

Инструментальные методы исследования органических веществ



Оптическая спектроскопия – ИК (часть 1)



ИК спектроскопия

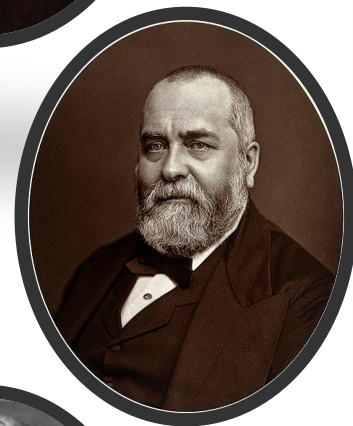
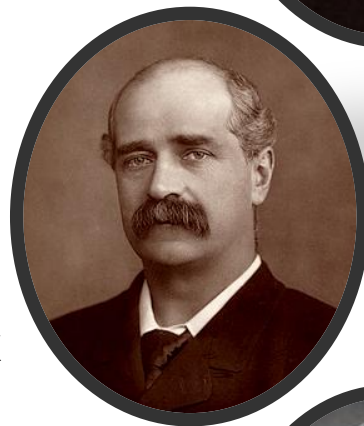


История

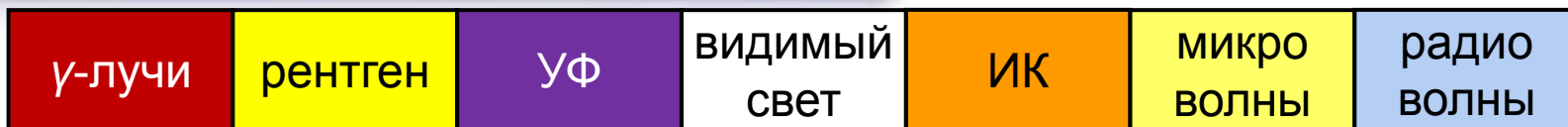
ИК излучение было открыто в **1800** году астрономом **Уильямом Гершелем**.

В **1882–1900** годах **Уильям Эбни** и **Эдвард Фестинг** записали **инфракрасные** спектры **52 соединений** и сопоставили наблюдаемые полосы поглощения с **функциональными группами**, присутствующими в этих молекулах.

Существенный вклад в метод сделал американский физик **Уильям Кобленц**, который с **1903** года получил весьма точные и полные **ИК-спектры** для сотен органических и неорганических веществ.



ИК спектроскопия



Инфракрасное излучение — это излучение с длинами волн от 700 нм до 1 мм.



«ближняя» ИК-область $12500 - 4000 \text{ см}^{-1}$
«дальняя» ИК-область $400 - 50 \text{ см}^{-1}$

ИК-спектроскопия является одним из **основных оптических** методов анализа органических соединений.

Инфракрасная спектроскопия (колебательная спектроскопия) — раздел спектроскопии, изучающий взаимодействие **инфракрасного** излучения с веществами.

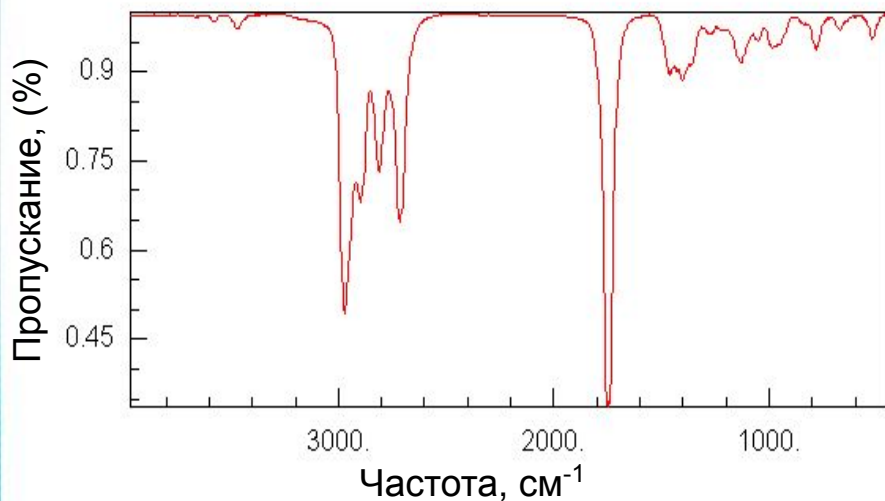
ИК-спектроскопия основана на явлении **поглощения** химическими веществами инфракрасного излучения с одновременным возбуждением **колебаний** молекул.

ИК спектроскопия



В ИК-диапазоне проявляются **переходы** между **колебательными** и **вращательными** уровнями энергии молекул.

В результате колебательный (**инфракрасный**) спектр молекулы представляет собой ряд пиков (**полос поглощения**), отвечающих разным **колебательным энергетическим переходам**.



Большинство колебательных переходов в молекулах органических соединений реализуется в диапазоне длин волн λ от 2.5 до 25 мкм.

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

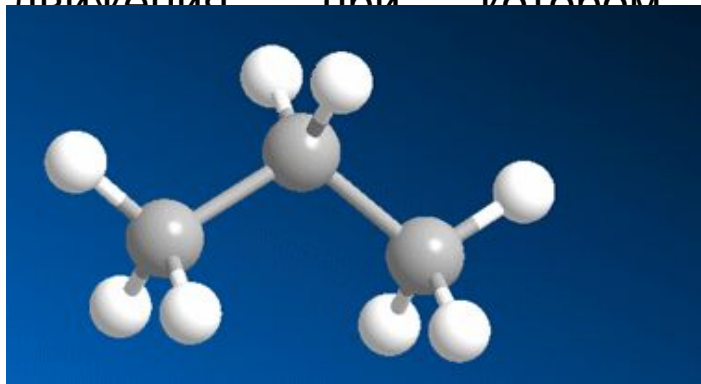
Инфракрасная область: 4000 – 400 см⁻¹

ИК спектроскопия

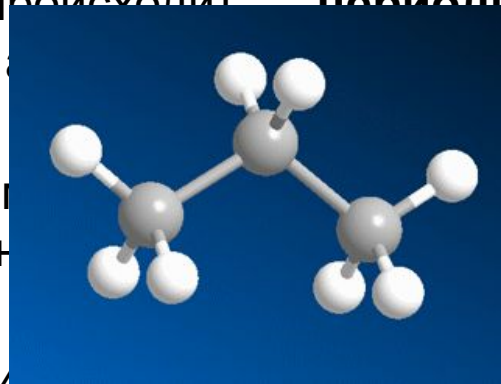


Колебания молекул

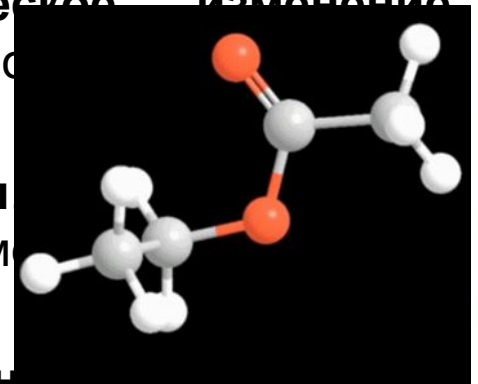
Колебательное движение молекул – основной вид внутримолекулярного движения, при котором происходит периодическое изменение



трансляционное



вращательное



колебательное

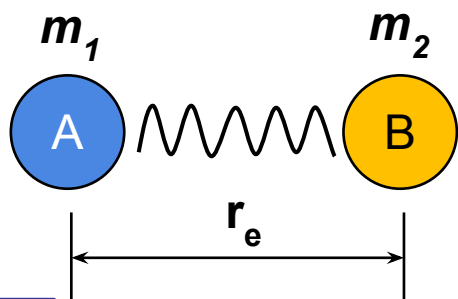
Химические связи в молекулах испытывают колебательные движения.

Колебательная энергия молекул квантована.

Колебания молекул могут быть описаны при помощи моделей гармонического и ангармонического осциллятора.

ИК спектроскопия

Колебания молекул



$$F = -K \cdot \Delta r$$

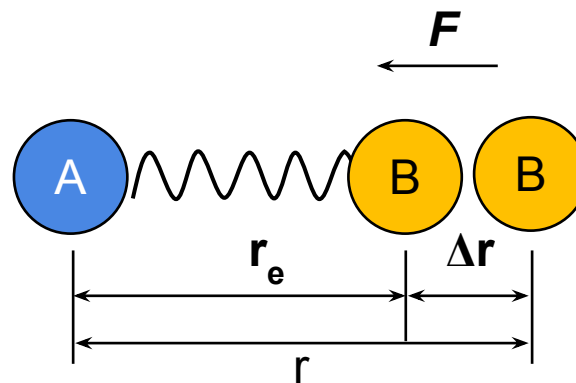
– закон Гука

K – силовая постоянная связи

$\Delta r = r - r_e$ – изменение длины связи

ν – частота колебаний

M – приведенная масса атомов

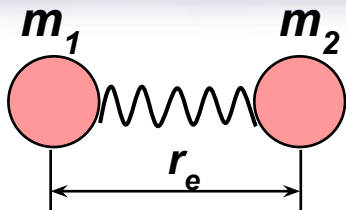


$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{K}{M}}$$

$$M = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Движение, происходящее после смещения атомов **A** и **B** из положения равновесия называется **простым гармоническим колебанием**.

ИК спектроскопия



Колебания молекул

$$E_{\text{гарм}} = \frac{1}{2} K \Delta r^2$$

$$E_{\text{кол}}^{\text{гарм}} = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

я Планка

- колебательное квантовое число

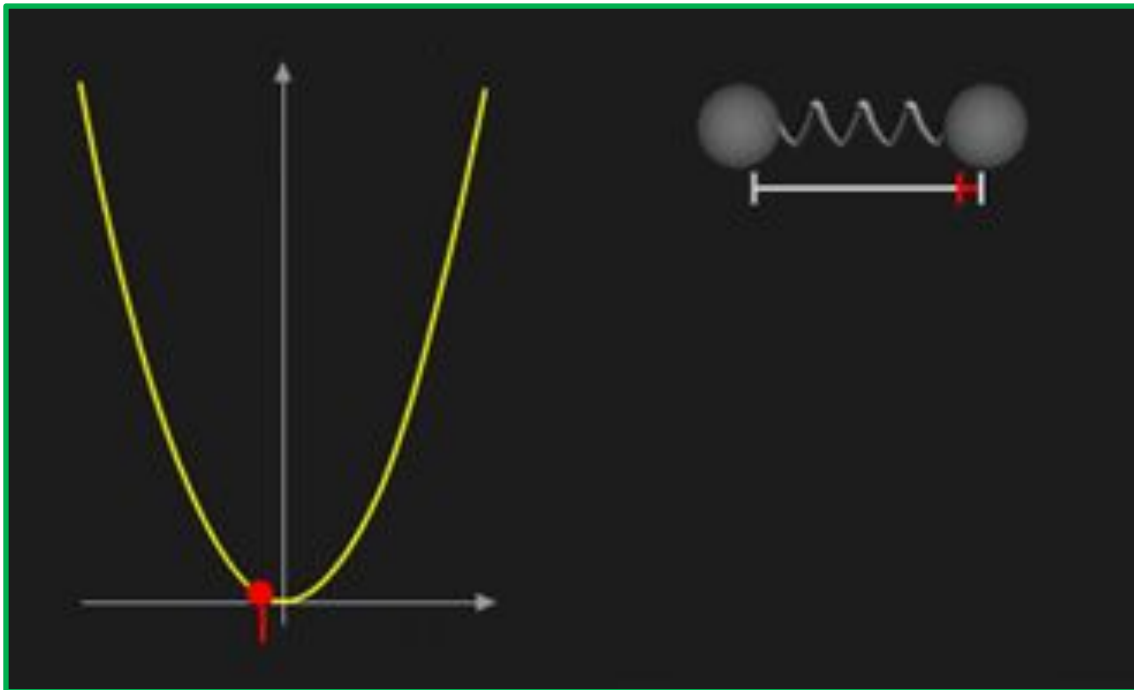
колебаний

ого осциллятора

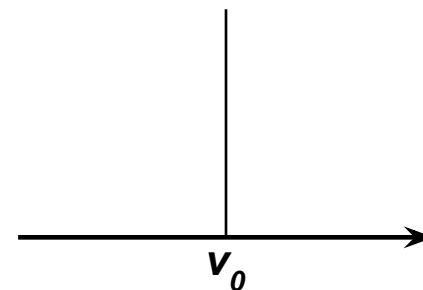
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{K}{M}}$$

$$\Delta v = \pm 1$$

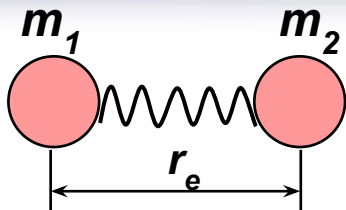
энергия



r_e межъядерное расстояние



ИК спектроскопия

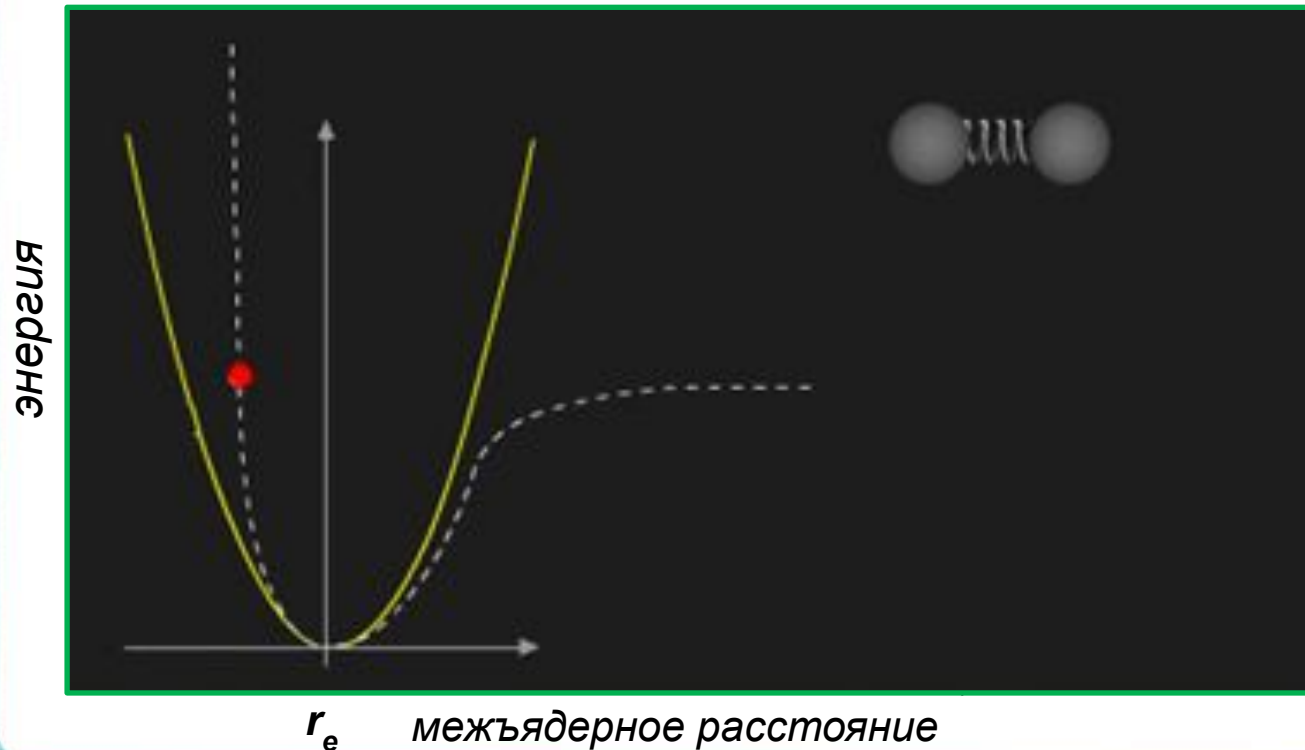


Колебания молекул

$$E_{\text{ангарм}} = D \cdot (1 - e^{-a\Delta r^2})^2$$

ангармонический
осциллятор

D – энергия диссоциации связи

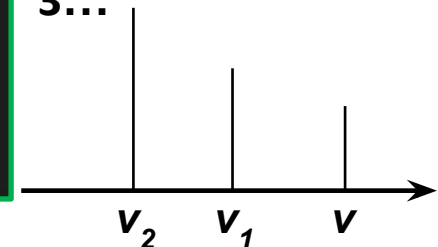


планка,
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{K}{M}}$$

колебательное квантовое число

$$\Delta U = 1, 2,$$

3...

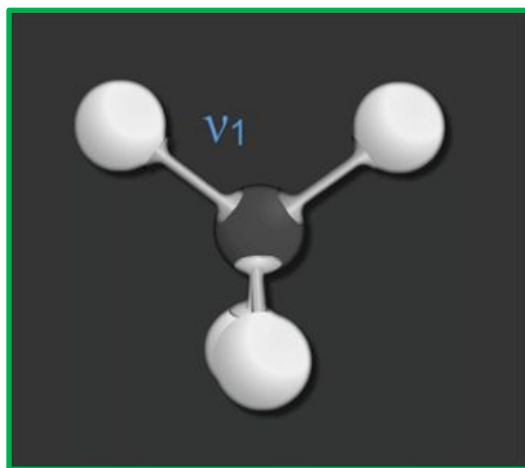


ИК спектроскопия



Взаимодействие молекулы с ИК-излучением

Если объект колеблется на некоторой **частоте** и встречает другие колебания на **такой же частоте**, то он будет **поглощать** энергию именно этих колебаний.



Каждый атом обладает определенной **массой**, а связи обладают различной **жесткостью**, поэтому каждая комбинация атомов и связей обладает своей **характерной частотой гармонических колебаний**.

ИК спектроскопия



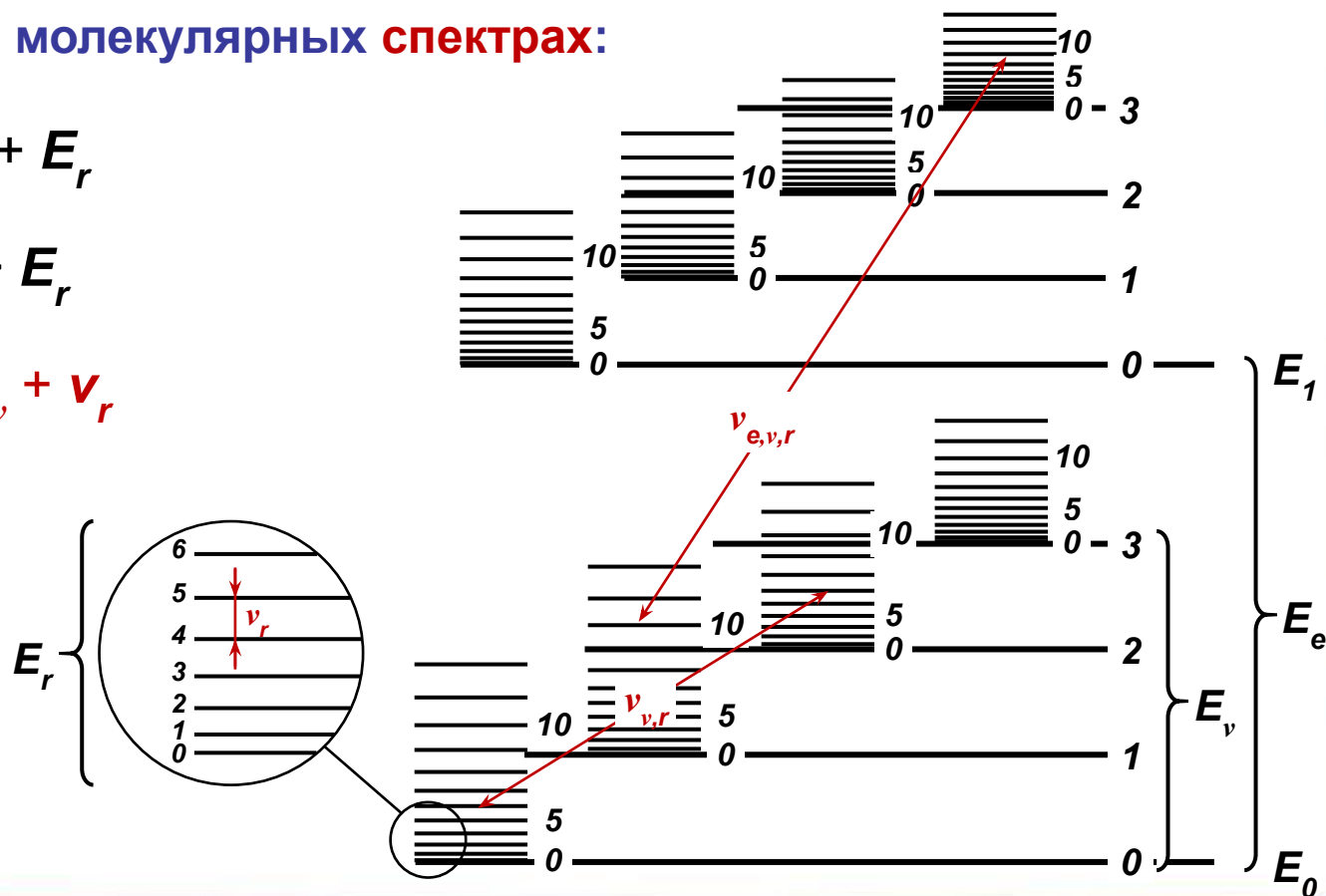
Схема энергетических уровней двухатомной молекулы

Появление полос в молекулярных спектрах:

$$E = E_e + E_v + E_r$$

$$E_e \gg E_v \gg E_r$$

$$\nu_{e,v,r} = \nu_e + \nu_v + \nu_r$$



ИК спектроскопия



Нормальные колебания – независимые повторяющиеся сами по себе движения молекулы.

