ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфракрасная спектроскопия

- ИКС – раздел молекулярной оптической спектроскопии, излучающей спектры поглощения и отражения электромагнитных волн в ИК области (от 0,78 до 1000 мкм или 12820–10 $см^{-1}$).
- Рабочий диапазон обычных лабораторных ИК-спектрометров составляет от 2,5 мкм до 25 мкм (4000–400 $см^{-1}$), именно в этом диапазоне большинство органических веществ поглощает колебательную энергию.
- Для изучения спектров в других диапазонах необходимо специальное оборудование.

Колебательно-вращательный спектр

- ИК-Спектры возникают в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы.
- При этом изменяются также и вращательные уровни энергии и ИК-спектры являются ***колебательно-вращательными***.
- Так, например, разность энергий между ближайшими электронными уровнями порядка 2–10 эВ, колебательными – 0,05–0,5 эВ, вращательными – 0,005–0,025 эВ.

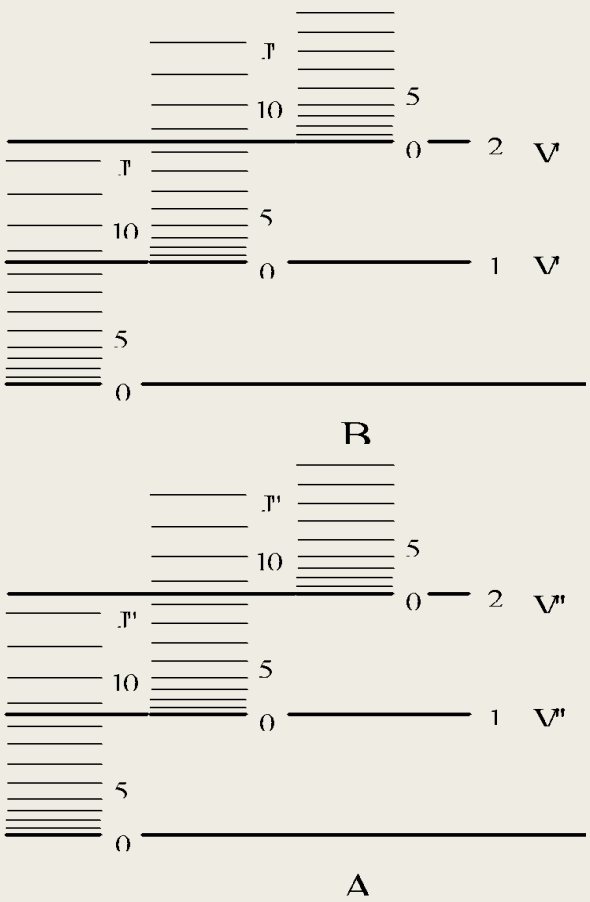
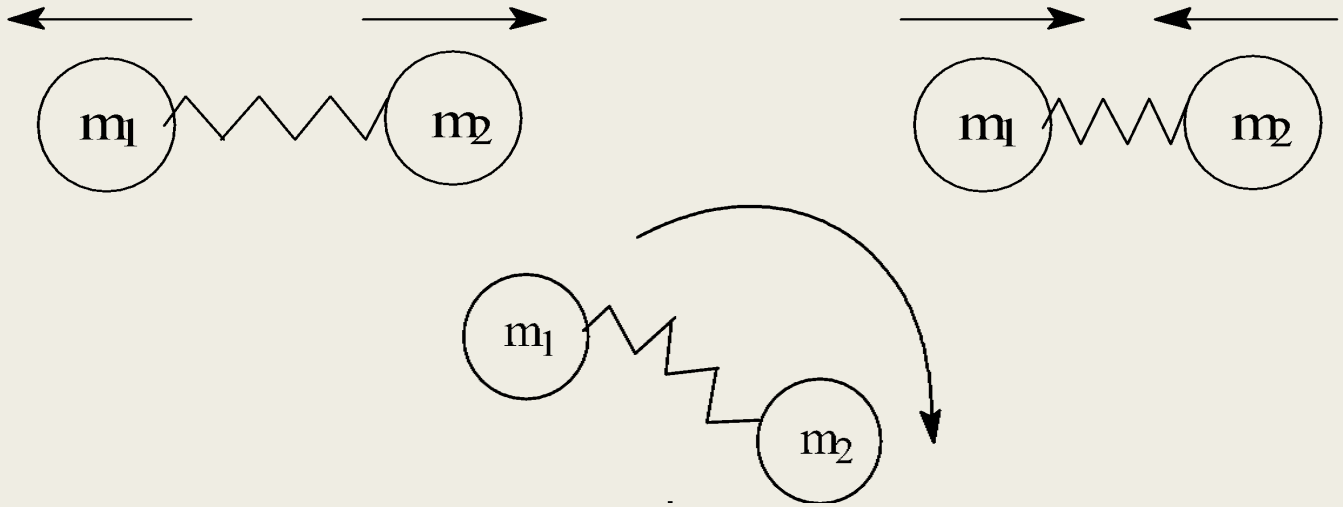


