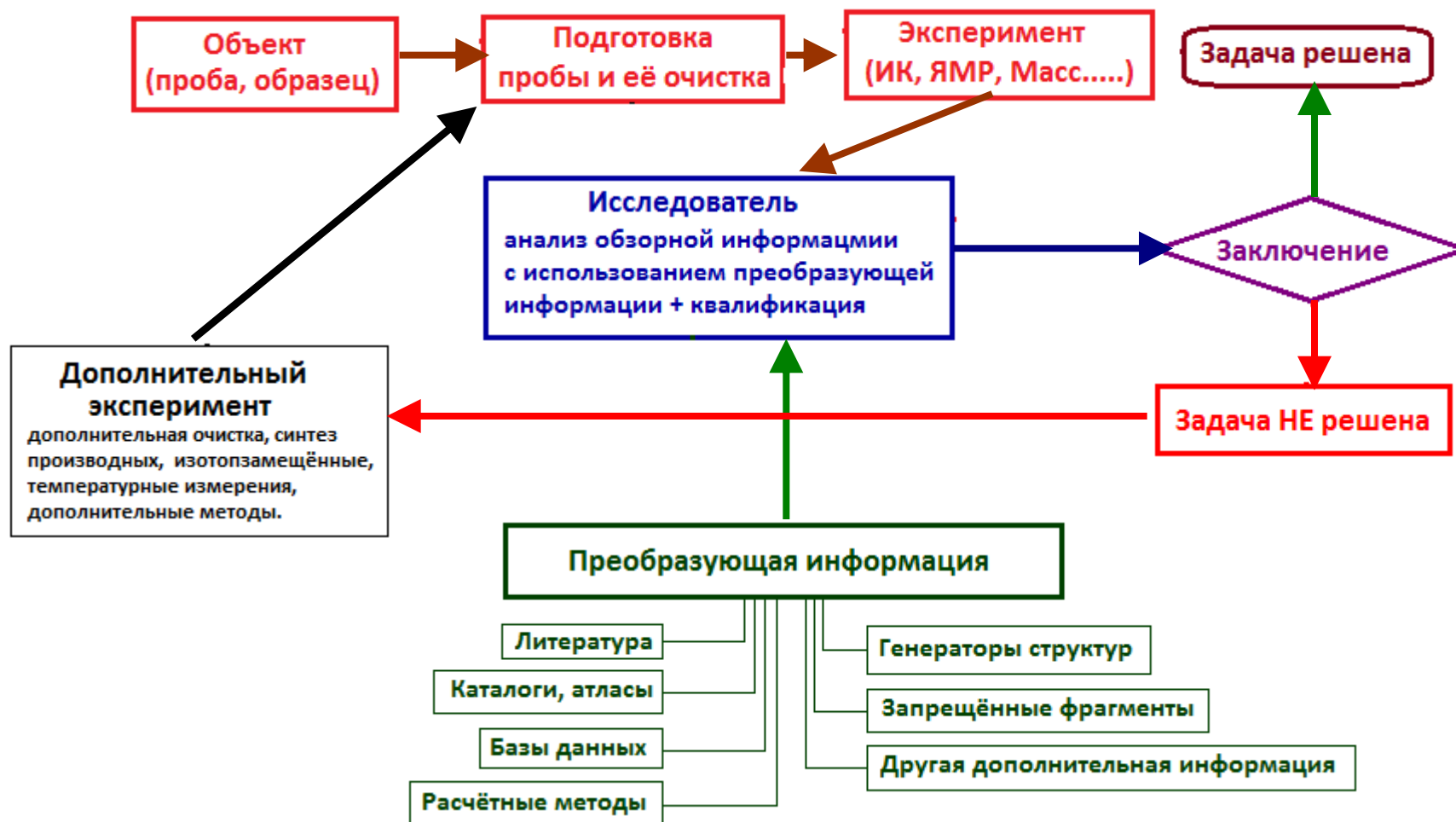


Избранные вопросы ИК спектроскопии.

*Для студентов 4-го курса кафедры
органической химии.
доц. Тарасевич Б.Н.*

2012г.

Алгоритм идентификации неизвестного соединения с использованием физических методов.



Выражение для частоты колебаний двух масс в приближении гармонического осциллятора (классическая механика).

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

or

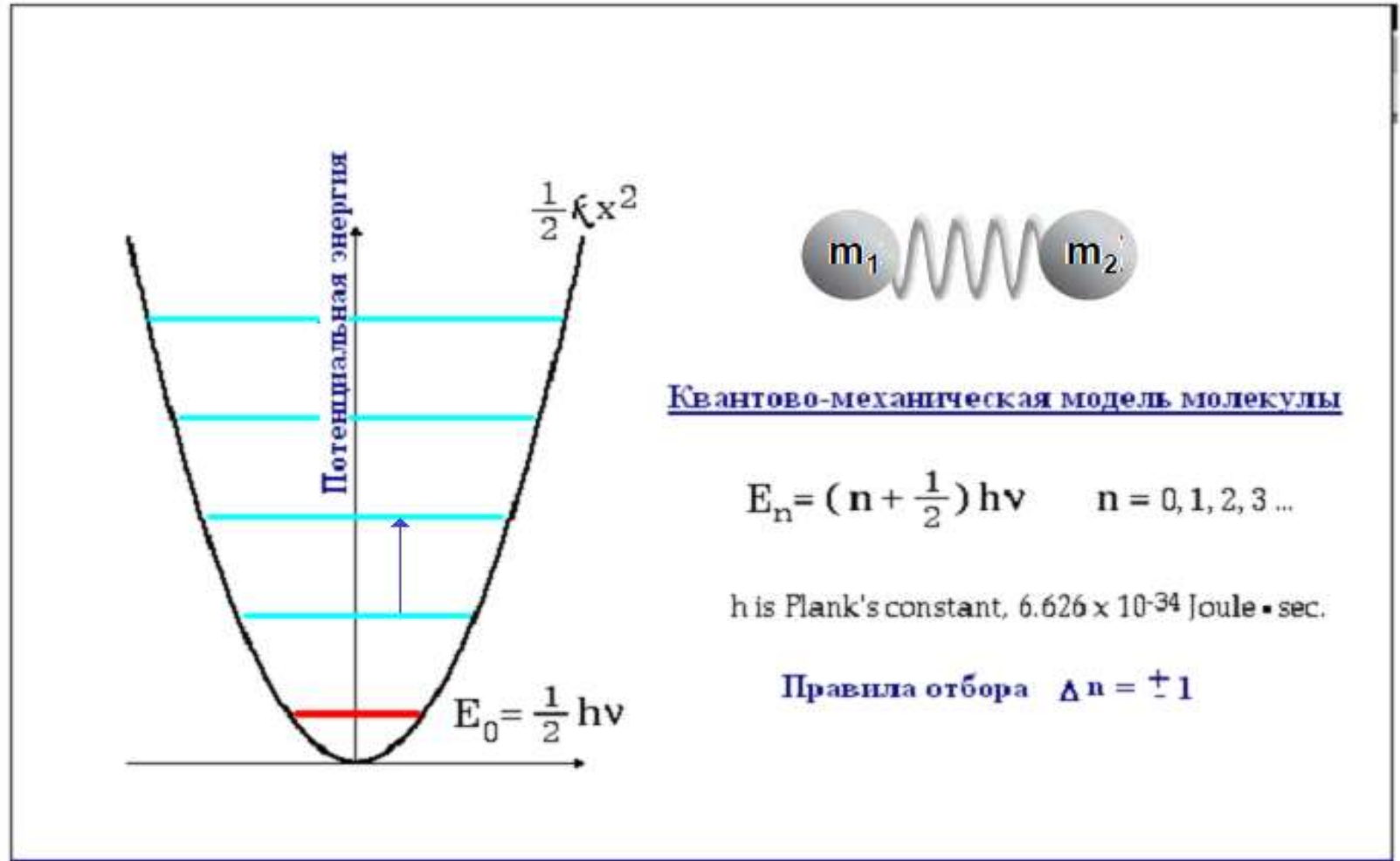


where, $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ = reduced mass

c = velocity of light.

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

Частота колебаний гармонического осциллятора (квантовая механика).



Число нормальных колебаний N для n -атомных молекул.

Для линейной молекулы

$$N = 3n - 5$$

Для нелинейной молекулы

$$N = 3n - 6$$

Представление о расчёте частот и форм нормальных колебаний многоатомных молекул.

Теория расчёта колебаний многоатомных молекул основана:

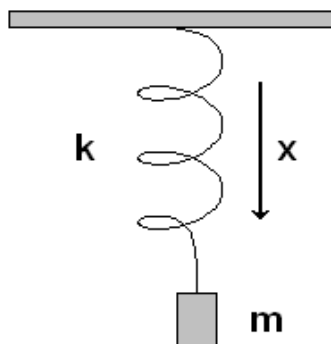
- 1) на классической теории малых колебаний (в гармоническом приближении),
- 2) на представлениях симметрии,
- 3) на теории групп.

Выбор модели молекулы и её геометрических параметров, характеризующих равновесную ядерную конфигурацию.

Аналогия с задачей о гармоническом осцилляторе из классической механики.
Задача о колебаниях многоатомной молекулы также решается в гармоническом приближении.

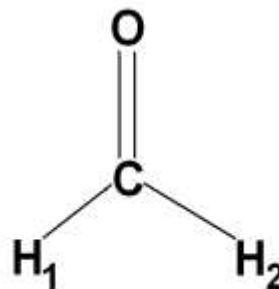
Многоатомная молекула (формальдегид)

Гармонический осциллятор



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

Выбор геометрической модели молекулы, т.е. равновесной ядерной конфигурации на основе экспериментальных рентгеноструктурных, микроволновых и электронографических данных.



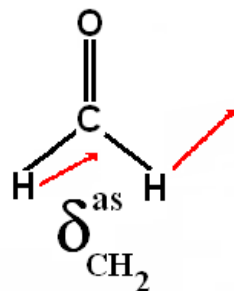
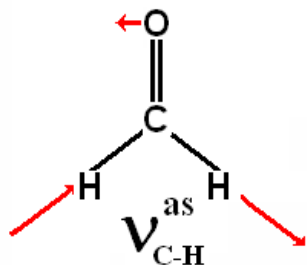
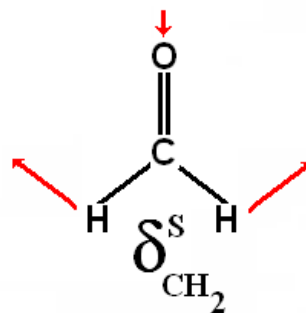
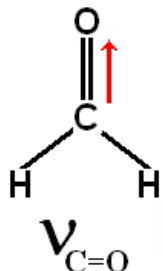
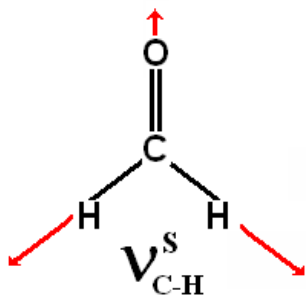
$$\begin{aligned} r_{\text{C=O}} &= 1,2063 \text{ \AA} \\ r_{\text{C-H}} &= 1,1174 \text{ \AA} \\ \angle_{\text{HCH}} &= 115^{\circ}50' \end{aligned}$$

Типы симметрии колебаний молекулы формальдегида.

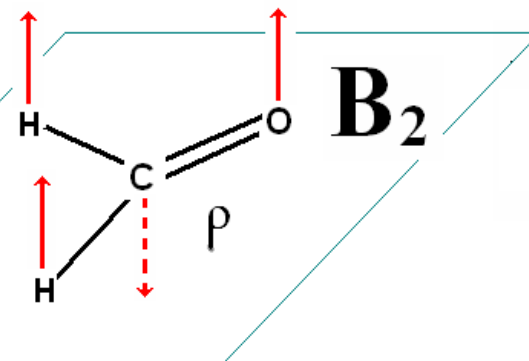
Анализ свойств симметрии равновесной конфигурации молекулы с использованием таблиц характеров.

$$\Gamma = 3A_1 + 2B_1 + B_2$$

$$3A_1$$

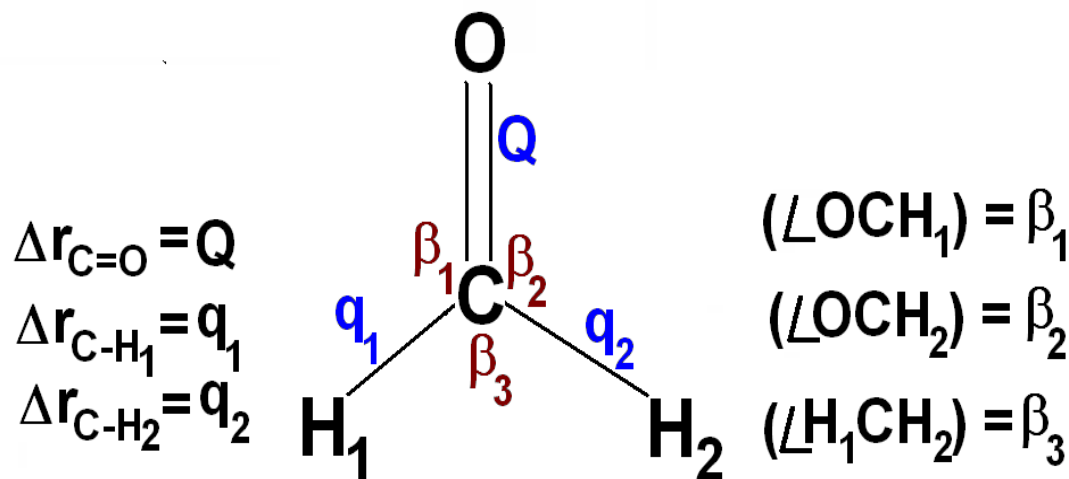


$$2B_1$$



Введение 3N-6 естественных координат позволяет использовать матричную форму записи.

Естественные координаты - это **отклонения** геометрических параметров от их равновесных значений. Соотношение амплитуд естественных координат для данного нормального колебания молекулы определяет его форму.



ρ **неплоская координата выхода атома С** линейно-зависимые координаты
из плоскости молекулы

Выражение для кинетической энергии в естественных координатах.

Гармонический осциллятор:

$$T=1/2(mv^2),$$

Для **многоатомной молекулы** кинетическая энергия выражается в виде матрицы, элементы которой получаются в численном виде из масс атомов, геометрических параметров, тригонометрических функций. Они называются элементами кинематического взаимодействия. Матрица кинематических коэффициентов T заполняется числами.

	Q	q1	q2	$\beta 1$	$\beta 2$	$\beta 3$	ρ
Q	τ_{11}	τ_{12}	τ_{13}	τ_{14}	τ_{15}	τ_{16}	τ_{17}
q1		τ_{22}	τ_{23}	τ_{34}	τ_{25}	τ_{26}	τ_{27}
q2			τ_{33}	τ_{34}	τ_{35}	τ_{36}	τ_{37}
$\beta 1$				τ_{44}	τ_{45}	τ_{46}	τ_{47}
$\beta 2$					τ_{55}	τ_{56}	τ_{57}
$\beta 3$						τ_{66}	τ_{67}
ρ							τ_{77}

Составление уравнений движения.

Гармонический осциллятор:

возвращающая сила $F = -kx$

k – силовая постоянная
пружины

V – потенциальная энергия

Для **многоатомной молекулы** дифференциальные уравнения движения составляют в форме Гамильтона или Лагранжа, вместо силовой постоянной связи k используют **матрицу силовых коэффициентов** или **потенциальной энергии** – **силовое поле молекулы U** . Выбор силового поля – самая сложная часть колебательного расчёта.

Число силовых постоянных **превышает число уравнений**.

Матрица силовых постоянных U для молекулы формальдегида в численном виде (нулевое приближение).

	Q	q1	q2	β_1	β_2	β_3	ρ
Q	19,60	0,25	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00
q1		7,93	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
q2			7,93	0,00	0,00	0,00	0,00
β_1				1,13	0,00	0,00	0,00
β_2					1,13	0,00	0,00
β_3						0,56	0,00
ρ							0,48

- **Модели силовых полей:**

Центрально-силовое поле учитывает только силы, действующие между парами атомов и зависят только от межатомных расстояний. Недиагональные элементы равны нулю.

Валентно-силовое и обобщённое валентно-силовое поля учитывают растяжения связей, деформации валентных углов и кручения групп атомов.

Поле Юри-Бредли кроме уже перечисленных, учитывает взаимодействия некоторых непосредственно несвязанных атомов (ван-дер-ваальсово отталкивание).

Общее гармоническое силовое поле никаких ограничений на потенциальную функцию не накладывает.

Что получено в результате колебательного расчёта?

Решена прямая колебательная задача, т.е. найдены частоты и формы нормальных колебаний, исходя из геометрических параметров молекулы и её силового поля (**в нулевом приближении**). Прямые задачи решаются однозначно.

- Получено **отнесение** частот нормальных колебаний.

Что получено в результате колебательного расчёта?

Обратная колебательная задача, заключающаяся в расчёте силовых постоянных на основании экспериментальных данных является математически неопределённой из-за того, что число неизвестных больше, чем число уравнений движения. Для её решения требуются такие дополнительные данные, как спектры изотопозамещённых молекул, данные по спектрам жидкого, твёрдого и газообразного состояний вещества.

Что получено в результате колебательного расчёта?

