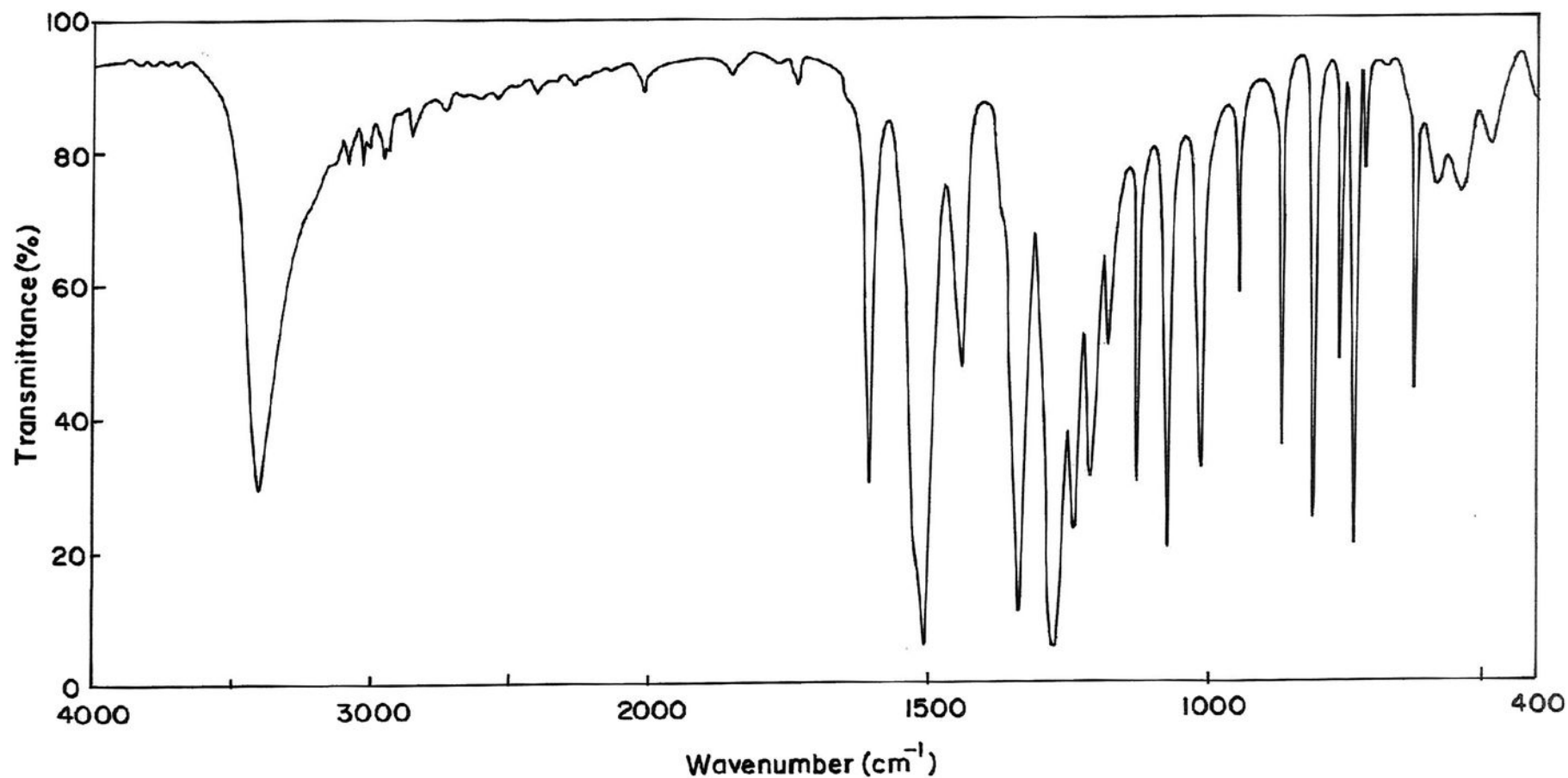


Инфракрасная спектроскопия



Литература

1. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений
http://chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf
2. Колесник И.В., Саполетова Н.А.
Инфракрасная спектроскопия
<https://www.twirpx.com/file/2289052/>

Основы метода

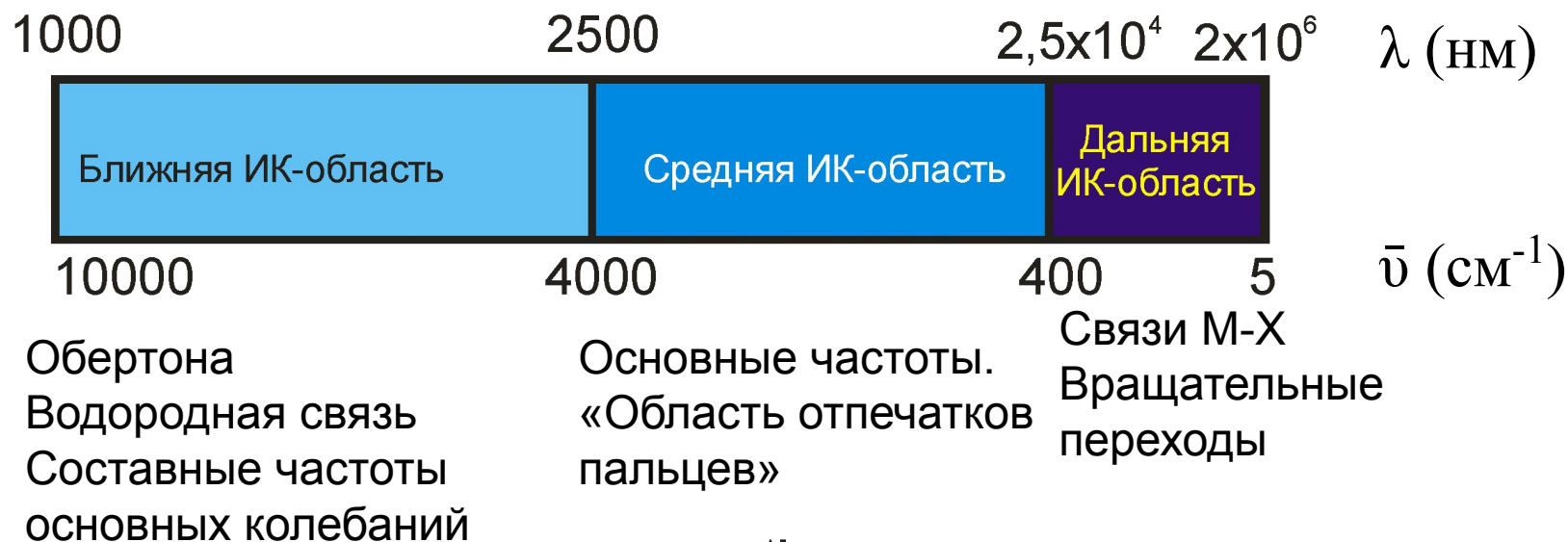
При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение **колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов**. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов

Открытие ИК-излучения

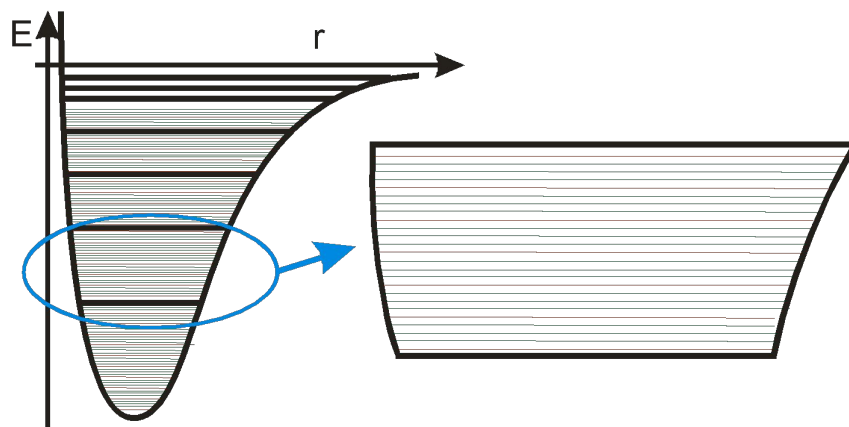


Открыто в 1800 г. астрономом Уильямом Гершелем. Используя призму, он диспергировал (?) свет. Он поместил термометр сразу за красной полосой видимого спектра и показал, что температура повышается, а, следовательно, на термометр воздействует излучение, недоступное человеческому глазу

ИК-диапазон



Колебательно-вращательная спектроскопия



ИК-диапазон

- Ближняя ИК **1000-2500 нм** ($10000-4000 \text{ см}^{-1}$)
- Средняя ИК-область **2500-25000 нм** ($4000-400 \text{ см}^{-1}$)

Диапазон большинства ИК-спектрометров

- Дальняя ИК-область **$2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^5$** ($400-5 \text{ см}^{-1}$)

ИК и электронная спектроскопия

ИК относится к группе оптических спектроскопических методов.

Почему эти методы разделили (т.е. они не выполняются в одном приборе)?

ИК и электронная спектроскопия

Фундаментальные

Различаются процессы и механизмы поглощения э/м излучения

Практические

Для измерений в СФМ и для измерений в дальней и фундаментальной ИК-областях удобно использовать различные приборы

Единицы измерения

Методы, основанные на взаимодействии вещества с излучением ИК-области спектра являются **абсорбционными**, т.е. основанными на явлении поглощения излучения. Эмиссионные методы в этой области спектра не используют ввиду трудностей получения и регистрации спектров испускания. В ИК-области для характеристики энергии фотонов чаще всего используют величину, называемую **волновым числом**, измеряемым в обратных сантиметрах (см^{-1})

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad E = hc\bar{\nu}$$

Число длин волн, укладывающихся на отрезке 1 см.

Закон Бугера-Ламберта-Бера

Количество поглощенной световой энергии (А) прямо пропорционально концентрации вещества и длине светового пути, проходящего через исследуемое вещество.

$$A = \varepsilon \times C \times l$$

$$\frac{I_{\lambda}}{I_0} = 10^{-\varepsilon * C * l}$$

А, D (абсорбция, оптическая плотность) = $\lg I_0 / I_{\lambda}$
С – моль/л; l – толщина слоя, см; ε - молярный коэффициент
ЭКСТИНКЦИИ

Взаимодействие с ИК-излучением

Энергию молекулы E можно приближенно представить в виде суммы электронной E_e , колебательной E_v и вращательной E_r энергий.

$$E = E_e + E_v + E_r$$

$E_e \gg E_v \gg E_r$ Из этого следует, что при изменении энергии электронов у молекулы одновременно изменяются колебательная и вращательная энергии, и вместо электронных наблюдаются электронно-колебательно-вращательные переходы, а при колебательных переходах одновременно появляются и вращательные.

Взаимодействие с ИК-излучением

Химические связи в молекулах испытывают колебательные движения. У молекулы есть набор энергетических состояний со строго определенными колебательными энергиями, и **поглощаемая энергия изменяется скачкообразно**. Следовательно можно зарегистрировать ИК-спектр.

При поглощении кванта энергии, энергии которого достаточно для колебательного перехода атомы, связанные друг с другом в молекуле, начинают **более интенсивно колебаться относительно некоторых исходных положений**. Если рассматривать молекулу как систему из атомов-шариков, сцепленных между собой пружинками, то пружинки сжимаются и растягиваются, а также изгибаются.

Взаимодействие с ИК-излучением

Поглощение ИК–излучения вызывает изменение не только колебательных, но и **вращательных уровней энергии молекулы**.

$$E = E_e + E_v + E_r$$

Молекула, состоящая из N атомов, имеет **$3N$ степеней свободы** — это число независимых параметров для описания положения всех атомов молекулы в декартовых координатах (x, y, z) .

Взаимодействие с ИК-излучением

В нелинейной молекуле из всех $3N$ независимых параметров три степени свободы приходятся на поступательное движение молекулы как целого и три — на вращательное движение молекулы вокруг ее главных осей.

Оставшиеся $3N-6$ степеней свободы представляют собой так называемые **нормальные колебания** — независимые повторяющиеся сами по себе движения молекулы.

Линейным молекулам доступно $3N-5$ нормальных колебаний, так как они имеют три поступательных и две вращательных степени свободы молекулы как целого.

Взаимодействие с ИК-излучением

Очень важным является понятие **характеристичности** колебаний, т.е. соответствия их определенным группам атомов. Характеристичным по частоте является нормальное колебание атомной группировки, частота которого сохраняется приблизительно постоянной для ряда структурно родственных молекул, содержащих данную группировку.

Характеристичность по частоте проявляют колебания многих групп в органических соединениях, например, **C=O**, **C=C**, **O–H**, **C–H**.

