

Введение в специализацию.

Некоторые вопросы применения спектроскопических методов в органической химии. ИК спектроскопия (лекция 3).



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

АЛКЕНЫ (*продолжение*)

Область валентных колебаний

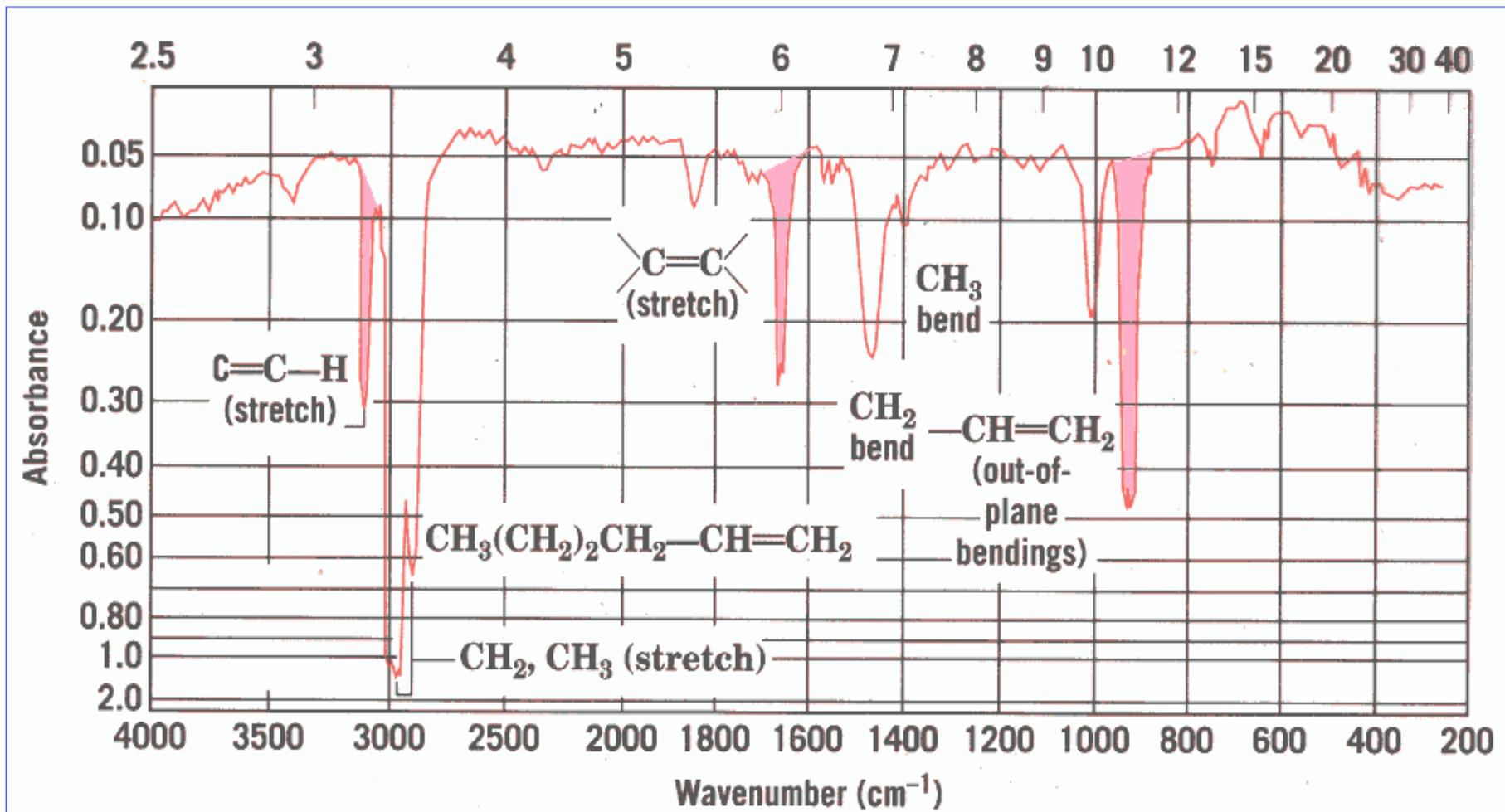
С-Н связей **3020-3080** см^{-1} ,

валентные колебания С=C **1640-1680** см^{-1}

деформационных колебаний

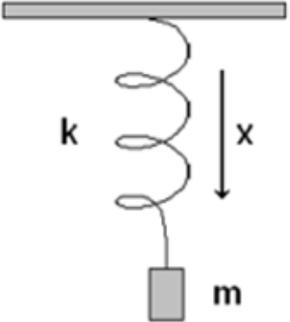
CH_2 **675 – 1000** см^{-1} ,

Алкены. ИК спектр гексена-1.



Решение уравнений колебательного движения в случаях простого гармонического осциллятора и многоатомной молекулы.

Для гармонического осциллятора


$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{k}{m}x$$
$$x = A \cos(2\pi\nu + b)$$
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Число нормальных колебаний N для n -атомных молекул (в основном электронном состоянии).
Для линейной молекулы $N = 3n - 5$ Для нелинейной молекулы $N = 3n - 6$

Для многоатомной молекулы требуется решение векового уравнения в форме Лагранжа

$$\mathbf{T}^{-1}\mathbf{U}\mathbf{L} = \lambda\mathbf{L}, \quad |\mathbf{T}^{-1}\mathbf{U} - \lambda\mathbf{E}| = 0$$

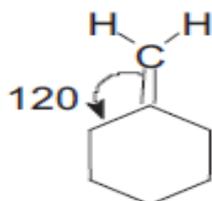
где \mathbf{L} – матрица амплитуд колебаний, \mathbf{E} – единичная матрица,

$\lambda = \nu^2$ – квадраты частот колебаний.

В результате решения системы этих уравнений получаются **частоты и формы** нормальных колебаний.

Циклические алкены (Ларкин, с. 84).

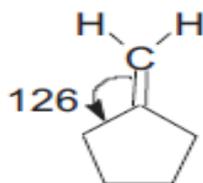
Характер влияния кинематического фактора на волновое число может быть как линейным, так и нелинейным. Кинематические коэффициенты пропорциональны $\cos \tau$, τ – угол между связями.



Calc (cm^{-1}) 1639

Obs (cm^{-1}) 1651

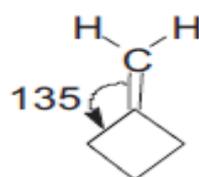
COST -0,5



1661

1657

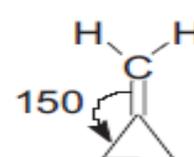
COST -0,59



1696

1678

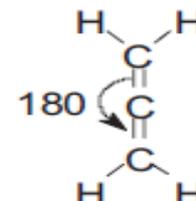
COST -0,71



1756

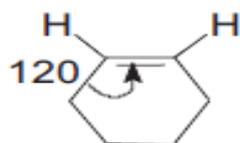
1736

COST -0,87



1957

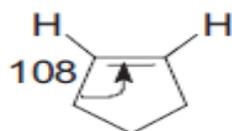
COST -1



Calc (cm^{-1}) 1636

Obs (cm^{-1}) 1646

COST -0,5



1606

1611

COST -0,31



1587

1566

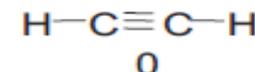
COST 0



1636

1656

COST 0,5



1776

1974

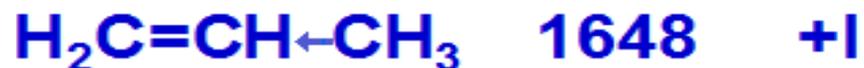
COST 1

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

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

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

Преобладает электронный эффект



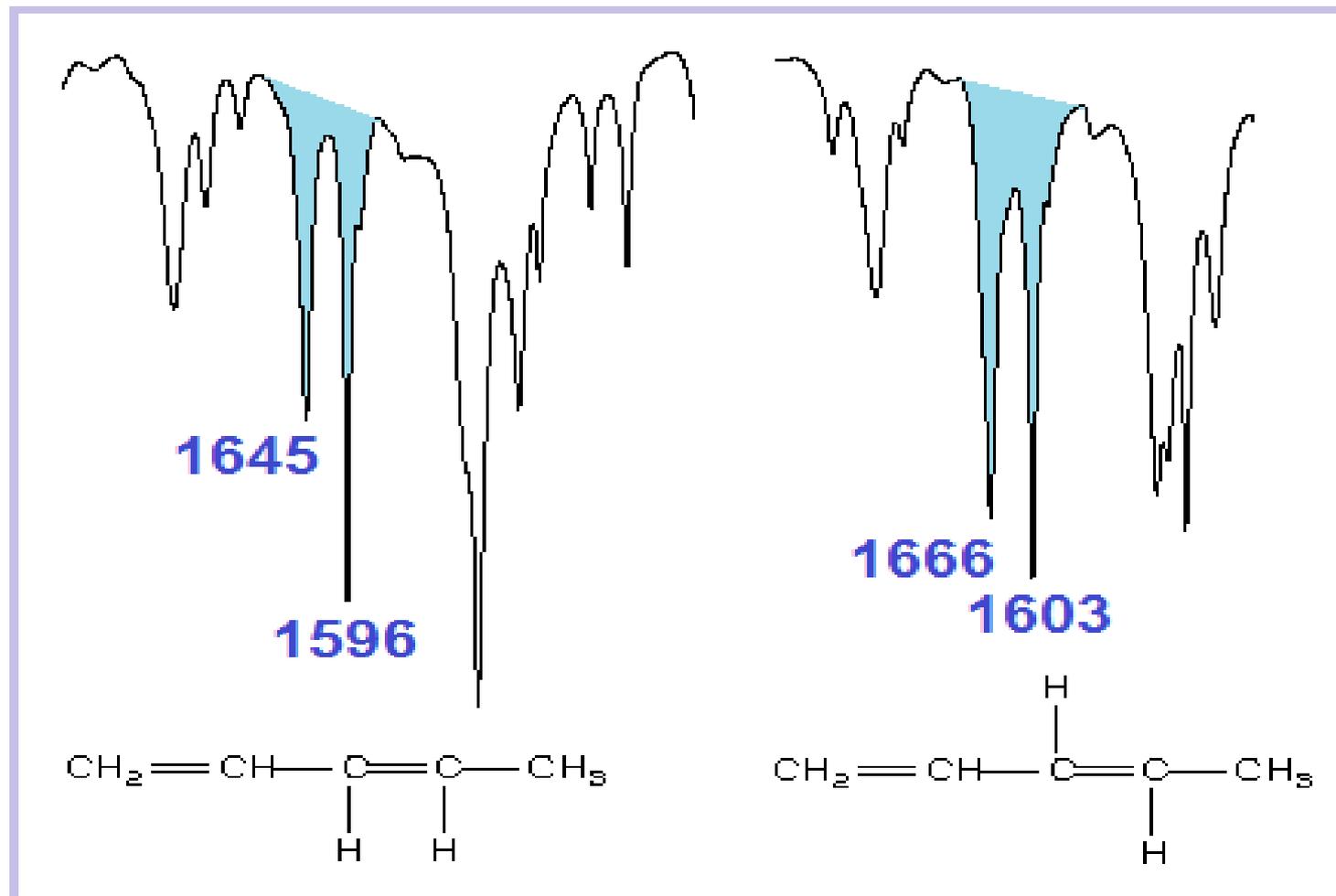
Преобладает кинематический фактор



↑ частота C=C увеличивается

↓ частота C=C уменьшается

Диены. ИК спектры пентадиена-1,3Z и пентадиена-1,3E



Введение в специализацию. ИК. Тарасевич Б.Н.

Диены. ИК спектр изопрена.

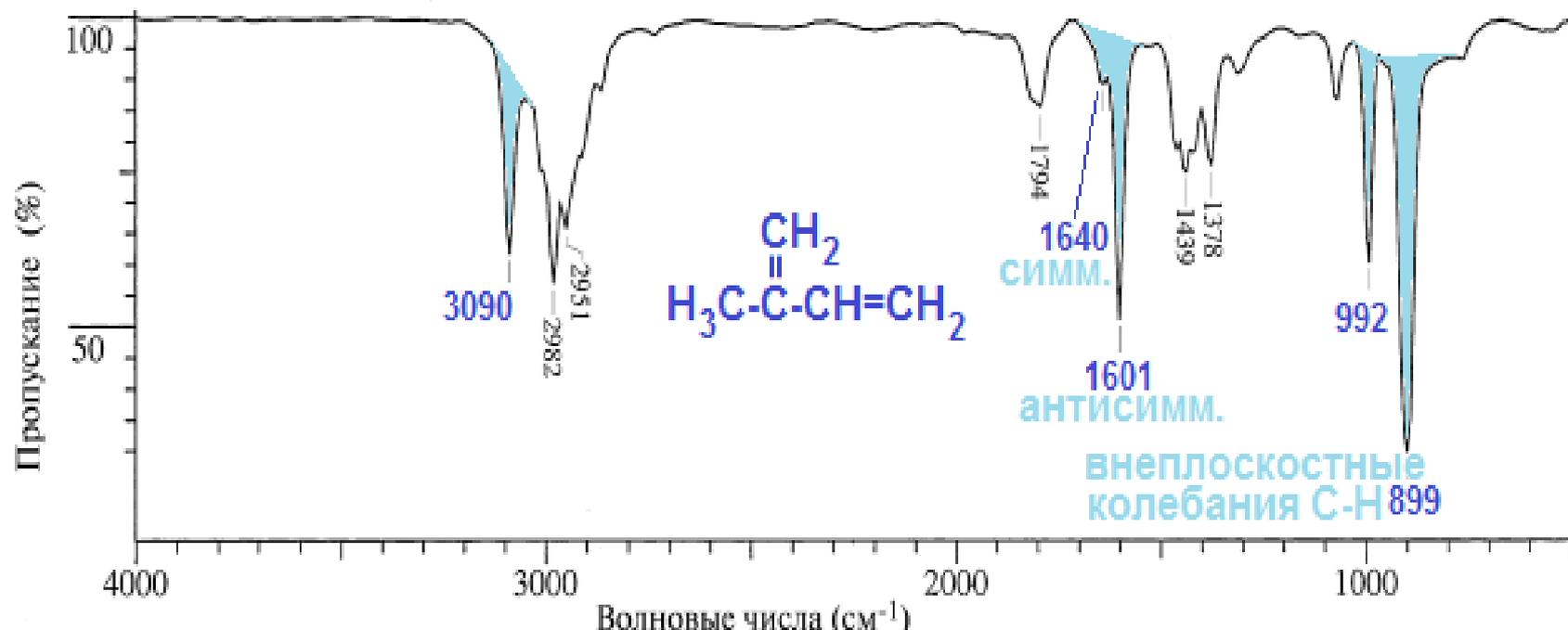
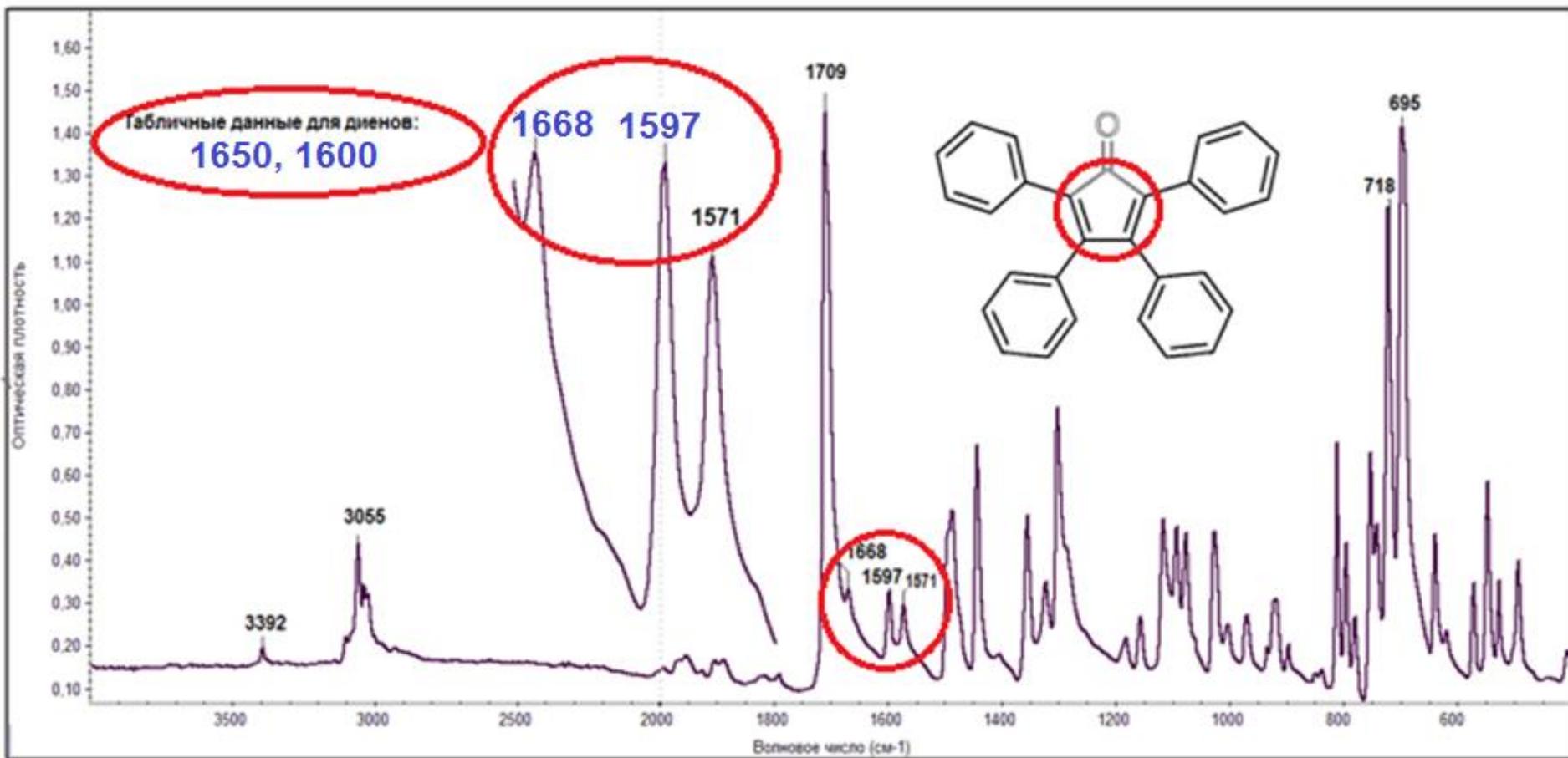


Рис. 2.11. ИК-Спектр изопрена.

