных и
деформационных)
колебаний молекулы
бензола C_6H_6 $3n-6 = 30$.
В ИК спектре
проявляются только те
колебания, которые
происходят с изменением
дипольного момента.

(Ларкин с 87)

Группа симметрии D_{6h}

$$\Gamma_v = 2A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + E_g + 3E_u + 4E_g + 3E_u$$

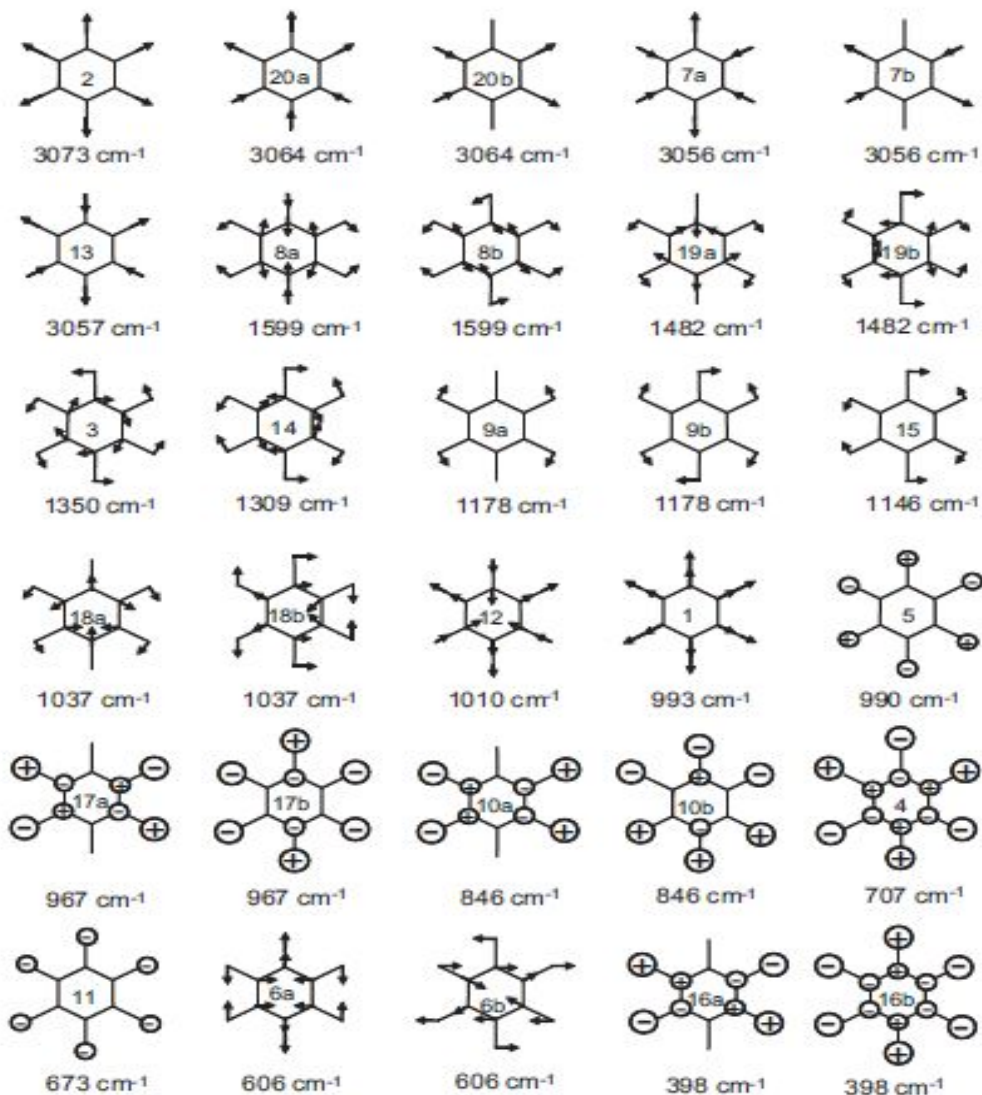
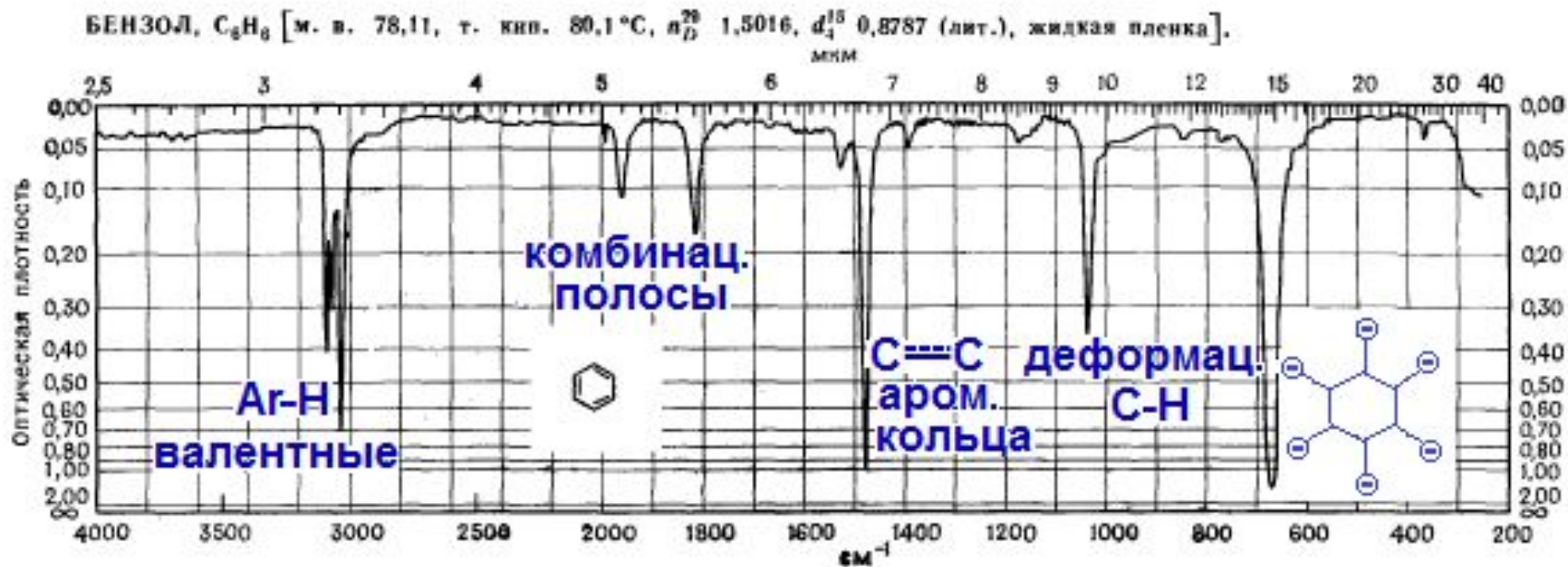


