

Введение в специализацию.

Некоторые вопросы применения спектроскопических методов в органической химии. ИК спектроскопия. (Лекция 4).



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

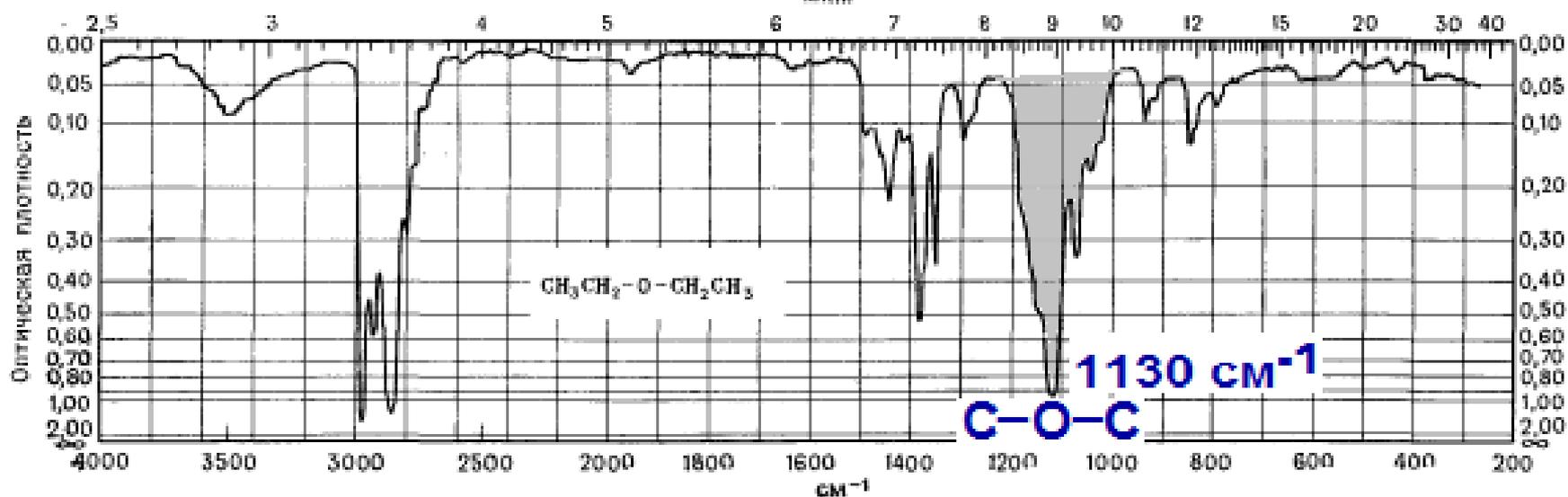
Простые эфиры

1080-1300 cm^{-1}

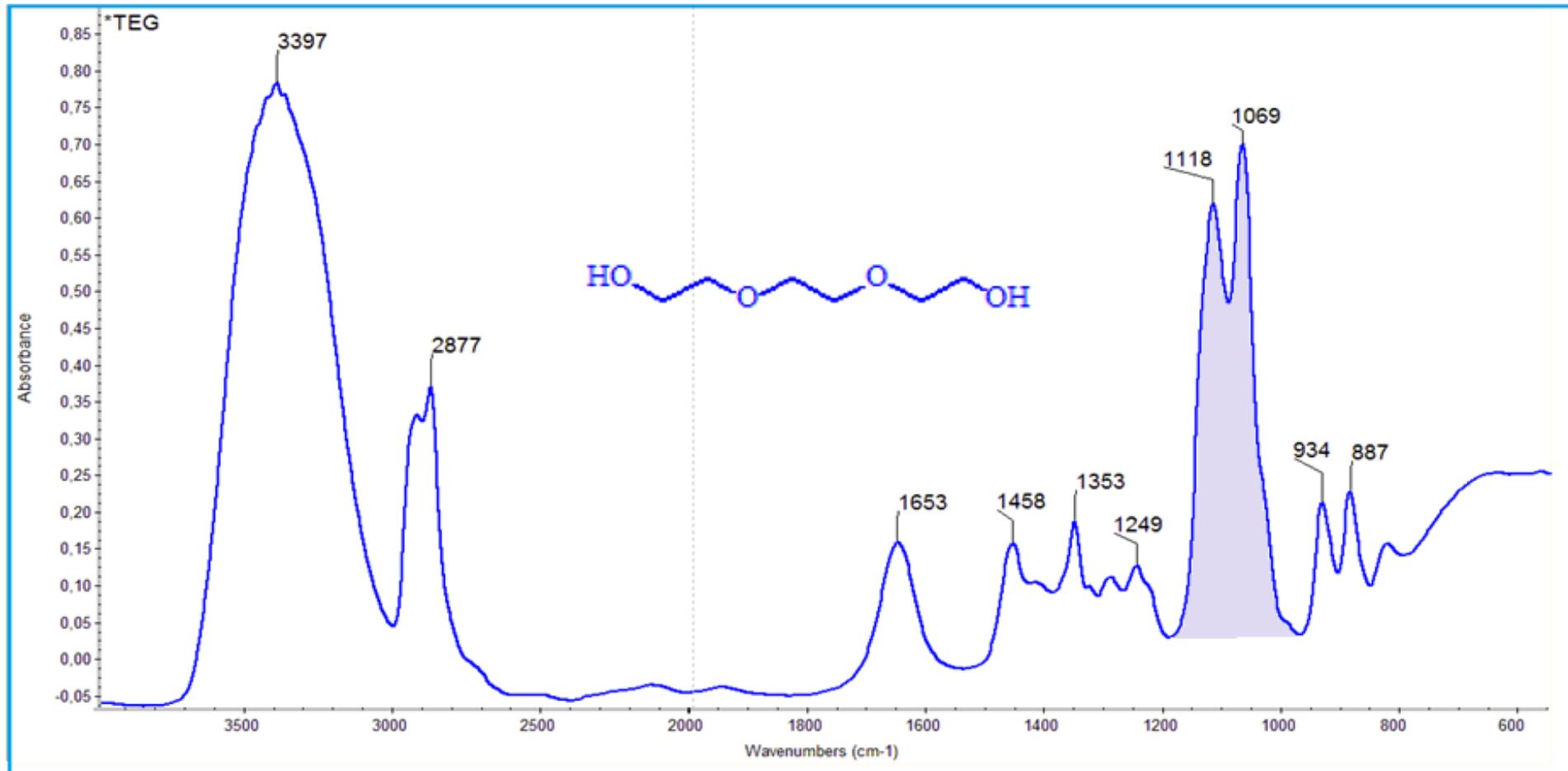
Простые эфиры. ИК спектр диэтилового эфира.

СПЕКТР № 22

ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР, $C_4H_{10}O$ [м. в. 74,12, т. кип. 34,6 °С, d_D^{15} 1,35555, d_4^{20} 0,7134 (лит.), жидкая пленка].



ИК спектр триэтиленгликоля.



Введение в специализацию. ИК.
Тарасевич Б.Н.

Простые эфиры. ИК спектр анизола.

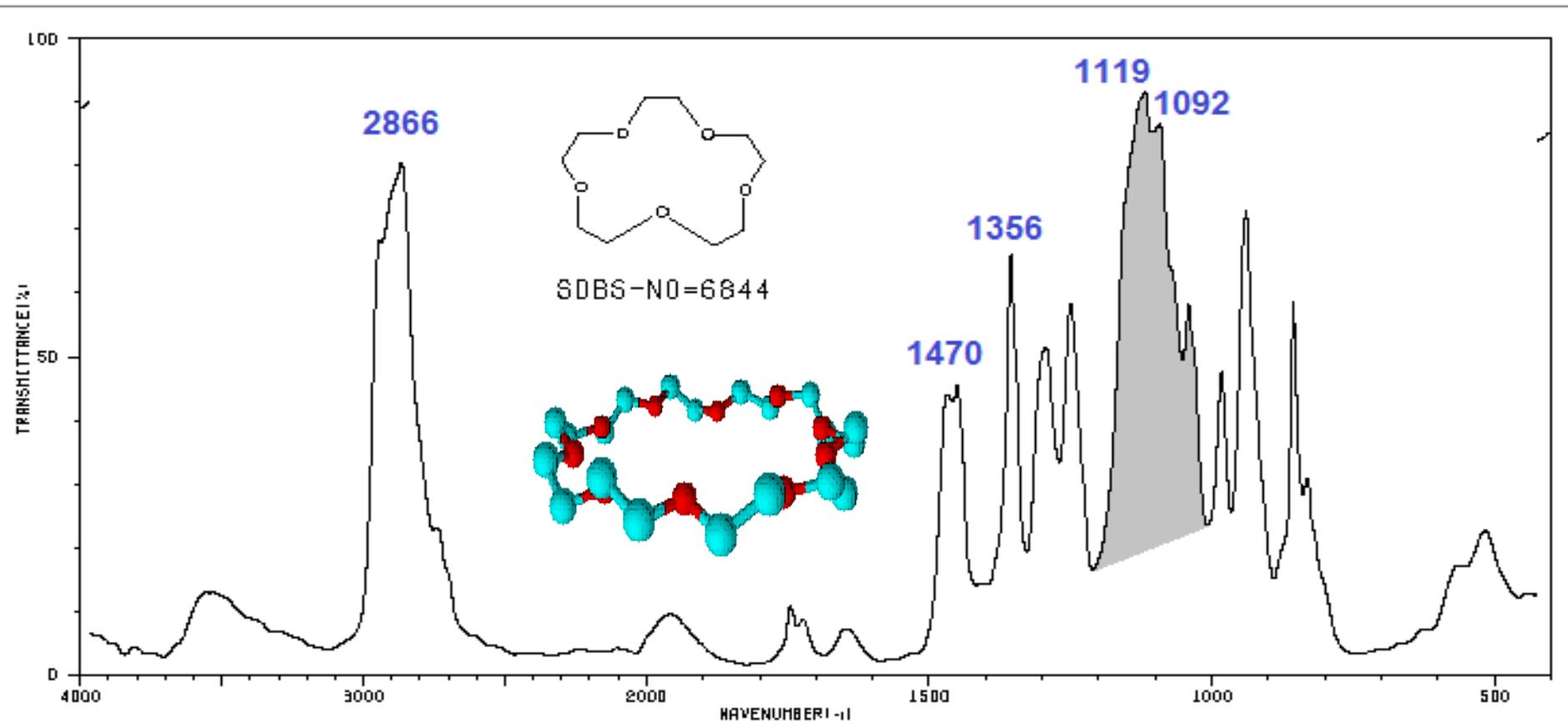


Рис. 2.19. ИК-Спектр анизола.

Валентные колебания ароматических C-H: 3067, 3030, 3005 cm^{-1} ; валентные колебания C-H метильной группы: 2950, 2843 cm^{-1} ; область обертонов и составных частот: 2000–1667 cm^{-1} ; валентные колебания C-C ароматического кольца: 1601, 1501 cm^{-1} ; антисимметричные валентные колебания C-O-C: 1254 cm^{-1} ; симметричные валентные колебания C-O-C: 1046 cm^{-1} ; внеплоскостные деформационные колебания C-H: 784, 761 cm^{-1} ; внеплоскостные деформационные колебания C-C: 699 cm^{-1}

Простые эфиры. ИК спектр 15-краун-5. *KBr не использовать.*

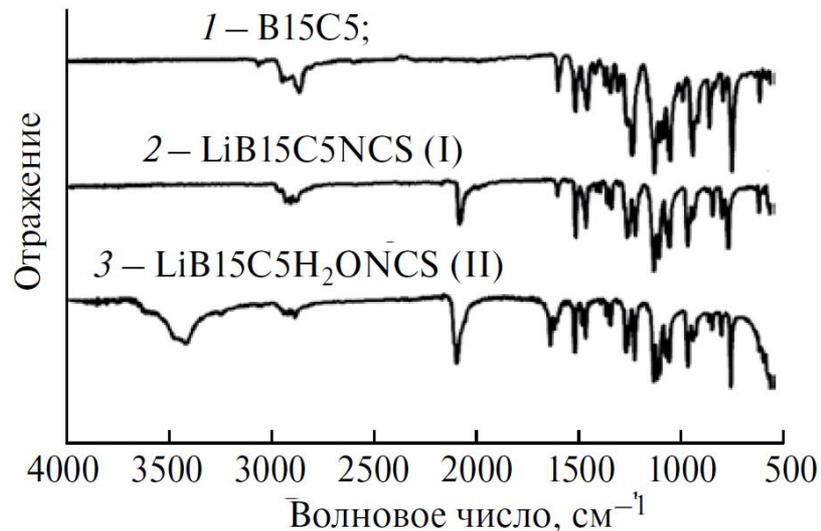
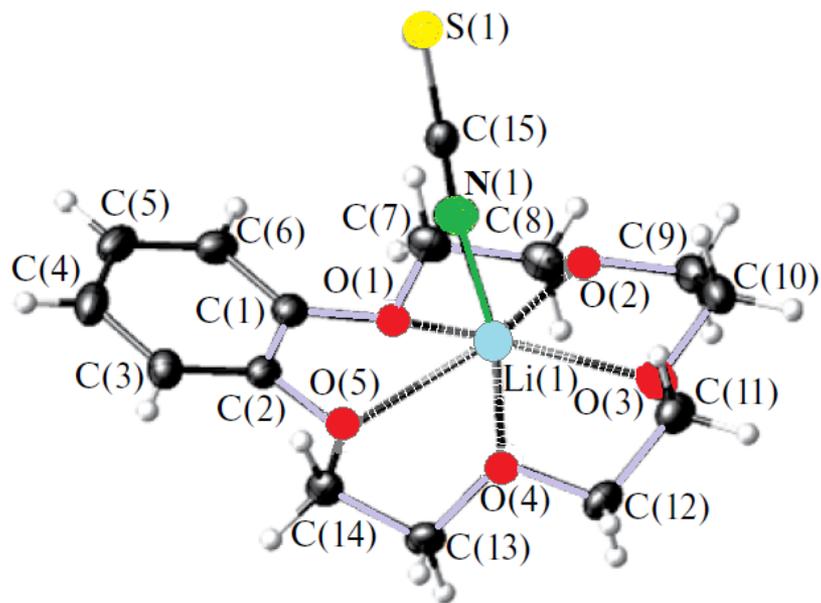
http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi



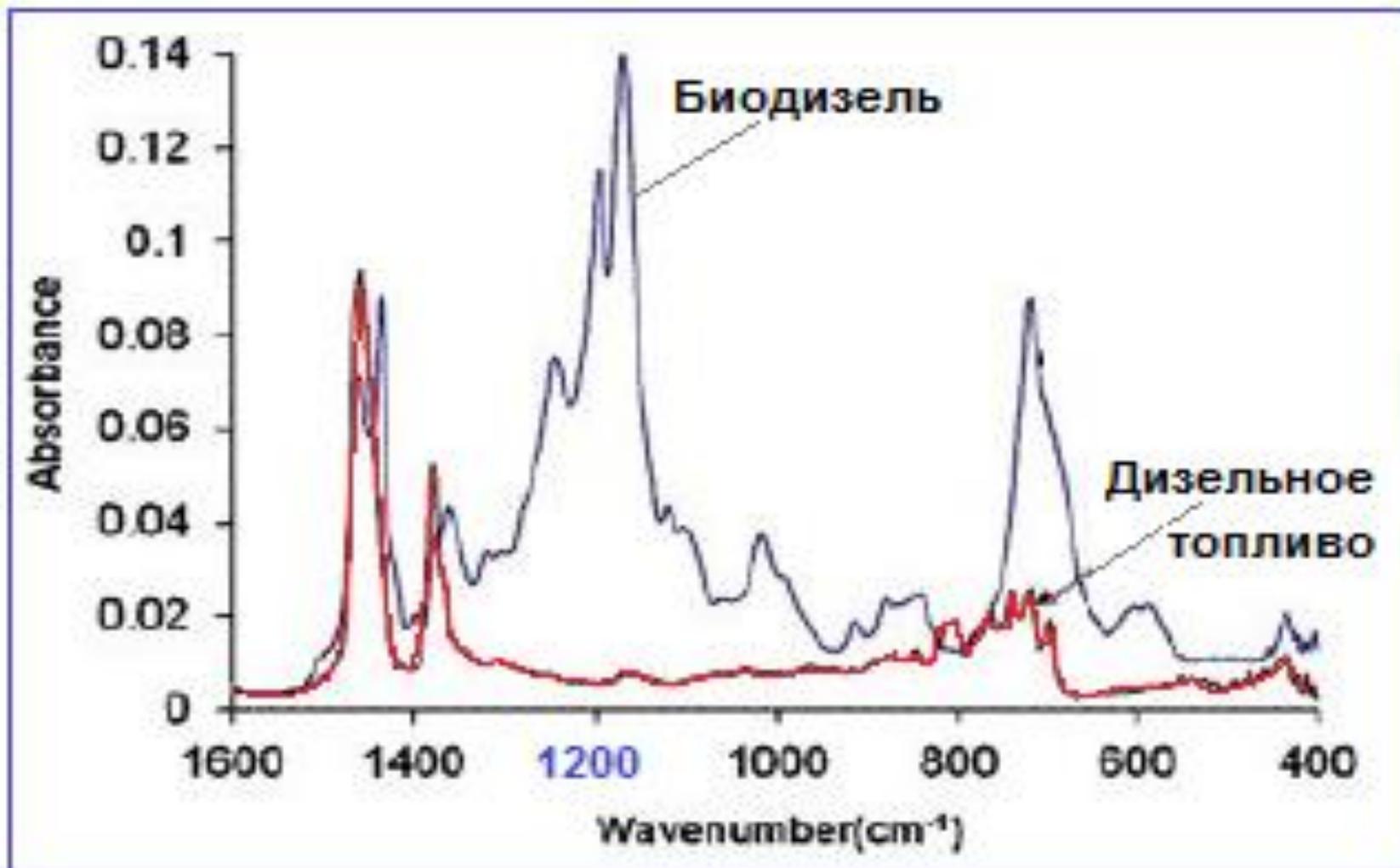
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ РОДАНИДА ЛИТИЯ С БЕНЗО-15-КРАУН-5 МЕТОДАМИ РСА И ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Полоса $\nu_s(\text{COC})$, которую мы использовали ранее как наиболее характеристичную для описания комплексообразования [8], в спектре В15С5 проявляется при 980 см^{-1} . В спектрах комплексов эта полоса, как и следовало ожидать, смещается в низкочастотную область на 24 см^{-1} . Менее интенсивная полоса 850 см^{-1} в спектрах В15С5, которую ряд авторов [9,10] тоже относят к валентному колебанию С–О, также смещается в низкочастотную область на 15 и 12 см^{-1} для комплексов I и II соответственно. **C₁₅H₂₀LiNO₅S**. Л. Г. Кузьмина и др.

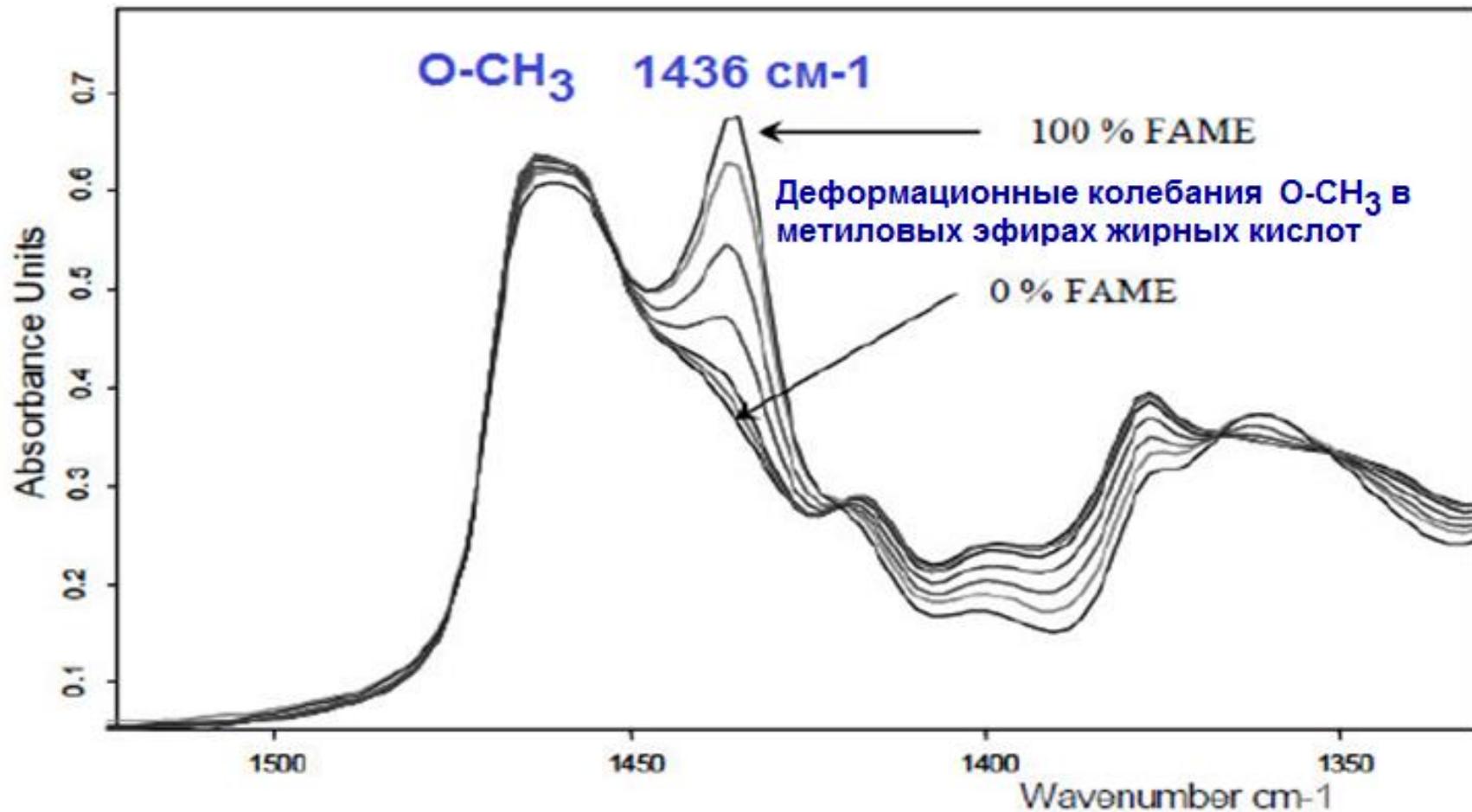
ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2018, том 63, № 3, с. 334–337 DOI: 10.7868/S0044457X18030108



ИК спектры дизельного топлива и биодизеля.



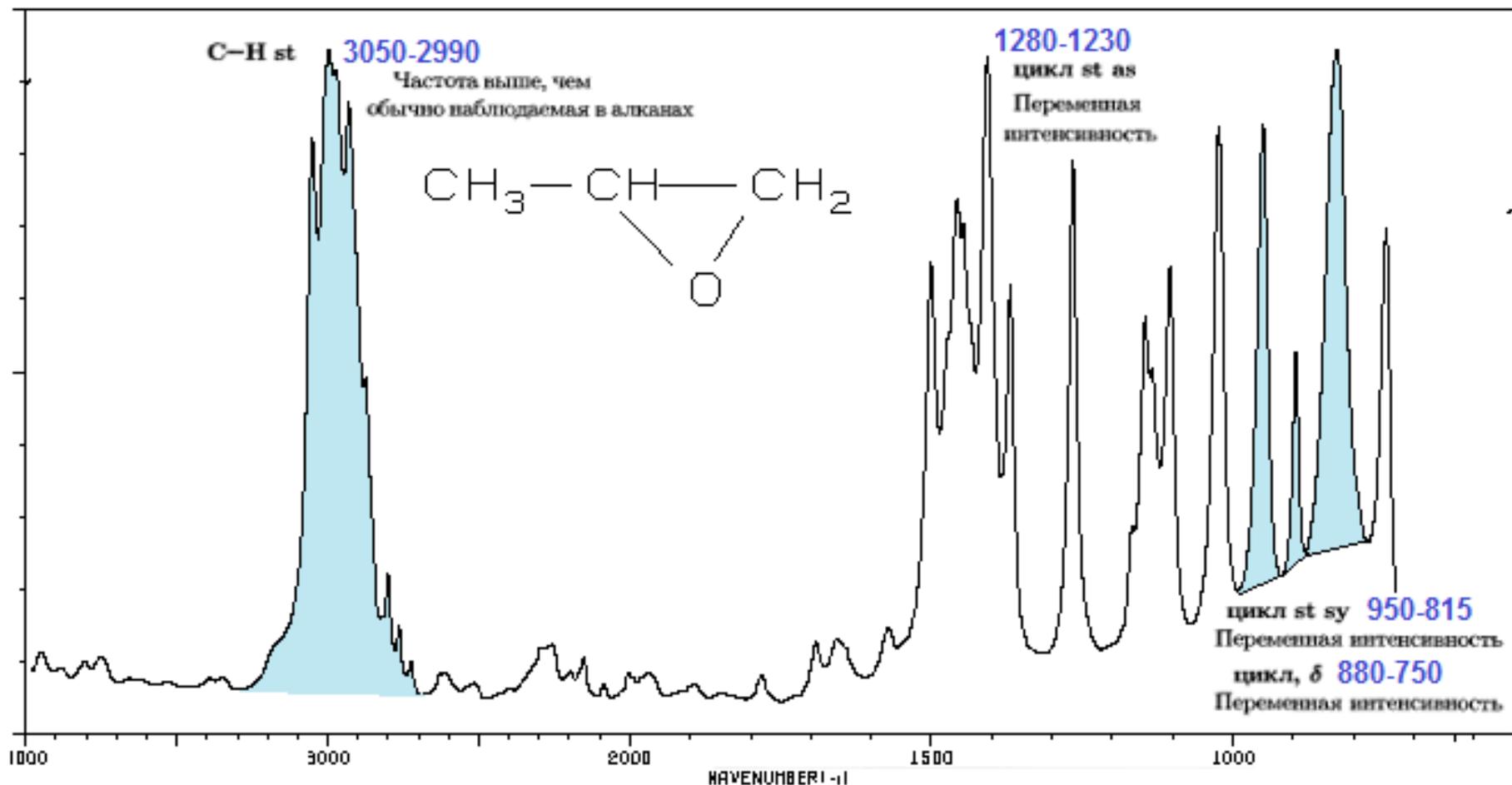
Применение ИК спектроскопии для контроля за ходом реакции трансэтерификации в процессе получения биодизеля из масла яatroфы (можно использовать подсолнечное, соевое, пальмовое масла).



Эпоксиды.

Полоса симметричного валентного, или пульсационного, колебания эпоксидного кольца, когда все связи в цикле растягиваются или сжимаются в фазе, наблюдается около **1250** см^{-1} . Другая полоса, относящаяся к антисимметричному валентному колебанию, при котором связь С–С растягивается одновременно с сокращением связи С–О, проявляется в области **950-810** см^{-1} . Третья полоса, называемая «полосой 12 мкм», проявляется в области **840-750** см^{-1} . Полоса валентных колебаний С–Н эпоксидного кольца наблюдается в области **3050-2990** см^{-1} .

Эпоксиды. ИК спектр пропиленоксида (из AIST).



Карбонилсодержащие соединения

Введение в специализацию. ИК.
Тарасевич Б.Н.

Альдегиды. ИК спектр алифатического альдегида октанала.

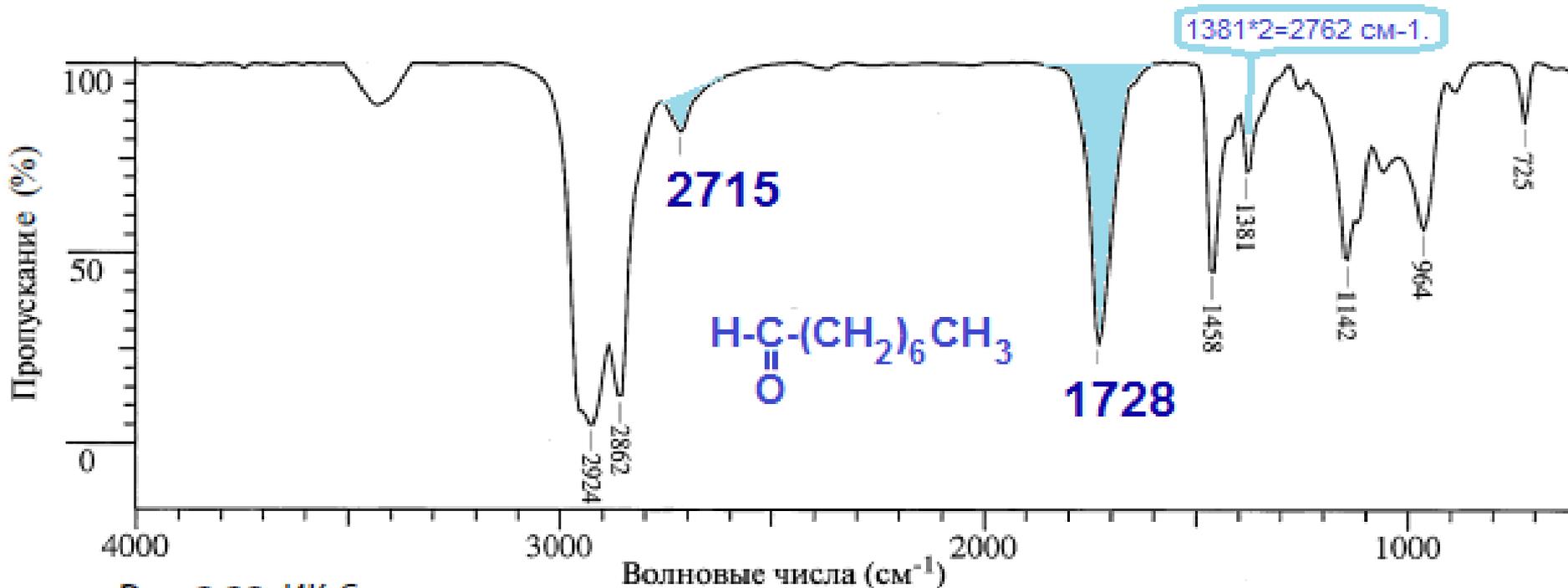


Рис. 2.22. ИК-Спектр октанала.

Валентные колебания С–Н в алифатической части: 2980–2860 см⁻¹

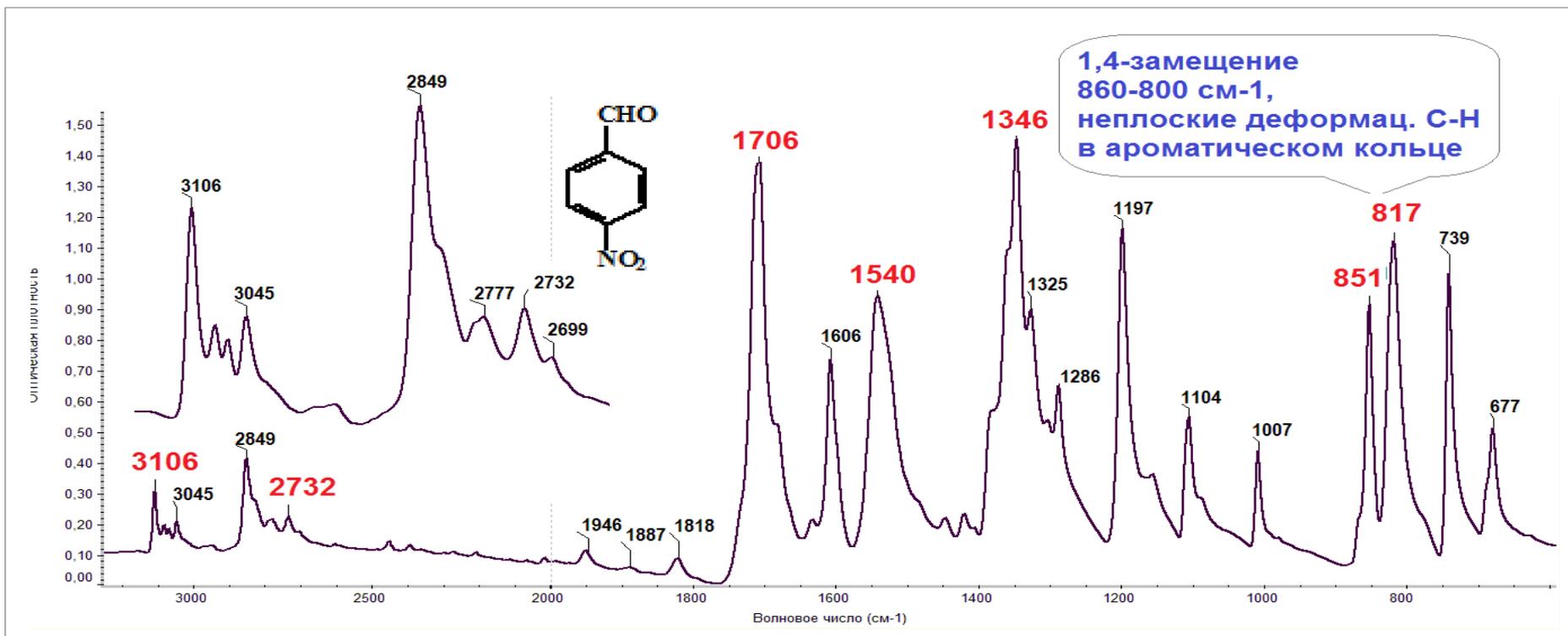
валентные колебания С–Н альдегидной группы: 2715 см⁻¹; обычная частота

валентного колебания С=О в альдегиде: 1728 см⁻¹; деформационное колебание

С–Н альдегидной группы: 1381 см⁻¹.