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

ИК спектр циклического диена – тетрафенилциклопентадиенона (циклона). СМ№24



Замечание о характеристичности.

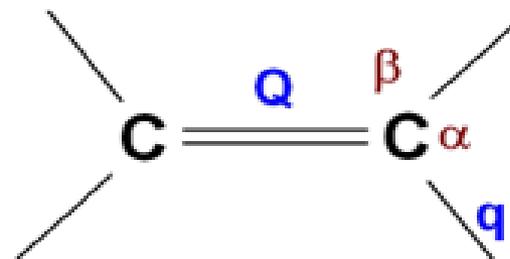
В результате колебательного расчёта можно получить такую важную характеристику нормального колебания как **распределение потенциальной энергии РПЭ**. РПЭ характеризует вклад отдельных фрагментов молекулы в энергию данного нормального колебания и выражается соотношением:

$$РПЭ = \frac{\overset{\substack{\text{коэффициент формы для} \\ \text{естественной координаты}}}{c_i^2} \times \overset{\substack{\text{силовая постоянная} \\ \text{связи или угла}}}{k}}{\underset{\substack{\text{частота} \\ \text{нормального} \\ \text{колебания}}}{\nu_i^2}} \times 100\%$$

РПЭ является причиной характеристичности многих колебаний, хотя формы этих колебаний могут быть достаточно сложными. **Характеристичными являются такие колебания, форма которых мало зависит от строения молекулы в целом и для которых не менее 65% энергии, согласно РПЭ, локализовано на одном типе колебательных координат.**

Пример. РПЭ в этиленовом фрагменте.

$$РПЭ = \frac{c_i^2 \times k}{v_i^2} \times 100\%$$



Нормальные координаты	Силовые постоянные связей, см ⁻²	Коэффициенты формы	РПЭ %
Q	$K_Q = 14,2 \cdot 10^6$	0,35	65
q ₁	$k_{q1} = 8,6 \cdot 10^6$	-0,12	4,7
q ₂	$k_{q2} = 8,6 \cdot 10^6$	-0,12	4,7
q ₃	$k_{q3} = 8,6 \cdot 10^6$	-0,12	4,7
q ₄	$k_{q4} = 8,6 \cdot 10^6$	-0,12	4,7
α ₁	$k_{α1} = 0,45 \cdot 10^6$	0,33	2
α ₂	$k_{α2} = 0,45 \cdot 10^6$	0,33	2
β ₁	$k_{β1} = 0,75 \cdot 10^6$	-0,22	3
β ₂	$k_{β2} = 0,75 \cdot 10^6$	-0,22	3
β ₃	$k_{β3} = 0,75 \cdot 10^6$	-0,22	3
β ₄	$k_{β4} = 0,75 \cdot 10^6$	-0,22	3

АЛКИНЫ

Область валентных колебаний

концевых связей $\equiv\text{C}-\text{H}$ в области **3300** cm^{-1} ,

валентные колебания

$\text{C}\equiv\text{C}$ **100-2260** cm^{-1}

Алкины. ИК спектр гептина-1.

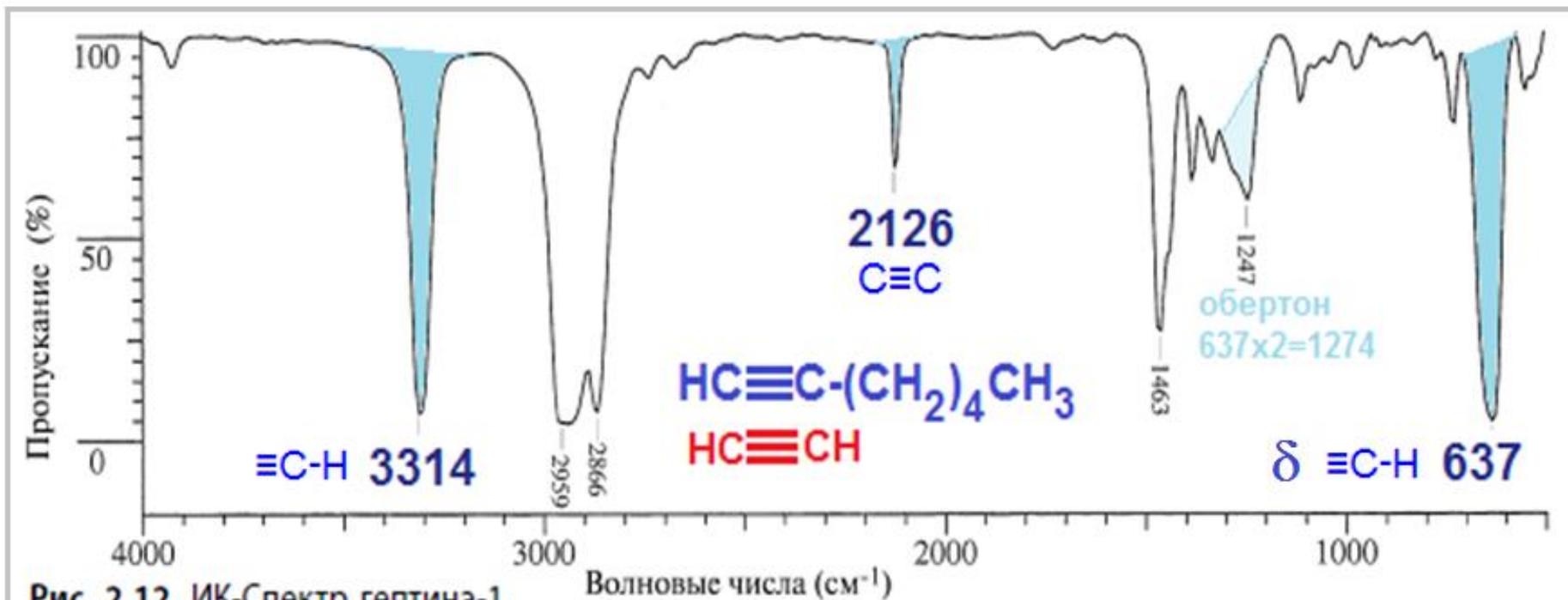
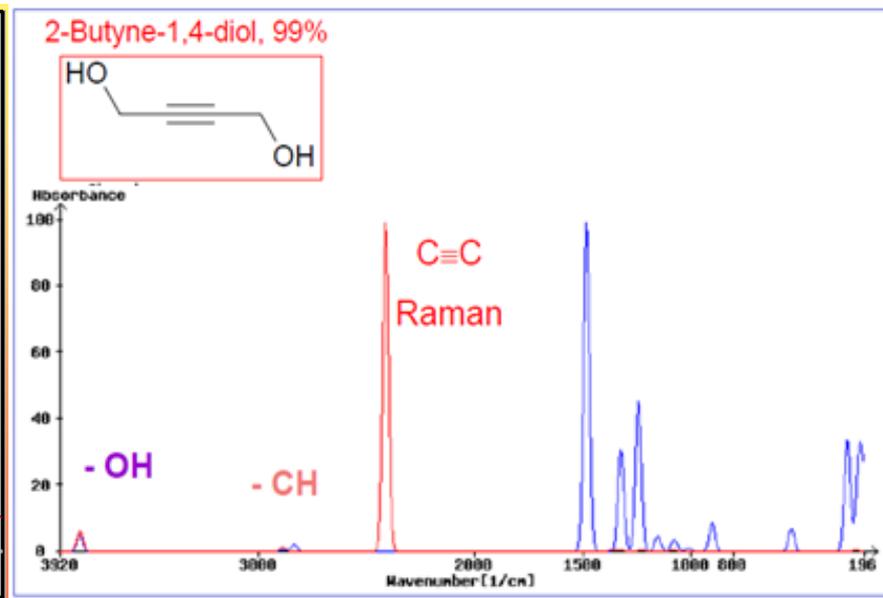
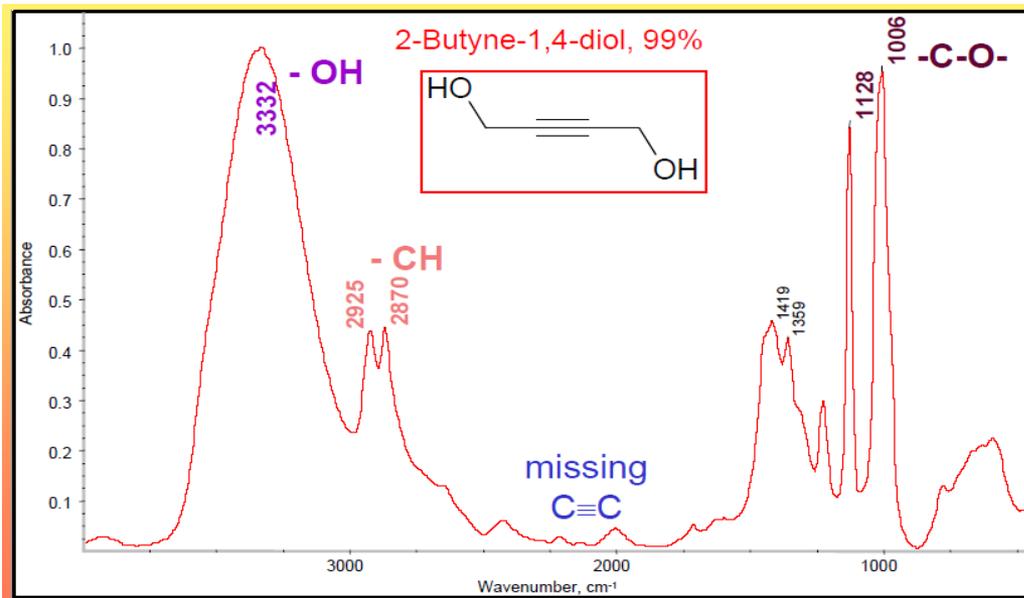


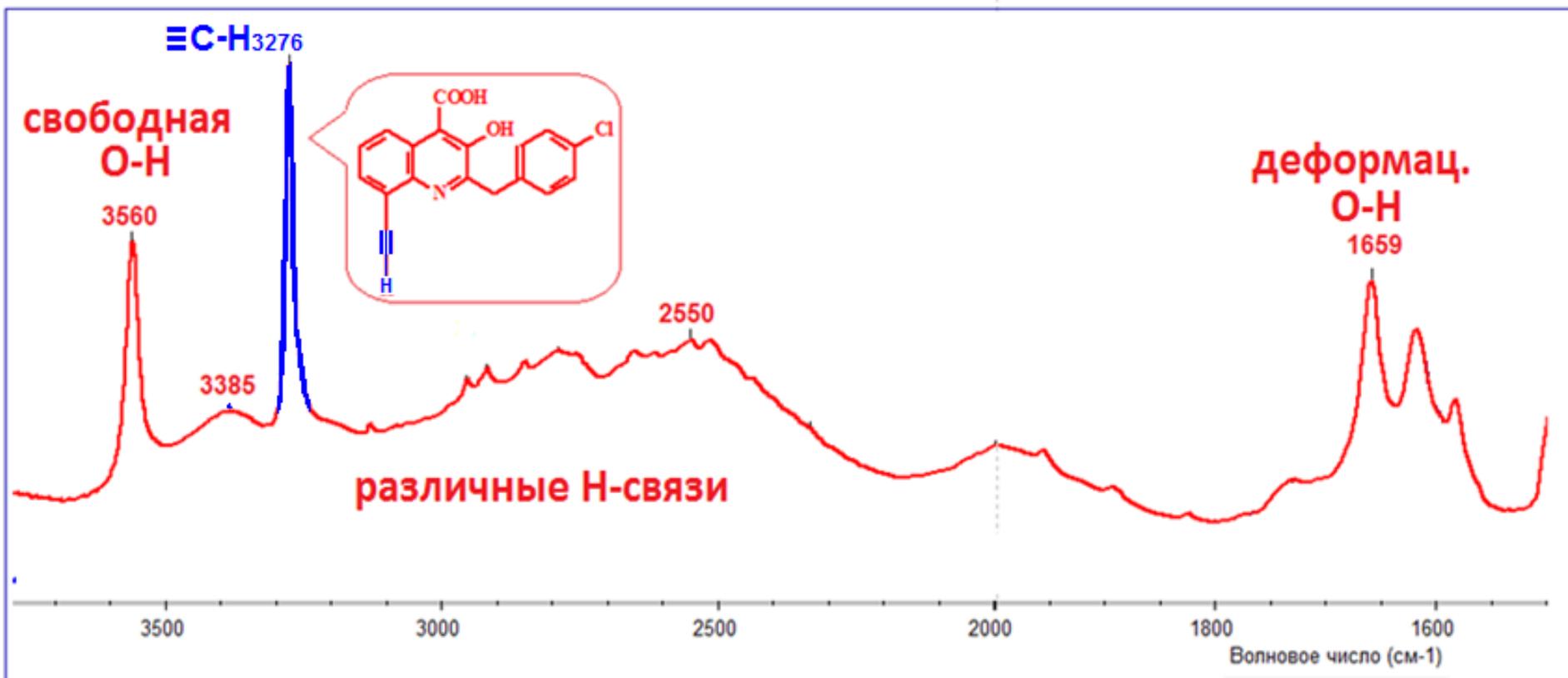
Рис. 2.12. ИК-Спектр гептина-1.

Валентное колебание $\equiv\text{C-H}$ 3314 см^{-1} ; валентные колебания алкильных C-H $2960-2860 \text{ см}^{-1}$
 валентное колебание $\text{C}\equiv\text{C}$ 2126 см^{-1} , деформационные колебания C-H ($1450-1360 \text{ см}^{-1}$): 1463 см^{-1} ($\delta_s \text{CH}_2$), 1450 см^{-1} ($\delta_{as} \text{CH}_3$); обертон деформационного колебания $\delta_{as} \equiv\text{C-H}$ 1247 см^{-1} ; основное деформационное колебание $\equiv\text{C-H}$ 637 см^{-1}

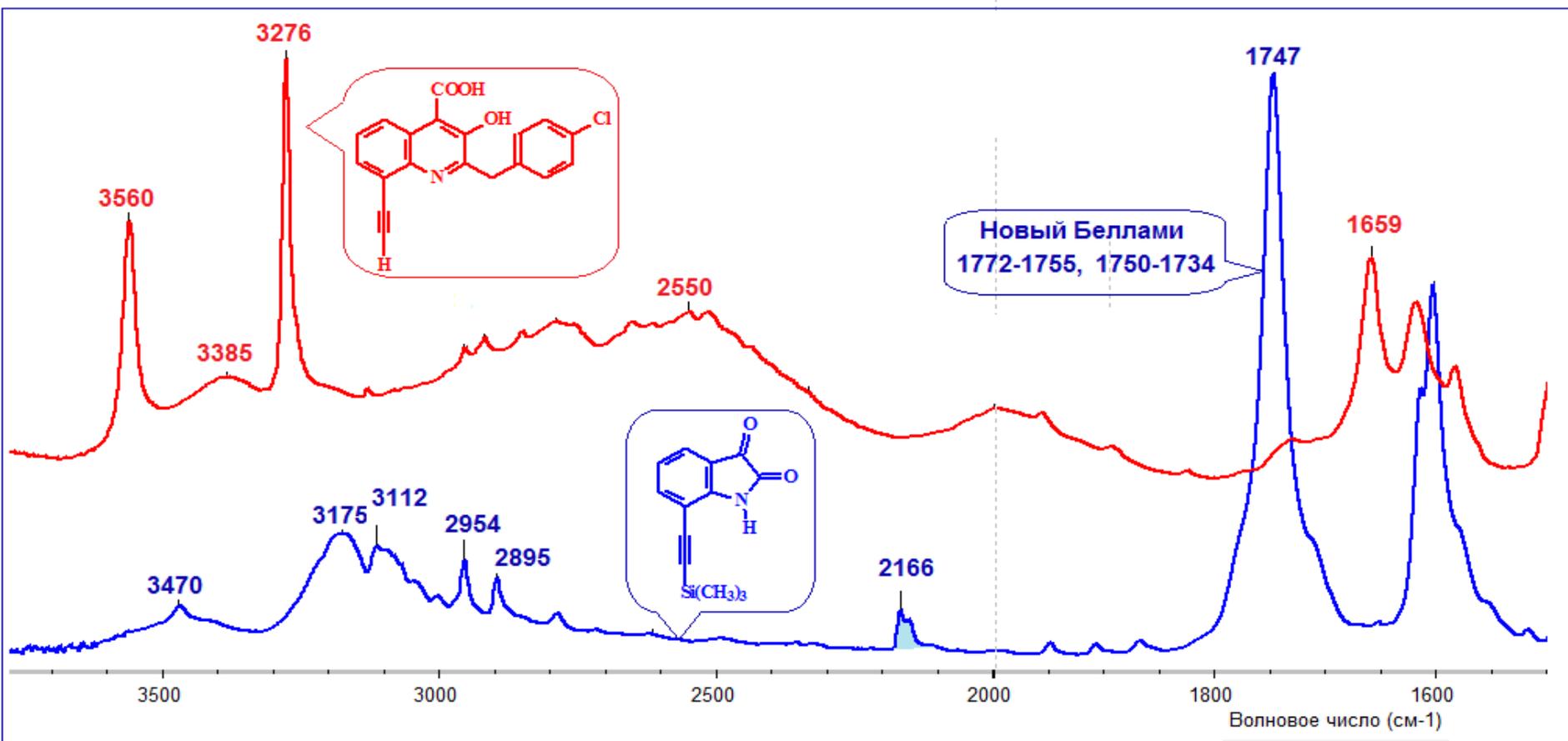
В ИК спектре симметричного диола валентные колебания тройной связи не наблюдаются, а спектре КР проявляются, то же относится к валентным колебаниям ОН.