Типы нормальных колебаний

1. Валентные (изменение длины связи)

1А. Симметричные

1Б. Асимметричные

2. Деформационные (изменение валентных углов)

2А. Ножничное

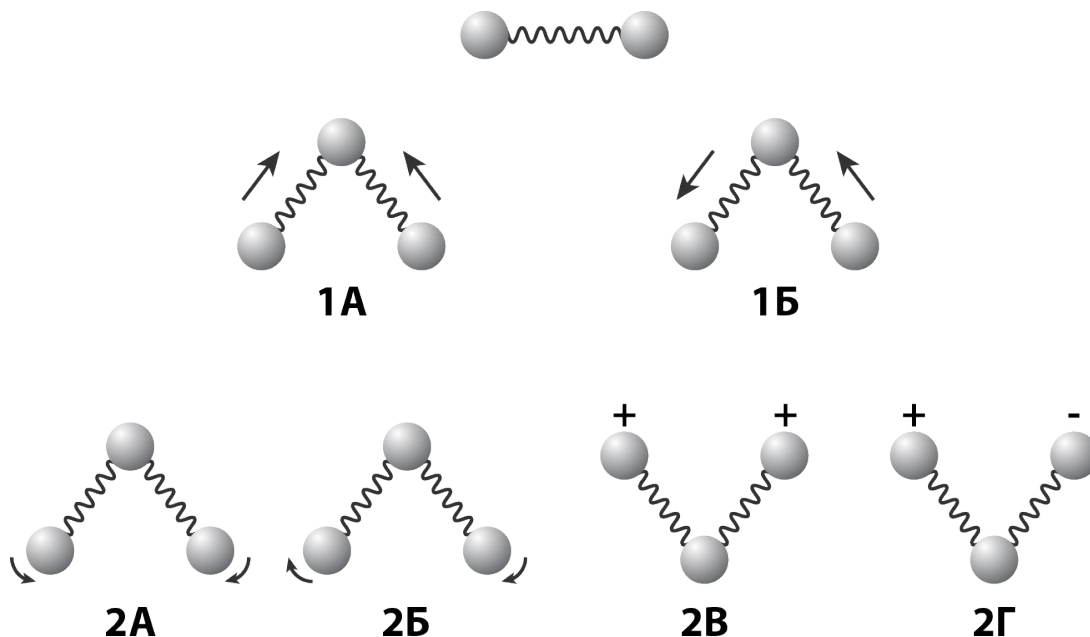
2Б. Маятниковое

2В. Веерное

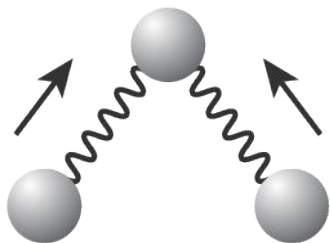
2Г. Крутильное

2А-2Б – в плоскости

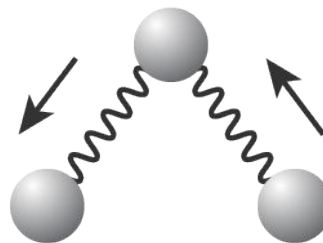
2В-2Г – вне плоскости



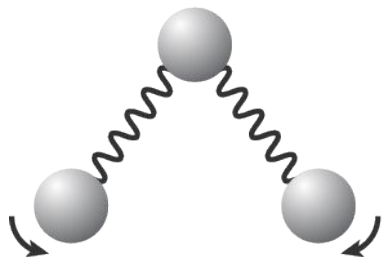
Типы нормальных колебаний



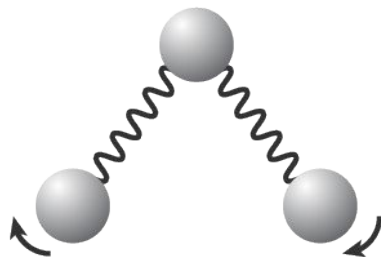
1A



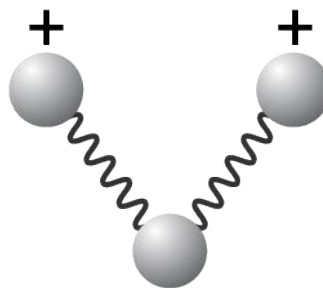
1B



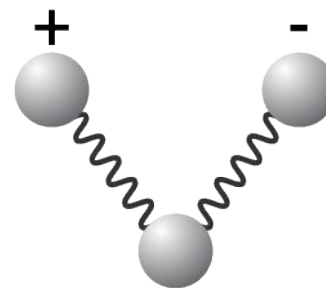
2A



2B



2B

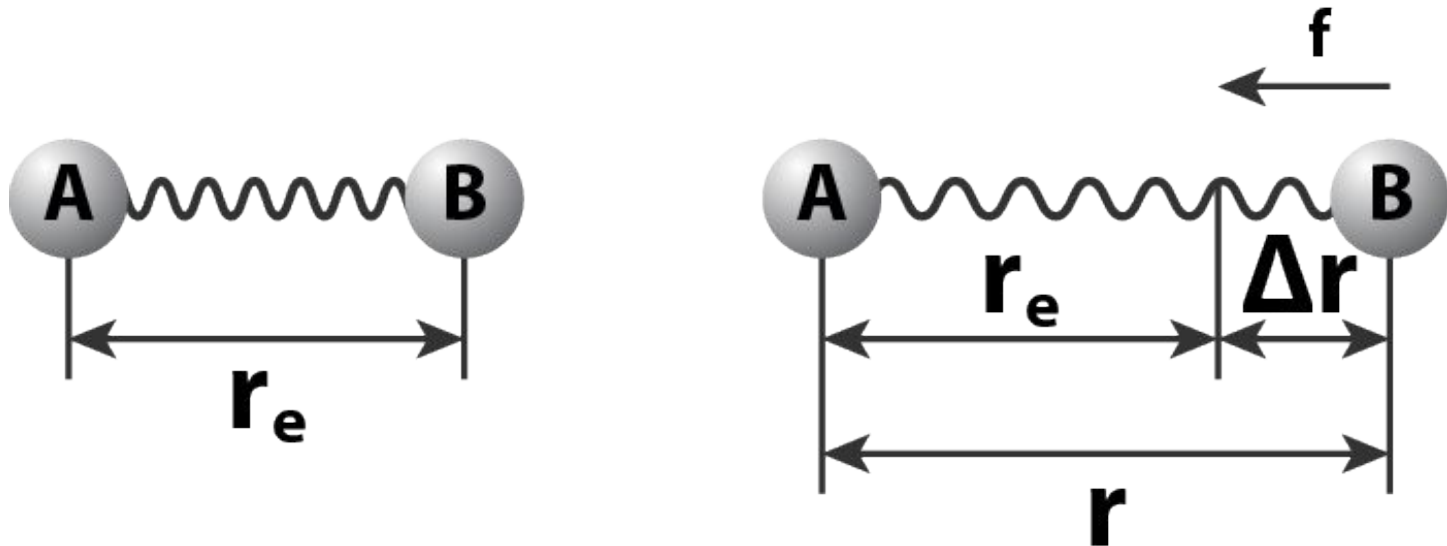


2Г

Приближение гармонического осциллятора

Гармонический осциллятор

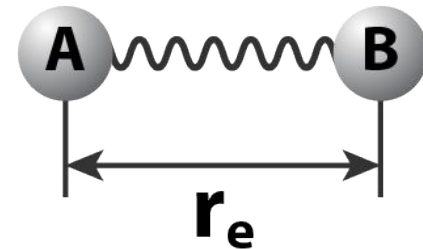
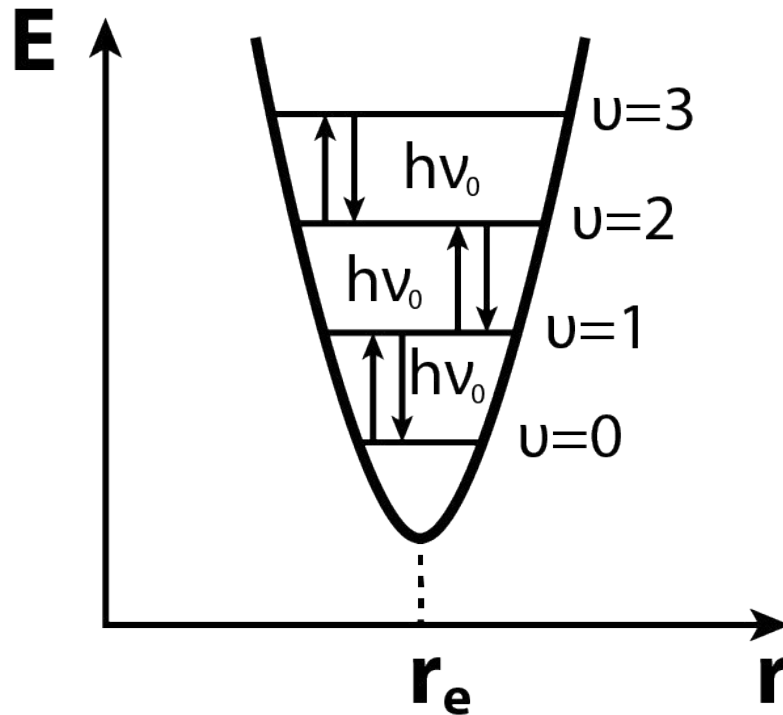
Движение, происходящее после смещения шариков (атомов) А и В из положения равновесия называется простым гармоническим колебанием.



Приближение гармонического осциллятора

Гармонический осциллятор

Движение, происходящее после смещения шариков (атомов) А и В из положения равновесия называется простым гармоническим колебанием.



Ангармонический осциллятор

Расчет дает частоту колебания связи
C-H 3032 см^{-1} .

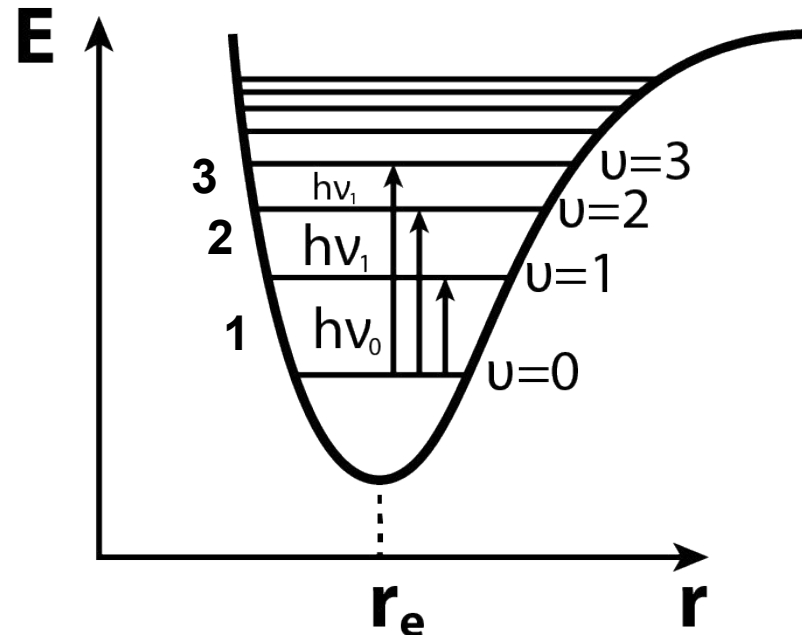
Экспериментальные значения частот колебаний
связи:

C-H 2850-3000 см^{-1} .

Причина: молекулярная система —
ангармонический осциллятор.

Ангармонический осциллятор (приближение Морзе)

Более точной является модель ангармонического осциллятора. Ангармоничность проявляется, если величина дипольного момента изменяется не пропорционально смещению атомов.



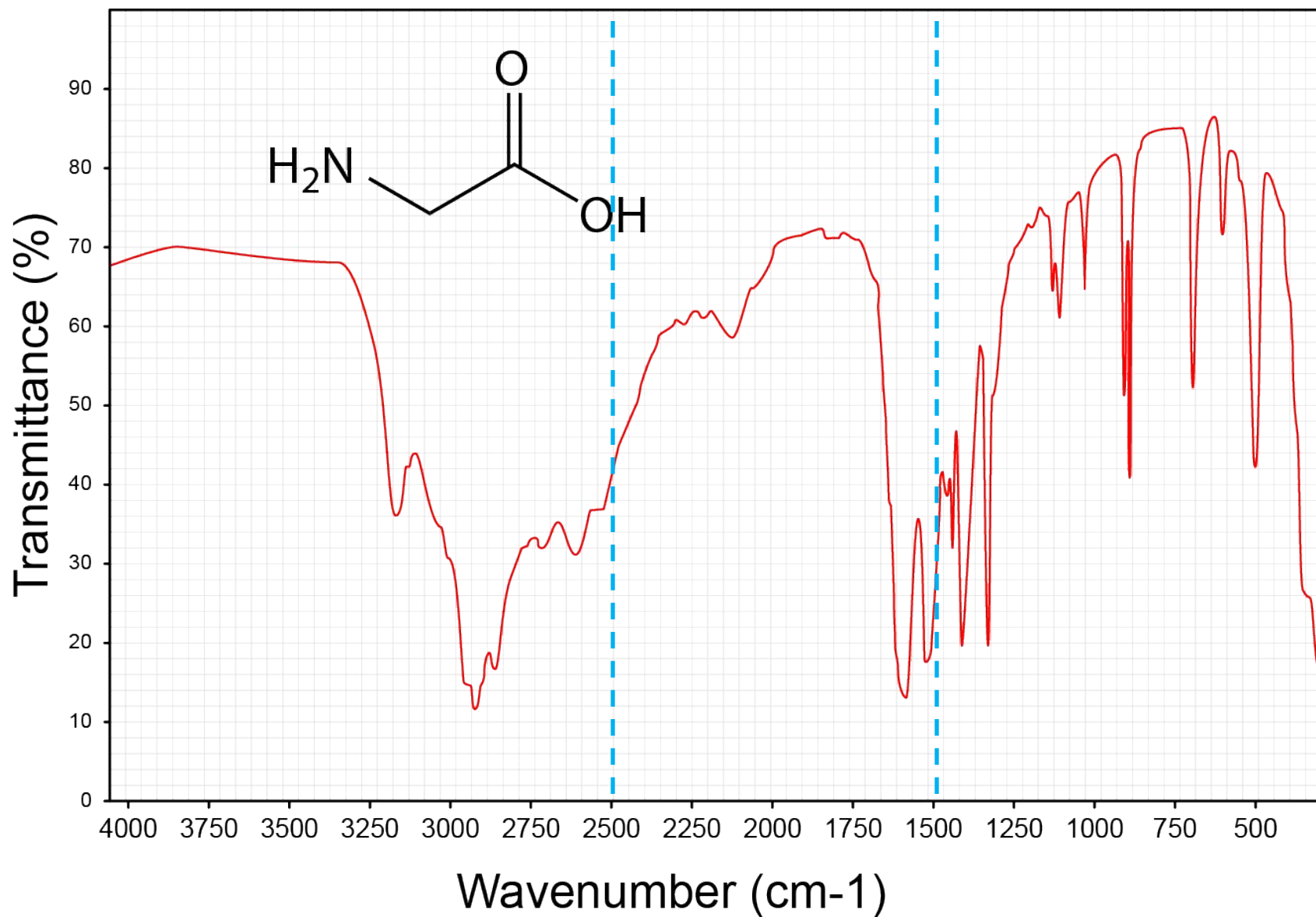
1 – Основной переход (основная частота), 2 – Первый обертон, 3 – Второй обертон ->
В ИК-спектре появляется несколько полос поглощения с разными частотами (волновыми числами)

Ангармонический осциллятор

Помимо обертонов в ИК-спектре присутствуют **составные частоты**, которые являются суммой или разностью каких-либо близких по энергии основных фундаментальных частот.