Полоса 2715 см⁻¹ возникает из-за резонанса Ферми между полосой вал. колебаний С–Н альдегида и обертоном полосы деформационных колебаний С–Н 1381*2=2762 см⁻¹.

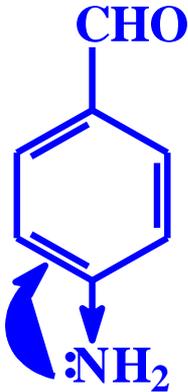
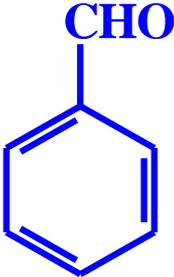
ИК спектр *p*-нитробензальдегида.



3106-3045 см⁻¹ валентные колебания С-Н в ароматическом кольце,
2849 см⁻¹ валентные колебания С-Н в альдегидной группе СНО,
полосы 2849-2699 см⁻¹ возникают из-за резонанса Ферми между 2849 и обертонами колебаний 1346x2=2692 см⁻¹.

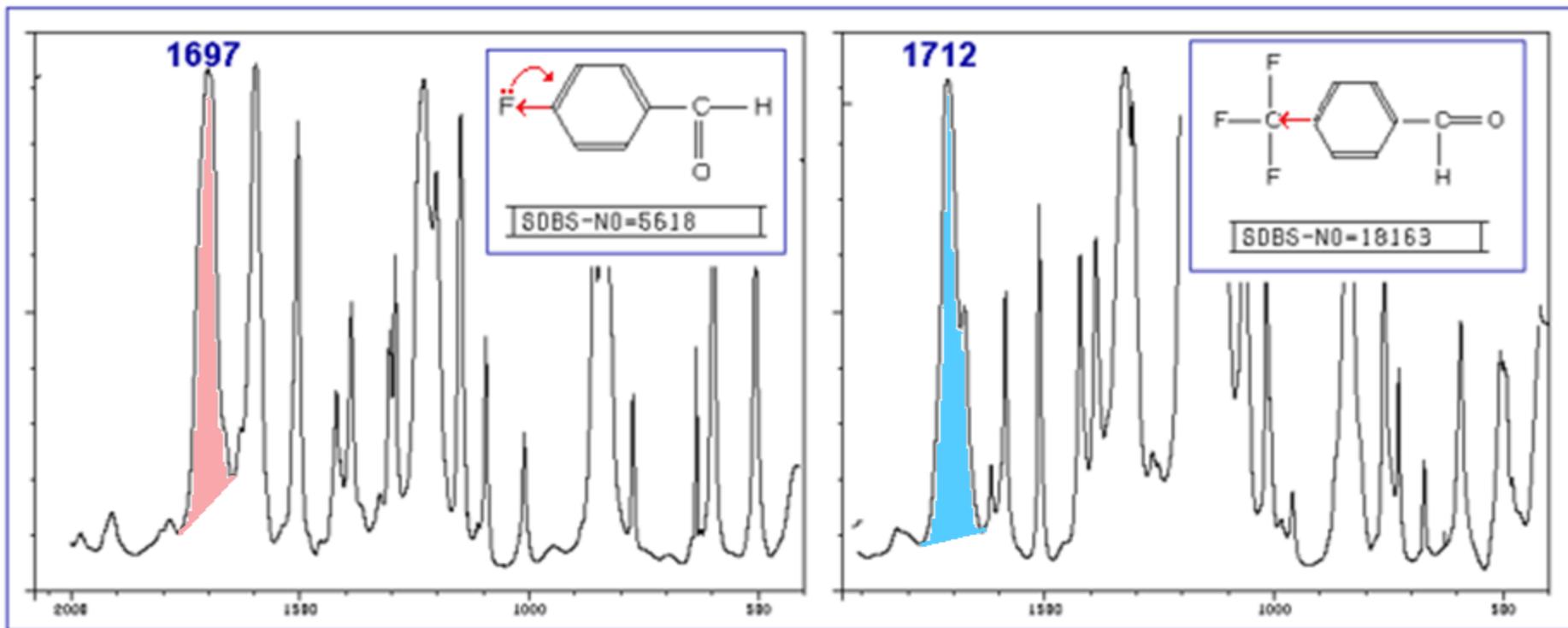
Влияние электронных свойств заместителей в пара- положении на частоту валентных колебаний C=O в альдегидной группе.

Донор увеличивает π -электронную плотность на кольце, что усиливает сопряжение с C=O группой (низкочастотное смещение), акцептор понижает π -электронную плотность, сопряжение ослабляется, и частота смещается к алифатическому альдегиду.

			
Электронные эффекты заместителей	-I, +M	Заместителя нет	-I, -M
Волновое число ν C=O	1696	1700	1710

Влияние электронных свойств заместителей в пара- положении на частоту валентных колебаний C=O в альдегидной группе (1700см⁻¹).

Донор увеличивает π -электронную плотность на кольце, что усиливает сопряжение с C=O группой (низкочастотное смещение). p -F действует почти как аминогруппа. Акцептор понижает π -электронную плотность, сопряжение ослабляется, и частота смещается к алифатическому альдегиду.



Кетоны. ИК спектр ацетона.

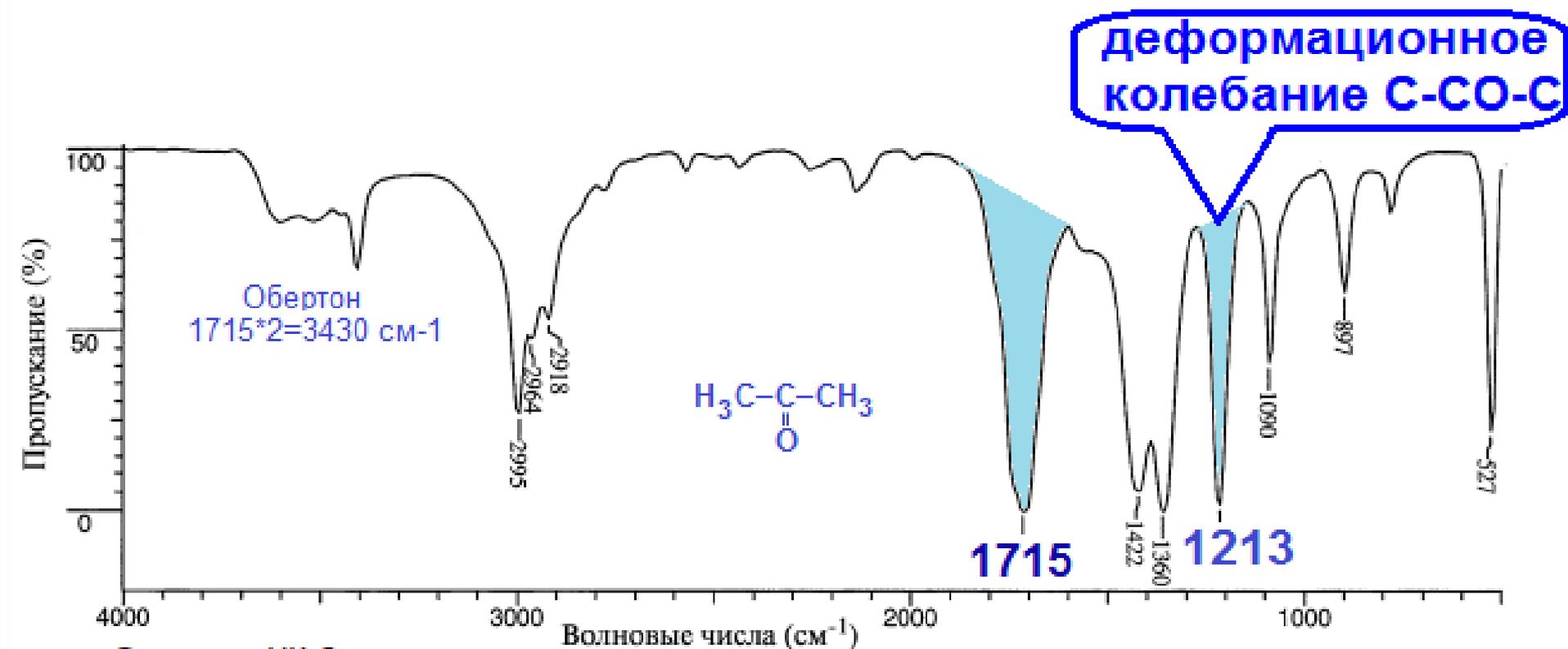


Рис. 2.20. ИК-Спектр ацетона.

Валентные колебания C-H: метильная группа ν_{as} 2995, ν_{s} 2918 см^{-1} ; метиленовая группа ν_{as} 2964 см^{-1} ; валентные колебания C=O: 1715 см^{-1} ; деформационные колебания CH_3 : δ_{as} 1422 см^{-1} , δ_{s} 1360 см^{-1} ; валентные и деформационные колебания C-CO-C: 1213 см^{-1} .

Кетоны. ИК спектр ароматического кетона – ацетофенона.

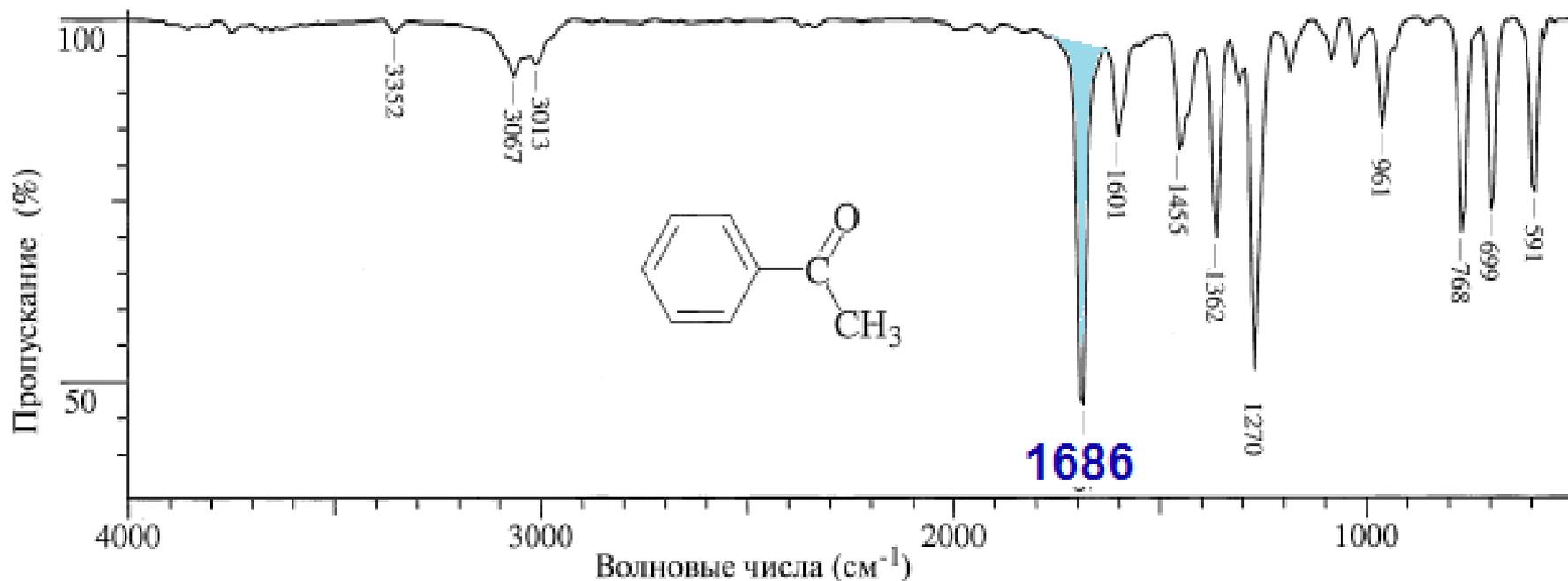


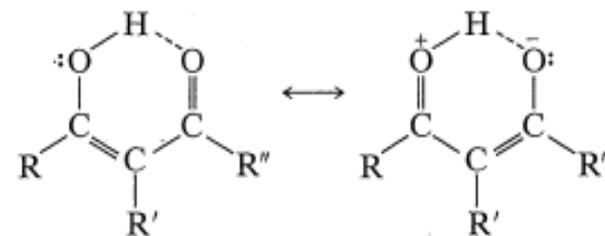
Рис. 2.21. ИК-Спектр ацетофенона.

Обертон валентного колебания C=O 3352 см^{-1} , удвоенная частота валентного колебания C=O 1686 см^{-1} , частота понижена по сравнению с частотой C=O в ацетоне (см. рис. 2.20) из-за сопряжения с фенильной группой

Кетоны. Влияние электронных свойств соседних групп на частоту валентных колебаний C=O в кетонах.

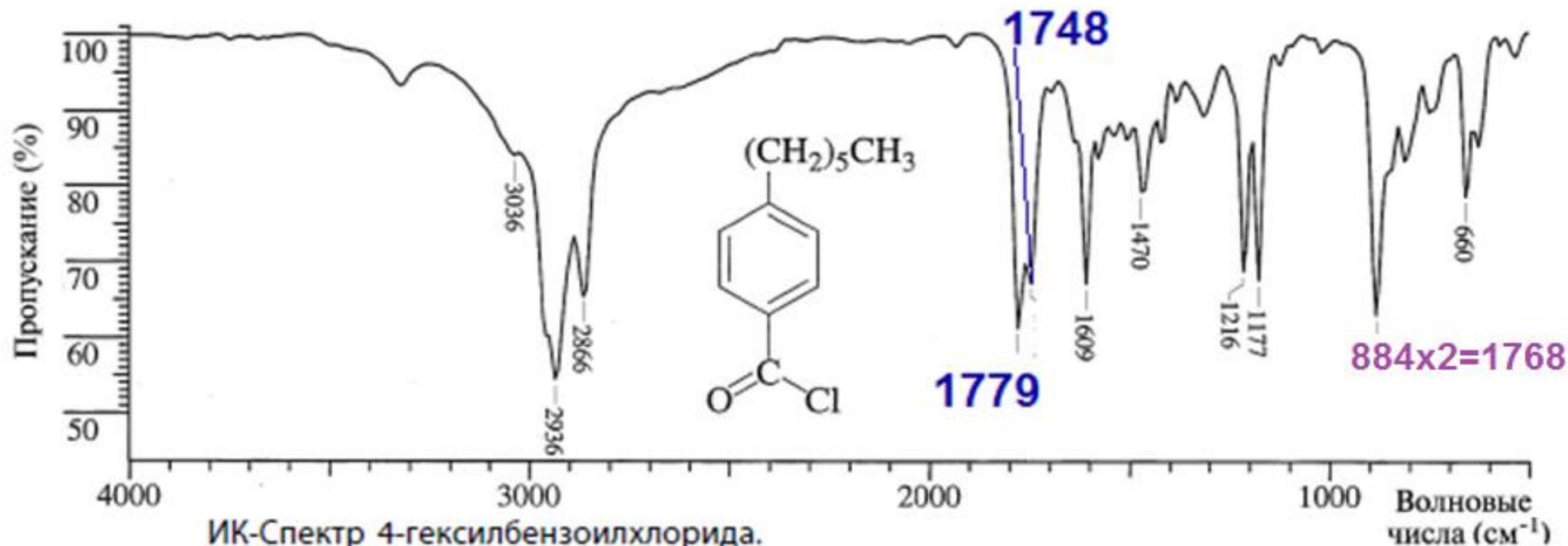
Частоты валентных колебаний карбонильной группы в различных соединениях RC(=O)G

G	ν (C=O), cm^{-1}
F	~1869
Cl	1815–1785
Br	1812
OH (для мономера)	1760
OR	1750–1735
G	ν (C=O), cm^{-1}
NH ₂	1695–1650
SR	1720–1690



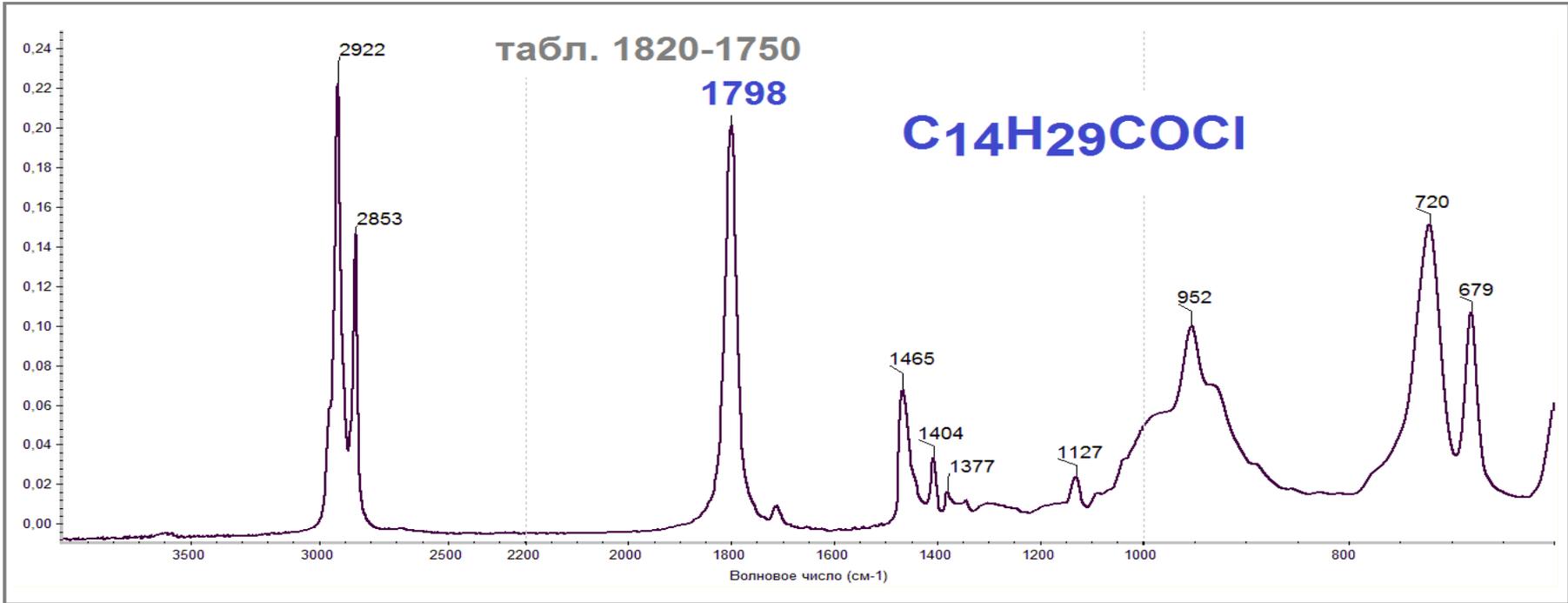
β -Дикетоны обычно существуют в виде смеси кетонной и енольной таутомерных форм. В спектрах енольной формы сопряженных кетонов обычная полоса поглощения не проявляется. Вместо нее наблюдается широкая полоса в области 1640–1580 cm^{-1} , более интенсивная, чем нормальная карбонильная полоса. Такая интенсивная и смещенная полоса является результатом образования внутримолекулярной водородной связи и резонансной стабилизации енольной формы.

Галогенангидриды кислот. ИК спектр 4-гексилбензоилхлорида. (Резонанс Ферми).



Введение в специализацию. ИК. Тарасевич Б.Н.

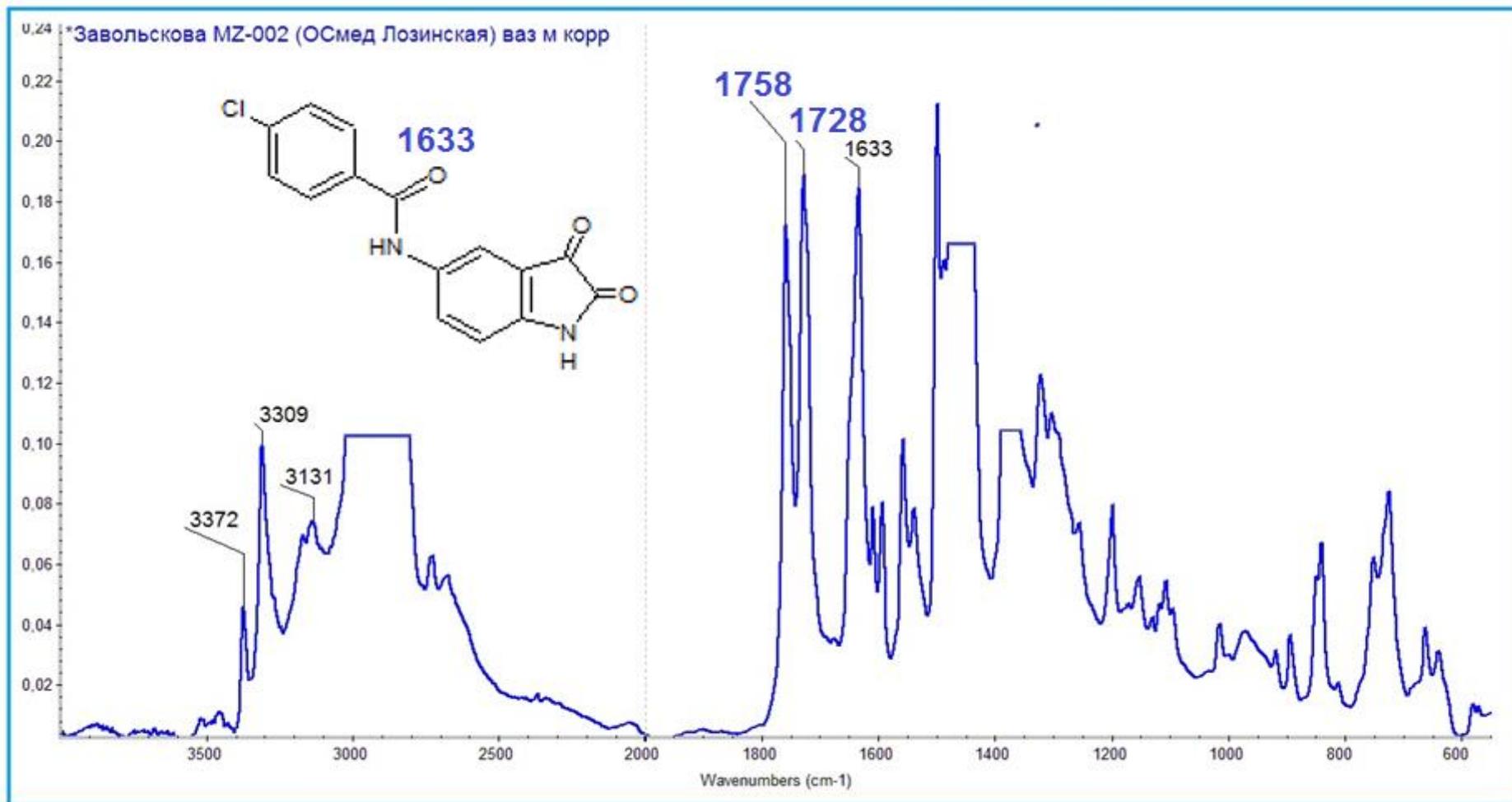
Полоса карбонильной группы в ИК спектре длинноцепочечного галогенангидрида. (Резонанса Ферми нет).



Введение в специализацию. ИК. Тарасевич Б.Н.

Валентные колебания двух карбонильных групп в 1,2-дикетонах.

ИК 1,2-дикетона в вазелиновом масле.

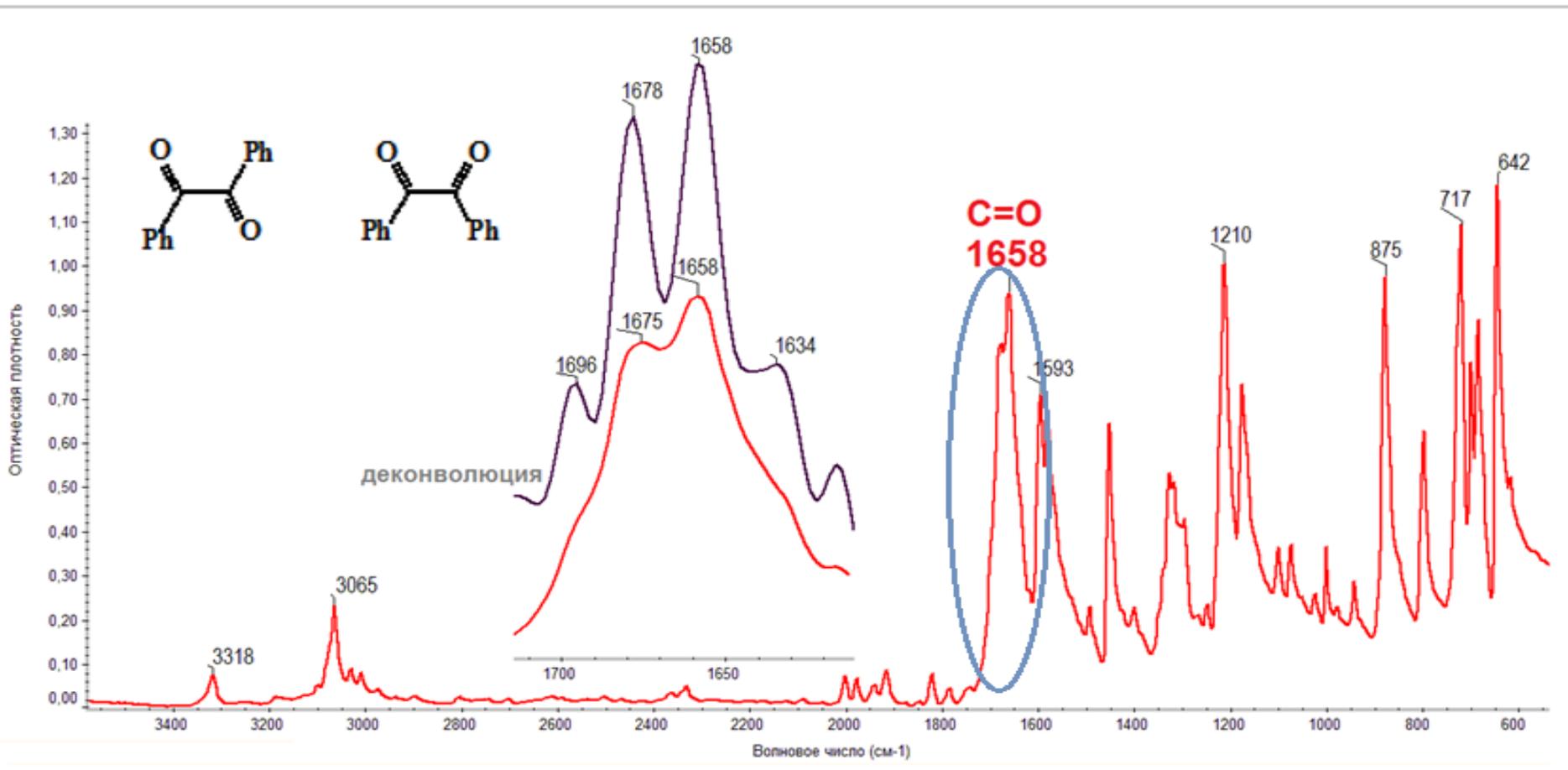


Введение в специализацию. ИК. Тарасевич Б.Н.

теория и практика, книга для чтения, 2017. - 200 с. ISBN 978-5-91251-111-1

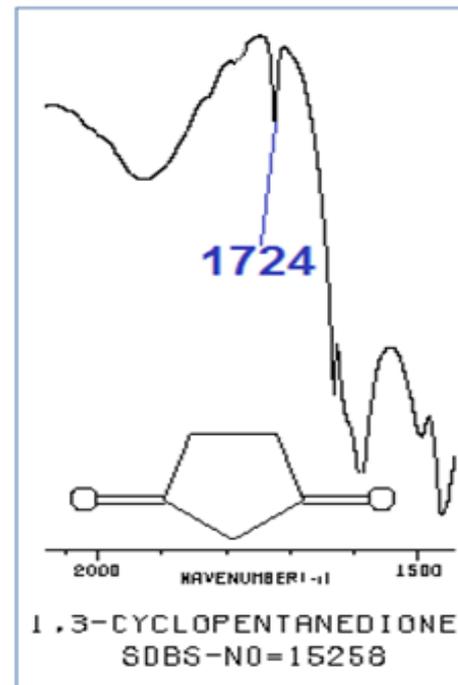
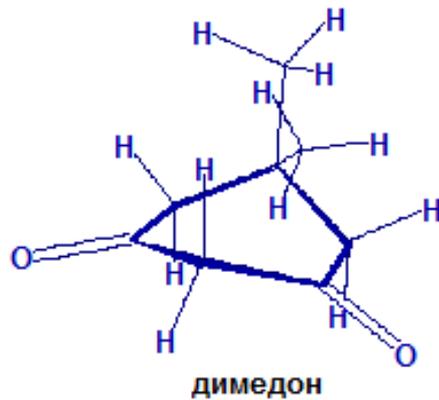
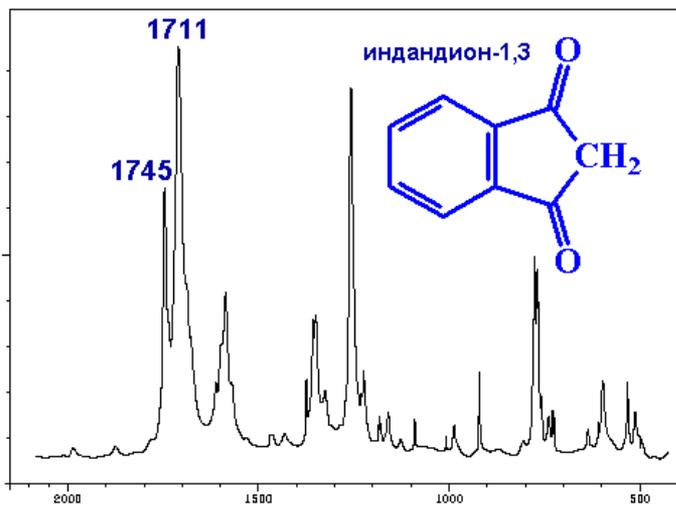
Валентные колебания двух карбонильных групп в 1,2- дикетоне.

ИК спектр α -дикарбонильного соединения. (деконволюция).



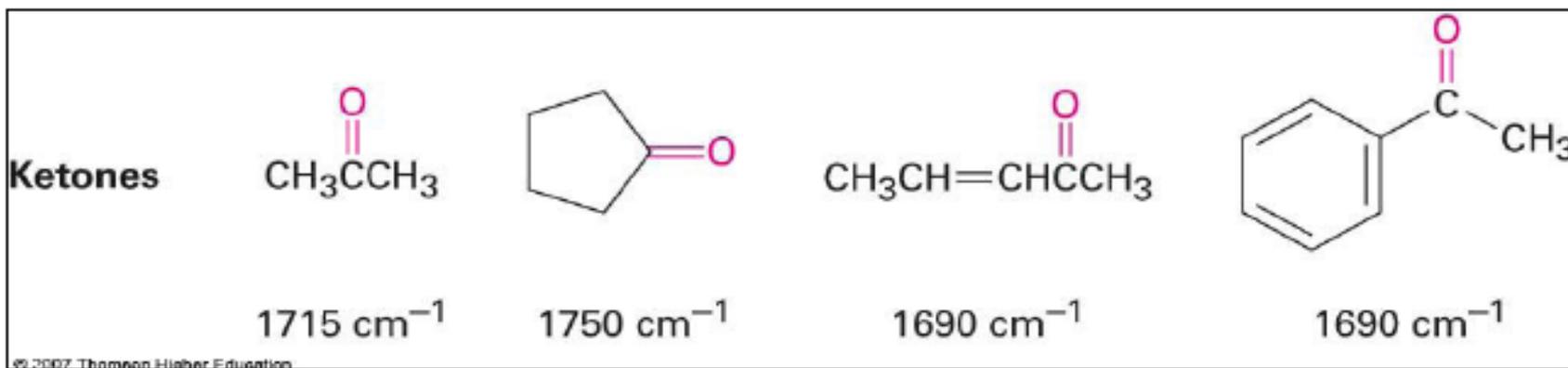
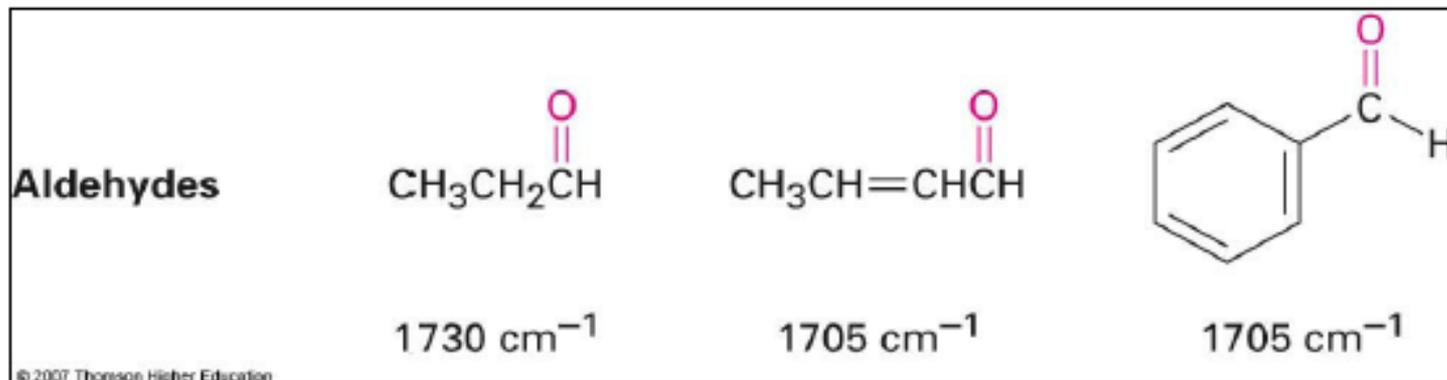
Валентные колебания двух карбонильных групп в дикетонах. В случае 1,3-дикетонов ситуацию осложняет кето-енольная таутомерия (см. далее).