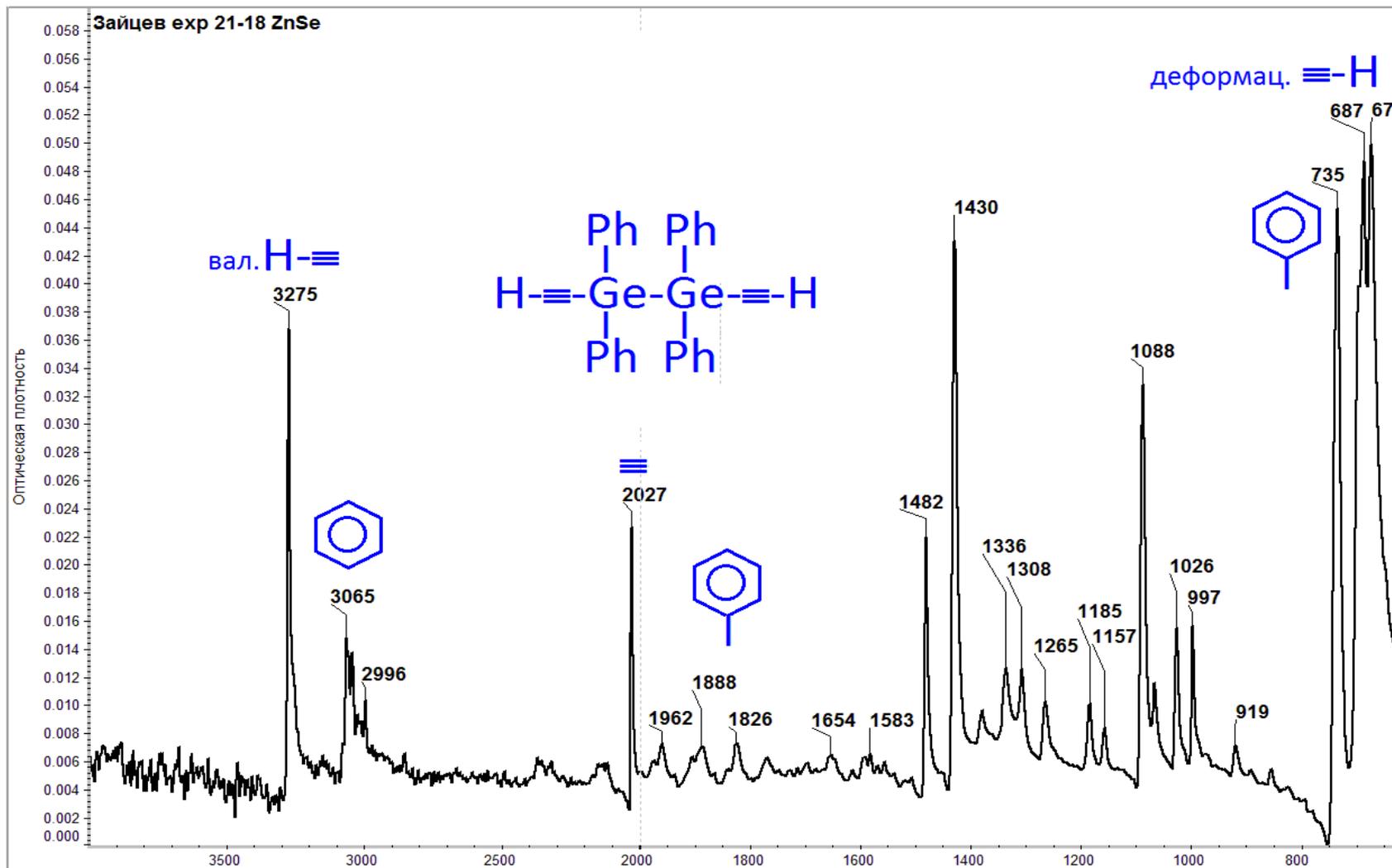
Алкины. Полоса валентных колебаний С-Н отличается от полосы валентных колебаний свободных О-Н гидроксильных групп.



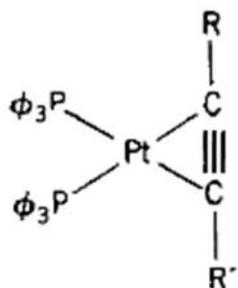
Проявление тройной связи в ИК спектрах реальных соединений.



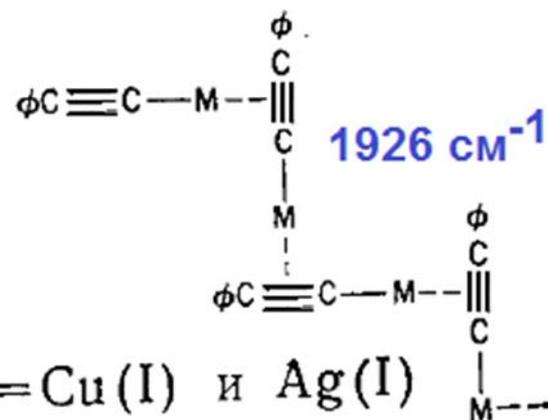
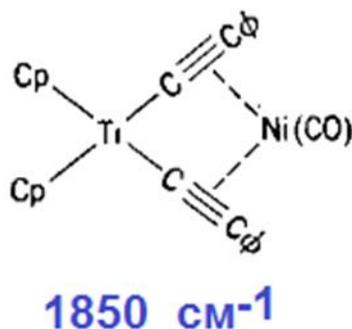
Проявление тройных связей в ИК спектре.



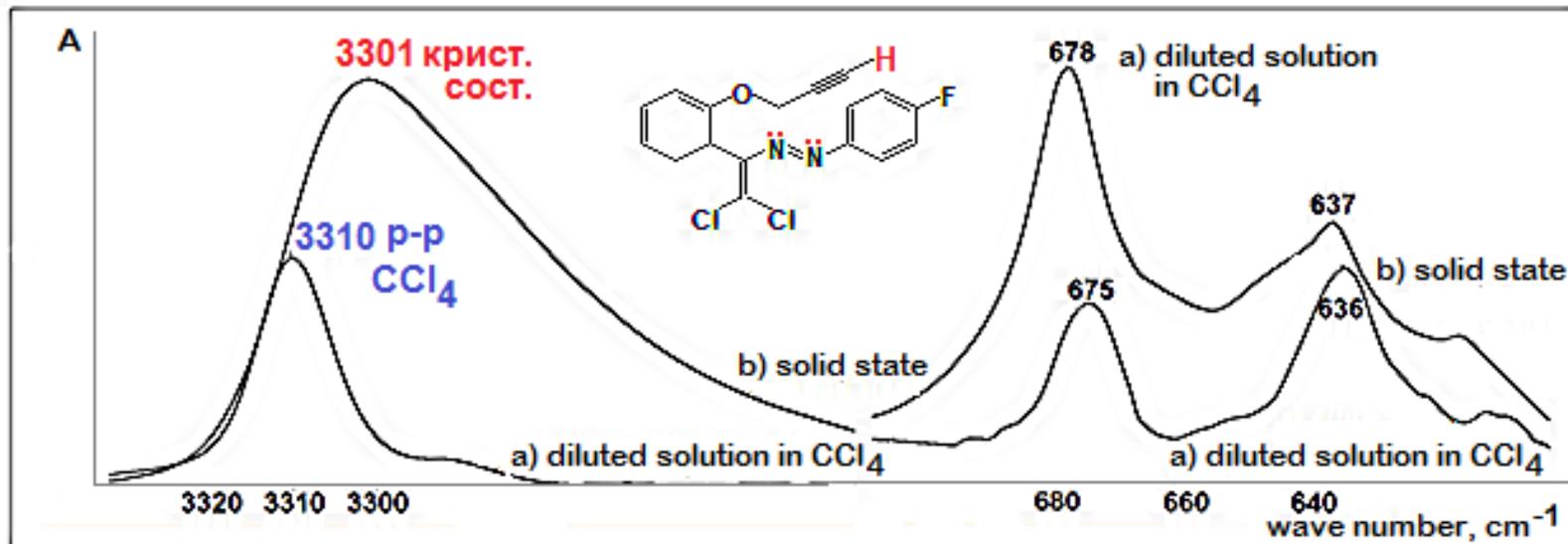
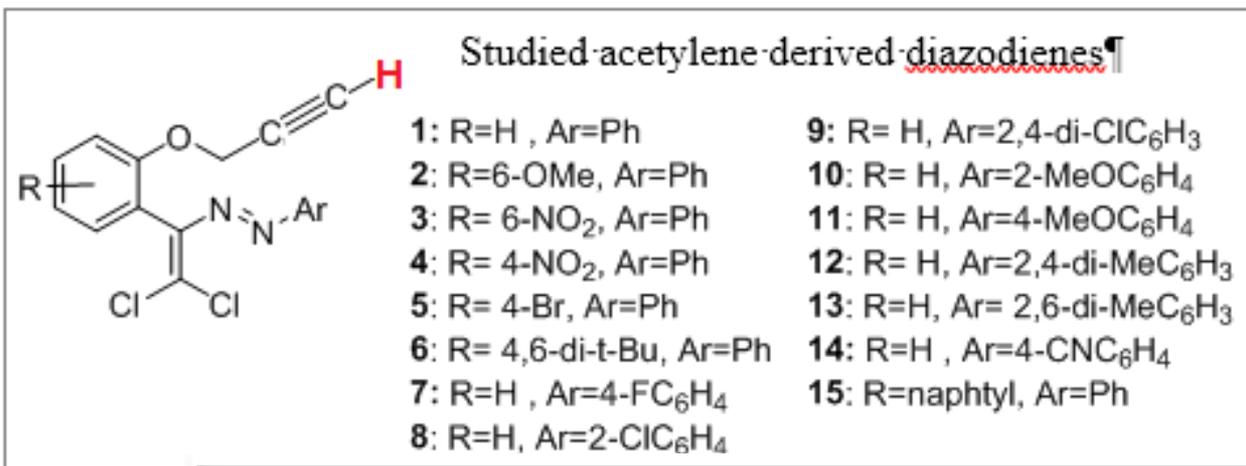
Понижение частоты валентных колебаний тройных связей при образовании π -комплексов с металлами.



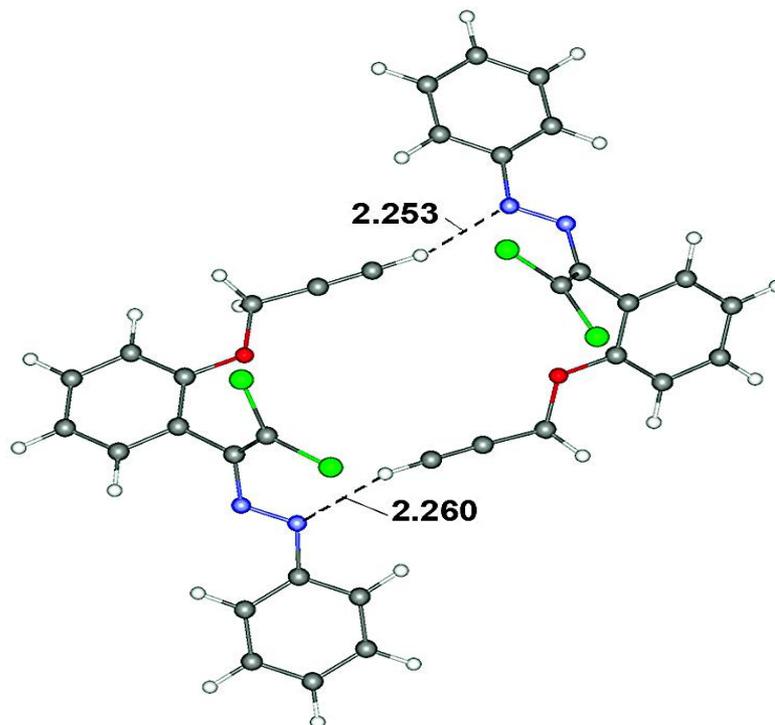
Понижение от 2240-2150 до 1710 см^{-1} при образовании π -комплекса



Водородные связи с участием концевого атома водорода в производных ацетилена.



Водородные связи с участием концевго атома водорода в производных ацетилена. *Имеются и рентгеноструктурные данные.*



To have deeper insight to this type of H-bond, we performed DFT calculations for azadienes **1** using nonempirical GGA PBE method. The calculations revealed the existence of intermolecular hydrogen bond and formation of dimeric macrocycles in crystal state. For example, two N...H bonds having 2.260Å and 2,253Å length are observed for **1** (Figure 4).

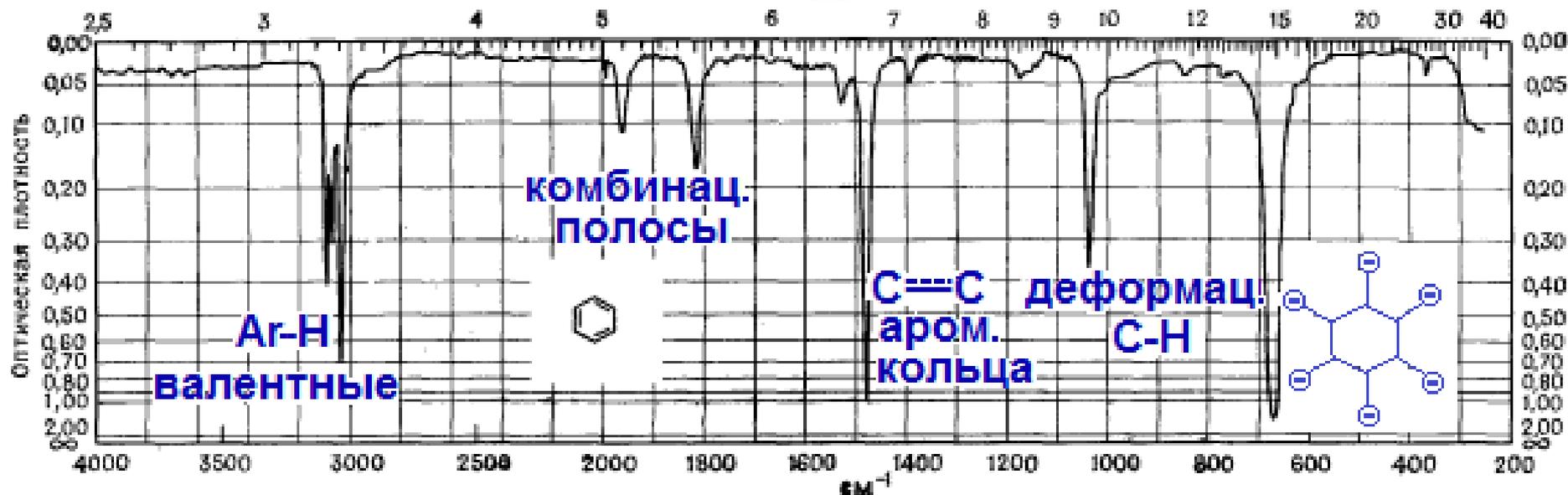
Ароматические соединения

Область валентных колебаний
концевых связей С-Н **3000-3100** см⁻¹,
деформационные колебания С-Н **675-870** см⁻¹

Ароматические соединения. ИК спектр бензола.

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

БЕНЗОЛ, C_6H_6 [м. в. 78,11, т. кип. 80,1°C, d_4^{20} 1,5016, d_4^{15} 0,8787 (лит.), жидкая пленка].



**Формы нормальных
(валентных и
деформационных)
колебаний молекулы
бензола C₆H₆ 3n-6 = 30.**

**В ИК спектре
проявляются только те
колебания, которые
происходят с изменением
дипольного момента.**

(Ларкин с 87)