В результате колебательного расчёта можно получить такую важную характеристику нормального колебания как **распределение потенциальной энергии (РПЭ)**..

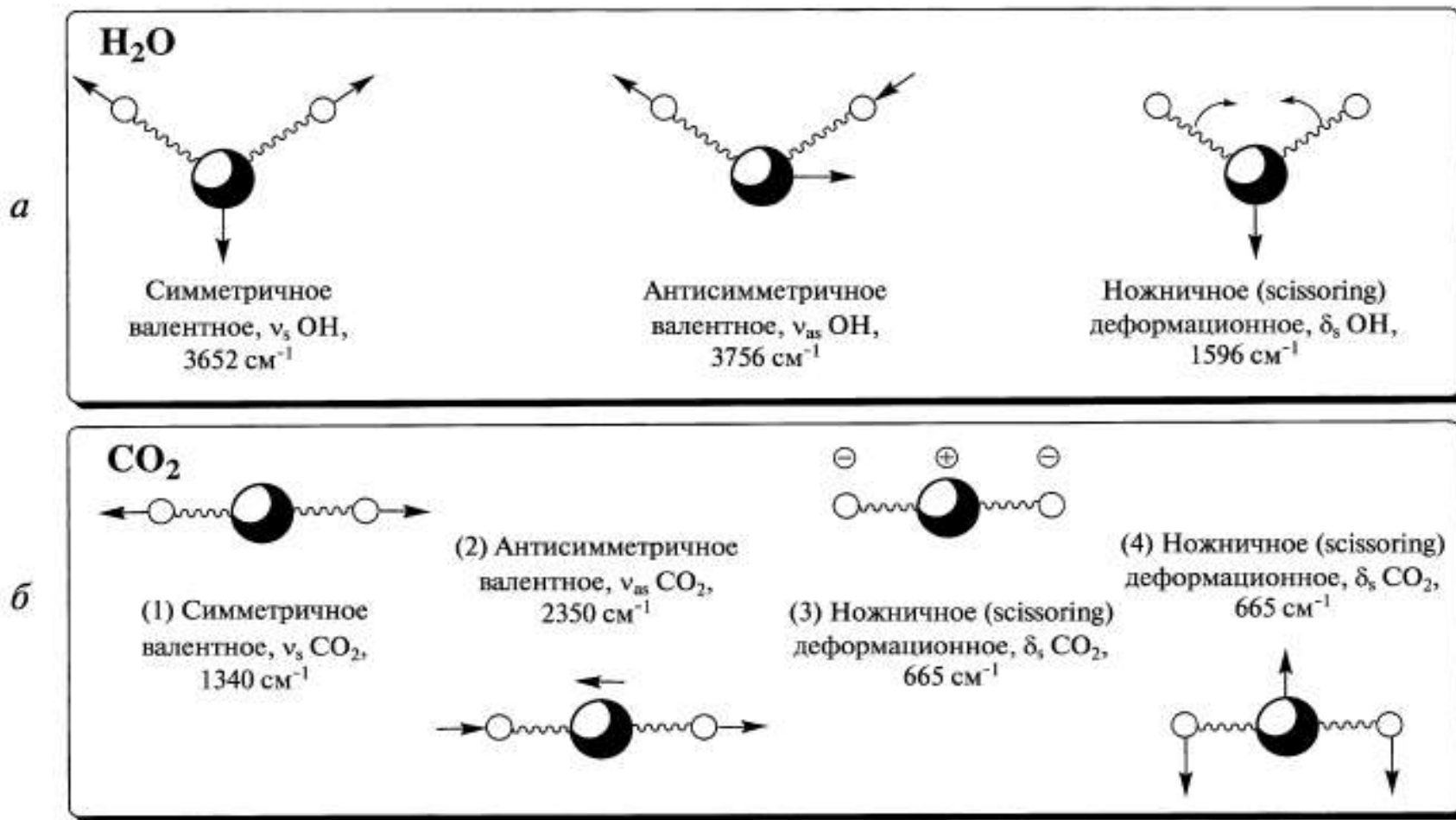
РПЭ является причиной характеристичности многих колебаний, хотя формы этих колебаний могут быть достаточно сложными.

Что получено в результате колебательного расчёта?

Получены величины коэффициентов форм нормальных колебаний. В большей или меньшей степени колебания взаимодействуют, *валентные и деформационные колебания в чистом виде не существуют.*

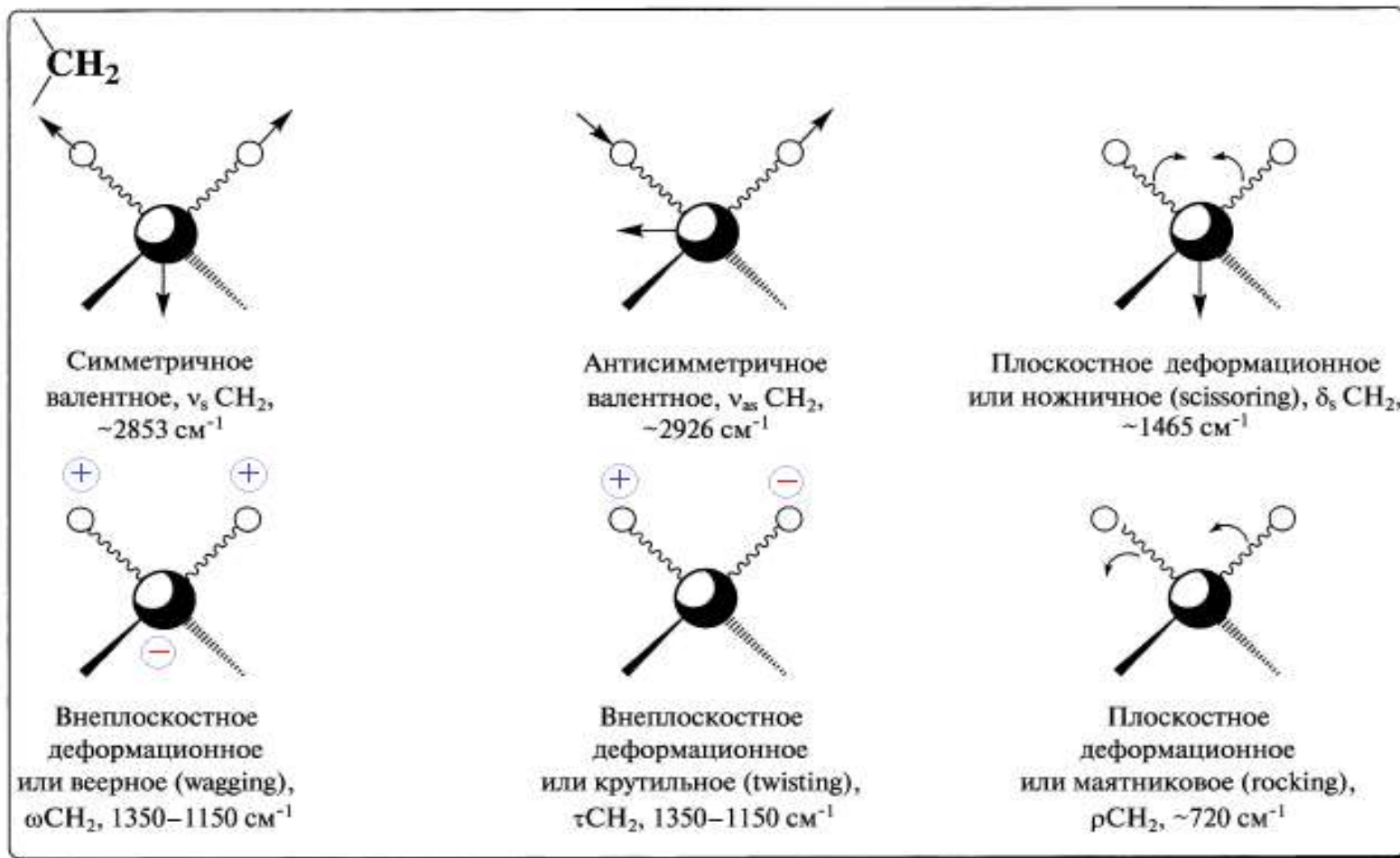
Установлено, что некоторые группы атомов поглощают в сравнительно узком интервале частот практически независимо от структуры остальной части молекулы. По положению этих полос, называемых *характеристическими,* можно судить о функциональных группах, входящих в состав молекулы.

Формы колебаний нелинейной молекулы воды (а) и линейной молекулы CO₂ (б). Валентные и деформационные колебания.



Формы колебаний группы CH₂ (в) знаки + и – означают направления движения атомов перпендикулярно плоскости страницы.

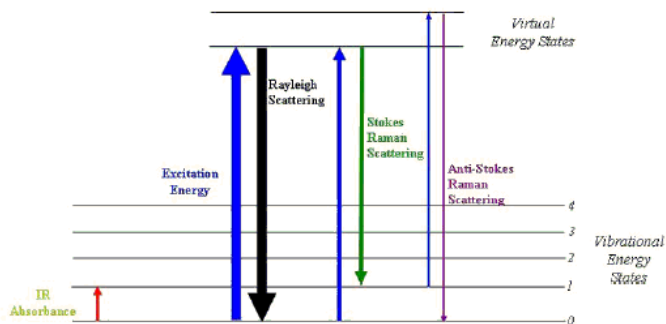
в



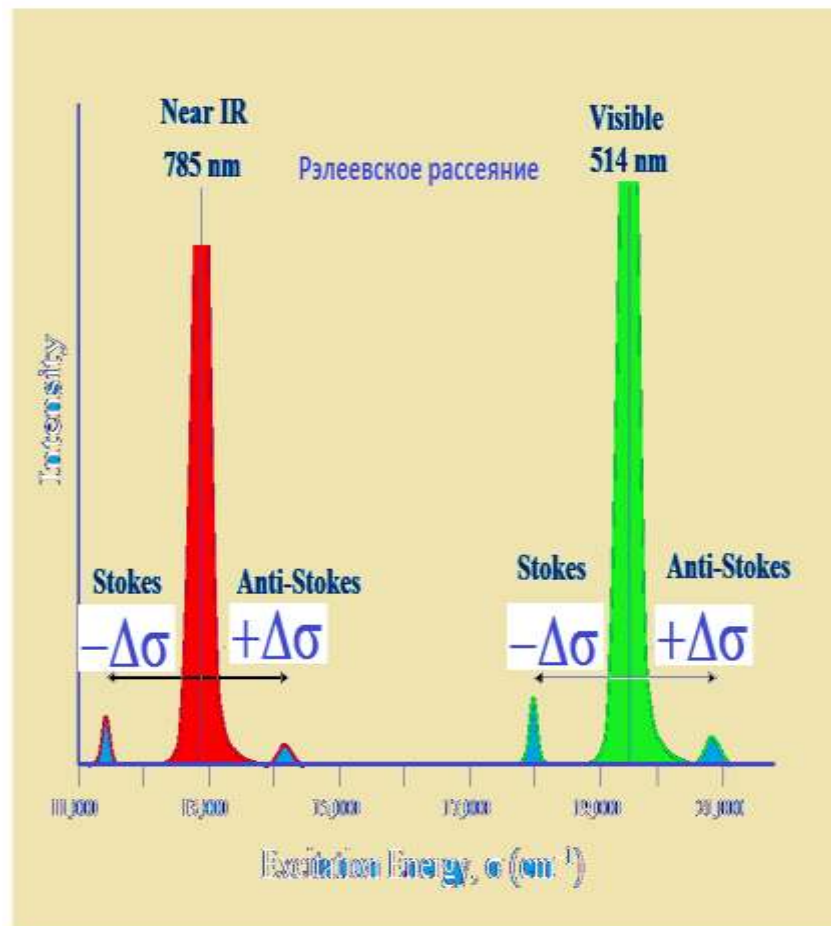
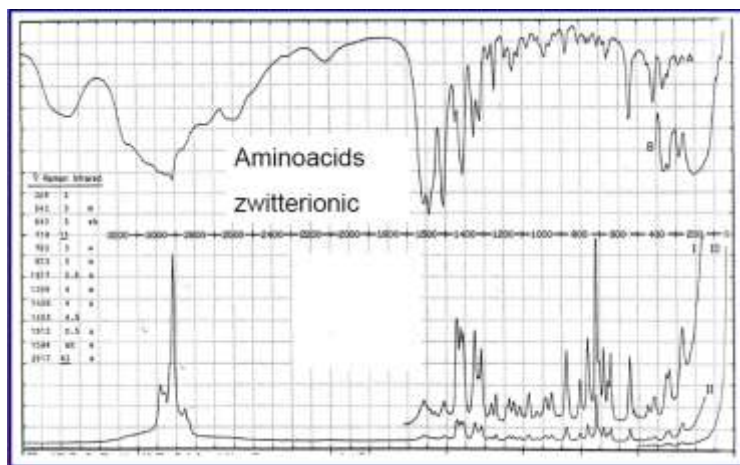
Интервалы волновых чисел некоторых валентных колебаний.

4000 cm^{-1}	3000 cm^{-1}	2000 cm^{-1}	1500 cm^{-1}	1000 cm^{-1}
связи с водородом	тройные связи и кумулены	двойные связи	одинарные связи C-C	
O-H	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{O}$	
N-H	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}-\text{F}$	
C-H	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	Ar	$\text{C}-\text{Cl}$	

Комбинационное рассеяние света - Раман спектроскопия.



Energy level diagram showing the states involved in Raman signal. The line thickness is roughly proportional to the signal strength from the different transitions.



Отступление. Некоторые сведения о спектроскопии КР-Раман.

- В спектрах КР действуют другие, чем в ИК правила отбора. Колебание активно в КР, если в его процессе меняется размер, форма или ориентация эллипсоида поляризуемости.
- Если молекула имеет центр симметрии, то колебания, активные в ИК, неактивны в КР и наоборот.
- **Для получения полной информации о частотах колебаний молекулы необходимо использовать и ИК и КР спектры, как взаимно дополняющие друг друга.**

Пример. Расчёт колебательного вклада в термодинамические функции.

- Обобщённую термодинамическую функцию F можно представить в виде суммы вкладов: $F = F_{\text{пост}} + F_{\text{эл}} + F_{\text{кол}} + F_{\text{вращ}}$. Вклад колебательной составляющей в эту сумму может достигать 30%. Для расчёта термодинамических функций газов методами статистической термодинамики необходимо знать колебательную составляющую статистической суммы. В гармоническом приближении эта составляющая зависит от величины

$$x_i = \left(\frac{\omega_i hc}{kT} \right) = \frac{1,4388\omega_i}{T}$$

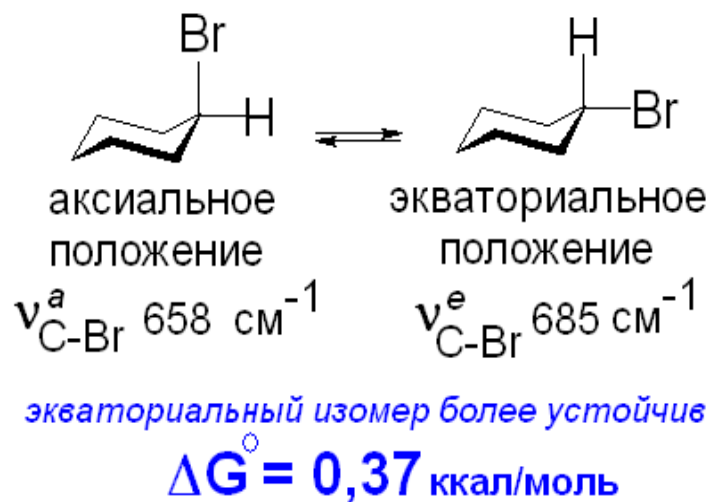
где ω_i - волновое число, см⁻¹. Сопоставим оценки вкладов высоких и низких колебательных частот в величину энтальпии

$$\Delta H = RT \sum_i x_i (\exp x_i - 1)^{-1}$$

Пример. Расчёт колебательного вклада в термодинамические функции.

- Вклад низких частот в колебательную составляющую энтальпии на порядки выше, чем высоких. Отсюда следует, что для термодинамических расчётов необходимо знать **полный набор частот колебаний многоатомной молекулы, особенно в низкочастотной области (ниже 400 см^{-1})**.
- Полезными могут оказаться спектры КР. Однако, если соответствующие переходы не проявляются ни в ИК, ни КР спектрах, то приходится обращаться к колебательному расчёту.

Примеры использования колебательных расчётов. Конформационный анализ циклов.