- Степень связи двух валентных колебаний C=O зависит от: 1) угла между направлениями этих связей, 2) расстояния между группами, 3) близости значений частот колебаний.
- Величина расщепления быстро уменьшается при отклонении от плоской системы.
- В случае ацетилацетона $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$ расщепление незаметно, в плоских системах оно достигает $30\text{-}40\text{ см}^{-1}$.

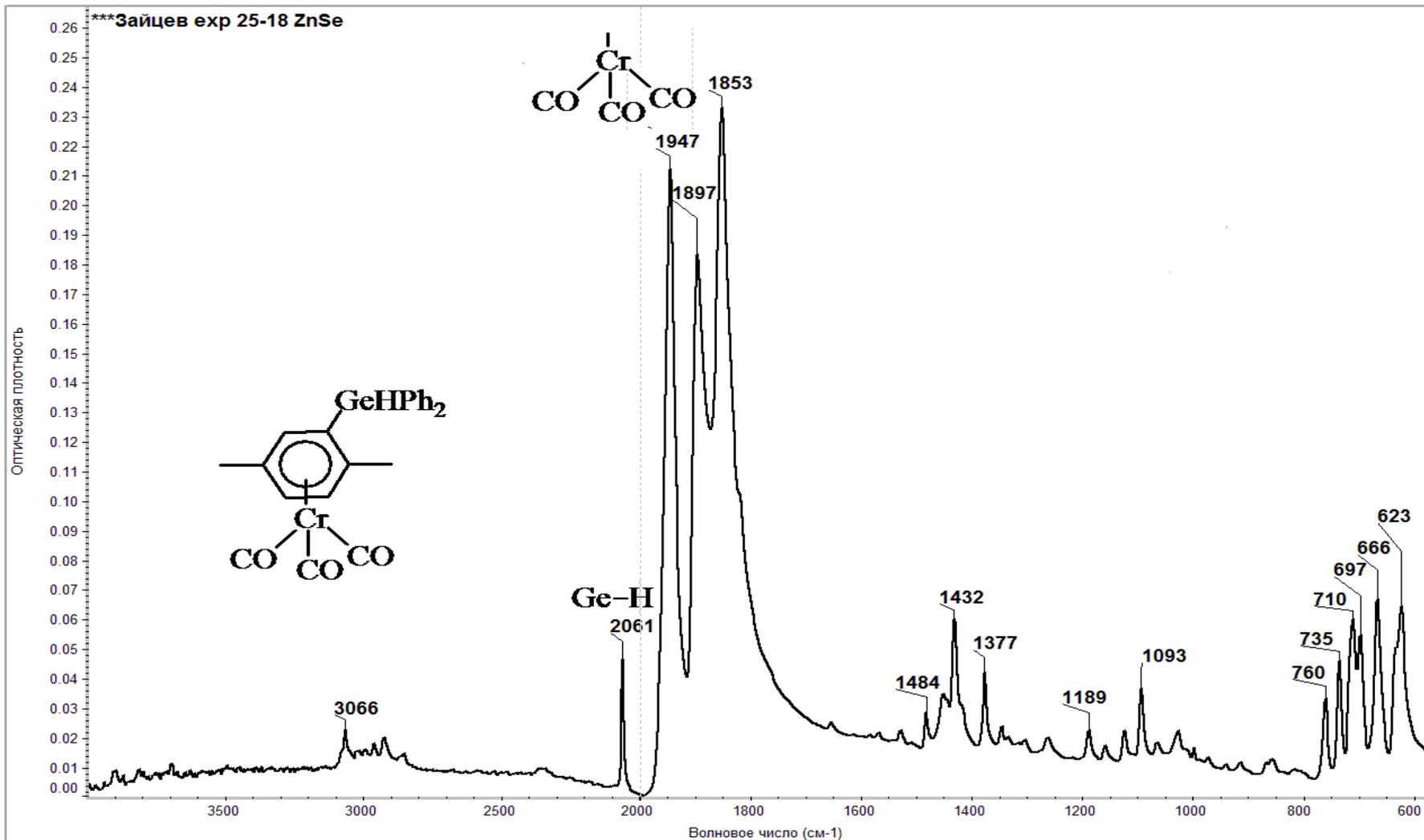


Поглощение карбонильных соединений различных типов.

- Carbonyls give a strong, sharp peak in the wavenumber range 1670 to 1780 cm^{-1}



Валентные колебания CO в ИК спектре трикарбонила хрома. Волновое число колебаний газообразной CO (окси углерода) 2143 см⁻¹. (Зайцев 25-18).



Введение в специализацию.
ИК. Тарасевич Б.Н.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
ISO 4263-4-
2013

НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение характеристик старения
ингибированных масел и жидкостей

Метод TOST

Часть 4

Промышленные трансмиссионные масла

(ISO 4263-4:2006, IDT)

Е.5 Вычисление и протокол испытания

Вычисляют окисление по инфракрасному спектру O_{IR} по формуле

$$O_{IR} = \frac{1}{D} \left[\lg \left(\frac{T_{2000}}{T_{1710}} \right)_2 - \lg \left(\frac{T_{2000}}{T_{1710}} \right)_1 \right],$$

где D – длина оптического пути, см;

T_{2000} – поглощение масла при 2000 см^{-1} ;

T_{1710} – поглощение масла при 1710 см^{-1} ;

$()_1$ – относится к свежему маслу;

$()_2$ – относится к маслу после окисления.

Применение ИК спектроскопии для определения характеристик старения ингибированных масел и жидкостей.

ГОСТ ISO 4263-4-2013

Приложение Е
(справочное)

Определение окисления в инфракрасной области

Е.1 Область применения

Настоящая методика предусматривает количественное определение изменения поглощения ИК-спектра испытуемого масла за счет окисления.

Окисление масла приводит к образованию продуктов, насыщенных кислородом (альдегиды, кетоны и кислоты), пик поглощения которых в инфракрасном диапазоне находится приблизительно при 1710 см^{-1} .

Е.2 Сущность метода

Записывают спектры инфракрасного излучения в диапазоне от 2000 см^{-1} до 1650 см^{-1} свежего и окисленного масла.

Измеряют поглощение при 2000 см^{-1} и 1710 см^{-1} свежего и окисленного масел и вычисляют окисление по инфракрасному спектру (O_{IR}).

Е.3 Оборудование

Е.3.1 ИК-спектрометр любого типа.

Е.3.2 Кювета с длиной оптического пути от 0,02 до 0,2 мм.

Е.4 Проведение испытаний

Испытуемое масло помещают в кювету с известной длиной оптического пути 0,02–0,20 мм. В соответствии с инструкциями изготовителя ИК-спектрометра записывают спектр инфракрасного излучения свежего и окисленного масла в диапазоне от 2000 см^{-1} до 1650 см^{-1} .

Определяют поглощение (или высоту пика) при 2000 см^{-1} и 1710 см^{-1} .

Е.5 Вычисление и протокол испытания

Вычисляют окисление по инфракрасному спектру O_{IR} по формуле

$$O_{IR} = \frac{1}{D} \left[\lg \left(\frac{T_{2000}}{T_{1710}} \right)_2 - \lg \left(\frac{T_{2000}}{T_{1710}} \right)_1 \right], \quad (\text{Е.1})$$

где D – длина оптического пути, см;

T_{2000} – поглощение масла при 2000 см^{-1} ;

T_{1710} – поглощение масла при 1710 см^{-1} ;

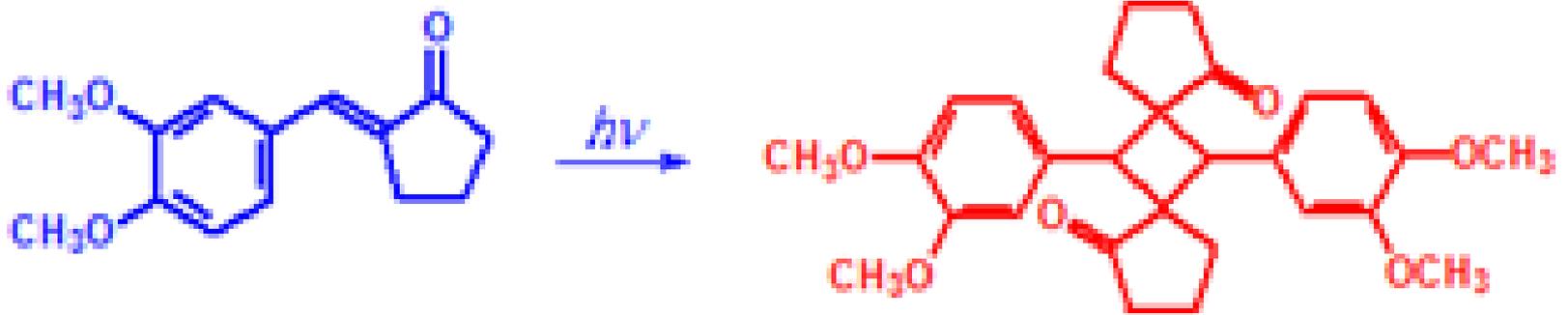
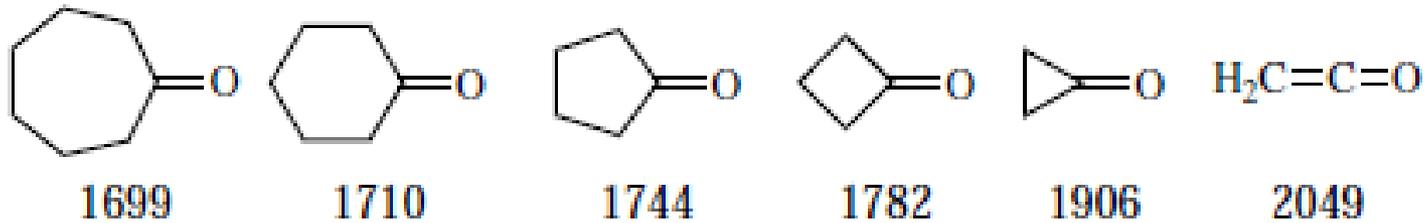
$()_1$ – относится к свежему маслу;

$()_2$ – относится к маслу после окисления.

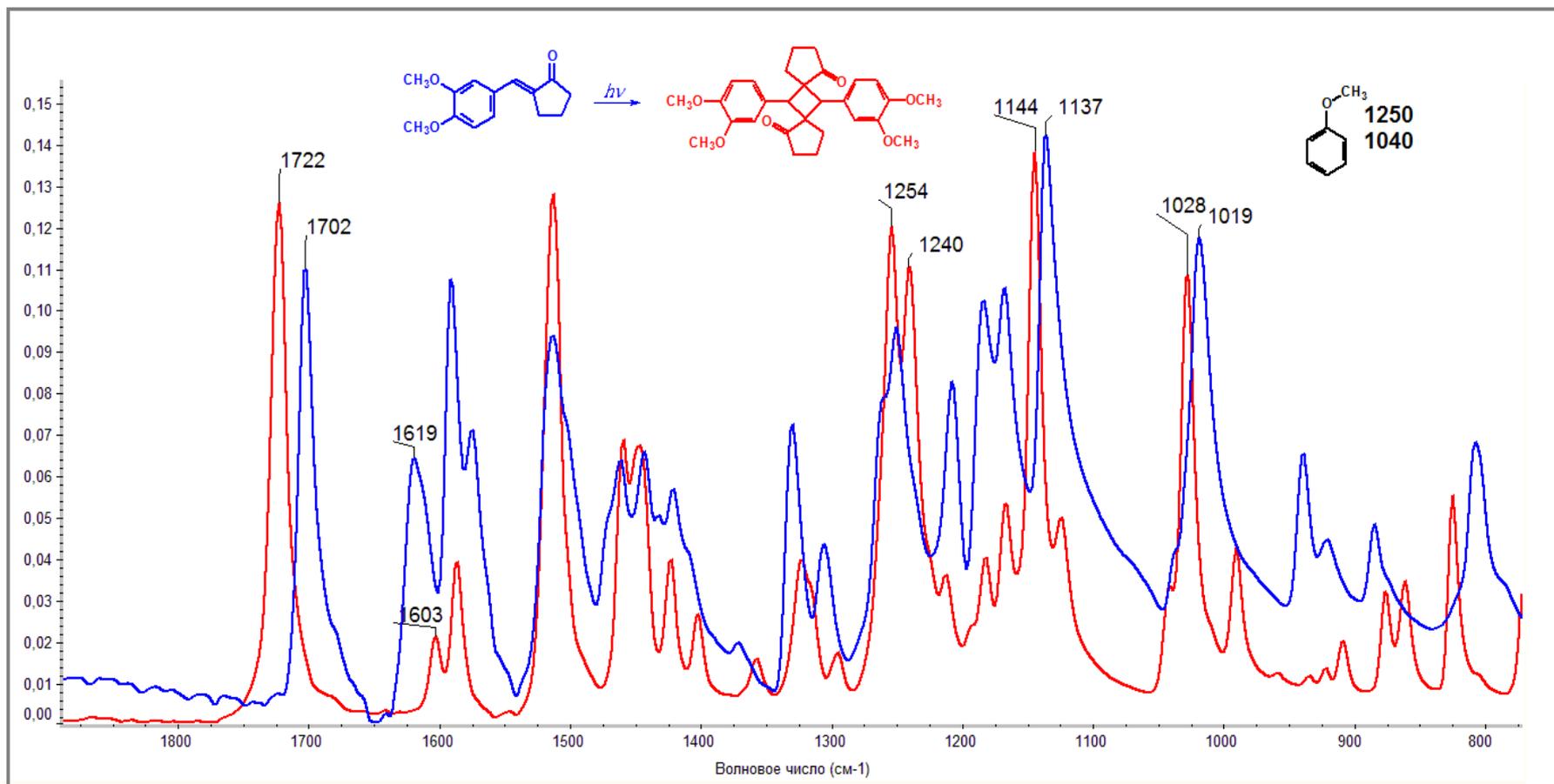
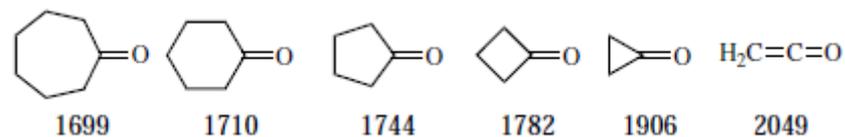
Введение в специализацию. ИК. Тарасевич Б.Н.

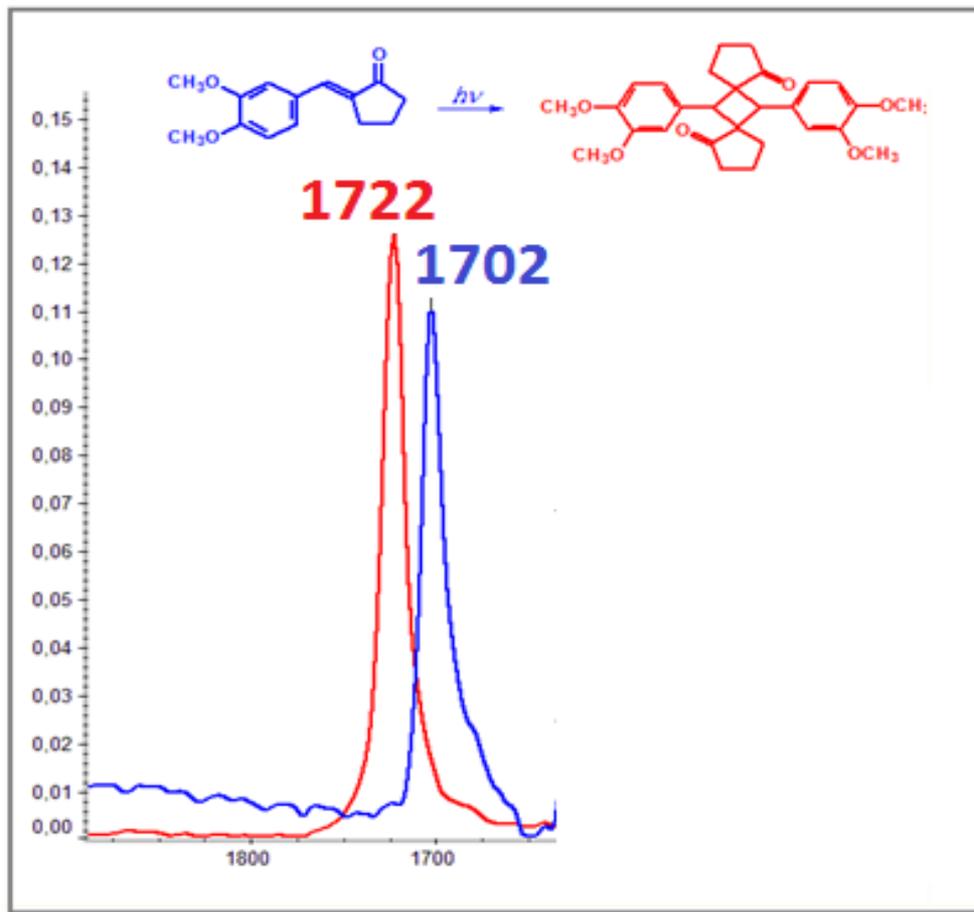
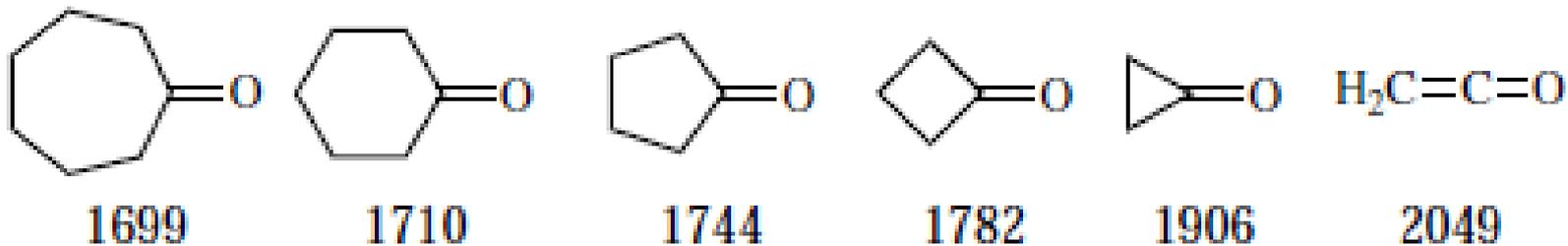
Серия «Практика, опыт применения», 2017. 2018. 2020 г.

Пример. Наблюдение фотодимеризации непредельного карбонильного соединения.



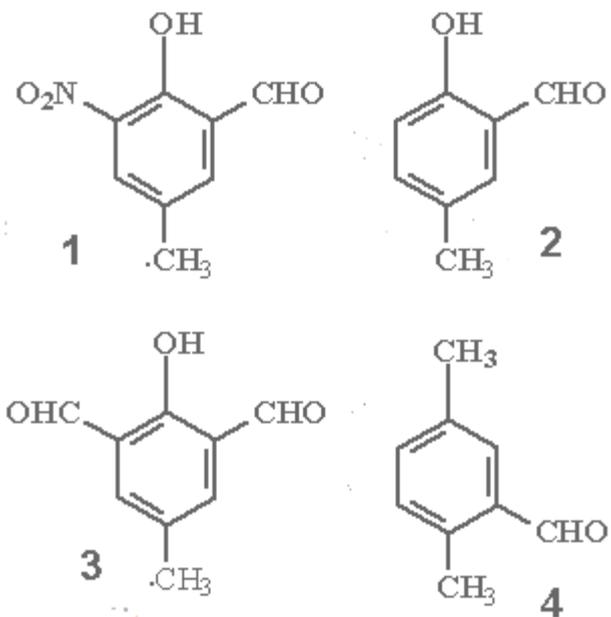
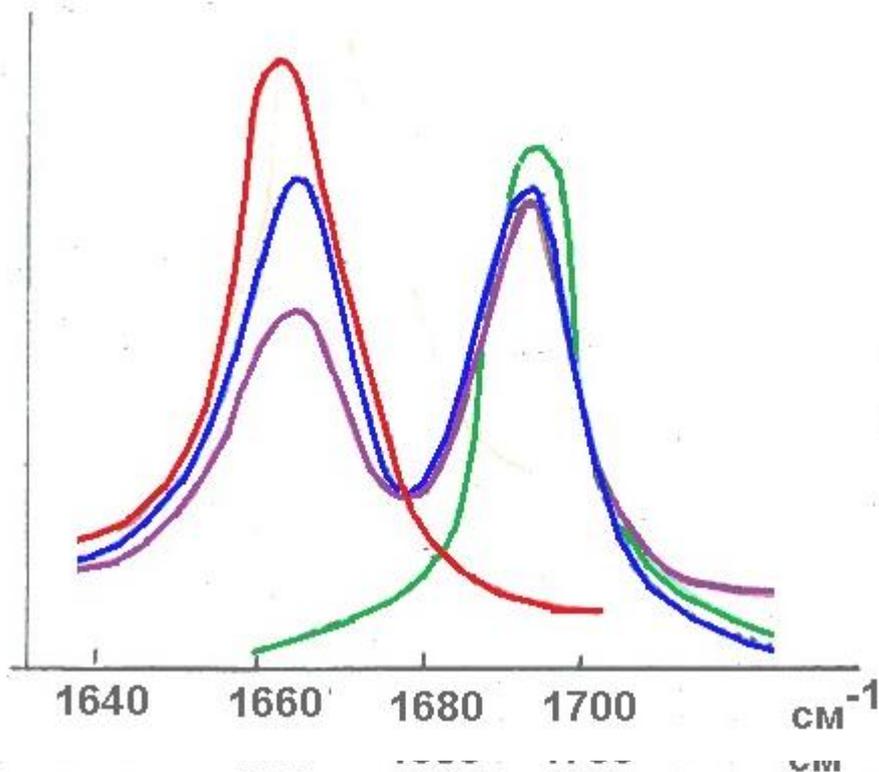
Пример. Наблюдение фотодимеризации непредельного карбонильного соединения.





Пример.
Наблюдение
фотодимеризации
непредельного
карбонильного
соединения.

Задача. Проведите соотнесение ИК спектров в области валентных колебаний карбонильной группы и структур 1-4 (1).



Карбоновые кислоты. ИК спектр гексановой кислоты.

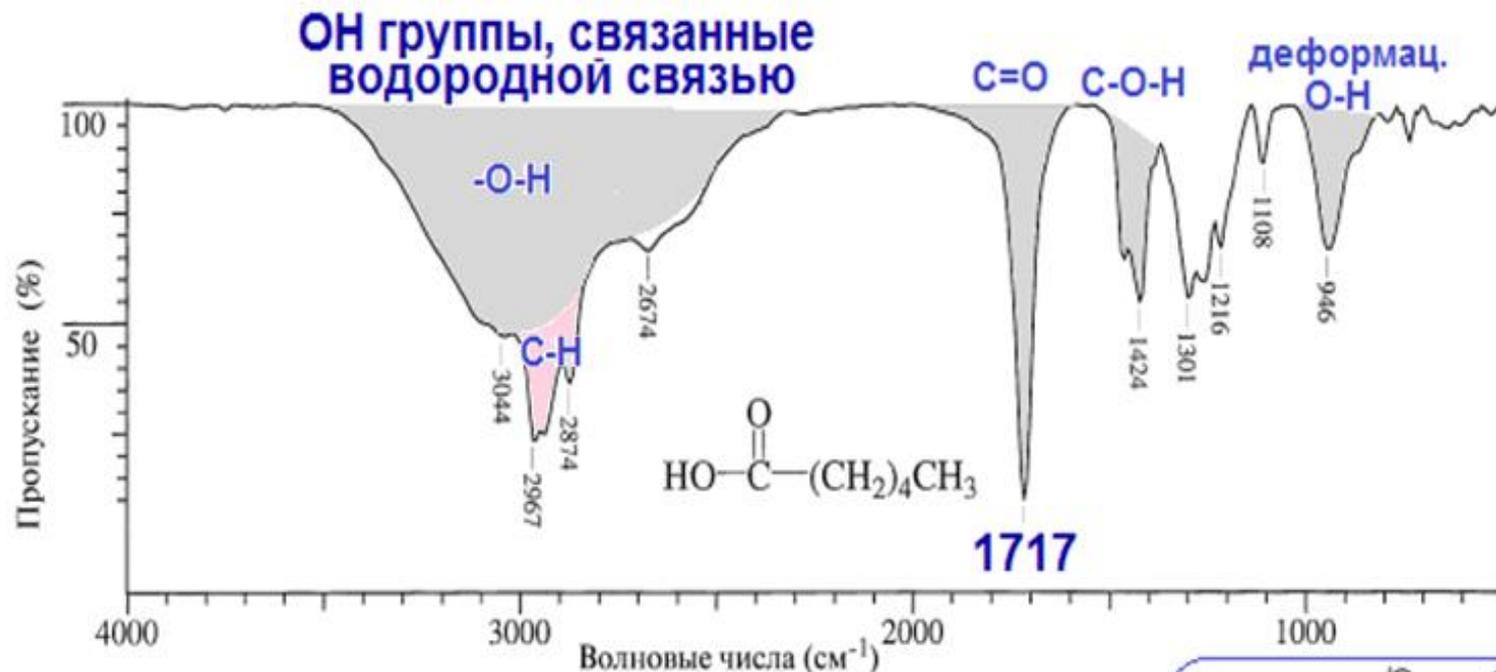
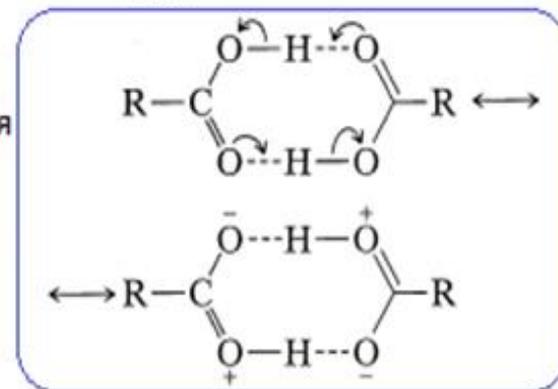
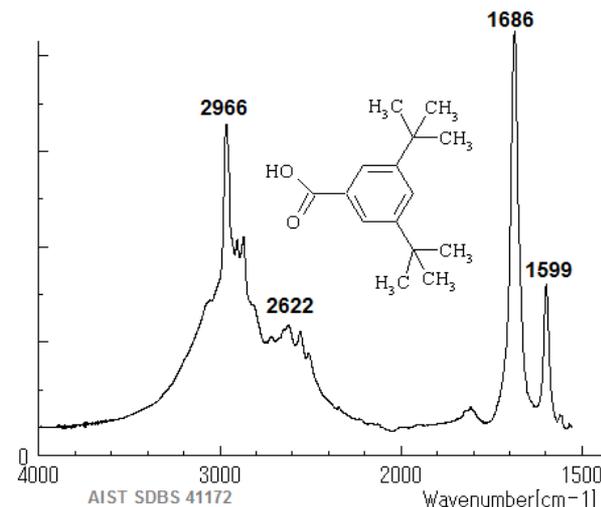
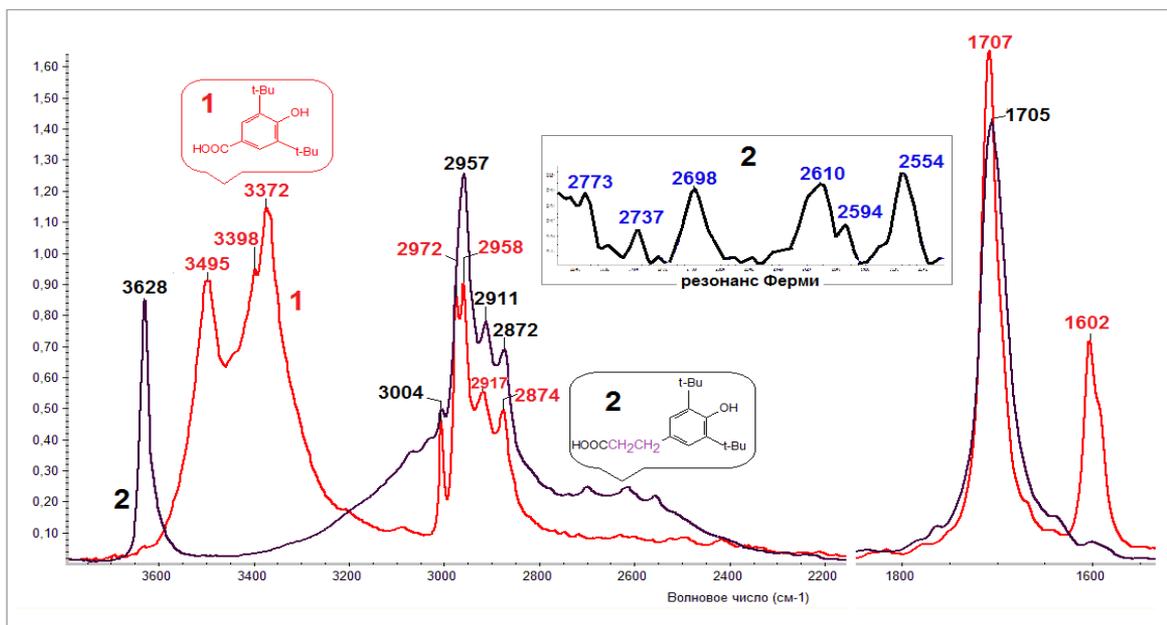


Рис. 2.23. ИК-Спектр гексановой кислоты.

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.



Проявления водородных связей в ИК спектрах гидроксизамещённых кислот. (пример резонанса Ферми).

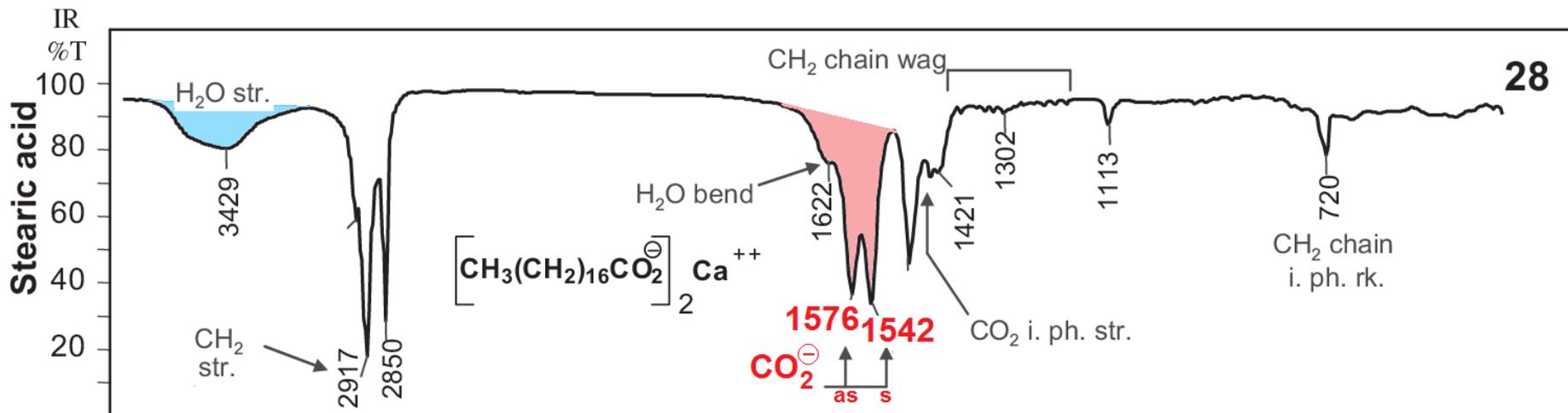
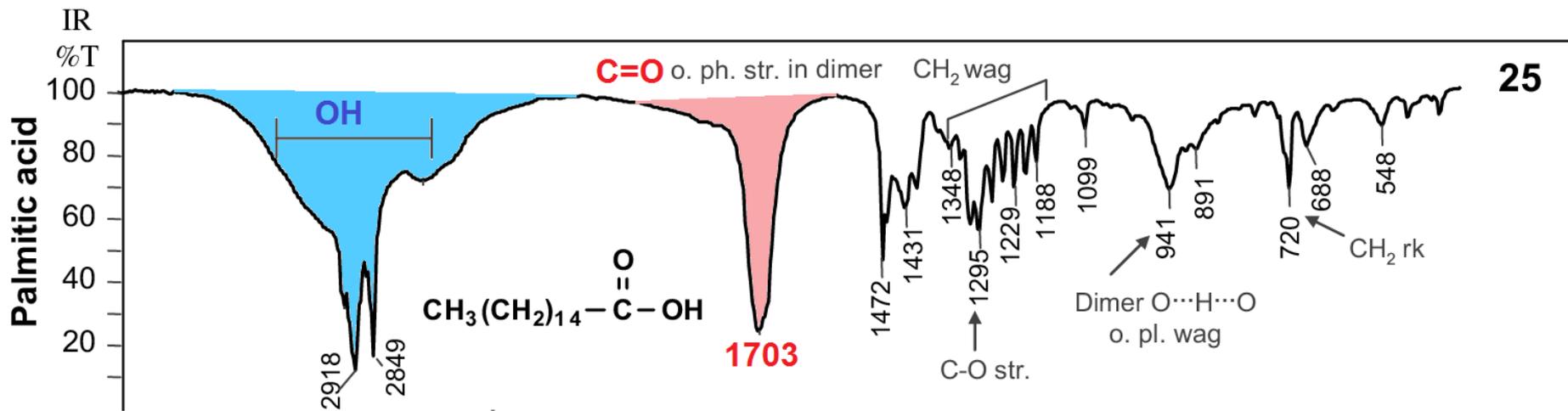


Электронные свойства заместителей: для -ОН +M > -I, для -COOH -M и -I эффекты.