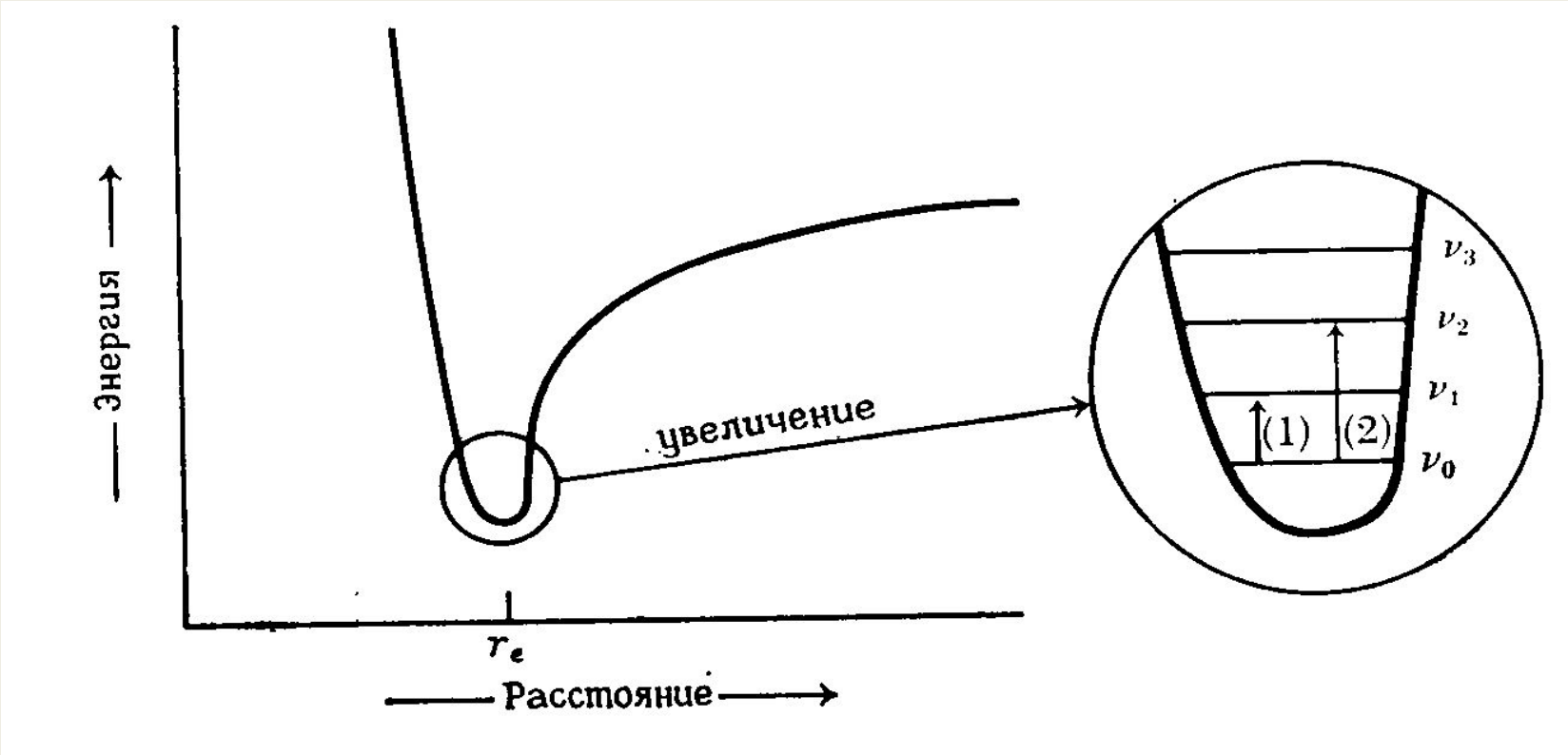
Схема уровней двухатомной молекулы

Типы колебаний

- При поглощении инфракрасного излучения происходит ***изменение*** либо ***длин связей***, либо ***углов между связями***. Это означает, что в зависимости от частоты поглощенного излучения начинает периодически растягиваться определенная связь или искажаться определенный угол между связями.



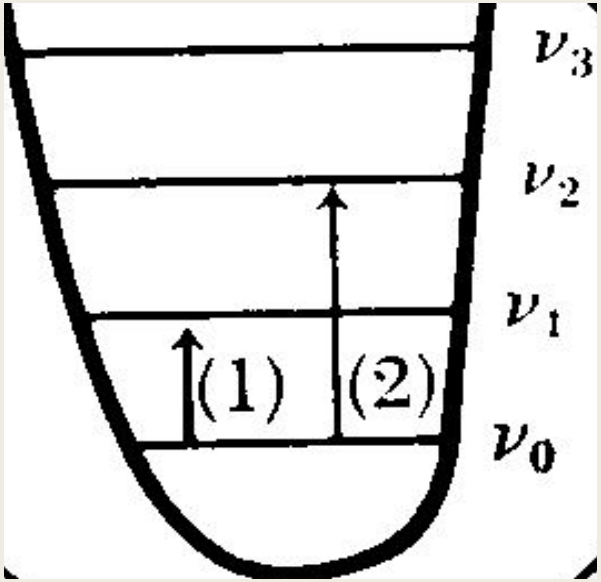
Кривая энергии двухатомной молекулы



Основное колебание связи

$$\Delta E = h\nu_1 - h\nu_0.$$

- Колебание, отвечающее переходу $\nu_0 \rightarrow \nu_1$, называется ***основным колебанием связи***.



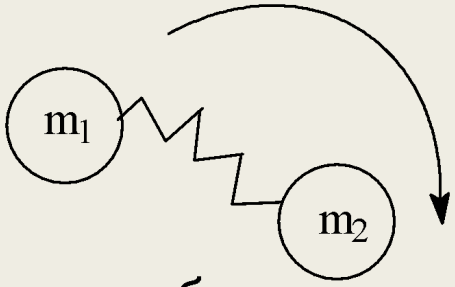
ИК-спектр

- Колебательные уровни молекул квантованы, энергия переходов между ними и, следовательно, частоты колебаний могут иметь только строго определенные значения.
- Поглощая квант света, молекула может переходить на более высокий колебательный уровень, обычно из основного колебательного состояния в возбужденное.
- Поглощаемая энергия изменяется не непрерывно, а ступенчато, что на спектре отражается как ряд пиков (полос поглощения).

Основные типы колебаний

- Основными видами колебаний являются ***валентными*** и ***деформационными***.
- Первое связано с изменением длины связи вдоль ее оси, они обозначаются буквой **ν** (ню).
- А другое – с изменением валентного угла (деформацией связи), образованного связями у общего атома, они обозначаются буквой **δ** (дельта).