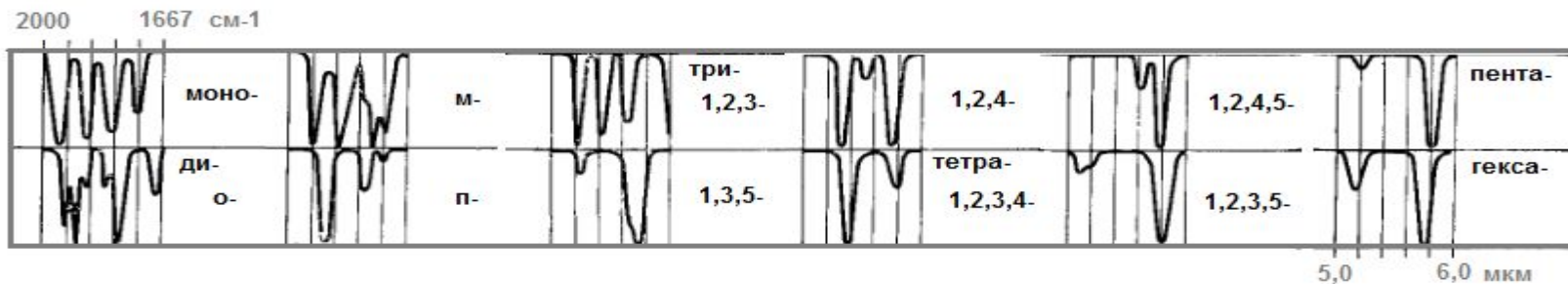
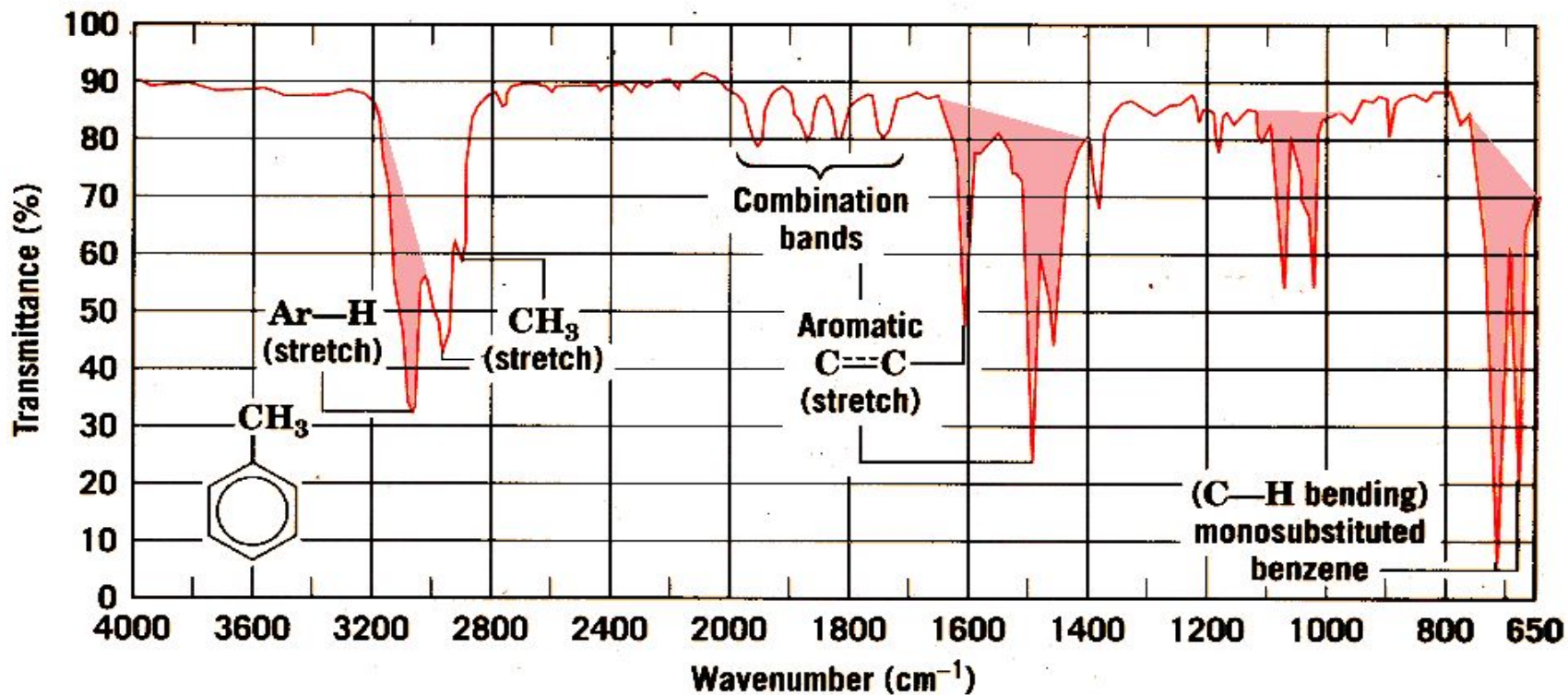
FIGURE 6.12 Approximate vibrational modes of benzene adapted from (M.A. Palafox, Int. J. Quant. Chem., 77, 661–684, 2000). The electronic structure was determined using density functional method with a 6–31G* basis set. Out-of-plane molecular vibrations are depicted using + and – to indicate out of and into the page, respectively.