Для соединения 1 $pK_{a1}=4,77$, $pK_{a2}= 10,99$.

Для соединения 2 $pK_{a1}=4,79$, $pK_{a2}= 12,50$

Соли карбоновых кислот. Пальмитиновая кислота, стеарат кальция.



Соли карбоновых кислот. Бензоат аммония.

Добавление триэтиламина для идентификации кислот.

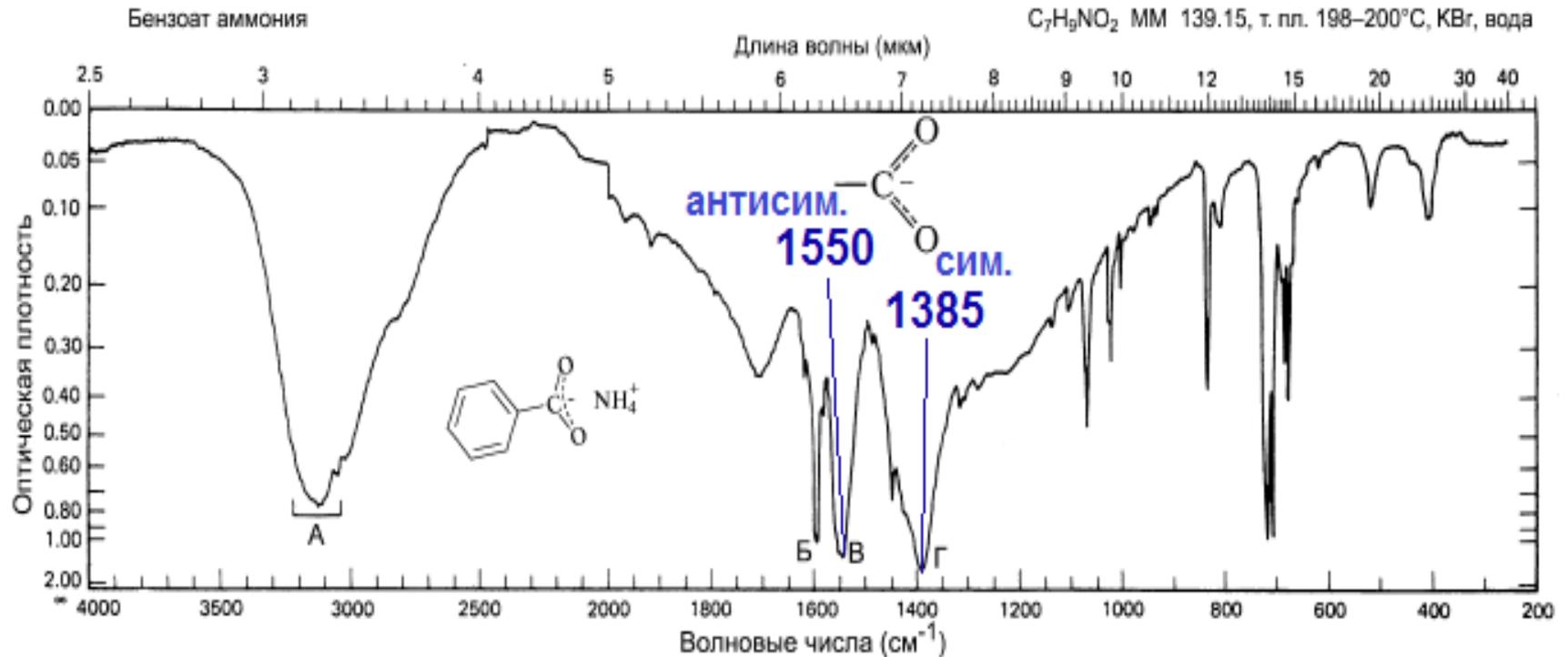
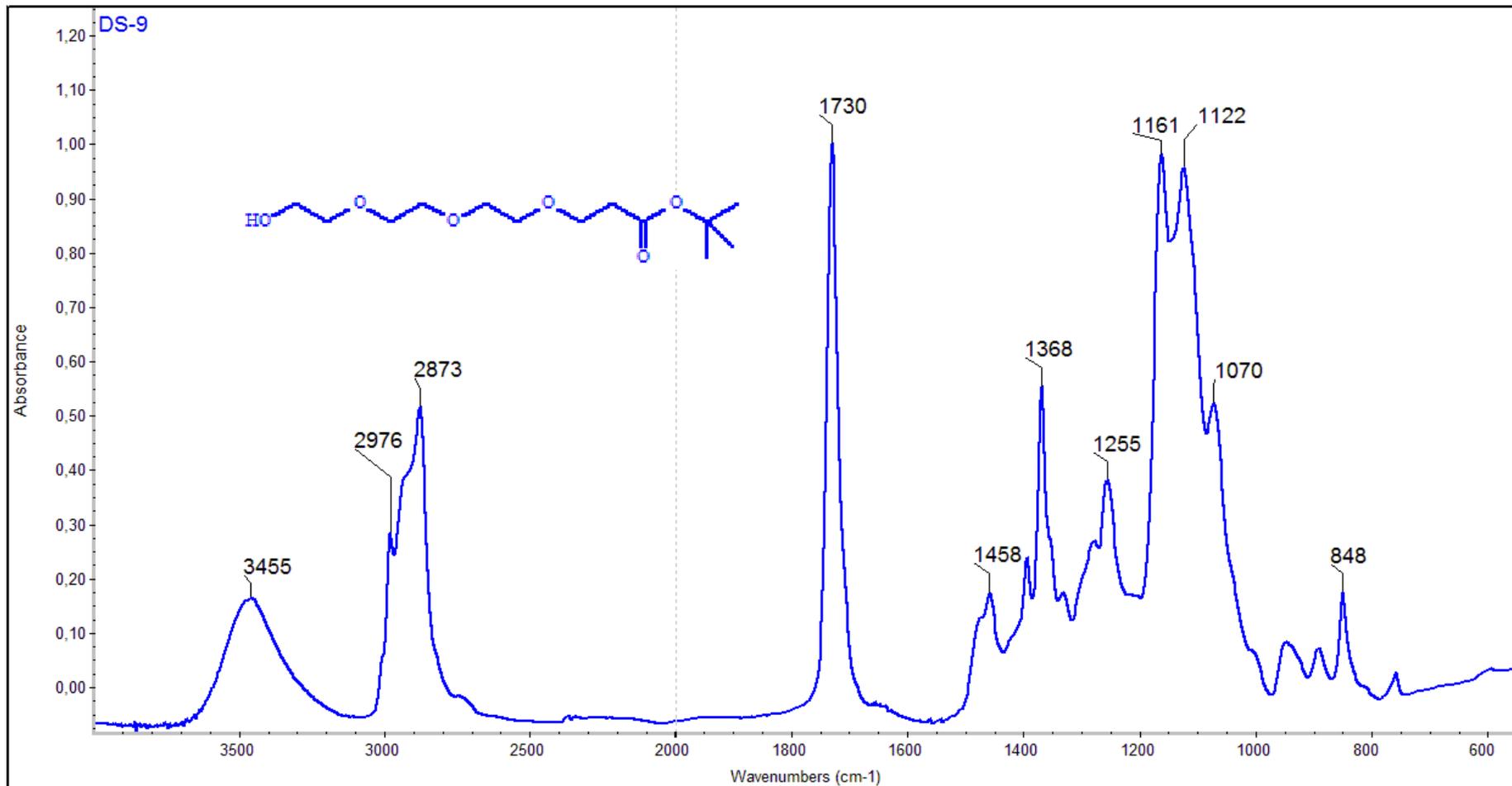


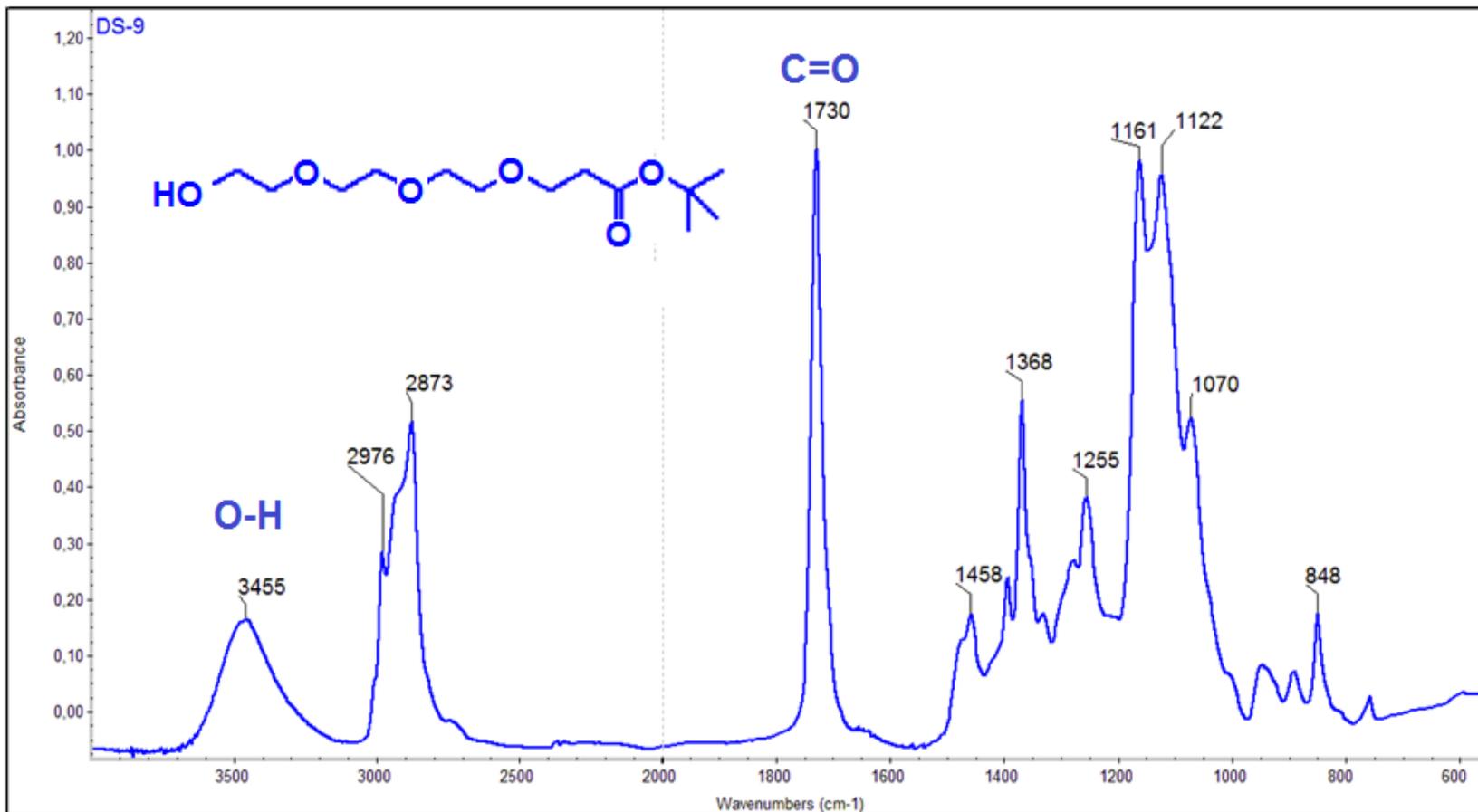
Рис. 2.24. ИК-Спектр бензоата аммония.

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}

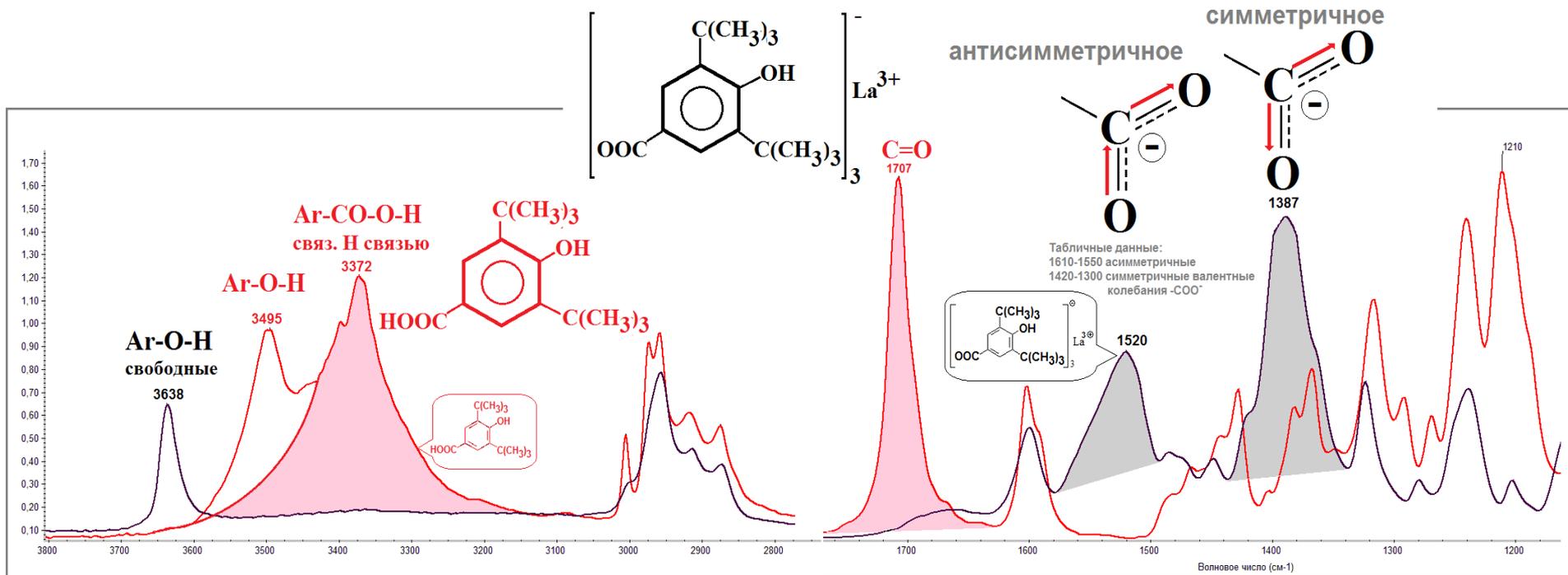
Что бы отличить от кислоты нужно попытаться сделать соль данного соединения с триэтиламиноном. (См предыдущий слайд).



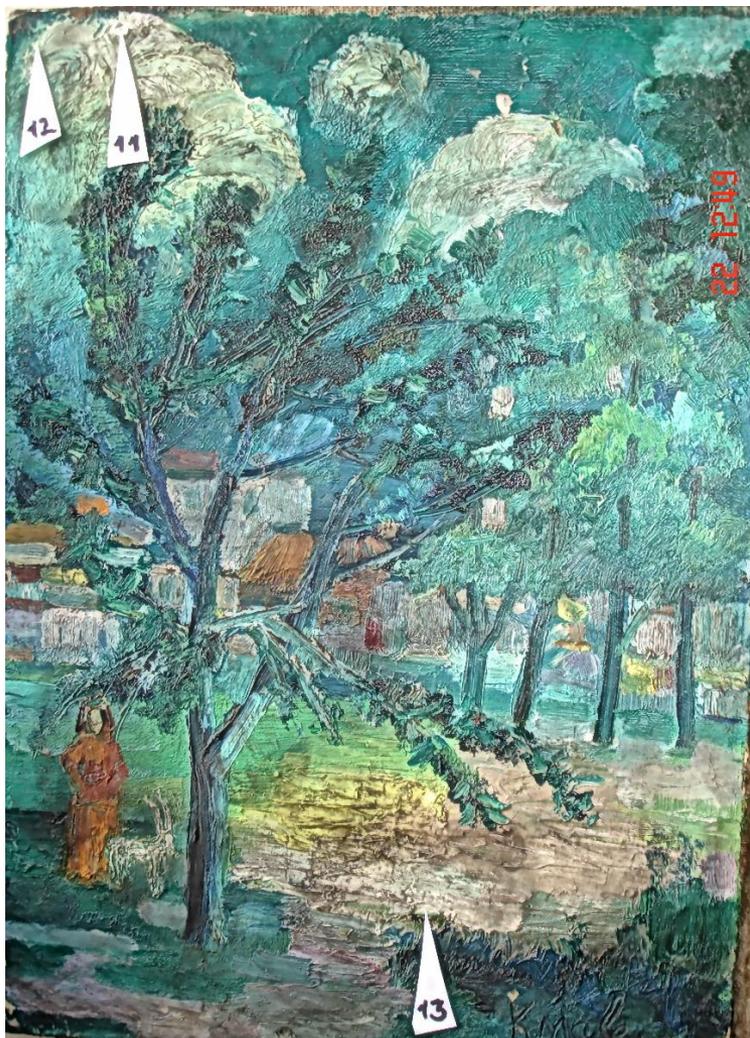
Что бы отличить от кислоты нужно попытаться сделать соль данного соединения с триэтиламиноном. (См предыдущий слайд).



Сравнение ИК спектров 4-гидрокси-3,5-дитрет-бутилбензойной кислоты и её соли с La^{3+} .



Анализ белил неизвестной работы художника М.

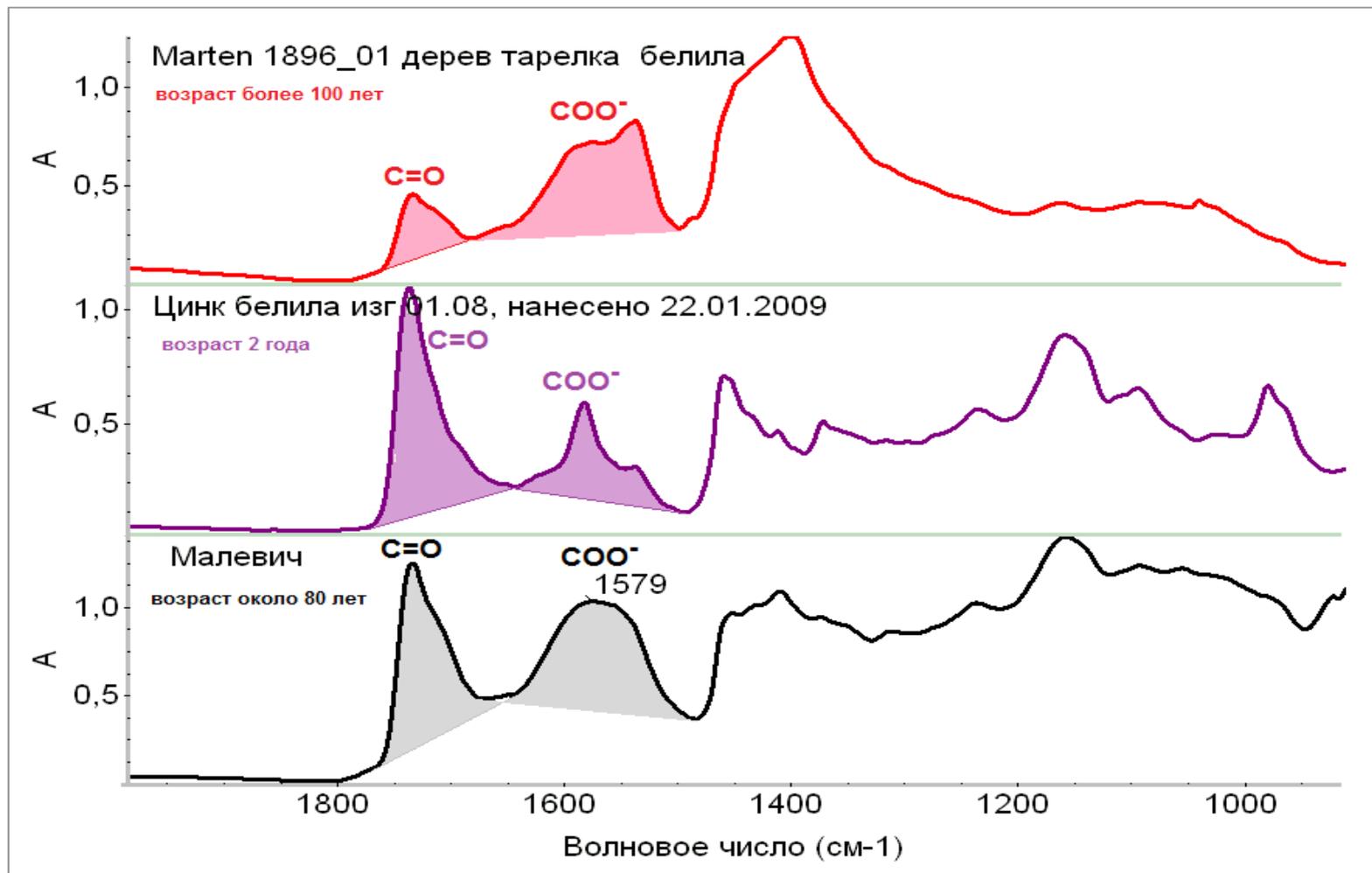


- В процессе высыхания и дальнейшего отверждения масел входящие в их состав органические кислоты реагируют с оксидом цинка или др. металлов с образованием солей. Со временем в затвердевшем слое постепенно уменьшается содержание кислот и увеличивается количество кабоксилат-анионов, что, возможно должно проявляться в спектрах красочных слоёв. Получая ИК спектры проб белил, взятых с картин с известной датировкой, мы предполагали получить некоторую градуировку, которая позволила бы подтверждать датировку картин.

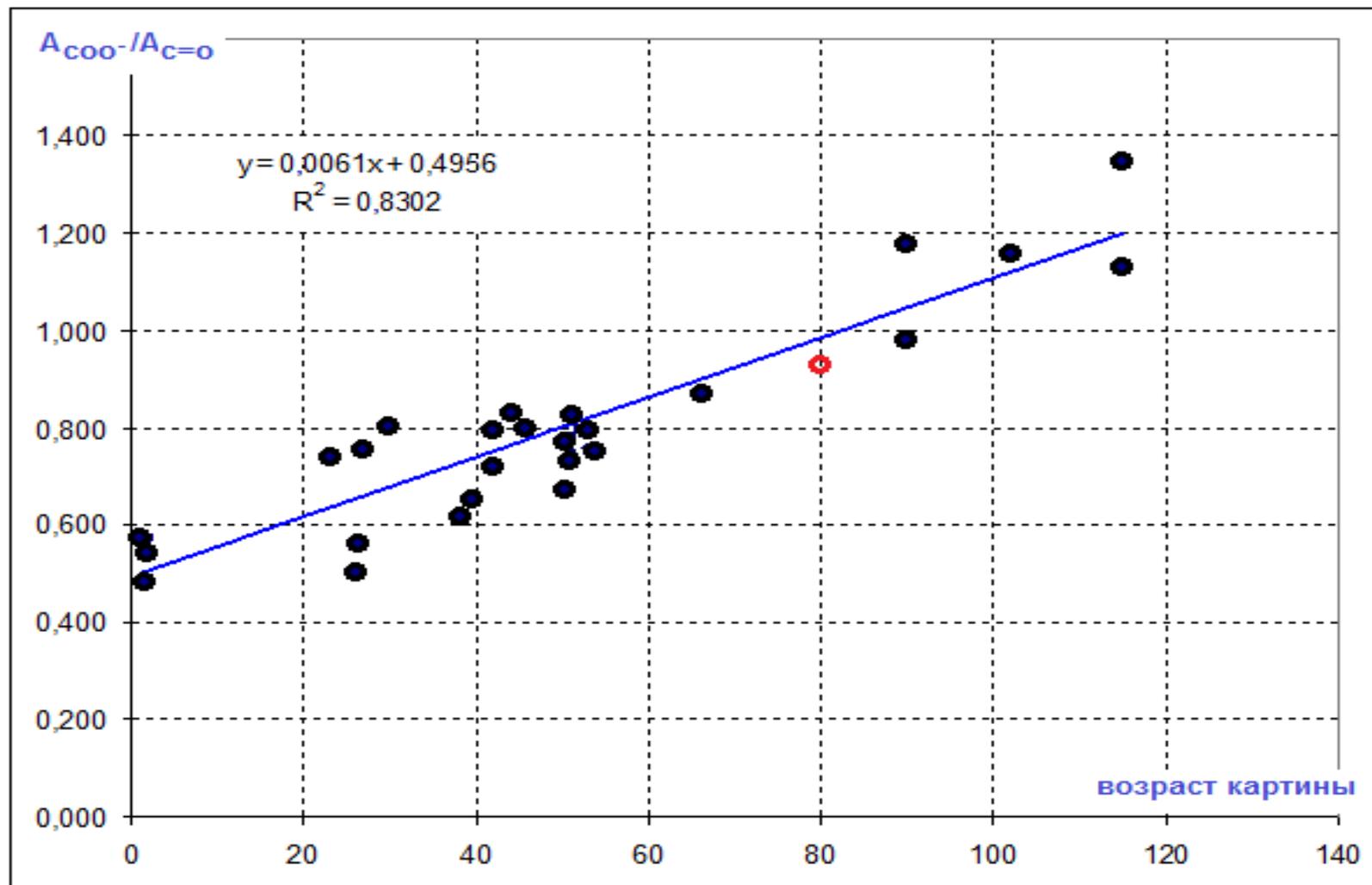


Введение в специализацию. ИК.
Тарасевич Б.Н.

ИК спектры белил разного происхождения.



Зависимость относительной оптической плотности $A_{\text{COO}^-}/A_{\text{CO}}$ от возраста картин.



Сложные эфиры. ИК спектр фенолацетата.

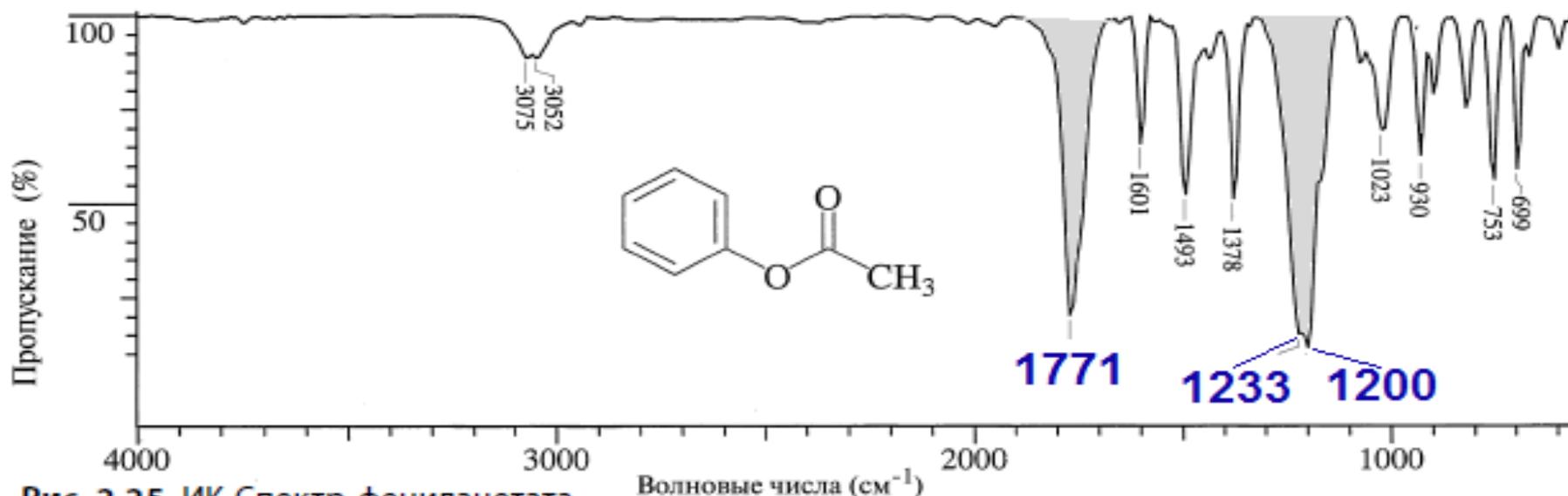


Рис. 2.25. ИК-Спектр фенолацетата.

Валентные колебания ароматических C–H: 3075, 3052 cm^{-1} ; валентное колебание C=O: 1771 cm^{-1} , эта частота выше, чем частота валентных колебаний нормальной сложноэфирной группы (1740 cm^{-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 cm^{-1}); валентное колебание C–C кольца: 1601 cm^{-1} ; δ_{as} CH₃ 1493 cm^{-1} ; δ_{s} CH₃ 1378 cm^{-1} ; валентное колебание ацетатной группы C(=O)–O: 1233 cm^{-1} ; антисимметричное валентное колебание O–C–C: 1200 cm^{-1}

Ангидриды кислот. ИК спектр ангидрида бензойной кислоты.

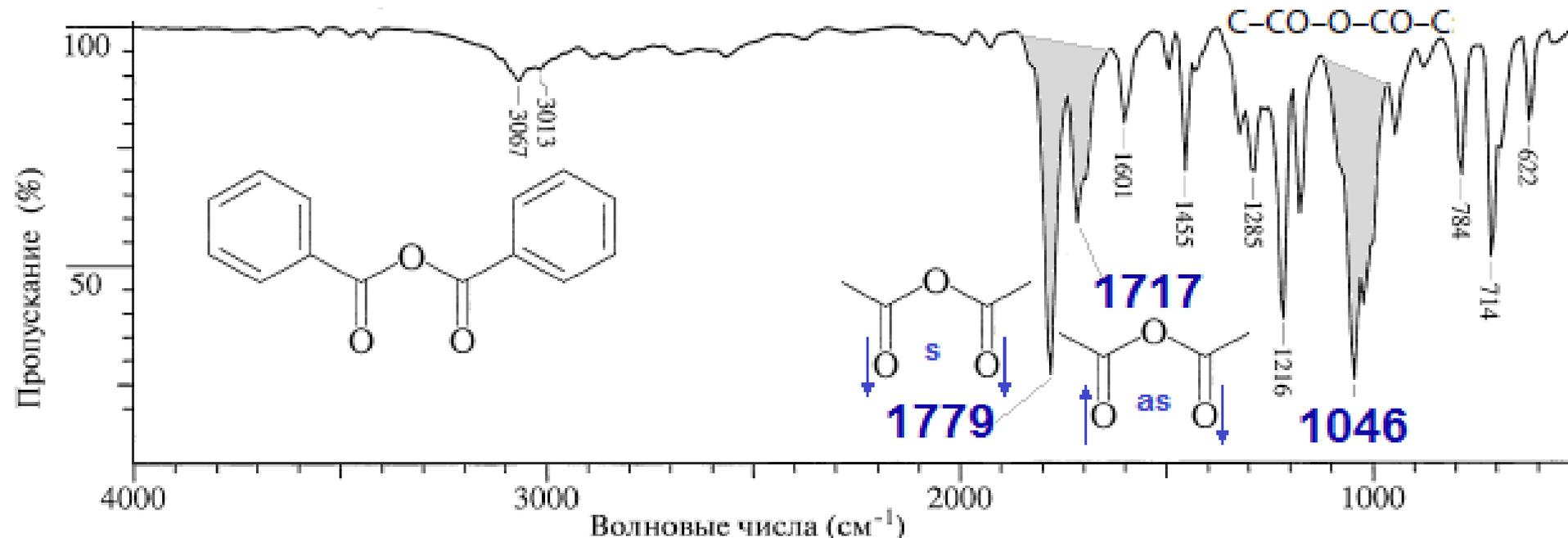
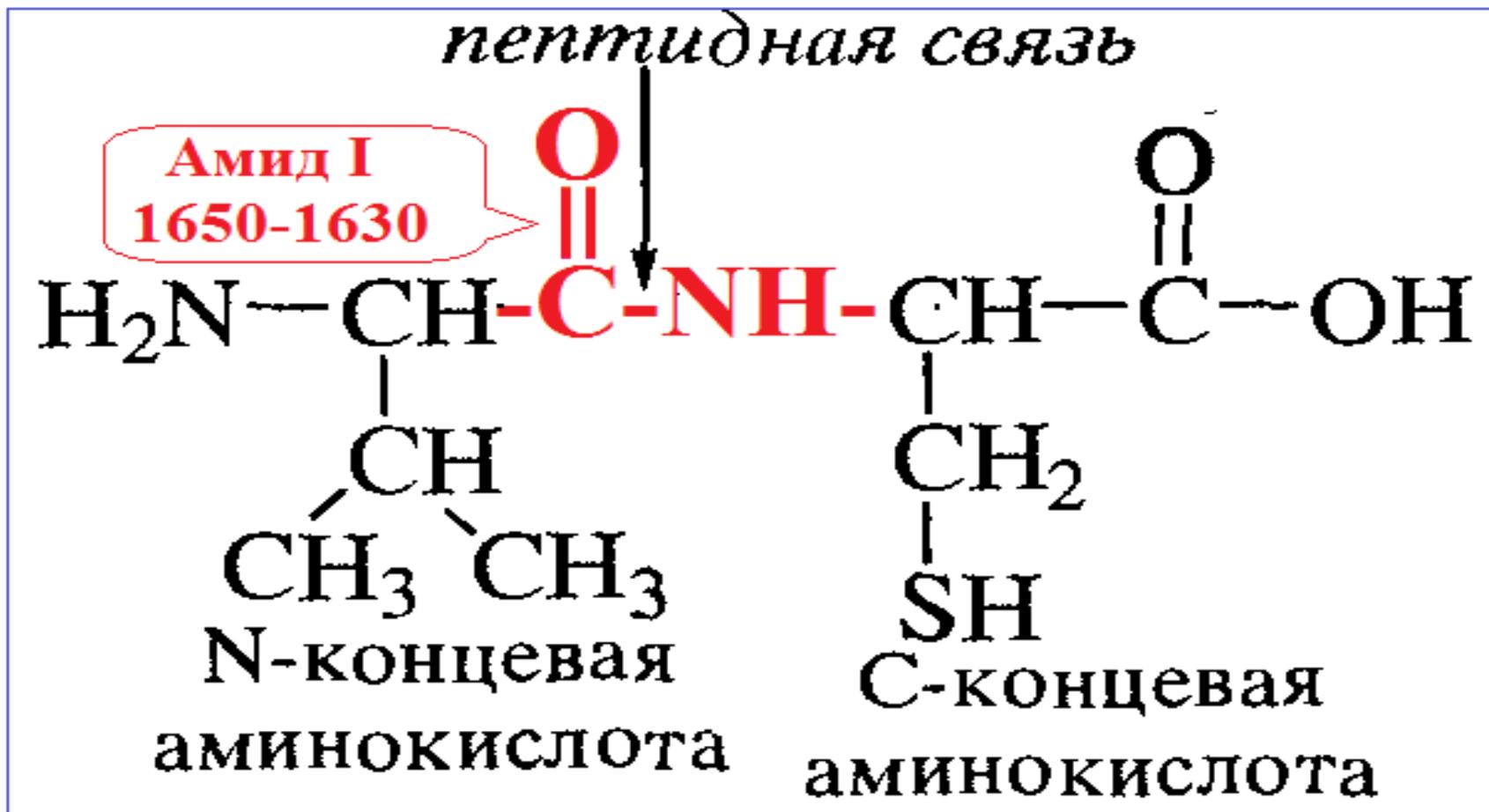


Рис. 2.27. ИК-Спектр ангидрида бензойной кислоты.