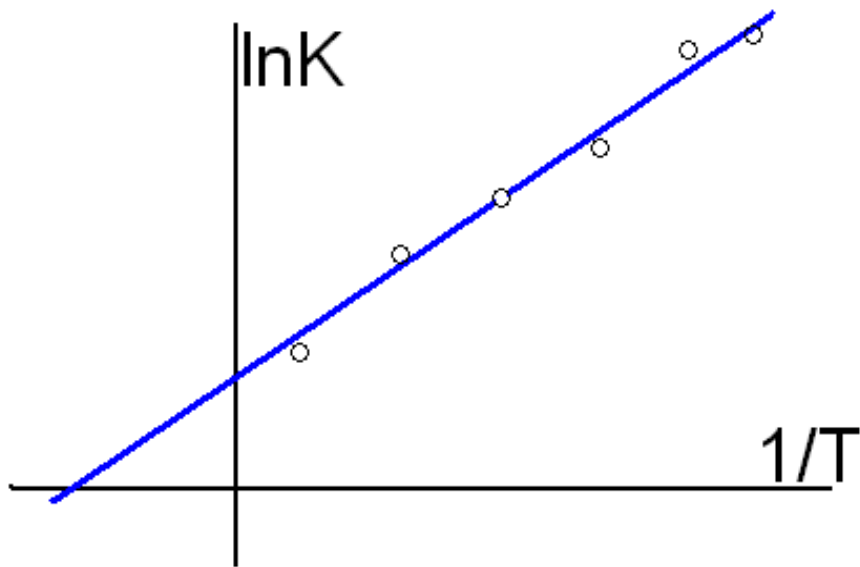
Для исследования такого конформационного равновесия методом ИК спектроскопии необходимо знать точные отнесения полос к отдельным конформерам. Такие отнесения можно сделать только на основании колебательного расчёта. Константа равновесия $K = N_a/N_e$, N -мольные доли конформеров. Измерение оптической плотности соотв. полос при разных τ -рах позволяет получать соотношения:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + B$$

Конформационные равновесия можно изучать и методами спектроскопии ЯМР.

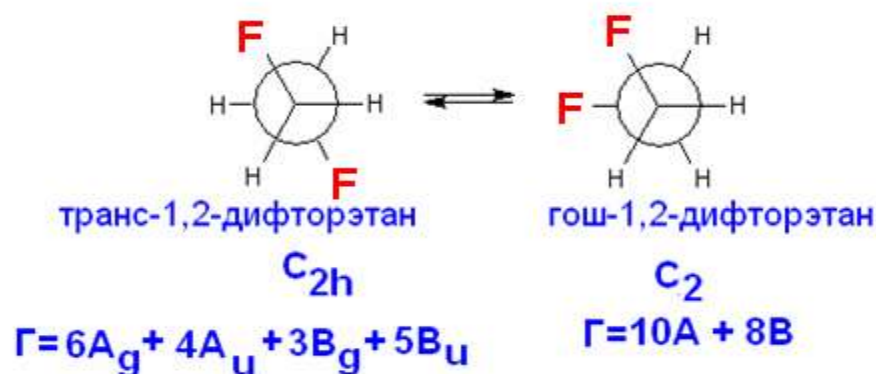
Примеры использования колебательных расчётов. Конформационный анализ.

Исследование температурных зависимостей равновесий транс-гош конформаций.

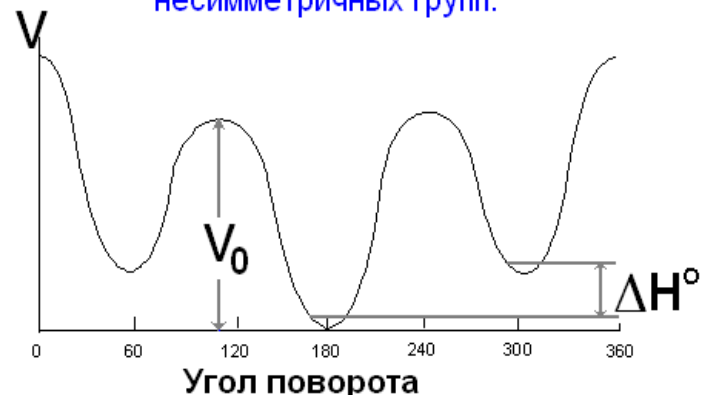


$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + B$$

Пример использования колебательных расчётов. Крутильные колебания и измерение потенциальных барьеров внутреннего вращения.



Вид потенциальной функции внутреннего вращения для несимметричных групп.



V_0 Потенциальный барьер
 ΔH^0 разность энергий конформеров

Частота крутильного колебания 130 см^{-1} получается из колебательного расчёта. Можно измерить экспериментально либо ИК (длинноволновая спектроскопия), либо из спектров КР, но при этом важно знать отнесение.

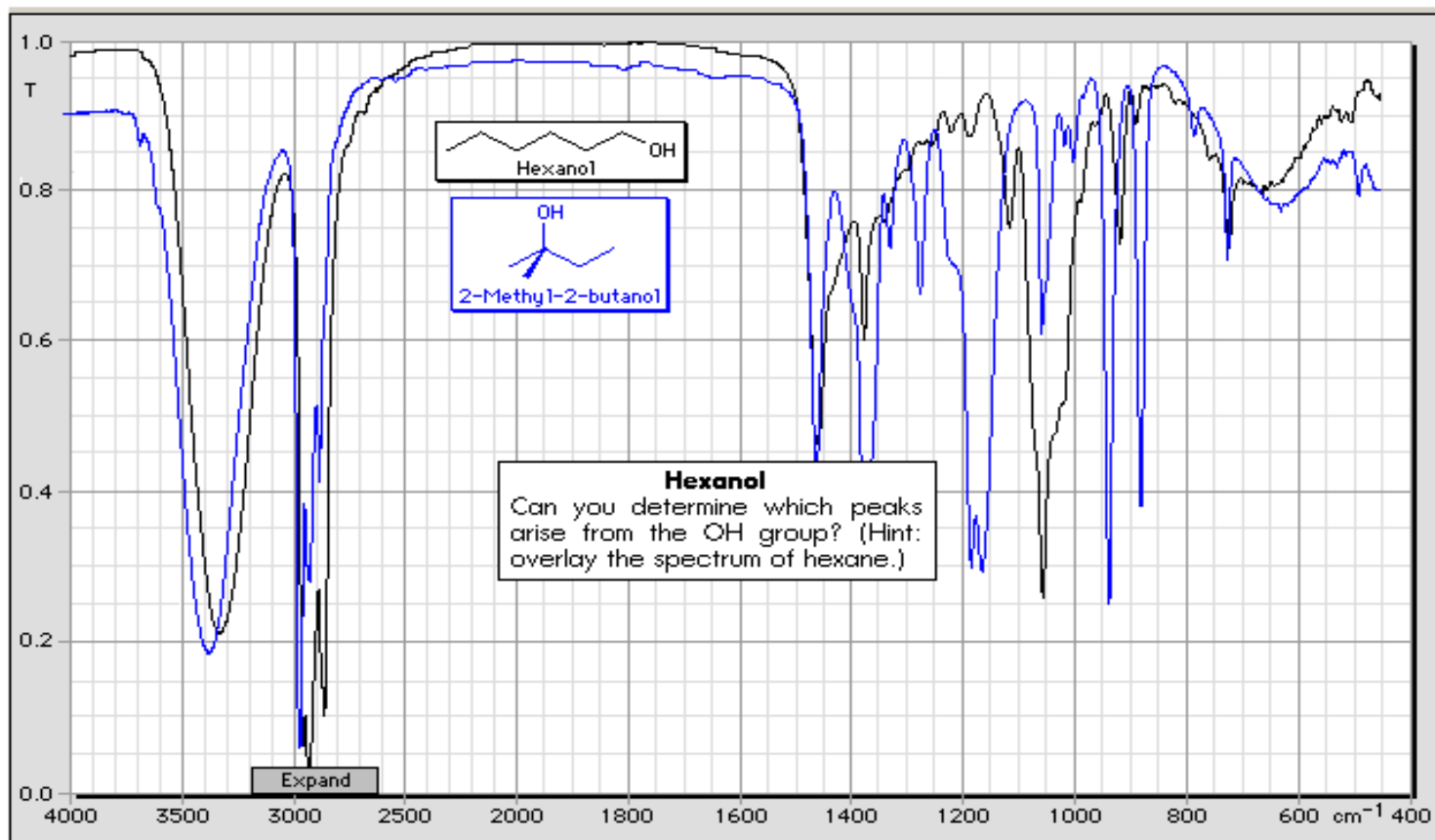
Примеры функционального анализа.

Литература

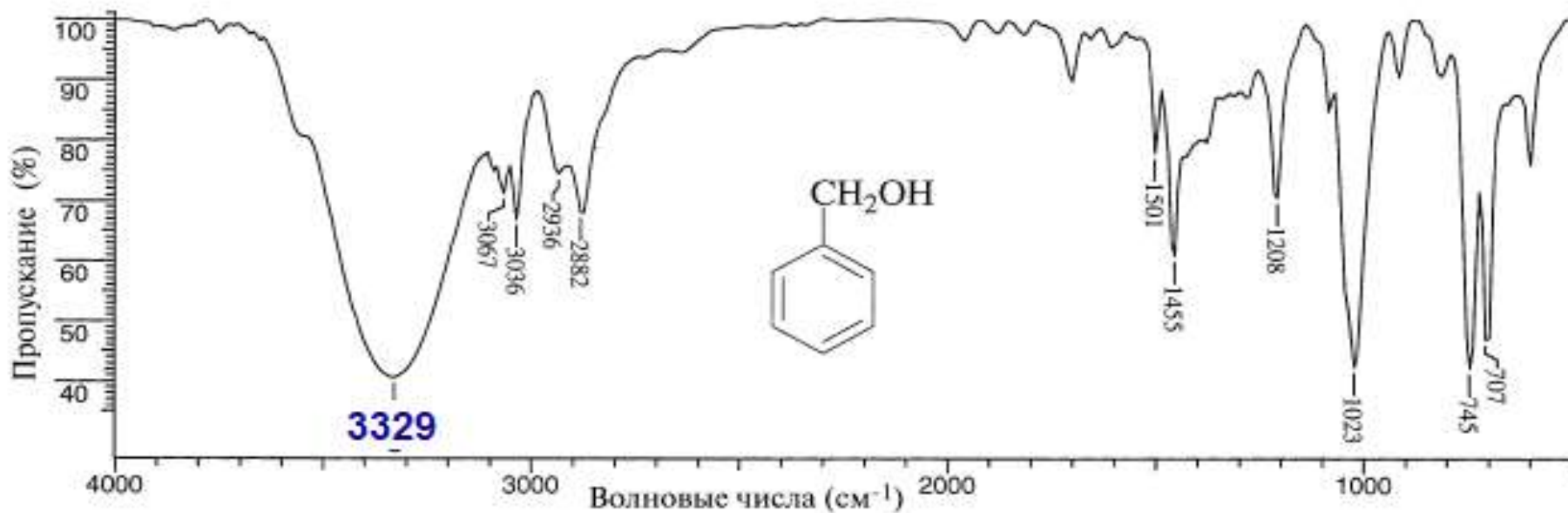
1. Р.Сильверстейн, Ф.Вебстер, Д.Кимл, Спектрометрическая идентификация органических соединений, М., «Мир», «БИНОМ Лаборатория знаний», 2011.
2. А. Смит. Прикладная ИК спектроскопия, М., «Мир», 1982.
3. Э.Преч, Ф.Бюльманн, К.Аффольтер. Определение строения органических соединений, М., «Мир», «БИНОМ лаборатория знаний», 2006.
4. Л.Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул, М., 1963.

Гидроксилсодержащие соединения.

Характеристичность полос колебаний О-Н групп в молекулах гексанола-1 и 2-метилбутанола-2.



Спирты и фенолы.



Спирты и фенолы.

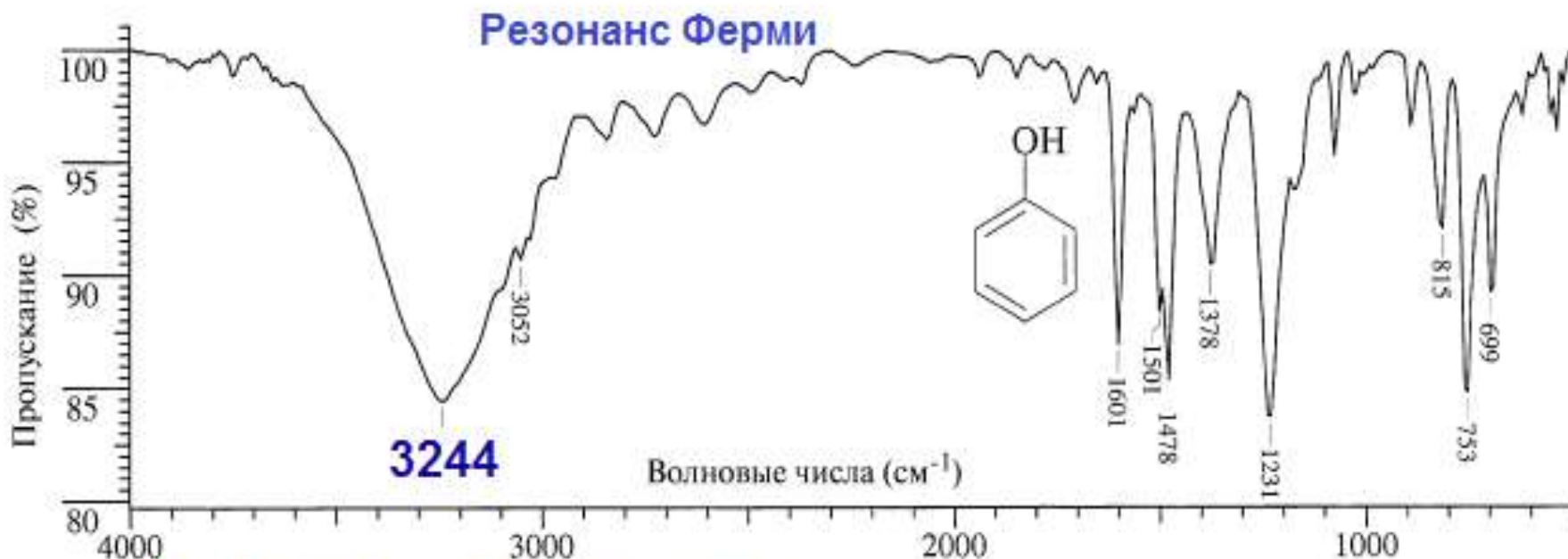
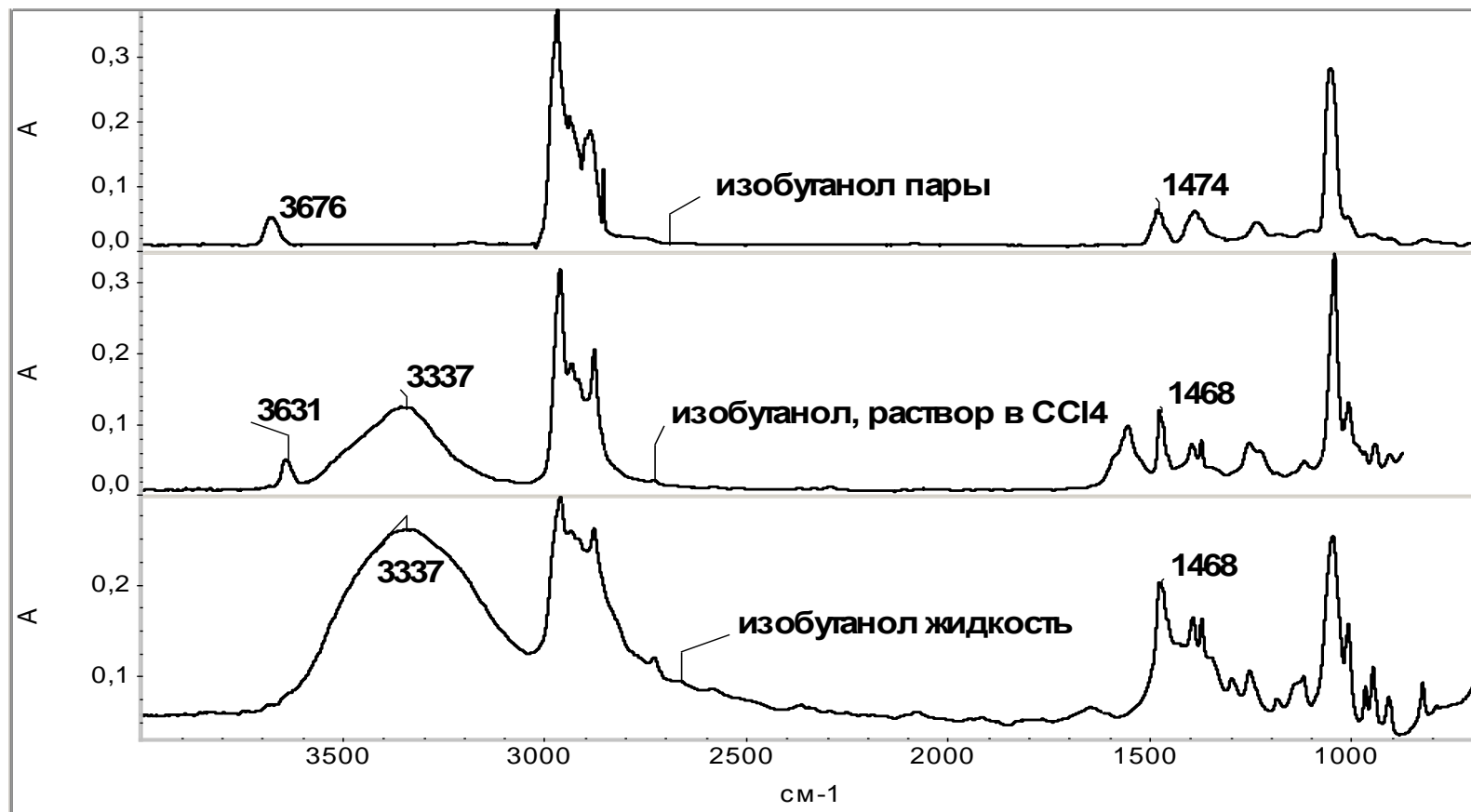