Колебательные движения молекул определяются их внутренними степенями свободы.

Молекула, состоящая из **N** атомов, имеет **3N** степеней свободы.

Линейная молекула содержит **3N-5** нормальных колебаний.

Нелинейная молекула содержит **3N-6** нормальных колебаний.

Типы колебаний:

валентные колебания (ν)		деформационные колебания (δ)			
симметричное (ν_s)	ассиметричное (ν_{as})	плоскостные		внеплоскостные	
		ножничное (δ_s)	маятниковое (ρ)	веерное (ω)	крутильное (τ)
		δ_s – scissoring	ρ – rocking	ω – wagging	τ – twisting

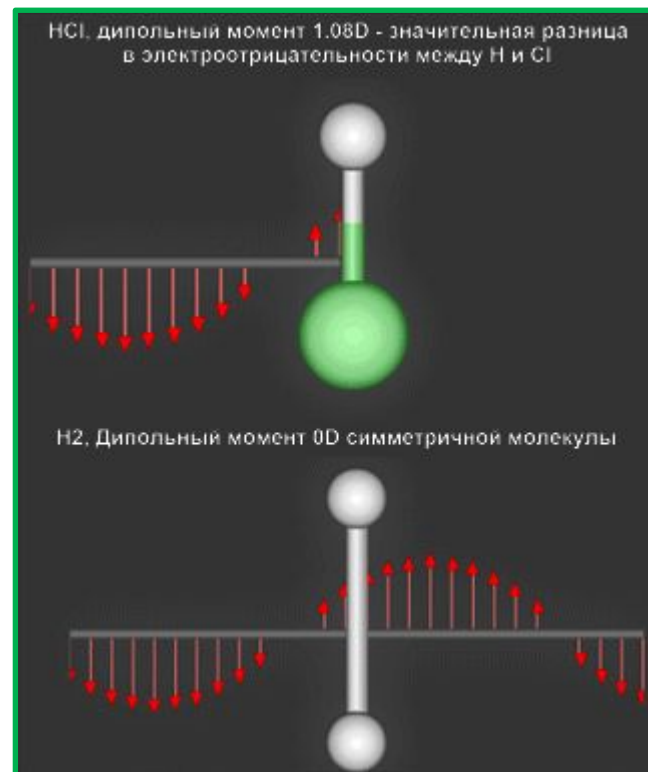
ИК спектроскопия



Набор частот нормальных колебаний составляет **колебательный спектр**.

Активными в **ИК-спектрах** являются только те колебания, которые сопровождаются **изменением электрического дипольного момента μ** связи.

Все остальные колебания, в процессе которых **дипольный момент не изменяется**, в ИК-спектрах **не проявляются**.



ИК спектроскопия



В **ИК-спектроскопии** очень важным является понятие **характеристичности** нормальных колебаний, т.е. соответствия их определенным группам атомов.

Характеристичным по частоте является **нормальное** колебание атомной группировки, частота которого сохраняется **постоянной** для ряда структурно родственных молекул, содержащих данную группировку.

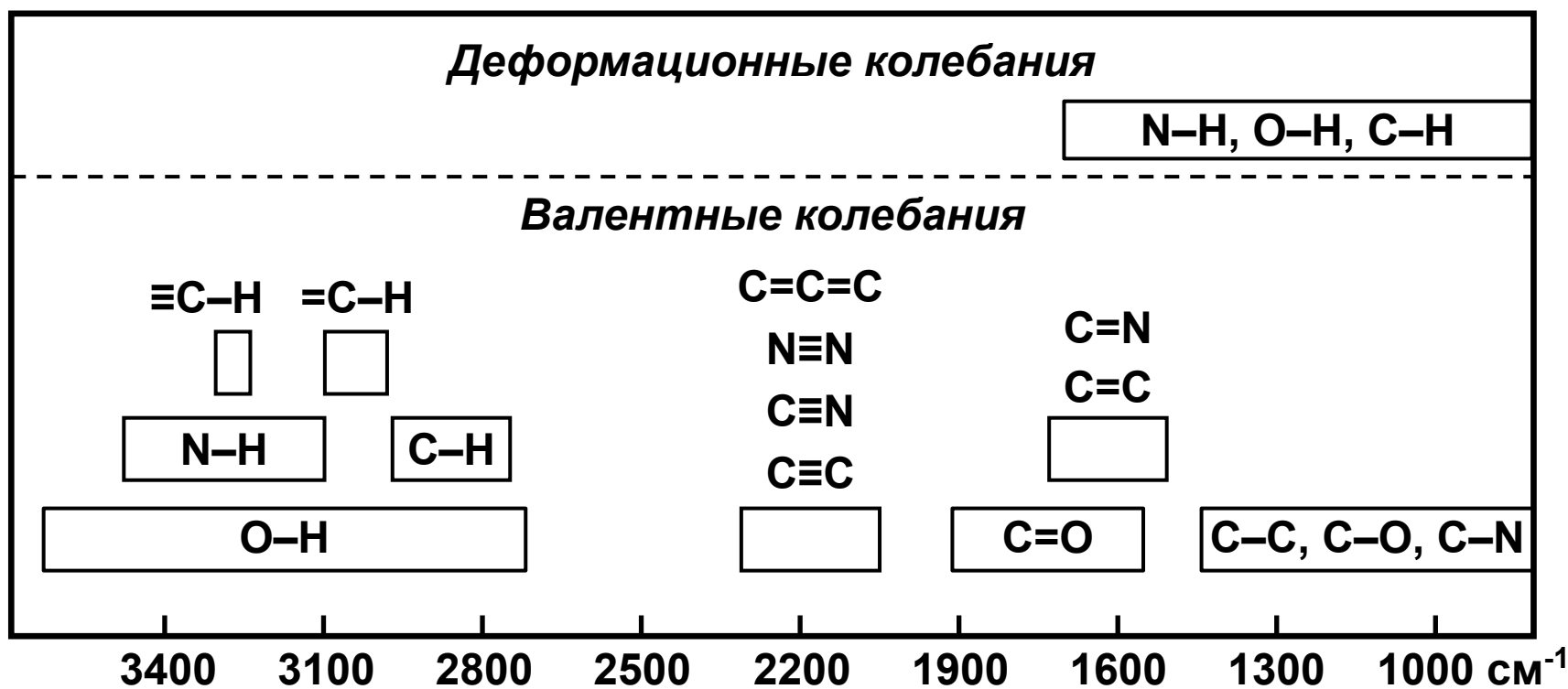
Характеристичность по частоте проявляют колебания многих групп в органических соединениях, например, **C=O**, **C=C**, **O-H**, **C-H**, **N-H** и др.

Характеристичность колебаний позволяет использовать **ИК-спектры** для идентификации органических соединений.

ИК спектроскопия



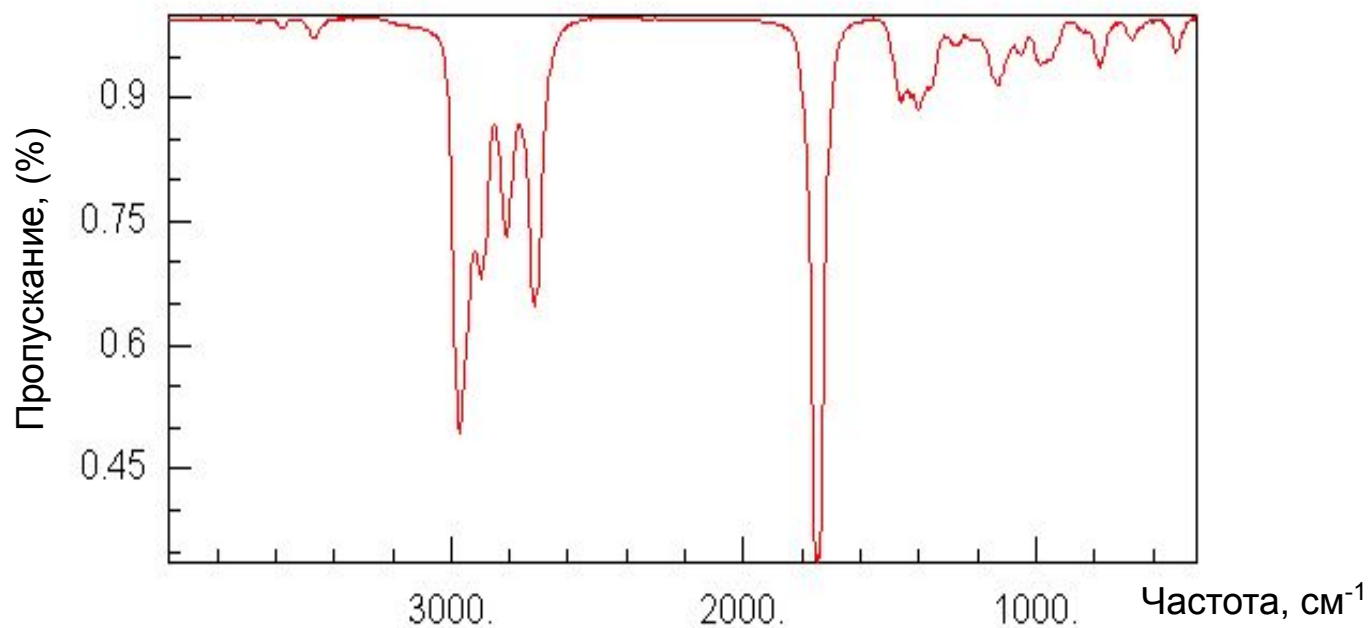
Области поглощения некоторых структурных элементов



ИК спектроскопия



Инфракрасный спектр молекулы представляет собой ряд пиков (полос поглощения).



Инфракрасная область: 4000 – 400 см⁻¹

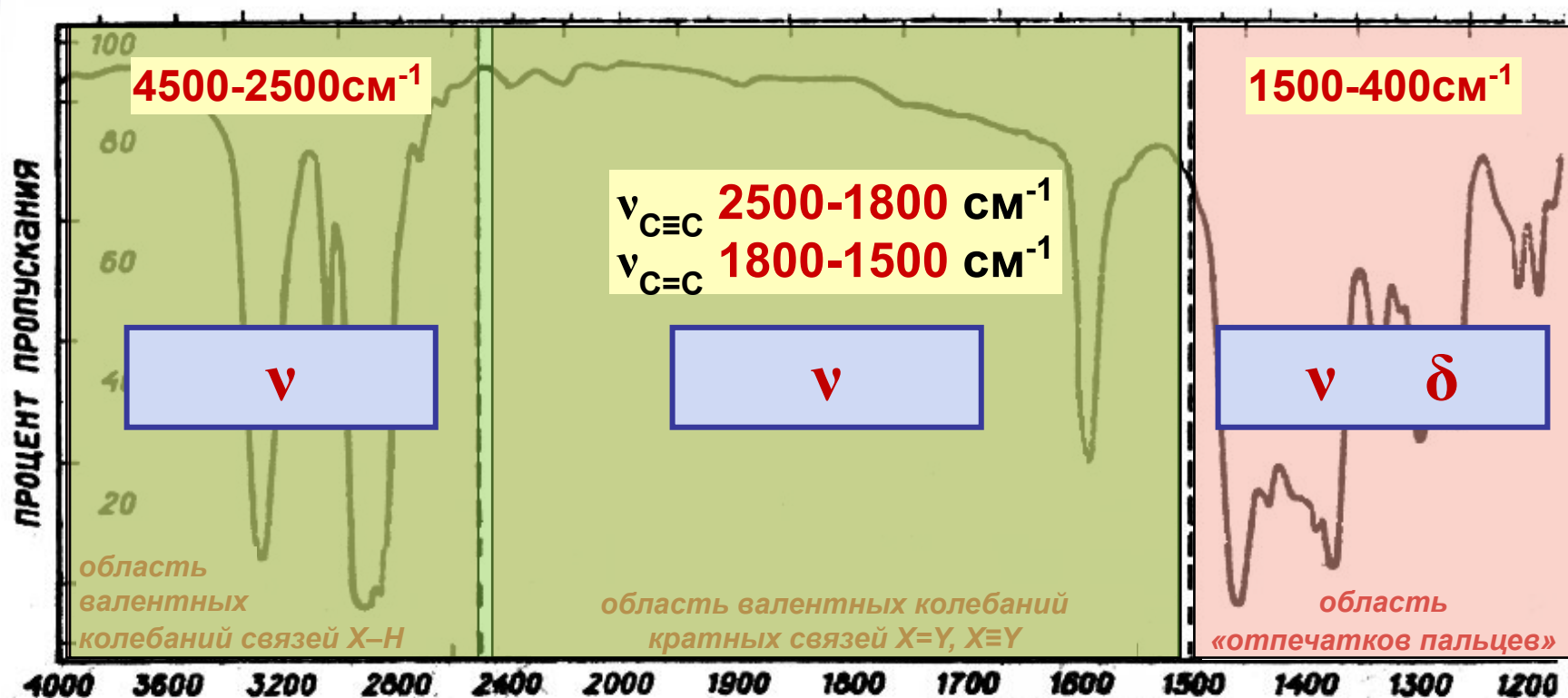
ИК спектроскопия



Для интерпретации **ИК-спектров** органических соединений выделяют **три основные области**:

1. **4000-2500 см^{-1}** – область валентных колебаний простых связей **X–H**:
O–H, N–H, C–H, S–H.
2. **2500-1500 см^{-1}** – область валентных колебаний кратных связей **X=Y**,
X $\equiv$ Y:
C=C, C=O, C=N, C $\equiv$ C, C $\equiv$ N.
3. **1500-500 см^{-1}** – область валентных колебаний простых связей **X–Y**:
C–C, C–N, C–O
и деформационных колебаний простых связей **X–H**:
C–H, O–H, N–H.

ИК спектроскопия



Валентные колебания наблюдаются при больших длинах волн; Полосы поглощения наиболее интенсивные

Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы поглощения располагаются в коротковолновой области частот (4000 до 1500 cm^{-1})

«Отпечатки пальцев» – полосы поглощения в этом диапазоне индивидуальны для каждого конкретного органического соединения.

ИК спектроскопия

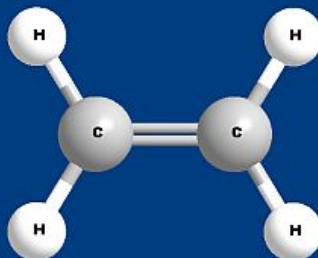
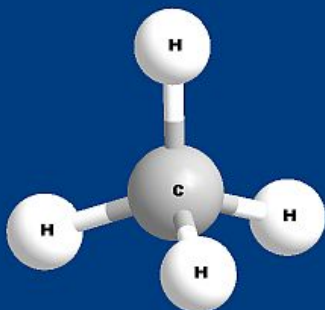


Идентификация основных классов органических соединений по ИК-спектрам

С–Н связи

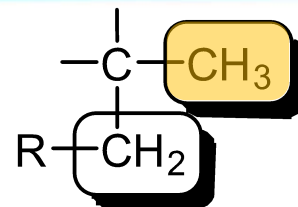
Валентные колебания связей
 $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{--H}$, наблюдаются **ниже** 3000 см^{-1}

Валентные колебания связей
 $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{--H}$ и $\text{C}_{\text{sp}}\text{--H}$ лежат **выше** 3000 см^{-1}



ИК спектроскопия

Алкильные группы



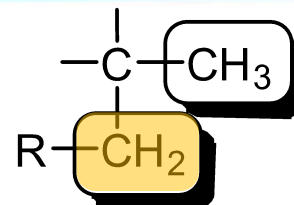
Валентные колебания связи **C–H** алкильных фрагментов обнаруживаются в области **3000-2840** см^{-1} .

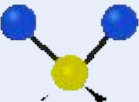
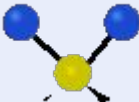
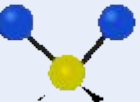
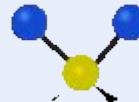
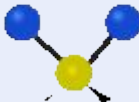
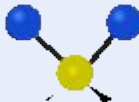
	положение полос в спектре, см^{-1}			
-CH₃	~ 2965	~ 2870	~ 1450	~ 1375
	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	ρCH_3	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
	валентные		деформационные	

Полоса **1375** см^{-1} является **важным критерием** подтверждения строения. Она **отсутствует** в спектрах соединений, не содержащих **метильной** группы.

ИК спектроскопия

Алкильные группы

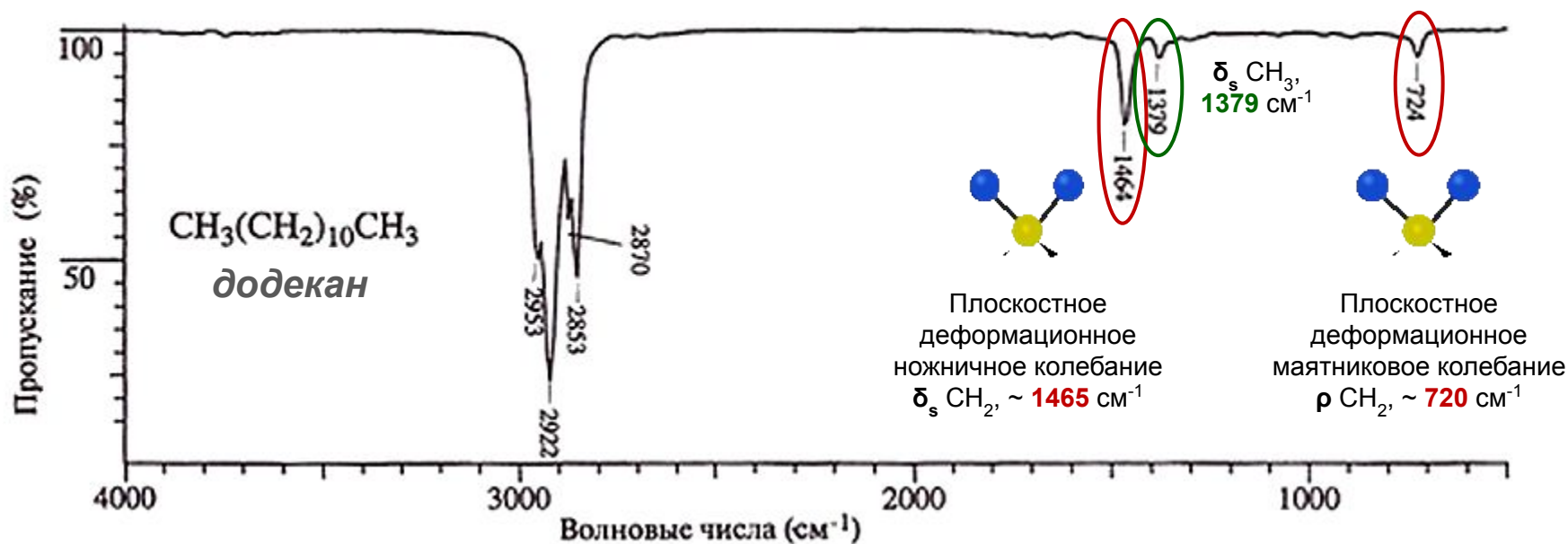
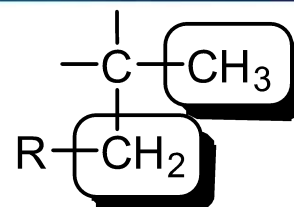


	положение полос в спектре, cm^{-1}					
$>\text{CH}_2$	~ 2960	~ 2855	~ 1465	1350-1150	1350-1150	~ 720
						
	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$	ωCH_2	τCH_2	ρCH_2
	валентные			деформационные		

Наиболее **информативным** является поглощение в области **1465** cm^{-1}

ИК спектроскопия

Алкильные группы



Валентные колебания C–H: **2953** ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$), **2870** ($\nu_s \text{CH}_3$), **2922** ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$), **2853** ($\nu_s \text{CH}_2$).