а



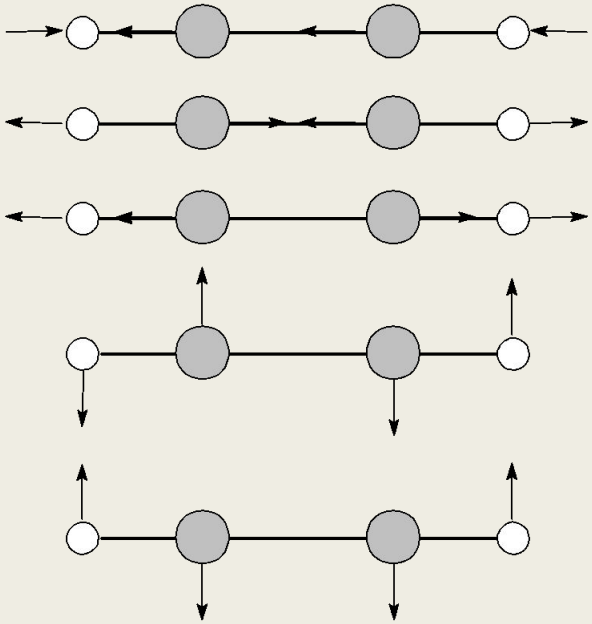
б

Число колебаний

- В многоатомных молекулах, где имеется множество связей, соответственно возрастает и число теоретически возможных колебаний.
- Каждый атом имеет три степени свободы, соответствующие декартовым координатам (X, Y, Z), необходимым для описания его положения относительно двух атомов в молекуле.
- Поэтому молекула из N атомов имеет $3N$ степеней свободы.
- Так, если нелинейная молекула построена из N атомов, где $N > 2$, то теоретически она может претерпевать $3N - 6$ основных типов колебаний (мод), из которых $N - 1$ являются валентными, а $2N - 5$ – деформационными.
- Для линейных молекул число мод равно $3N - 5$, так как для описания вращения требуется только две степени свободы.

Колебания молекулы ацетилена

- Ацетилен H–C≡C–H, линейная молекула, следовательно, выполняется формула $3N - 5 = 3 \cdot 4 - 5 = 7$ основных типов колебаний.



ν_{as}(C—H) = 3374 см$^{-1}$ (с.)

ν_{s}(C—H) = 3287 см$^{-1}$ (сл.)

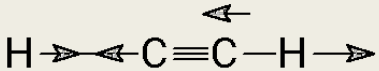
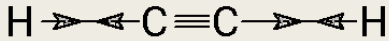
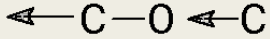
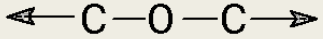
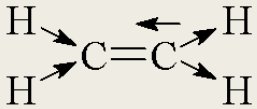
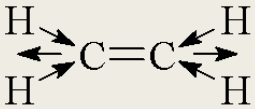
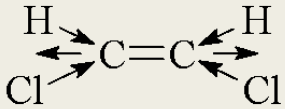
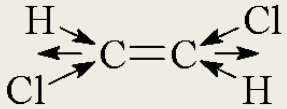
ν_{s}(C≡C) = 1974 см$^{-1}$ (оч. сл.)

δ_{as}(C—H) = 729 см$^{-1}$ (с.)
дважды вырожденные - идентичные во взаимно перпендикулярных плоскосях