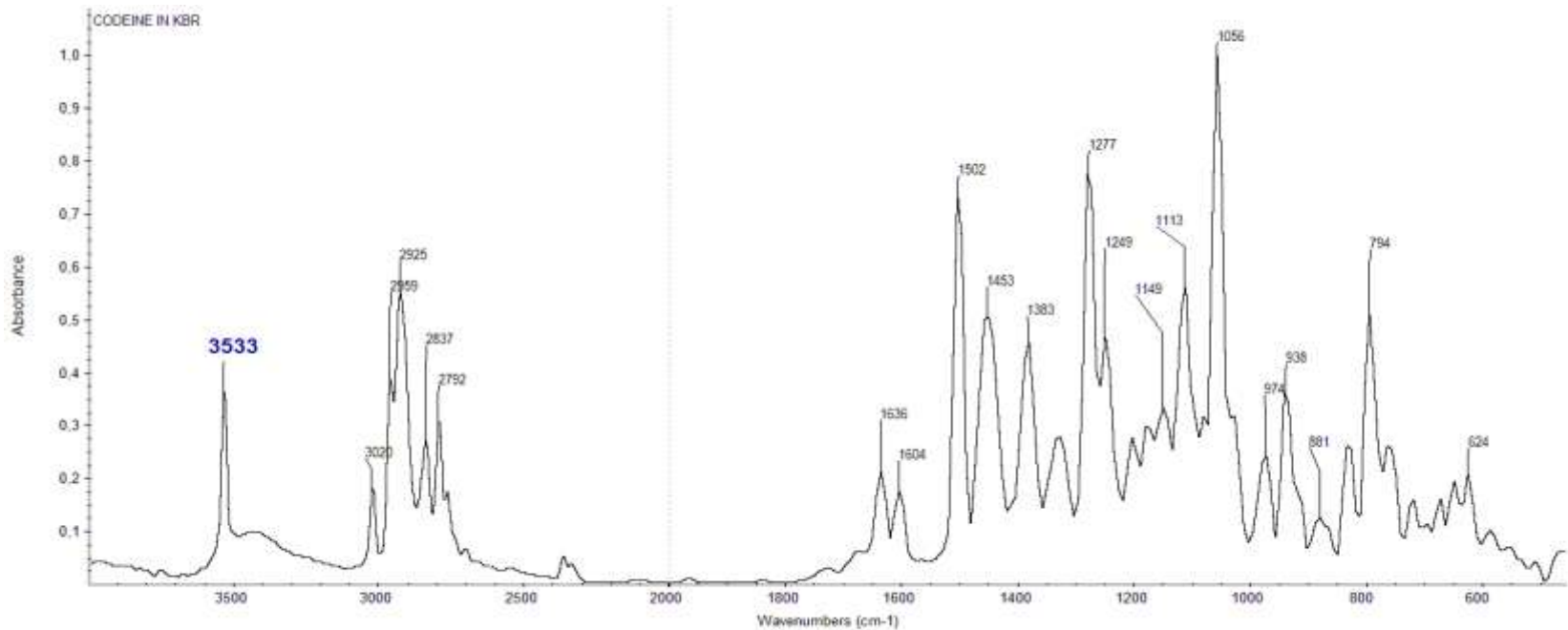
Рис. 2.17. ИК-Спектр фенола (расплав).

Широкая полоса валентного колебания групп О–Н, связанных межмолекулярными водородными связями: 3244 см^{-1} ; валентные колебания ароматических С–Н: 3052 см^{-1} ; обертоны или составные частоты: $2000\text{--}1667\text{ см}^{-1}$; валентные колебания С–С ароматического кольца: $1601, 1501, 1478\text{ см}^{-1}$; плоскостные деформационные колебания: О–Н 1378 см^{-1} ; валентные колебания С–О: 1231 см^{-1} ; внеплоскостные деформационные колебания С–Н: $815, 753\text{ см}^{-1}$; внеплоскостные деформационные колебания С–С ароматического кольца: 699 см^{-1} ;

ИК спектры изобутилового спирта в парообразном состоянии (верхний), в виде раствора в четырёххлористом углероде (средний), в виде жидкости (нижний).



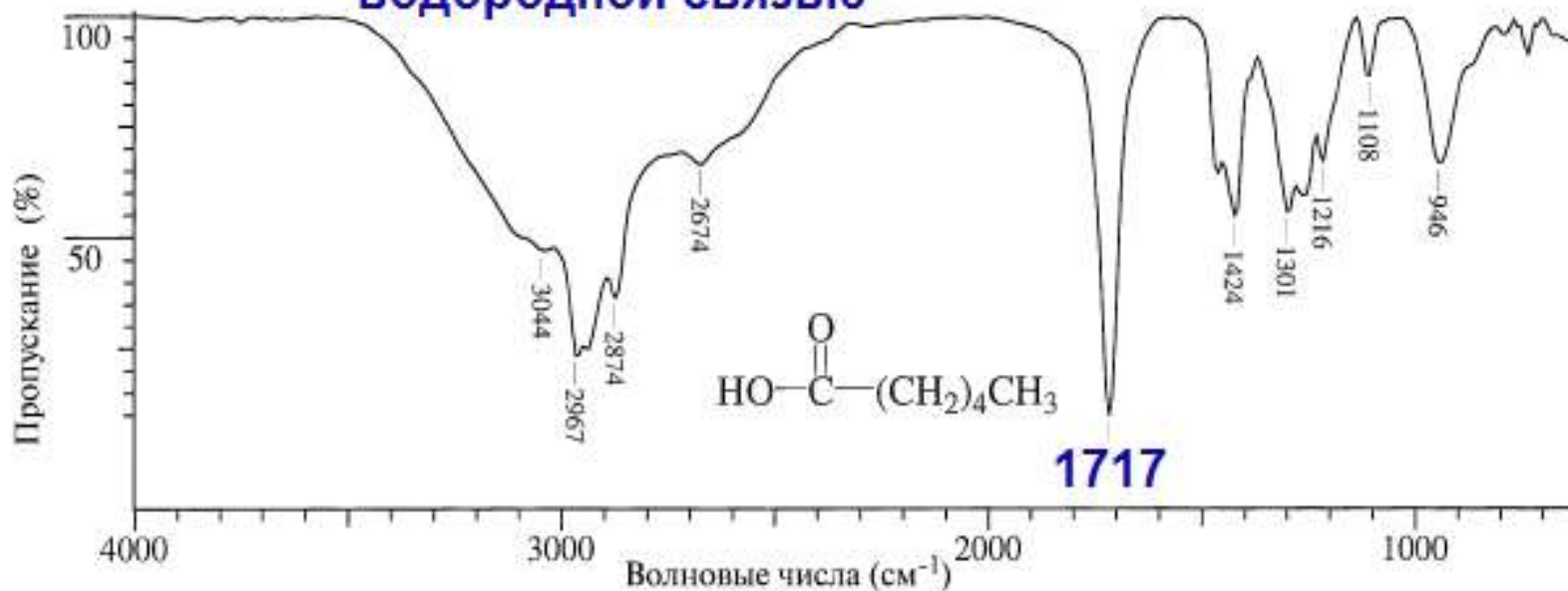
Свободная гидроксильная группа.



Алкалоид, обладающий болеутоляющим действием.

Карбоновые кислоты.

ОН группы, связанные водородной связью

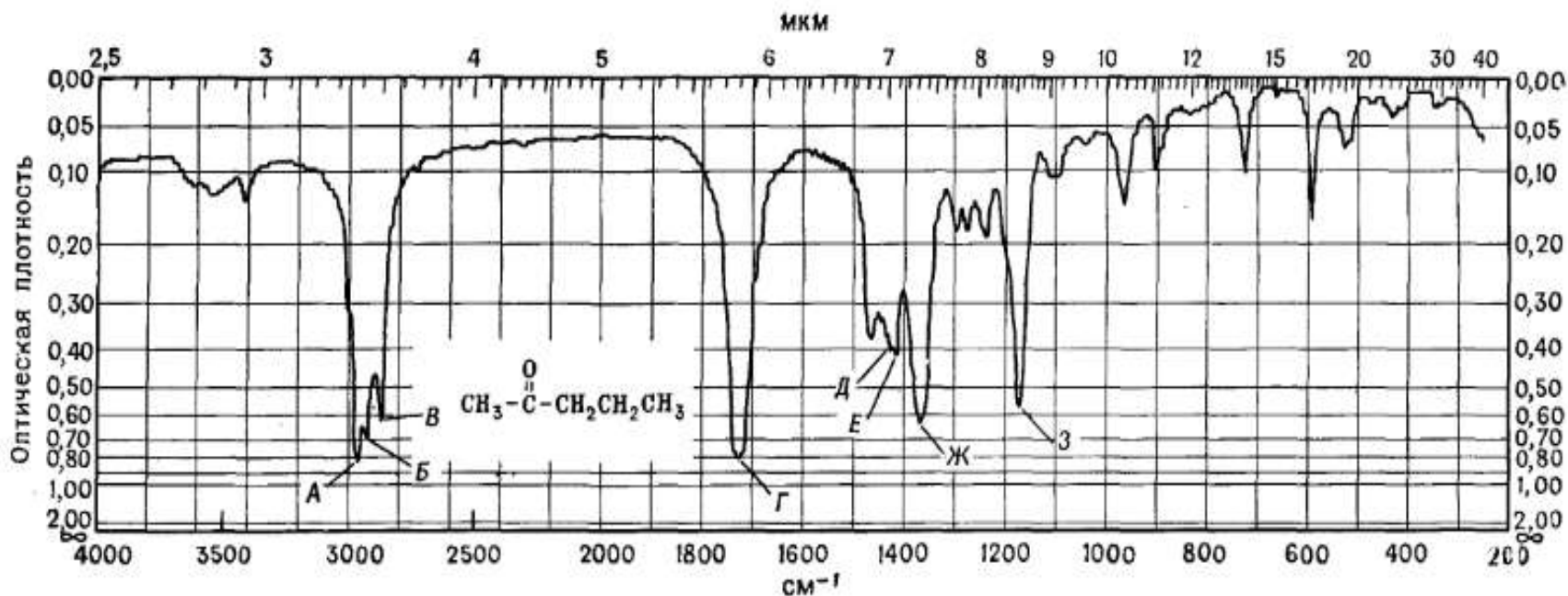


ИК-Спектр гексановой кислоты.

Широкая полоса валентных колебаний O-H: 3300–2500 см⁻¹; валентные колебания C-H (см. рис. 2.8): 2967, 2874, 2855 см⁻¹, перекрываются с широкой полосой валентных колебаний O-H; валентное колебание карбоксильной группы C=O, характерное для димерного состояния: 1717 см⁻¹; плоскостное деформационное колебание C-O-H: 1424 см⁻¹; валентное колебание C-O в димере: 1301 см⁻¹; внеплоскостное деформационное колебание O-H: 946 см⁻¹.

Карбонильные соединения

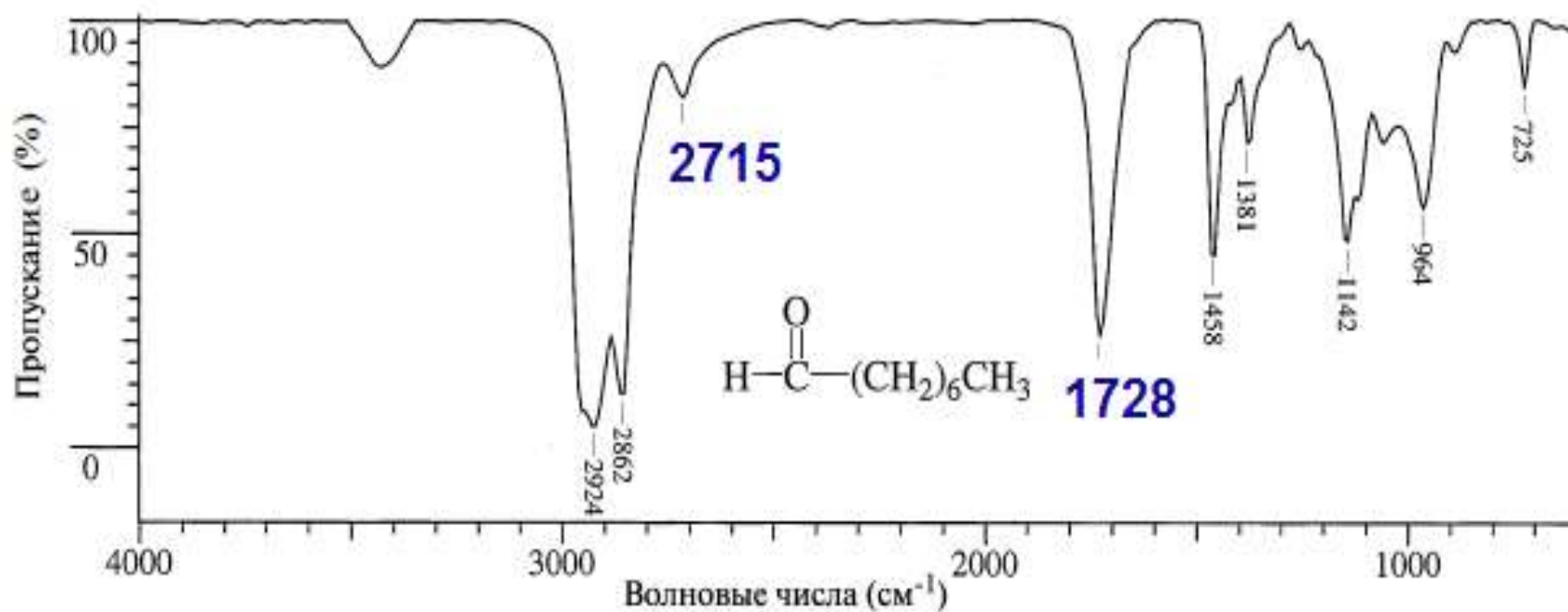
Кетоны.



Пентанон-2, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (м. в. 86.13, т. кип. 101°C , жидкая пленка между окнами кюветы).

A— $\nu_{\text{ас}}$, метил, 2955 см^{-1} ; *B*— $\nu_{\text{ас}}$, метилен, 2930 см^{-1} ; *B*— $\nu_{\text{с}}$, метил, 2866 см^{-1} ; *Г*—нормальное валентное колебание $\text{C}=\text{O}$, 1725 см^{-1} (см. на стр. 173 определение нормальной частоты поглощения карбонильной группы); *Д*— $\delta_{\text{ас}}$, CH_3 , около 1430 см^{-1} (см. табл. I приложения В); *Е*— $\delta_{\text{с}}$, CH_2 , около 1430 см^{-1} (см. табл. II приложения В); *Ж*— $\delta_{\text{с}}$, CH_3 в группе CH_3CO , 1370 см^{-1} (см. табл. I приложения В); *З*—валентные и деформационные колебания $\text{C}-\text{CO}-\text{C}$, 1172 см^{-1} .

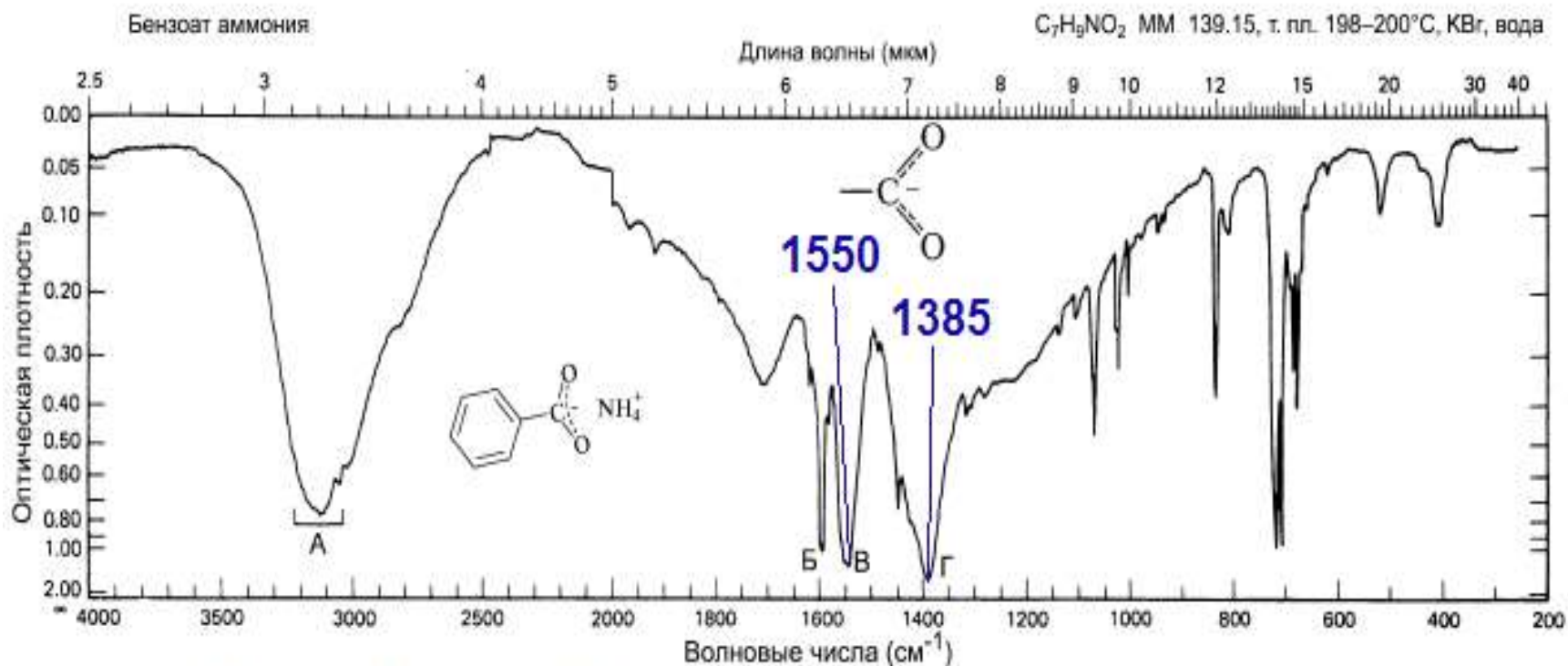
Альдегиды.