Обертоны и составные частоты имеют меньшую интенсивность, но усложняют ИК-спектр.

ИК-спектр 2-аминоуксусной к-ты



Качественный анализ

1. Наличие функциональной группы или их сочетания приводят к характерным для них полосам поглощения ($4000\text{-}2500\text{ см}^{-1}$ и $2500\text{-}1500\text{ см}^{-1}$) – валентные колебания (**область функциональных групп**)

Качественный анализ

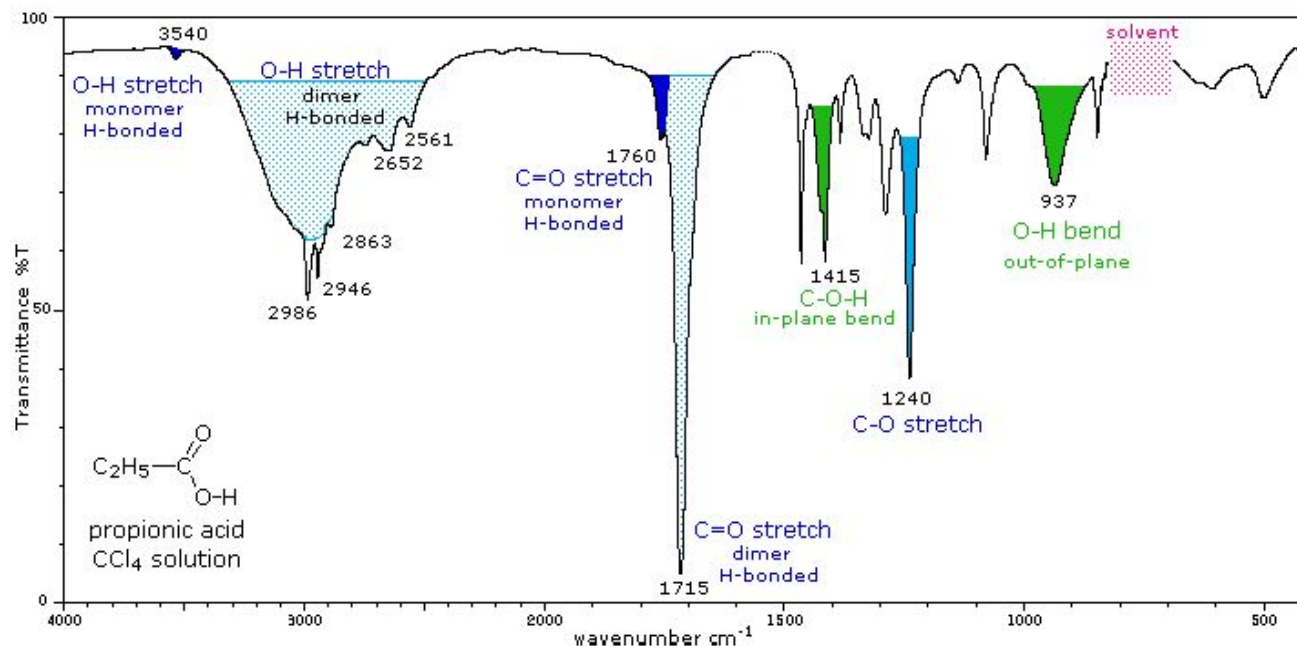
2. Колебательные спектры органических соединений строго индивидуальны (деформационные колебания). Область $1500-400\text{ см}^{-1}$ – область **отпечатков пальцев**. Как правило в данной области располагаются колебания всех связей молекулы. Эта область сложна для расшифровки.

ИК-спектр – зависимость коэффициента светопоглощения (или оптической плотности) от волнового числа

Качественный анализ

Основные задачи ИК-спектроскопии:

1. Обнаружение функциональных групп в молекуле
2. Идентификация молекулы (сравнение спектров из области «отпечатков пальцев»)



Количественные анализ

Базируется на :

- 1.Законе светопоглощения (БЛБ)
- 2.Законе аддитивности оптических плотностей
($D = D_1 + D_2 + \dots + D_n$)

Редко применяется для количественного анализа:

Низкая чувствительность из-за малых величин D (0,01-10 % масс.).

Дополнительные отклонения от закона БЛБ и непостоянство фонового поглощения.

Недостатки ИК в среднем диапазоне

1. Невозможность исследования симметричных молекул;
2. Невозможно исследовать водные растворы (использовать КР-спектроскопию);
3. Практически непригодна для неорганических соединений (нет полос поглощения, поглощают в дальнем ИК).

Варианты ИК

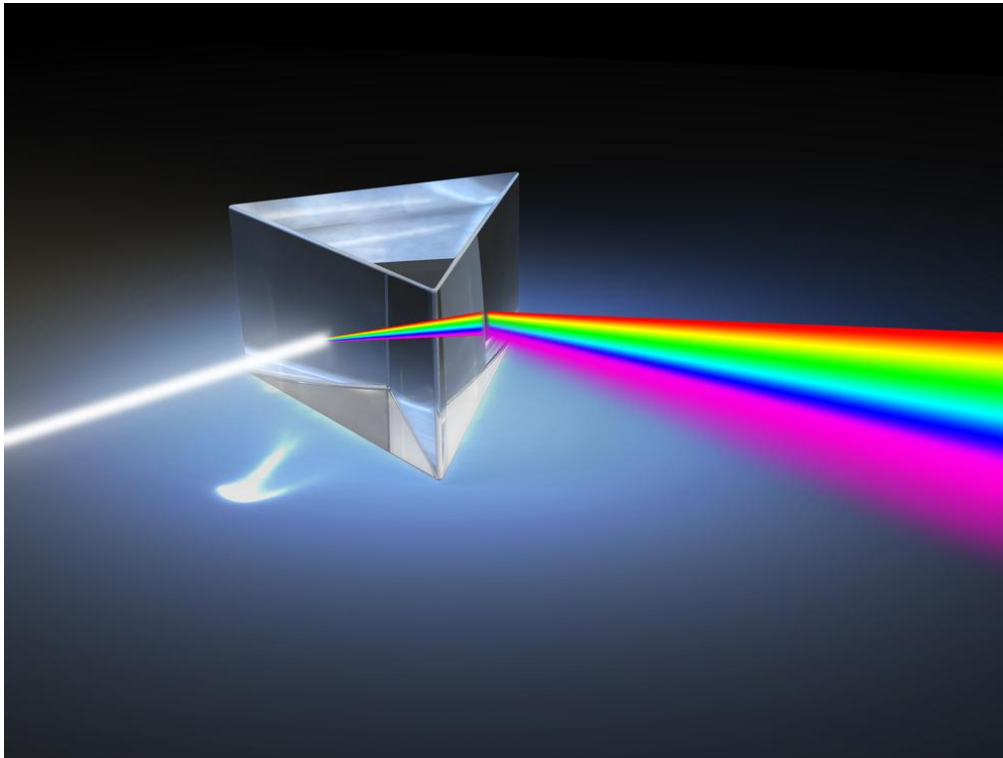
Блок прибора, ответственный за разложение спектра по частотам частоты — **анализатор частоты**

1. Дисперсионная ИК-спектроскопия
2. ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием (интерферометрия)

В качестве источников излучения служат глобар (SiC), штифт Нернста (оксиды редкоземельных элементов), **металлокерамика**, лазер.

Дисперсионная ИК-спектроскопия

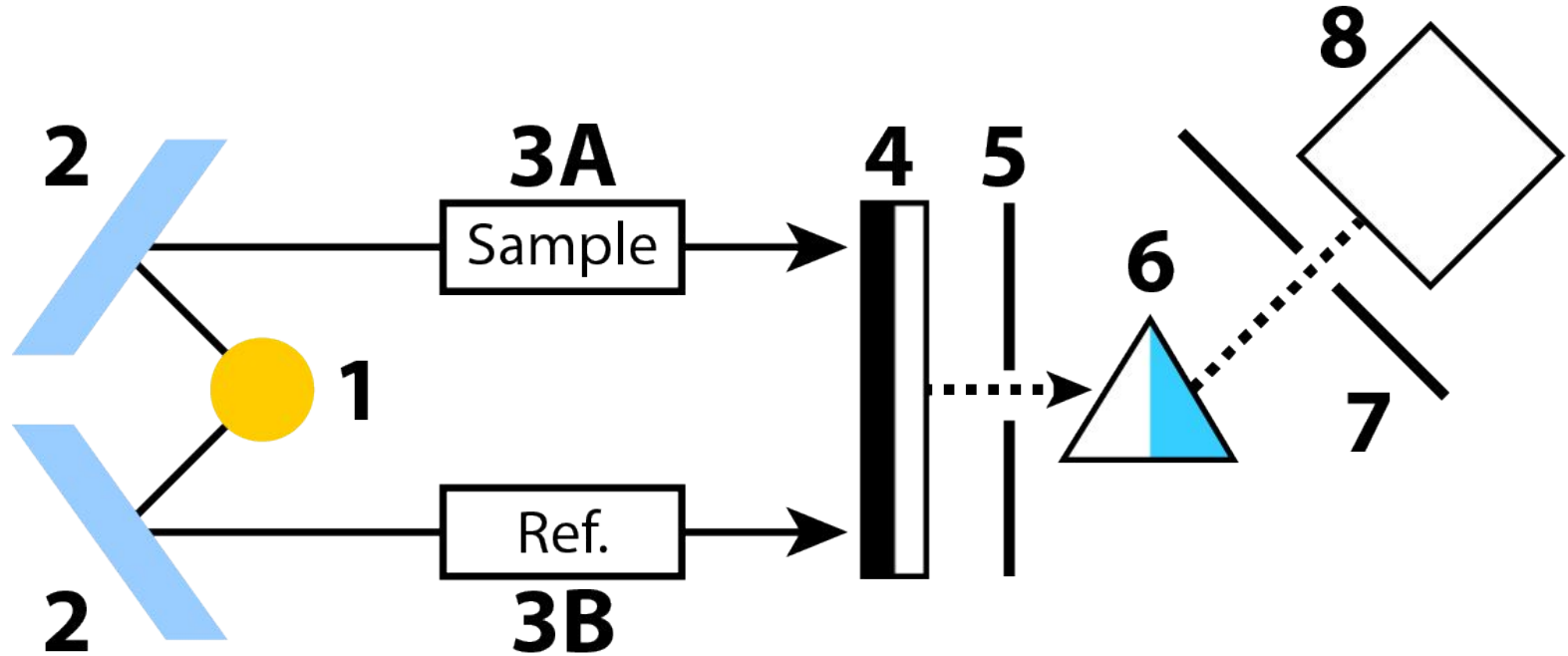
Физическое разложение длин волн э/м излучения в пространстве (призмы из солей галлогенидов щелочных металлов или диф. решетки).



Смена диспергирующей призмы для широкой ИК-области (NaCl, LiF, KBr, CsI);

Длительность сбора данных (часы), т.к. широкий диапазон длин волн.

Диспергирующий ИК-спектрометр



1 – Источник излучения; 2 – Система линз; 3 – Кювета с образцом и кювета сравнения; 4 – Прерыватель (попеременное пропускание одного из двух лучей); 5,7 – Входная и выходная монохроматические щели, соответственно; 6 – Диспергирующее устройство; 8 – Детектор

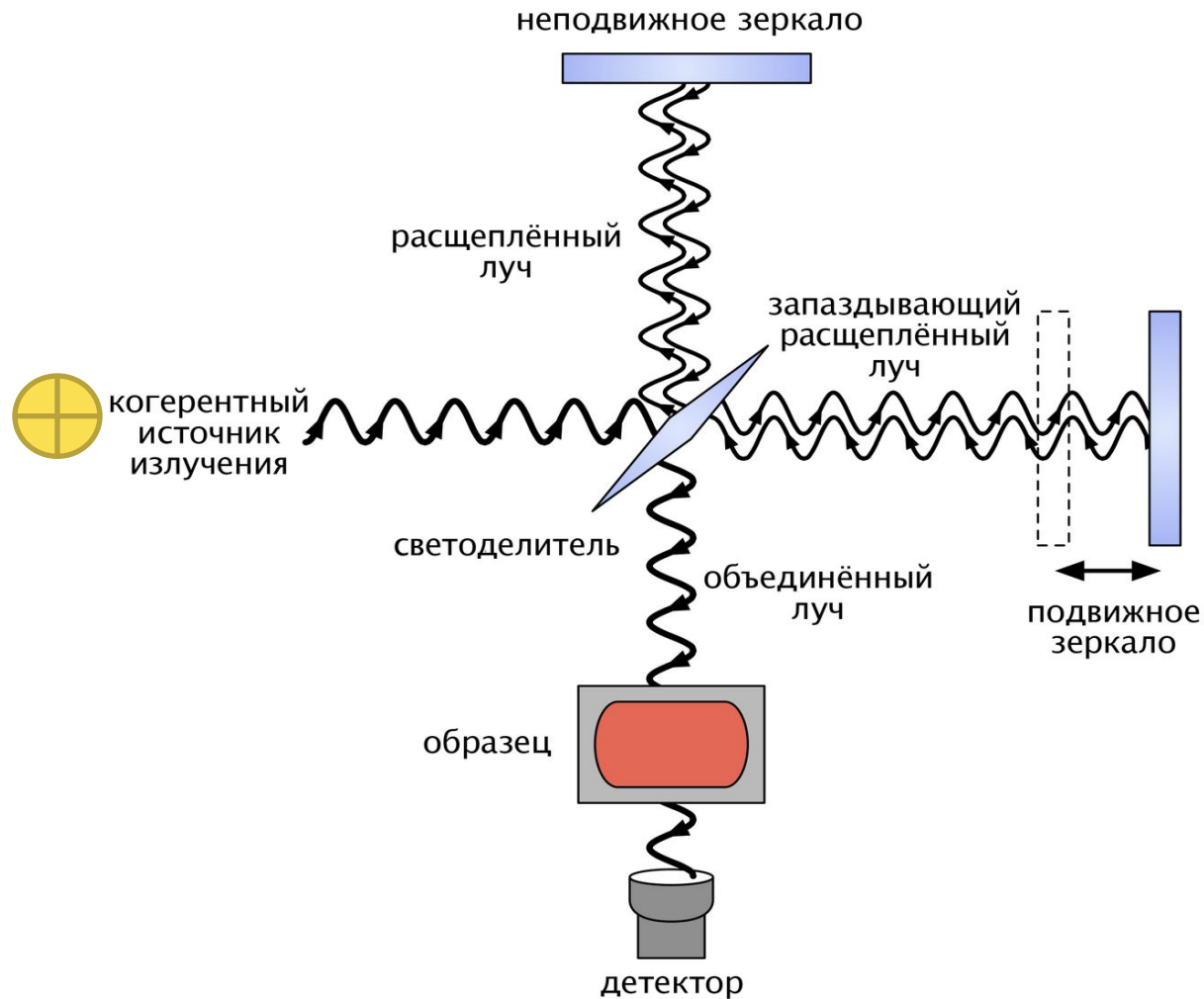
ИК-Фурье (FT-IR)

Физическое разложение длин волн заменено на **математическое**. Активно используется с середины 90-х, что вызвано развитием компьютерной техники.