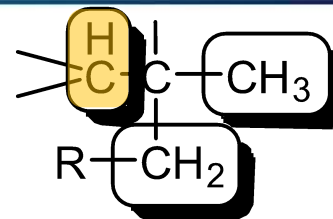
Деформационные колебания C–H: **1464** ($\delta_s \text{CH}_2$), **1450** (ρCH_3), **1379** ($\delta_s \text{CH}_3$).

Маятниковое колебание группы CH_2 : **724** (ρCH_2).

ИК спектроскопия

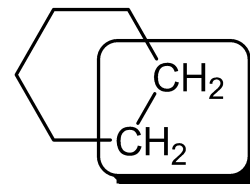


Алкильные группы



Метиновая группа **CН** имеет относительно **слабую** полосу поглощения. Полоса валентного колебания ν (C—H) наблюдаются около **2890** см^{-1} , но перекрывается **интенсивными** полосами поглощения групп **CH₂** и **CH₃**.

Циклоалканы



Замыкание полиметиленовой цепи с образованием **ненапряженного** кольца не сказывается на **валентных** колебаниях **метиленовых** групп.

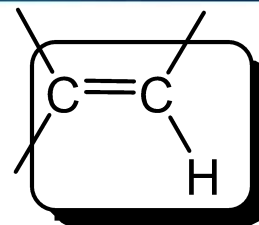
Частота **растет** с **увеличением напряженности** колец.

Замыкание **метиленовой** цепи в **ненапряженные** циклы приводит к небольшому смещению характеристичного **ножничного** колебания **CH₂**-группы от **1465** до **1450** см^{-1} .

ИК спектроскопия



Алкеновые группы



Валентные колебания изолированных связей **C=C** в области **1650 ± 20 см⁻¹**

Валентные и деформационные колебания связей **=C-H**

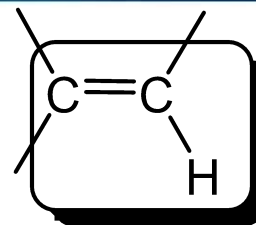
Валентные колебания связи (=C-H)

Частота валентных колебаний **=C-H** наблюдается в области **3000-3100 см⁻¹**, причем значение **ν** определяется степенью замещения при двойной связи.

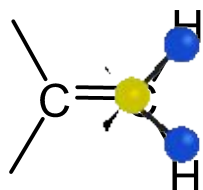




Этенильные группы

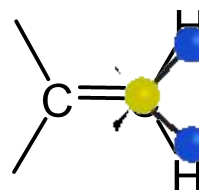


Деформационные колебания связи (=C-H)



деформационное
плоскостное
 δ ($=\text{C}-\text{H}_2$)
1420-1410 cm^{-1}

полосы слабой
интенсивности

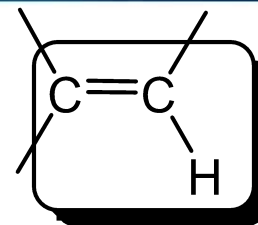


деформационное
внеплоскостное
 ω ($=\text{C}-\text{H}_2$)
915-885 cm^{-1}

полосы высокой
интенсивности

Наиболее **характерными** типами поглощений этенильных групп являются **внеплоскостные** колебания **C-H** в области **1000-650** cm^{-1} .

ИК спектроскопия



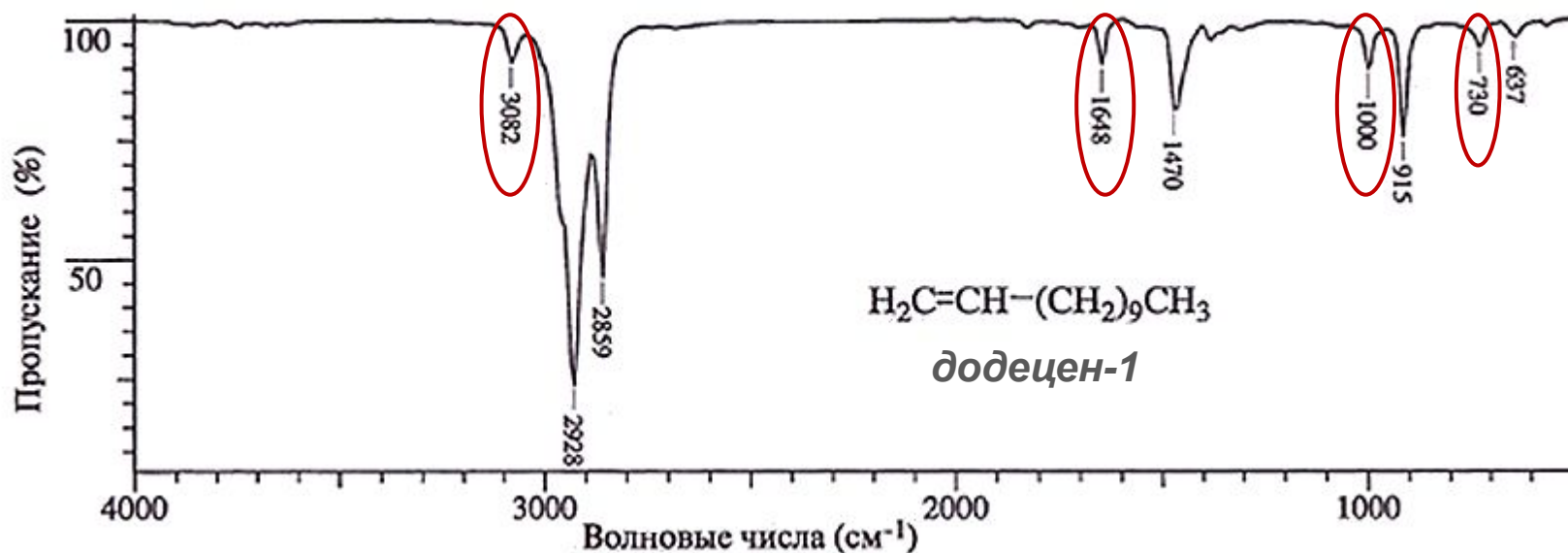
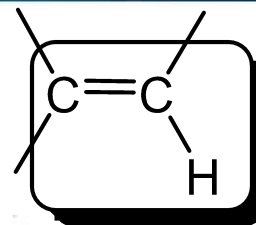
Этенильные группы

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

ИК спектроскопия



Этенильные группы



Валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ и $=\text{C}-\text{H}$: **1648** и **3082**.

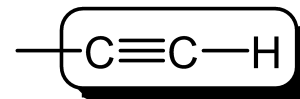
Внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$: **1000**, (в алкеновом звене) **915**.

Маятниковое колебание группы CH_2 : **730** (ρ CH_2).

ИК спектроскопия



Ацетиленовые группы



Валентные колебания связи $\text{C}\equiv\text{C}$ наблюдается в виде **слабой** полосы поглощения в области **2260-2100** см^{-1} . Для самого ацетилена и его симметрично замещенных, **валентные** колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ в ИК спектре **не проявляются**.

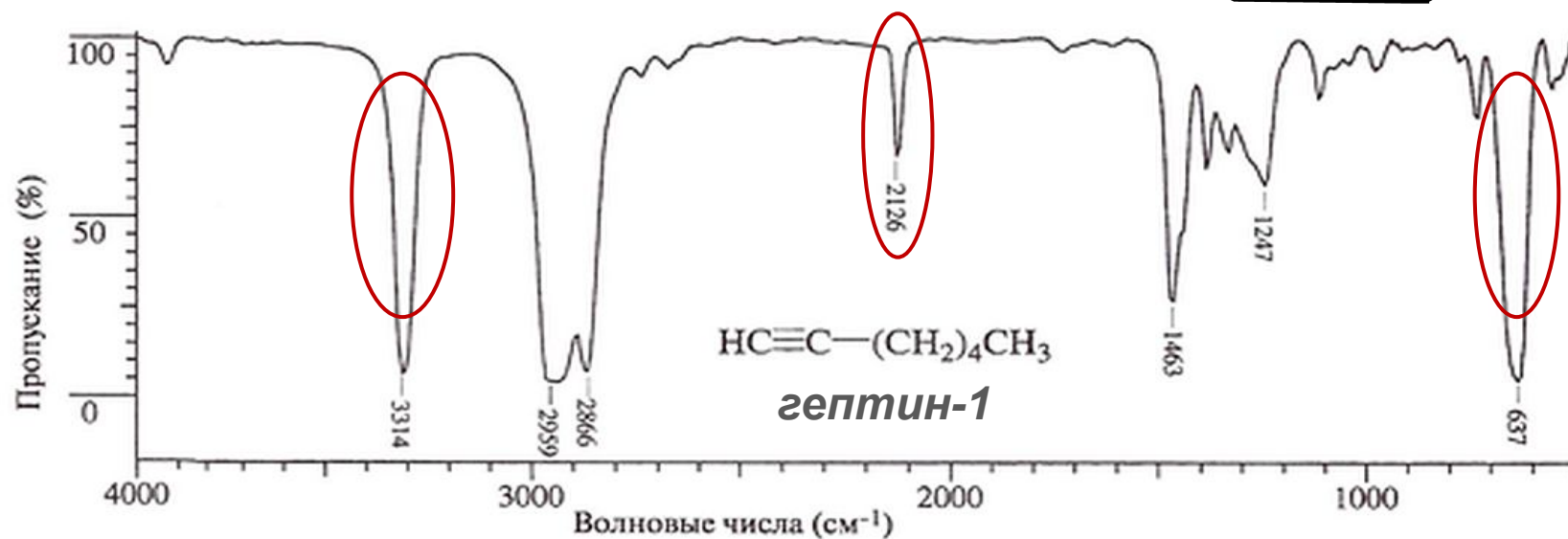
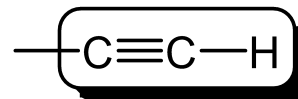
Валентные колебания связей C—H в спектрах монозамещенных алкинов проявляются в области **3335-3265** см^{-1} в виде **интенсивных** полос поглощения.

Деформационные колебания связей C—H терминальных алкинов и их монозамещенных дают **сильную широкую** полосу поглощения в области **700-610** см^{-1} .

ИК спектроскопия



Ацетиленовые группы



Валентные колебания $\equiv\text{C—H}$: **3314**.

Валентные колебания $\text{C}\equiv\text{C}$: **2126**.

Деформационное колебание $\equiv\text{C—H}$: **637**.

Валентные колебания алкильных C—H : **2960-2860**.

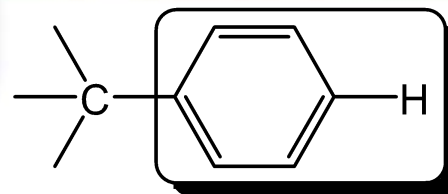
Деформационные колебания алкильных C—H : **1463** ($\delta_s \text{CH}_2$), **1450** (ρCH_2).

Обертон деформационного колебания C—H : **1247** ($\rho \equiv\text{C—H}$).

ИК спектроскопия



Фенильная группа



Валентные колебания **C–H** наблюдаются между **3100** и **3000** см^{-1} . Полосы этих колебаний имеют среднюю интенсивность и обычно представляют собой группу полос.

Внеплоскостные деформационные колебания связей **C–H** в кольце проявляются в виде **интенсивных** полос поглощения в области **900-675** см^{-1} . Это наиболее **информативные** полосы поглощения в ИК-спектре ароматических соединений.

Полосы **плоскостных деформационных** колебаний проявляются в области **1300-1000** см^{-1} .

Обертоны или **составные** полосы **деформационных** колебаний **C–H** проявляются в области **2000-1650** см^{-1} в виде **малоинтенсивных** полос поглощения.

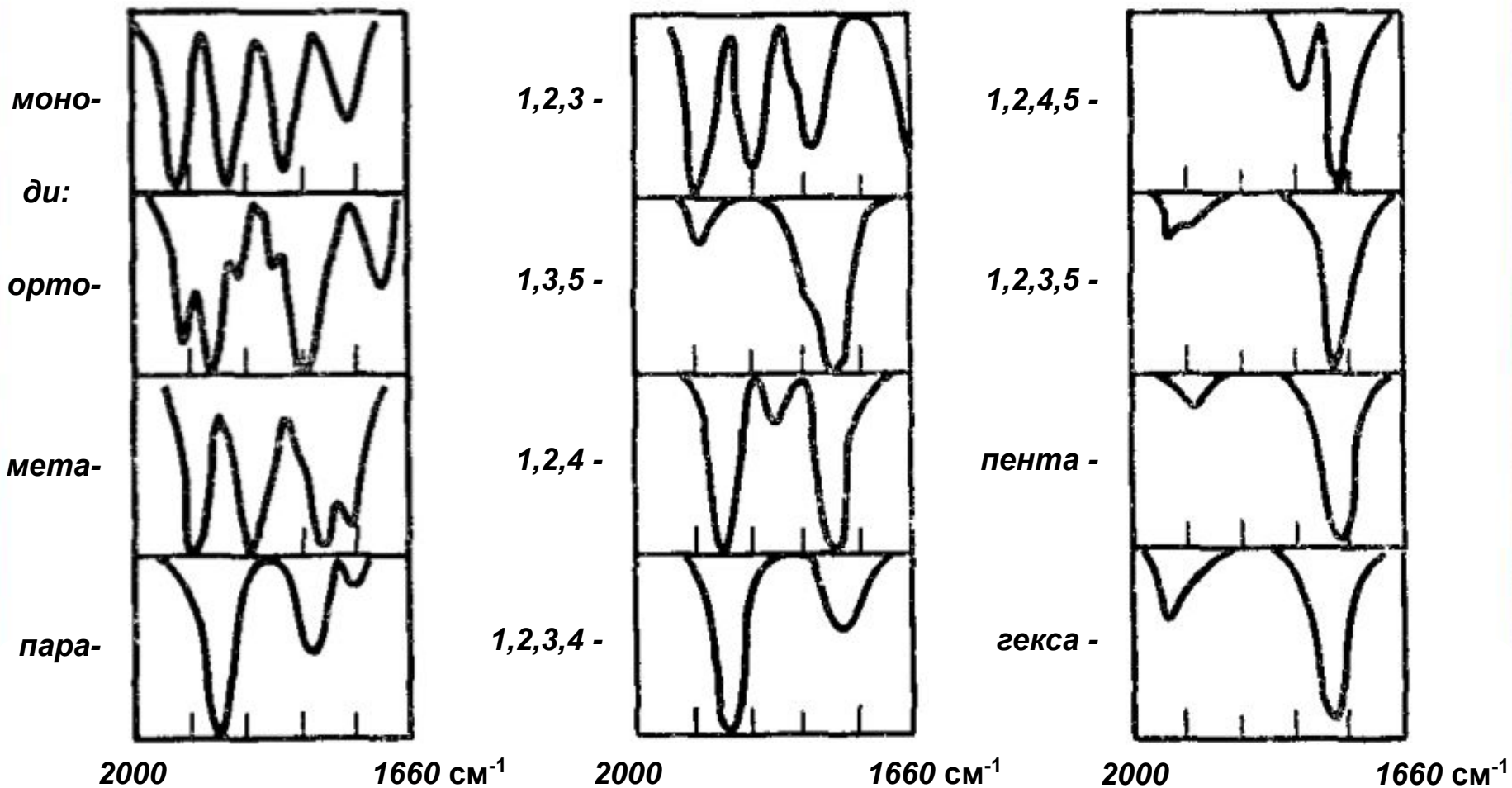
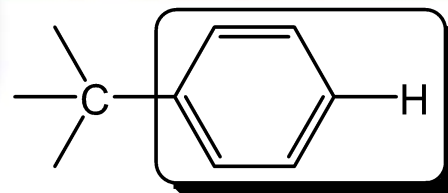
Вид этих полос характеризует тип замещения в ароматическом кольце.

Скелетные колебания, включая колебания **C–C-цикла**, поглощают в областях **1600-1585** и **1500-1400** см^{-1} . Полосы **скелетных** колебаний часто проявляются в виде **дублетов** в зависимости от природы заместителей в кольце.

ИК спектроскопия

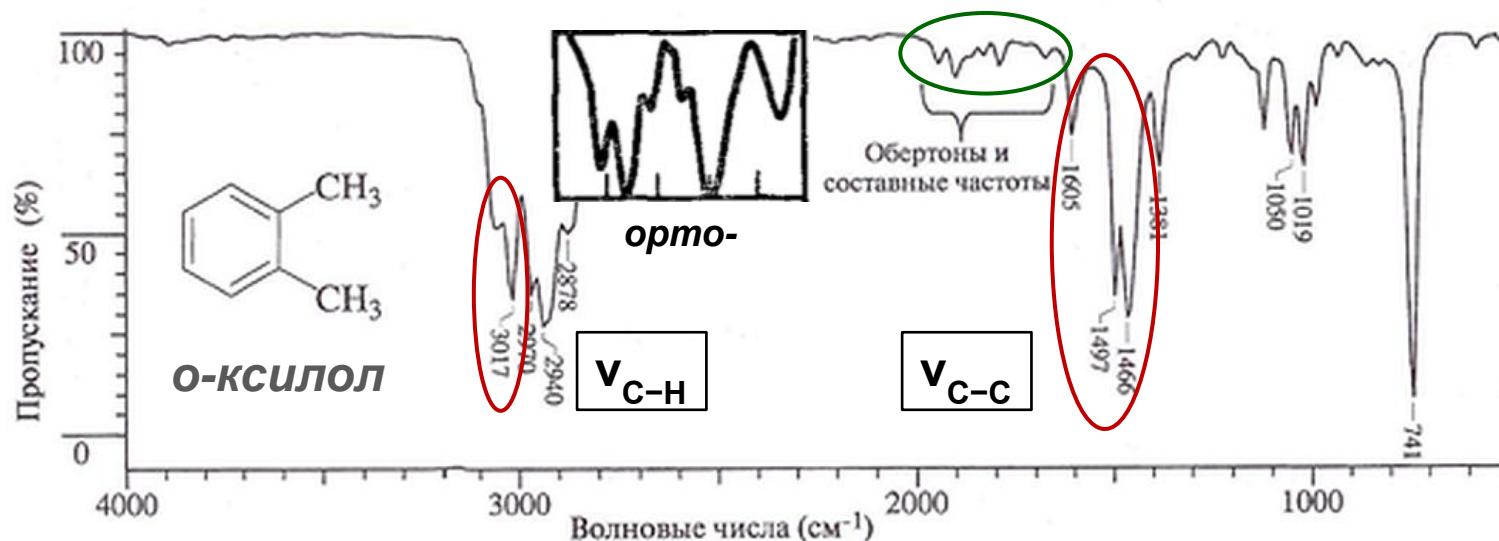
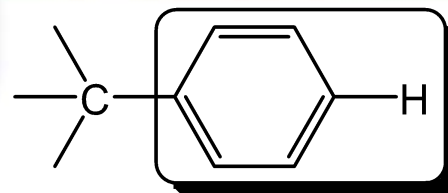


Фенильная группа



ИК спектроскопия

Фенильная группа



Валентные колебания ароматических C-H: **3017**.

Валентные колебания C-C кольца: **1605, 1497, 1466**.

Плоскостные деформационные колебания C-H: **1050, 1019**.

Внеплоскостные деформационные колебания C-H: **741**.

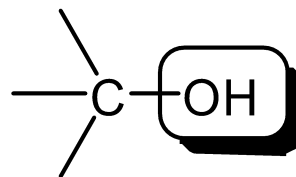
Валентные колебания метильных C-H: **2970, 2940, 2878**.

Обертоны: **2000-1667**.

ИК спектроскопия



Гидроксильная группа



Валентные колебания **O–H** проявляются в широком интервале частот (**3600-2500** см^{-1}), что связано со способностью гидроксильной группы образовывать **водородные** связи.