ИК-Спектр октанола.

Валентные колебания C-H в алифатической части: 2980–2860 см⁻¹ (см. рис. 2.8); валентные колебания C-H альдегидной группы: 2715 см⁻¹; обычная частота валентного колебания C=O в альдегиде: 1728 см⁻¹; деформационное колебание C-H альдегидной группы: 1381 см⁻¹.

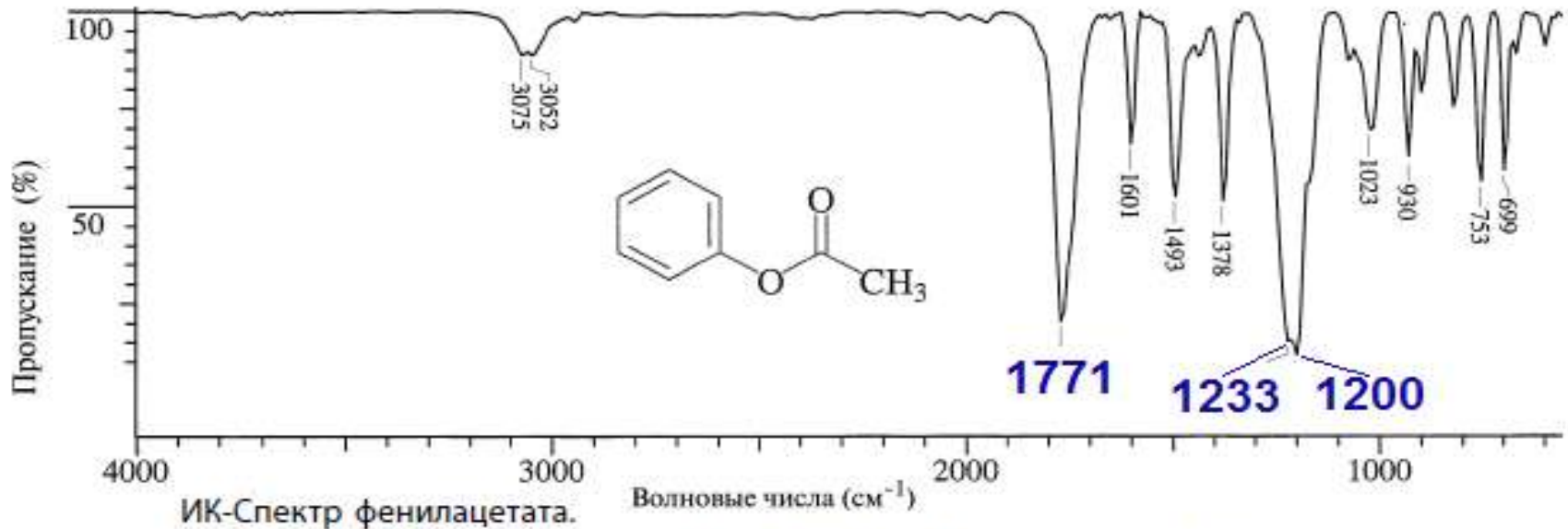
Соли карбоновых кислот. Бензоат аммония.



ИК-Спектр бензоата аммония.

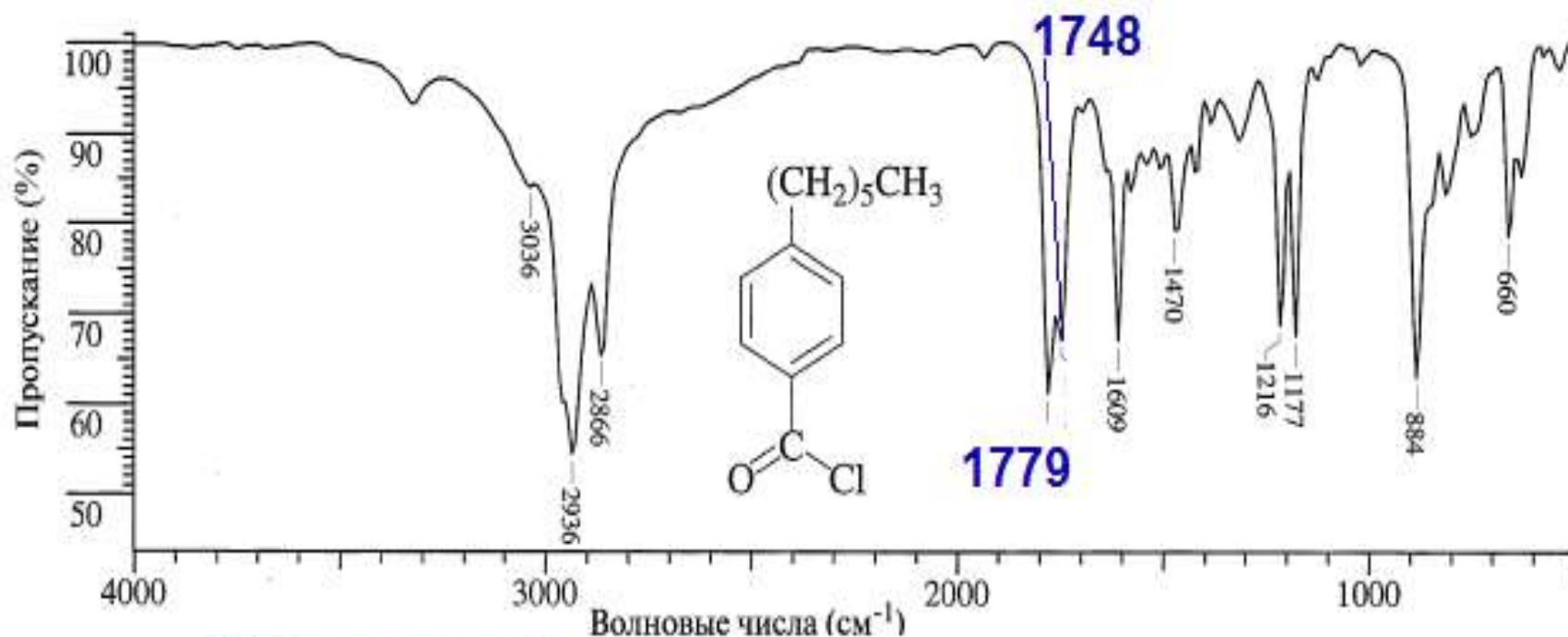
А: валентные колебания N–H и C–H, $3600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$; Б: валентные колебания C–C кольца, 1600 cm^{-1} ; В: антисимметричное валентное колебание карбоксилат-аниона $-\text{CO}_2^-$, 1550 cm^{-1} ; Г: симметричное валентное колебание карбоксилат-аниона $-\text{CO}_2^-$, 1385 cm^{-1}

Сложные эфиры.



Валентные колебания ароматических C-H: 3075, 3052 см⁻¹; валентное колебание C=O: 1771 см⁻¹, эта частота выше, чем частота валентных колебаний нормальной сложноэфирной группы (1740 см⁻¹, см. табл. 2.6) из-за сопряжения фенильной группы с атомом кислорода фенольного фрагмента, сопряжение арильной или другой ненасыщенной группы с карбонильной группой понижает частоту валентных колебаний C=O по сравнению с нормальной (например, бензоаты поглощают около 1724 см⁻¹); валентное колебание C-C кольца: 1601 см⁻¹; δ_{ас} CH₃ 1493 см⁻¹; δ_с CH₃ 1378 см⁻¹; валентное колебание ацетатной группы C(=O)-O: 1223 см⁻¹; антисимметричное валентное колебание O-C-C: 1200 см⁻¹

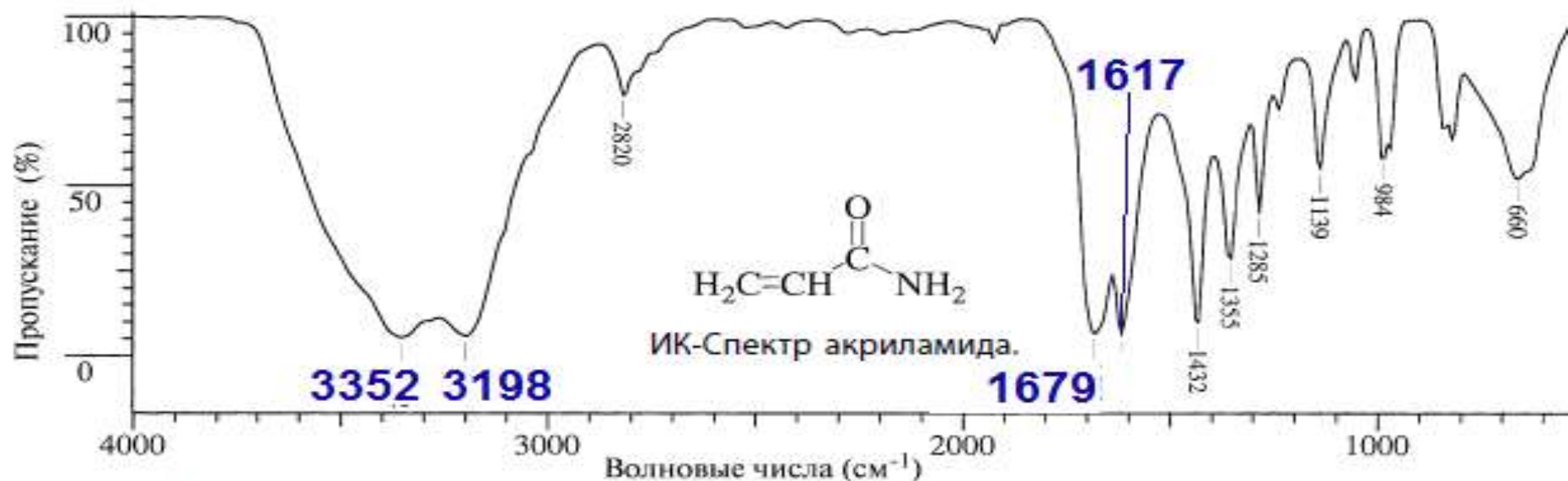
Галогенангидриды кислот.



ИК-Спектр 4-гексилбензоилхлорида.

Валентные колебания ароматических C–H: 3036 см^{-1} ; валентные колебания C–H: $2936, 2866\text{ см}^{-1}$; валентные колебания C=O: 1779 см^{-1} (см. табл. 2.6), положение этой полосы очень слабо зависит от сопряжения, ароилхлориды идентифицируют по полосе 1748 см^{-1} , обусловленной резонансом Ферми полосы валентных колебаний C=O с обертоном полосы 884 см^{-1}

Амиды кислот.



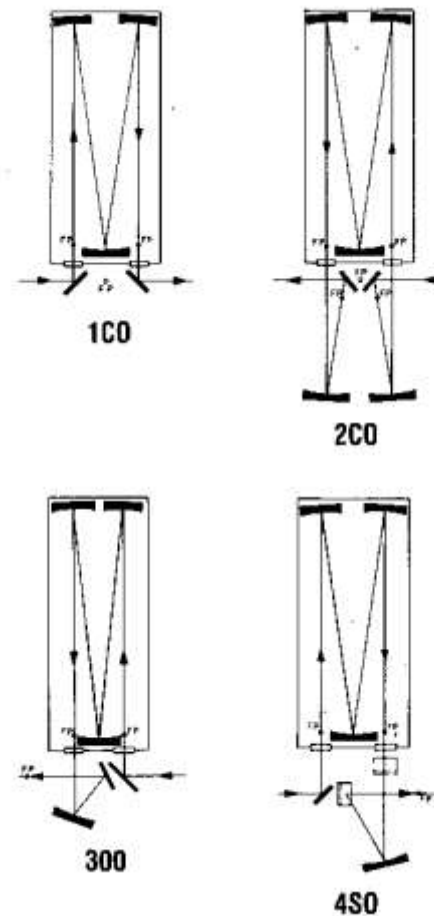
Валентные колебания N–H первичного амида, связанной водородными связями: антисимметричные 3352 см⁻¹, симметричные 3198 см⁻¹; перекрывание валентного колебания C=O и полосы Амид I: 1679 см⁻¹ (см. табл. 2.6); деформационное колебание N–H (полоса Амид II): 1617 см⁻¹; валентное колебание C–N: 1432 см⁻¹; широкая полоса деформационного внеплоскостного колебания N–H: 700–600 см⁻¹

Методы подготовки проб в ИК спектроскопии и их влияние на ИК спектры.

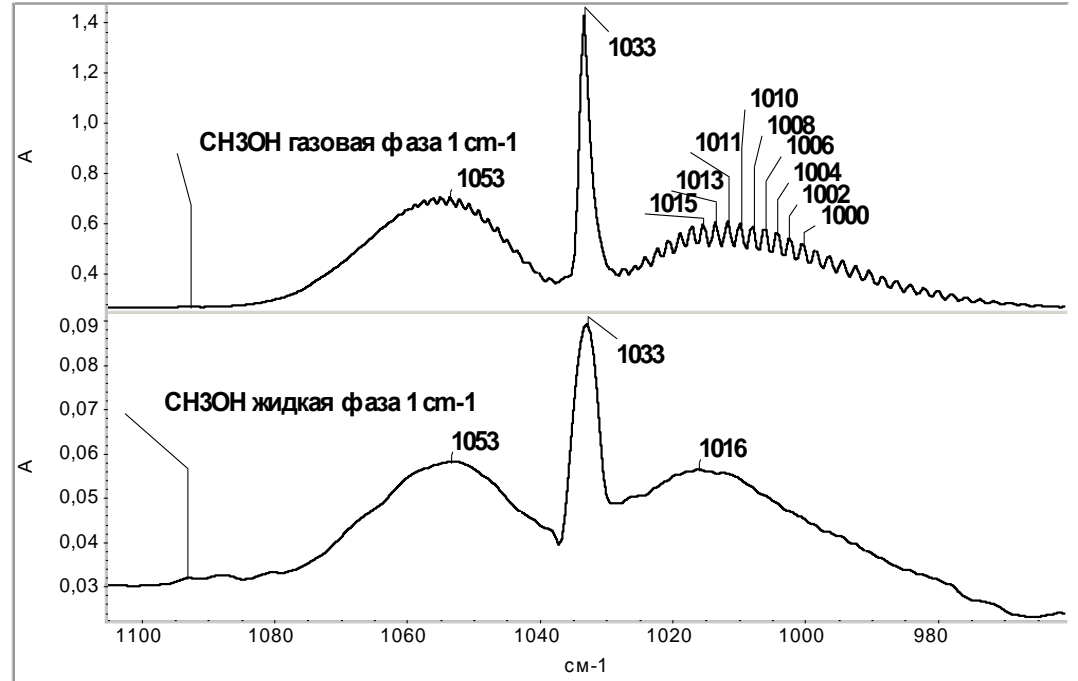
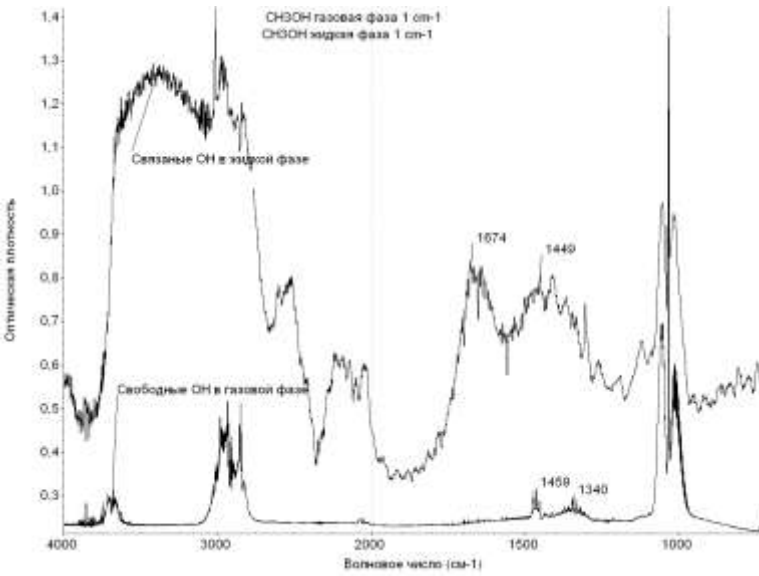
Примеры задач, решаемых методами колебательной спектроскопии.

- **Идентификация** неизвестного соединения проводится путём сопоставления экспериментального ИК спектра со спектром известного соединения из атласа спектров, из базы данных или на основании литературных сведений.
- При этом нужно обращать внимание на *условия приготовления пробы* и её агрегатное состояние, так как эти факторы могут существенно влиять на экспериментальный спектр.

Методы подготовки проб. Газы



ИК спектры метанола в жидком и газообразном состояниях.



Методы подготовки проб. Жидкости и твёрдые вещества.