Группа симметрии D_{6h}

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

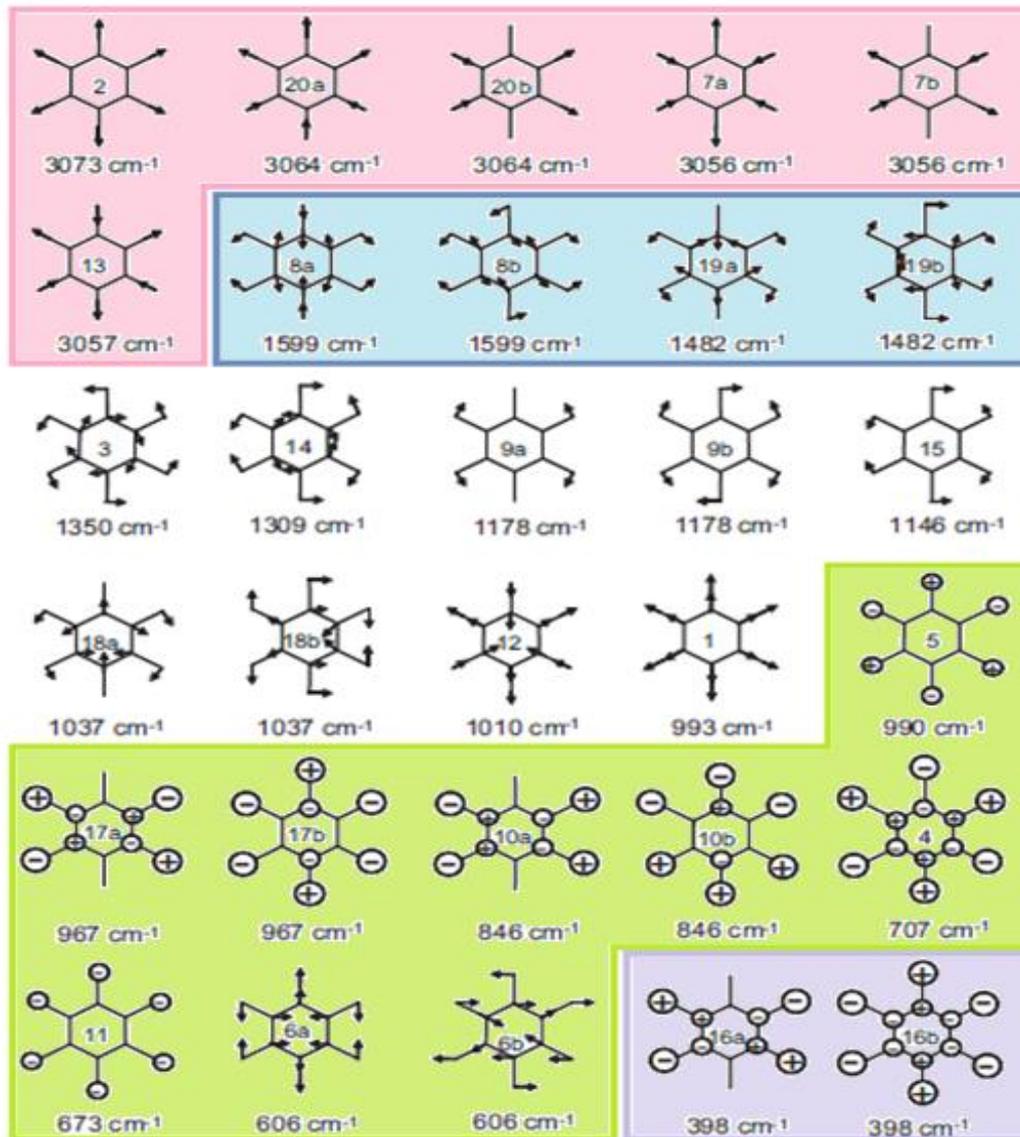
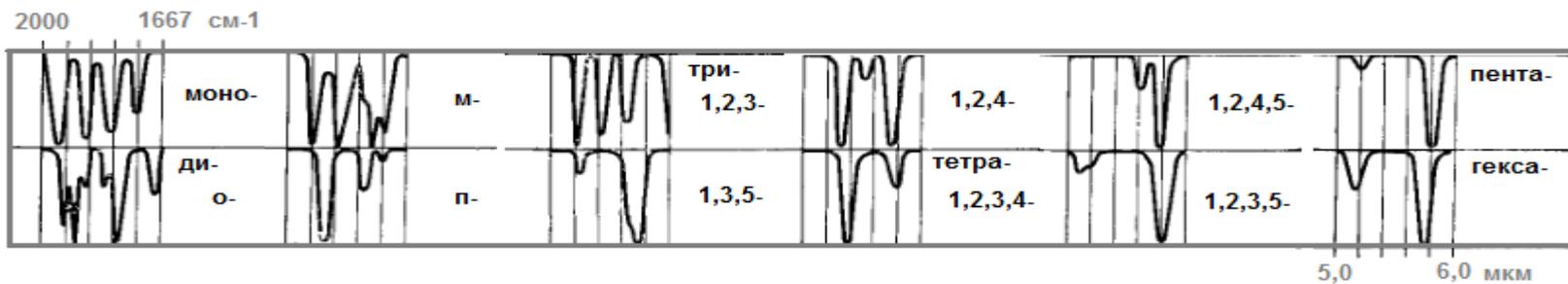
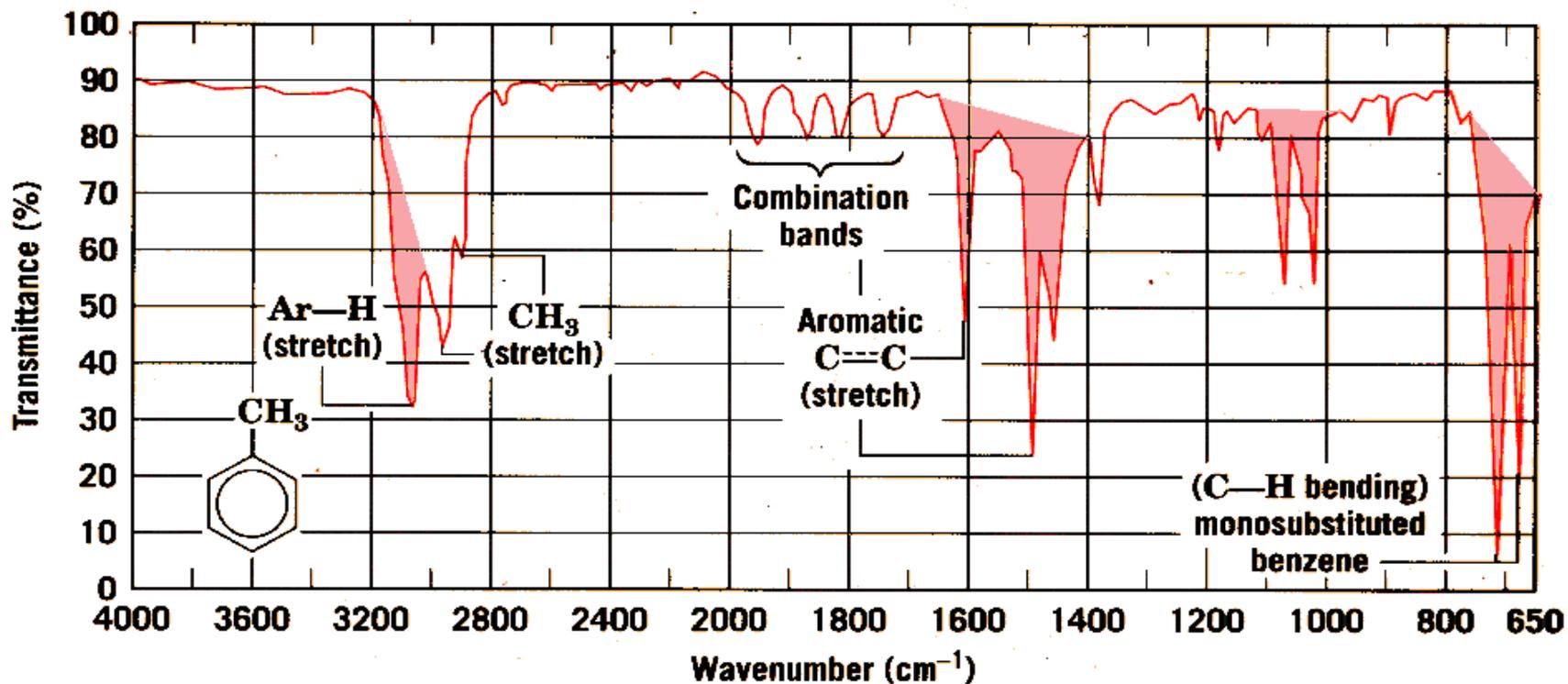


FIGURE 6.12 Approximate vibrational modes of benzene adapted from (M.A. Palafox, Int. J. Quant. Chem., 77, 661–684, 2000). The electronic structure was determined using density functional method with a 6–31G* basis set. Out-of-plane molecular vibrations are depicted using + and – to indicate out of and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

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



Моноядерные ароматические углеводороды. ИК спектр о-ксилола.

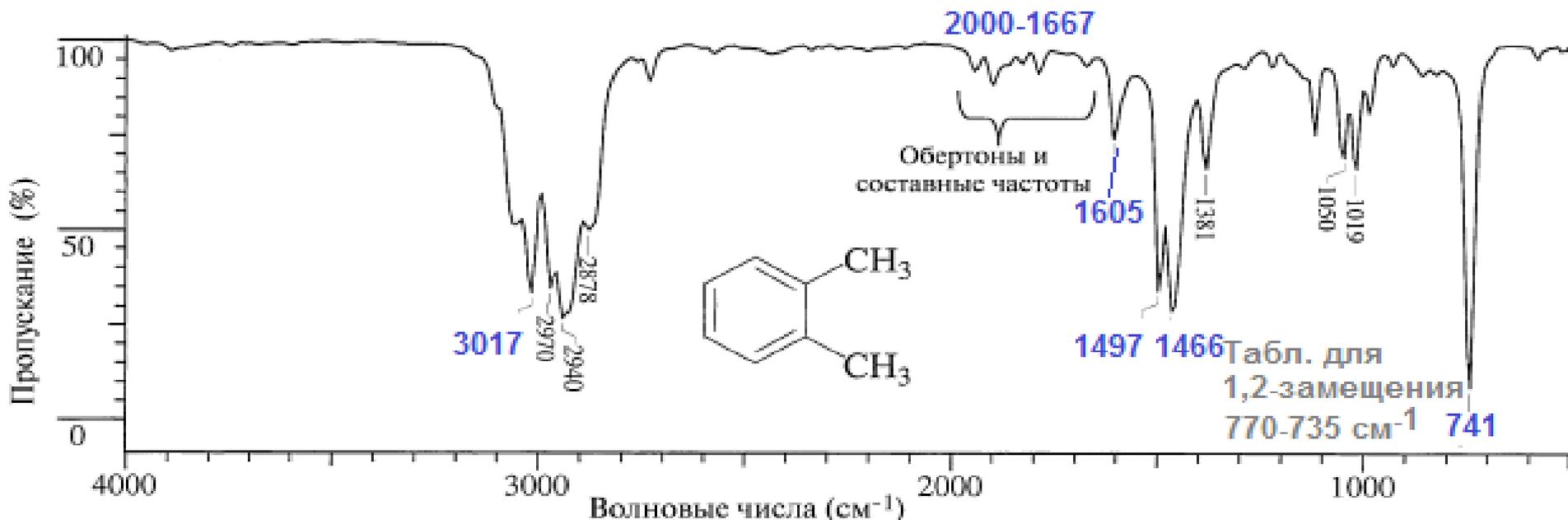
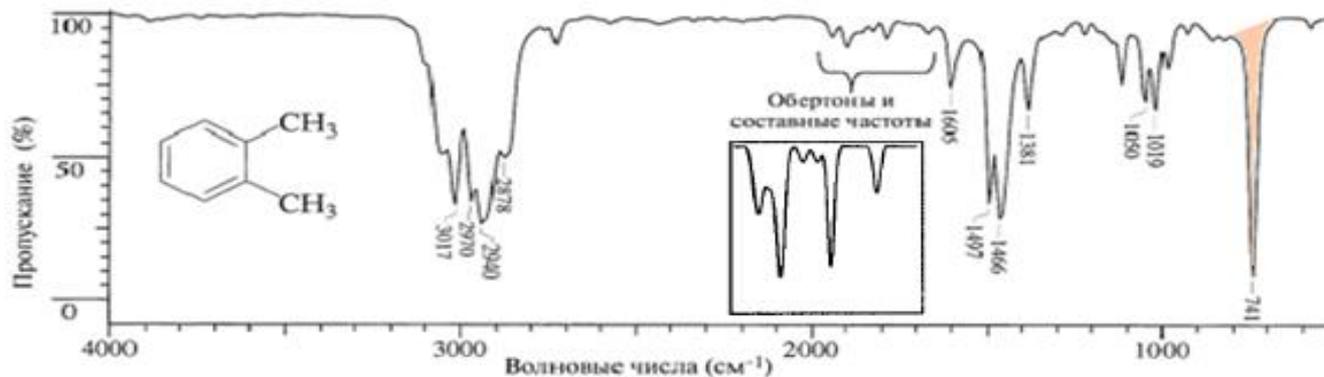
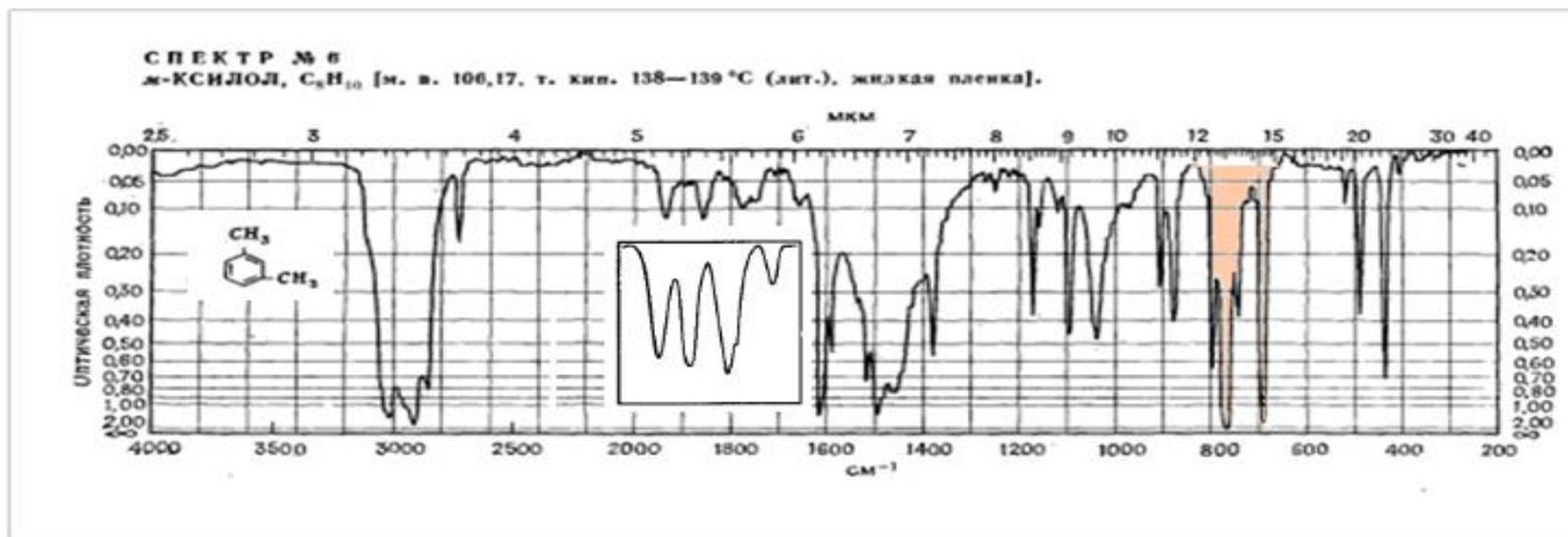


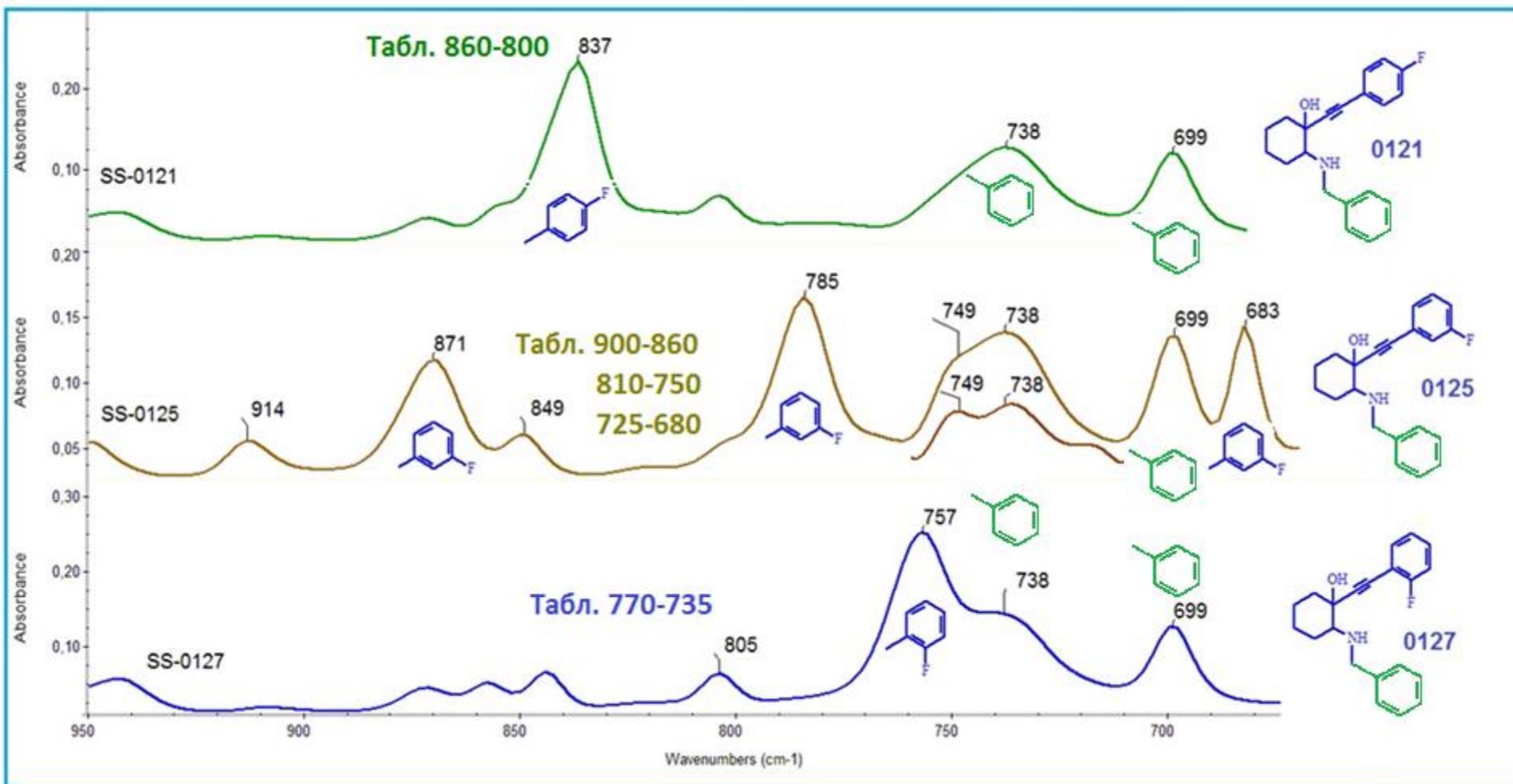
Рис. 2.13. ИК-Спектр о-ксилола.

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

Моноядерные ароматические углеводороды, сравнение ИК спектров *o*- и *m*-ксилолов.