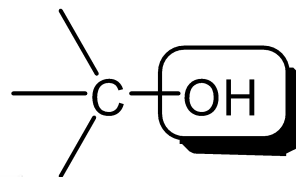
Свободная, неассоциированная гидроксильная группа спиртов и фенолов имеет **узкую** полосу поглощения в области **3700-3540** см^{-1} . Эта полоса обычно наблюдается в разбавленных растворах гидроксилсодержащих соединений в инертных растворителях.

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

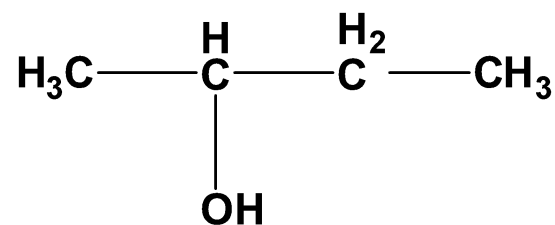
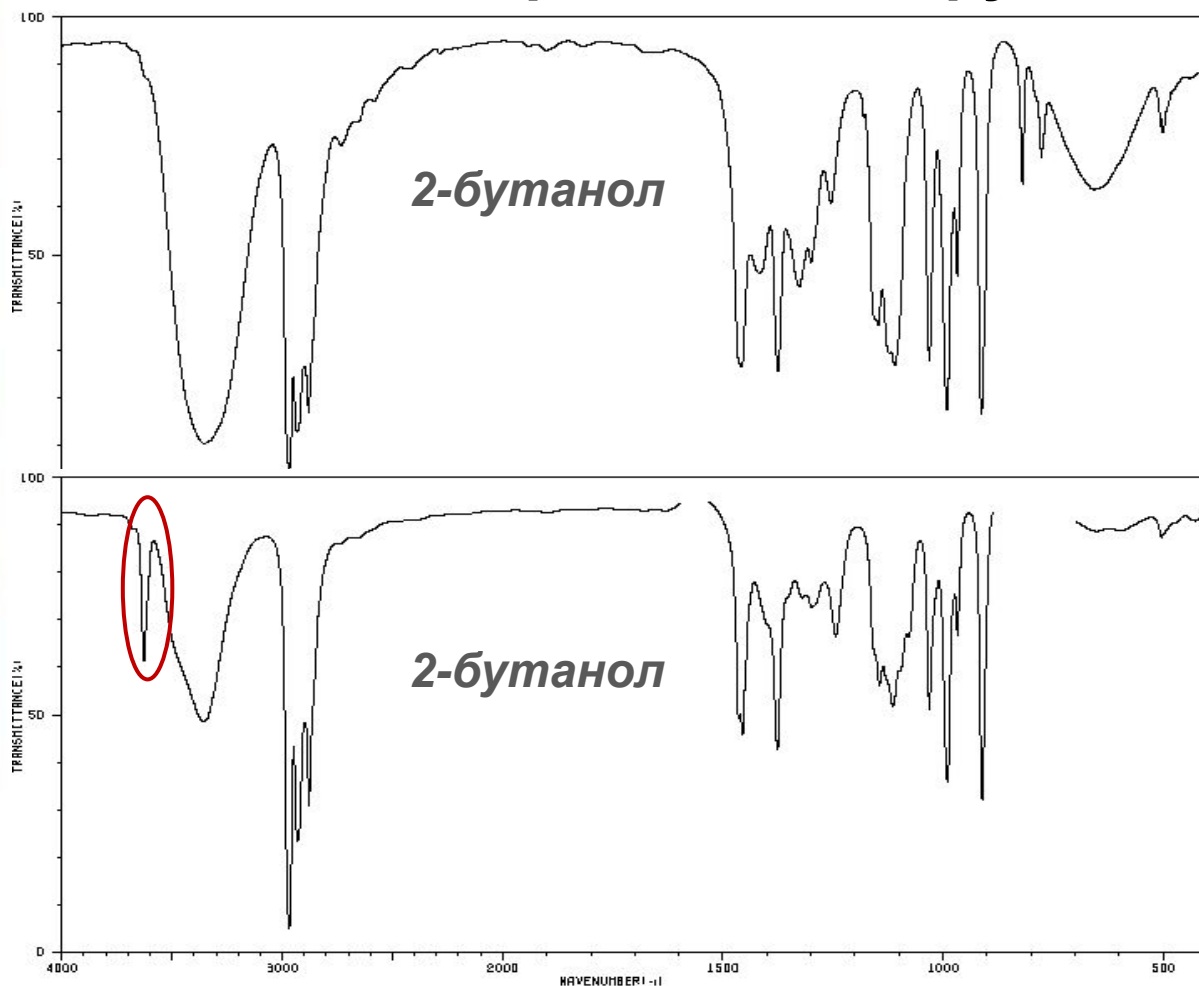
ИК спектроскопия



Гидроксильная группа



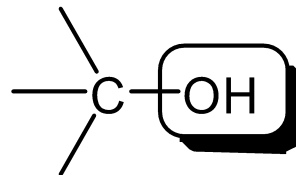
без **растворителя**



в **растворе CCl₄**



Гидроксильная группа



Валентные колебания связи **C–O** в спиртах и фенолах дают **сильную** полосу в области **1260-1000** см^{-1} .

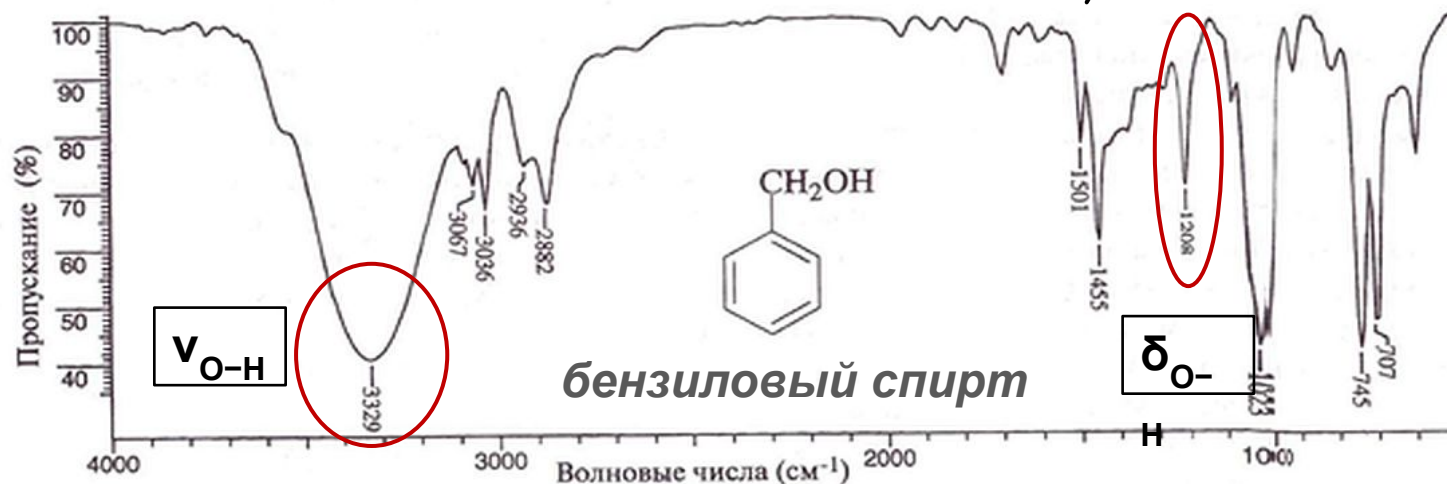
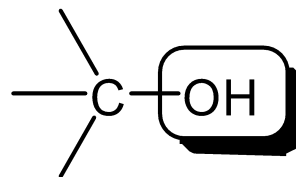
Форма полосы поглощения **усложняется** при разветвлении углеродного скелета и при наличии двойной связи, что отражается на величинах частот, при которых наблюдается поглощение.

Деформационные колебания связи **O–H**:

- **Плоскостные деформационные** колебания наблюдаются в области **1420-1330** см^{-1} .
- **Внеплоскостные деформационные** колебания связанной гидроксильной группы – в области **770-650** см^{-1} .

ИК спектроскопия

Гидроксильная группа



Валентные колебания группы **O-H**, связанной водородной связью: **3329**.

Деформационные колебания **O-H**, усиленные плоскостными колебаниями **C-H**: **1209**.

Валентные колебания **C-H**: ароматические **3100-3000**, метиленовые **2940-2860**.

Валентные колебания **C-C** кольца: **1501**, **1455**, перекрываются с **1471** (δ_s CH₂).

Валентные колебания **C-O** первичного спирта: **1023**.

Внеплоскостные колебания ароматических **C-H**: **745**.

Деформационные колебания **C-C** ароматического кольца: **707**.

Обертоны: **2000-1667**.

ИК спектроскопия



Широкая полоса валентного колебания групп O-H: **3244**.

Плоскостные деформационные колебания O-H: **1378**.

Валентные колебания ароматических C-H: **3052**.

Валентные колебания C-C ароматического кольца: **1601**, **1501**, **1478**.

Валентные колебания C-O: **1231**.

Внеплоскостные деформационные колебания C-H: **815**, **753**.

Внеплоскостные деформационные колебания C-C ароматического кольца: **699**.

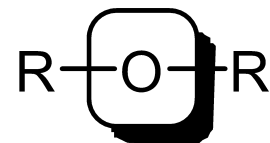
Широкая полоса внеплоскостных деформационных колебаний группы O-H: ~ **650**.

Обертоны: **2000-1667**.

ИК спектроскопия

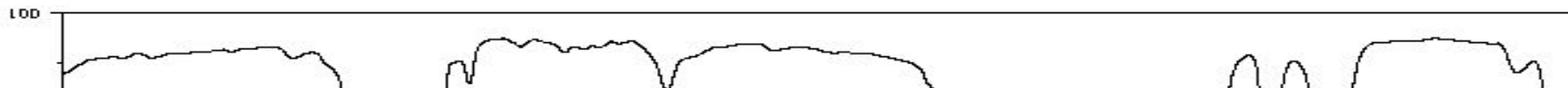


Простая эфирная группа

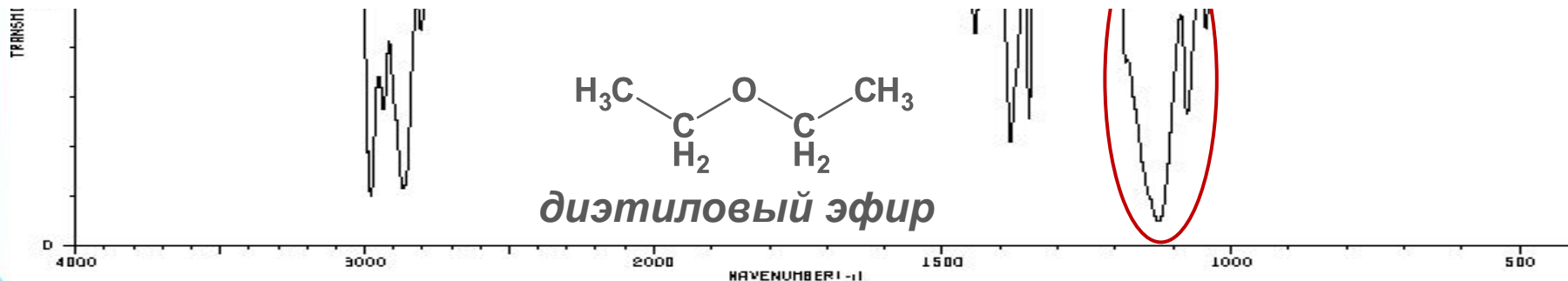


Ациклические эфиры: наиболее **характеристичной** является полоса поглощения в области **1150-1085 cm^{-1}** , обусловленная **антисимметричными валентными** колебаниями фрагмента **C-O-C**.

Полоса **симметричных валентных** колебаний, как правило, **слабая**.



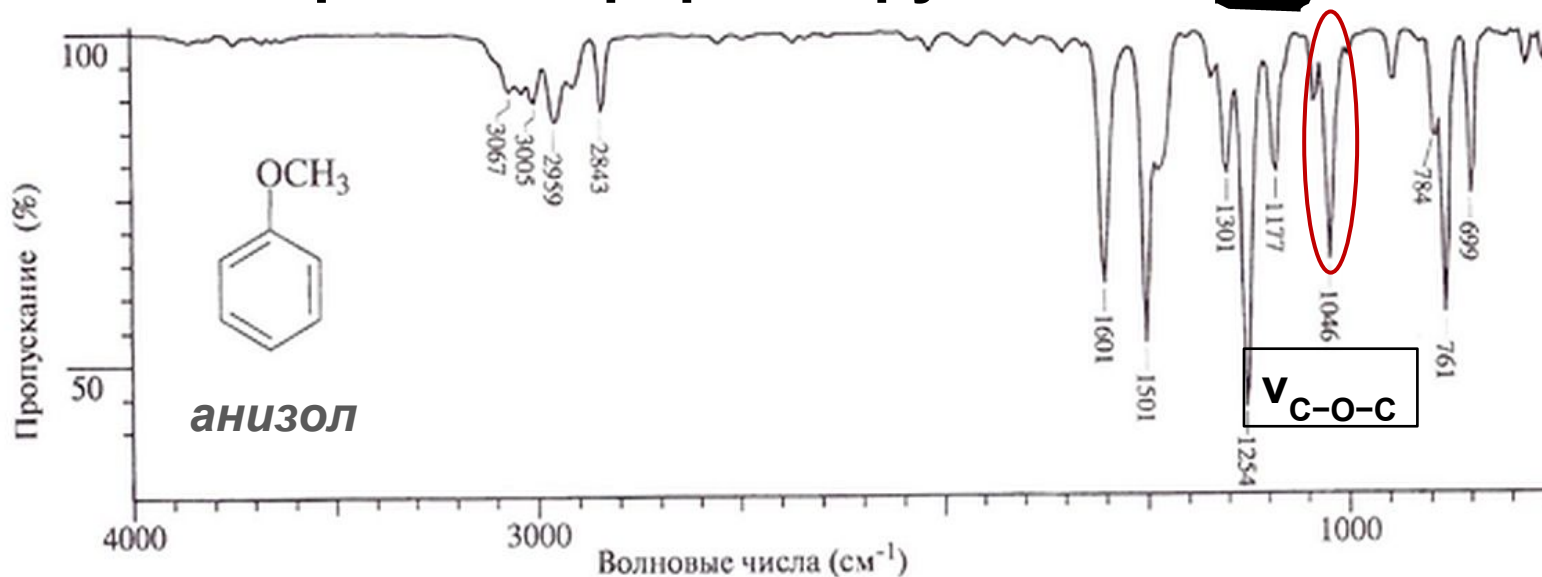
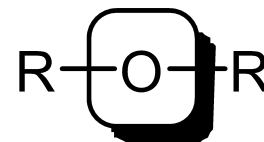
Арилалкиловые эфиры: полоса **антисимметричного валентного** колебания **C-O-C** проявляется в области **1275-1200 cm^{-1}** , полоса **симметричного валентного** колебания – около **1075-1020 cm^{-1}** .



ИК спектроскопия



Простая эфирная группа



Антисимметричные валентные колебания C–O–C: **1046**.

Валентные колебания ароматических C–H: **3067**, **3030**, **3005**.

Валентные колебания C–C ароматического кольца: **1601**, **1501**.

Внеплоскостные деформационные колебания C–H: **784**, **761**.

Деформационные колебания C–C: **699**.

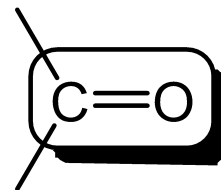
Валентные колебания C–H метильной группы: **2950**, **2843**.

Обертоны: **2000-1667**.

ИК спектроскопия



Карбонильная группа



Валентные колебания связи **C=O** альдегидов и кетонов характеризуются **интенсивным** поглощением в области **1870-1540 см⁻¹**.

Положение полосы **валентных** колебаний группы **C=O** определяется многими факторами:

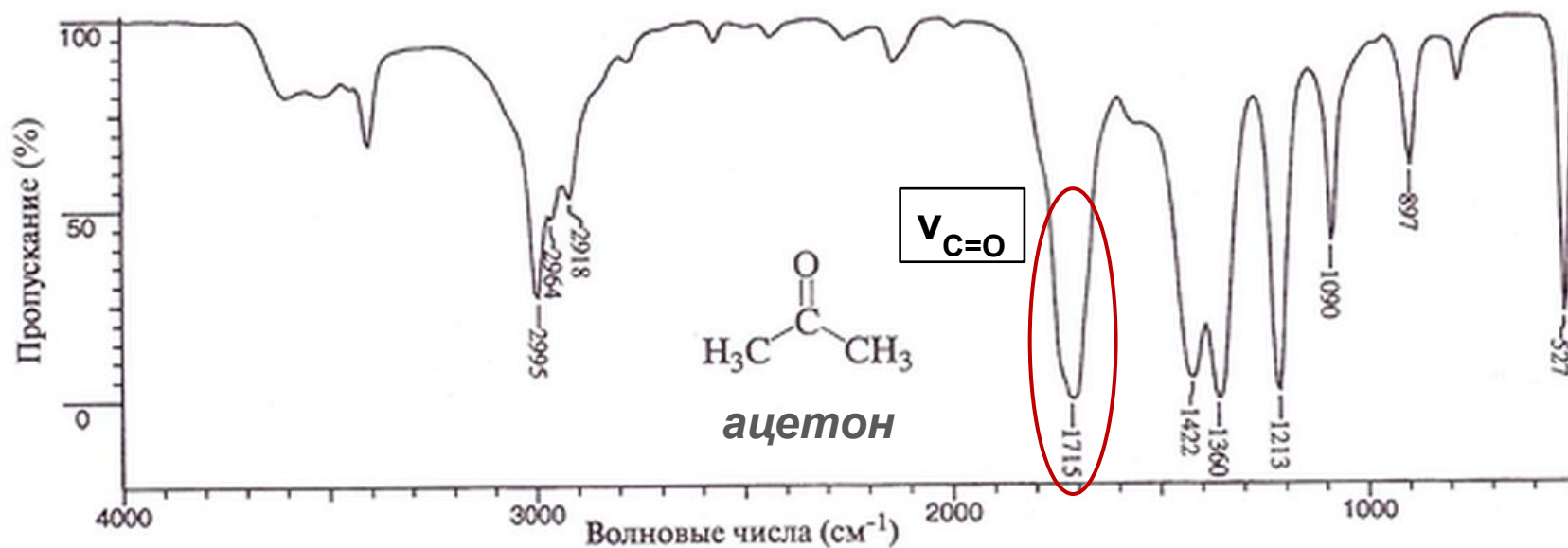
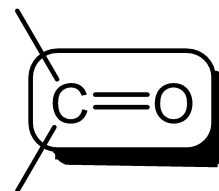
- структурой
- физическим состоянием
- наличием водородных связей и т.д.

Типичной является полоса поглощения в **C=O** ацетона при **1715 см⁻¹**.

ИК спектроскопия



Карбонильная группа



Валентные колебания $\text{C}=\text{O}$: **1715**.

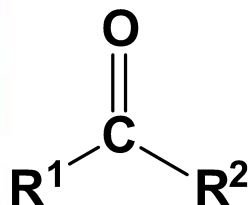
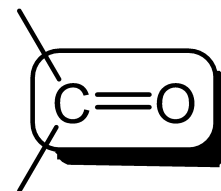
Деформационные колебания CH_3 : **1422** ($\rho \text{ CH}_3$), **1360** ($\delta_s \text{ CH}_3$).

Валентные и деформационные колебания $\text{C}-\text{CO}-\text{C}$: **1213**.

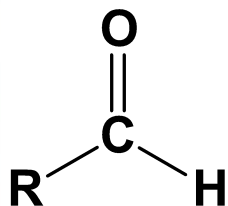
Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$: **2950** ($\nu_{\text{as}} \text{ CH}_3$), **2918** ($\nu_s \text{ CH}_3$), **2964** ($\nu_{\text{as}} \text{ CH}_2$).



Карбонильная группа



В кетонах с открытой цепью частота поглощения карбонильной группы наблюдается в интервале **1725-1705 см⁻¹**.