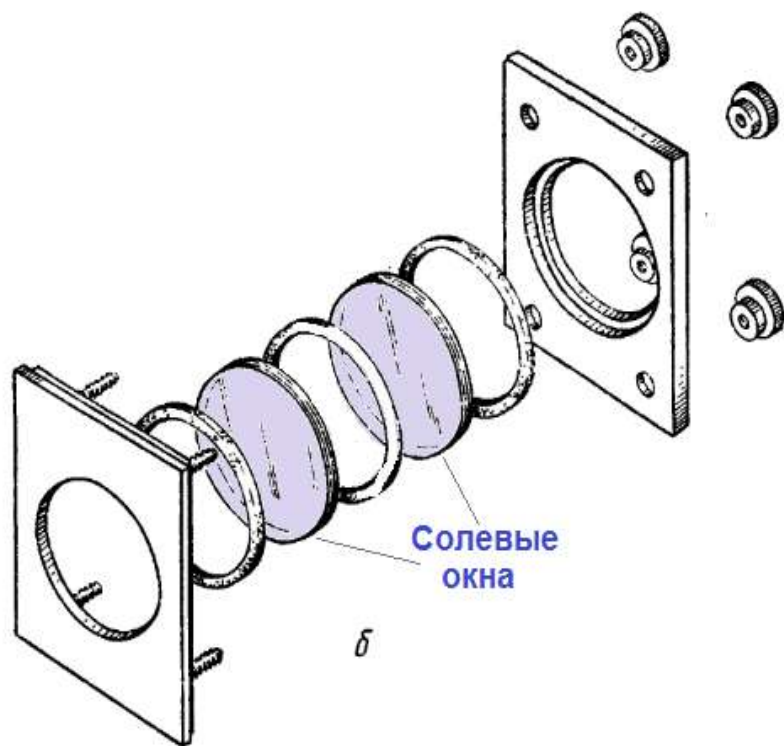


Рис. II. 25. Кюветы для ИК-спектрофотометров:
б — разборная жидкостная кювета

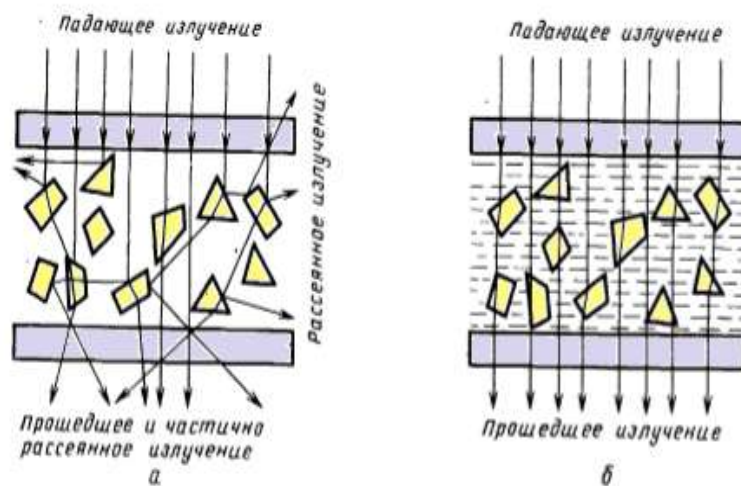
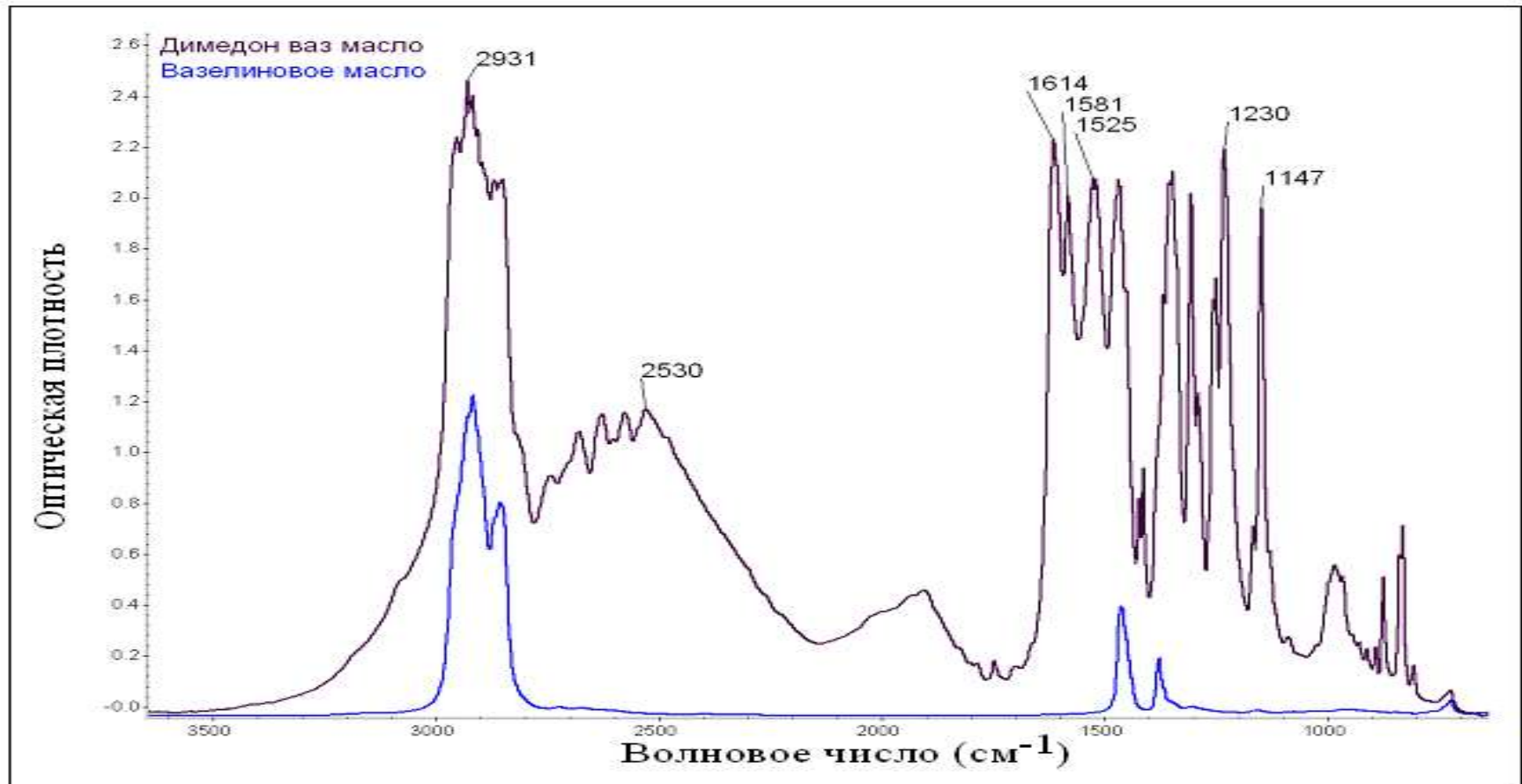
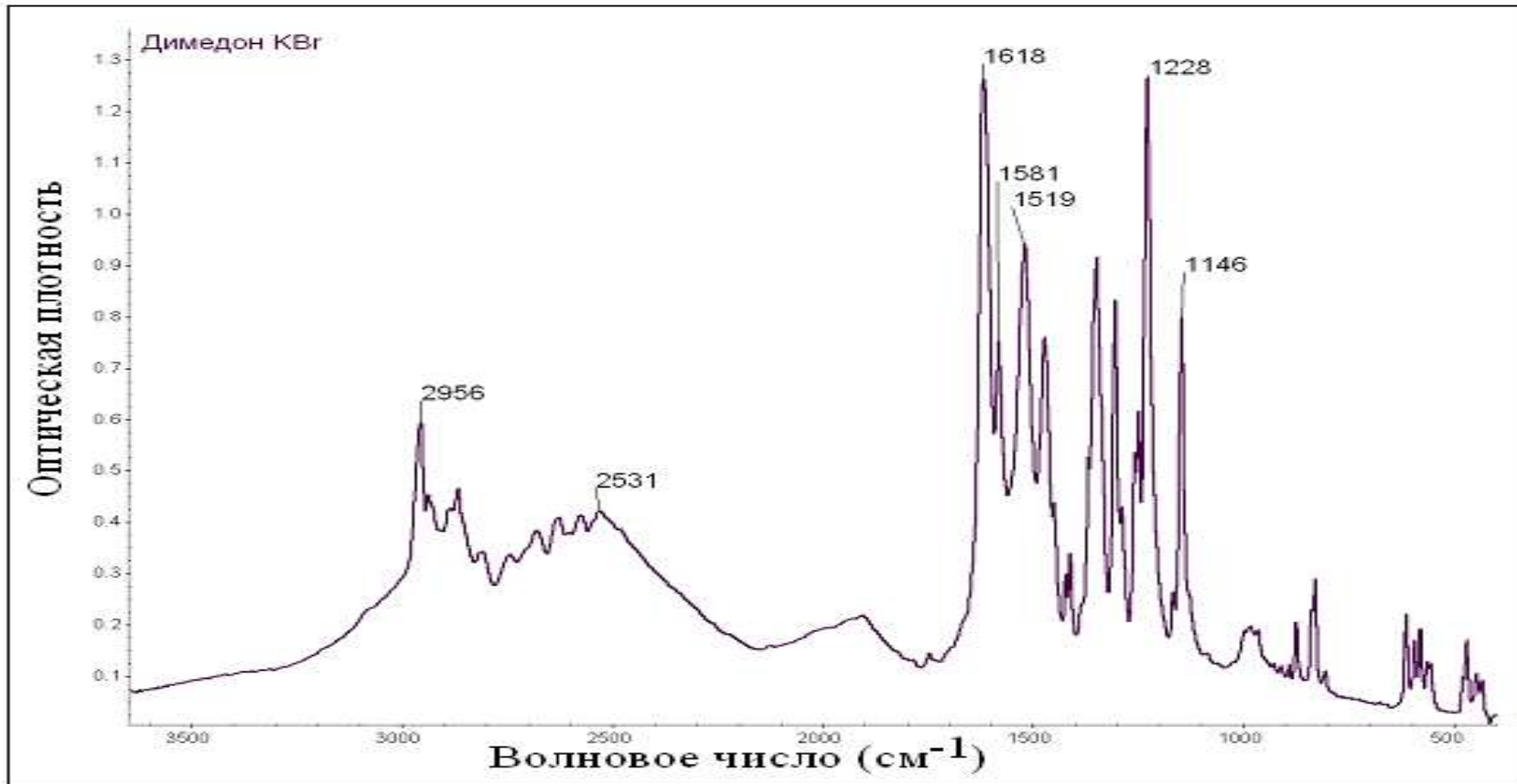


Рис. II. 26. а — Прохождение света через кювету с мелкими кристалликами; б — прохождение света через кювету с мелкими кристалликами, помещенными в иммерсионную среду

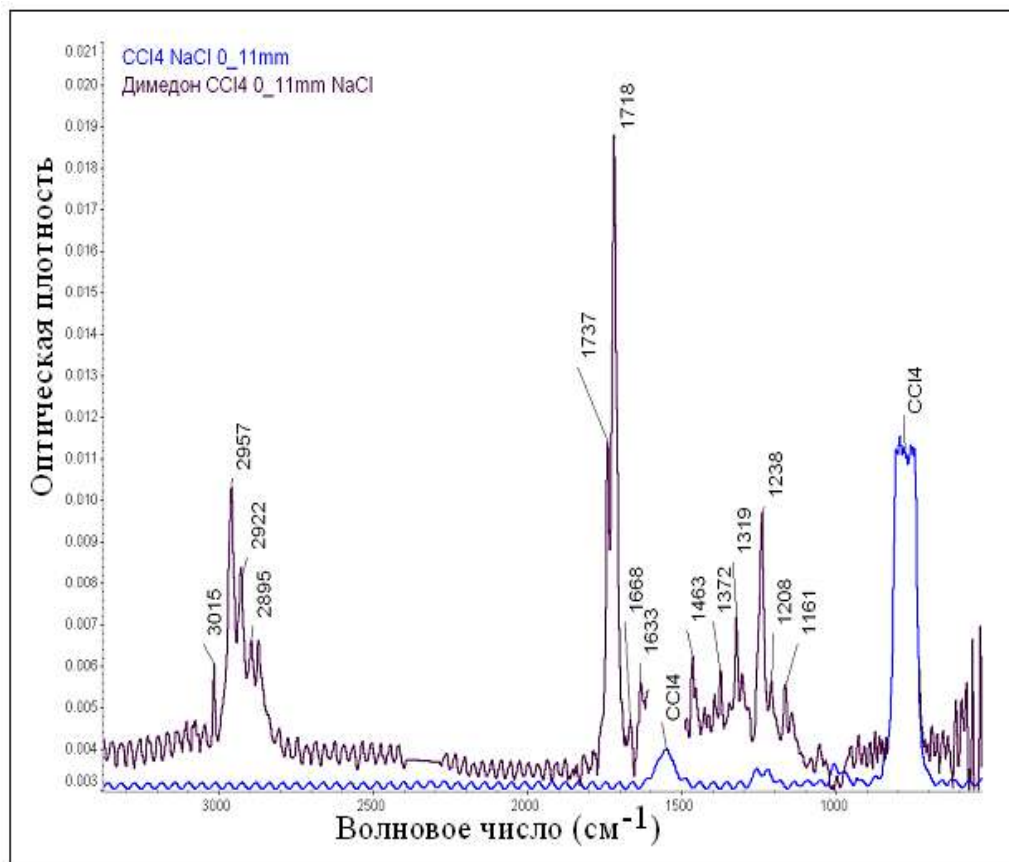
Влияние метода приготовления пробы на ИК спектр димедона (вазелиновое масло).



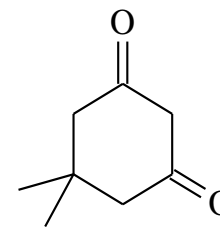
Влияние метода приготовления пробы на ИК спектр димедона (таблетка KBr).



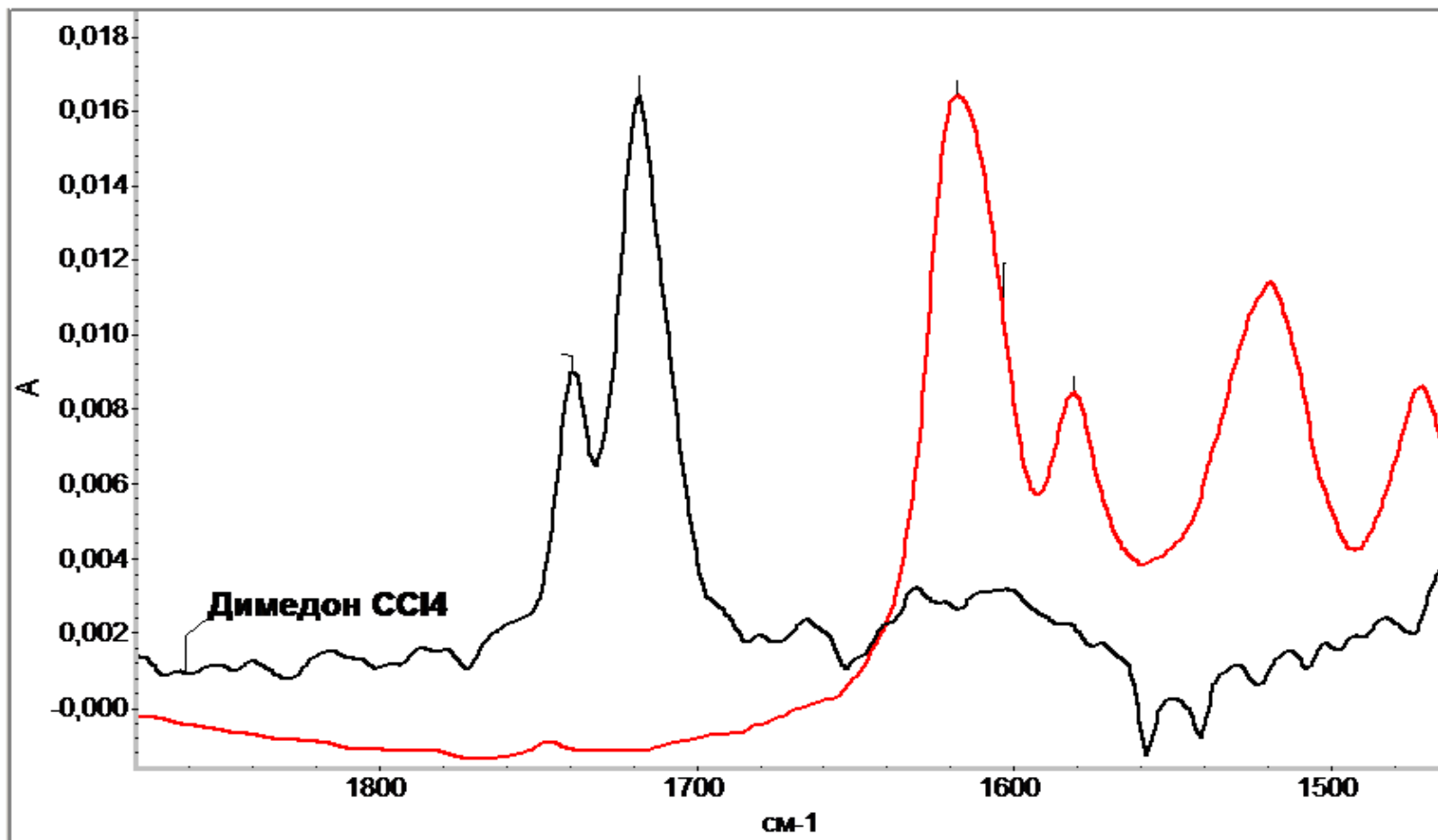
Влияние метода приготовления пробы на ИК спектр димедона (раствор в CCl_4).