ИК-Фурье (FT-IR)



Интерферометр Майкельсона



Обратное Фурье-преобразование

Смотрим видео

<https://www.youtube.com/watch?v=UA1qG7Fjc2A>

<https://www.youtube.com/watch?v=PSfrgOdxAj8>

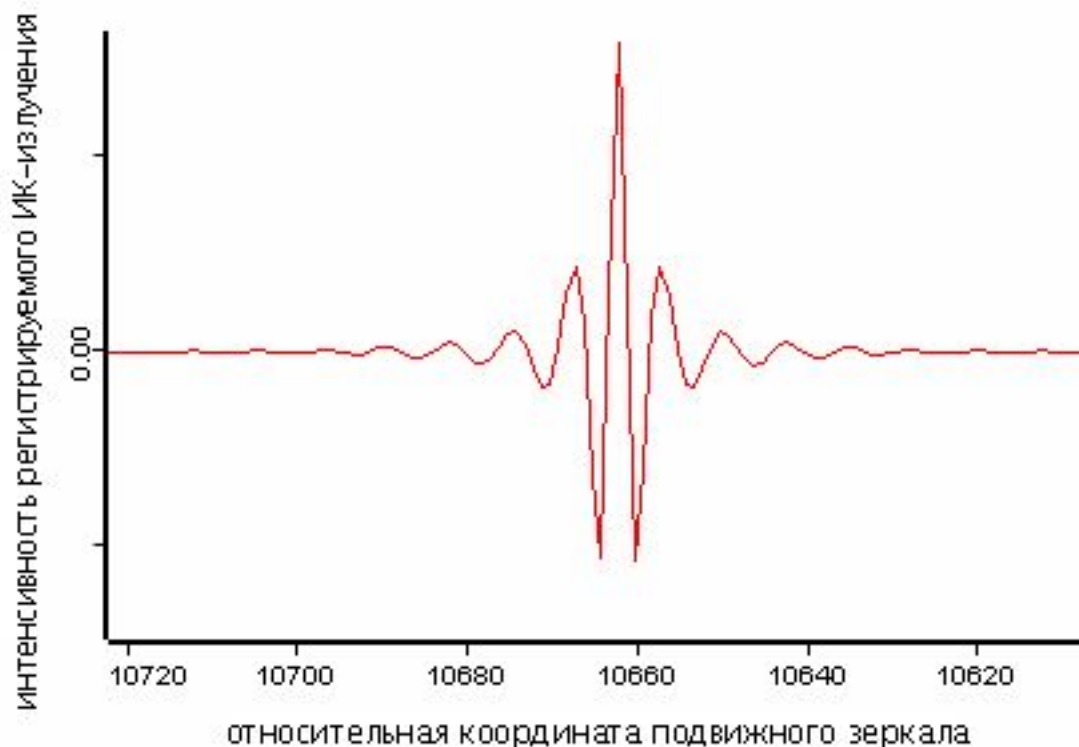
Детектор

Болометр, принцип работы которого основан на **изменении электрического сопротивления в следствие нагревания** под воздействием теплового излучения.

Основной компонент болометра — очень тонкая пластинка (например, из платины или другого проводящего материала), зачернённая для лучшего поглощения излучения. Из-за своей малой толщины пластинка под действием излучения быстро нагревается и её сопротивление повышается -> изменяется сила тока, проходящего в цепи.

Обратное Фурье преобразование

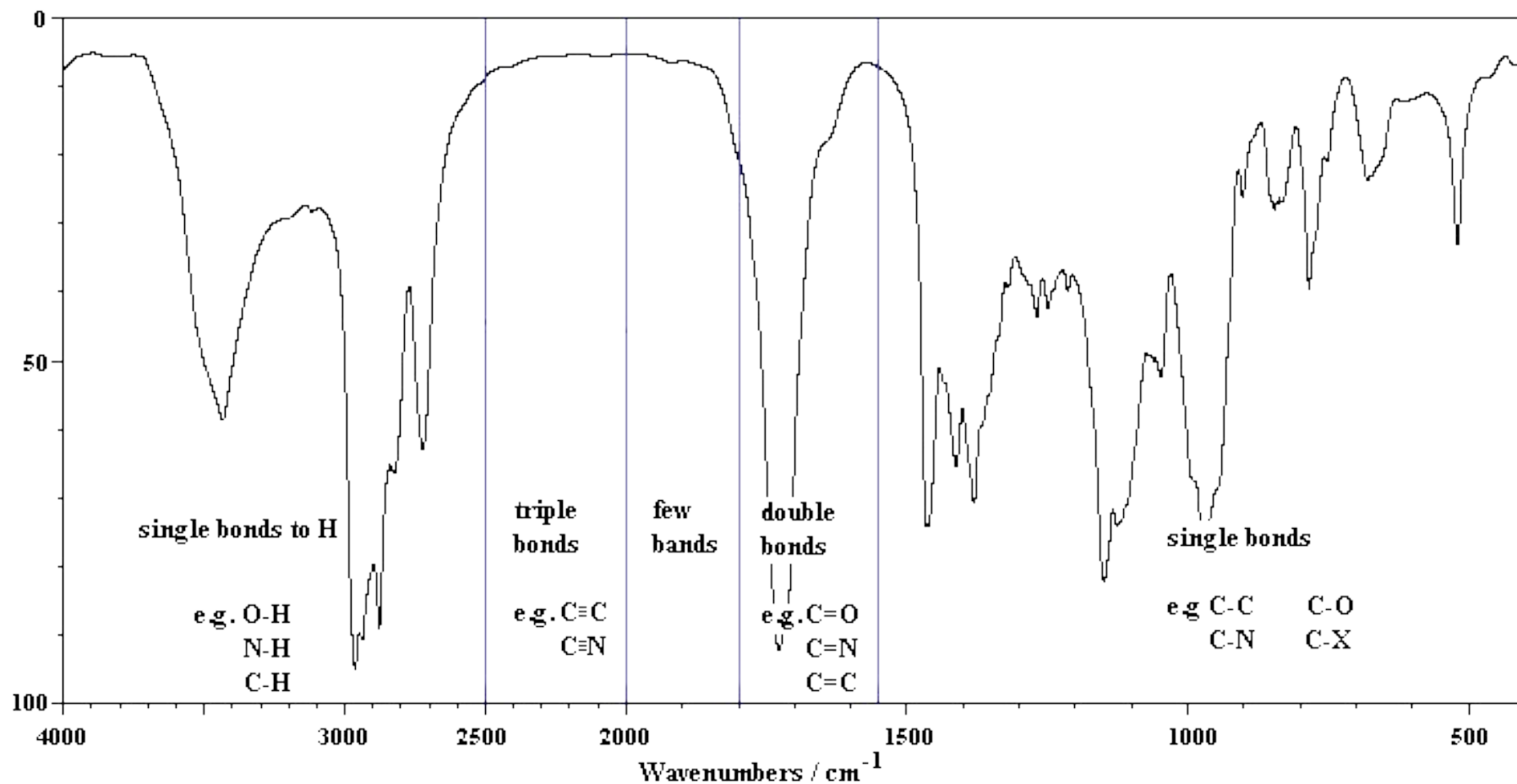
Регистрируемая интерферограмма представляет зависимость сигнала от разности хода пучков и является функцией энергии источника, видоизмененной поглощением образца.



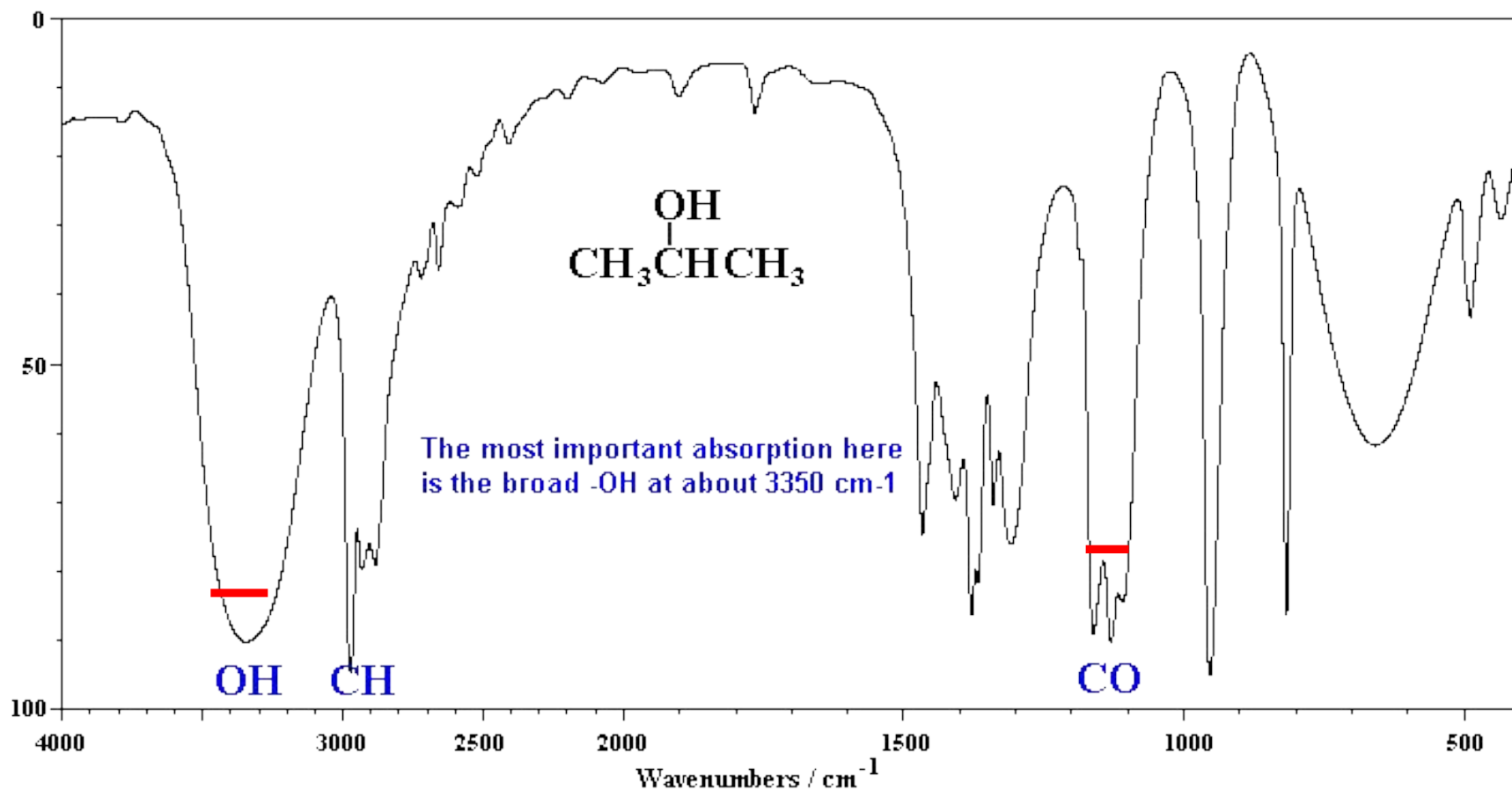
Преимущества ИК-Фурье

1. Быстрота (облучение полихроматическим светом всего образца)
2. Возможность повышения разрешающей силы (за счет увеличения хода подвижного зеркала)

Таблица по полосам поглощения



Спирты

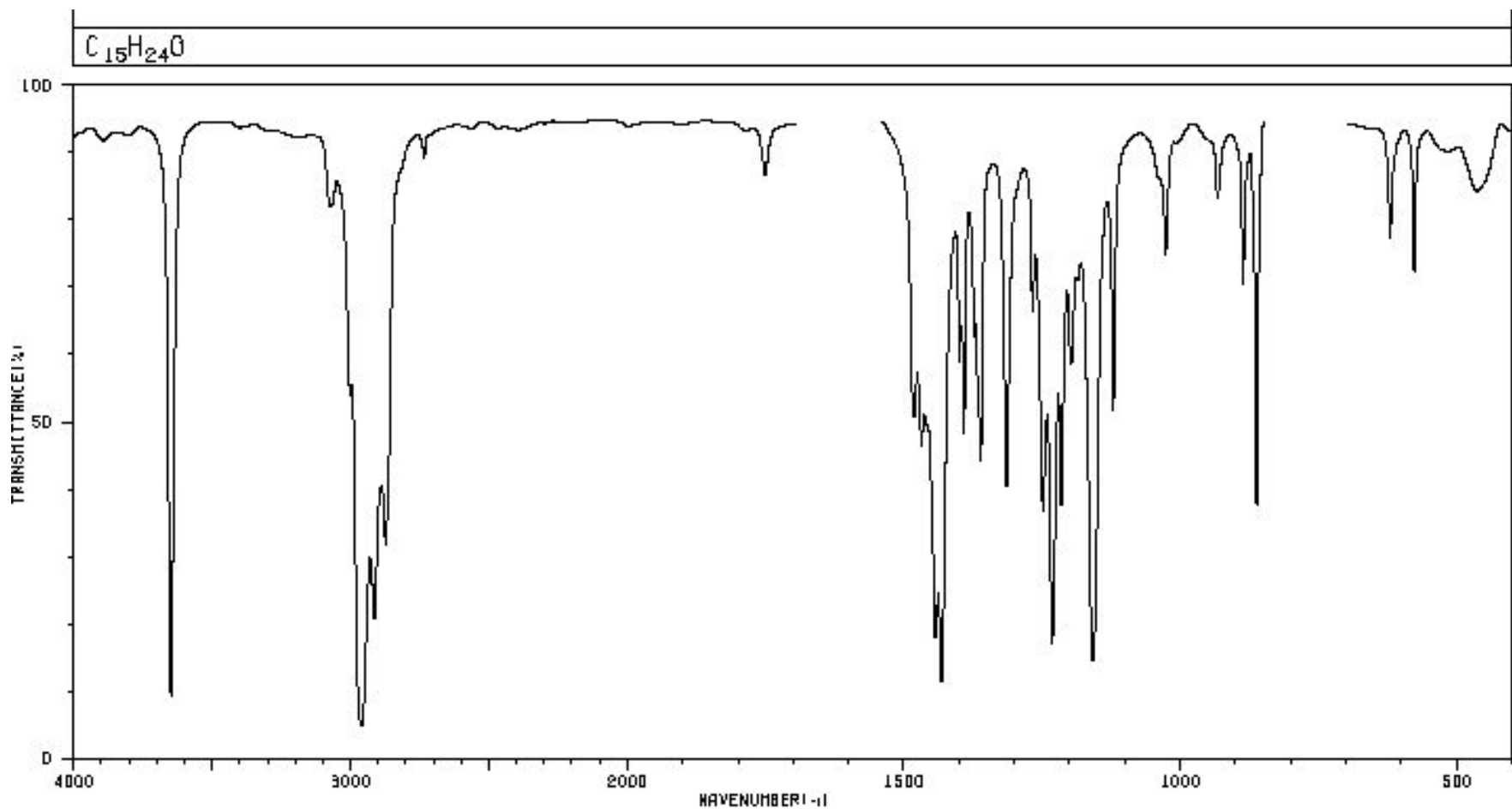


Свободные OH – $3670\text{-}3580\text{ cm}^{-1}$, узкая полоса (ионол)