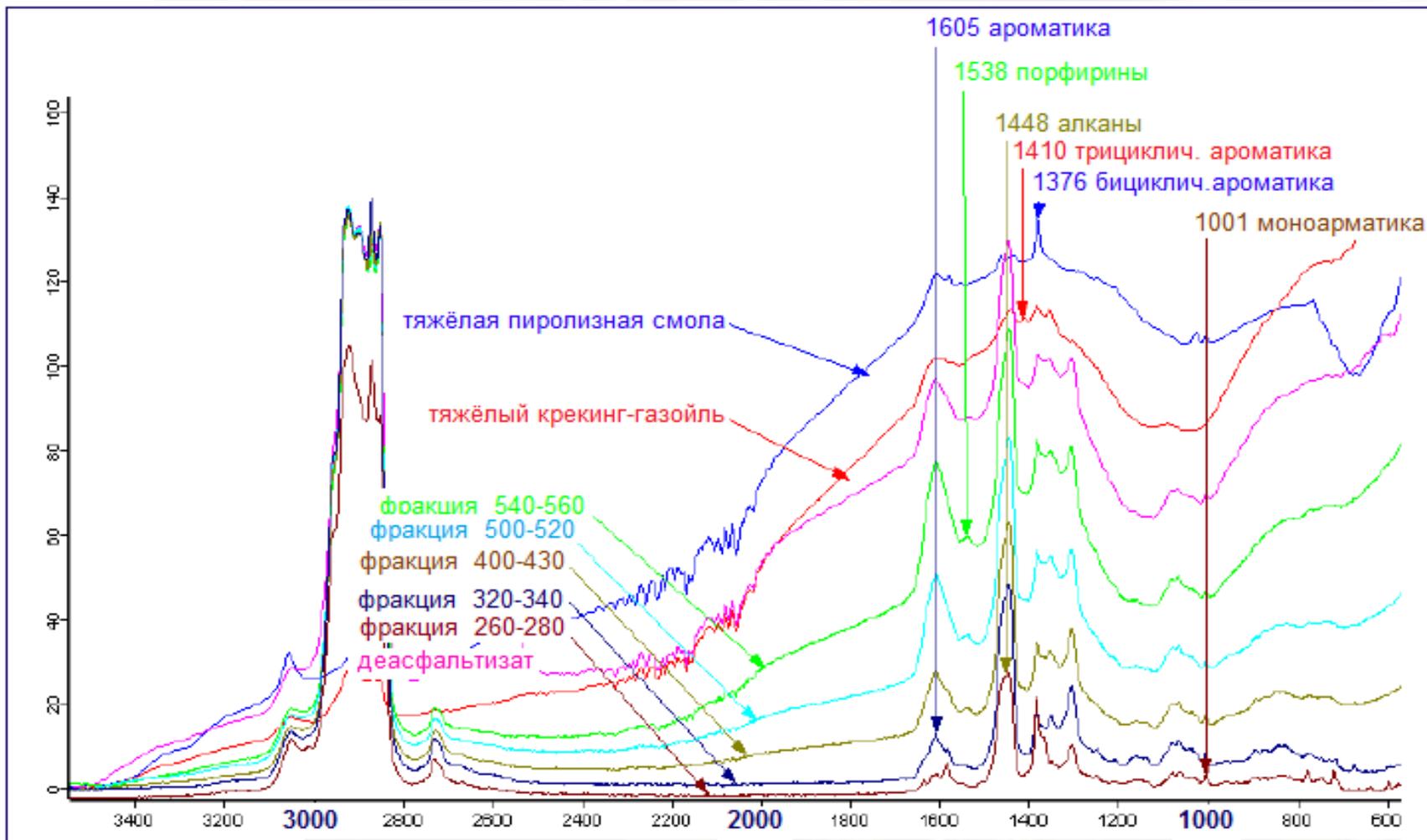


Определение типа замещения в ароматических кольцах. Табличные данные для монозамещённого кольца 770-730, 710-690 см⁻¹.



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

Для получения более качественных ИК спектров необходимо выделять более узкие фракции. **(Хроматография + ИК).**



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

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

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

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

Корреляция ИК спектров замещённых бензантраценов с их канцерогенной активностью.

Область К обуславливает канцерогенную активность молекулы, область L при контакте с клетками организма не стимулирует развитие раковых клеток. Если в арене электронная плотность в области К высока, а в области L низка, то он канцероген. Между метильным замещением и канц. активностью обнаружена зависимость. (Г.Ф.Большаков, ИК спектры аренов, 1989).

QSAR-Quantitative Structure-Activity relationship .

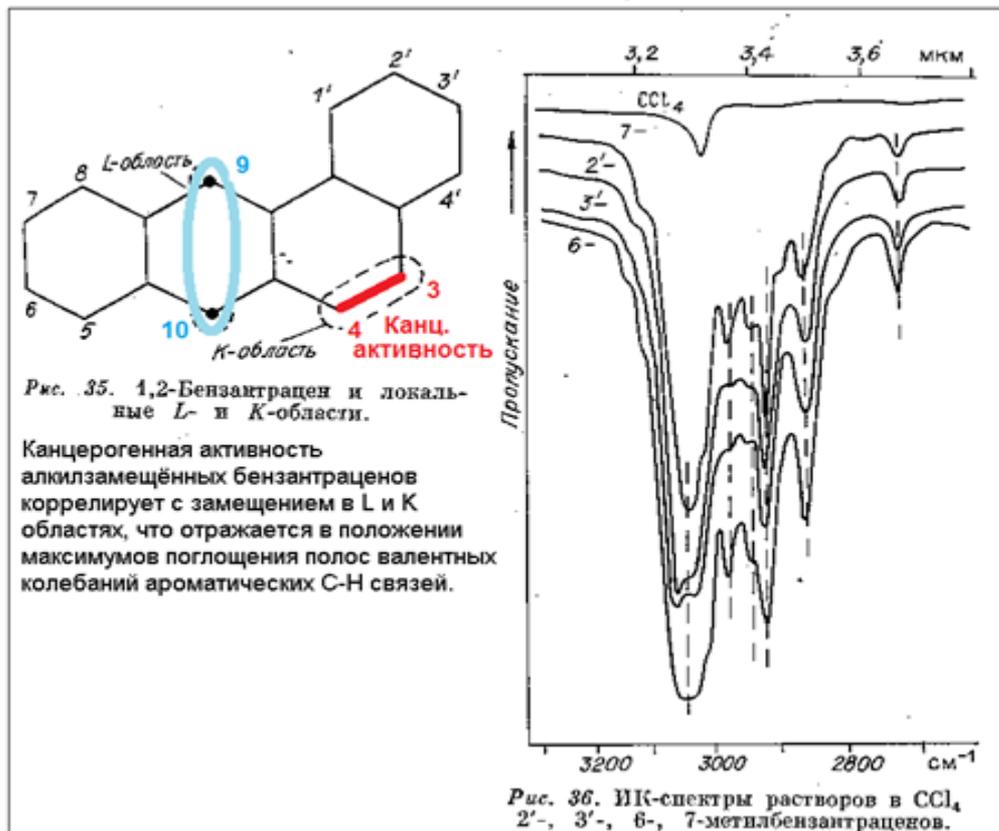
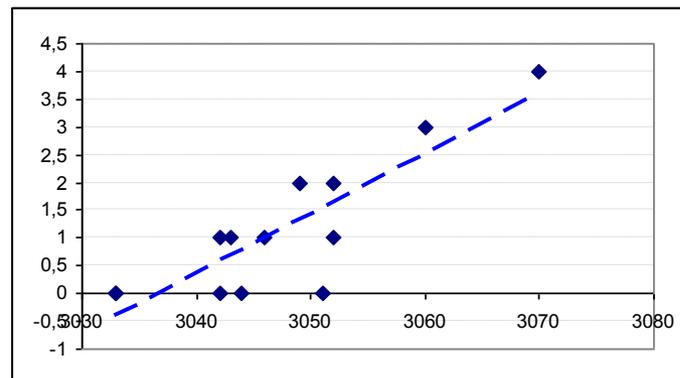


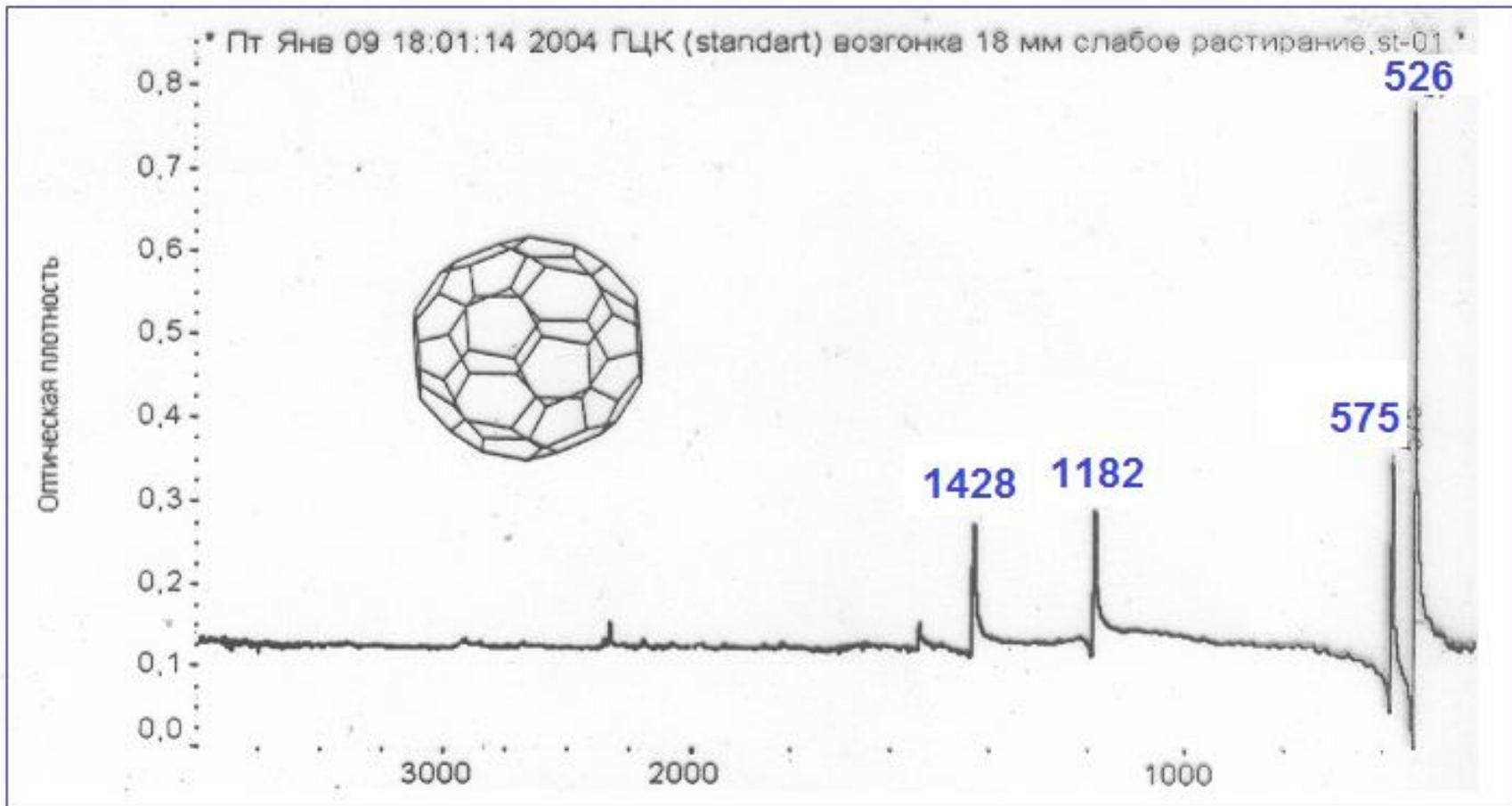
Рис. 36. ИК-спектры растворов в CCl_4 2'-, 3'-, 6-, 7-метилбензантраценов.

Корреляция структуры алкилзамещённых бензантраценов с их канцерогенной активностью.

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

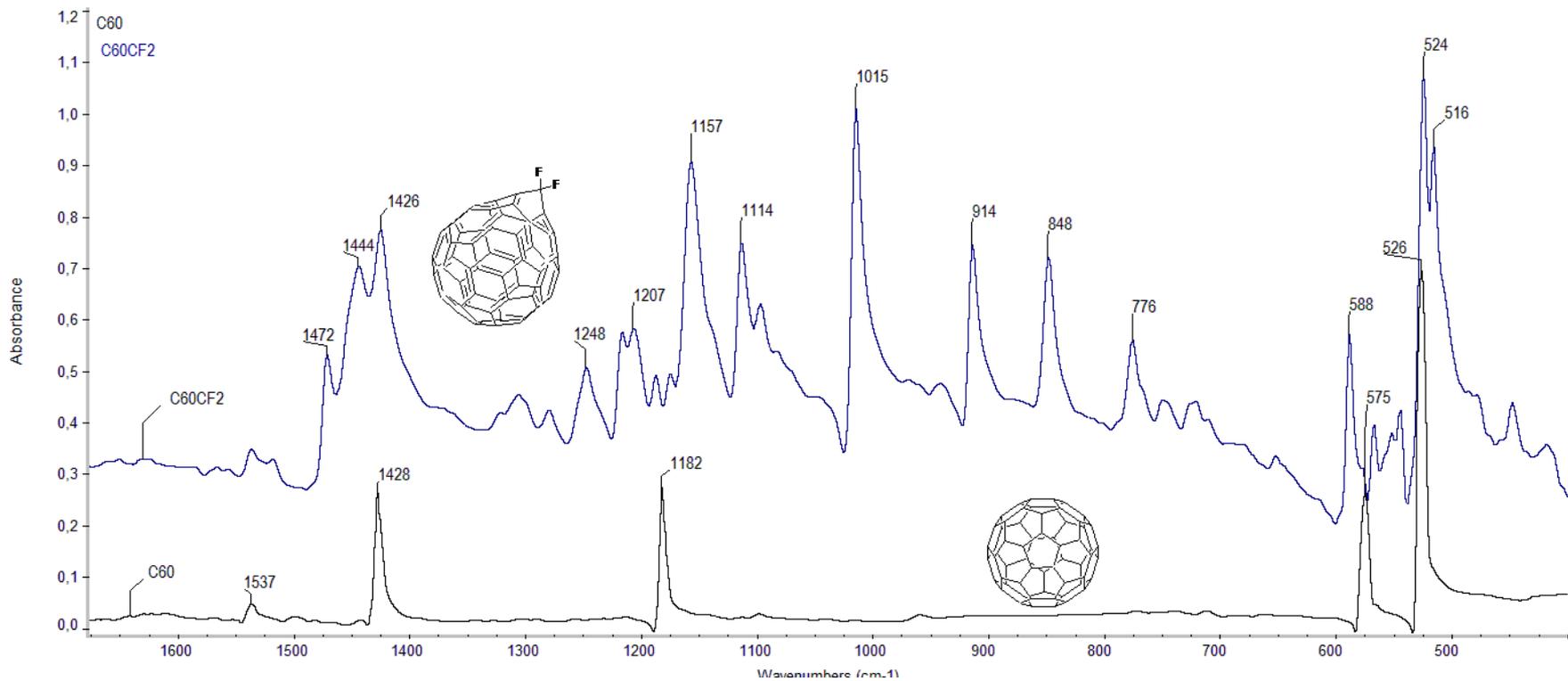


ИК спектр фуллера C_{60} , симметрия I_h .
Типы симметрии нормальных колебаний:
 $\Gamma(C_{60}) = 2A_g + 3F_{1g} + 4F_{2g} + 6G_g + 8H_g + A_u + 4F_{1u} + 5F_{2u} + 6G_u + 7H_u$



Введение в специализацию. ИК.
Тарасевич Б.Н.

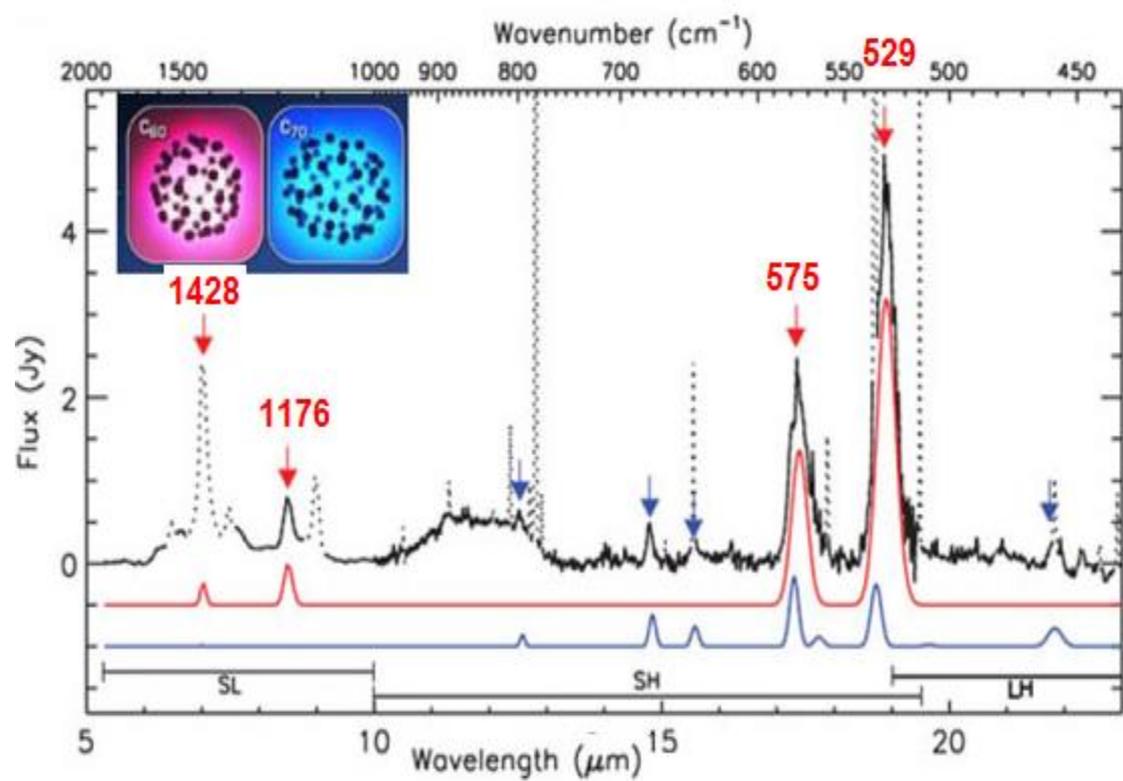
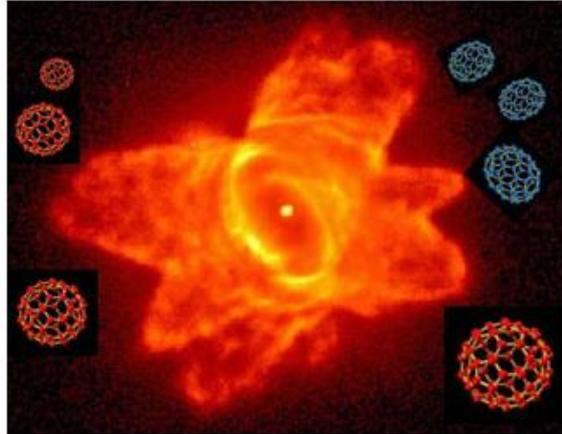
ИК спектры поглощения фуллерена C_{60} и фторпроизводного фуллерена, понижение симметрии молекулы приводит к появлению полос, запрещённых в фуллерене.