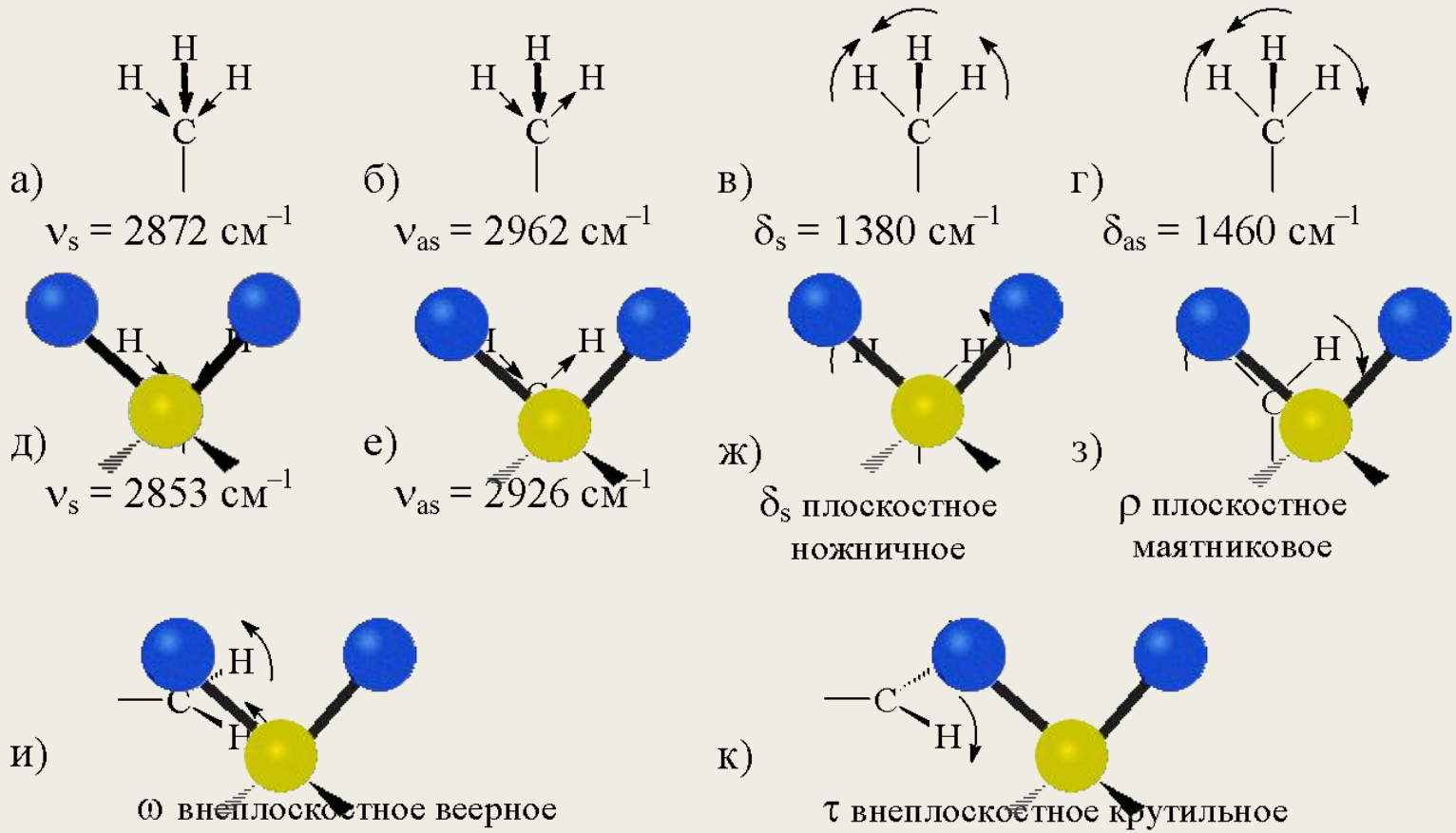
δ_{s}(C—H) = 700 см$^{-1}$ (сл.)
дважды вырожденные

Колебания молекулы ацетилена

Типы колебаний активных и неактивных в ИК-спектрах

Активные	Неактивные
	
	
	
	

Колебания углерод-водородных связей в алкилных группах



Колебательное взаимодействие и обертоны

- Другие полосы поглощения, соответствующие переходам (возбуждениям) на более высокие уровни (например, переход $v_0 \rightarrow v_2$), называются ***обертонами***.
- Обертоны или гармоники – всегда более слабые поглощения, чем соответствующие основные поглощения: для первого обертона она составляет 1–10 % от интенсивности основного колебания.

Колебательное взаимодействие и обертоны

- Третий обертон обнаружить обычно не удается.
- Обертоны встречаются на частотах, приближенно кратных основным частотам ν (2 ν или 3 ν и т.д.).
- Возможны взаимодействия между обертонами и соответствующими основными колебаниями.
- Последнее явление называют «***резонансом Ферми***», вызывающие аномальное увеличение интенсивности полосы обертона или составной частоты.

Число полос в спектре

Таким образом, число полос в спектре не всегда равно числу степеней свободы по следующим причинам:

- Наличие полос поглощения, выходящих за возможность предела прибора.
- Наличие полос поглощения слабых для наблюдения.
- Вырожденные колебания.
- Слияние полос (частоты одинаковые).
- Ряд частот являются неактивными в ИК-спектре, т. к. при соответствующих колебаниях нет изменения дипольного момента μ, что делает не возможным их взаимодействие с осциллирующим полем.

Частота и интенсивность поглощения

- В идеальном варианте валентное колебание связи описывается законом Гука, согласно которому степень растяжения связи пропорциональна растягивающей силе, действующей на эту связь.