Н-связанные OH – $3500\text{-}3200$, широкая полоса

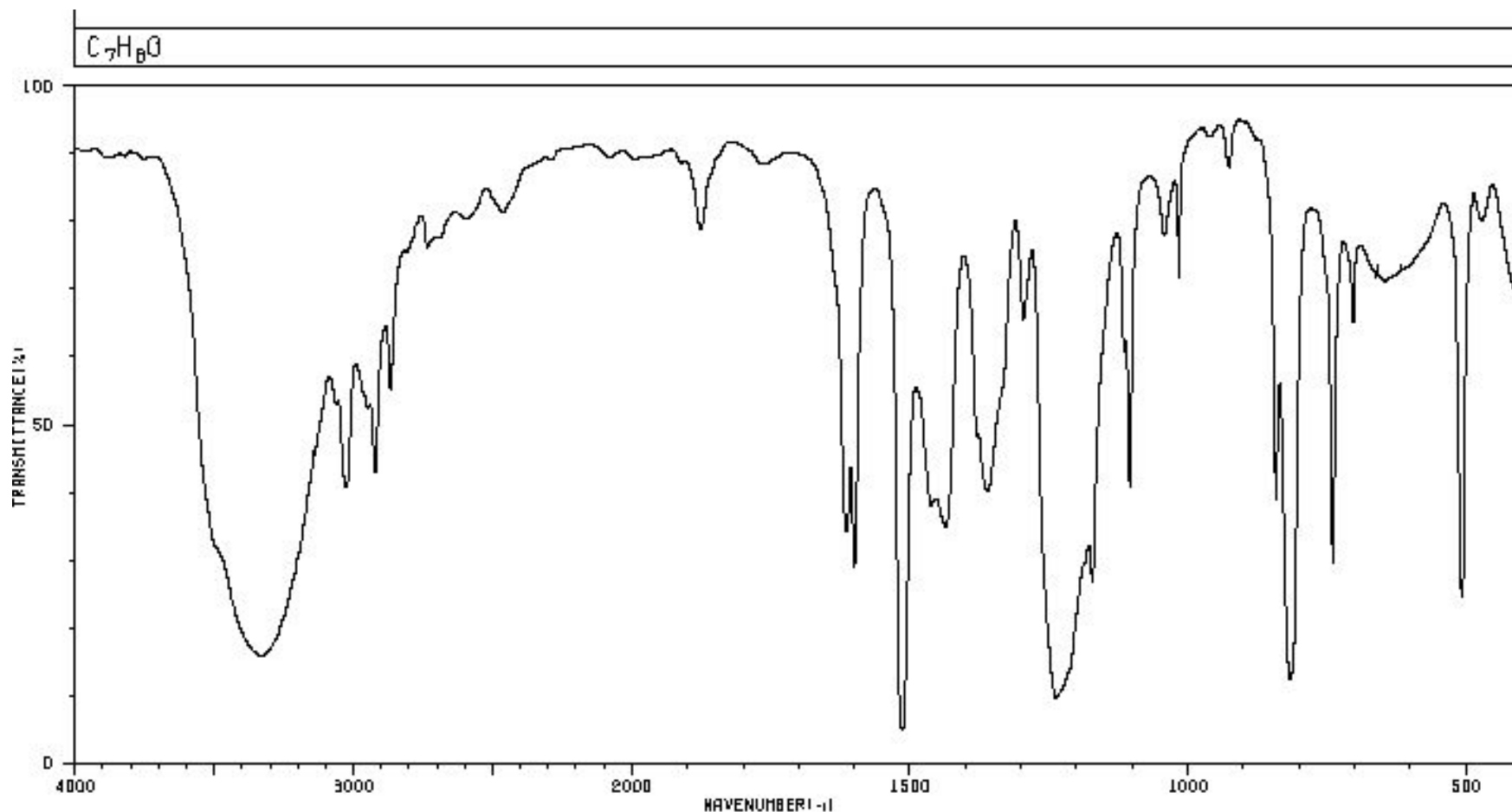
C-O-H – $1450\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, широкая полоса

Спирты



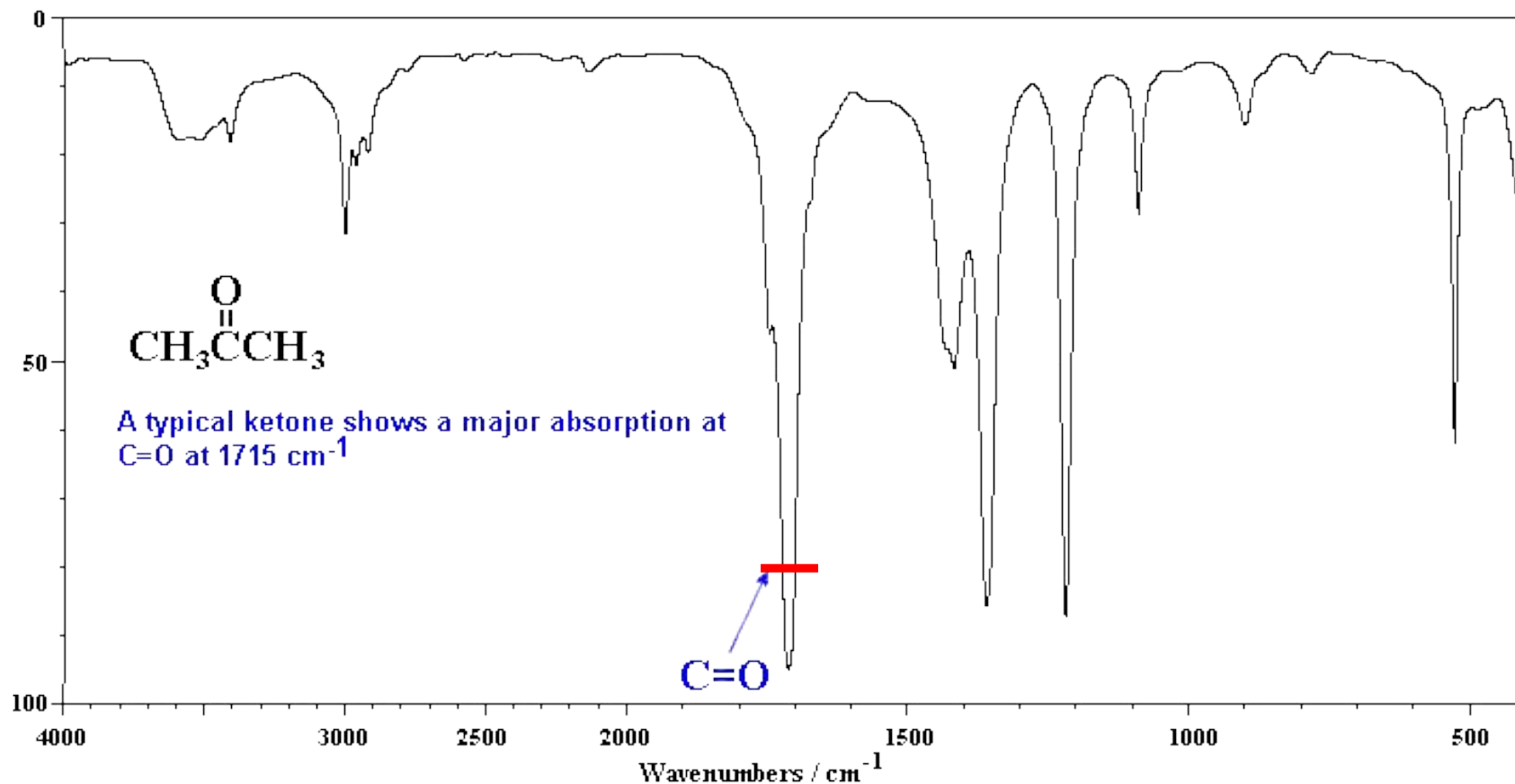
Свободные OH – 3670-3580 см⁻¹, узкая полоса (ионол)

Спирты



Н-связанные ОН – 3500-3200, широкая полоса (п-крезол).
ОН имеют схожую картину с NH_2 !!!

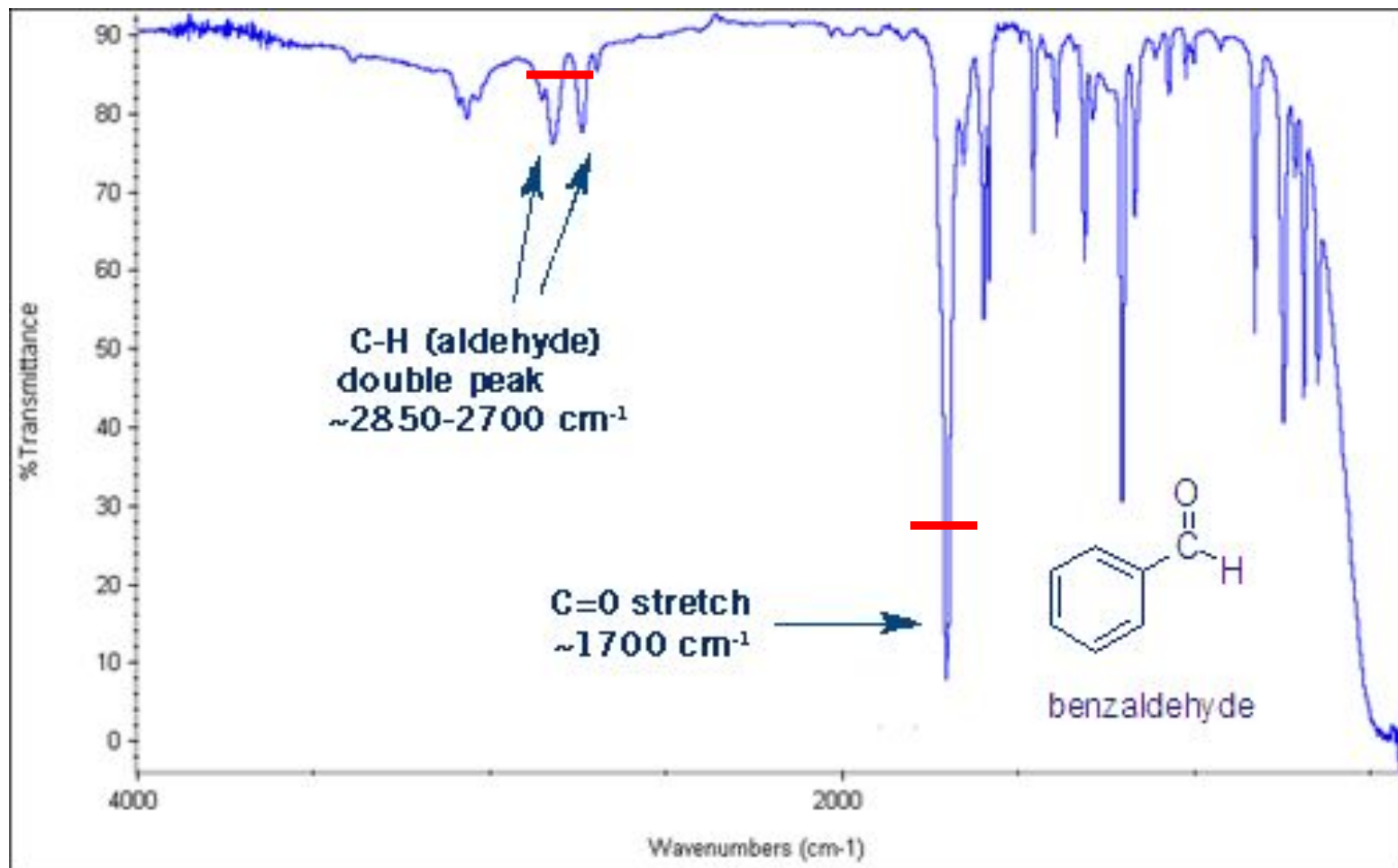
Альдегиды и Кетоны



$>\text{C}=\text{O}$ – $1760\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$, сильная, узкая полоса;