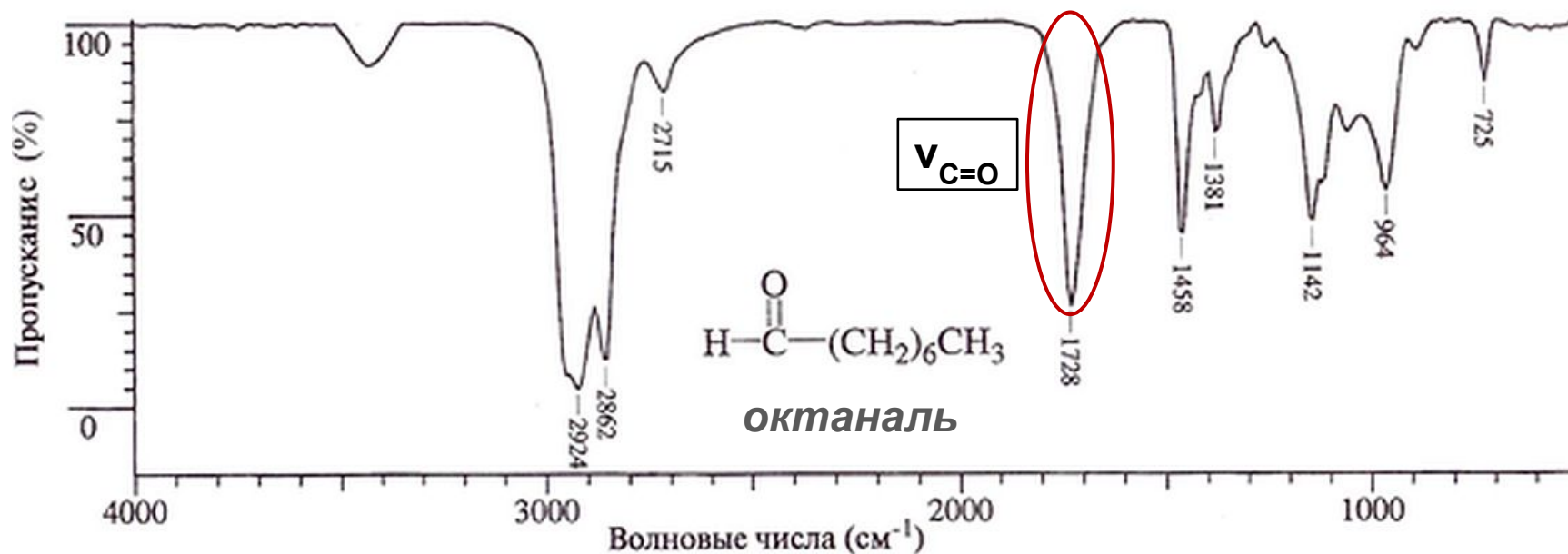
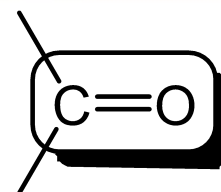
В альдегидах поглощение карбонильной группы наблюдается в области несколько более **высоких** частот:

- алифатические альдегиды – **1740-1720 см⁻¹**.
- α,β-ненасыщенные и ароматических альдегиды – **1710-1685 см⁻¹**.
- **валентные** колебания связи **C-H** альдегидной группы наблюдаются в области **2830-2695 см⁻¹**.
- **деформационные** колебания – около **1390 см⁻¹**.

ИК спектроскопия



Карбонильная группа



Валентное колебание $\text{C}=\text{O}$ в альдегиде: **1728**.

Деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ альдегидной группы: **1381**.

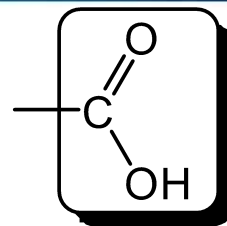
Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ альдегидной группы: **2715**.

Валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ алифатической части: **2980-2860**.

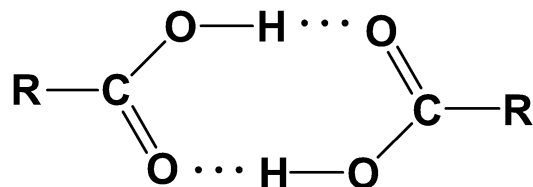
ИК спектроскопия



Карбоксильная группа



Карбоновые кислоты вследствие образования водородных связей преимущественно существуют в виде **димеров**:

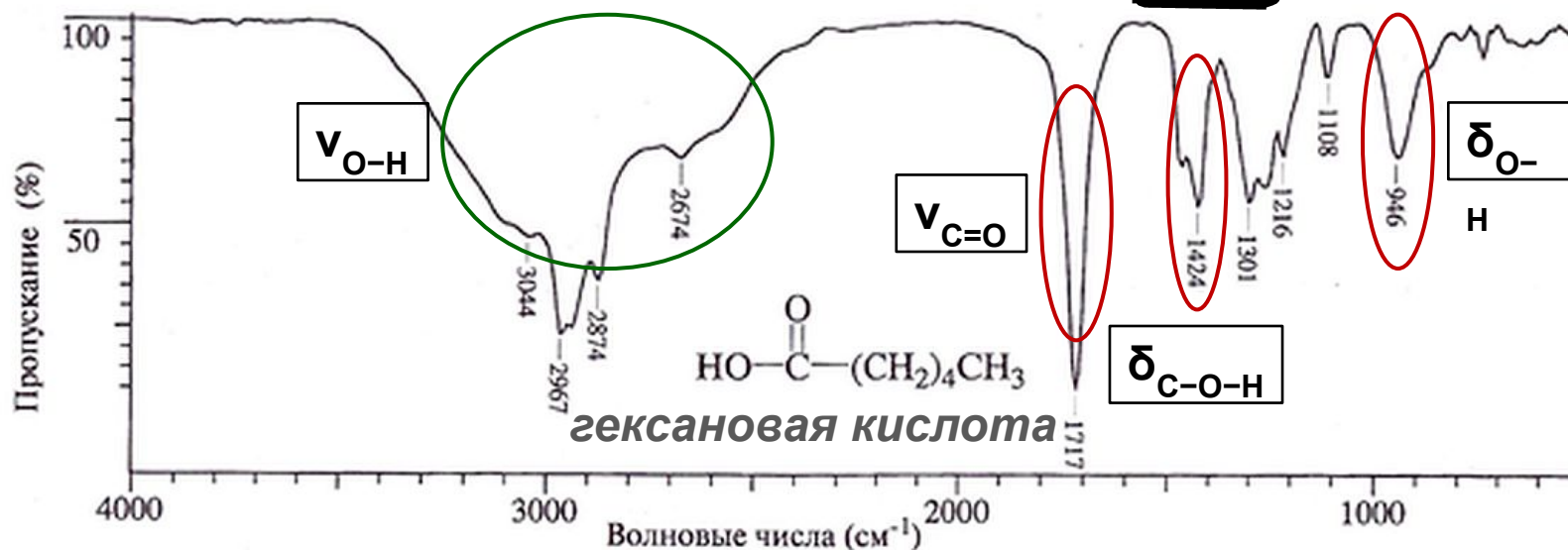
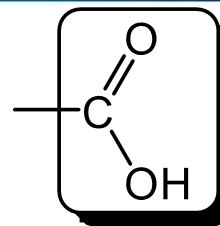


Валентные колебания свободной гидроксильной группы (около 3520 см^{-1}) наблюдаются только в **очень разбавленных растворах в неполярных растворителях или газовой фазе**.

Для **димеров карбоновых кислот** характерна очень **широкая интенсивная полоса валентных колебаний** связи **O—H** в области $3300\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ с центром около 3000 см^{-1} .

ИК спектроскопия

Карбоксильная группа



Широкая полоса валентных колебаний O-H: **3300-2500**.

Валентное колебание C=O карбоксильной группы: **1717**.

Валентные колебания C-H: **2967**, **2874**, **2855**.

Плоскостное деформационное колебание C-O-H: **1424**.

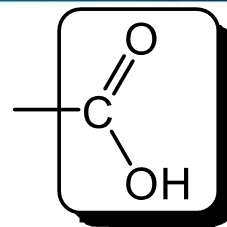
Валентное колебание C-OH в димере: **1301**.

Внеплоскостное деформационное колебание O-H: **946**.

ИК спектроскопия



Карбоксильная группа



Полосы **валентных** колебаний **C=O** карбоксильной группы более **интенсивны**, чем полосы **валентных** колебаний карбонильной группы кетонов.

Мономеры насыщенных алифатических кислот поглощают около **1760** см^{-1} .

Образование водородных связей смещает поглощение в область более **низких частот** – **1720-1705** см^{-1} .

Ненасыщенные группировки в **сопряжении** с карбонильной группой кислоты незначительно **уменьшают** частоту полосы поглощения до **1710-1680** см^{-1} .

Деформационные колебания связей C–O и O–H поглощают в области **1320-1210** см^{-1} и **1440-1395** см^{-1} , соответственно.

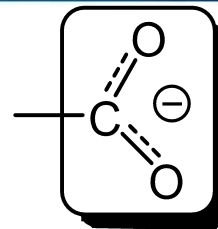
Полоса поглощения **деформационного** колебания **C–O** более **интенсивна**; полоса **деформационных** колебаний **CO–H** имеет **умеренную** интенсивность.

Характеристическая полоса в спектрах **димеров** карбоновых кислот наблюдается в области около **920** см^{-1} и обусловлена **внеплоскостными** **деформационными** колебаниями связи **O–H**.

ИК спектроскопия



Карбоксилат-анион



Карбоксилат-анион дает в ИК спектре **две** полосы:

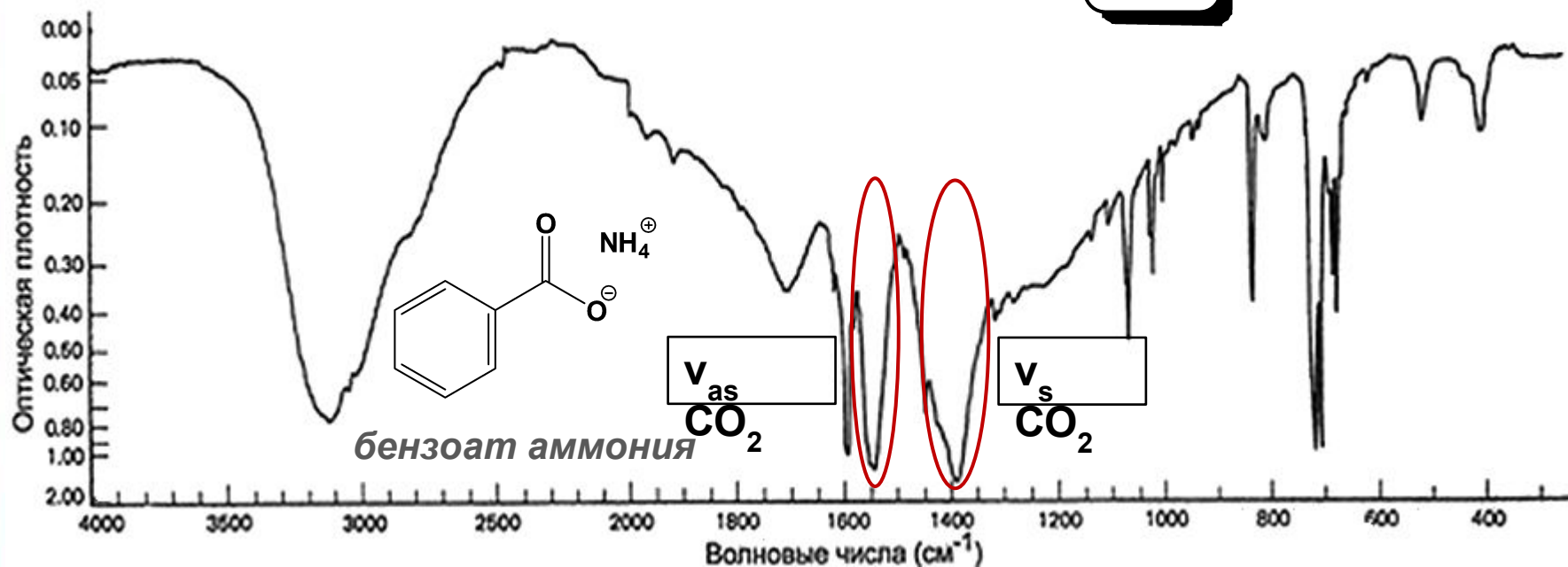
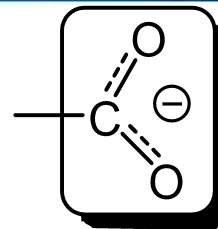
- **сильную** полосу **антисимметричных валентных колебаний** – **1650-1550** см^{-1}
- **более слабую** полосу **симметричных валентных колебаний** ~ **1400** см^{-1}

Превращение **карбоновой кислоты** в **соль** используют для ее **идентификации**. Процедура включает взаимодействие исследуемой кислоты с третичным алифатическим амином в хлороформе.

В спектре на (следующем слайде) образовавшейся соли наряду с «**аммониевой полосой**» ($2700\text{-}2200 \text{ см}^{-1}$) видны **две** **характеристические** полосы карбоксильной группы, полоса **валентных колебаний О-Н** **исчезает**.

ИК спектроскопия

Карбоксилат-анион



Симметричное валентное колебание карбоксилат-аниона: **1385**.

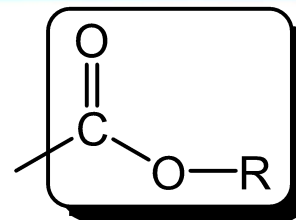
Антисимметричное валентное колебания карбоксилат-аниона: **~ 1550**.

Валентные колебания С–С ароматического кольца: **1600**.

Валентные колебания N–H и С–H: **3600–2500**.

ИК спектроскопия

Сложноэфирная группа

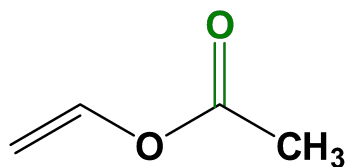


Сопряжение арильной или другой ненасыщенной группы с карбонильной группой понижает частоту валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$.

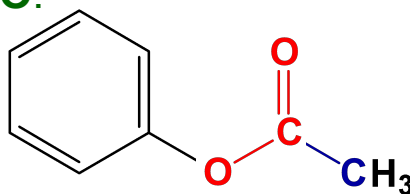
Валентные колебания связи $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной группировки проявляются в области – 1735 см^{-1} :

- алифатические сложные эфиры – $1750\text{-}1735 \text{ см}^{-1}$.
- формиаты, α,β -ненасыщенные сложные эфиры и бензоаты – $1730\text{-}1715 \text{ см}^{-1}$.

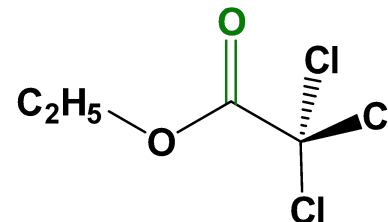
Электроноакцепторные группировки приводят к **увеличению** частоты поглощения валентного колебания $\text{C}=\text{O}$:



винилацетат
1776



фенилацетат
1771



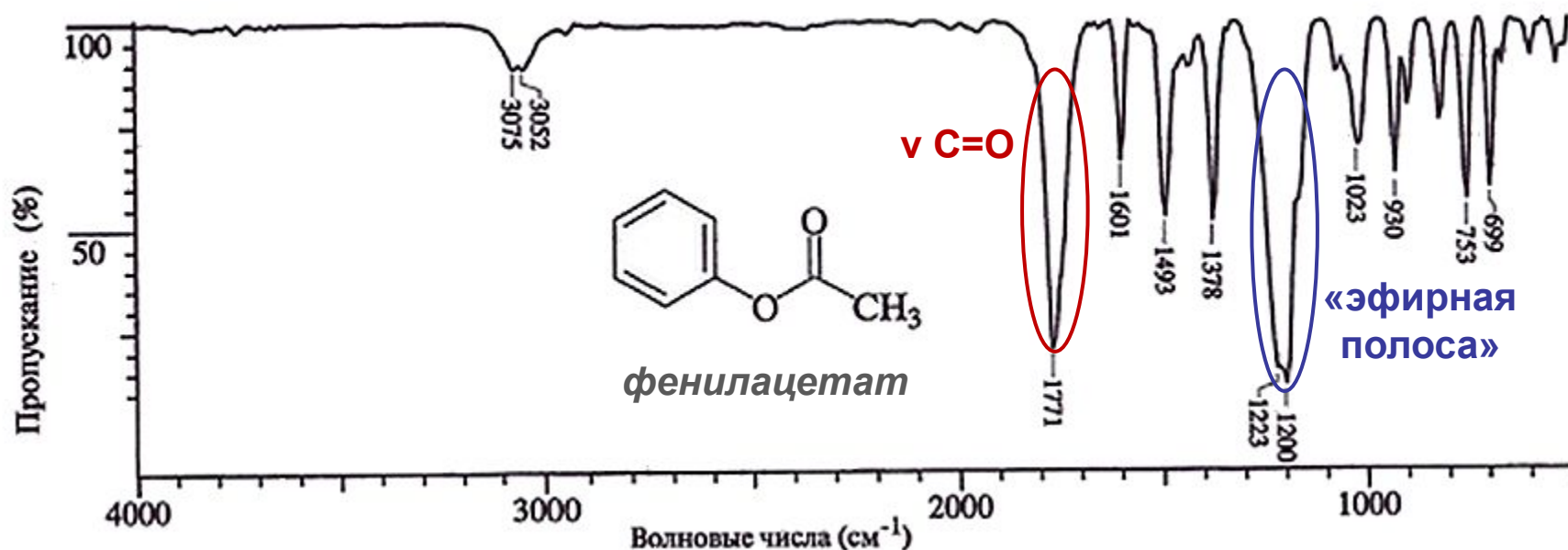
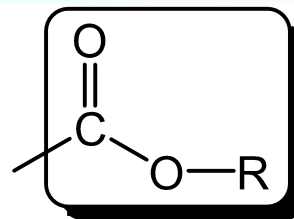
этиловый эфир трихлоруксусной кислоты
1770

«Валентные колебания связи $\text{C}-\text{O}$ » в сложных эфирах фактически состоят из двух взаимодействующих антисимметричных колебаний: $\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$ и $\text{O}-\text{C}-\text{C}$.

Эти полосы наблюдаются при $1300\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$, часто носят название «эфирная полоса».

ИК спектроскопия

Сложноэфирная группа



Валентное колебание C=O: **1771**.

Валентное колебание ацетатной группы C(=O)-O: **1223**.

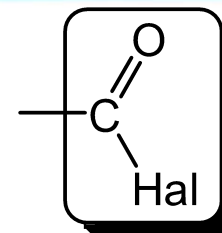
Антисимметричное валентное колебание O-C-C: **1200**.

Валентные колебания ароматических C-H: **3075**, **3052**.

Валентное колебание C-C кольца: **1601**; **1493** (ρ CH₃), **1378** (δ_s CH₃).



Галоидангидридная группа



Галогенангидриды характеризуются **интенсивным** поглощением в области **валентных** колебаний связи **C=O** при **повышенных** частотах.