- Спектр раствора димедона в неполярном четырёххлористом углероде. Кювета с окнами из NaCl .



Участок ИК спектра димедона в KBr и в CCl_4 .



Интерпретация ИК спектров.

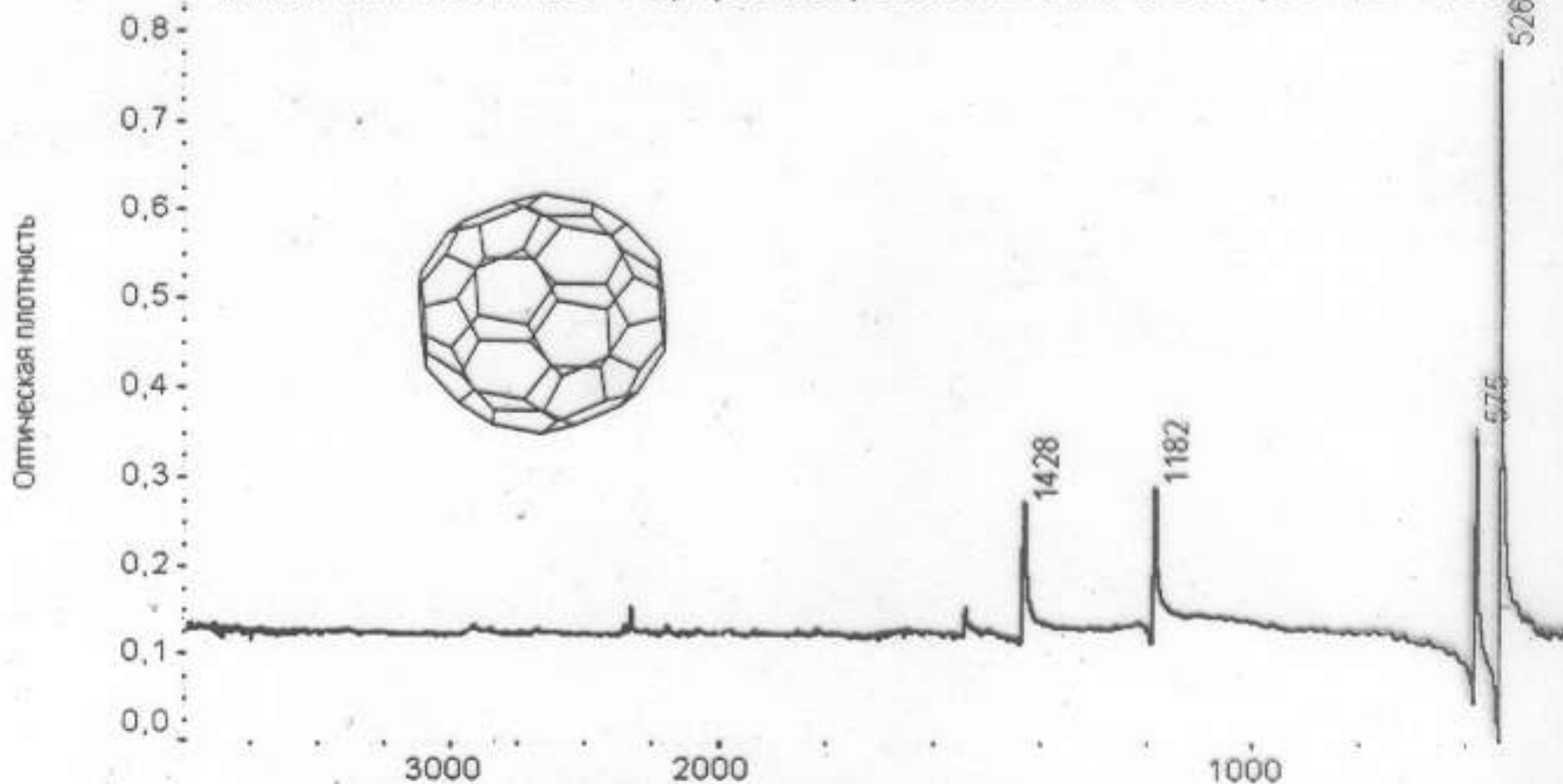
Требования к спектрам.

1. Спектр должен быть достаточно интенсивным и хорошо разрешенным.
2. При съемке спектра нужно использовать достаточно чистый образец.
Желательна хоматографическая чистота.
3. Спектрофотометр должен быть прокалиброван так, чтобы волновые числа или длины волн наблюдаемых полос соответствовали их истинным значениям. Калибровку спектрометра необходимо выполнять по подходящим стандартам, таким как полистирол или пары воды.
4. Должен быть описан метод подготовки пробы. При работе с раствором должны быть указаны растворитель, концентрация и толщина кюветы.

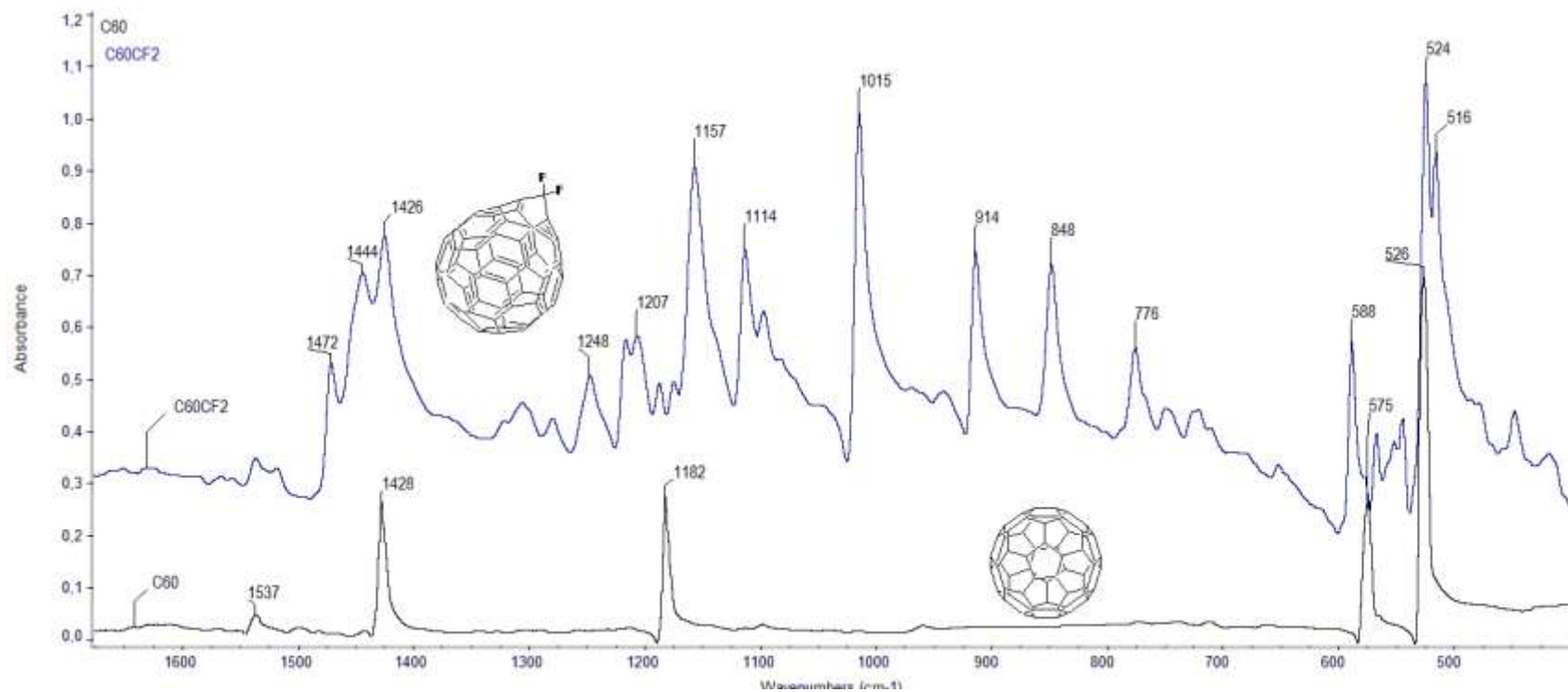
ИК спектр фуллерена, симметрия $C_{60} I_h$

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

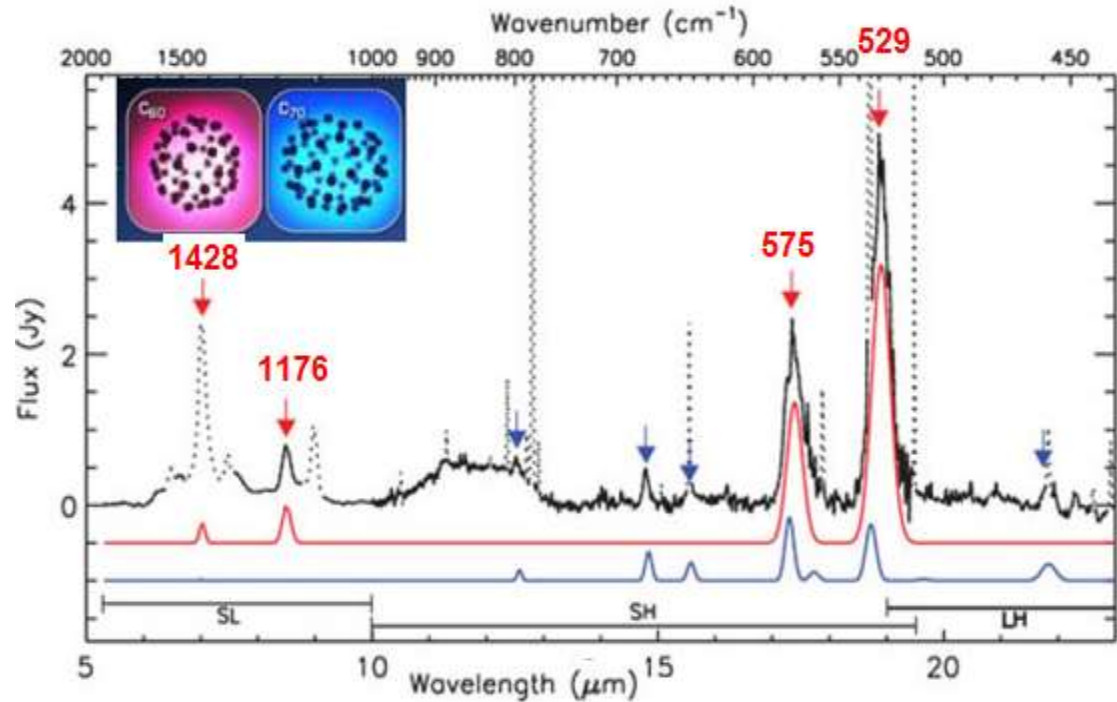
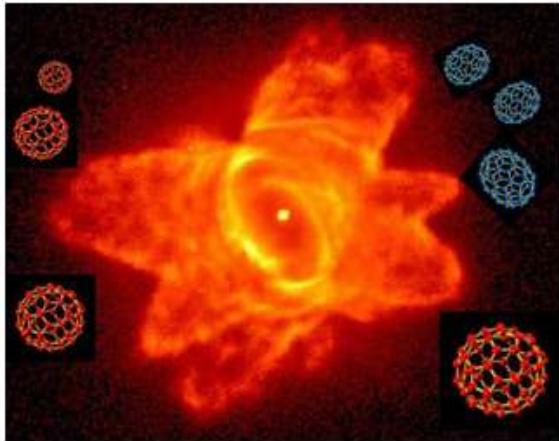
* Пт Янв 09 18:01:14 2004 ГЦК (standart) возгонка 18 мм слабое растирание, st-01 *



Нарушение симметрии молекулы фуллерена при фторировании

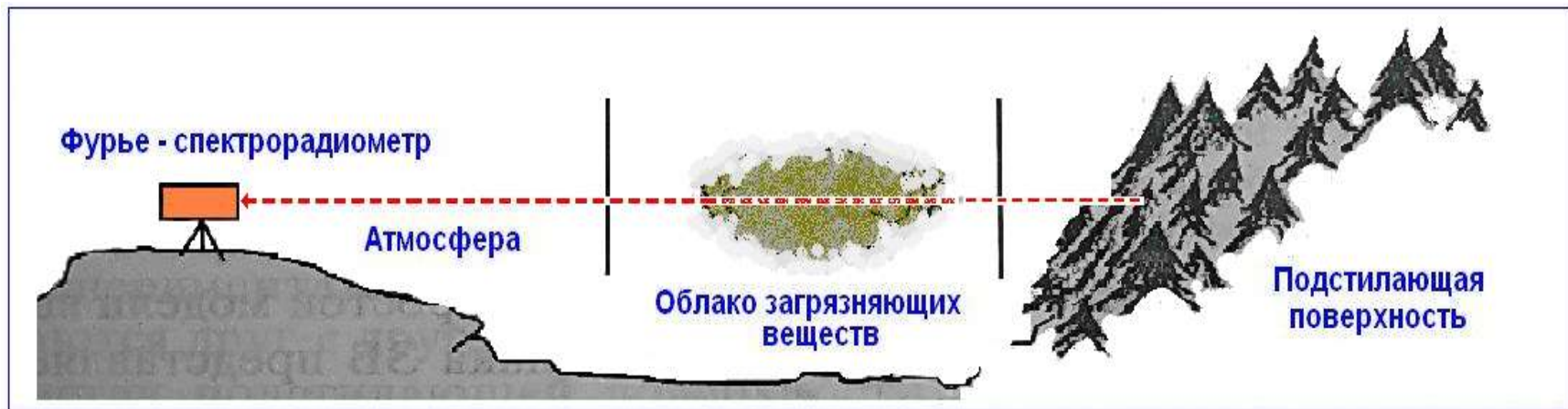


Фуллерены в космосе



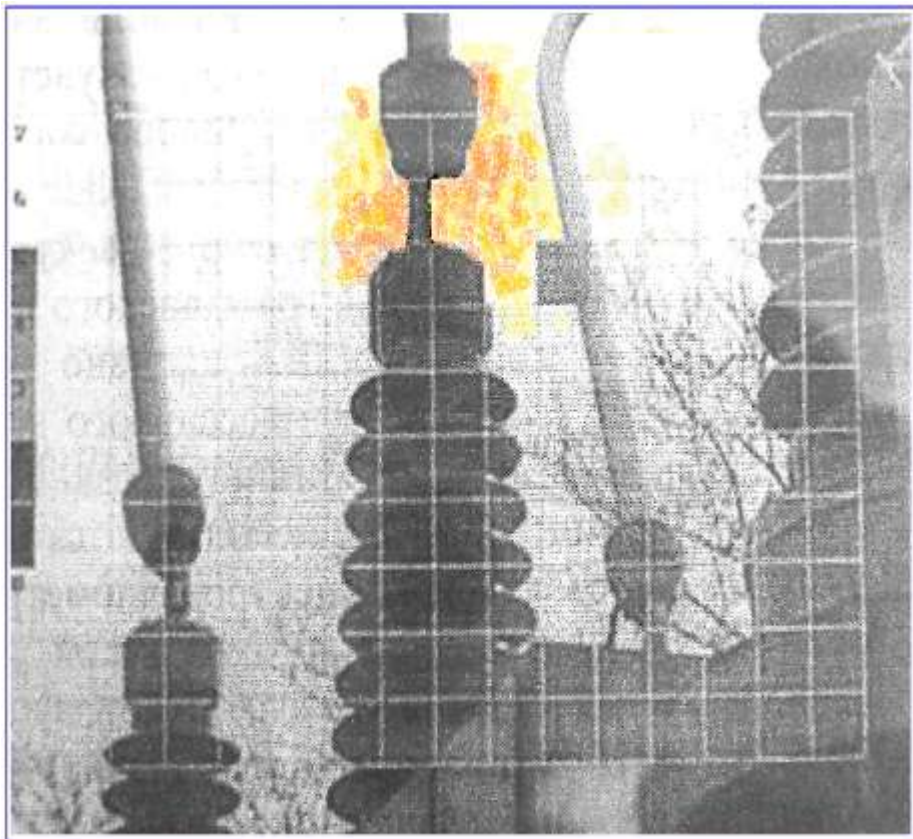
- Группа исследователей из Univ. of Western Ontario(Канада) и SETI Institute(США) под руководством астронома J. Cami изучила спектры туманности Тс 1, полученные с помощью космического телескопа Spitzer с ИК-спектрографом (IRS), идентифицировали молекулы С60 и С70. Планетарная туманность Тс 1 находится в созвездии Жертвенника (*Ara*) в Южном полушарии, примерно на расстоянии 6500 световых лет.
- **В спектре излучения наблюдаются полосы С60 1428; 1176; 575 и 529 см-1 и более слабые полосы С70.**

Дистанционный мониторинг атмосферы методами Фурье-спектроскопии (беспроботборный контроль).



Упрощённая схема пассивной методики дистанционной регистрации ИК спектров. Спектр сравнения – собственное тепловое излучение подстилающих поверхностей (атмосфера, земля, здания, облака и др.).