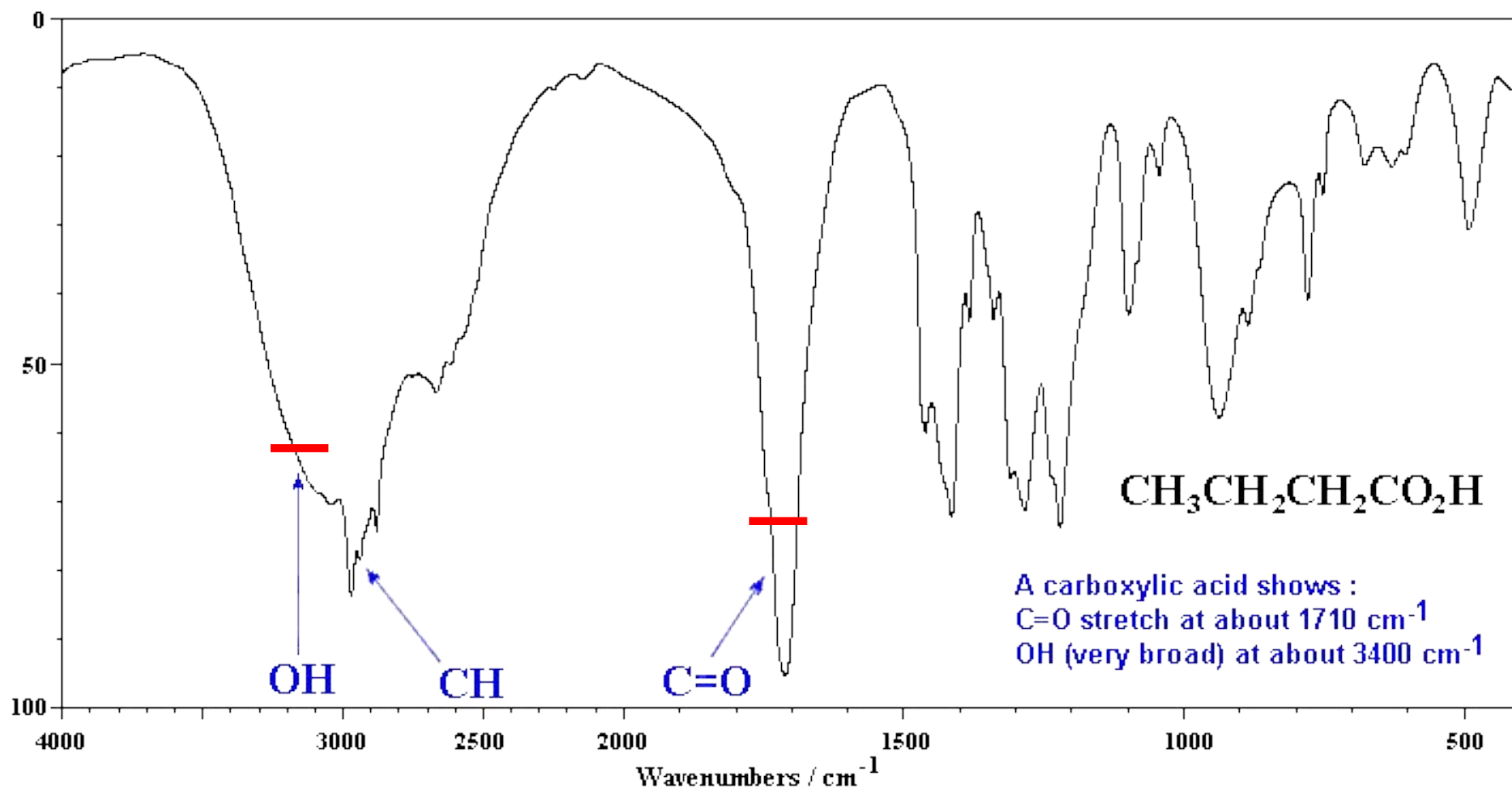
Полоса средней интенсивности около 2720 cm^{-1} в сочетании с полосой поглощения $\text{C}=\text{O}$ является надежным указанием на карбонильную группу

Альдегиды и Кетоны



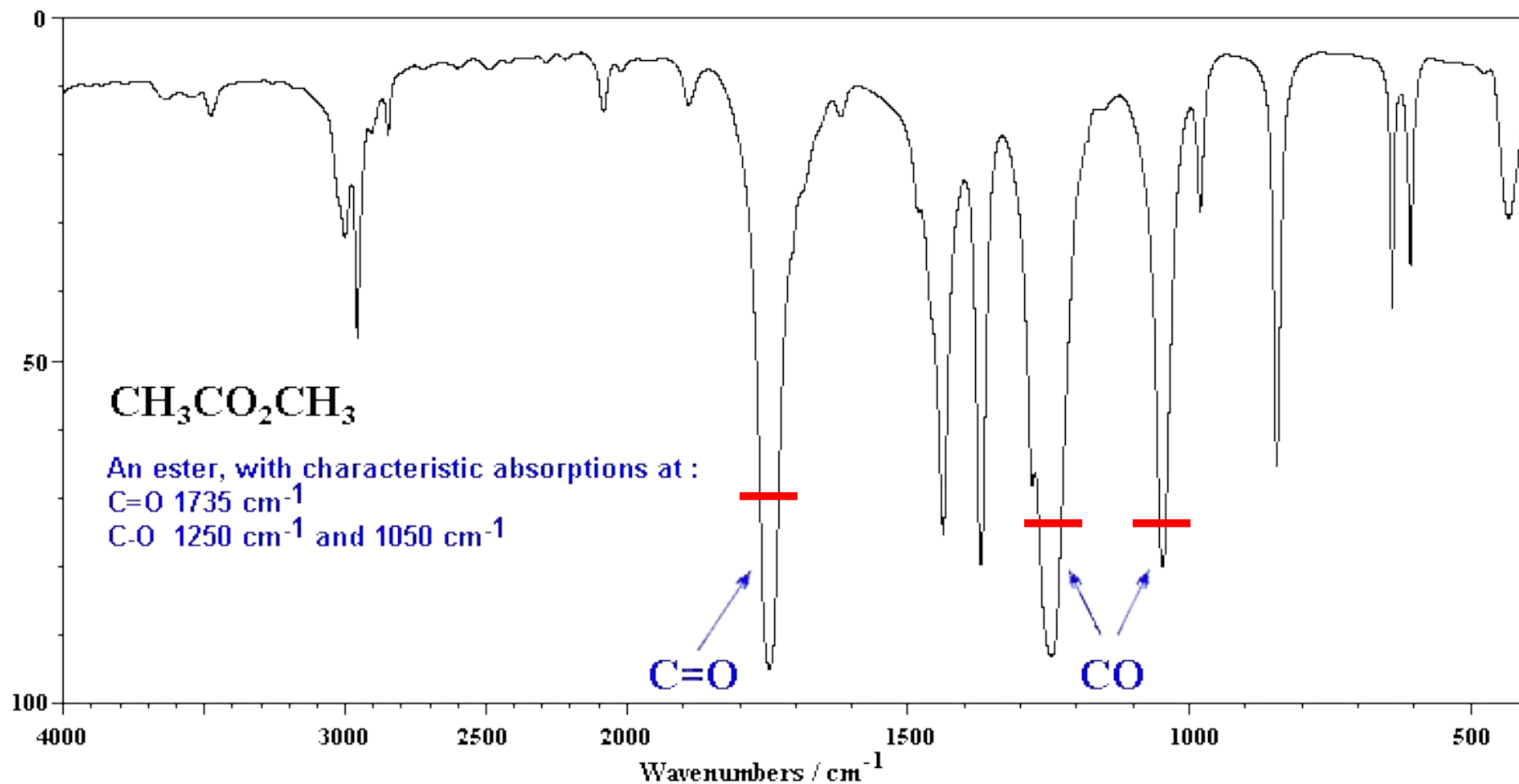
Двойной пик С-Н альдегида 2850-2700 см⁻¹ малой или средней интенсивности

Карбоновые к-ты



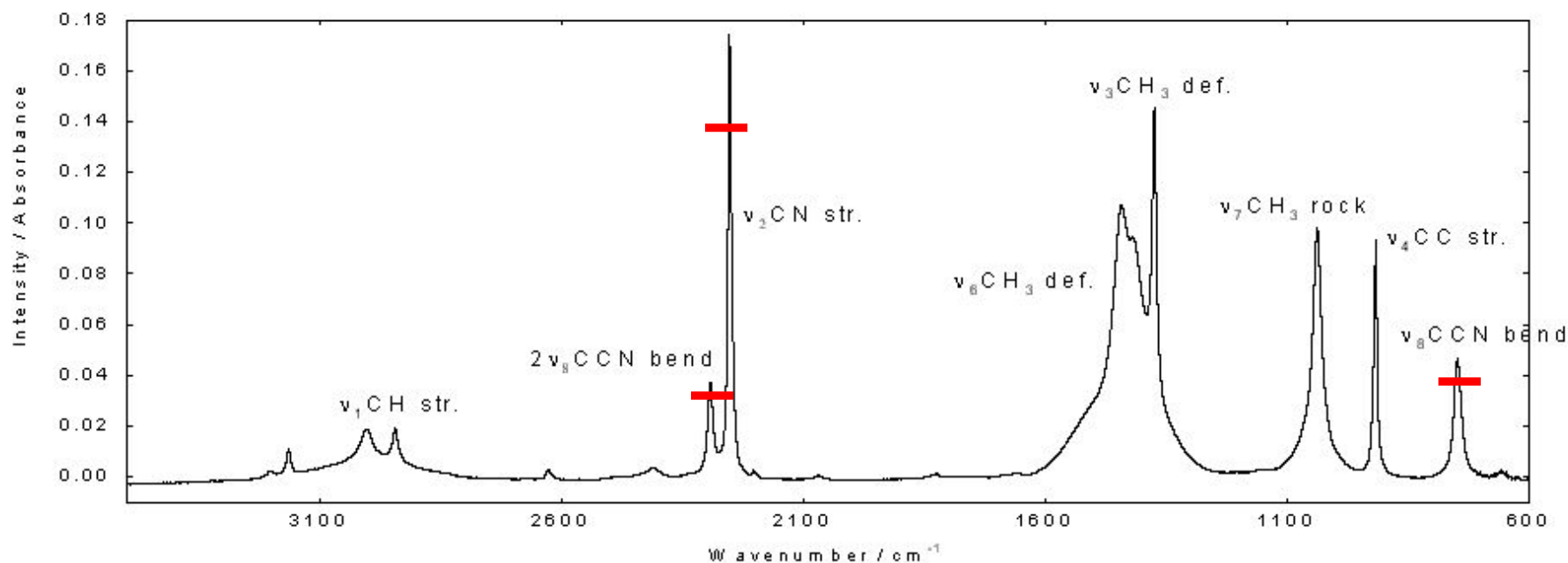
В спектре присутствуют сигналы от $>\text{C}=\text{O}$ и OH групп

Сложные эфиры



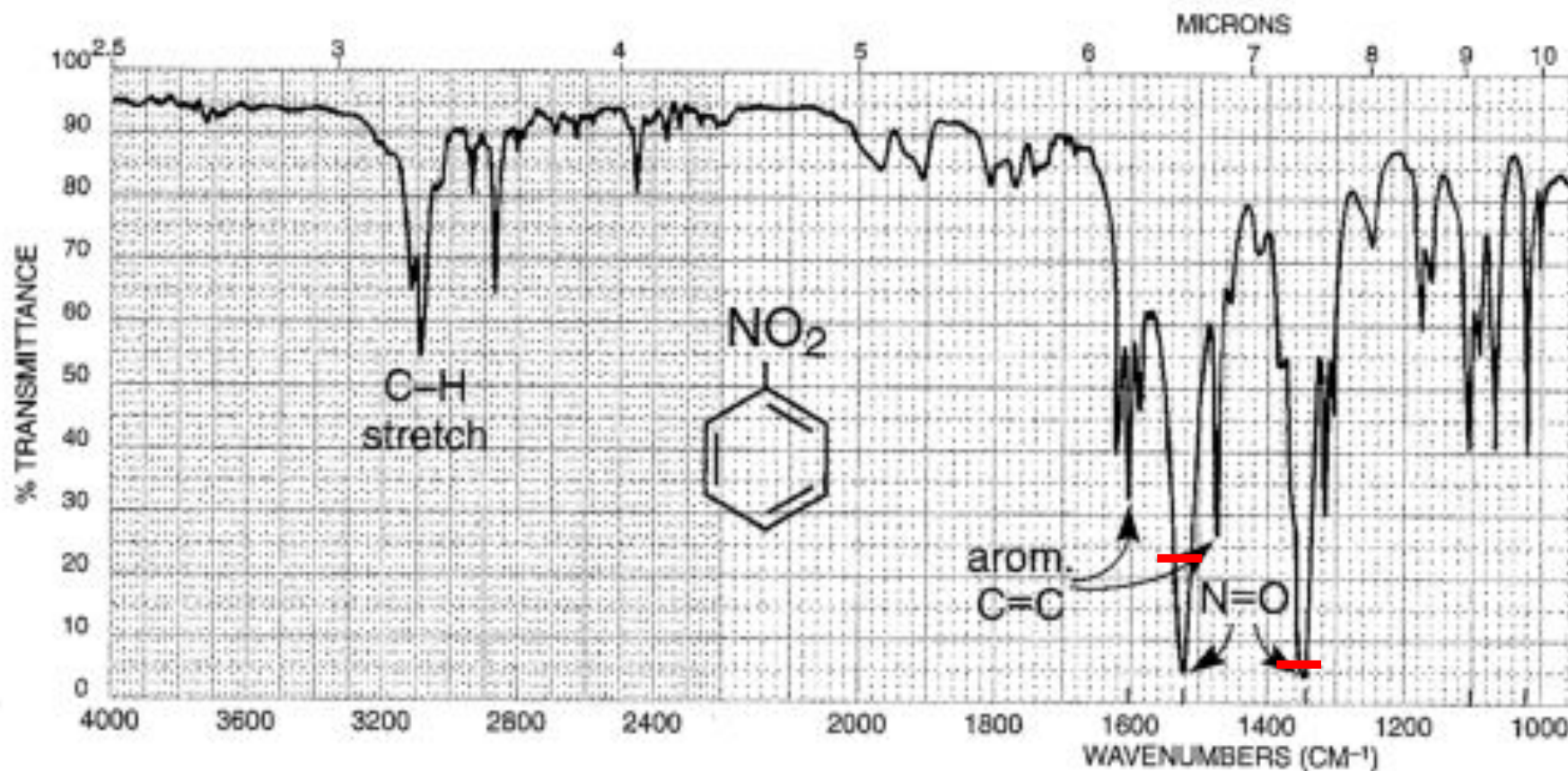
В спектре присутствуют сигналы от >C=O и C-O группировок.
Вторая не всегда легко определяется