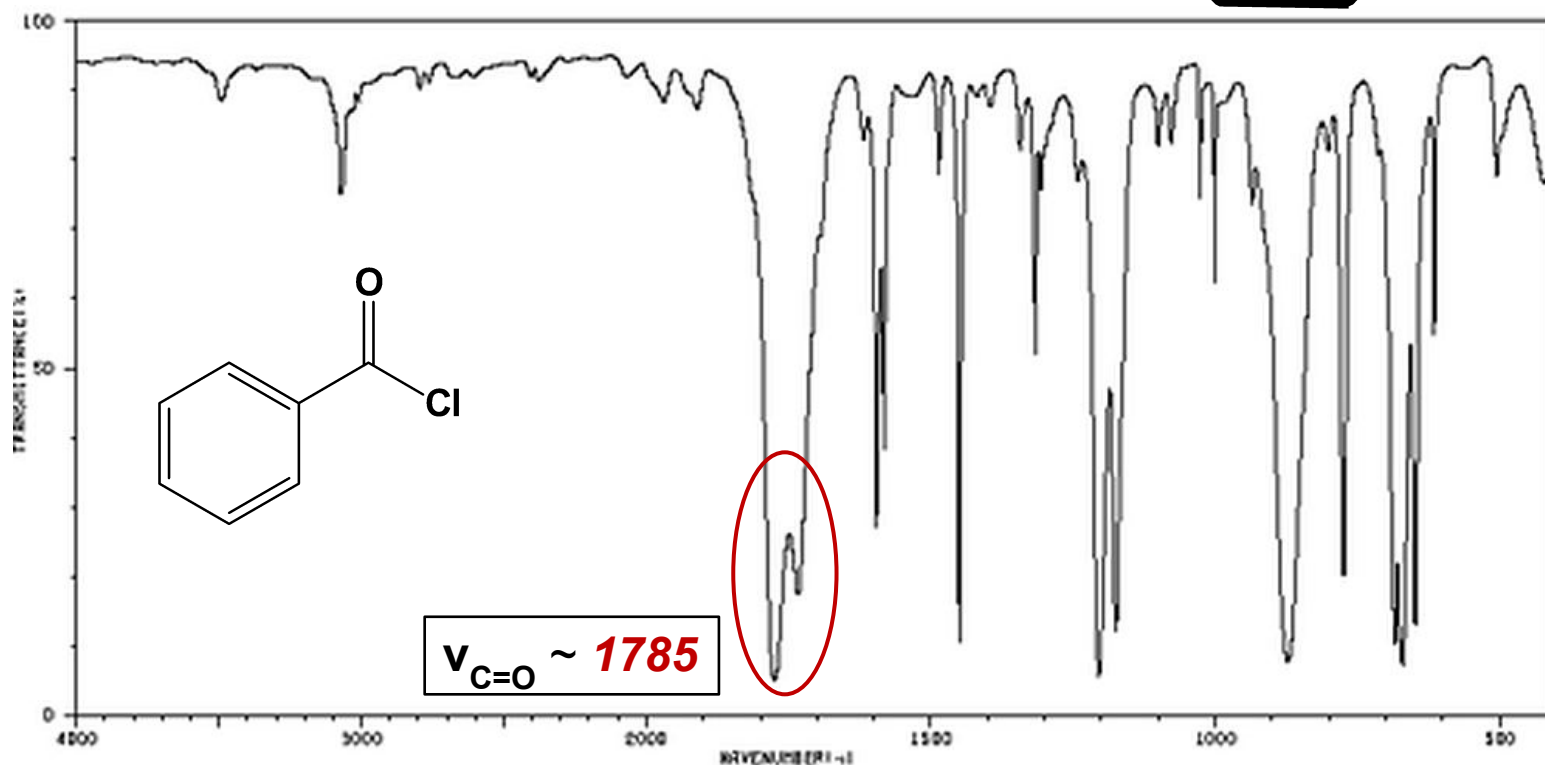
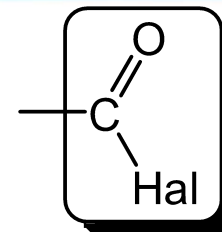
Частоты **валентных** колебаний **C=O** в галоидангидридной группе

Hal	ν (C=O), cm^{-1}
Cl	1815-1780
F	~ 1869
Br	1812
для сравнения:	
ОН (для мономера)	1760
OR	1750-1735

ИК спектроскопия



Галоидангидридная группа

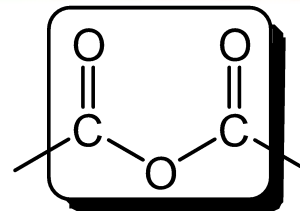


ИК-спектр хлорангидрида бензойной кислоты

ИК спектроскопия

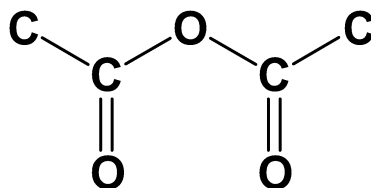


Ангидридная группа



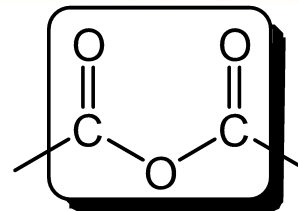
Ангидридная группа обнаруживается в **ИК-спектре**:

1. По двум полосам поглощения в области **валентных** колебаний **C=O** (**симметричные** и **антисимметричные** колебания).
2. По **интенсивной** полосе поглощения в области **валентных** колебаний фрагмента:

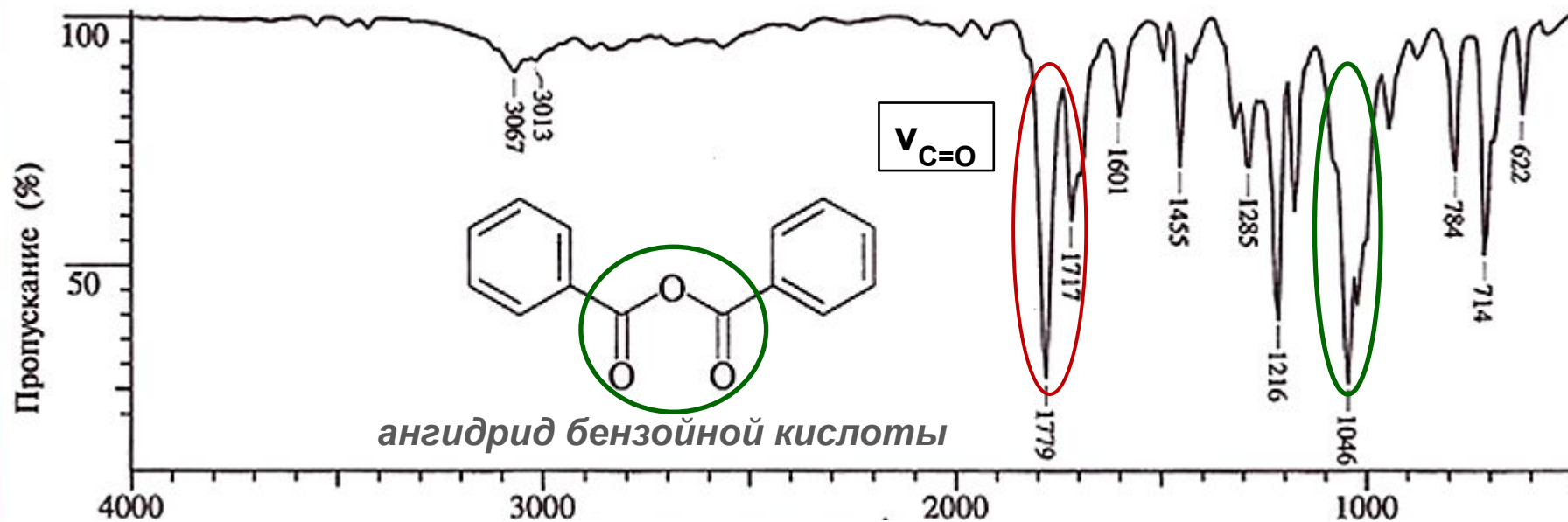


ИК спектроскопия

Ангидридная группа



Сопряженные ангидриды поглощают около $1050\text{--}1045\text{ см}^{-1}$.



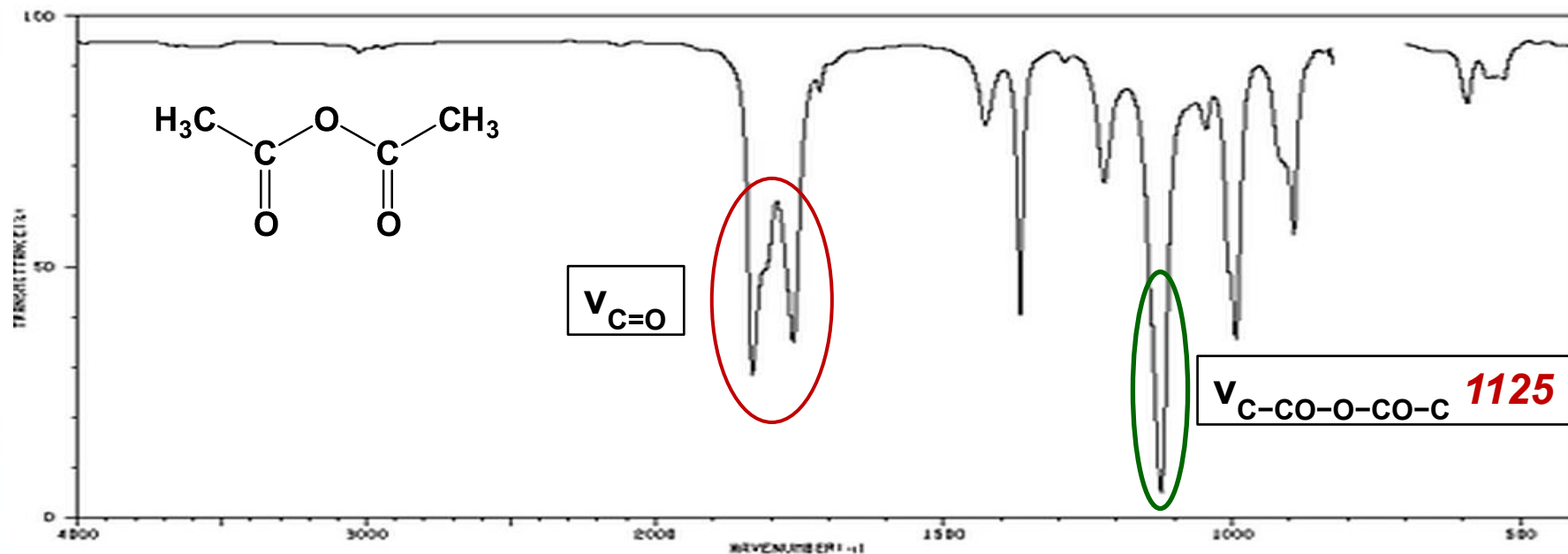
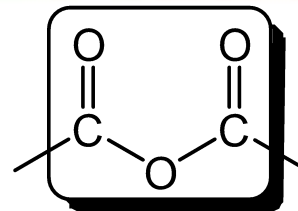
Антисимметричное и симметричное валентные колебания $\text{C}=\text{O}$: **1779** и **1717**.

Валентное колебание $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}$: **1046**.

Валентные колебания ароматических $\text{C}-\text{H}$: **3067**, **3013**.

ИК спектроскопия

Ангидридная группа

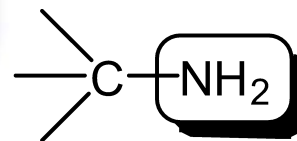


ИК-спектр уксусного ангидрида в CCl_4

ИК спектроскопия



Аминогруппа



Аминогруппа характеризуется специфическими полосами поглощения, обусловленными **валентными** и **деформационными** колебаниями связи **N—H** и **валентными** колебаниями C—N.

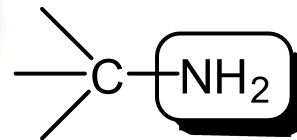
Валентные колебания связи C—N в аминах

Амин	Область поглощения, см ⁻¹
Алифатический (первичный, вторичный, третичный)	1250-1020 (с., сл.)
Ароматический первичный вторичный третичный	1340-1250 (с.) 1350-1280 (с.) 1360-1310 (с.)

ИК спектроскопия



Аминогруппа



Первичная аминогруппа

Валентные колебания связи **N–H** проявляются в виде **двух полос** поглощения при **3500 см⁻¹** (антисимметричные колебания) и **3400 см⁻¹** (симметричные колебания). Деформационные колебания связи **N–H** наблюдаются в области **1650-1580 см⁻¹**. **Интенсивность** полосы изменяется от **средней до высокой**.

Первичный амин	Вторичный амин	Третичный амин

Вторичная аминогруппа

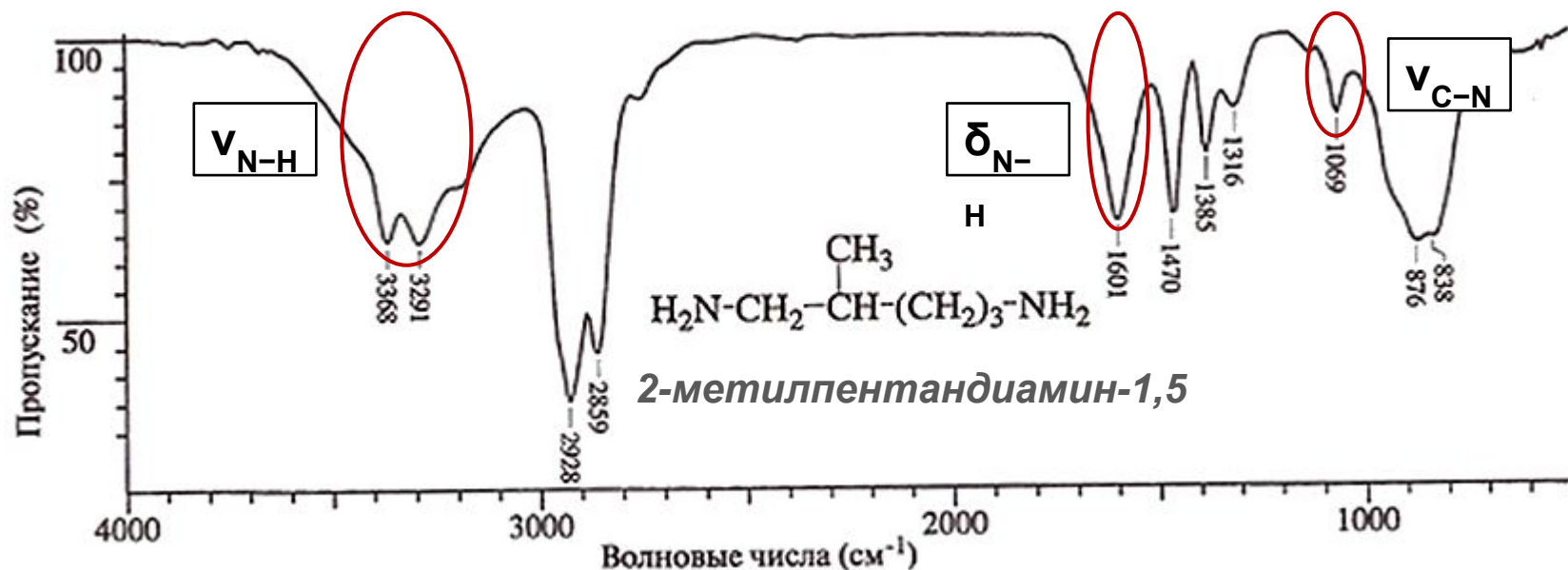
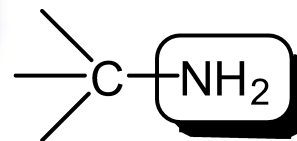
Валентные колебания связи **N–H** наблюдаются в виде **одиночной слабой** полосы поглощения в интервале **3350-3310 см⁻¹**. Деформационные колебания связи **N–H** у алифатических вторичных аминов **зафиксировать трудно**.

В ИК-спектрах **первичных** и **вторичных** аминов в области **910-670 см⁻¹** наблюдается **широкая** полоса поглощения **средней** или **высокой** интенсивности, обусловленная **вверными** колебаниями связи **N–H**.

Ароматические амины имеют полосу поглощения при **1515 см⁻¹**.

ИК спектроскопия

Аминогруппа



Валентные колебания групп N-H в первичном амине: антисимметричное **3368**, симметричное **3291** («плечо» около 3200).

Валентные колебания связей C-N: **1069**.

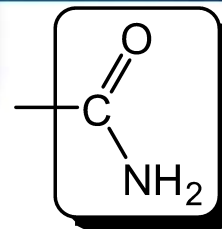
Деформационное колебание N-H: **1601** (δ_s); **1470** ($\delta_s \text{CH}_2$) **1385** ($\delta_s \text{CH}_3$).

Валентные колебания C-H: **2928**, **2859**.

Веерное колебание N-H: **900-700**.

ИК спектроскопия

Амидная группа



Амидная группа характеризуется, прежде всего, **двумя** полосами поглощения:

- **валентных** колебаний связи **C=O** (полоса «**Амид I**»).
- **деформационными** колебаниями связи **N-H** (полоса «**Амид II**»).

Валентные колебания связи **C=O** («**Амид I**») наблюдаются в области **1690-1630** см⁻¹ в спектрах разбавленных растворов **первичных, вторичных и третичных** амидов.

Деформационные колебания связи **N-H** («**Амид II**») **первичных амидов** проявляются в области **1620-1590** см⁻¹.

Деформационные колебания связи **N-H** («**Амид II**») **вторичных амидов** в твердом состоянии наблюдаются в интервале **1570-1515** см⁻¹ (в растворе – **1550-1510** см⁻¹).

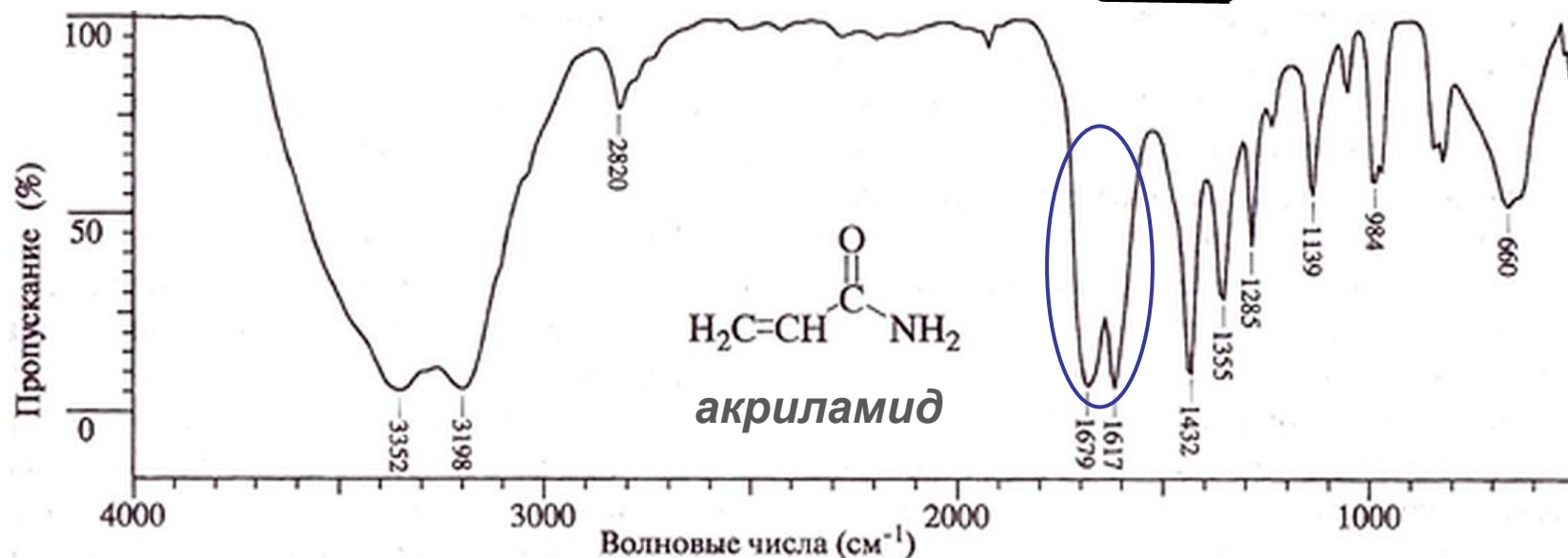
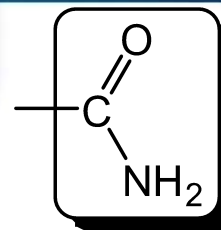
Внеплоскостные веерные колебания **N-H** **первичных и вторичных амидов** проявляются в виде **широкой** полосы **средней** интенсивности в интервале **800-670** см⁻¹.

Валентные колебания (**симметричные и антисимметричные**) связи **N-H** **первичных амидов** обуславливают появление соответственно **двух** полос поглощения **средней** интенсивности около **3520-3400** см⁻¹ (раствор). В спектрах твердых образцов эти полосы наблюдаются при **3350-3180** см⁻¹.

В ИК-спектре **вторичных аминов** указанные полосы наблюдаются при **3500-3400** см⁻¹ (разбавленные растворы) и **3330-3060** см⁻¹ (концентрированные растворы или твердое состояние).

ИК спектроскопия

Амидная группа



Валентное колебание C=O («Амид I»): **1679**.

Деформационное колебание N-H («Амид II»): **1617**.

Валентное колебание C-N: **1432**.

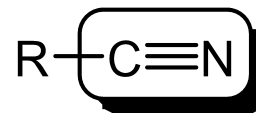
Валентные колебания N-H: антисимметричные – **3352**, симметричные – **3198**.

Широкая полоса деформационного внеплоскостного колебания N-H: **700-600**.

ИК спектроскопия



Нитрильная группа



Полоса поглощения наблюдается в области **2260-2240** cm^{-1} .

Полоса поглощения $\text{C}\equiv\text{N}$ у алифатических нитрилов **мало интенсивна**, сопряжение **повышает** ее интенсивность.

Введение в молекулу кислородсодержащих функциональных групп приводит к **значительному уменьшению** интенсивности $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$.