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

где с – скорость света, см/с;

- k – валентная силовая постоянная (отражающая прочность связи), дин/см;
- μ – приведенная масса связи, г, равная $m_{А} \cdot m_{Б} / m_{А} + m_{Б}$ ($m_{А}$ и $m_{Б}$ – массы двух атомов, соединенных этой связью).

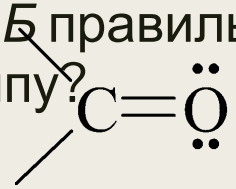
Валентные силовые постоянные химических связей

- Силовые константы для простой $(4{,}5–8)\cdot10^5$, двойной $(8–12)\cdot10^5$ и тройной связи $(13–18)\cdot10^5$ дин/см.

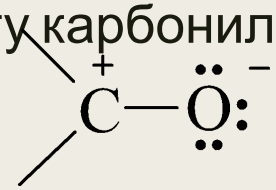
Связь	C–C	C–C≡	C–H	≡C–H	C=C	C=O	C≡C	C≡N
$k\cdot10^5$, дин/см	4,5	5,2	4,8	5,9	9,6	12,1	15,6	17,7

Задача:

- Рассчитайте силовую константу валентных колебаний с частотой 1742 см$^{-1}$ для карбонильной группы в циклопентаноне. Основываясь на полученном результате, укажите, какое распределение электронов *А* или *Б* правильнее представляет эту карбонильную группу?



А



Б

Решение:

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

$$1742 = \frac{1}{2\cdot 3{,}14\cdot 3\cdot 10^{10}}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$3{,}28\cdot 10^{14} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$m_C = 12{,}0/6{,}02\cdot 10^{23} = 1{,}99\cdot 10^{-23}$,

$m_O = 16{,}0/6{,}02\cdot 10^{23} = 2{,}66\cdot 10^{-23}$,

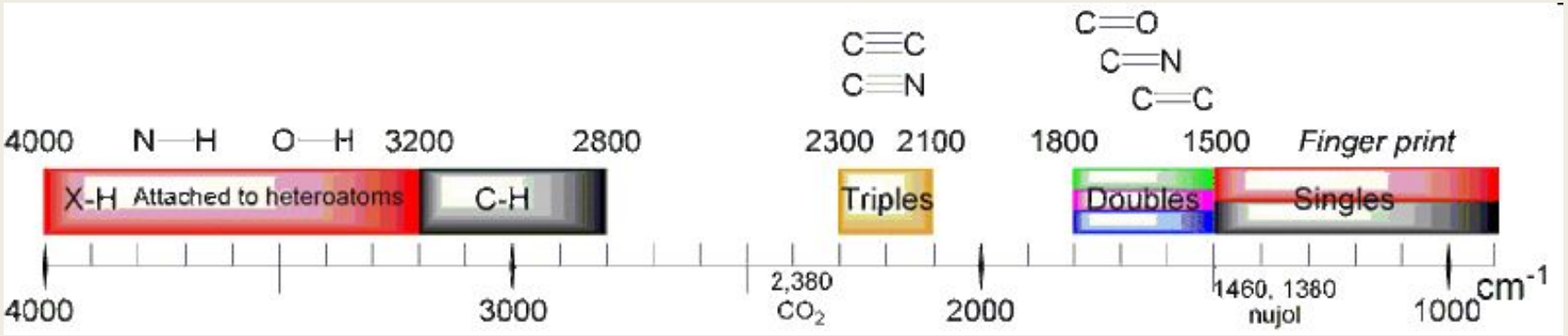
$\mu = 1{,}14\cdot 10^{-23}$

$$3{,}28\cdot 10^{14} = \sqrt{\frac{k}{1{,}14\cdot 10^{-23}}}$$

$k = 12{,}3\cdot 10^{5}$ дин/см

Основные закономерности, влияющие на частоту колебаний

- Энергия колебательного перехода, как и частота данного колебания, прямо пропорциональна кратности связи и обратно пропорциональна массе атомов, связанных этой связью.