Ароматические соединения. ИК спектр бензола.

Группа симметрии D_{6h} $\Gamma_v = 2A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + E_g + 3E_u + 4E_g + 3E_u$



Ароматические соединения. Толуол C_7H_8 , $N = 39$ нормальных колебаний.



Моноядерные ароматические углеводороды. ИК спектр о-ксилола.

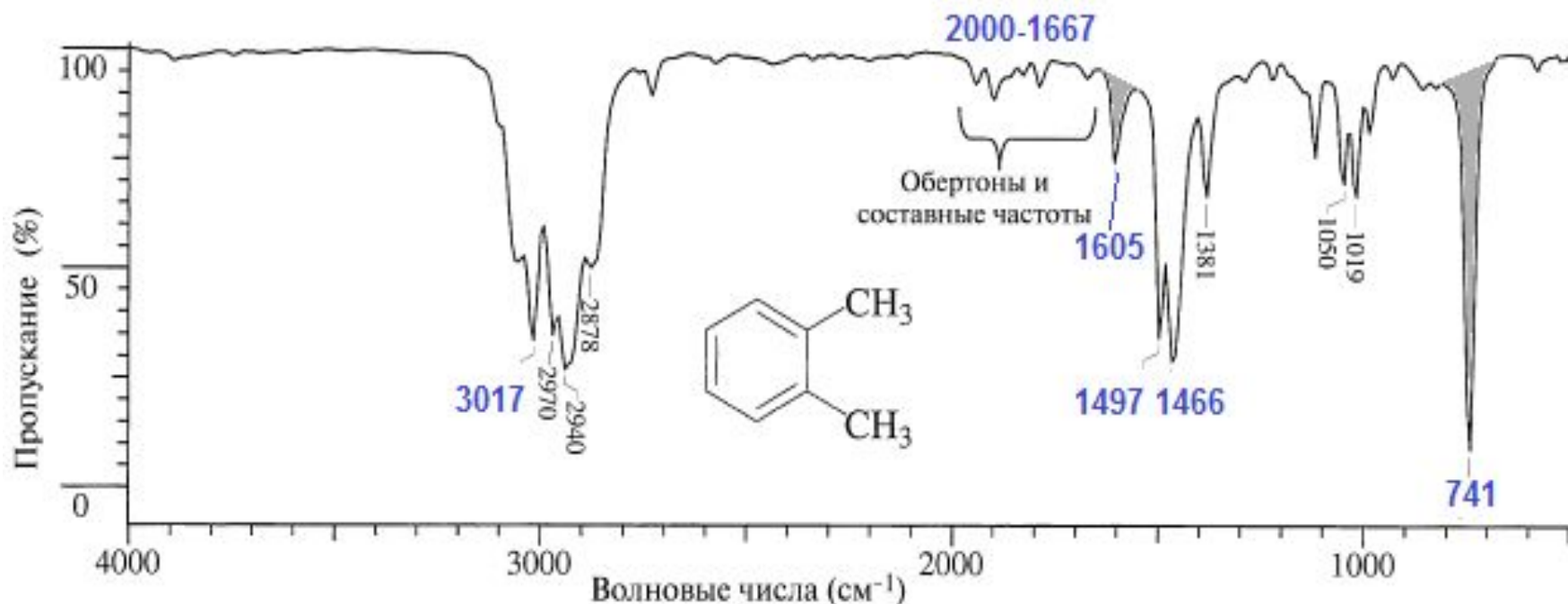
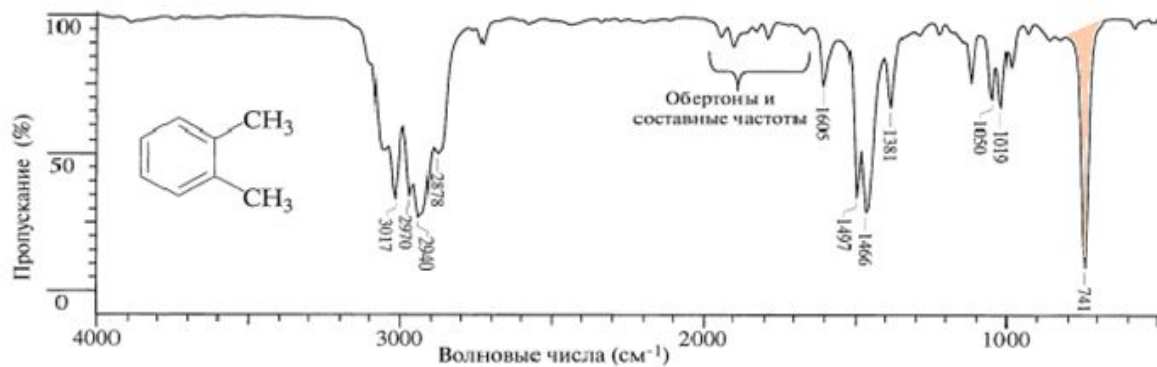
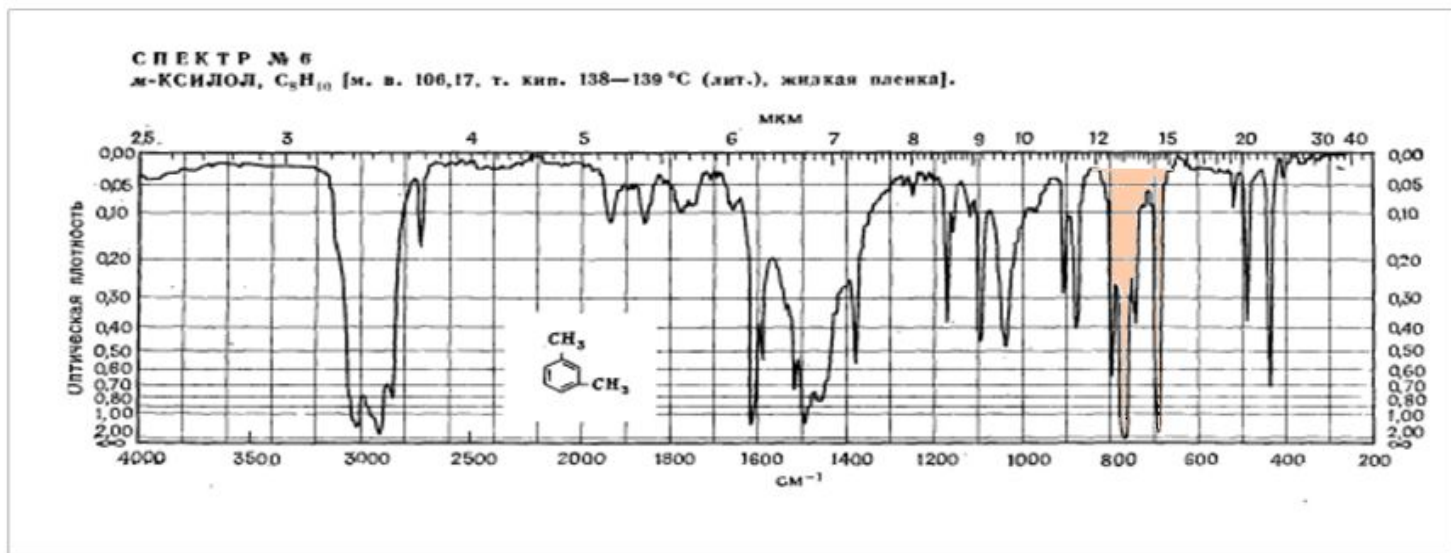