Валентные колебания ароматических C-H: 3067, 3013 см⁻¹; взаимодействующие антисимметричные и симметричные валентные колебания C=O:

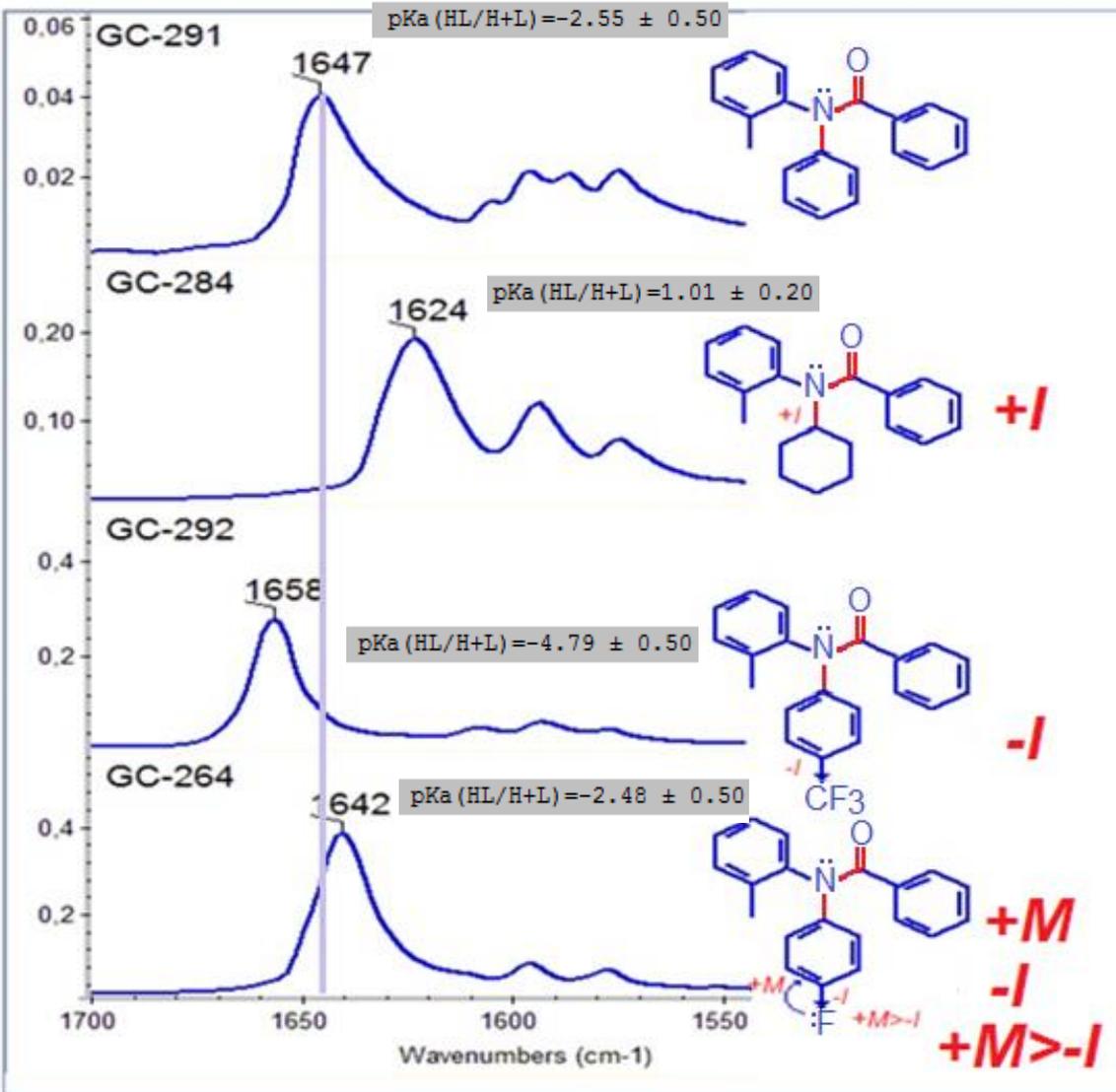
1779 и 1717 см⁻¹ соответственно (см. табл. 2.6); валентное колебание C-CO-O-CO-C: 1046 см⁻¹

Амиды кислот



Влияние заместителей у атома азота на положение полосы C=O в ИК спектрах амидной группы (полоса Амид I).

- Соединение 284. За счёт положительного индуктивного эффекта циклогексила основность атома азота увеличивается, сопряжение с C=O усиливается, частота вал. колебаний C=O понижается до 1624 см-1.
- Соединение 292. За счёт отрицательного индуктивного эффекта трифторметильной группы основность атома азота уменьшается, сопряжение с C=O ослабляется, частота вал. колебаний C=O повышается до 1658 см-1.
- Соединение 264. За счёт баланса между положительным мезомерным эффектом и отрицательным индуктивным эффектом атома фтора электронная плотность несколько смещается в сторону атома азота, что незначительно увеличивает его основность, сопряжение его электронной пары с C=O усиливается, частота вал. колебаний C=O понижается до 1642 см-1 (по сравнению с соед. 291).



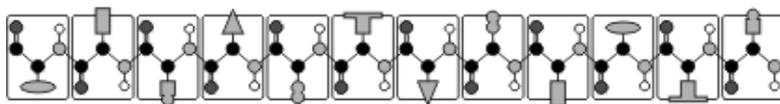
Уровни структурной организации макромолекул белка (напоминание).

пептидная связь

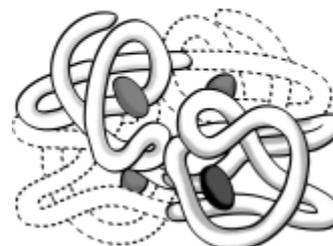
Амид I
1650-1630



Первичная структура белка



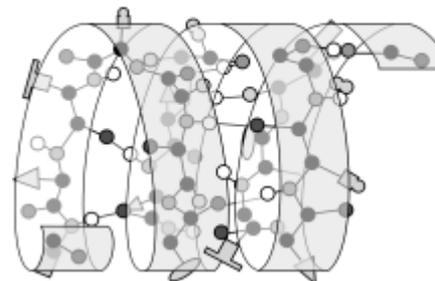
Четвертичная структура белка



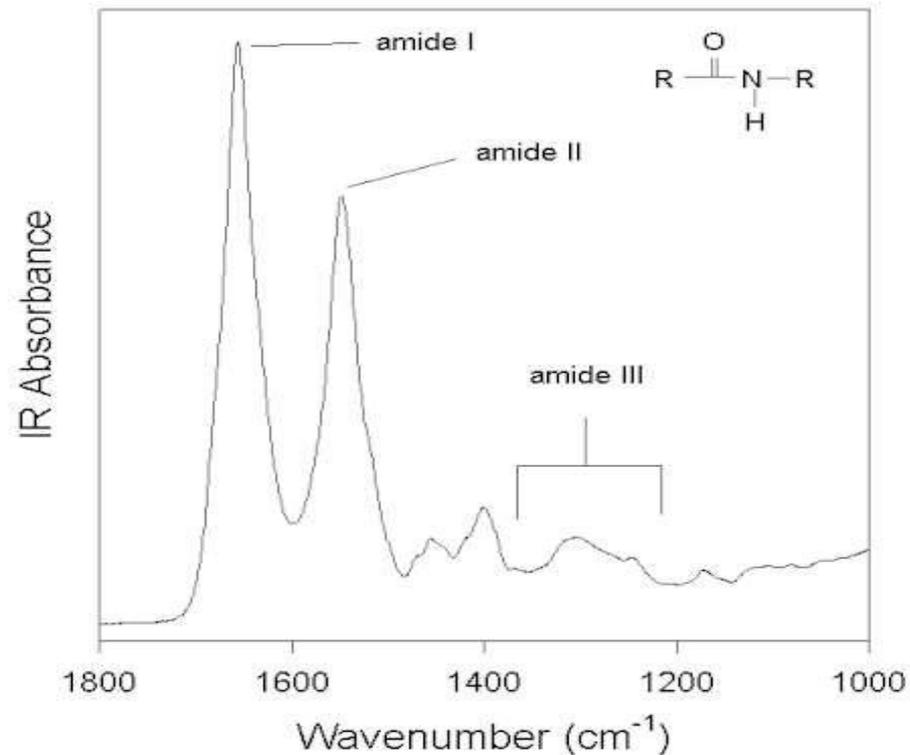
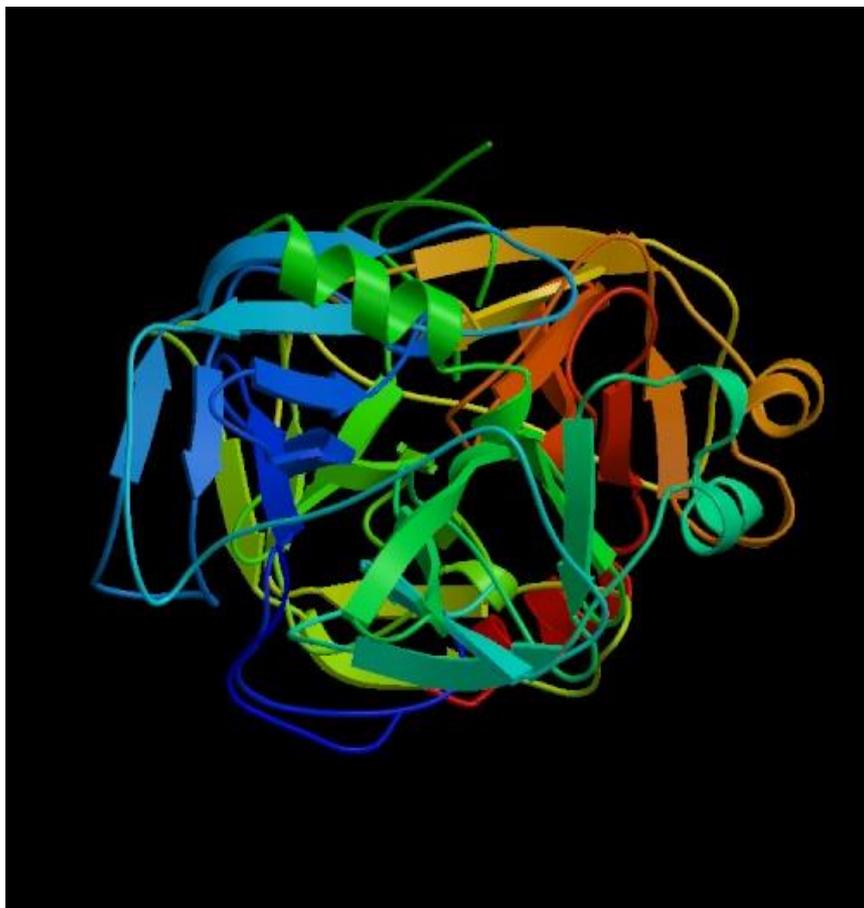
Третичная структура белка



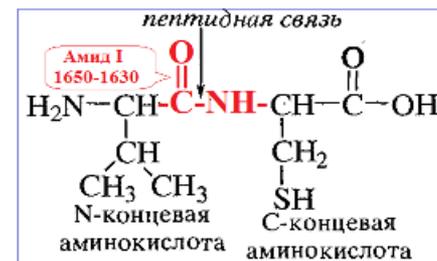
Вторичная структура белка



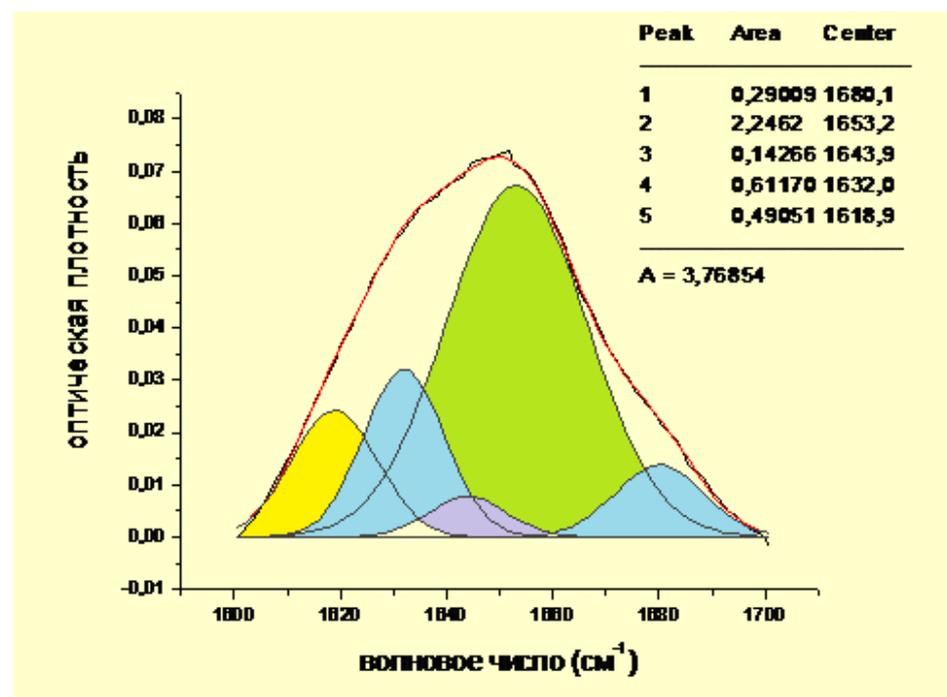
Исследование вторичной структуры глобулярных белков в адсорбционных слоях методом ИК спектроскопии. Третичная структура альфа-химотрипсина.



Характерные интервалы частот поглощения в области полосы амид I и разложение сложного контура этой полосы на гауссовы составляющие в ИК спектре лизоцима.

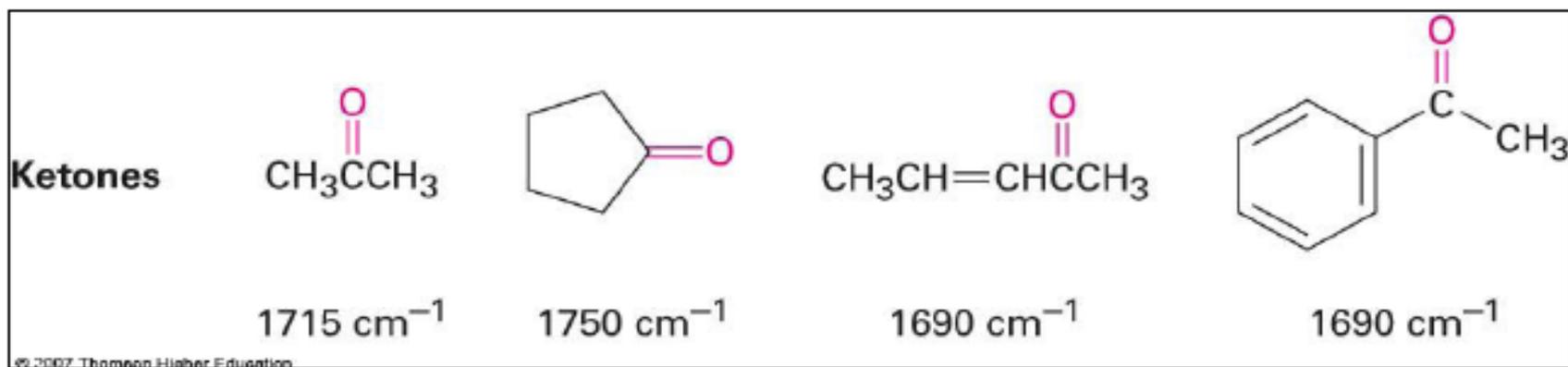
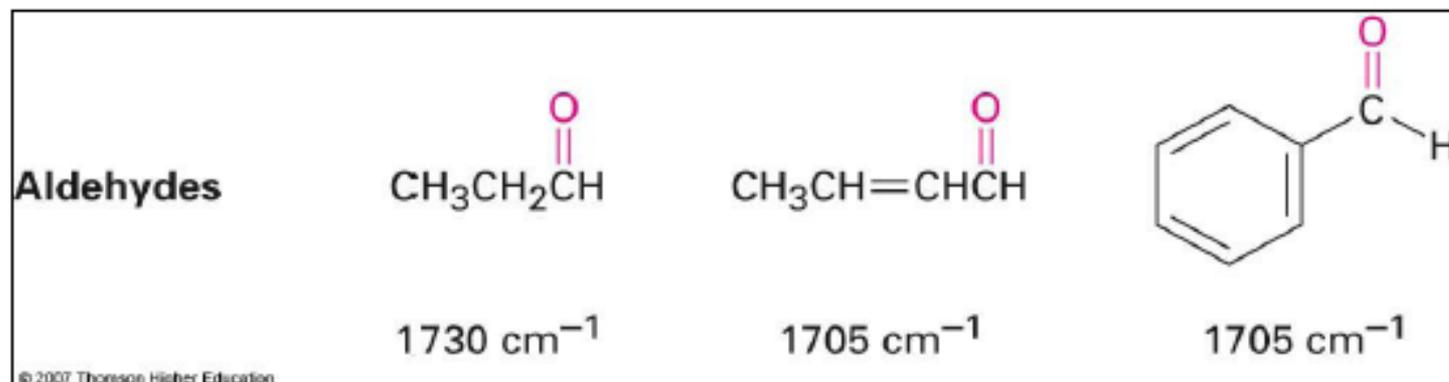


Типы структур	Частоты (см ⁻¹)
α-спирали	1645-1662
β-слои антипараллельные	1682-1689
	1613-1637
β-слои параллельные	1613 - 1628
повороты	1662-1682
Неупорядоченные	1637-1645



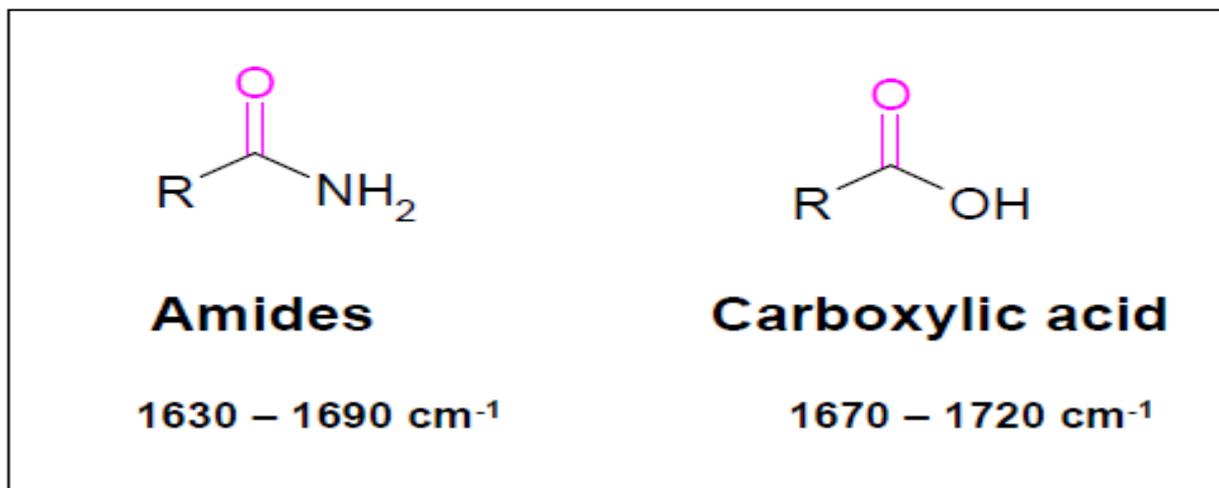
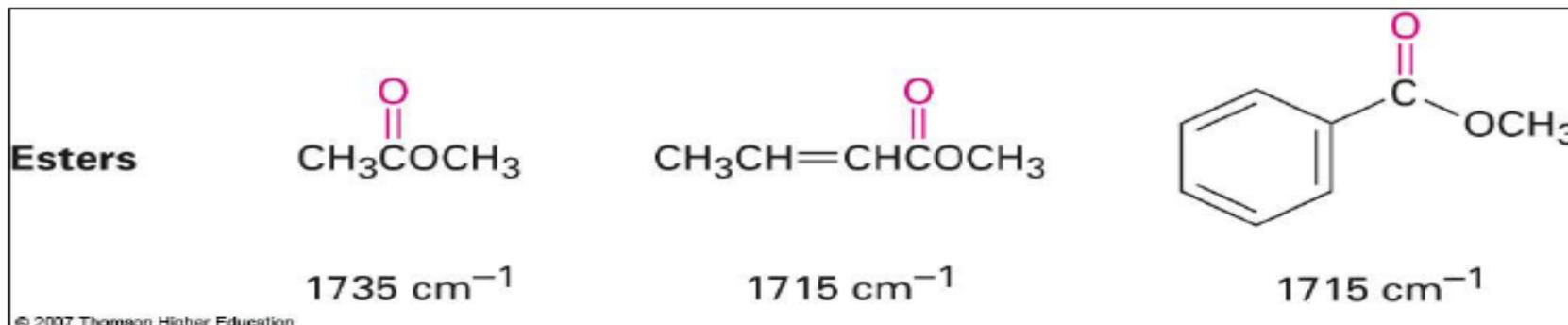
Поглощение карбонильных соединений разных типов

- Carbonyls give a strong, sharp peak in the wavenumber range 1670 to 1780 cm^{-1}



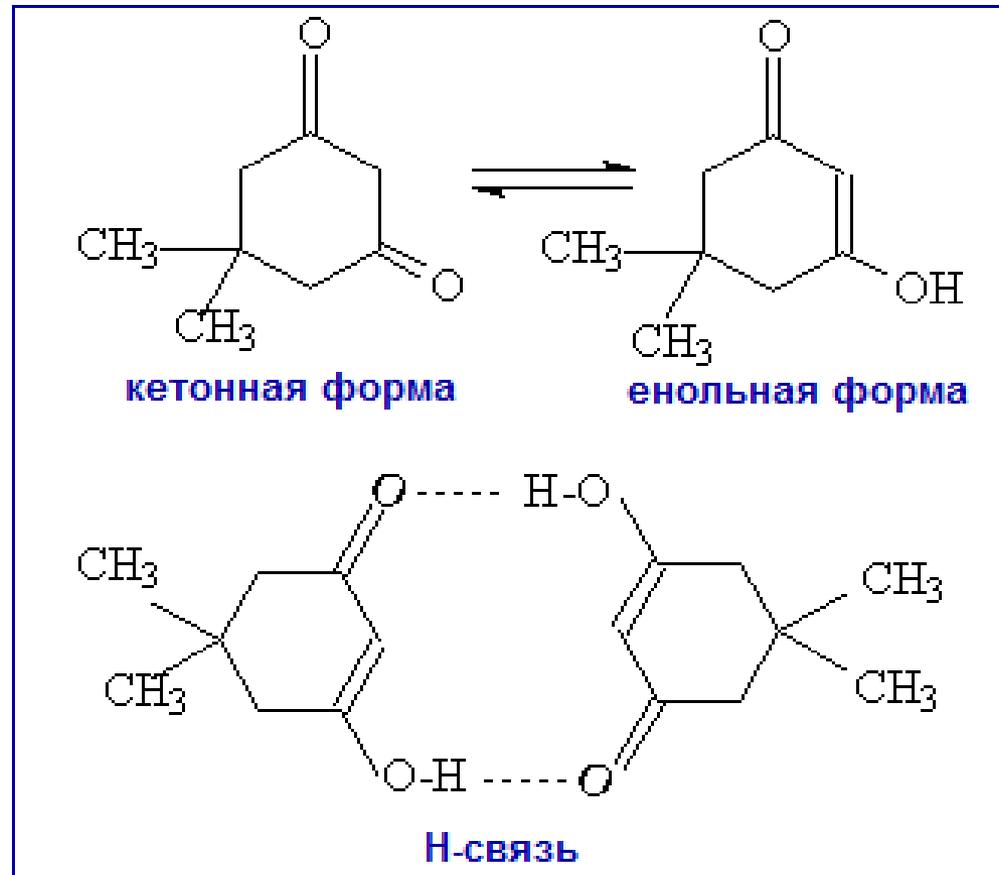
Carbonyls

- Carbonyls give a strong, sharp peak in the wavenumber range 1670 to 1780 cm^{-1}

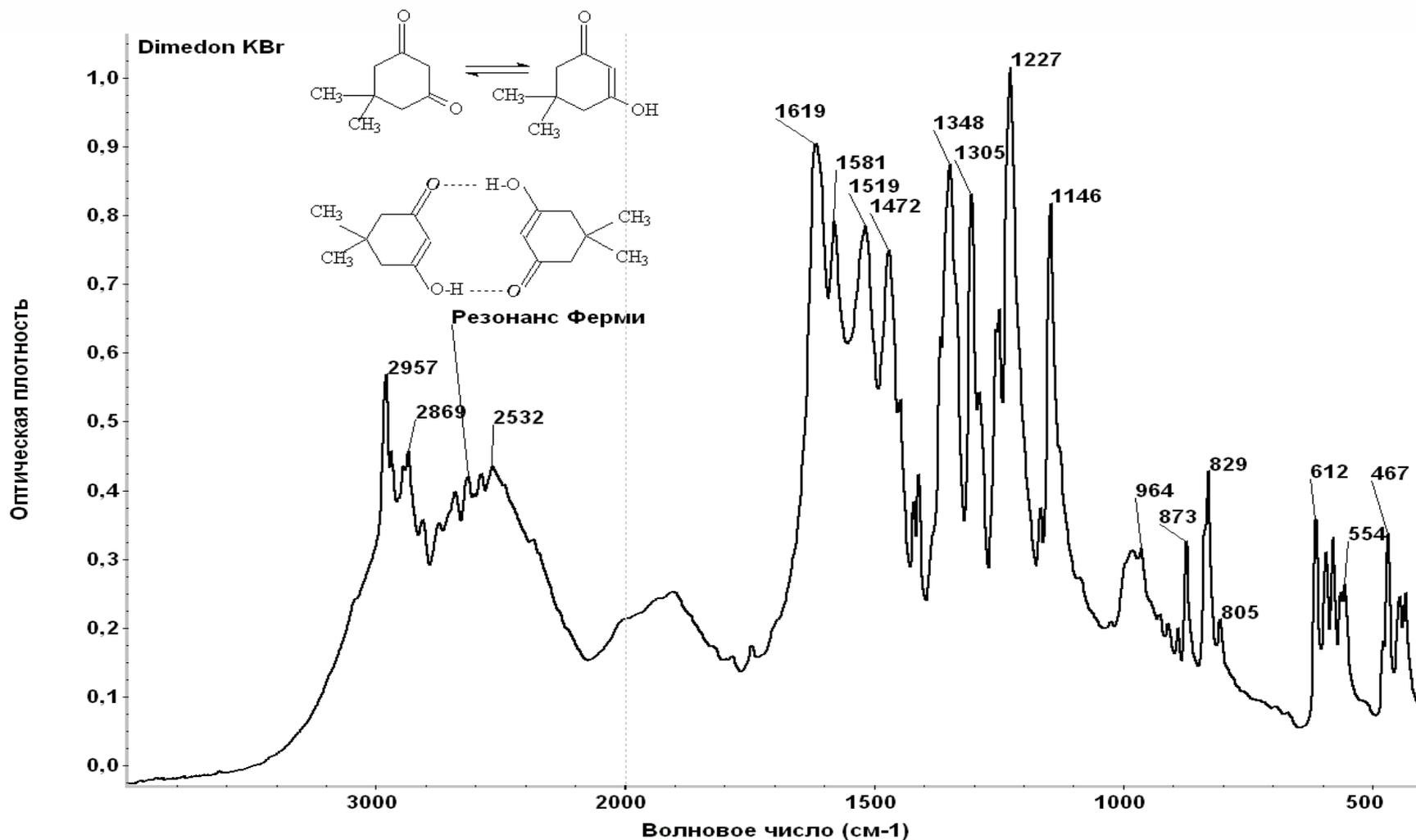


Влияние метода пробоподготовки на ИК спектры (димедон).

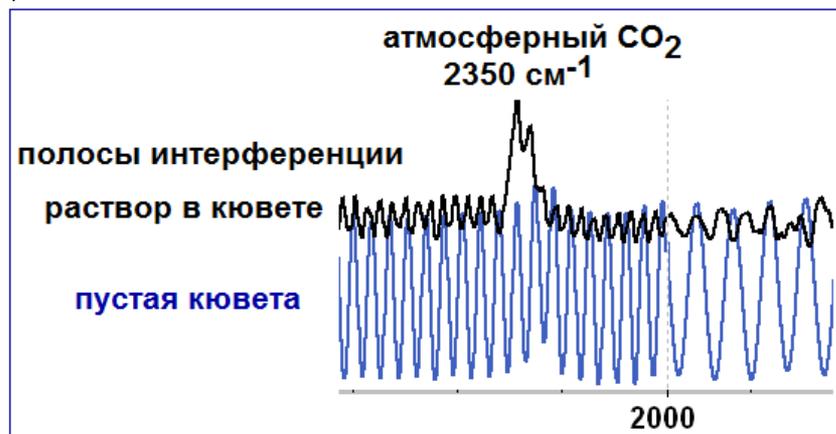
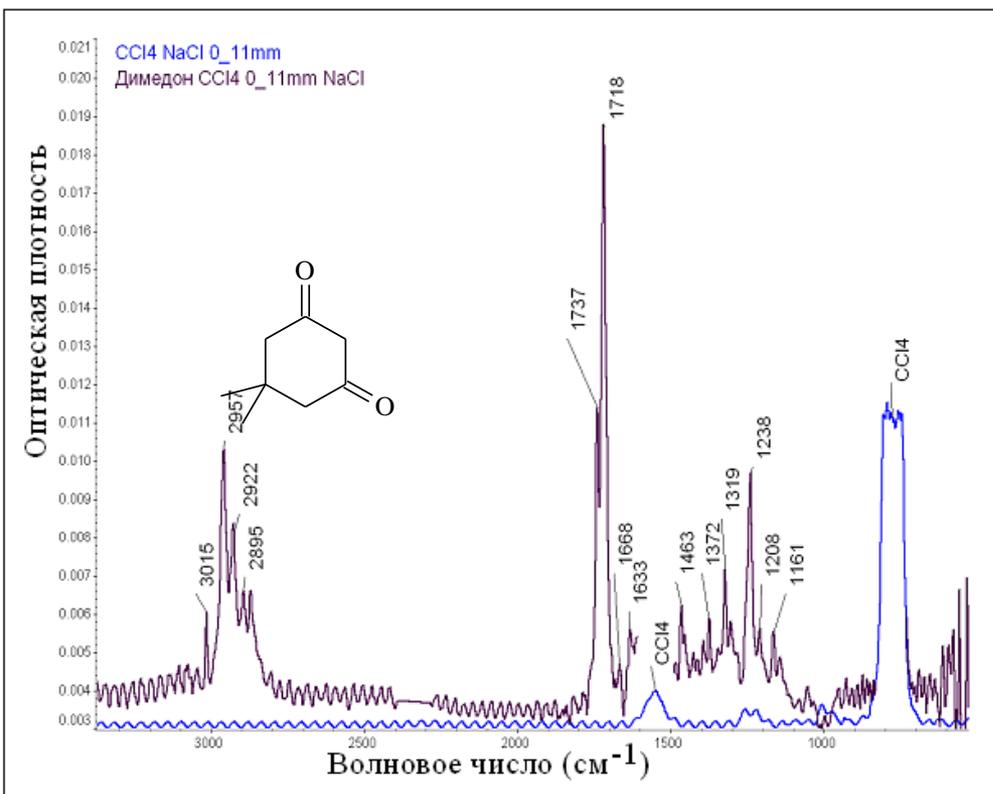
Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры
5,5-диметилциклогександиона-1,3 (димедона).
 $pK_a=5,2$, соотношение между кетонной и енольной формами
в хлороформе составляет 2:1.



Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры 5,5-диметилциклогександиона-1,3, таблетка KBr.

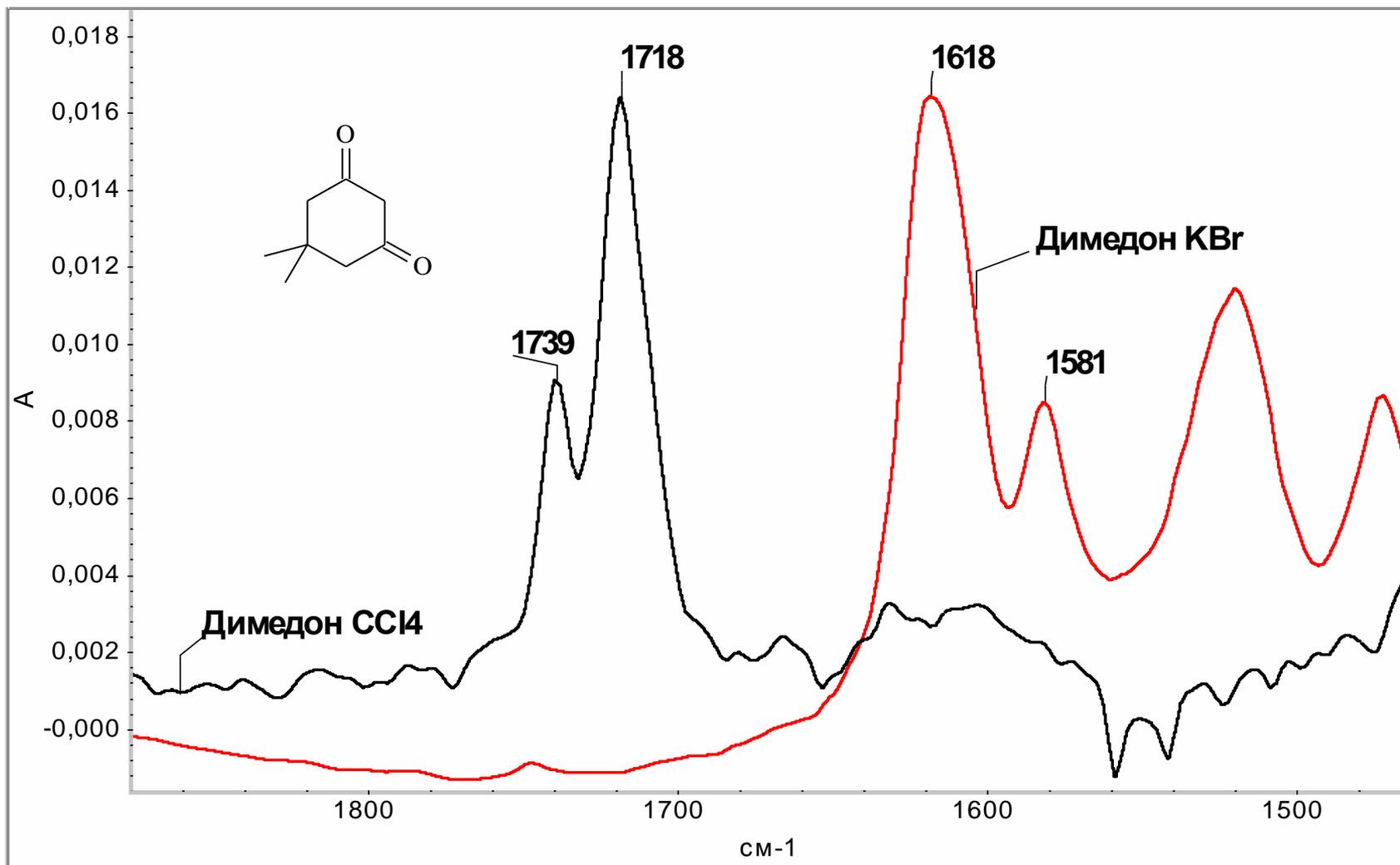


Задача №1. Влияние метода приготовления образца на ИК спектр.

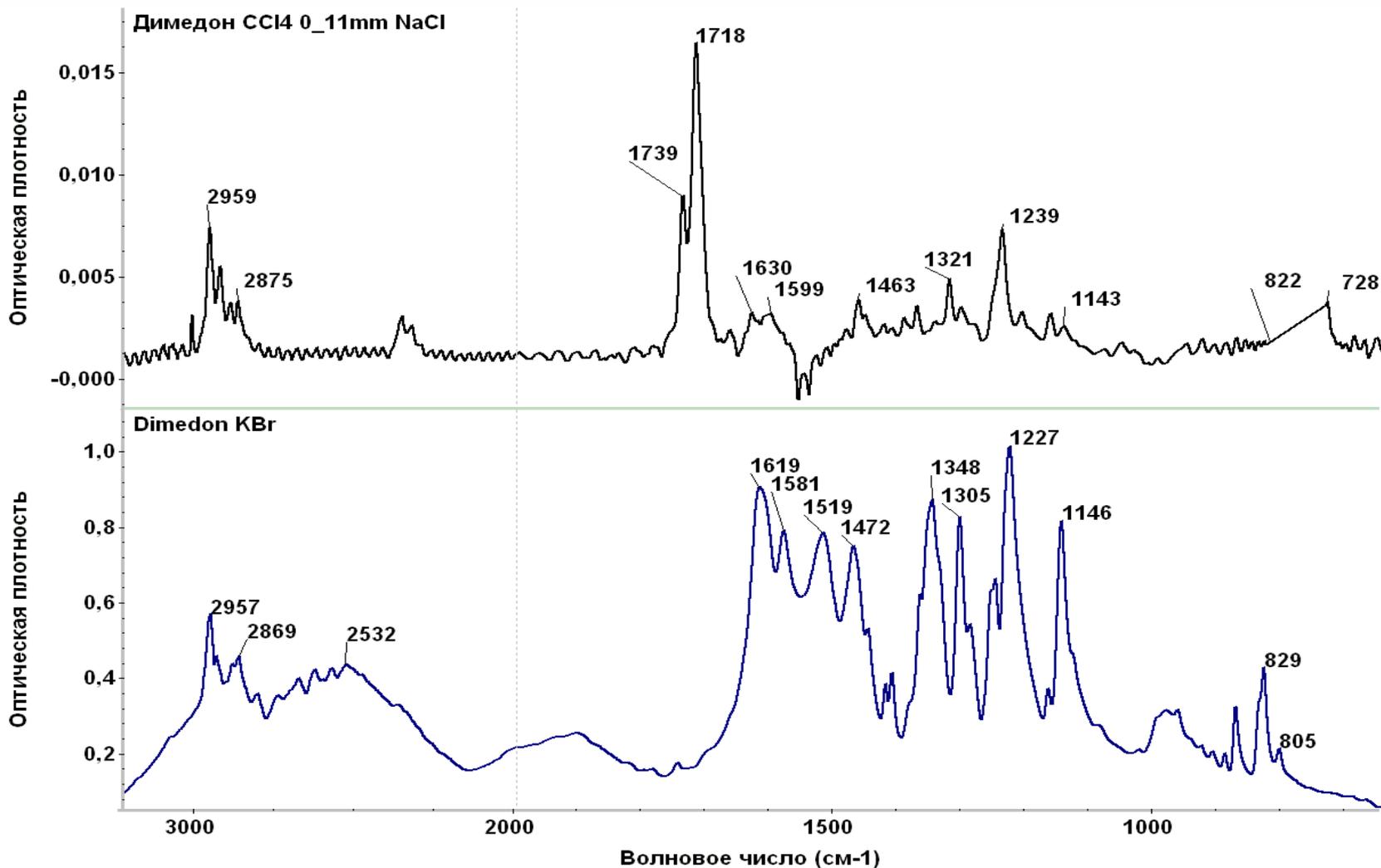


Спектр раствора димедона в неполярном четырёххлористом углеводе. Кювета с окнами из NaCl.

Задача №1. Участок ИК спектра димедона в KBr и в CCl₄.



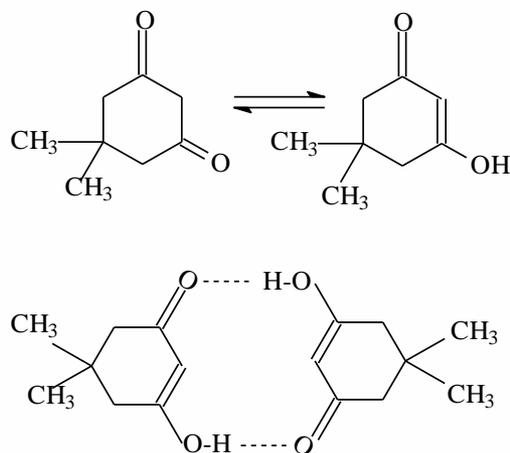
Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры 5,5-диметилциклогександиона-1,3.



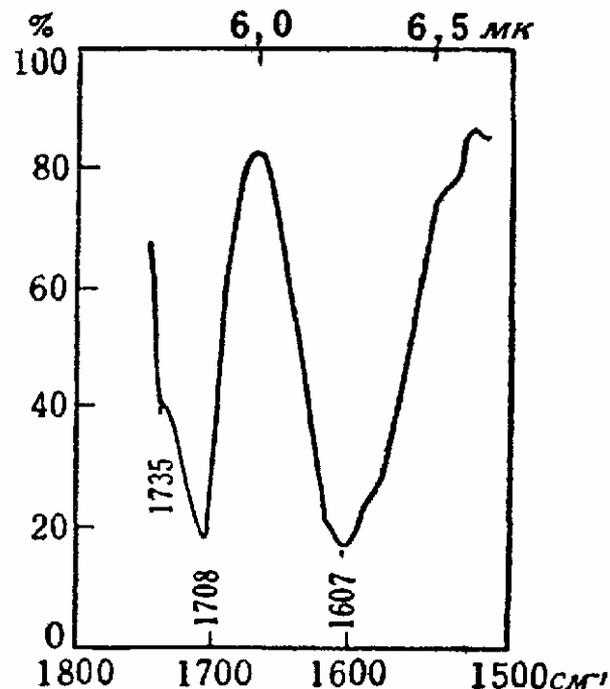
Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры 5,5-диметилциклогександиона-1,3.

Кето-енольное равновесие зависит от полярности используемого растворителя.

б) Димедон в CHCl_3 , 20 мг/мл



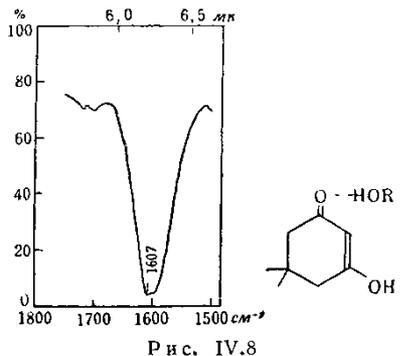
Полосы 1735 и 1708 см^{-1} относятся к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в кетонной форме, 1607 перекрывающаяся полосы $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$ димерного енола.



Р и с. IV.3.

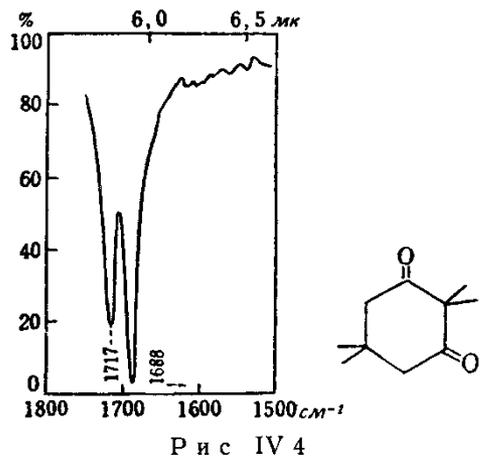
Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры 5,5-диметилциклогександиона-1,3.

ж) Димедон в смеси: 20% спирта и 80% хлороформа



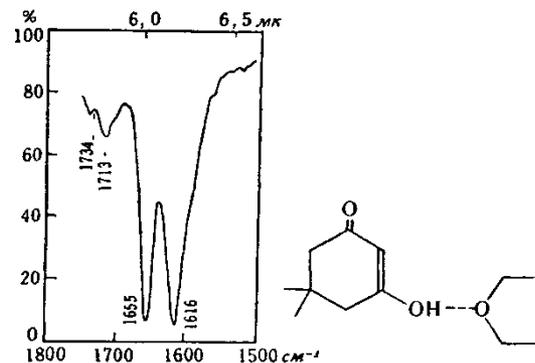
1607 cm^{-1} : $\nu C=O$ и $\nu C=C$ так же, как в ассоциированной описанной в разделе (б).

в) 2,2,5,5-тетрамethylциклогександион-1,3 в $CHCl_3$, 20



Здесь имеется только кетоформа.
1717 и 1688 cm^{-1} : $\nu C=O$ кетоформы.

е) Димедон в тетрагидрофуране, 20 мг/мл, толщина кюветы 0,200 мм



1734 и 1713 cm^{-1} : $\nu C=O$ формы (1).
1655 и 1616 cm^{-1} : $\nu C=O$ и $\nu C=C$ сольватированной енольной формы (2).

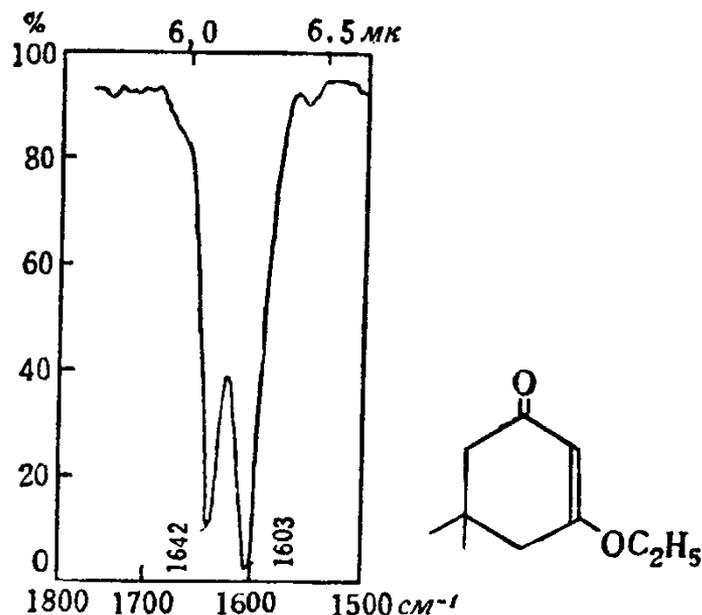
ж) Спирт стабилизирует енольную форму, 1607 cm^{-1} . Положение осложняется деформационными кол. ОН спирта.

е) ТГФ стабилизирует енол, присутствует некоторое количество кетонной формы.

в) Подвижные протоны замещены метильными группами. Присутствует исключительно кетонная форма.

Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры. 5,5-диметилциклогександион-1,3.

к) Этиловый эфир димедона в CHCl_3 , 20 мг/мл, толщина кюветы 0,200 мм.



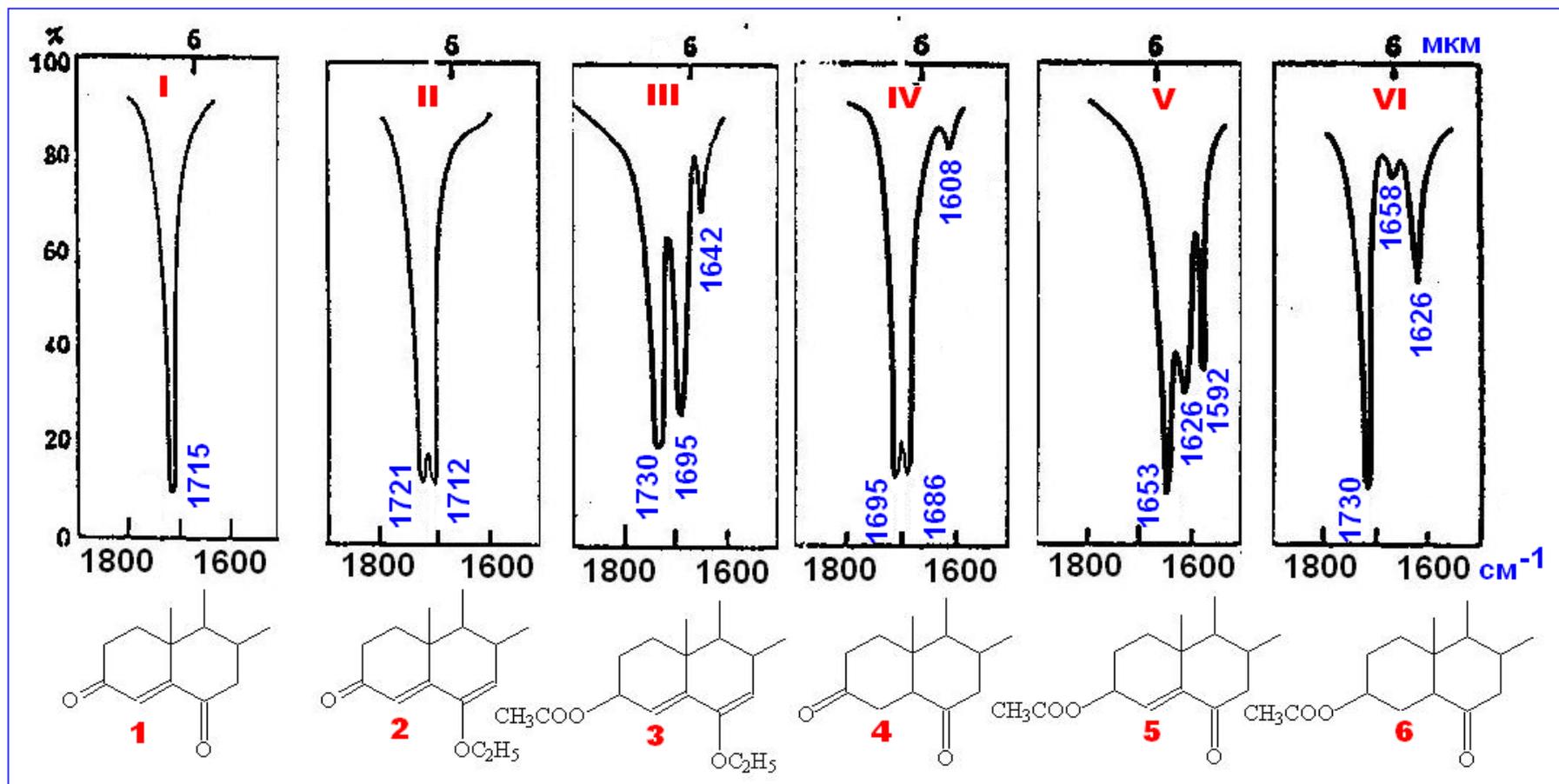
Наблюдается полоса валентных колебаний сопряжённого кетона 1642 cm^{-1} и двойных связей 1603 cm^{-1} .

Задача №2.

(Задача из Наканиси)

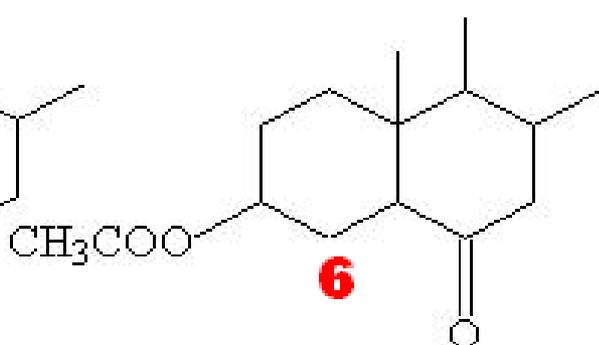
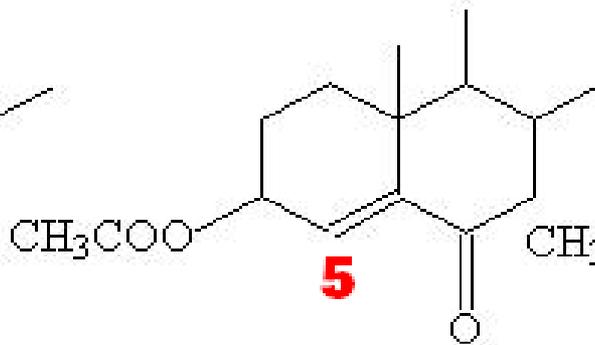
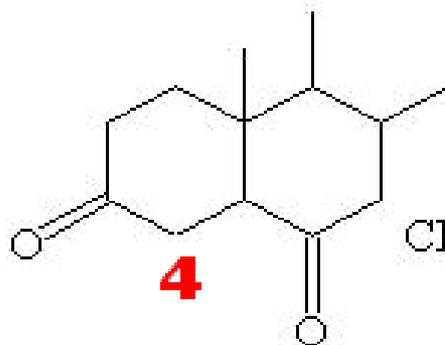
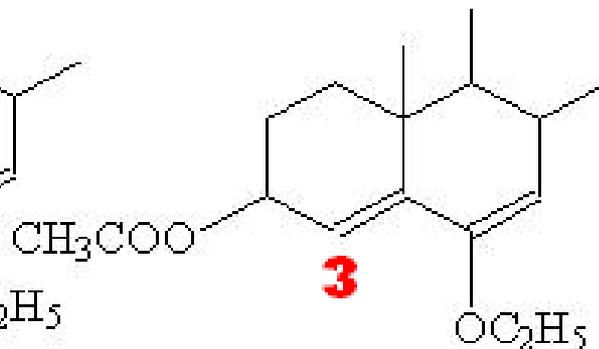
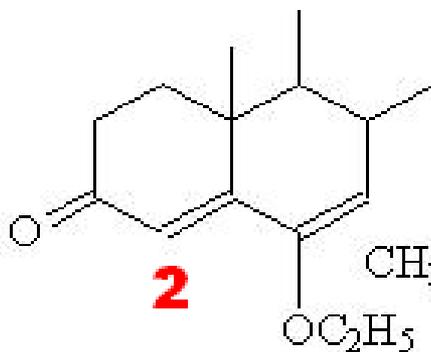
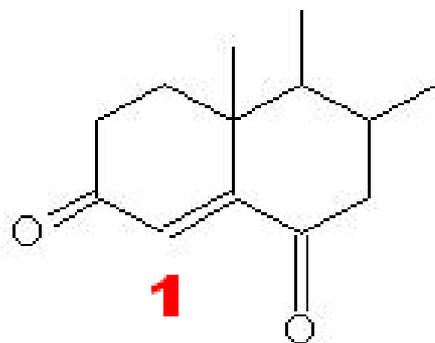
Задача. (Идентификация стероидов, Наканиси)

Каким из перечисленных стероидов принадлежат приведённые на рисунке спектры?



Задача. (Идентификация стероидов, Наканиси)

Каким из перечисленных стероидов принадлежат приведённые на рисунке спектры?



Задача. (Идентификация стероидов, Наканиси)

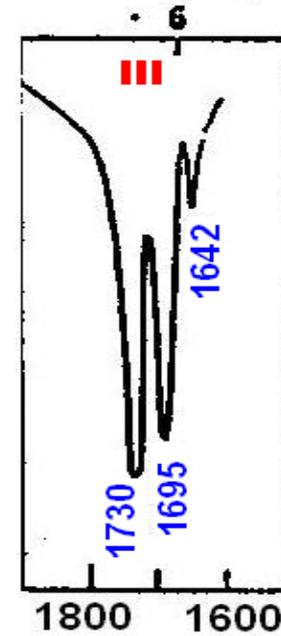
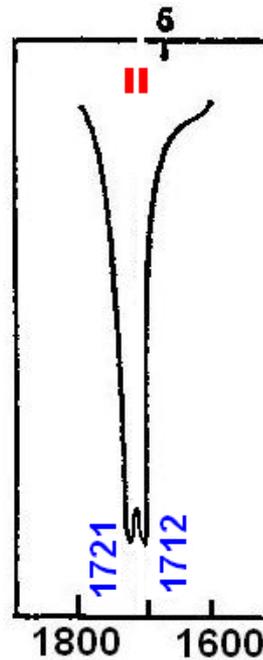
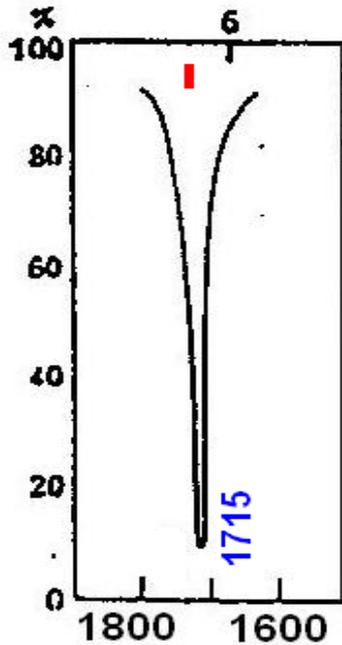
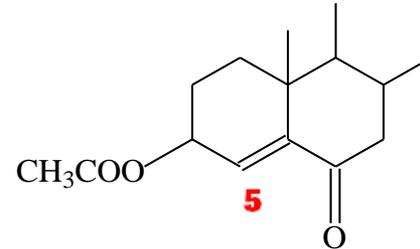
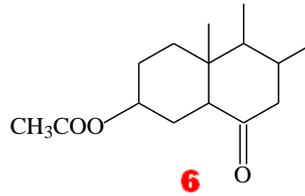
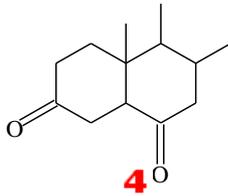
Каким из перечисленных стероидов принадлежат приведённые на рисунке спектры?

Циклогексаноны 1720-1700 (Преч, с.294)

сложные эфиры 1750-1735 (Преч, с. 299)

сопряжённые непредельные кетоны C=C-C=O 1695-1660 (Преч, с. 295)

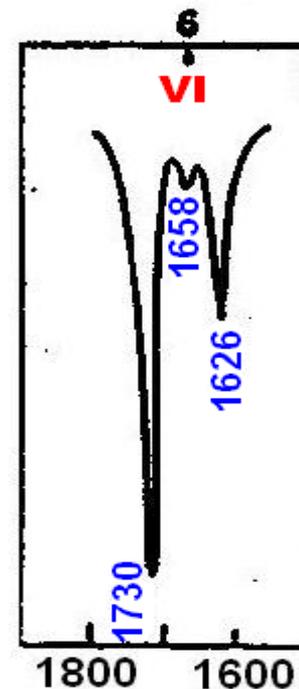
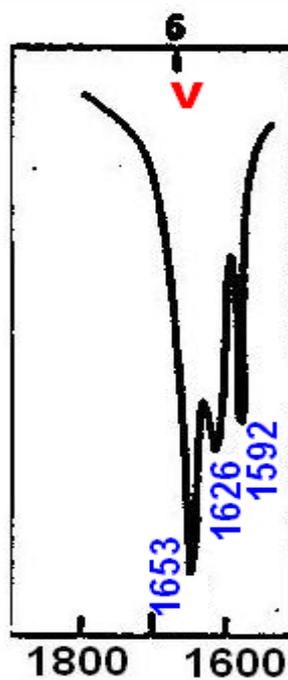
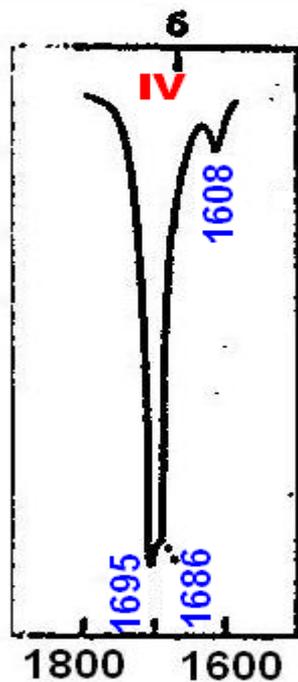
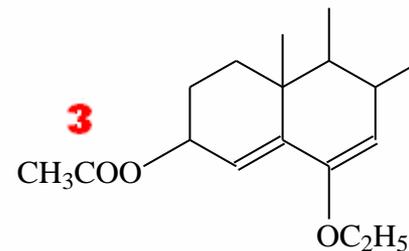
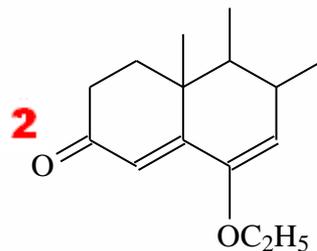
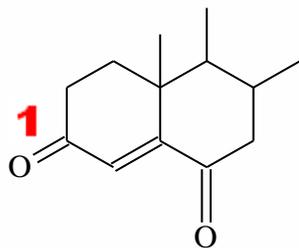
двойные связи, сопряжённые с C=O 1660-1580 (Преч, с. 256)



Задача №2. Каким из перечисленных стероидов принадлежат приведённые на рисунке спектры?

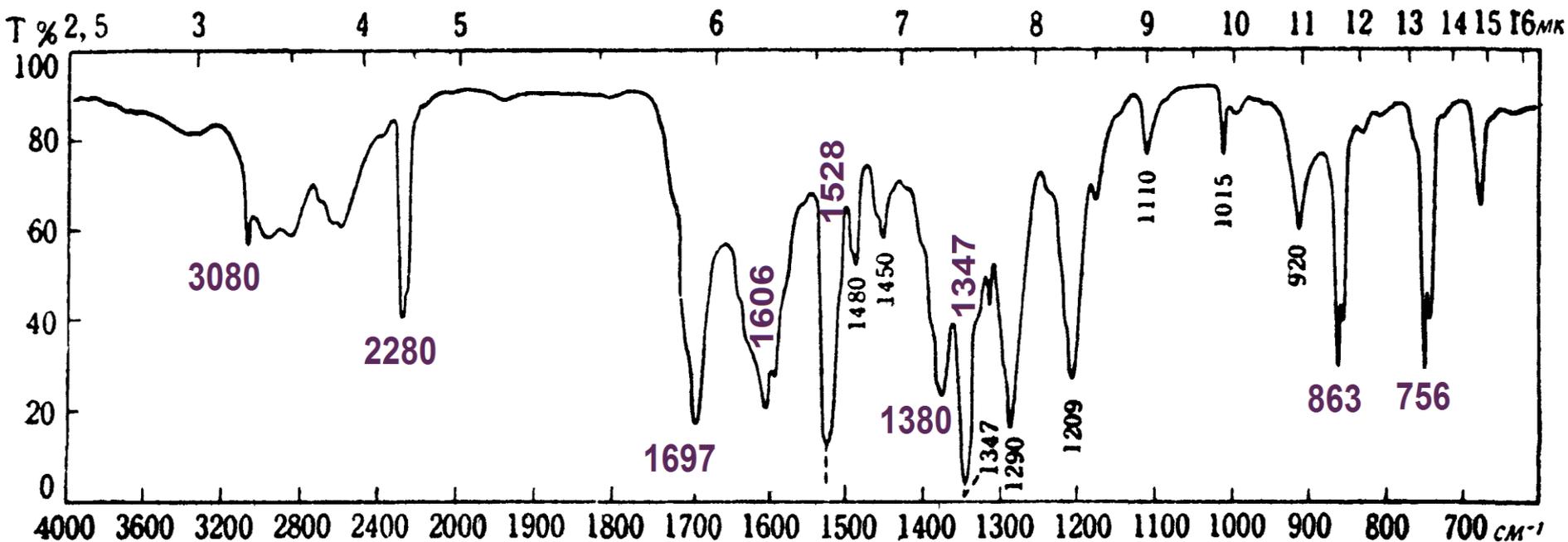
В сопряжённых диенах две полосы около 1650 и около 1600 см^{-1} , на частоты влияет длина цепи сопряжения (Преч, с. 257).

В 1,4-дикетонах связь колебаний $\text{C}=\text{O}$ ослаблена (менее 25 см^{-1}).