Основные закономерности, влияющие на частоту колебаний

- Таким образом, каждая функциональная группа имеет собственную, присущую ей частоту колебаний, которая незначительно меняется при переходе от молекулы к молекуле.
- Эта частота называется ***характеристической частотой колебания*** данной группы.
- Итак, валентные колебания имеют большую частоту, чем деформационные ($\Delta v \approx 1000$ см$^{-1}$).
- Частота антифазного (as) всегда выше, чем синфазного (s), различие между ними небольшое ($\Delta v \approx 100$ см$^{-1}$).

Интенсивность полос поглощения

- Абсолютная интенсивность полос поглощения в инфракрасной спектроскопии не столь важна, как в электронной спектроскопии.
- Интенсивность выражают как ***поглощение*** (А) или ***пропускание*** (Т) интенсивного потока в процентах или ее вообще не измеряют.
- Как правило, полосы поглощения в соответствии с их интенсивностью подразделяют на сильные (с.), средние (ср.) и слабые (сл.).

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Практическое применение инфракрасной спектроскопии

Применение ИКС

- для обнаружения определенных функциональных групп в молекуле изучаемого соединения;
- для анализа смесей и идентификации чистых веществ путем сравнения их спектров со спектрами ***аутентичных*** (подлинных) образцов (с помощью информационно-поисковых систем путем автоматического сравнения анализируемого спектра со спектрами, хранящимися в памяти ЭВМ;
- для количественного анализ (погрешность, как правило, составляет доли процента);
- для идентификации новых веществ (молекулы могут содержать до 100 атомов) применяют системы искусственного интеллекта.

Применение ИКС

- для получение сведений о параметрах молекулярных моделей
- для идентификации пространственных и конформационных изомеров, изучения внутри- и межмолекулярных взаимодействий, характера химических связей, распределение зарядов в молекулах, фазовых превращений, кинетики химических реакций, позволяет регистрировать короткоживущие (время жизни до 10^{-6} с) частицы, уточнять отдельные геометрические параметры, получать данные для вычисления термодинамических функций и др.

Диапазоны волновых чисел

- Наличие изолированной функциональной группы или сочетания нескольких функциональных групп в одной молекуле обусловливает появление характерных полос поглощения, благодаря чему их можно идентифицировать в спектре неизвестного соединения.
- Таким путем с помощью спектров модельных соединений нетрудно отличить, например, кетон от альдегида или амин от амида.
- К сожалению, инфракрасные спектры любых соединений (за исключением самых простых) чрезвычайно сложны, что обычно не позволяет отнести более 10 % полос спектра.

Диапазоны волновых чисел

- Чаще всего наиболее важны диапазоны спектра от 4000 по 2500 см$^{-1}$ и от 2000 до 1500 см$^{-l}$.
- Инфракрасные спектры большинства органических соединений строго индивидуальны, особенно в области 1350–750 см$^{-1}$, которую иногда называют «областью фингерпринта» («отпечатков пальцев»).
- В этом диапазоне расположены полосы, отвечающие различным деформационным колебаниям.

Решение конкретных задач

- обратите внимание на способ подготовки образца и отметьте полосы поглощения, обусловленные растворителем и другими примесями.
- начинайте изучение спектра с диапазона валентных колебаний связей X–H; проверьте правильность отнесений, анализируя другие диапазоны спектра, где следует ожидать присутствия полос, обусловленных соответствующими деформационными колебаниями.
- для обнаружения полярных трупп с кратными связями исследуйте диапазон 1900–1500 см$^{-1}$, обратите внимание на то, что для некоторых из этих групп характерны и деформационные колебания, проявляющиеся в виде полос поглощения в соответствующем диапазоне спектра.

Решение конкретных задач

- найдите в спектре слабые полосы, характерные, например, для алкинов и нитрилов, или полосы комбинационных колебаний ароматических соединений. При необходимости зарегистрируйте спектр еще раз при более высокой концентрации изучаемого вещества.
- отрицательный результат не менее ценен, чем положительный. В то же время необходимо учитывать возможность смещения полос поглощения вследствие эффектов сопряжения функциональных групп.
- наконец, если вы работаете на спектрометре сами, проверьте правильность его калибровки; часто для этого достаточно зарегистрировать спектр определенного соединения, например полистирола, и сравнить его со стандартным спектром.