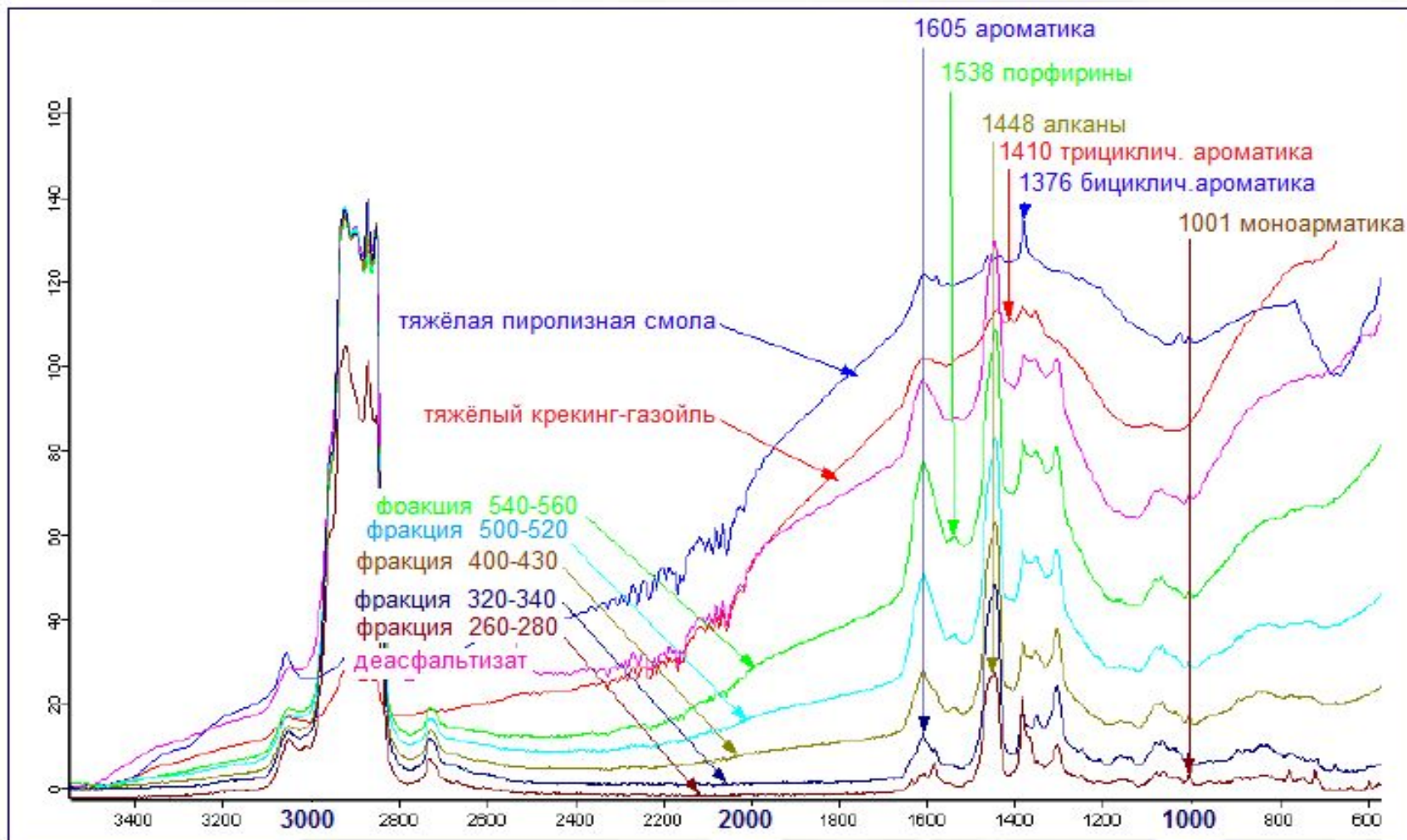
Рис. 2.13. ИК-Спектр о-ксилола.