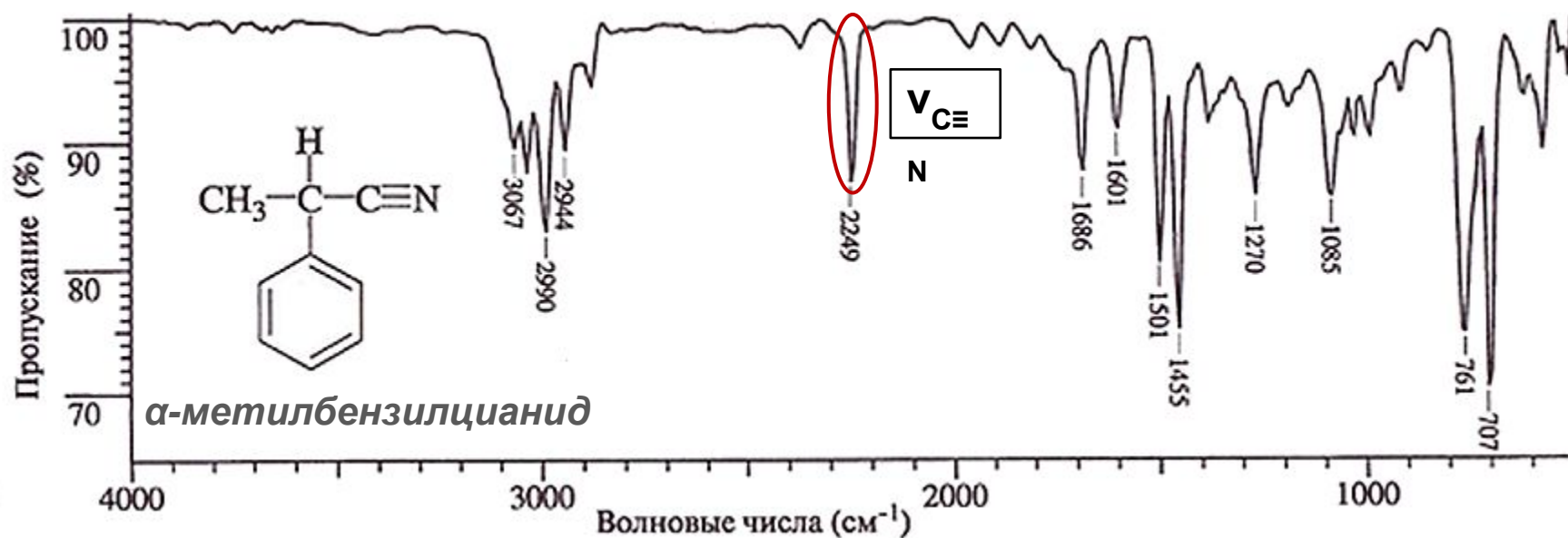
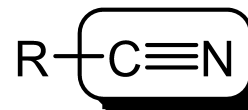
Полоса $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ **не наблюдается** в хлоргидратах α -аминонитрилов, хотя в самих α -аминонитрилах она отчетливо **видна**.

Изонитрильная группа ($\text{R}-\overset{+}{\text{N}}\equiv\overset{-}{\text{C}}$) имеет **интенсивную** полосу поглощения в интервале **2185-2120** cm^{-1} .

ИК спектроскопия



Нитрильная группа



Валентное колебание $\text{C}\equiv\text{N}$: **2249**.

Валентные колебания ароматических $\text{C}-\text{H}$: **3067**, **3030**.

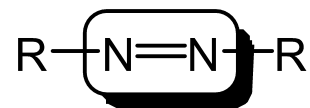
Валентные колебания алифатических $\text{C}-\text{H}$: **2990**, **2944**.

Внеплоскостные деформационные колебания ароматических $\text{C}-\text{H}$: **761**.

ИК спектроскопия



Азо-группа



ИК-спектроскопия **малоинформативна** для идентификации **азо-группы**.

В случае **центросимметричных** молекул, появление полосы $\nu(\text{N}=\text{N})$ в ИК-спектре **запрещено по симметрии**.

Валентное колебание группы **$\text{N}=\text{N}$** в **симметричных азо-соединениях** может наблюдаться только в **спектрах комбинационного рассеивания**.

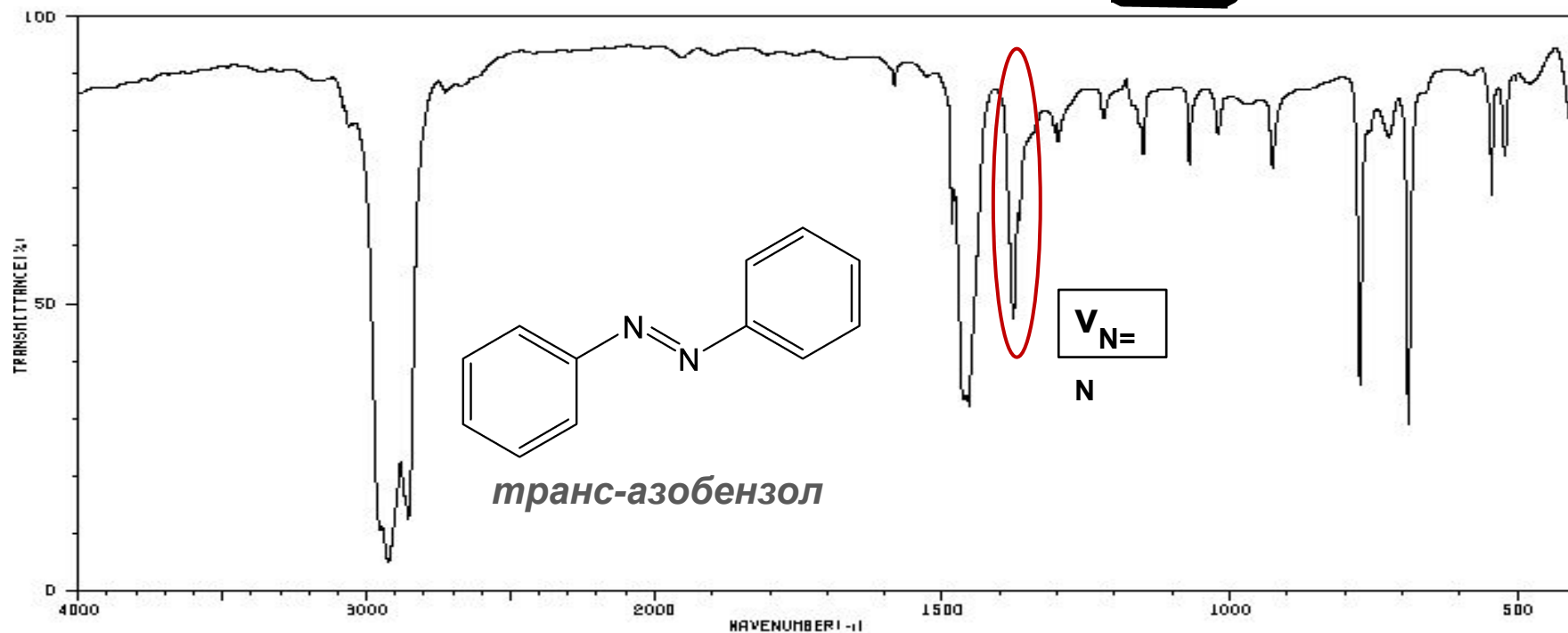
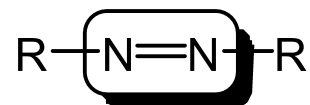
Полоса $\nu(\text{N}=\text{N})$ **цис-азобензола** расположена около **1510 см^{-1}** , а у **несимметрично** замещенных **транс-азобензолов** в области **$1420\text{-}1410 \text{ см}^{-1}$** .

Несимметричные пара-замещенные азо-соединения с электроноакцепторными заместителями имеют **слабые** полосы поглощения в области **1430 см^{-1}** .

ИК спектроскопия



Азо-группа



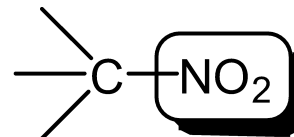
Валентные колебания $\text{N}=\text{N}$: ~ **1410**.

Валентные колебания ароматических $\text{C}-\text{H}$: **2930**, **2840**.

ИК спектроскопия



Нитрогруппа



Нитрогруппа характеризуется **двумя** полосами поглощения:

- **антисимметричные валентные колебания $N=O$ – $1660-1500\text{ см}^{-1}$;**
- **симметричные валентные колебания $N=O$ – $1390-1250\text{ см}^{-1}$.**

Полоса поглощения, соответствующая **антисимметричным** колебаниям, заметно **интенсивнее**, чем полоса, соответствующая **симметричным** колебаниям.

Первичные и вторичные алифатические нитросоединения имеют ν_{as} в интервале **$1570-1550\text{ см}^{-1}$** и ν_s – **$1380-1365\text{ см}^{-1}$** .

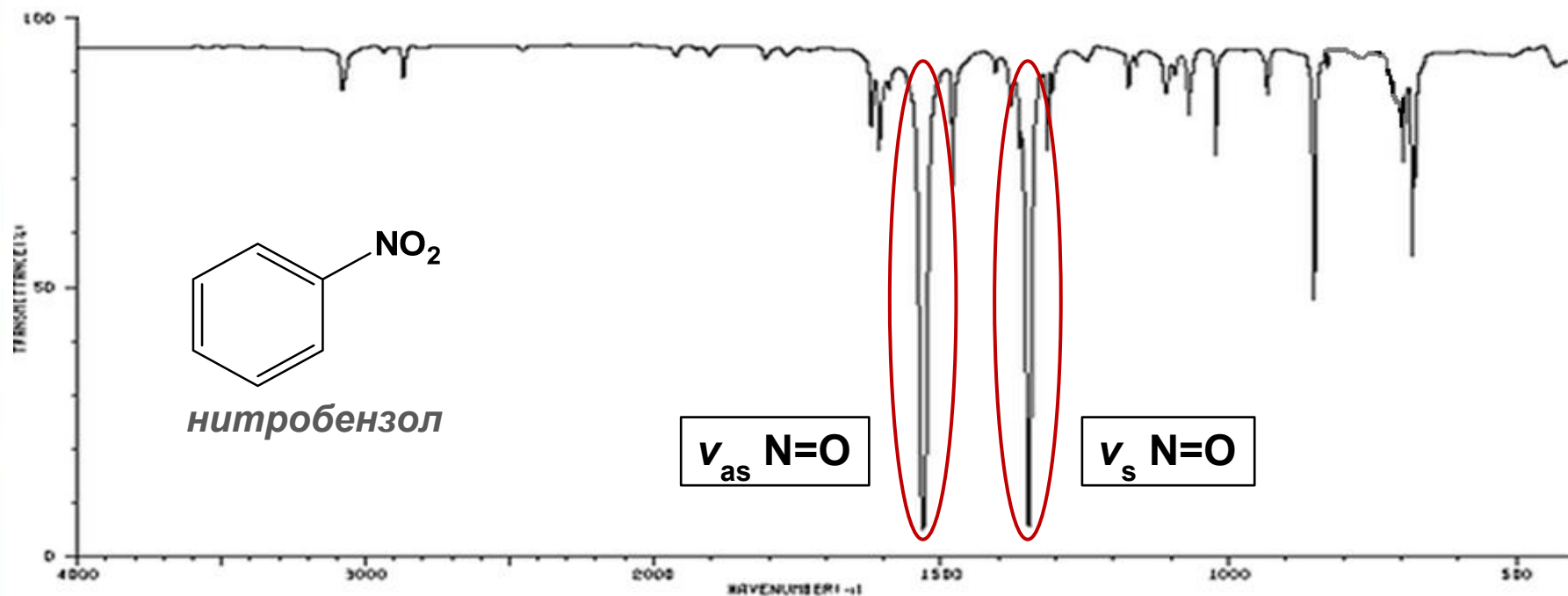
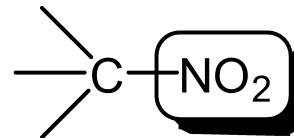
Для **третичных** нитросоединений наблюдается заметное **уменьшение** обеих частот колебаний до **$1545-1530$ и $1360-1340\text{ см}^{-1}$** .

Сопряжение нитрогруппы с двойной связью приводит к **уменьшению** частот обеих полос поглощения.

ИК спектроскопия



Нитрогруппа



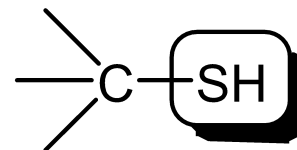
Валентное антисимметричное колебание N=O: ~ **1530**.

Валентное симметричное колебание N=O: ~ **1350**.

ИК спектроскопия



Сульфанильная группа



Характеризуется полосой поглощения **валентных** колебаний связи **S-H** в области **2600-2550** см^{-1} (*жидкий образец или раствор*).

Несмотря на **низкую интенсивность**, полоса **S-H** достаточно **легко идентифицируется**, поскольку в эту область полосы поглощения других групп почти **не попадают**.

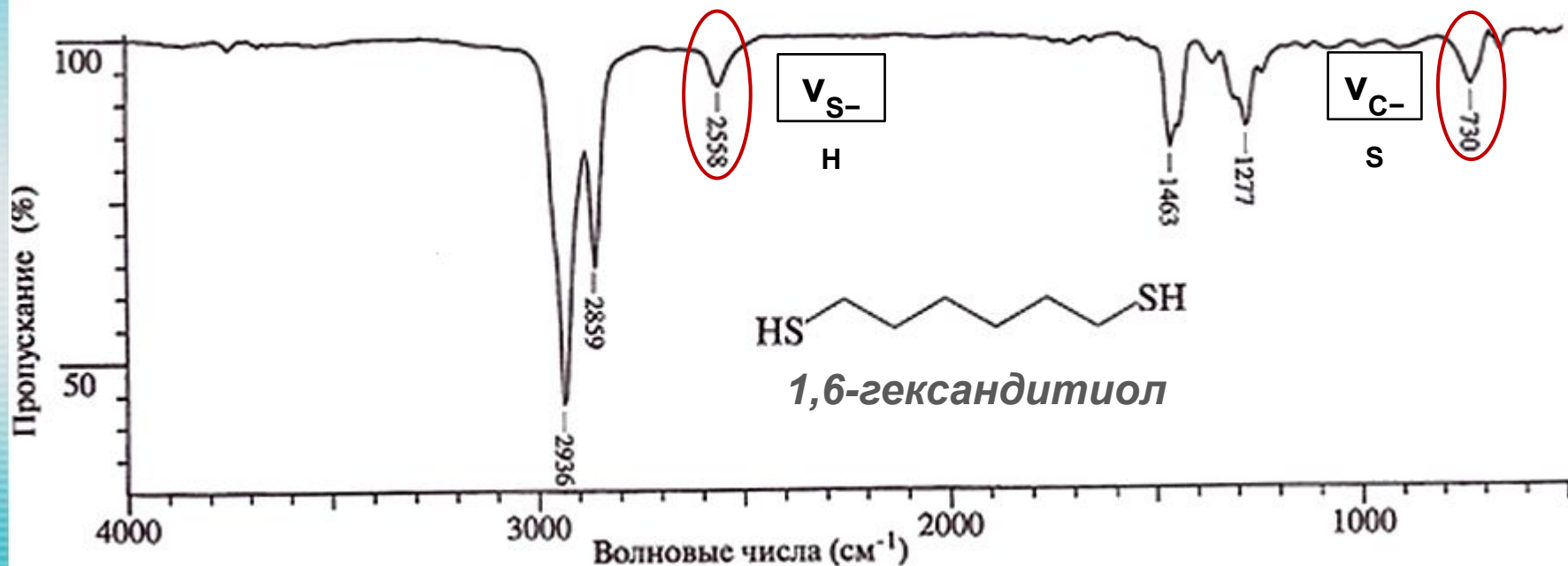
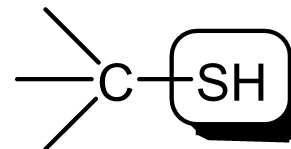
Полосы поглощения **валентных** колебаний, относящихся к связи **C-S**, наблюдаются в области **700-600** см^{-1} .

Эти полосы из-за **низкой интенсивности** и **изменяющегося** положения **малопригодны** для структурного анализа.

ИК спектроскопия



Сульфанильная группа



Умеренно **слабая** полоса **валентного** колебания **S-H**: **2558**.

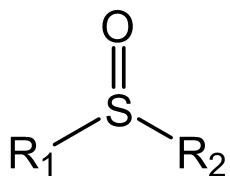
Валентное колебание **C-S**: **730**.

Валентные колебания алифатических **C-H**: **2936**.

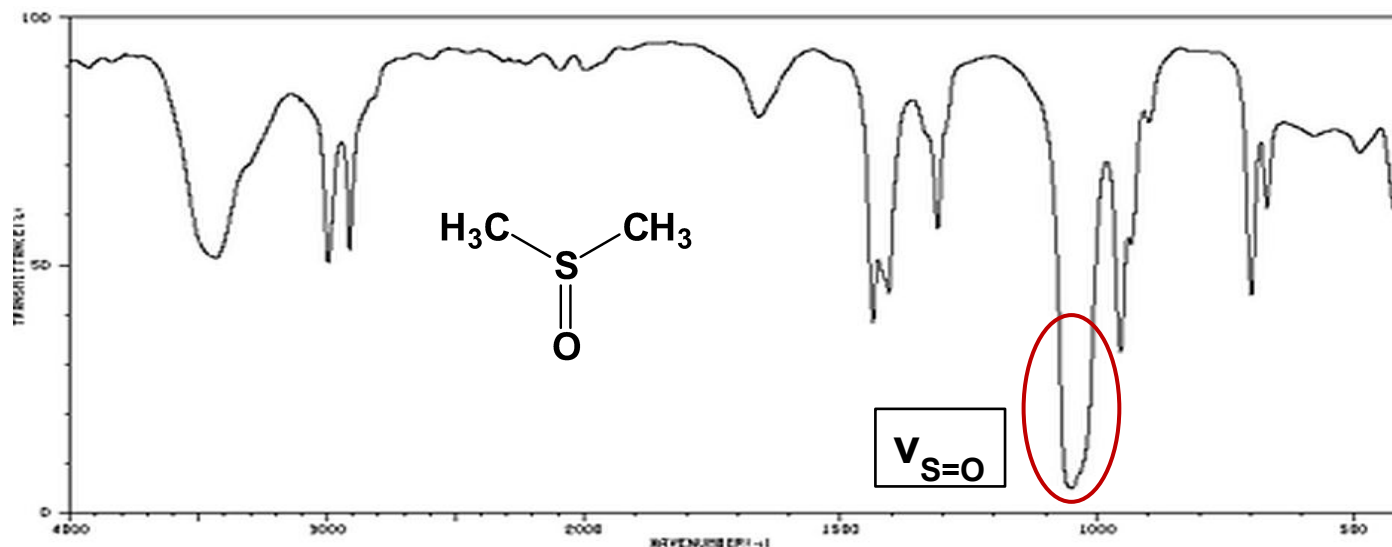
ИК спектроскопия



Функциональные группы, содержащие связь S=O



В **сульфоксидах** полоса поглощения **валентных** колебаний связи **S=O** **интенсивна** и наблюдается в области **1070-1030 см⁻¹**. Образование водородных связей приводит к смещению полосы поглощения в сторону низких частот. Частота колебания **S=O** **увеличивается** при введении электроноакцепторного заместителя в молекулу сульфоксида.