Введение в специализацию. ИК.
Тарасевич Б.Н.

Фуллерены в космосе

этого слайда нет



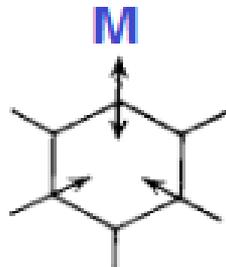
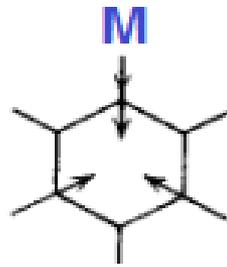
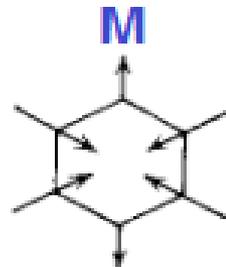
- Группа исследователей из Univ. of Western Ontario(Канада) и SETI Institute(США) под руководством астронома J. Cami изучила спектры туманности Tc 1, полученные с помощью космического телескопа Spitzer с ИК-спектрографом (IRS), идентифицировали молекулы C60 и C70. Планетарная туманность Tc 1 находится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

Введение в специализацию. ИК.
Тарасевич Б.Н.

Металлофенилы. σ -связь C-M 400-700 см^{-1} .

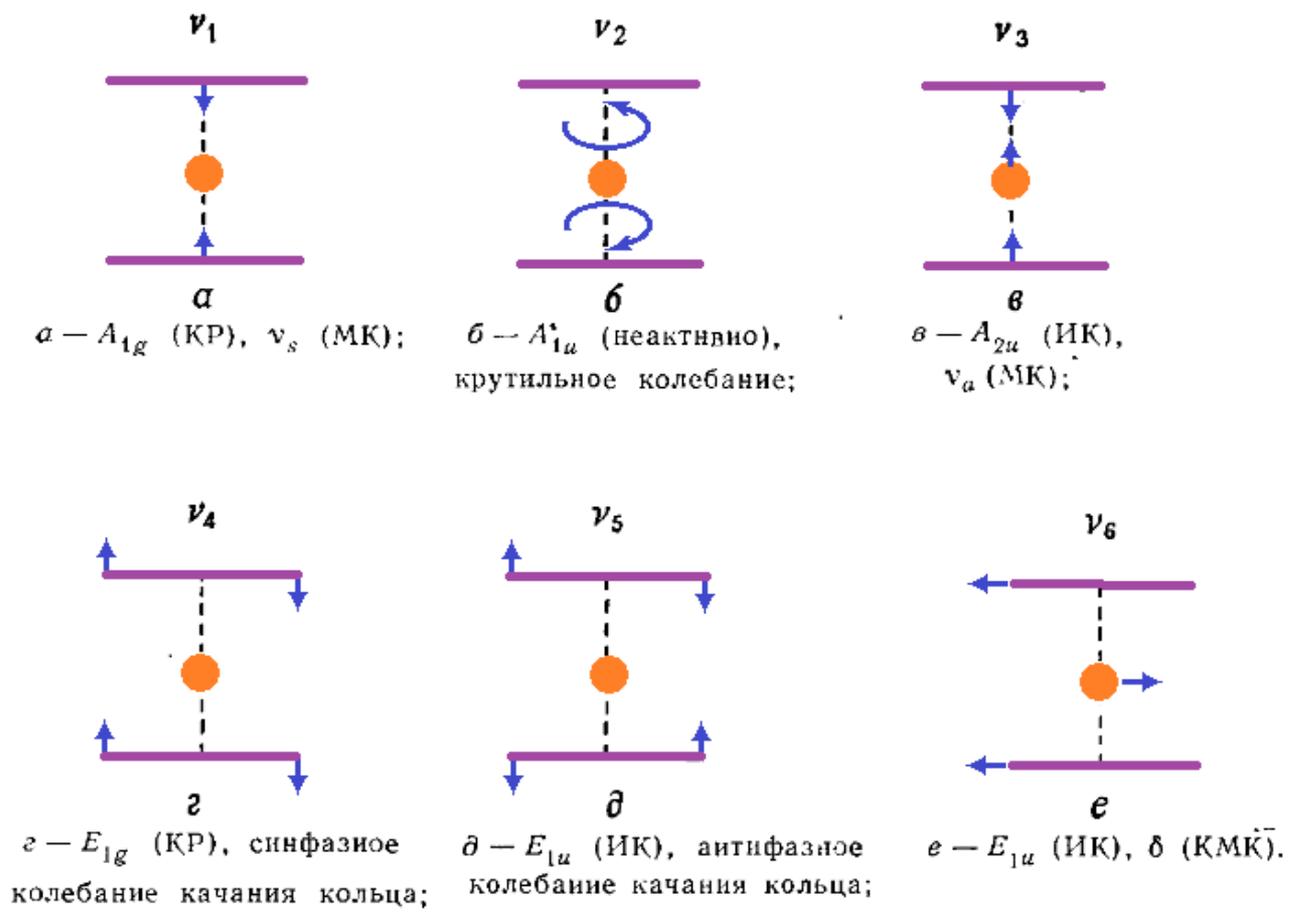
Накамото (1991), с. 418

Фенильная группа, соединенная с металлом σ -связью, дает полосы, характерные для монозамещенных бензолов

Соединение M			
Hg (C ₆ H ₅) ₂	1067	661	258 252 248
Al (C ₆ H ₅) ₃	1085	670	420
Si (C ₆ H ₅) ₄	1108	709	435 239
Sn (C ₆ H ₅) ₄	1075	616	268 212

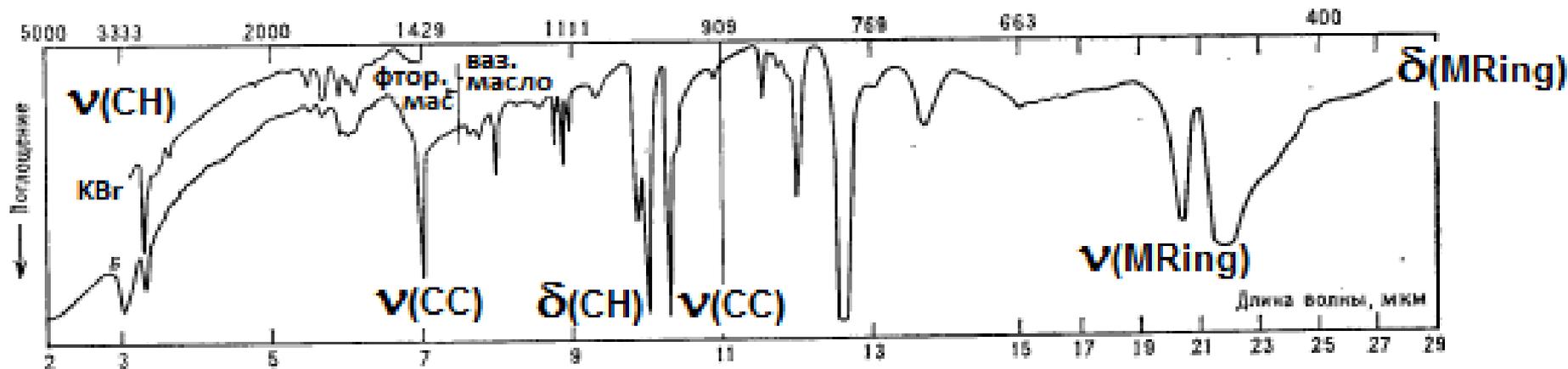
Скелетные колебания дициклопентадиенильных комплексов металлов (симметрия D_{5d}).

Накамото, 1991, с.437



Волновые числа в ИК спектрах дибензольных комплексов металлов. ИК спектр кристаллического дибензолхрома: табл. KBr, ваз. масло, фторир. ваз. масло. (Накамото, 1991, с. 444)

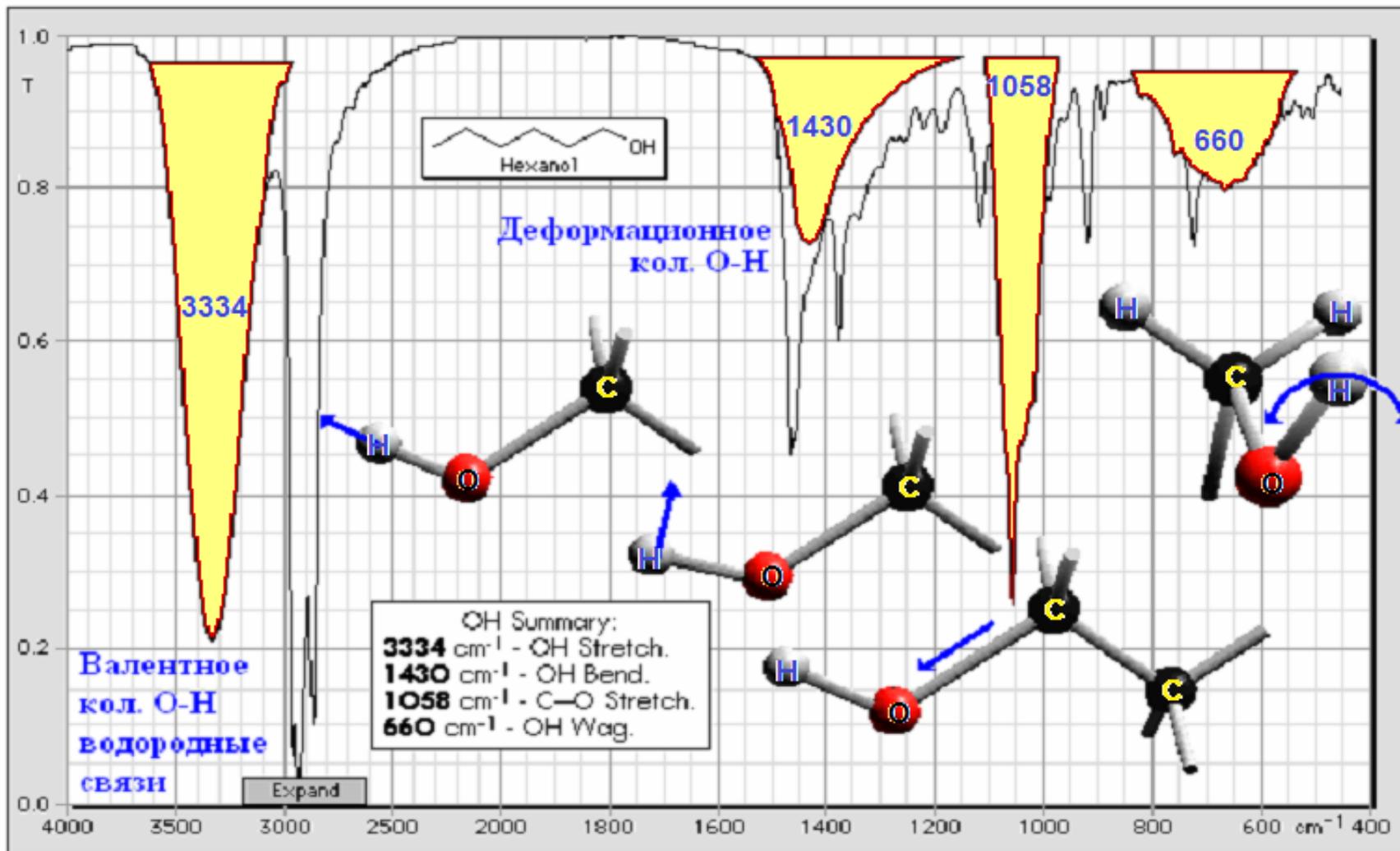
Комплекс	$\nu(\text{CH})$		$\nu(\text{CC})$	$\delta(\text{CH})$	$\nu(\text{CC})$	$\pi(\text{CH})$		Качание кольца	$\nu(\text{МК})^a$	$\delta(\text{КМК})^a$
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	3037	—	1426	999	971	833	794	490	459	(140)
$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^+$	3040	—	1430	1000	972	857	795	466	415	(144)
$\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	3030	2916	1425	995	966	811	773	424	362	—
$\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	3012	2898	1412	985	963	882	798	386	331	—
$\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	3058	—	1416	985	959	818	739	470	424	—



Проявление колебаний ОН групп в ИК спектрах.

Введение в специализацию. ИК.
Тарасевич Б.Н.

ИК спектр гексанола-1. Колебания гидроксильной группы. См№39



Спирты и фенолы. ИК спектр бензилового спирта.

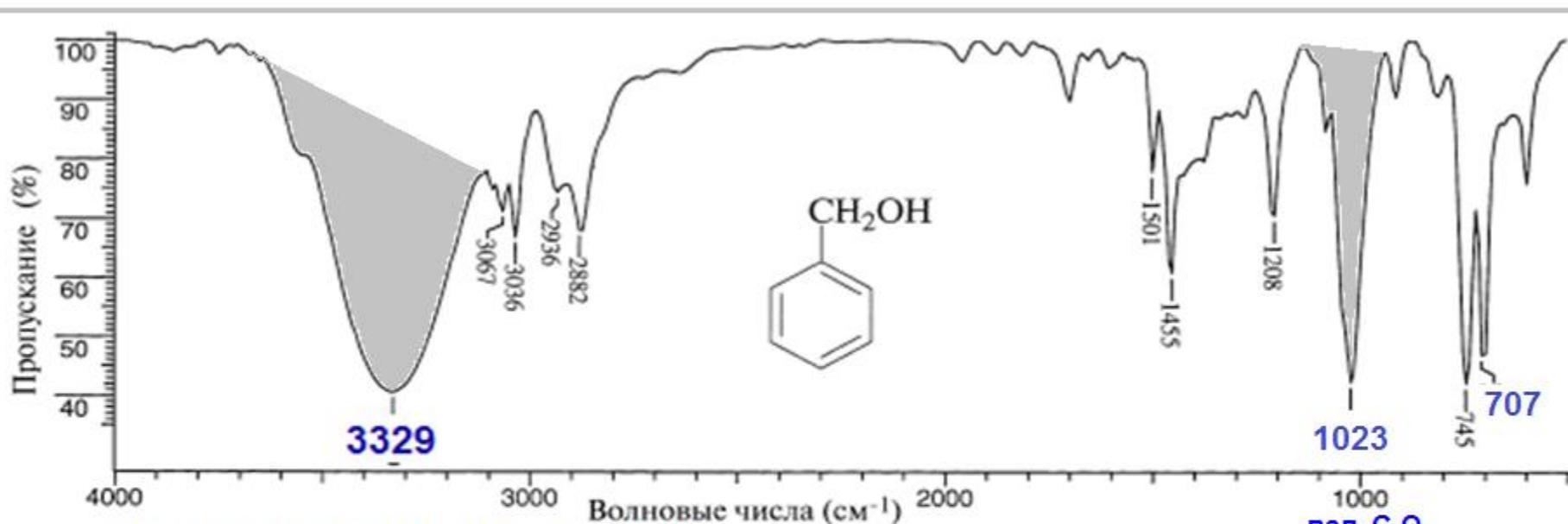


Рис. 2.16. ИК-Спектр бензилового спирта.

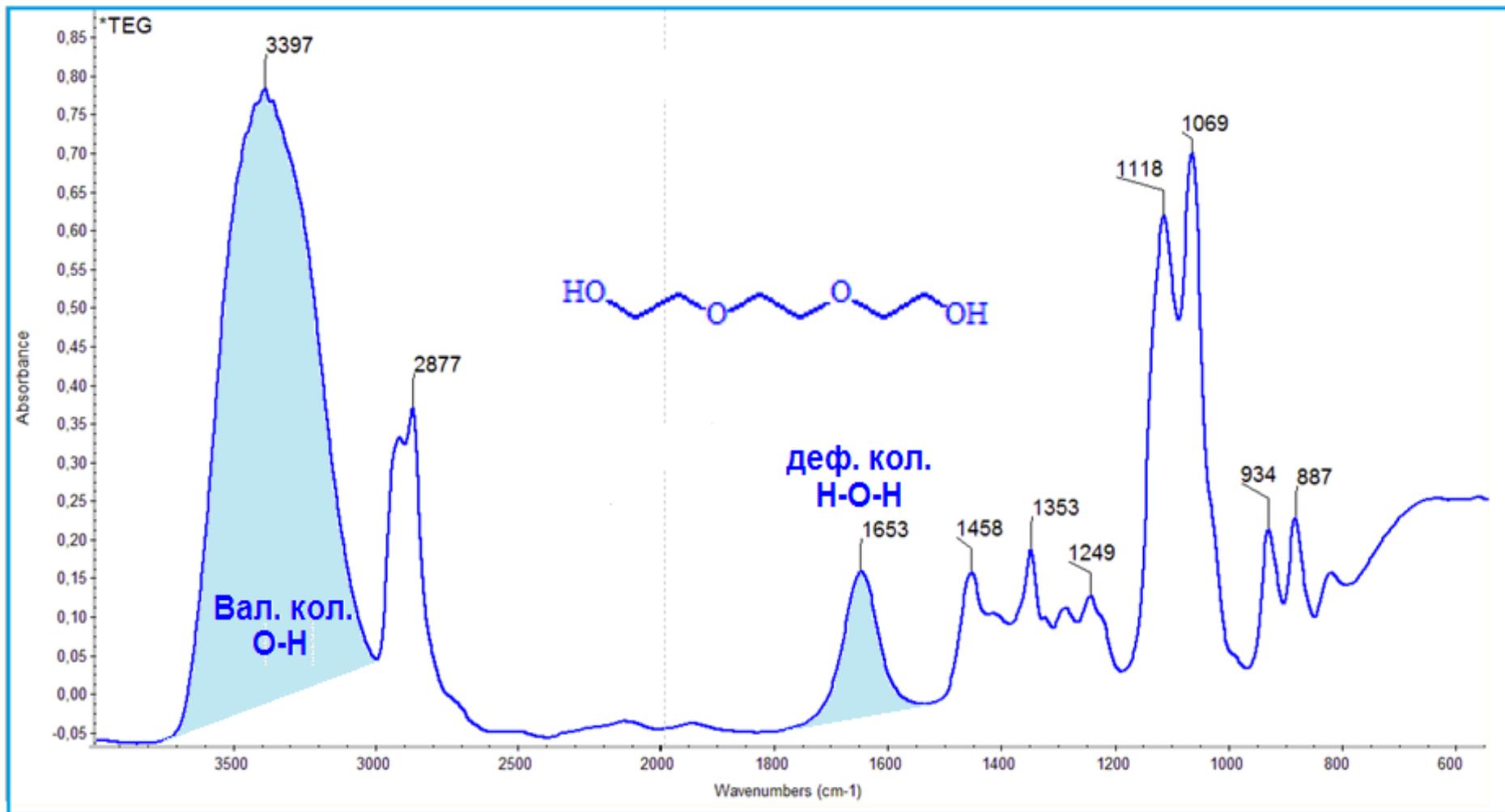
Валентное колебание группы О-Н, связанной водородной связью: 3329 см^{-1} ; валентные колебания С-Н: ароматические $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, метиленовые $2940\text{--}2860\text{ см}^{-1}$; обертоны или составные полосы: $2000\text{--}1667\text{ см}^{-1}$; валентные колебания С-С ароматического кольца $1501, 1455\text{ см}^{-1}$, перекрываются с ножничными колебаниями CH_2 около 1471 см^{-1} ; деформационное колебание О-Н, вероятно, усиленное плоскостным деформационным колебанием С-Н: 1209 см^{-1} ; валентное колебание С-О первичного спирта 1023 см^{-1} ; внеплоскостное колебание ароматических С-Н: 745 см^{-1} ; деформационное колебание С-С ароматического кольца: 707 см^{-1}

Влияние образования водородных связей на ИК спектр, ОН группа.