Валентные колебания ароматических С–Н: 3017 см^{-1} ; валентные колебания метильных С–Н: $2970, 2940, 2878 \text{ см}^{-1}$; обертоны или составные полосы: $2000\text{--}1667 \text{ см}^{-1}$; валентные колебания С–С кольца: $1605, 1497, 1466 \text{ см}^{-1}$; плоскостные деформационные колебания С–Н: $1050, 1019 \text{ см}^{-1}$; внеплоскостное деформационное колебание С–Н: 741 см^{-1}

Моноядерные ароматические углеводороды, сравнение ИК спектров о- и м-ксилолов.



Анализ тяжёлых фракций нефти методом ИК спектроскопии (по данным Нефтехимавтоматики).



ИК спектроскопия применяется для определения содержания аренов в сырых нефтях и нефтепродуктах, состава и структуры нефтяных аренов, образования ароматических фрагментов в процессе трансформации исходного органического вещества в нефть.

Характеристическими показателями, не зависящими от условий съёмки, являются спектральные коэффициенты (относительные оптические плотности) основных полос поглощения в ИК спектрах различных нефтей.

Спектральные коэффициенты, использованные для исследования нефти и конденсатов
Туркменистана Т а б л и ц а 97

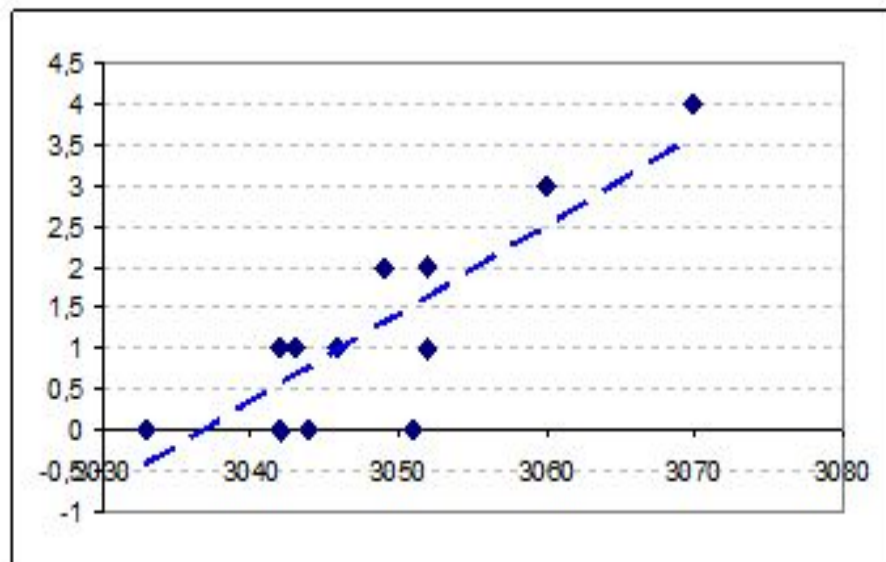
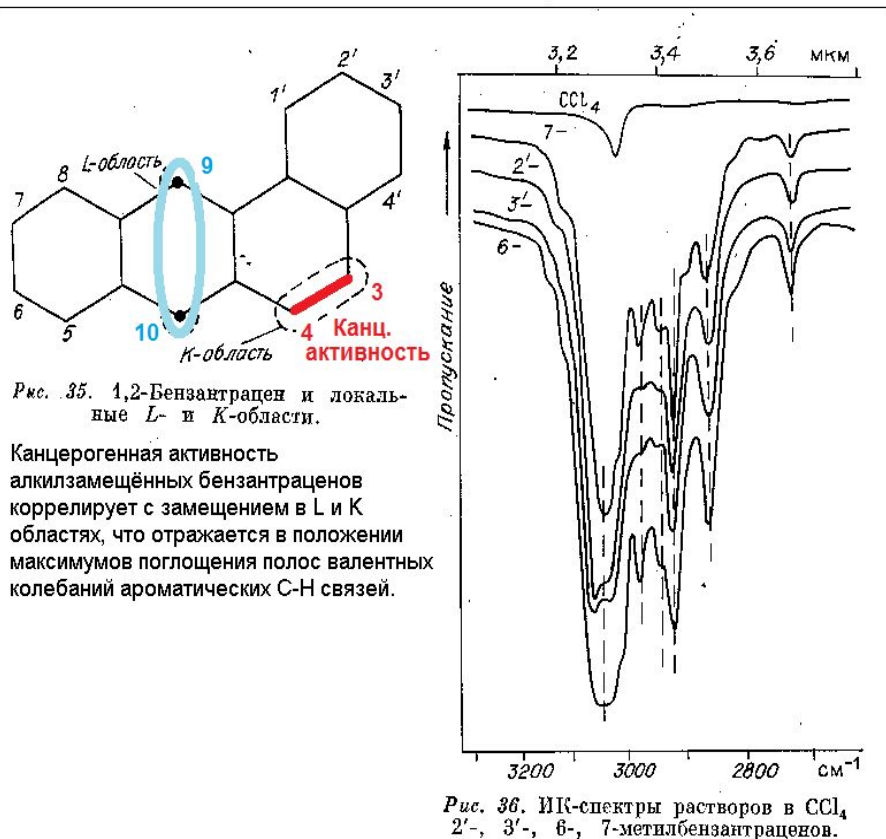
Коэффициент	Отнесение
$A_1 = D_{1610}/D_{725}$	Коэффициент «ароматизированности» условно отражает соотношение ароматических и алкановых структур *
$A_3 = D_{710}/D_{1610}$	
$A_4 = D_{818}/D_{1610}$	Условное отношение содержания моноциклических ароматических структур к общему количеству аренов и содержанию более сложных ароматических структур
$A_6 = D_{1610}/D_{1465}$	Условное отношение содержания полизамещенных ароматических структур к общему содержанию аренов **
$A_7 = D_{710}/D_{750}$	Условное содержание ароматических структур (нормированная оптическая плотность (НОП) полосы поглощения 1610 см^{-1})
$H_1 = D_{975}/D_{725}$	Условное содержание моноциклических аренов и дизамещенных производных бензола
$H_2 = D_{975}/D_{1465}$	Условное соотношение нафтеновых и парафиновых структур
$P = D_{1380}/D_{1465}$	Условное содержание нафтеновых структур (НОП при 975 см^{-1})
$O = D_{1710}/D_{1465}$	Коэффициент разветвленности — условное содержание CH_3 -групп (НОП при 1380 см^{-1})
	Условное содержание $\text{C}=\text{O}$ -групп (НОП при 1710 см^{-1})