Задача №3

Определите структуру соединения $C_9H_5NO_4$, т. пл. $183-184^\circ$ (с разложением).



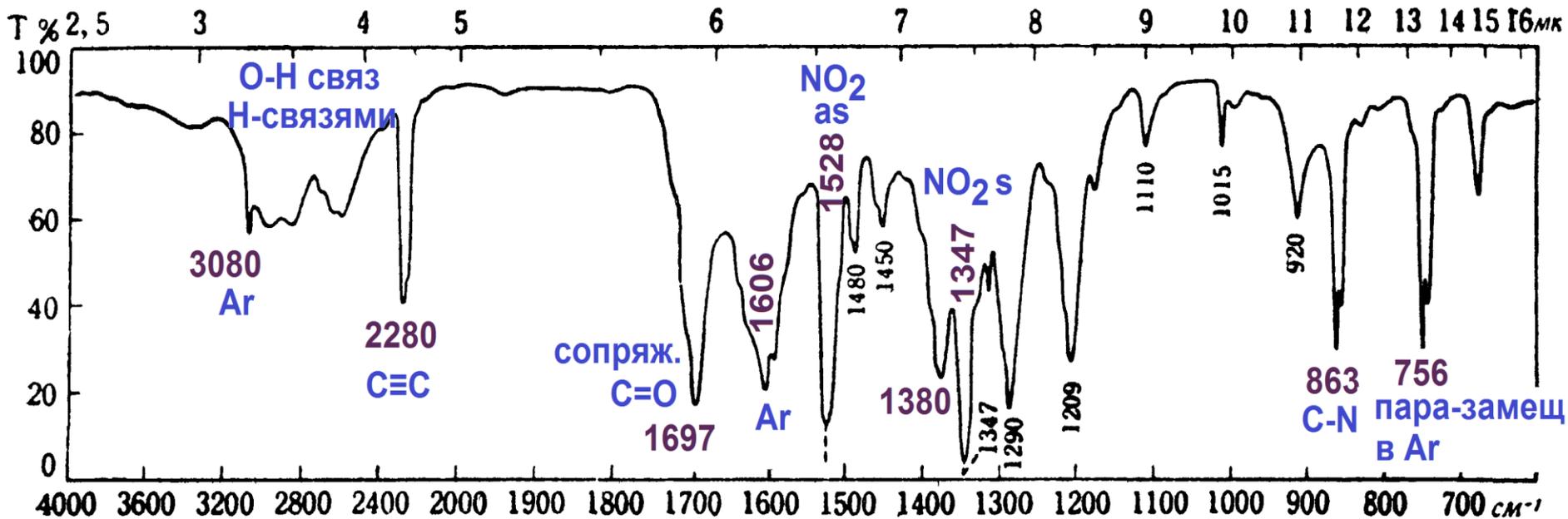
Р и с. 58 1,5 мг/600 мг КВr.

Степень ненасыщенности по водороду.

(O и S удаляют, Hal заменяют на H, N заменяют на CH),

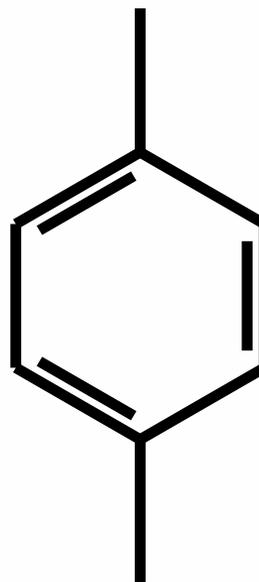
для $C_9H_5NO_4$ остаётся $C_{10}H_6$ степень ненасыщенности равна $(20+2-6)/2 = 8$.

Кольцо-4 ед., NO_2 -2 ед., 2 ед. остаётся на тройную C-C связь.



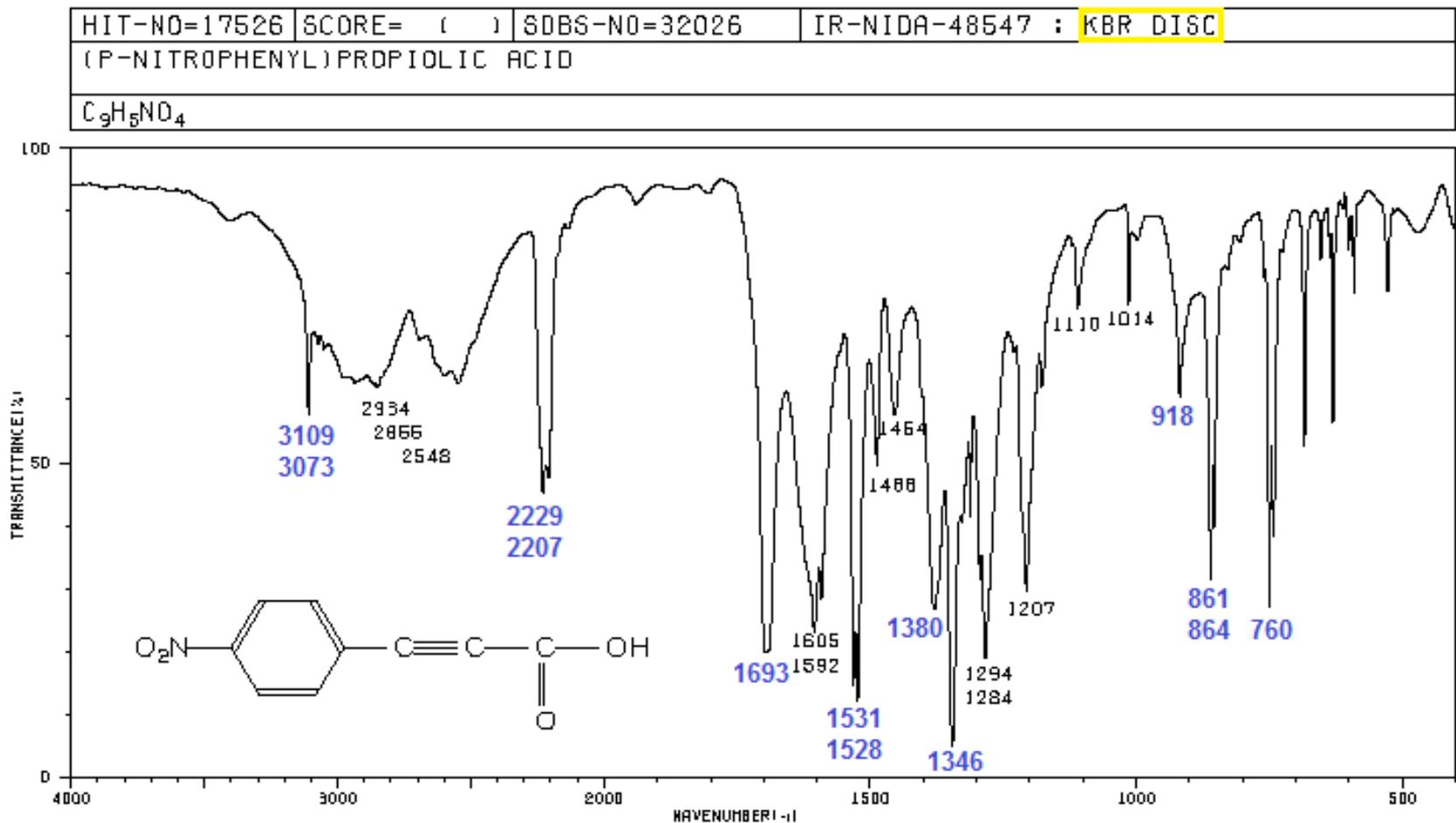
Определите структуру соединения $C_9H_5NO_4$, Р и с. 58

Обнаружены следующие структурные фрагменты для $C_9H_5NO_4$:



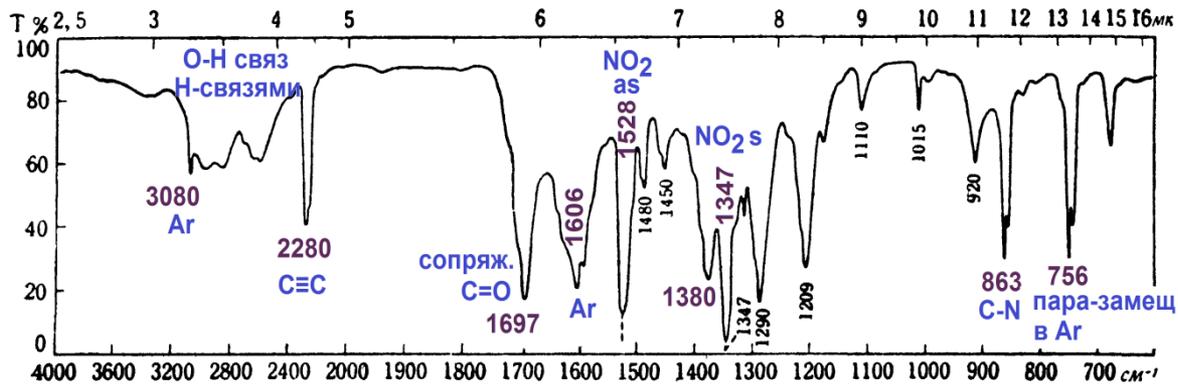
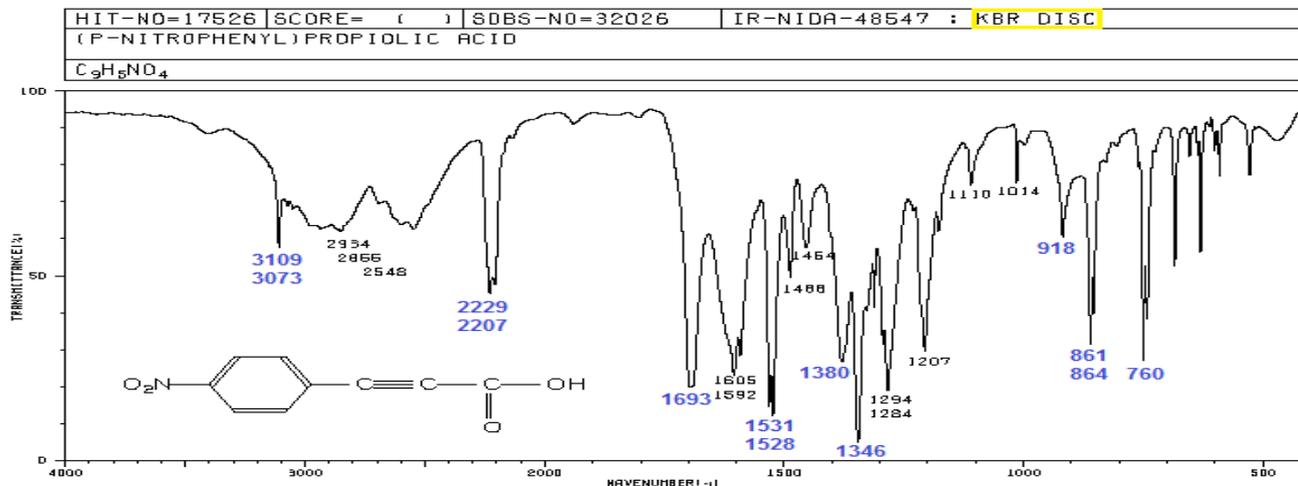
ИК спектр из базы

http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi



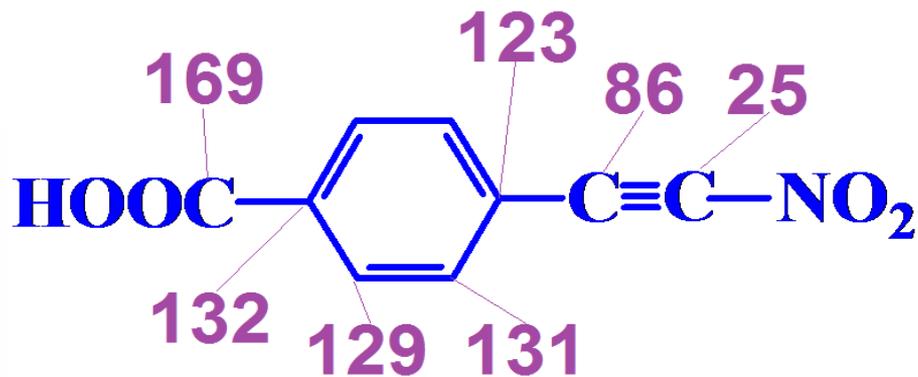
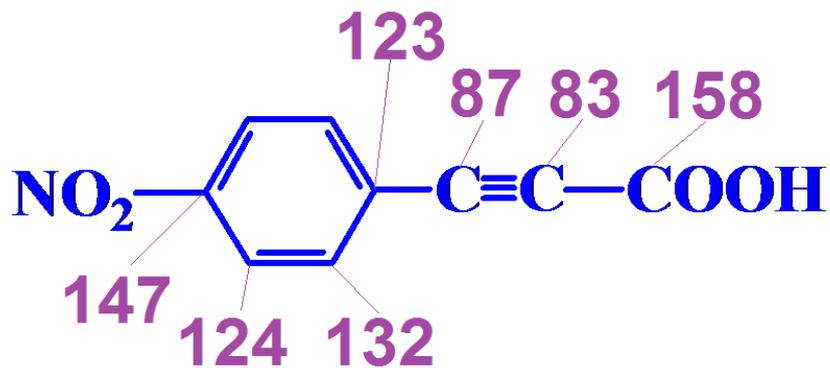
Сравнение ИК спектров

Рис.58 и sdb.sdb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi

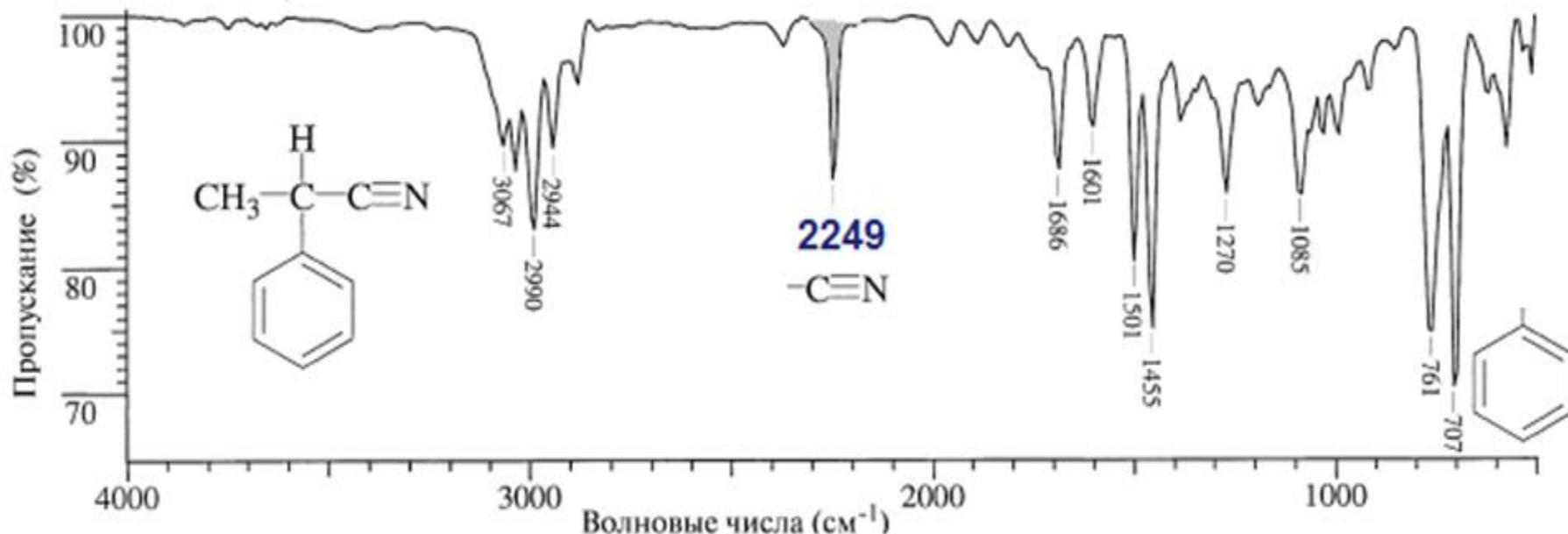


Определите структуру соединения C₉H₅NO₄, Р и с. 58

Для окончательного выбора из двух предполагаемых структур необходима дополнительная информация в виде более подробных таблиц по ИК или по хим. сдвигам в ЯМР, или по фрагментации в масс-спектрах.



Нитрилы. ИК спектр альфа-метилбензилцианида.



ИК-Спектр α -метилбензилцианида.

Валентные колебания ароматических C–H: 3067, 3030 cm^{-1} ; валентные колебания алифатических C–H: 2990, 2944 cm^{-1} ; валентные колебания C≡N: 2249 cm^{-1} ; внеплоскостные деформационные колебания ароматических C–H: 761 cm^{-1}

Замечание по поводу характеристичности (пример).

Влияние кинематического фактора на частоту валентного колебания C#N при замещении атома Н на D. В случае многоатомной молекулы такое влияние будет проявляться в меньшей степени.

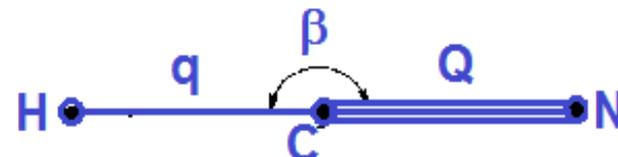


Рис. 90. Строение и колебательные координаты молекулы синильной кислоты.

Л.М.Свердлов, М.А.Ковнер, Колебательные спектры многоатомных молекул, М., «Наука», 1970.

Таблица 241

Интерпретация колебательных спектров молекул синильной кислоты и синильной кислоты-d₁

Молекула	Номер колебания	Симметрия	Форма колебания			ω	СКР	ИКС	
			q	Q	β		жидкость	газ	
							ν (l)	ν	A
HCN	1	A	1,035	-0,141	0	3446,2	3313 (ср.)	3312	26,8
	2	A	0,143	0,386	0	2124,7	2094 (с. с.)	2089	0,07
	3	E	0	0	1,217	726,7		712	22,8
DCN	1	A	0,698	-0,279	0	2700,2		2629	15,2
	2	A	0,341	0,302	0	1953	1906	1921	1,34
	3	E	0	0	0,983	579,6		569	6,8

1, 2. [9, 1634—1637]. 3. [142, 482]. 4. [142].

Амины. ИК спектр 2-метилпентандиамина-1,5.

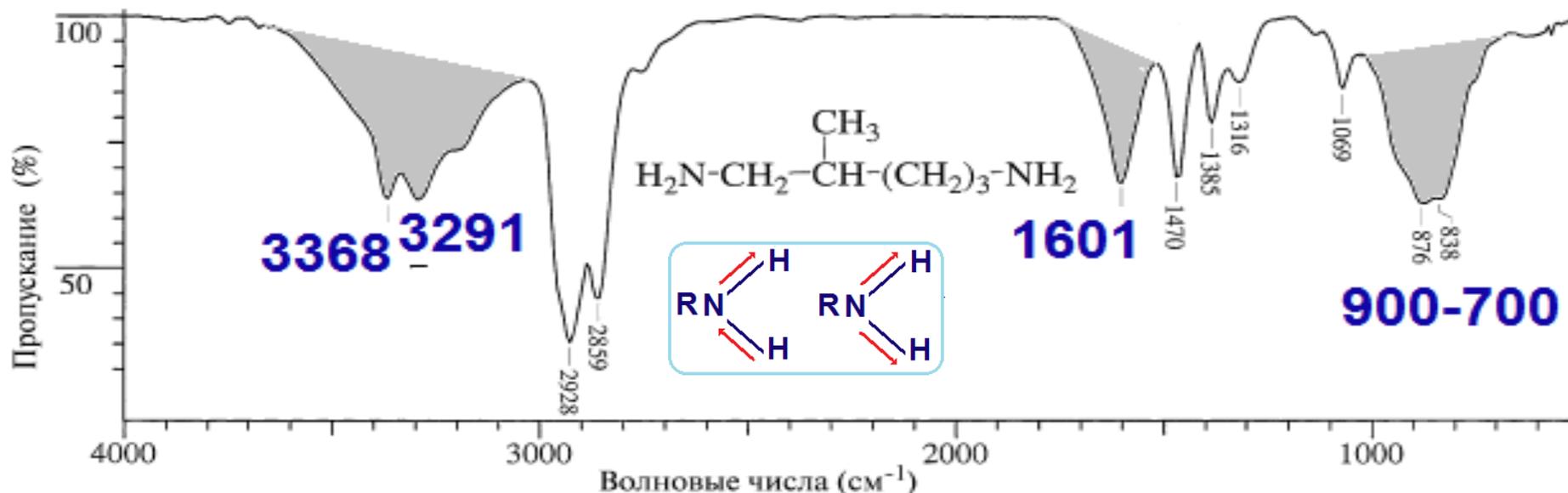
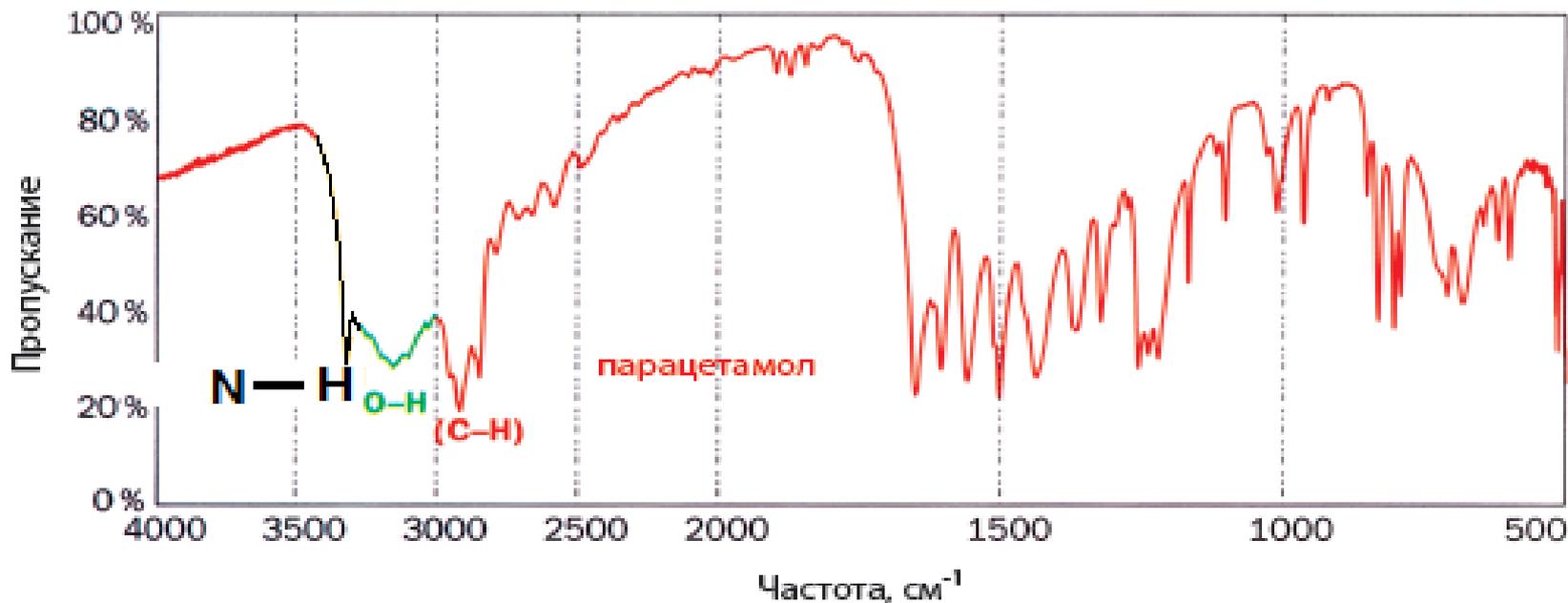
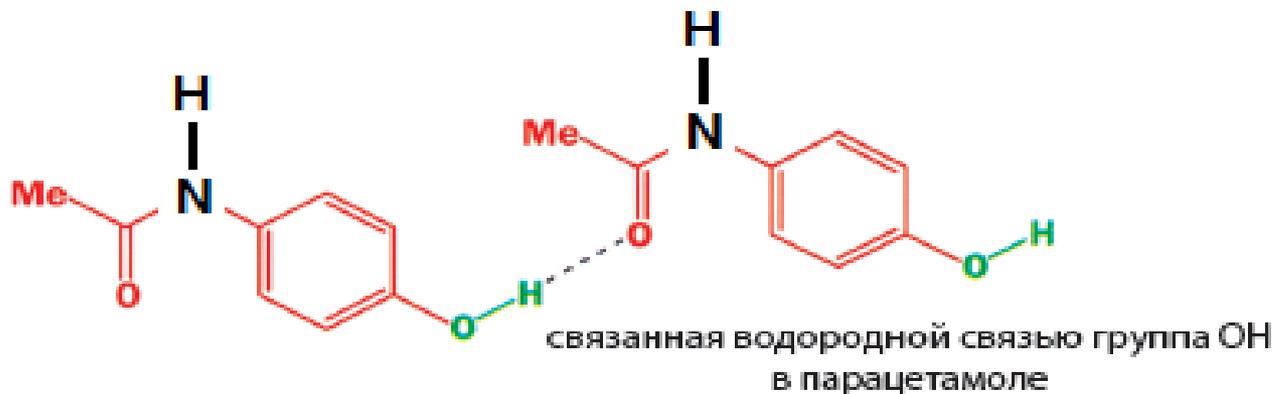


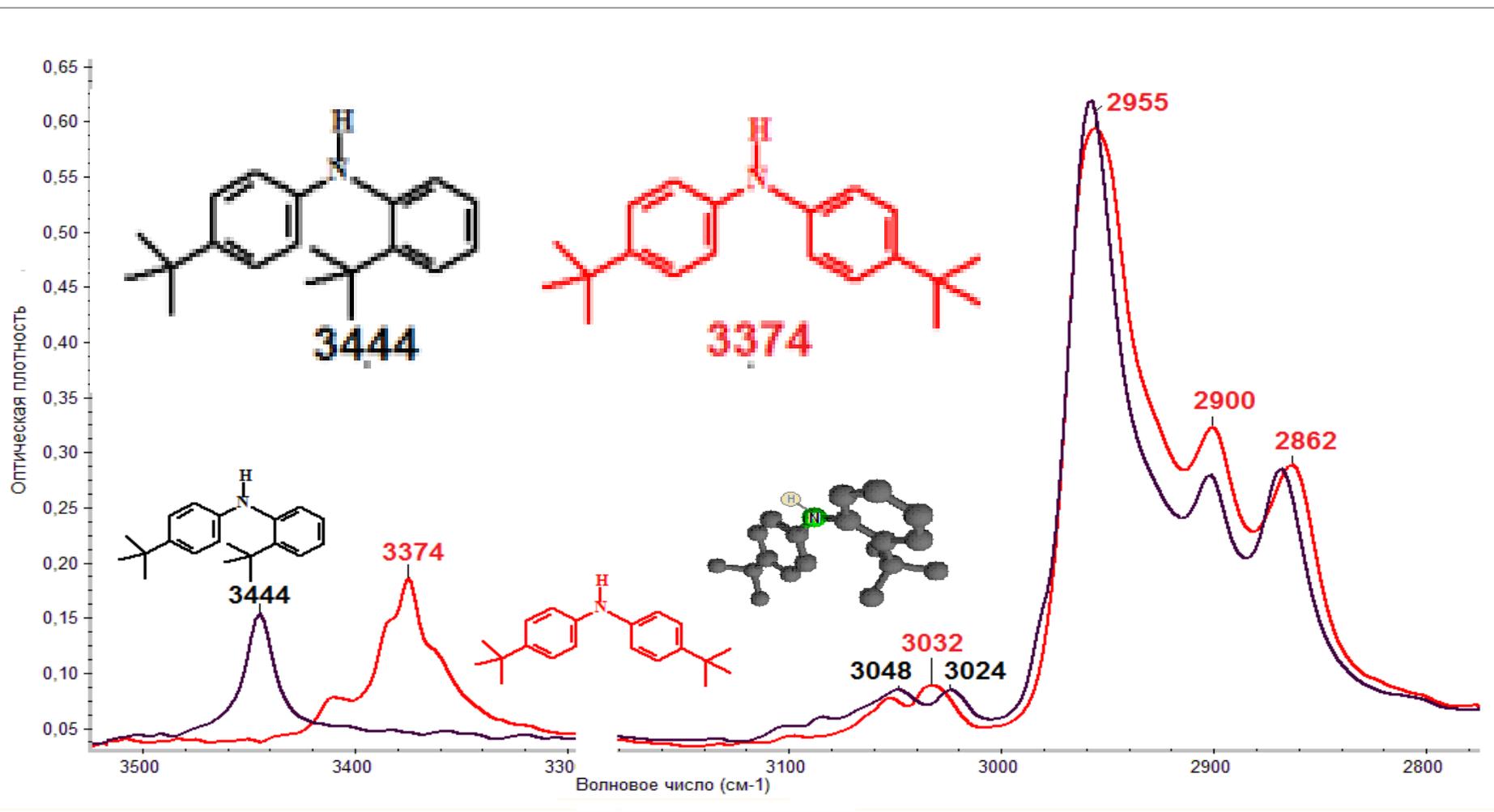
Рис. 2.29. ИК-Спектр 2-метилпентандиамина-1,5.

Две полосы взаимодействующих валентных колебаний групп N–H, участвующих в водородных связях в первичном амине: антисимметричное 3368 см⁻¹, симметричное 3291 см⁻¹ (плечо около 3200 см⁻¹ обусловлено резонансом Ферми с обертоном полосы 1601 см⁻¹); валентные колебания C–H: 2928, 2859 см⁻¹; деформационное колебание N–H (ножничное): 1601 см⁻¹; δ_s CH₂ (ножничное): 1470 см⁻¹; валентные колебания связей C–N: 1069 см⁻¹; веерное колебание N–H (чистый образец): ~900–700 см⁻¹

Проявление валентных колебаний N-H в парацетамоле.



ИК спектр вторичного пространственно затруднённого амина.



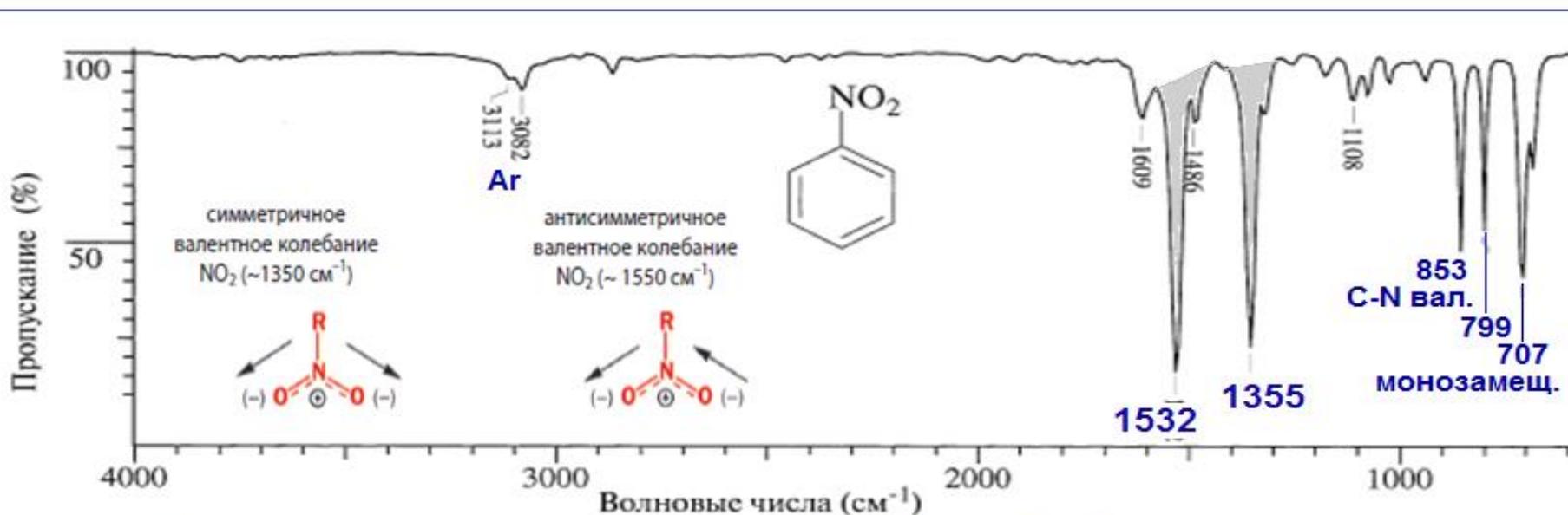
Амиды кислот.

Валентные колебания RNH_2 в первичных соединениях: антисимметричные около 3300 , симметричные 3200 см^{-1} .
Вторичные амины R_2NH дают одну полосу валентных колебаний N-H.