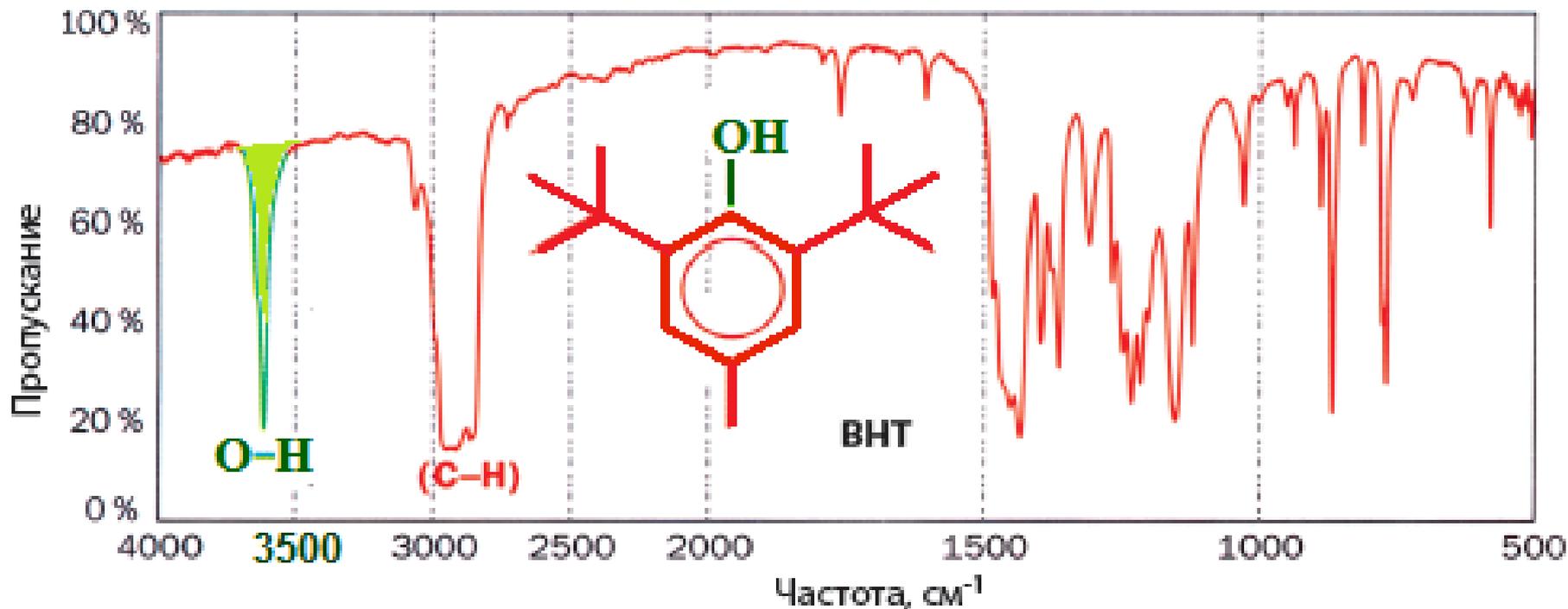
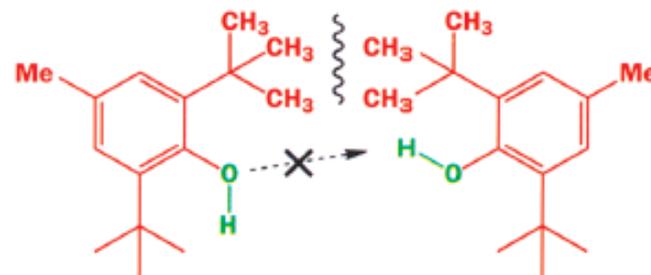
ИК спектры **изобутилового спирта** в парообразном состоянии (верхний), в виде раствора в четырёххлористом углеводе (средний), в виде жидкости (нижний).



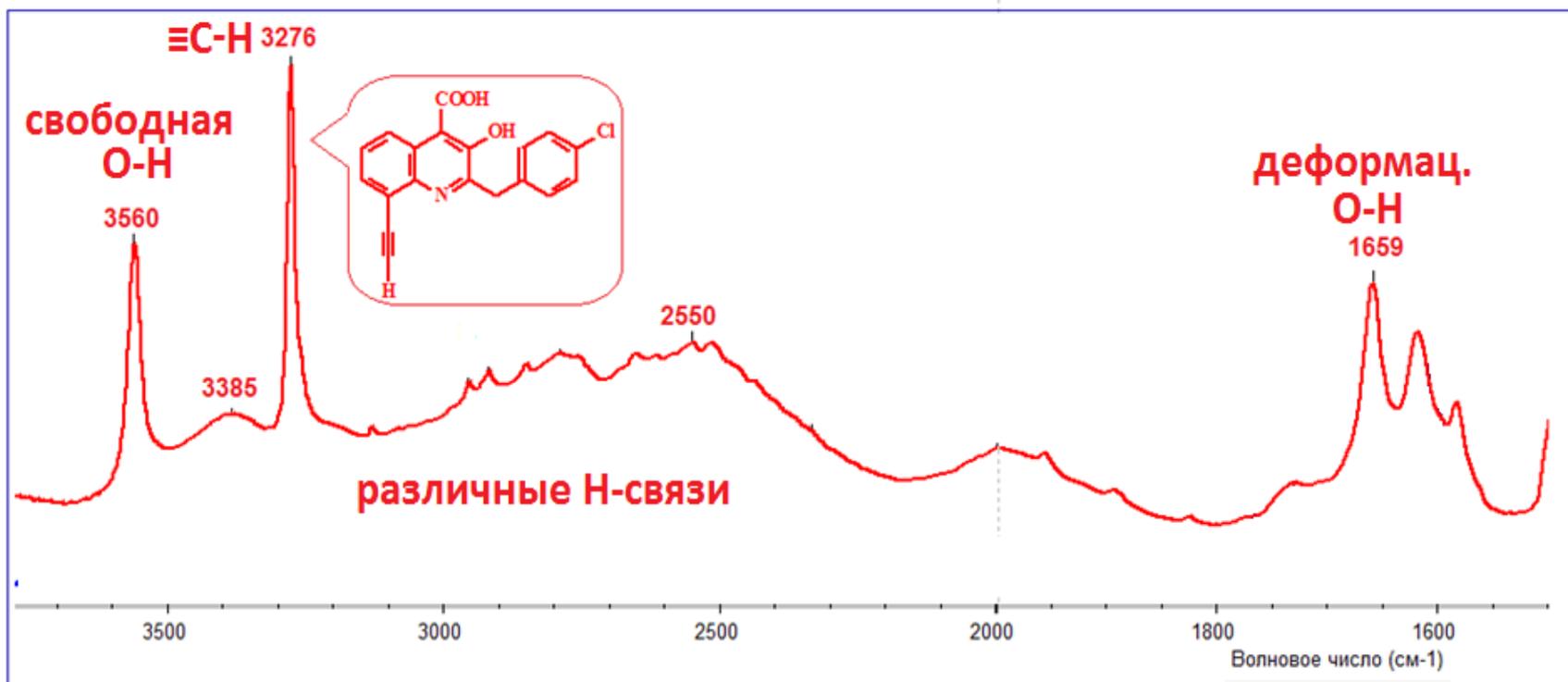
ИК спектр триэтиленгликоля.



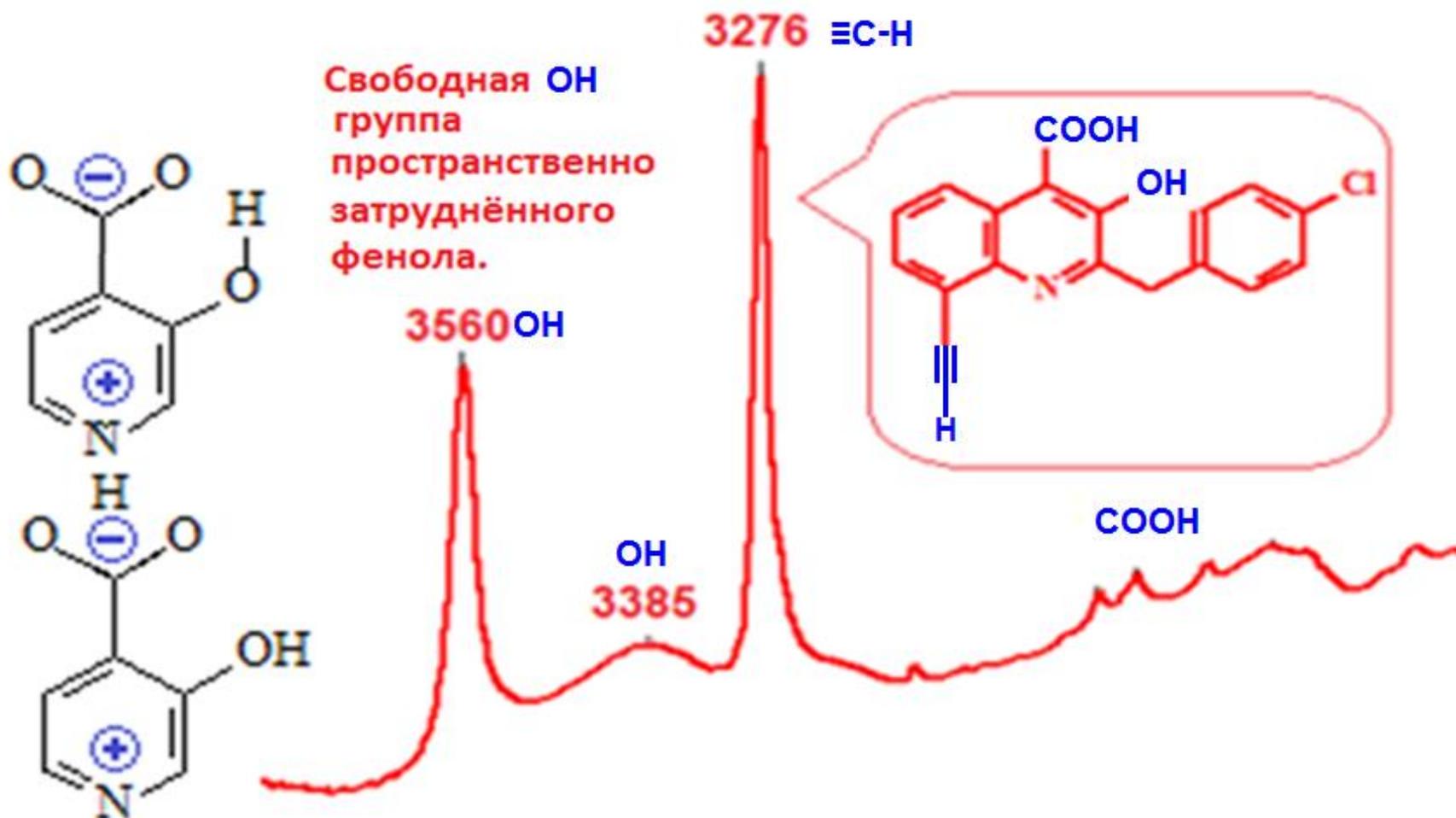
ИК спектр пространственно затруднённого
2,6-дитретбутил-4-метилфенола
(бутилокситолуол (ВНТ), ионол,
пищевая добавка E321).



Свободные и связанные водородными связями гидроксильные группы



Проявление валентных колебаний свободной и связанной О-Н групп и колебаний Н-С# концевой тройной связи в ИК спектре реального соединения. Уксусная кислота ($pK_a=5$), более сильная, чем фенол ($pK_a=10$), поэтому она вступает в реакцию солеобразования с пиридином, а фенольная ОН группа остаётся свободной -3560 см^{-1} .



ИК спектр пространственно затруднённого фенола.

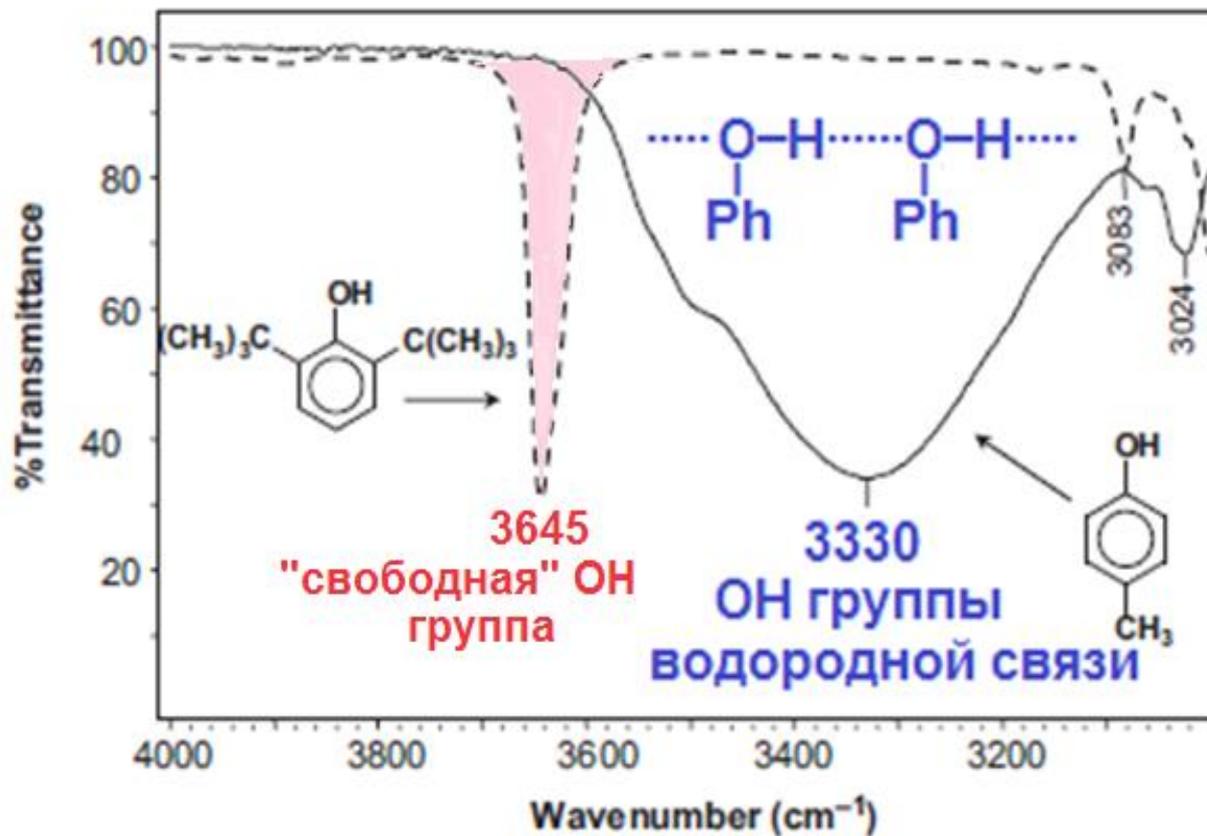
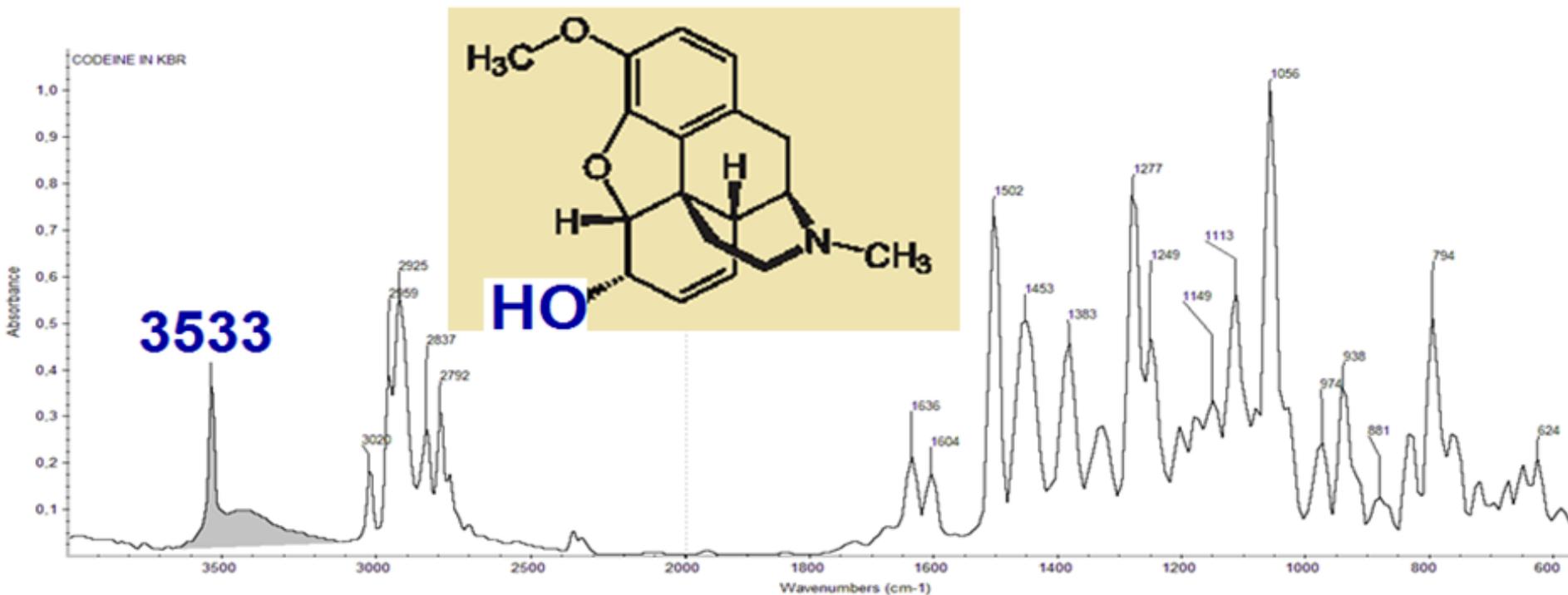