Корреляция ИК спектров алкилзамещённых бензантраценов с их канцерогенной активностью. (Г.Ф.Большаков, ИК аренов).

Аббревиатура QSAR является сокращением от английского Quantitative Structure Activity Relationships

Корреляция структуры алкилзамещённых бензантраценов с их канцерогенной активностью.

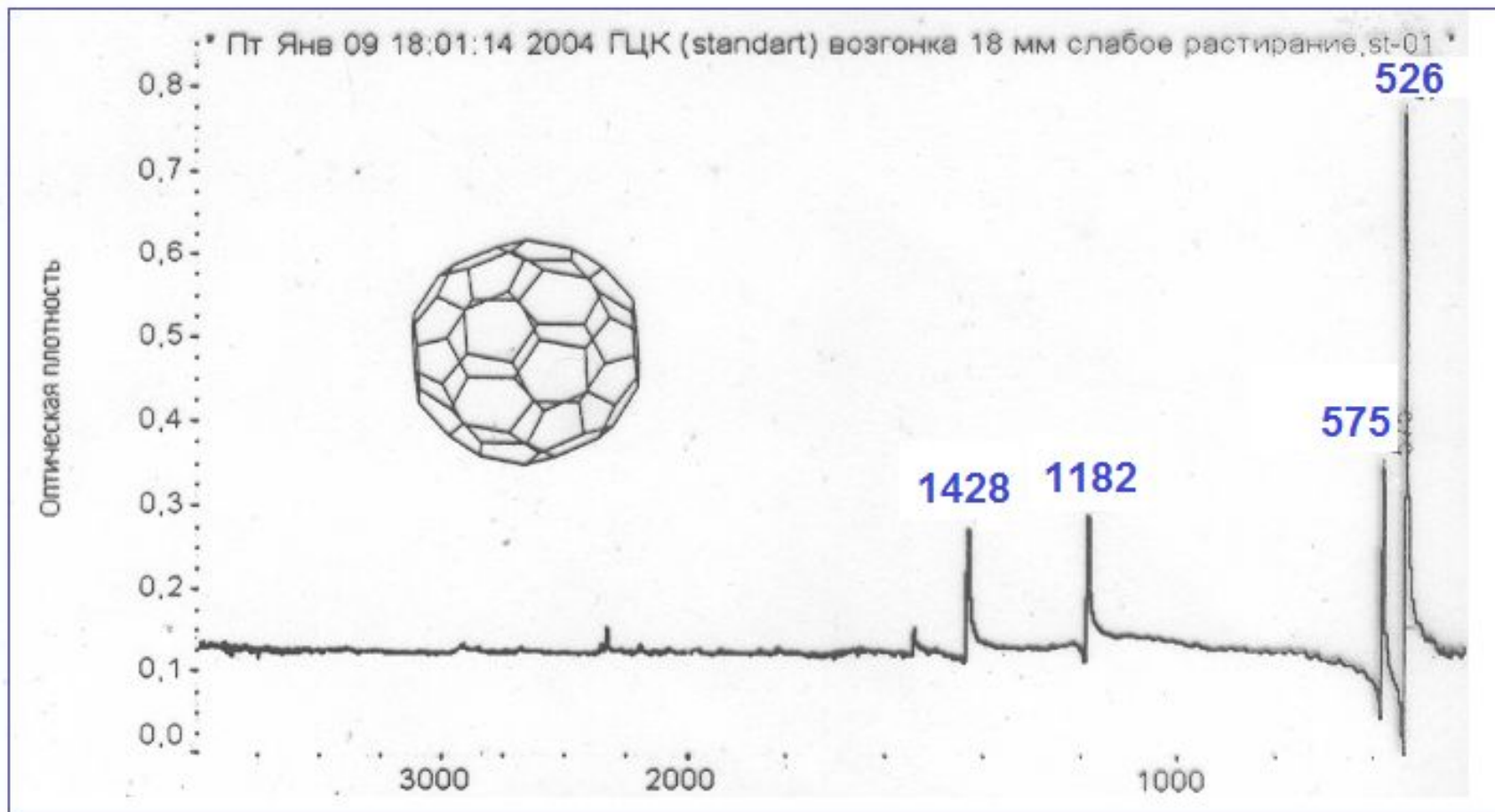
Положение замещения метильными группами	ν , см ⁻¹	Появление раковых опухолей	
		Кожа	Внутренние органы
—	3053	0	0
2'	3044	0	0
3'	3042	0	0
1'	3051	0	0
4'	3054	0	0
3	3052	+	++
4	3054	+	++
9	3050	++	++++
10	3060	+++	++++
3',6	3033	0	0
3,7	3033	0	0
9,10	3070	++++	++++