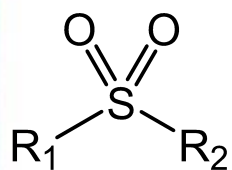


ИК-спектр диметилсульфоксида, снят в пленке вещества

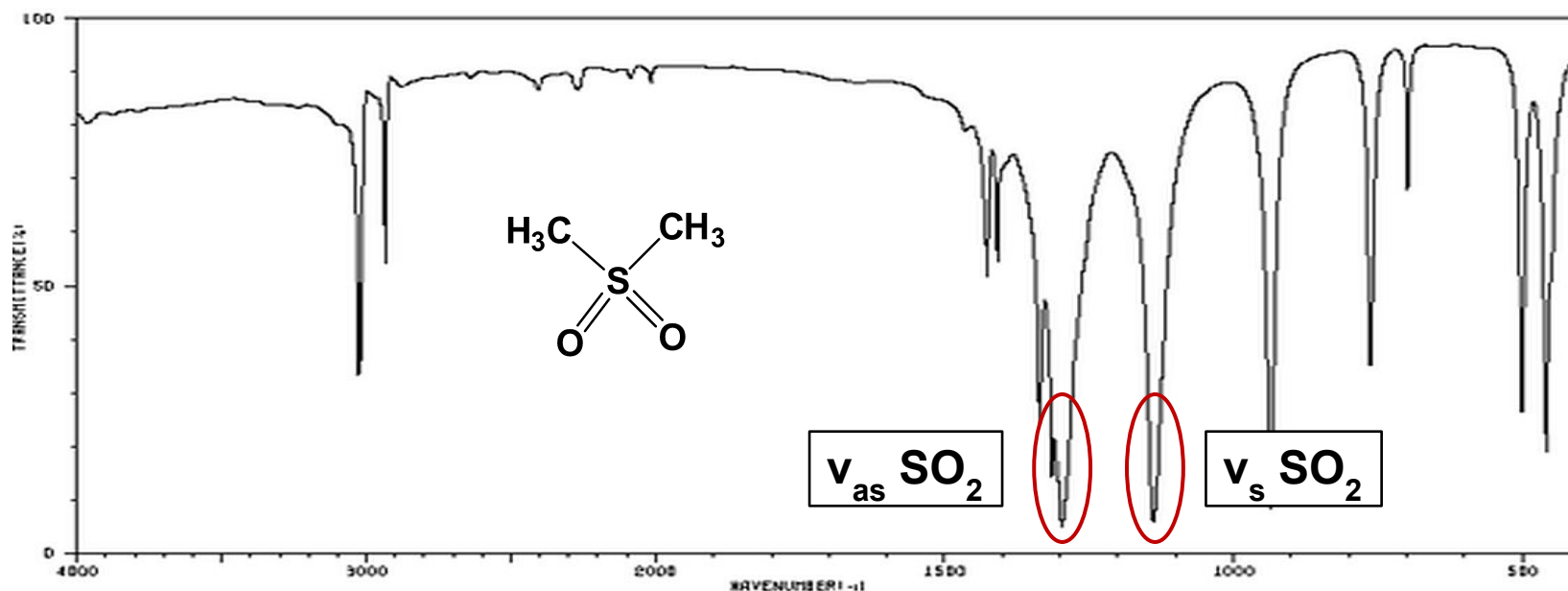
ИК спектроскопия



Функциональные группы, содержащие связь S=O



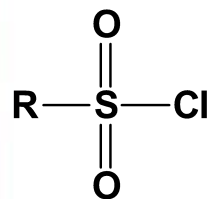
В ИК-спектрах **сульфонов** наблюдаются **две интенсивные** полосы поглощения в области **1350-1300** и **1160-1120** см^{-1} , обусловленные **антисимметричными** и **симметричными валентными** колебаниями группы **SO₂** соответственно.



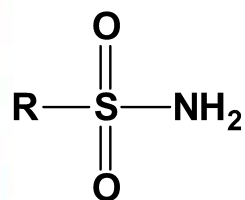
ИК-спектр *диметилсульфона* в KBr



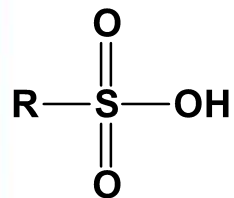
Функциональные группы, содержащие связь S=O



Сульфонилхлориды – 1410-1380 ($\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$) и 1205-1175 ($\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$).



Сульфонамиды – 1370-1335 ($\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$) и 1170-1155 ($\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$).
В спектрах **первичных** сульфонамидов в твердом состоянии имеются сильные полосы **валентных** колебаний **N-H** при **3390-3330** и **3300-3245**. **Вторичные** сульфонамиды ~ **3265**.



Сульфоислоты – 1350-1340 ($\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$) и 1165-1150 ($\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$).

ИК спектроскопия



Функциональная группа, содержащая связь C–Hal (Cl, Br, I, F)

Сильное поглощение галогенированных углеводородов обусловлено валентными колебаниями связи C–Hal.

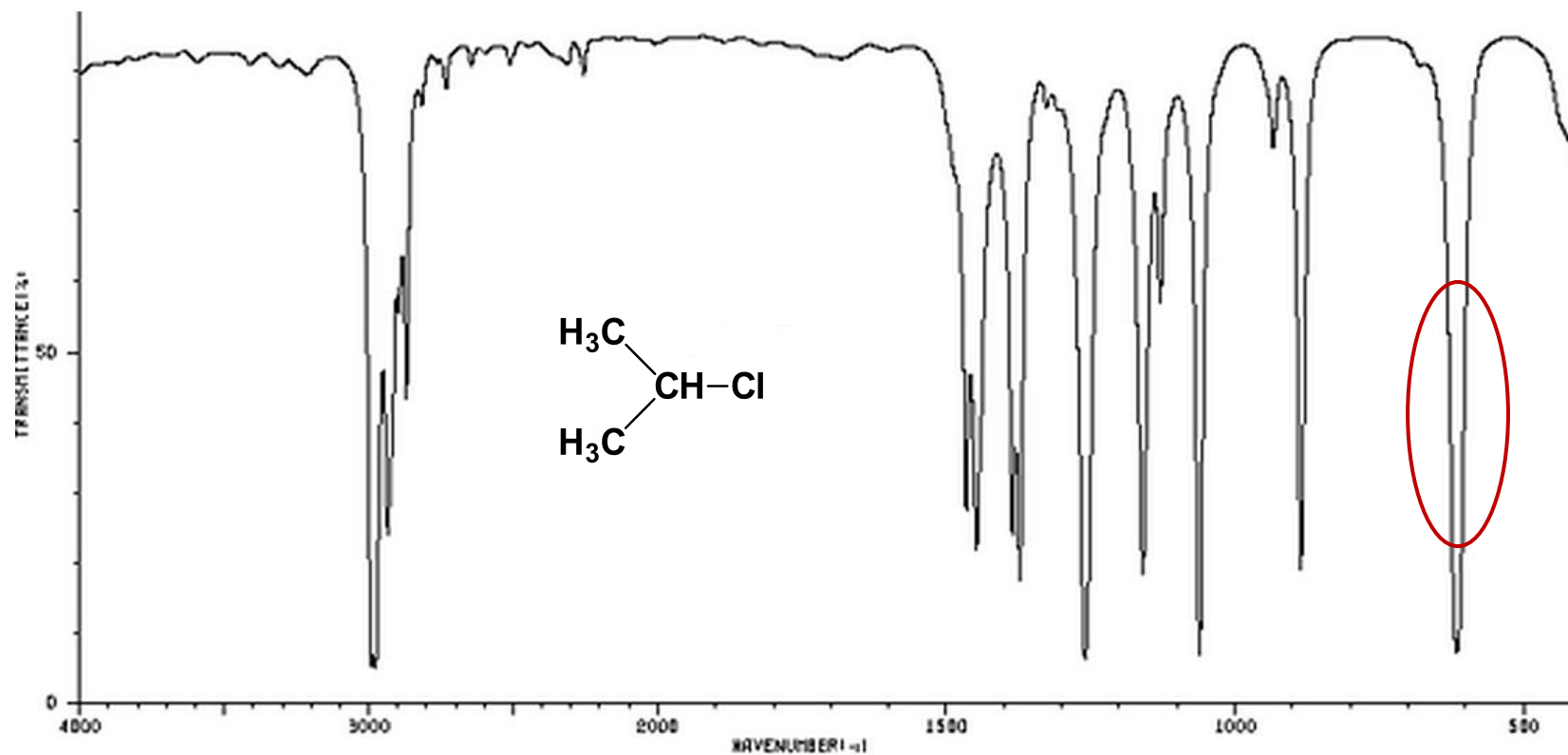
Области поглощения валентных колебаний связей C–Hal

Галогенид	Галоген	ν C–Hal, см ⁻¹
Алифатический	I	600-500
	Br	690-515
	Cl	850-550
	F	1400-1000
Ароматический	Br	1080-1000
	Cl	1095-1090
	F	1250-1100

ИК спектроскопия



Функциональная группа, содержащая связь C–Hal (Cl, Br, I, F)

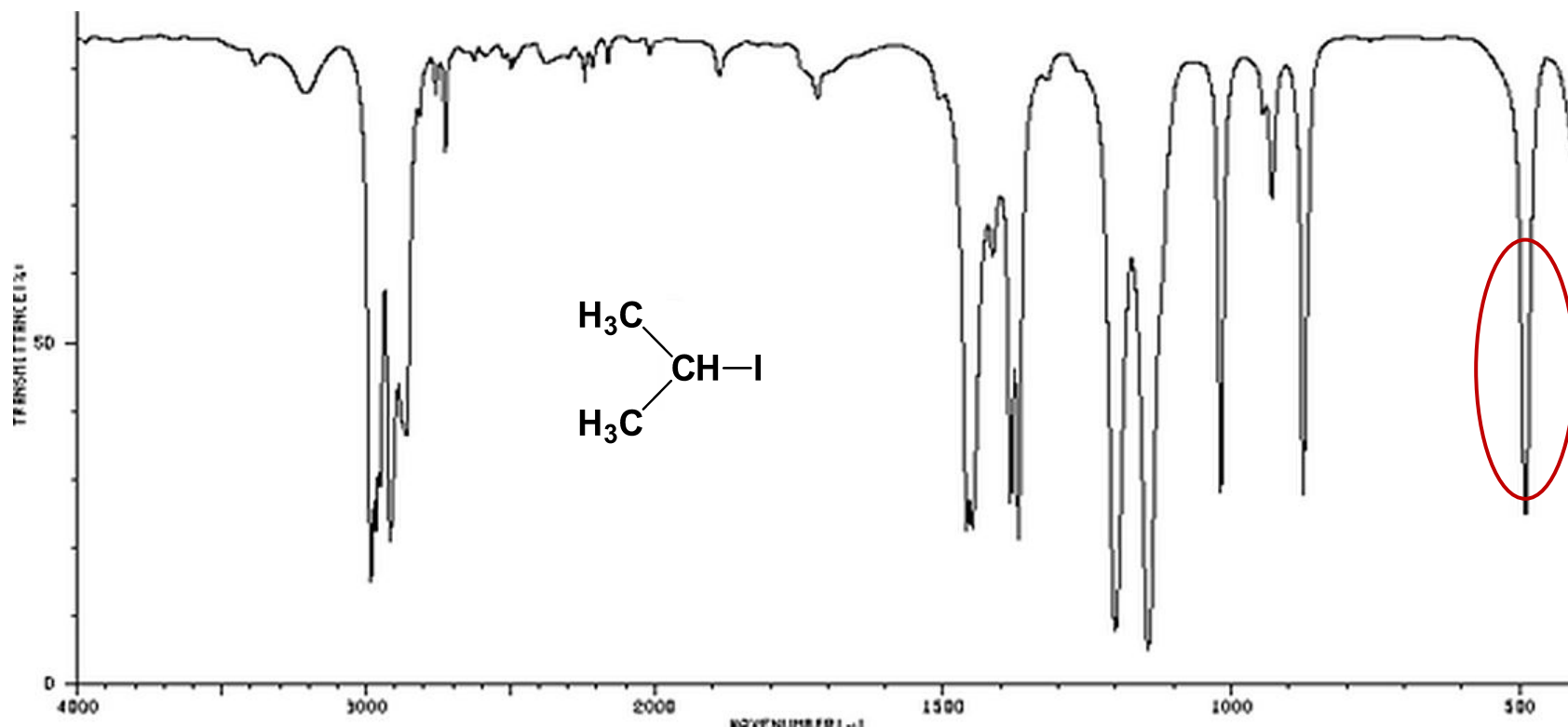


ИК-спектр 2-хлорпропана

ИК спектроскопия



Функциональная группа, содержащая связь C–Hal (Cl, Br, I, F)

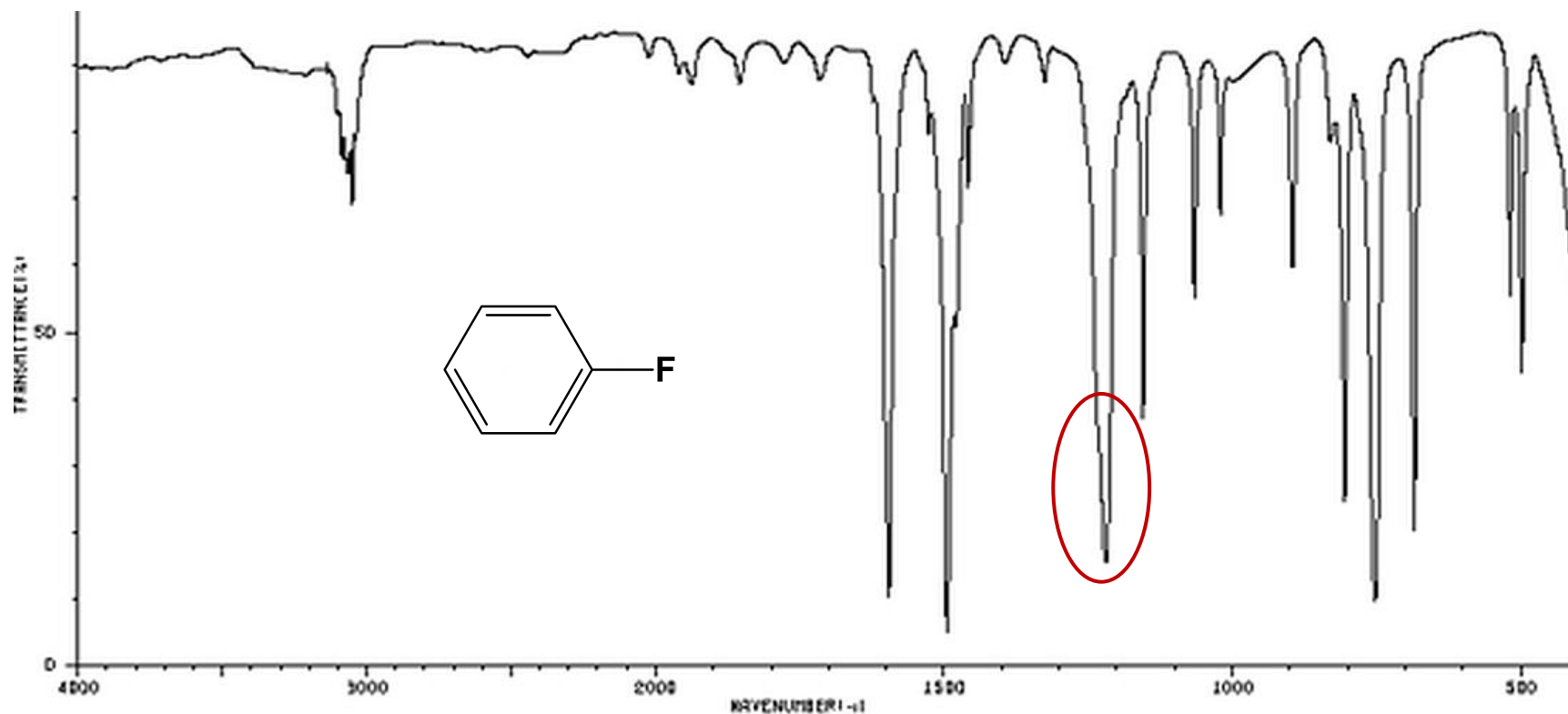


ИК-спектр 2-иодпропана

ИК спектроскопия



Функциональная группа, содержащая связь C–Hal (Cl, Br, I, F)

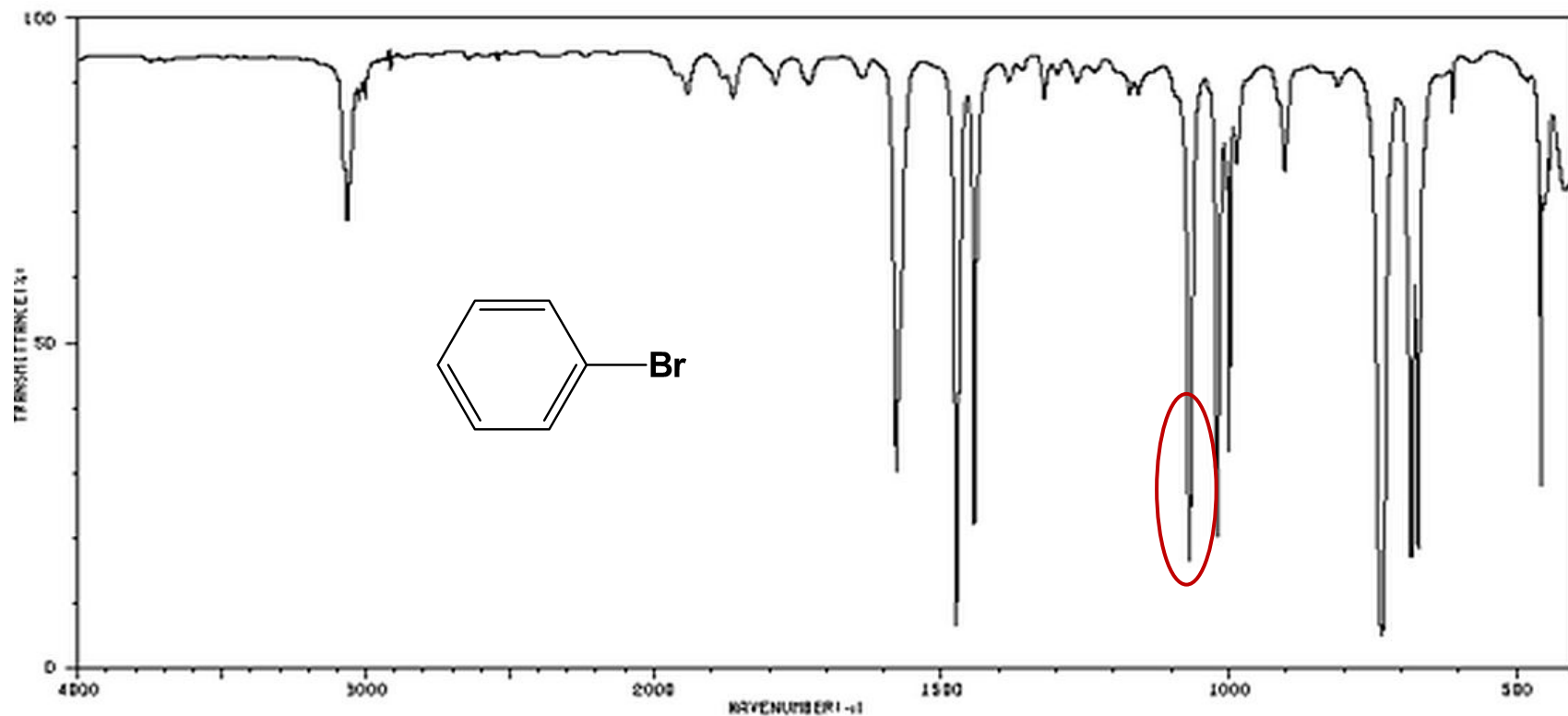


ИК-спектр фторбензола

ИК спектроскопия



Функциональная группа, содержащая связь C–Hal (Cl, Br, I, F)



ИК-спектр бромбензола

ИК спектроскопия



Инфракрасные колебания аналитического значения

Группа	Частота, см ⁻¹	Группа	Частота, см ⁻¹
O-H	3650-3200 (п.)	C-NO ₂	~1550(с.) и ~1350 (с.); ~900-850 (ср.)
N-H	3500-2900 (ср.)	C-O-	1300-1000 (с.-ср.)
C-H	3500-2700 (с.-ср.)	C-F	1400-1000 (с.)
S-H	~2550 (ср.-сл.)	C-Cl	800-600 (с.)
C≡C	~2200 (сл.)	C-Br	650-500 (с.)
N≡C	2200 (ср.-сл.)	C-I	600-500 (с.)
C=O	1850-1650 (с.)	S=O (IV)	1070-1030 (с.)
C=C	~1650 (ср.-сл.)	SO ₂ (VI)	~1150 (с.) и ~1330 (с.)

Инструментальные методы анализа



Вопросы к лекции:

1. Какая область спектра называется инфракрасной областью?
2. Какие изменения в молекуле происходят под воздействием ИК-излучения?
3. Какие колебания в молекуле называются валентными, а какие - деформационными?
4. Типы валентных и деформационных колебаний в ИК-спектре?
5. Основные области ИК-спектра?
6. В чем состоит основная аналитическая задача метода ИК-спектроскопии?
7. Основные функциональные группы и их проявление в ИК-спектрах?



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Казицина А.А., Куплетская Н.Б.** Применение ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопии в органической химии – М.: Высшая школа, 1971. – 263с.
2. **База спектральных данных органических веществ** (Spectral database for organic compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Japan):

http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng

Инструментальные методы исследования органических веществ