Ацетонитрил



CN – 2220-2260 cm^{-1} , сильная

Нитро соединения

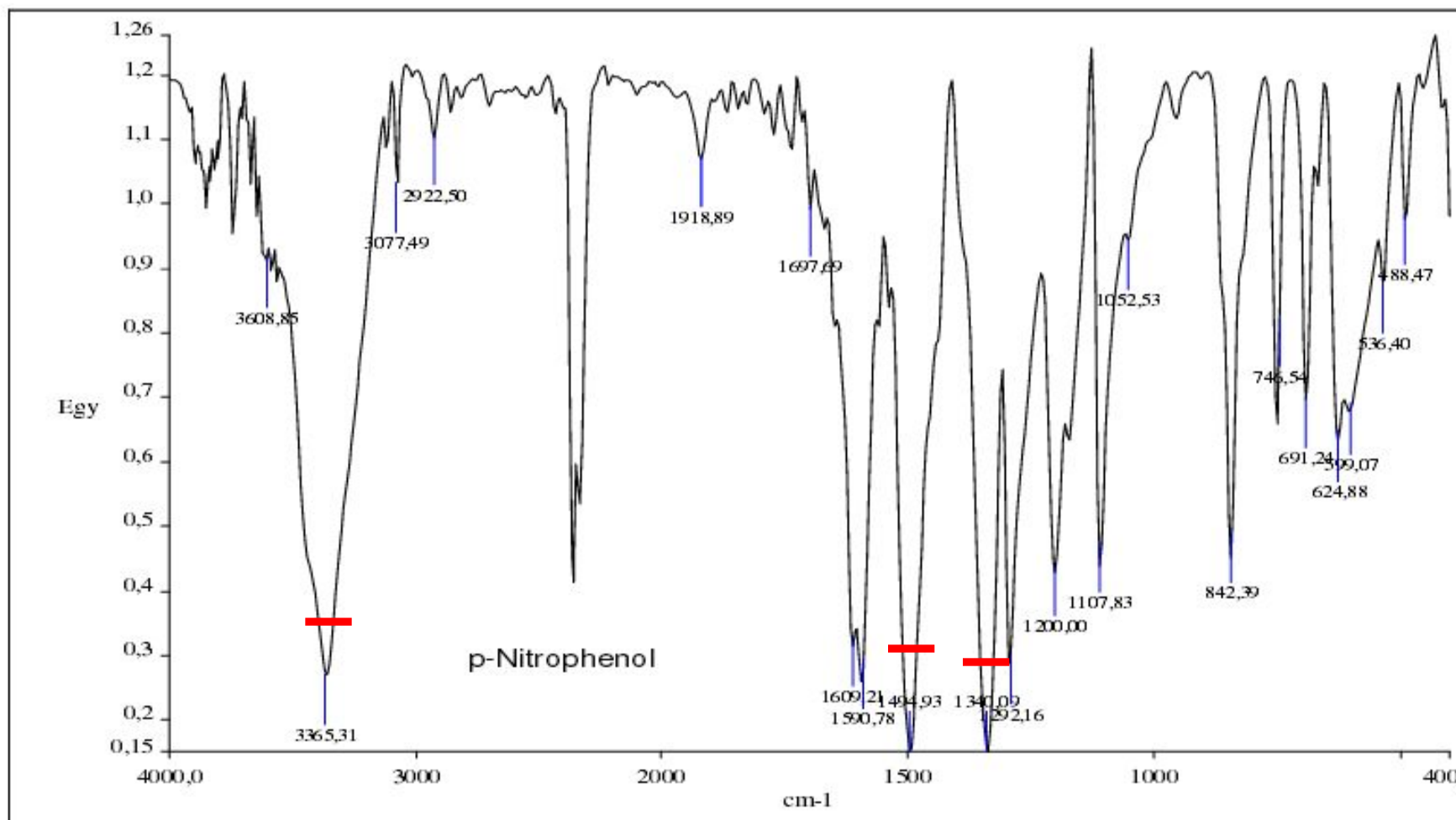


NO_2 – 1570-1490 cm^{-1} , as, сильная (нитроалкилы и нитроарилы)

NO_2 – 1360-1320 cm^{-1} , sy, сильная (нитроалкилы и нитроарилы)

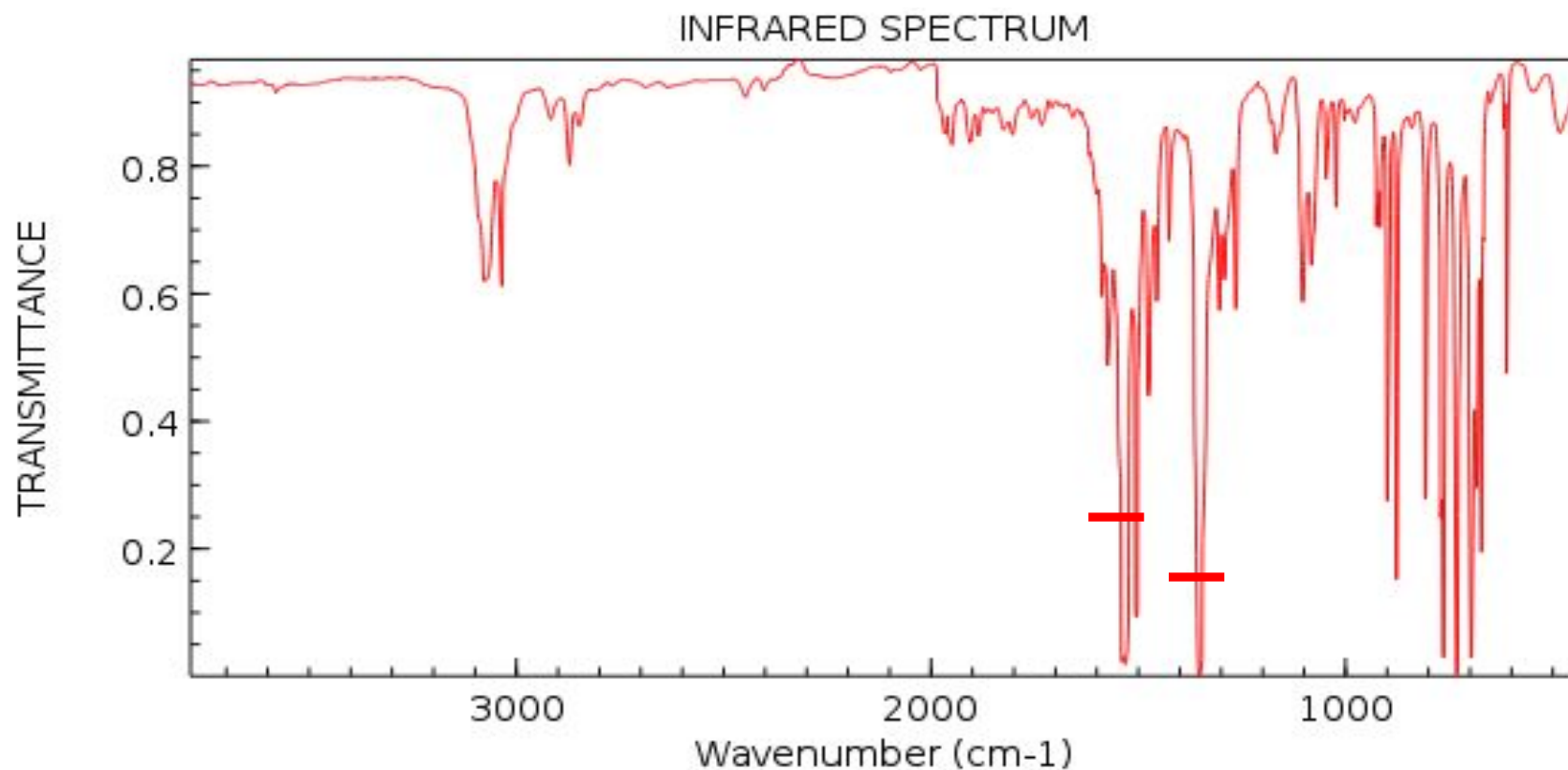
В ряде случаев совпадают с колебаниями C-N нитрилов

Нитро соединения



NO_2 – 1570-1490 cm^{-1} , as, сильная (нитроалкилы и нитроарилы)
 NO_2 – 1360-1320 cm^{-1} , sy, сильная (нитроалкилы и нитроарилы)

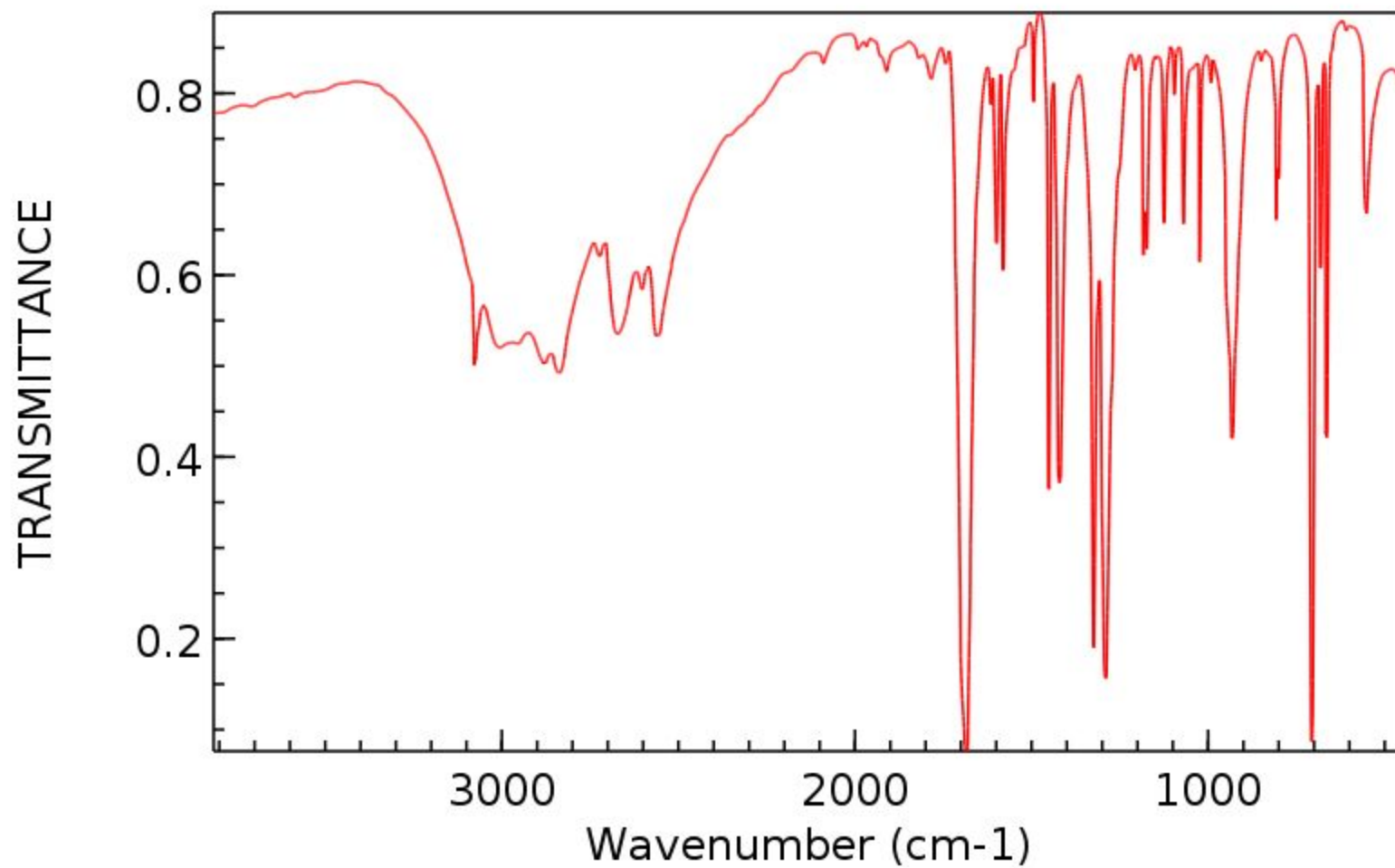
Нитро соединения



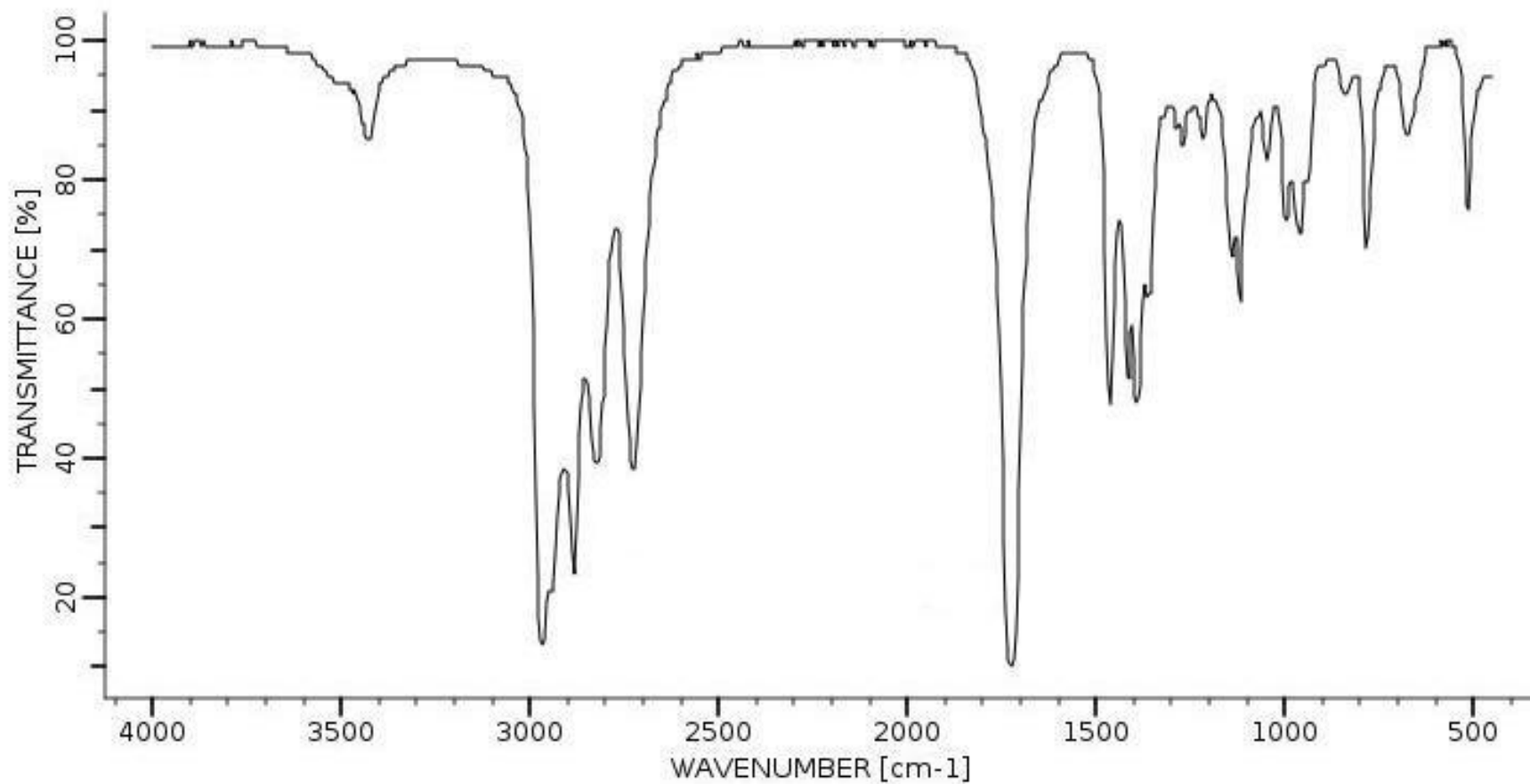
3-нитробифенил

?