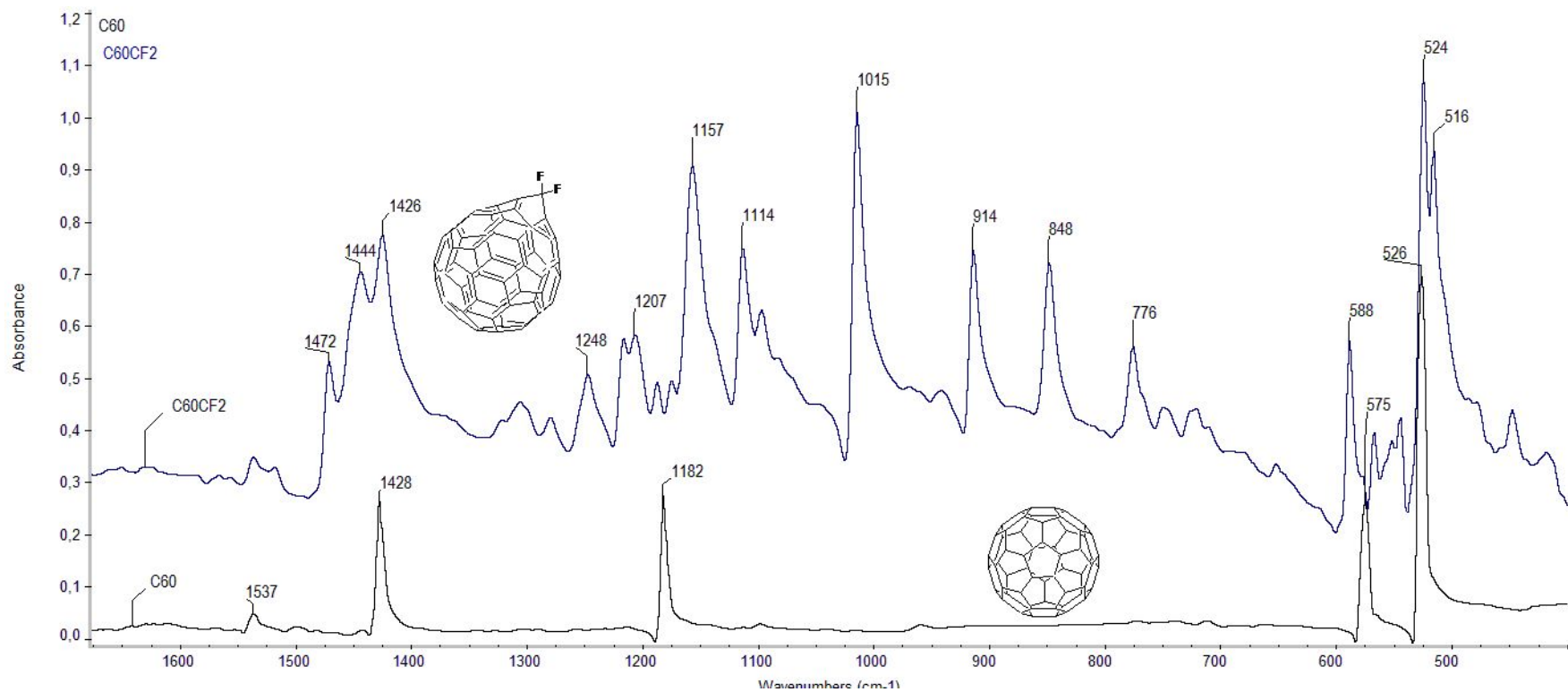
ИК спектр фуллерена C₆₀, симметрия I_h.