Дистанционный мониторинг атмосферы методами Фурье-спектроскопии (беспроботборный контроль).



Дистанционное обнаружение и индикация утечки газообразного диэлектрика и хладагента гексафторида серы из высоковольтного трансформатора. Панорамный Фурье спектрометр.

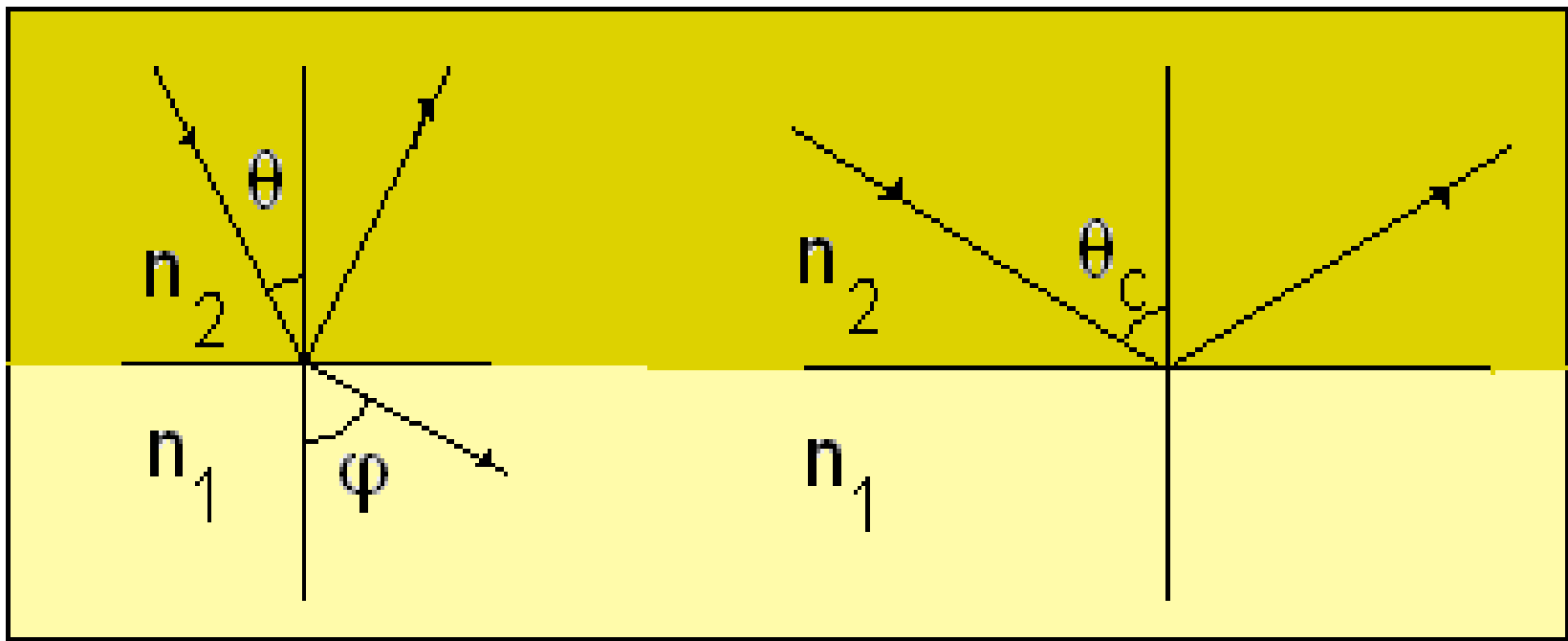
ИК спектроскопия внутреннего отражения.

Нарушенное полное внутреннее отражение
НПВО,

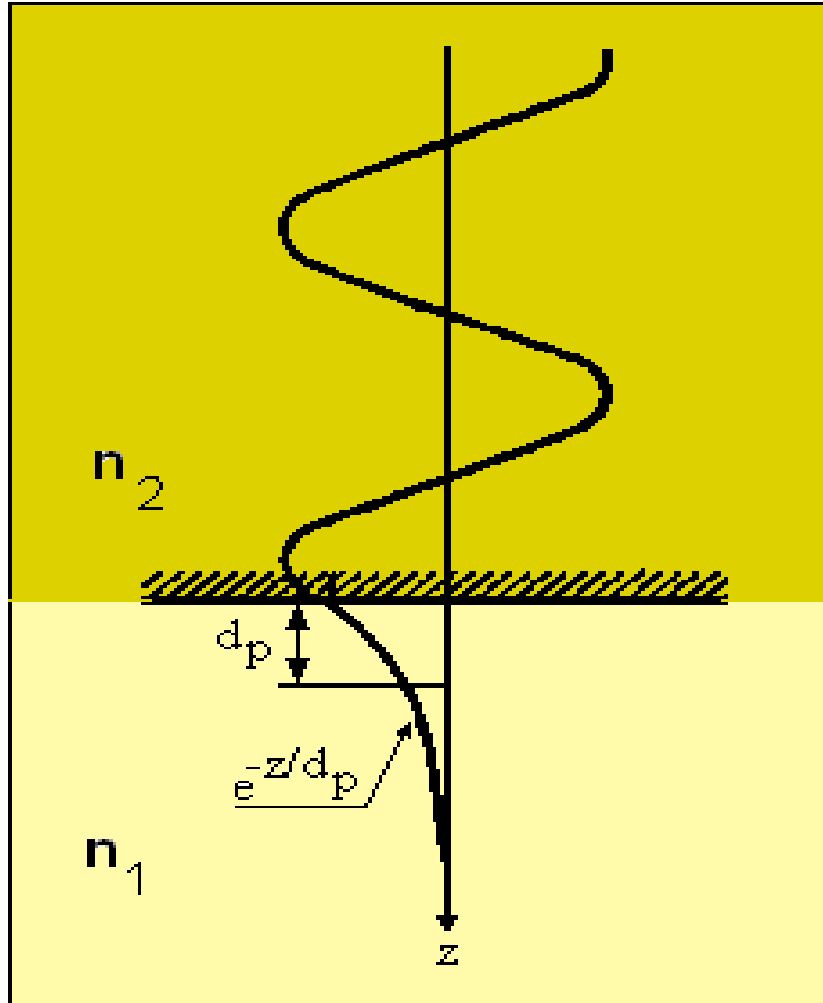
Многokратное нарушенное полное внутреннее
отражение МНПВО,

Attenuated Total Reflection ATR.

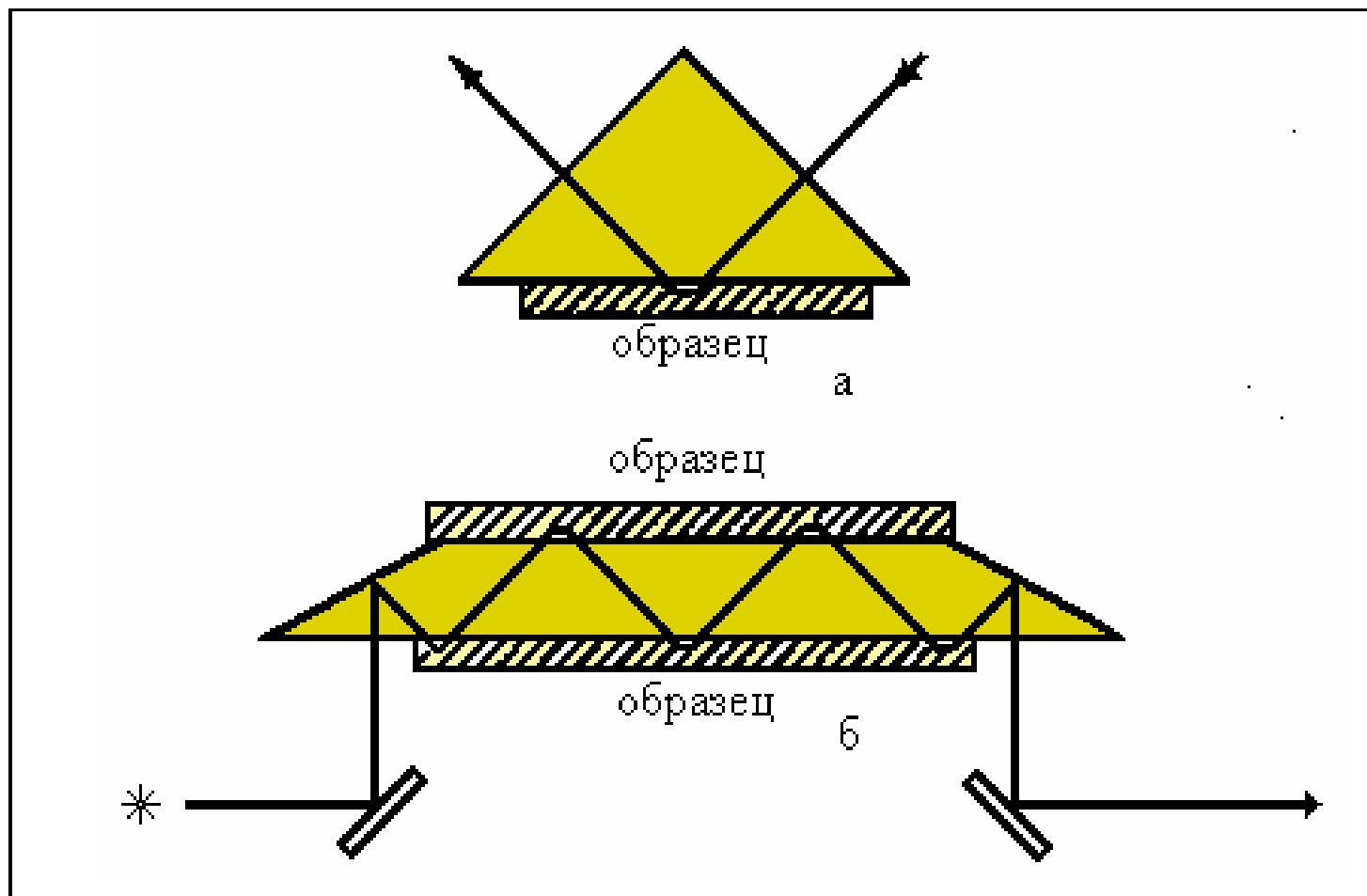
Полное внутреннее отражение



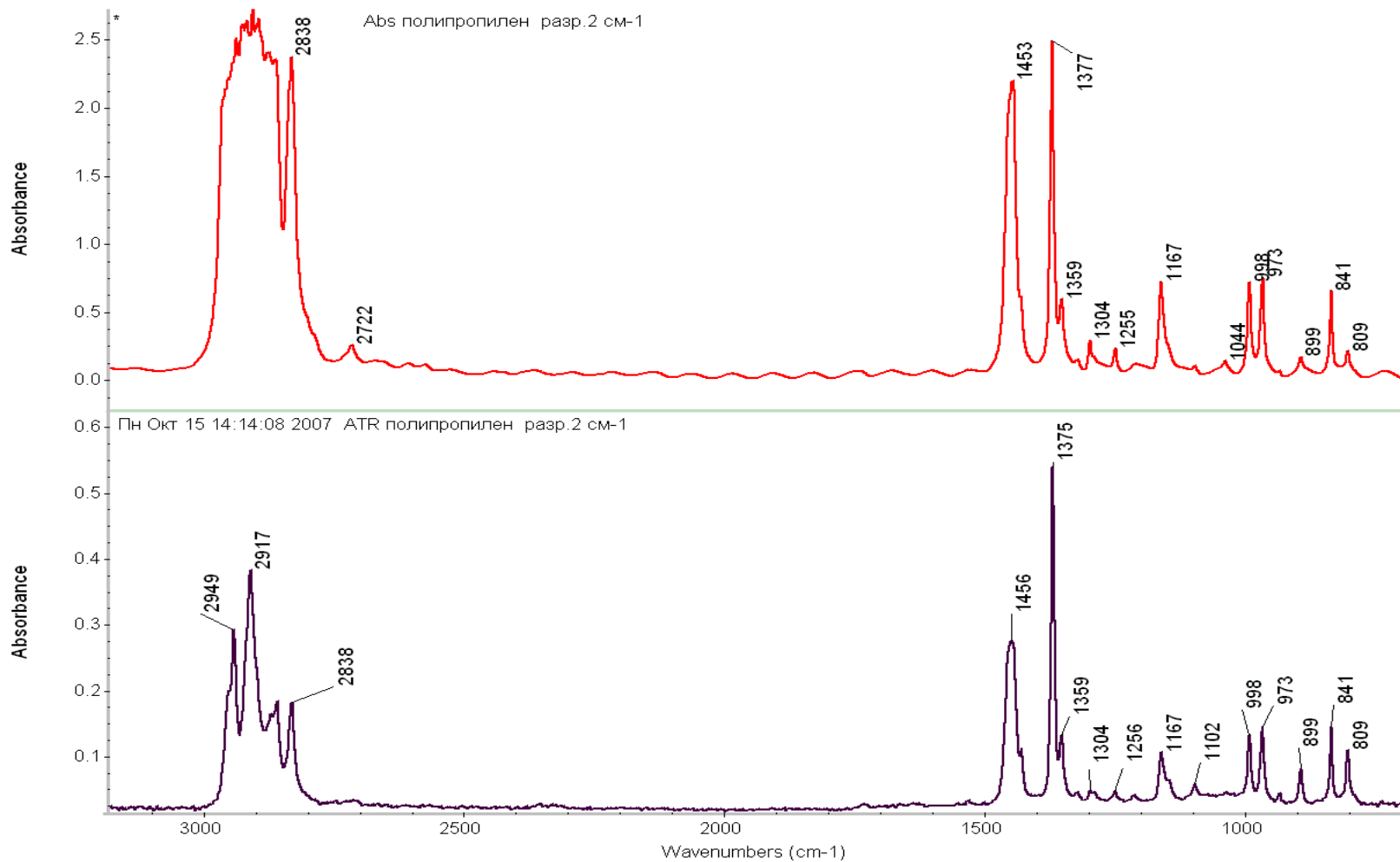
Проникновение излучения в оптически менее плотную среду при полном внутреннем отражении.



Схемы приставок НПВО и МНПВО (многократное НПВО)

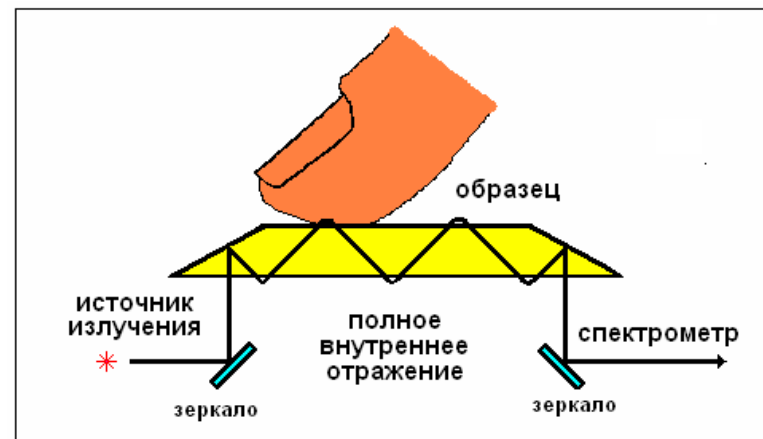


ИК спектры пропускания и МНПВО (ATR) полипропиленовой плёнки.

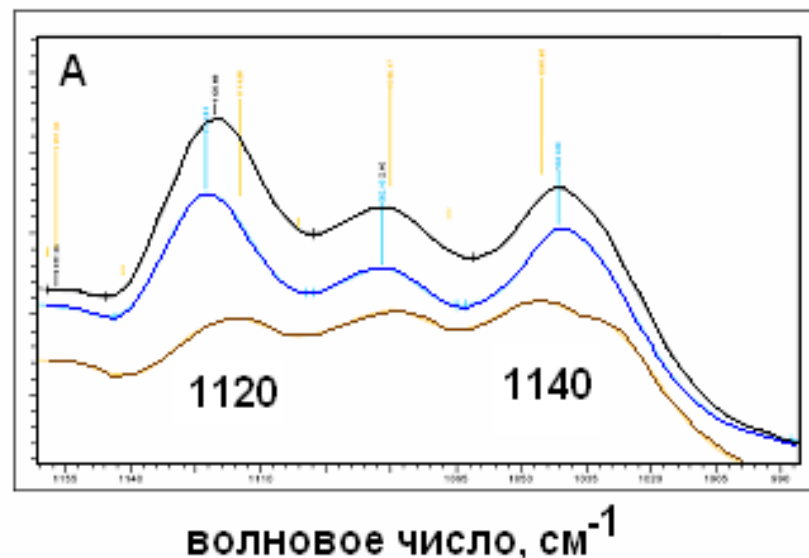


Мониторинг поверхности кожи – идентификация биомолекул *in vivo* методом ИК спектроскопии внутреннего отражения.

- Схема использования внутреннего отражения (НПВО) для регистрации спектров без предварительной пробоподготовки. В пластине из высокопреломляющего материала происходит полное внутреннее отражение ИК излучения, при котором электромагнитные волны проникают в оптически менее плотную среду.



- Внизу спектр НПВО кожи здорового человека, $A_{1120} < A_{1040}$, средний спектр (синий) и верхний спектр (чёрный) отвечает начальной стадии и более тяжёлой форме диабета, $A_{1120} > A_{1040}$.



Конец.