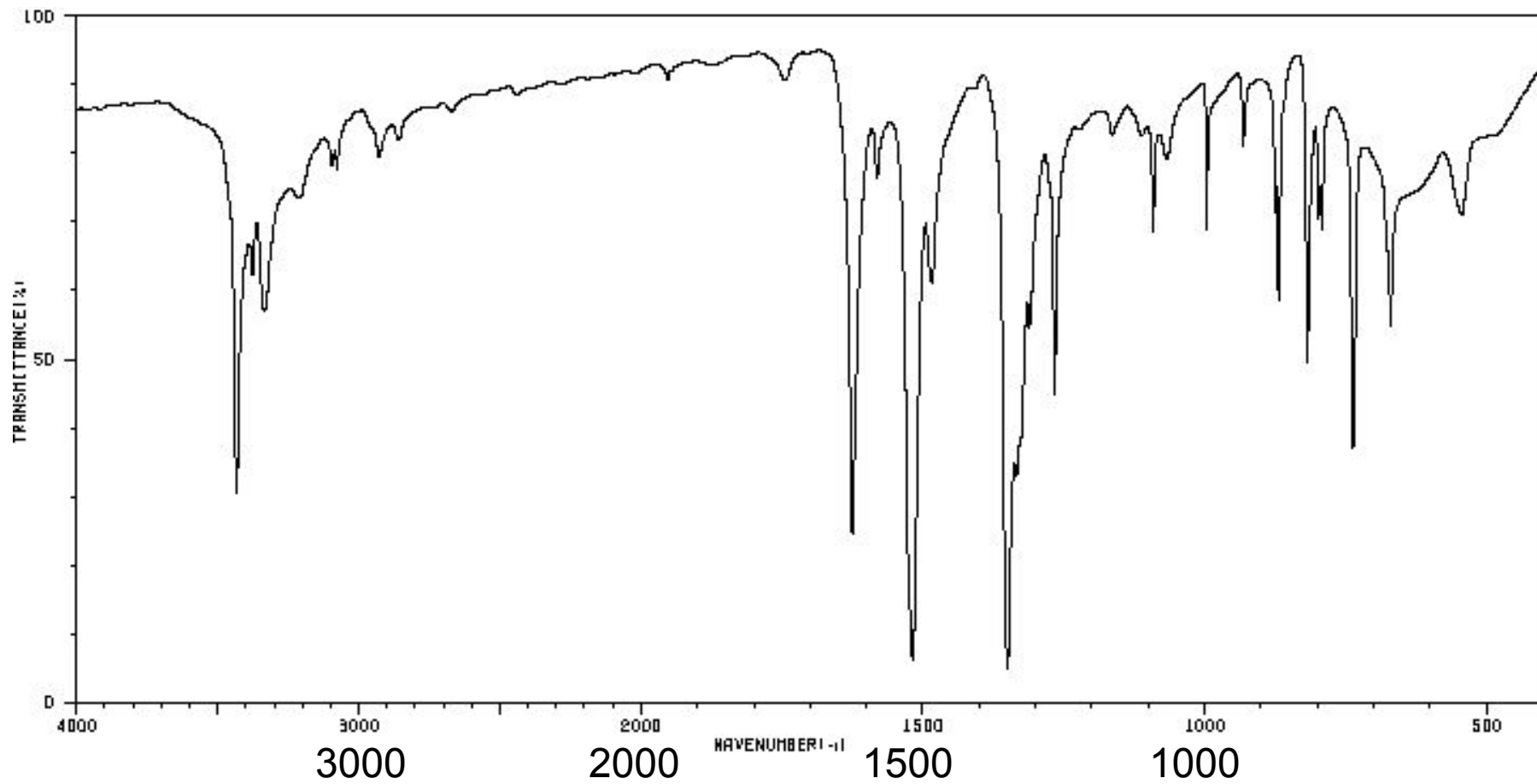
INFRARED SPECTRUM



?

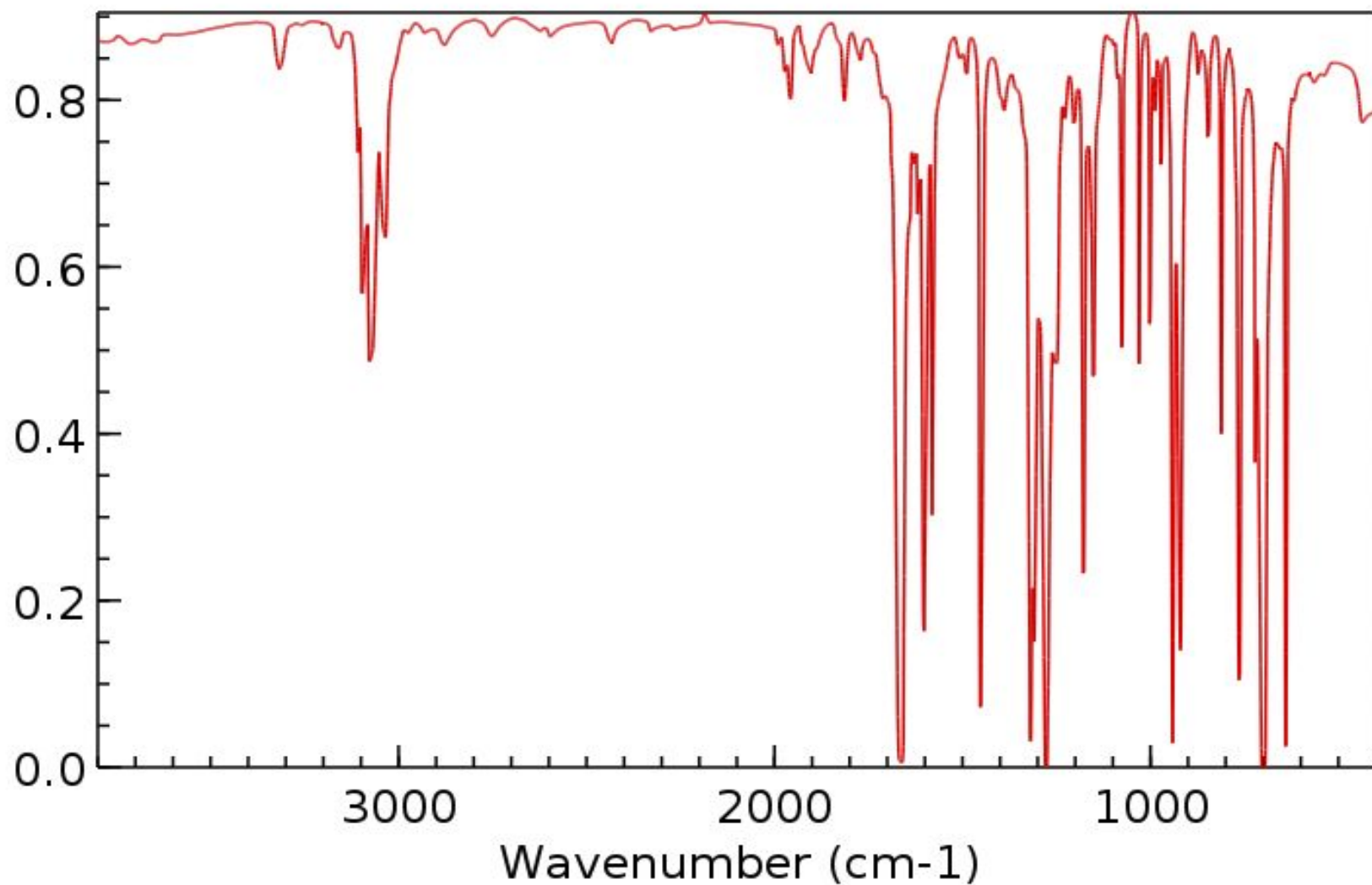


?

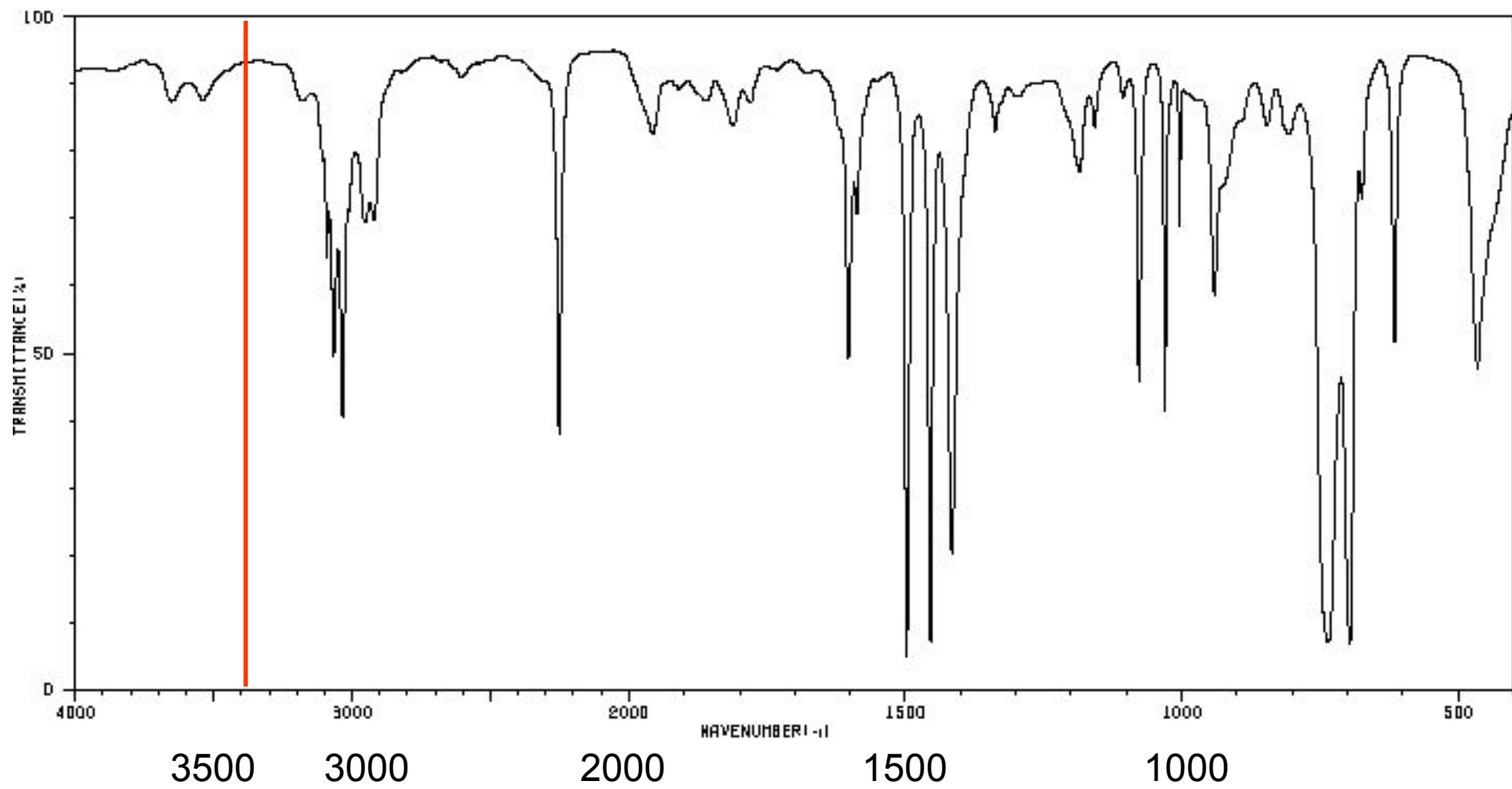


?

INFRARED SPECTRUM



?



Применение ИК-спектроскопии

В решении проблем охраны окружающей среды ИК-спектроскопия используется прежде всего для **идентификации структур неизвестных загрязнителей** органической природы. Кроме того с помощью ИК-спектрометров можно определять на уровне ПДК в атмосфере и воздухе рабочей зоны неорганические газы (CO , CO_2 , NH_3 , HCl , H_2S , SO_2 , O_3 и др.), а также некоторые летучие органические соединения (формальдегид, метанол, пероксиацетилнитрат, муравьиная кислота и др.). На этой основе создано несколько газоанализаторов. Известна также методика определения нефтепродуктов по их ИК-спектрам (CH_2 и CH_3 — группы), которой широко пользуются в Европе.