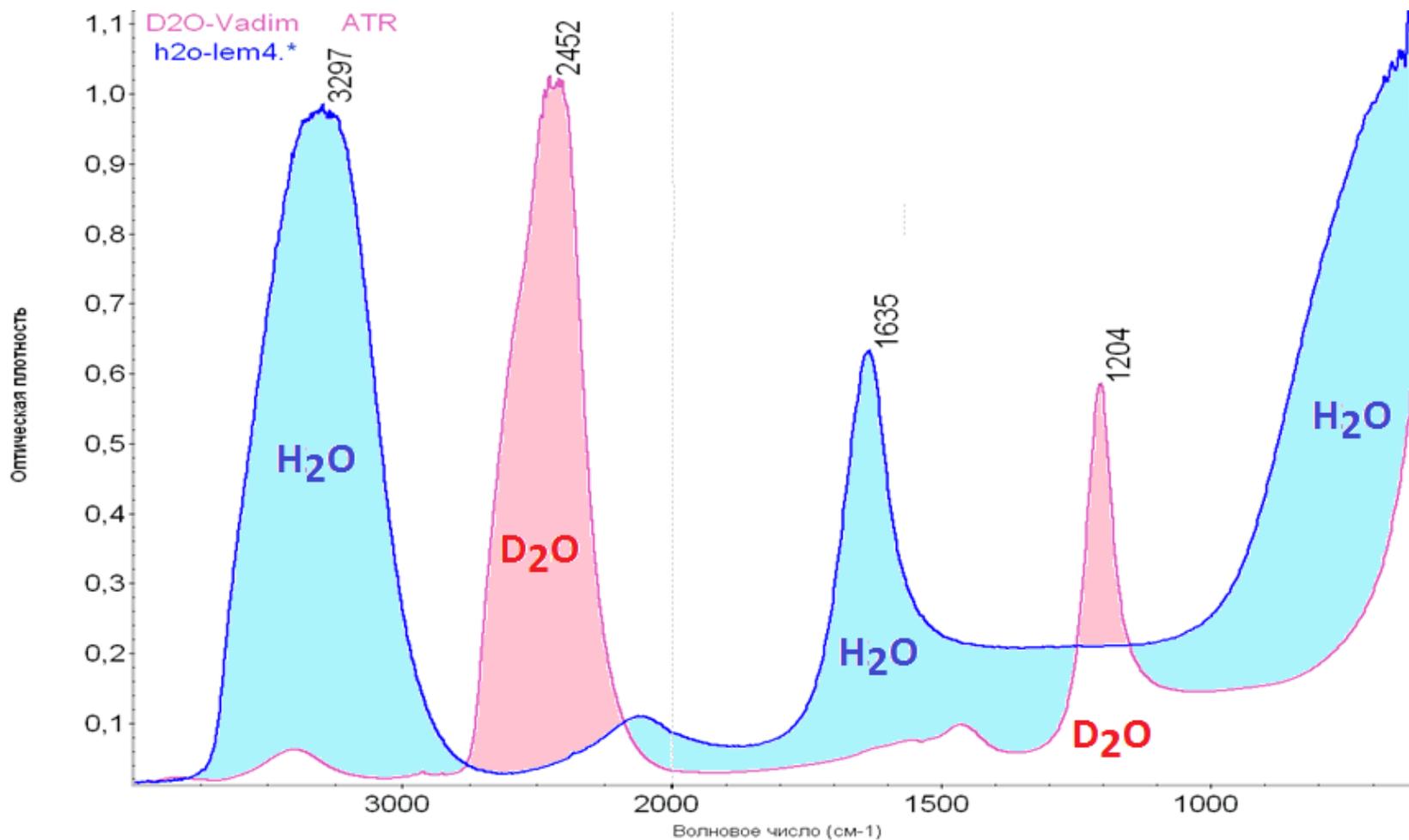
FIGURE 4.4 The solid state IR spectrum of para-cresol and 2,6-di-tert-butylphenol illustrating the effect of hydrogen bonding on the OH stretching frequency.

Свободная гидроксильная группа в молекуле кодеина.



Кодеин - алкалоид, выделяют из опийного мака, обладает болеутоляющим действием, уменьшает возбудимость кашлевого центра.

ИК спектры НПВО жидких H_2O и D_2O .



Спирты и фенолы.

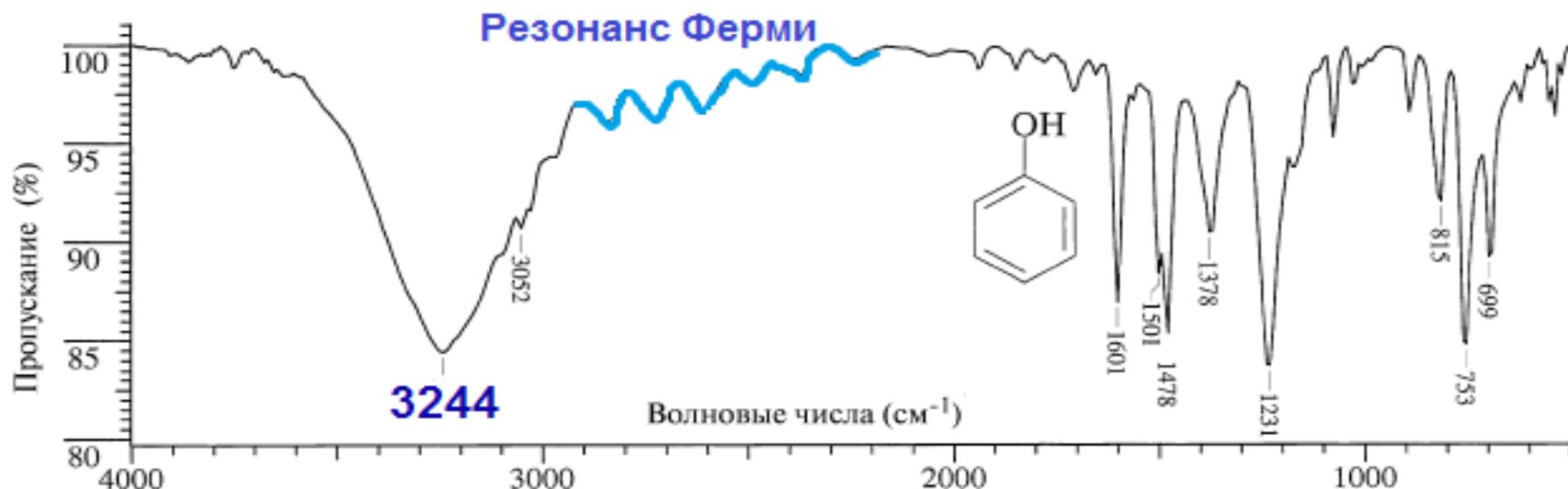
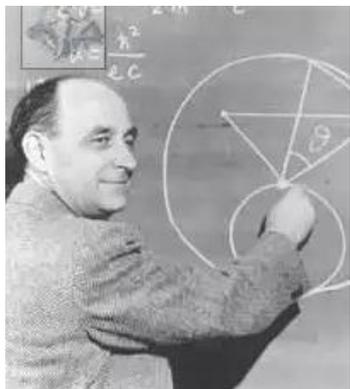


Рис. 2.17. ИК-Спектр фенола (расплав).

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: 2000–1667 см⁻¹; валентные колебания С-С ароматического кольца: 1601, 1501, 1478 см⁻¹; плоскостные деформационные колебания: О-Н 1378 см⁻¹; валентные колебания С-О: 1231 см⁻¹; внеплоскостные деформационные колебания С-Н: 815, 753 см⁻¹; внеплоскостные деформационные колебания С-С ароматического кольца: 699 см⁻¹;



Резонанс Ферми. Проявление в колебательном спектре.

61

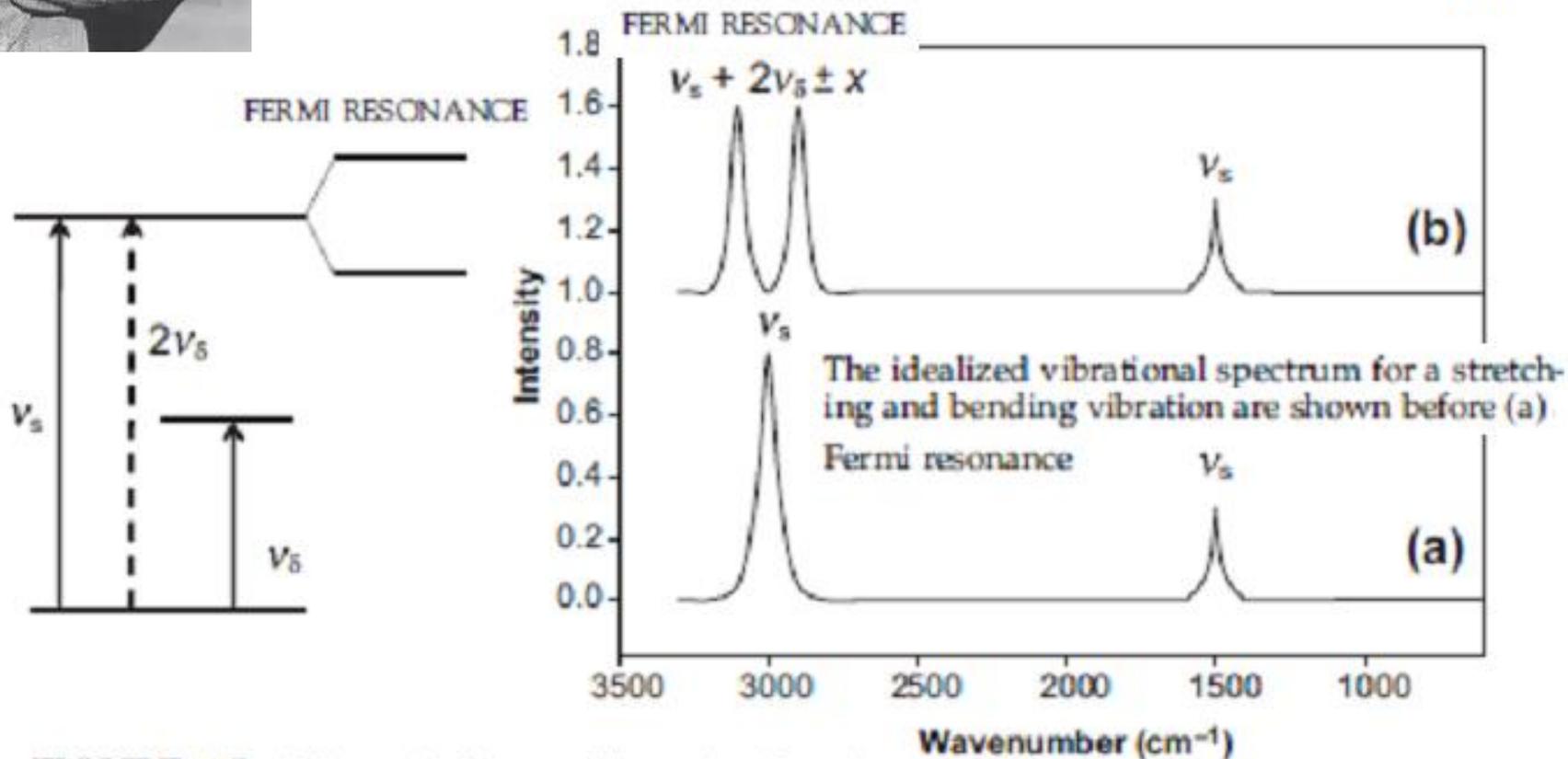


FIGURE 4.5 Schematic diagram illustrating Fermi resonance.

Резонанс Ферми в спектре КР CO₂.

(Из Ларкина). Правило альтернативного запрета в ИК и КР

Only one band for the CO₂ in-phase stretch fundamental is expected (1332 cm⁻¹) but a classic Fermi resonance doublet is observed at 1385 and 1278 cm⁻¹ instead. The two Raman bands are a linear combination of the fundamental in-phase stretch and the CO₂ bend overtone.

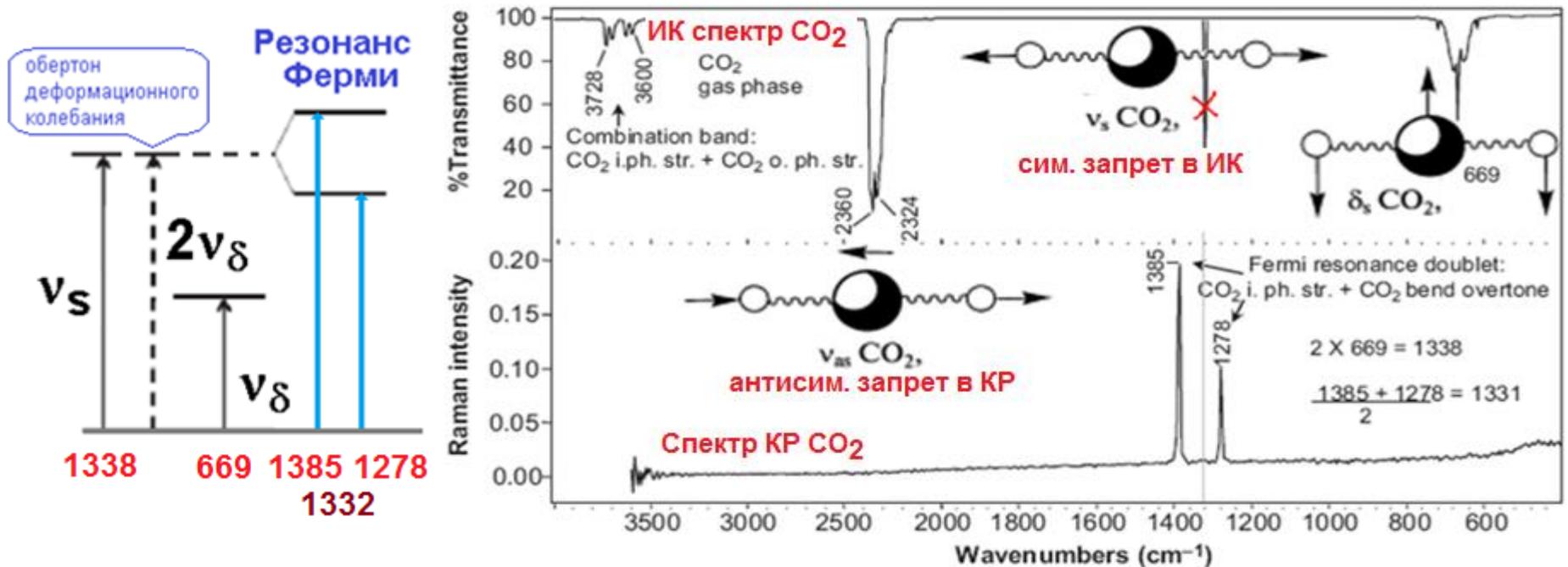


FIGURE 4.6 The IR and Raman spectra of carbon dioxide. Note the Fermi resonance doublet at 1385 and 1278 cm⁻¹ resulting from interaction of the $\nu = 1$ CO₂ i.ph. str. and the $\nu = 2$ (overtone) of the 669 cm⁻¹ CO₂ bend.

Резонанс Ферми в ИК спектре CO₂.

(см. кн. Р.Сильверстейн и др., 2011 г., с.92-93).

Основные колебания и обертоны или составные частоты могут взаимодействовать. Такое взаимодействие известно как резонанс Ферми. Примером резонанса Ферми является поглощение диоксида углерода.

Полоса симметричного валентного колебания CO₂ проявляется в спектре КР при 1340 см⁻¹. В действительности наблюдаются две полосы: одна при 1286 см⁻¹, другая при 1388 см⁻¹. Расщепление возникает в результате взаимодействия между основным валентным колебанием С=О при 1340 см⁻¹ и первым обертоном деформационного колебания. Основное деформацион-

ное колебание проявляется при 666 см⁻¹, а первый обертоны – при 1334 см⁻¹. (666*2=1332 см⁻¹)

Резонанс Ферми – обычное явление в ИК-спектрах и спектрах КР. Для его возникновения требуется принадлежность колебательных уровней к одному типу симметрии, а расположение взаимодействующих групп в молекуле должно допускать механическую связь.



**ИК спектры метилового спирта в газовой фазе и в жидком состоянии.
В газовой фазе межмолекулярные водородные связи отсутствуют,
наблюдается вращательная структура полос поглощения.**