Типы симметрии нормальных колебаний:

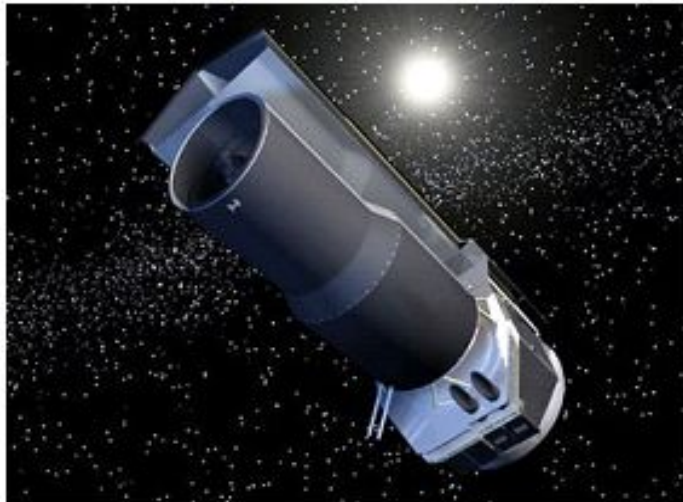
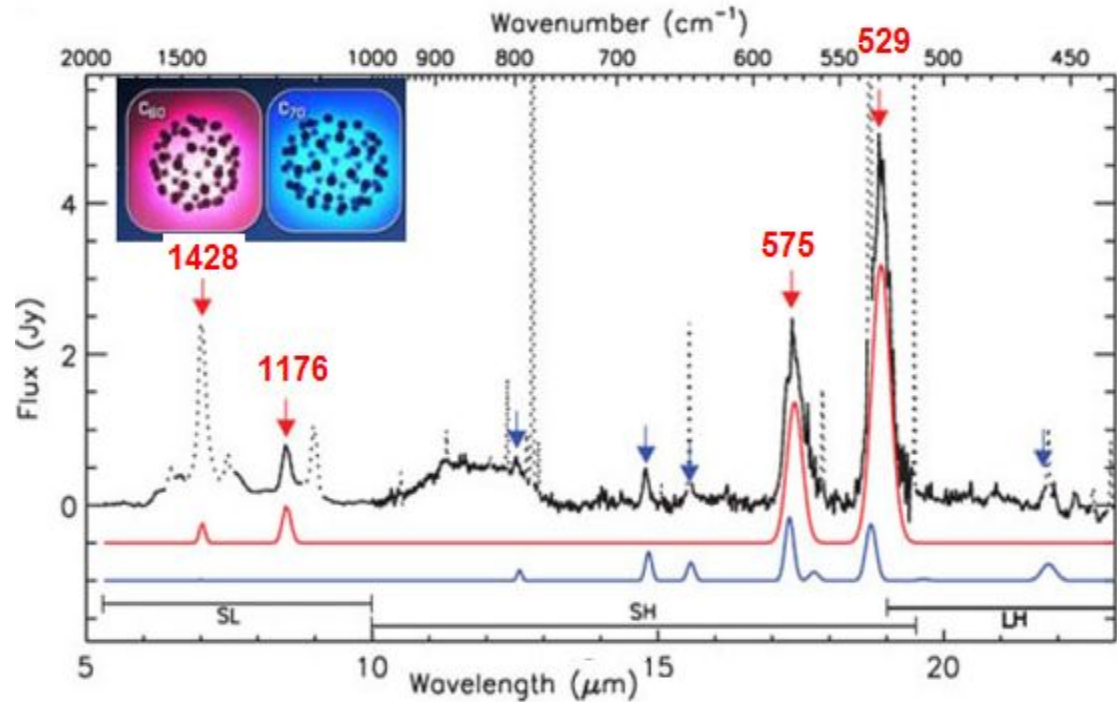
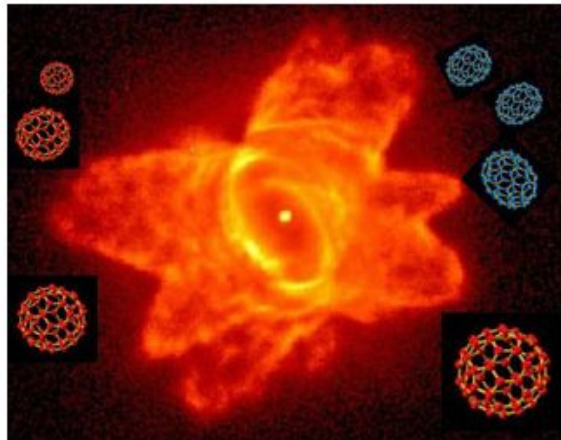
$$\Gamma(C_{60}) = 2A_g + 3F_{1g} + 4F_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4F_{1u} + 5F_{2u} + 6G_u + 7H_u$$



ИК спектры поглощения фуллерена C_{60} и фторпроизводного фуллерена, понижение симметрии молекулы приводит к появлению полос, запрещённых в фуллерене.



Фуллерены в космосе



- Группа исследователей из Univ. of Western Ontario(Канада) и SETI Institute(США) под руководством астронома J. Cami изучила спектры туманности Tc 1, полученные с помощью космического телескопа Spitzer с ИК-спектрографом (IRS), идентифицировали молекулы C60 и C70. Планетарная туманность Tc 1 находится в созвездии Жертвенника (*Ara*) в Южном полушарии, примерно на расстоянии 6500 световых лет.
- **В спектре излучения наблюдаются полосы C60 1428; 1176; 575 и 529 cm^{-1} и более слабые полосы C70.**

**Проявление колебаний ОН групп в
ИК спектрах. Следующая лекция,
ИК в РГУ нефтиГаза-2 24 ноя 2015.ppt**

К о н е ц