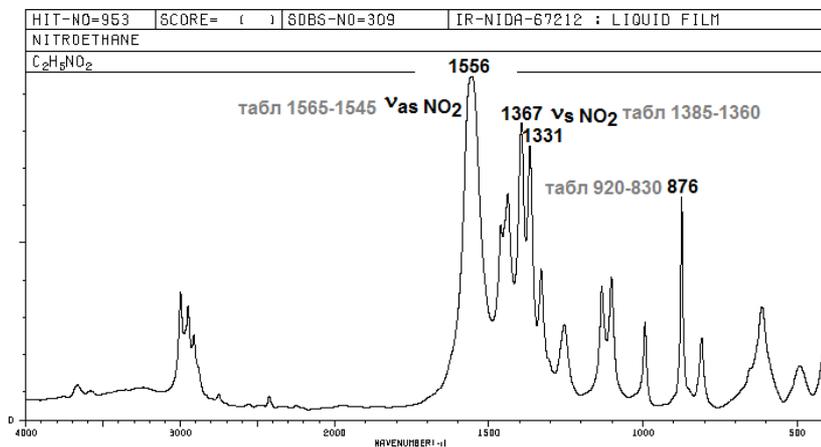
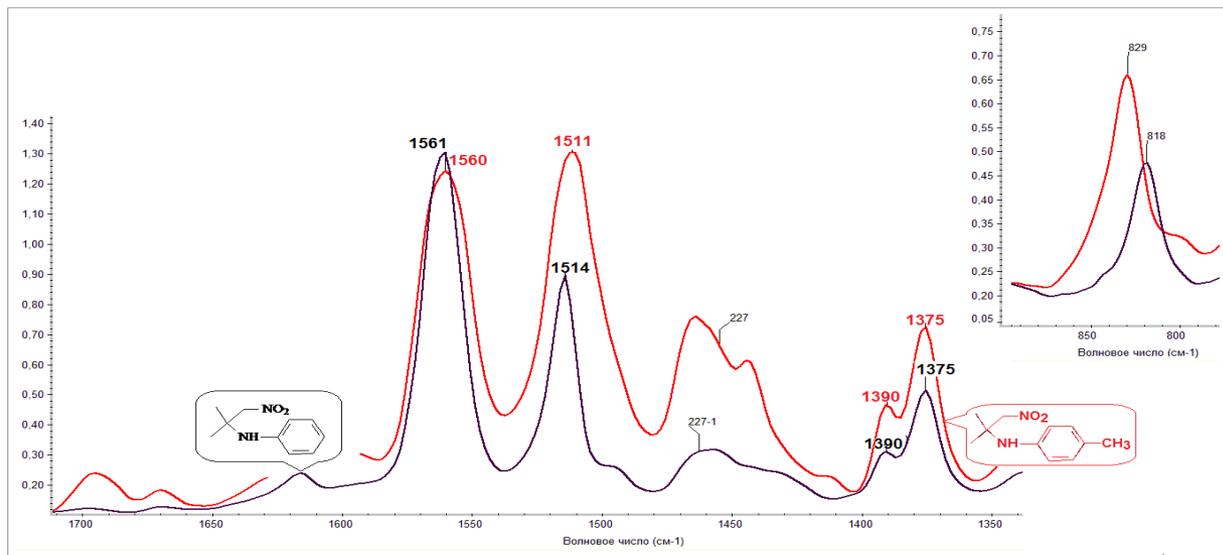
Валентные колебания N-H первичного амида, связанной водородными связями: антисимметричные 3352 см^{-1} , симметричные 3198 см^{-1} ; перекрытие валентного колебания C=O и полосы Амид I: 1679 см^{-1} (см. табл. 2.6); деформационное колебание N-H (полоса Амид II): 1617 см^{-1} ; валентное колебание C-N: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

ИК спектр нитробензола.



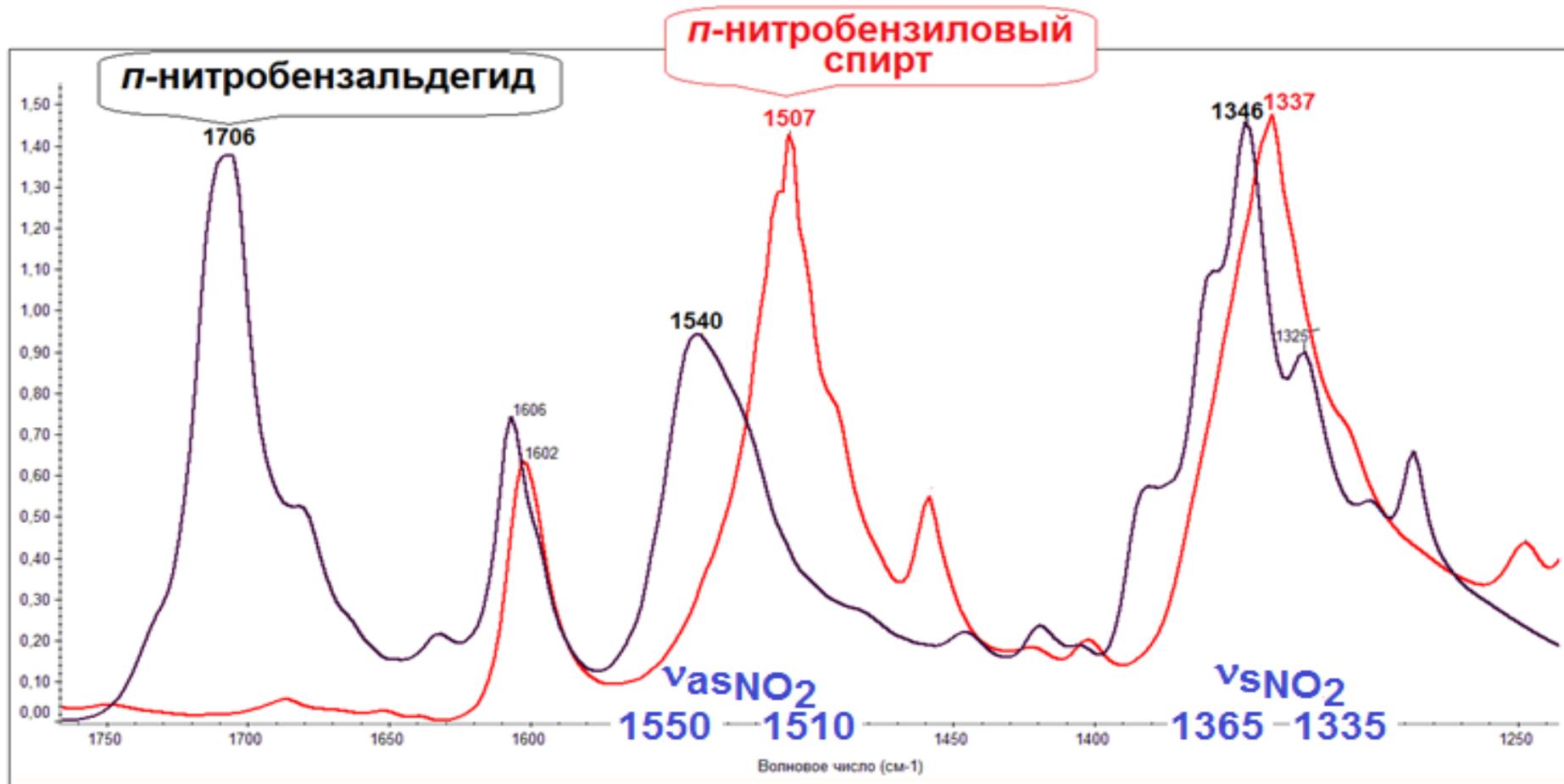
Валентные колебания ароматических C-H: 3113, 3082 cm^{-1} ; антисимметричное валентное колебание группы NO_2 в ArNO_2 : 1532 cm^{-1} ; симметричное валентное колебание группы NO_2 в ArNO_2 : 1355 cm^{-1} ; валентное колебание группы C-N в ArNO_2 : 853 cm^{-1} . Низкочастотные полосы играют незначительную роль при определении характера замещения в кольце, так как поглощение в этой области обусловлено взаимодействием внеплоскостных деформационных колебаний NO_2 и C-H.

Симметричные и антисимметричные валентные колебания нитрогруппы в алифатическом нитросоединении.



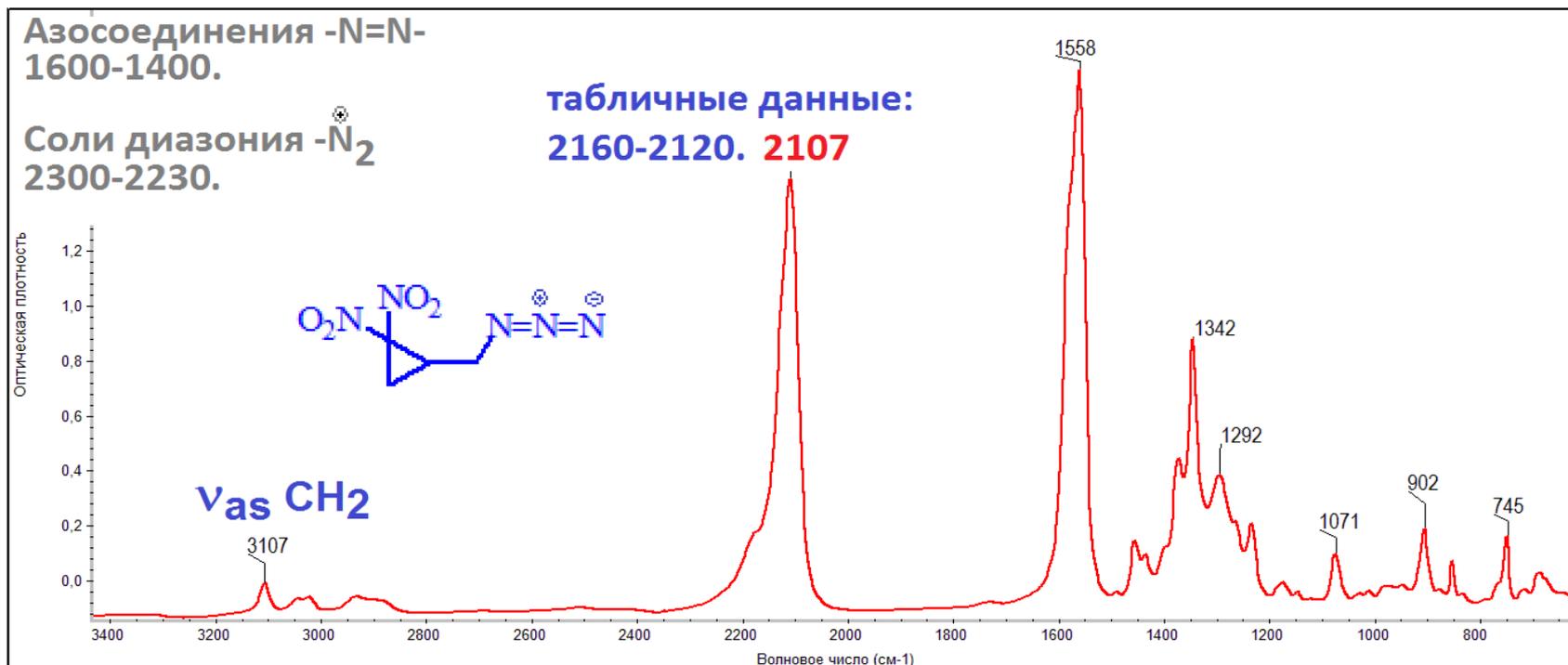
Симметричное колебание -NO₂ ν_s нехарактерично по форме (участие других колебаний), что может приводить к появлению нескольких полос в этой области.

Симметричные и антисимметричные валентные колебания нитрогруппы в ароматических соединениях.



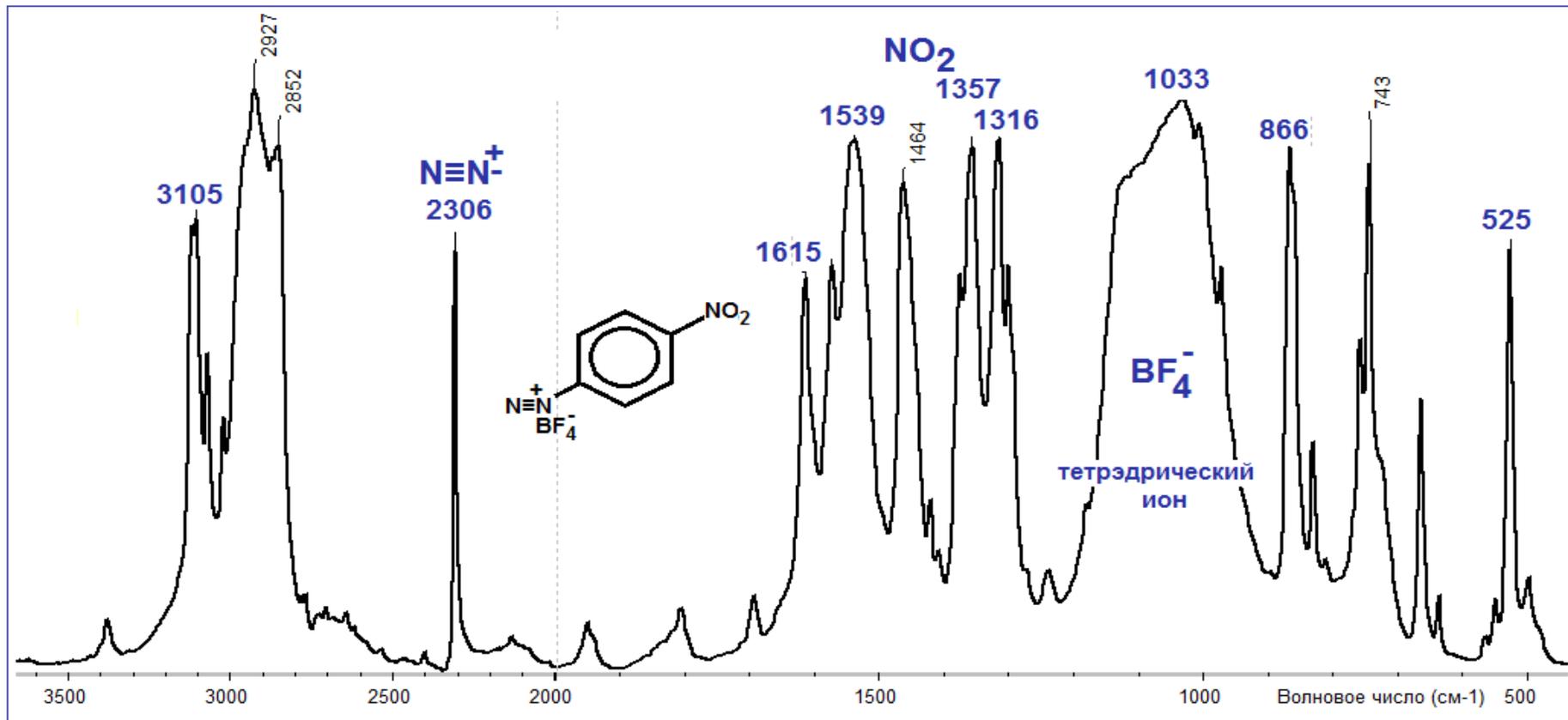
Табличные данные для ароматич. нитросоединений

Для органических азидов N_3 характерно интенсивное поглощение $2160-2120\text{ см}^{-1}$.



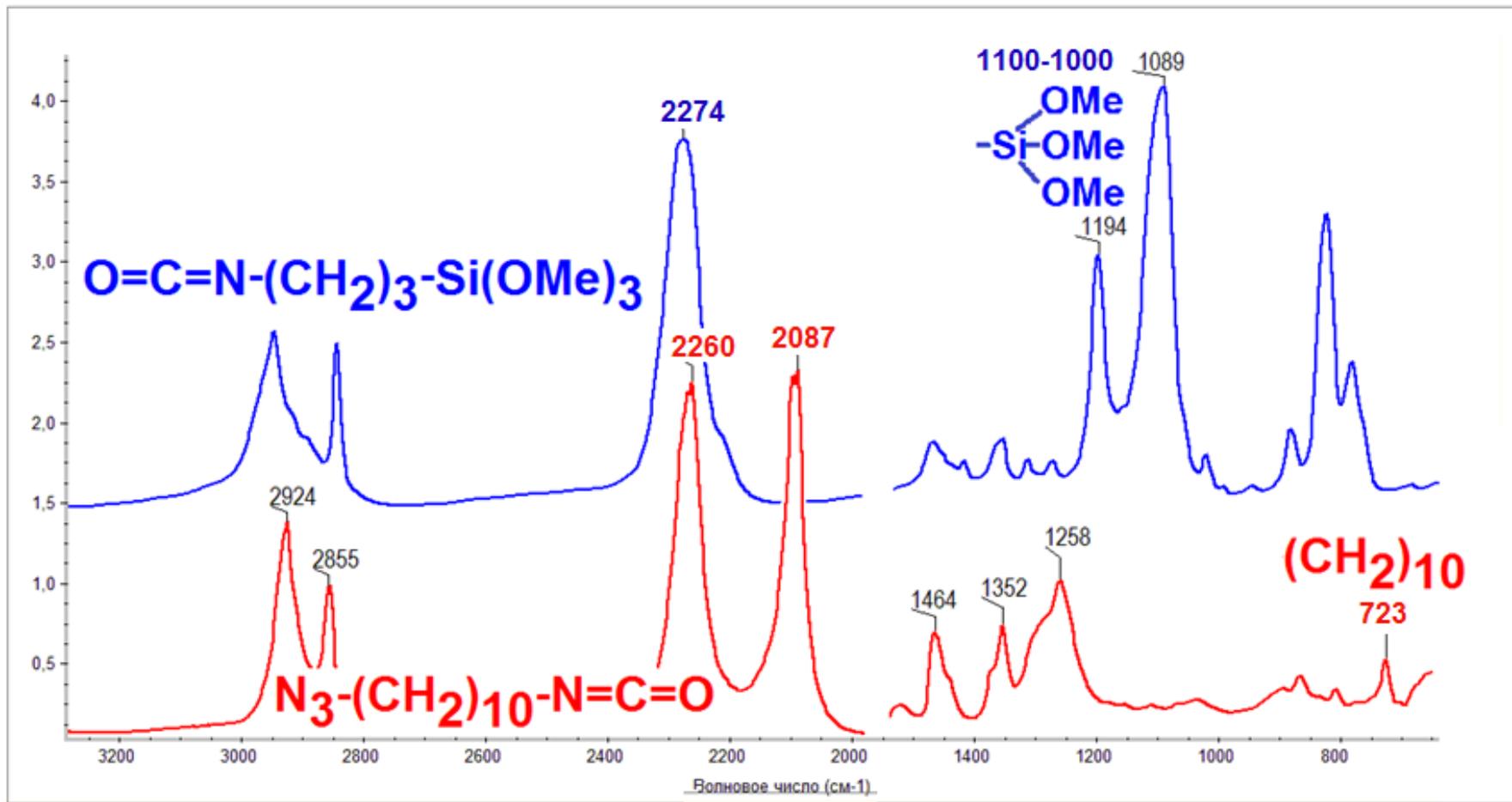
Для ароматических солей диазония N_2^+ характерно поглощение $2300-2230\text{ см}^{-1}$. (Необходимо помнить о налагающихся на спектр основного вещества полосах поглощения аниона).

Частота валентного колебания в двухатомной молекуле N_2^{14} 2321 см^{-1} (2359 см^{-1} с учётом ангармоничности).



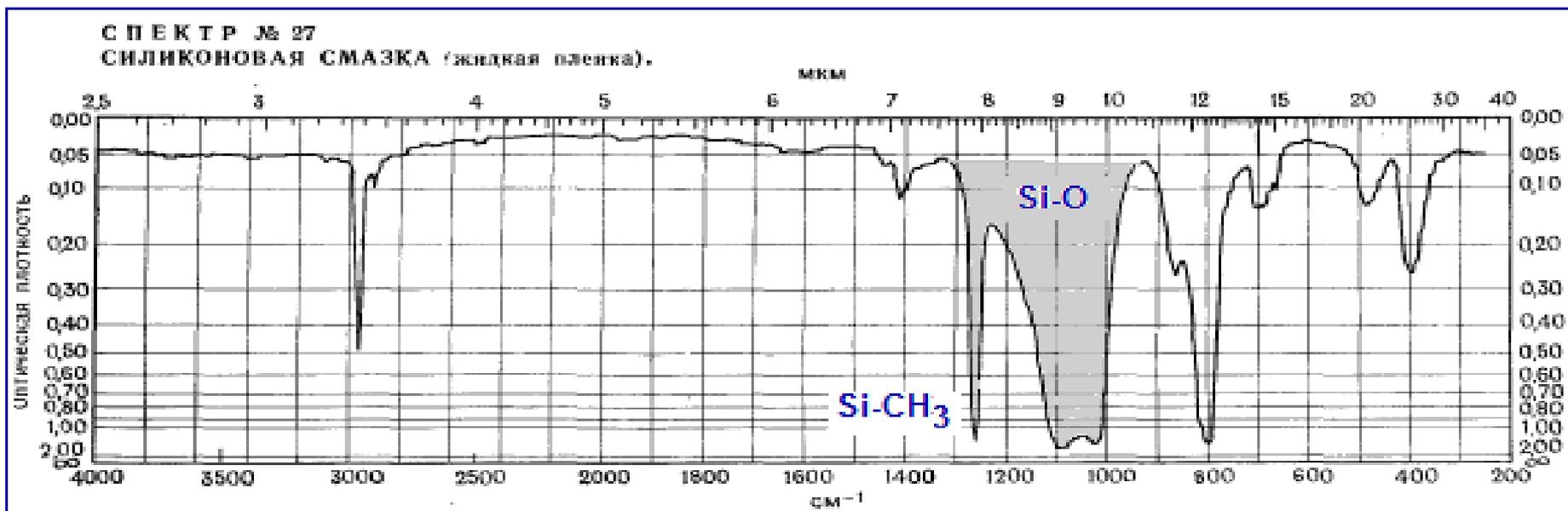
ИК спектр изоцианата $\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_3$, табл. данные 2275-2240.

Спектр $\text{N}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ получен при испарении р-ра в CDCl_3 на поверхности элемента МПВО из ZnSe .



Кремнийорганические соединения.

Силиконовая смазка может загрязнять продукты реакций.



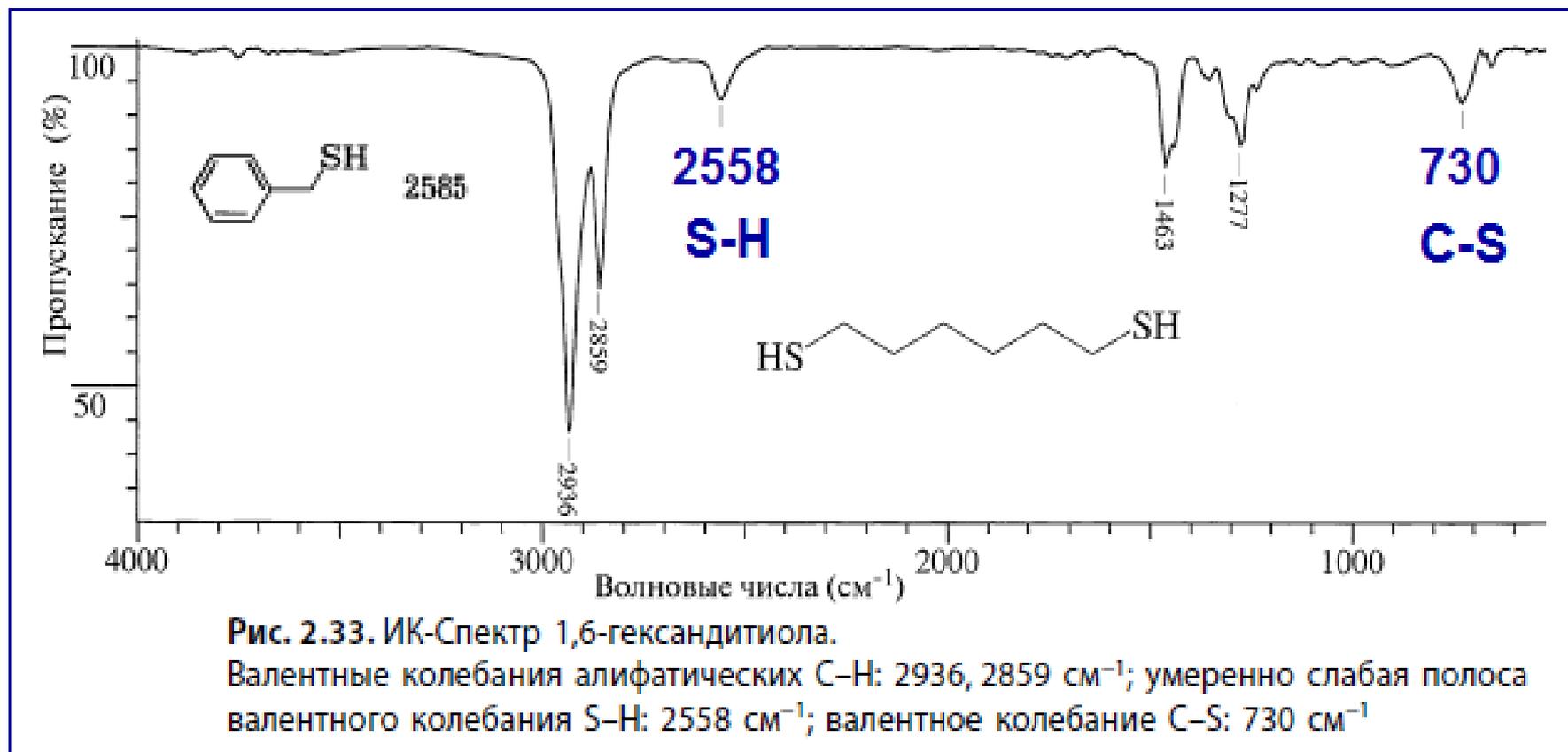
Колебания связей Si-H

В ИК-спектрах соединений, содержащих связи Si-H, наблюдаются валентные ($\sim 2200 \text{ cm}^{-1}$) и деформационные ($800\text{--}950 \text{ cm}^{-1}$) колебания Si-H. Присоединение к атому кремния электроотрицательной группы повышает частоты валентных колебаний группы Si-H.

Колебания связей SiO-H и Si-O

Валентные колебания группы OH фрагмента SiOH проявляются в той же области, что и для спиртов ($3700\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$), интенсивная полоса валентного колебания Si-O находится в интервале $830\text{--}1110 \text{ cm}^{-1}$. Характер поглощения зависит от прочности водородных связей, как и в спиртах.

Соединения серы. ИК спектр 1,6-гександитиола.



Сульфогруппа.

ИК спектр этилового эфира *p*-толуолсульфокислоты.

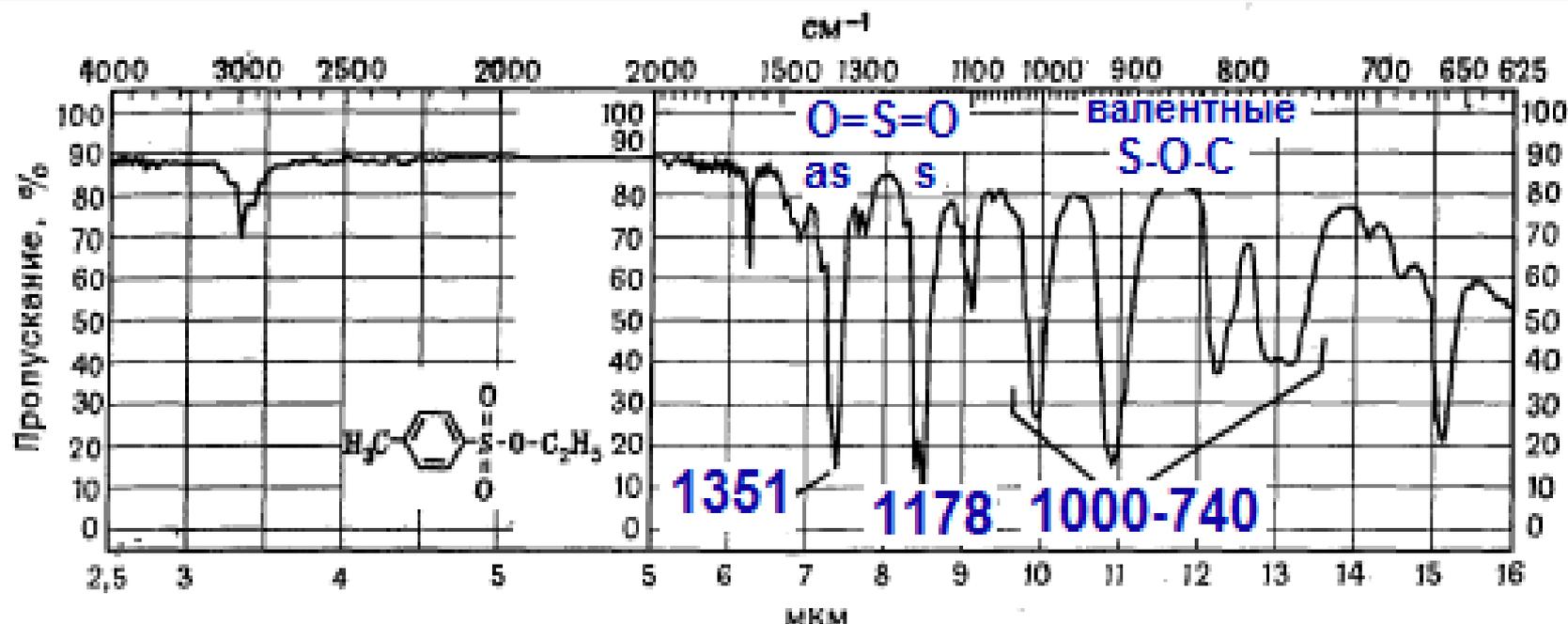
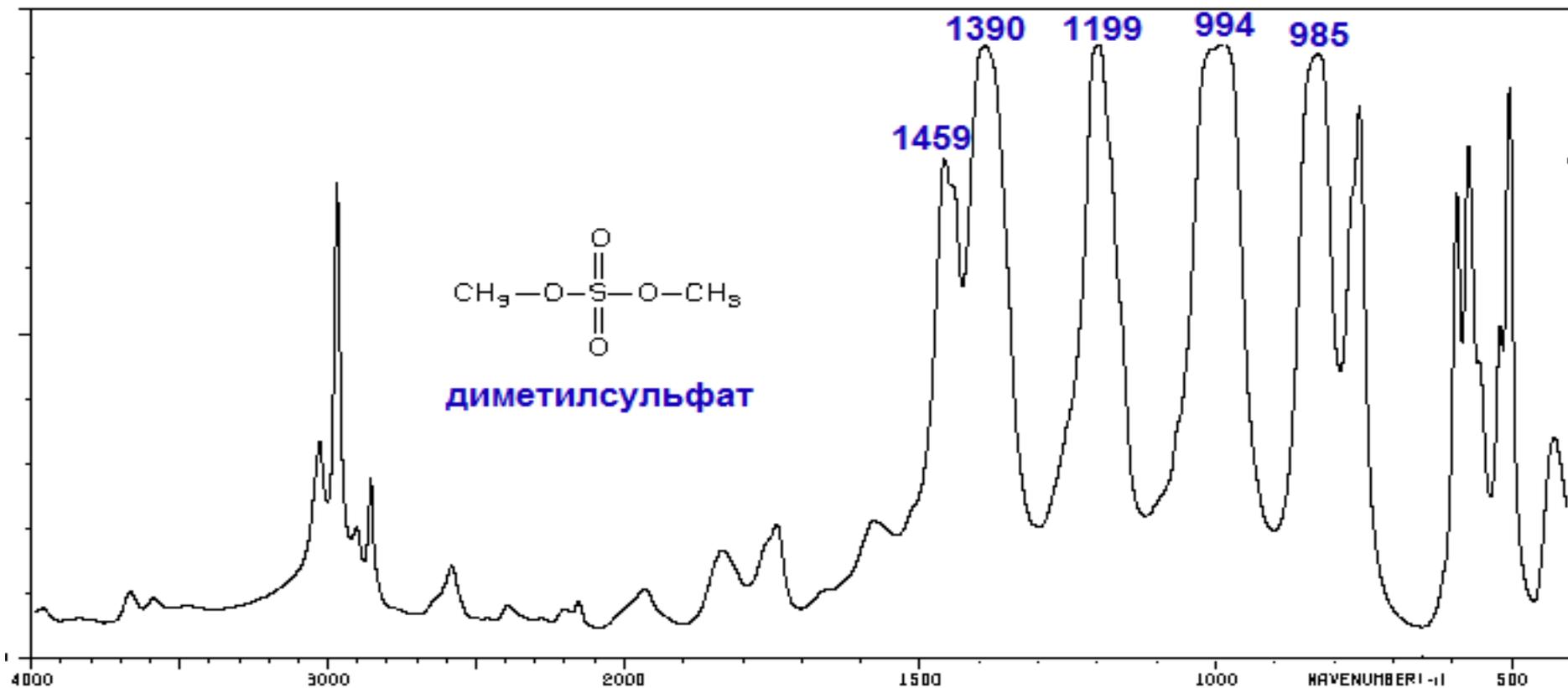


Рис. 34. Этиловый эфир *p*-толуолсульфокислоты, $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$, технический (м. в. 200,26, жидкая пленка).

A—асимметричное валентное колебание $\text{S}(=\text{O})_2$, 1351 cm^{-1} ; *B*—симметричное валентное колебание $\text{S}(=\text{O})_2$, 1178 cm^{-1} ; *B*—различные сильные полосы валентных колебаний $\text{S}-\text{O}-\text{C}$, 1000–769 cm^{-1} .

Сульфогруппа. ИК спектр диметилсульфата.

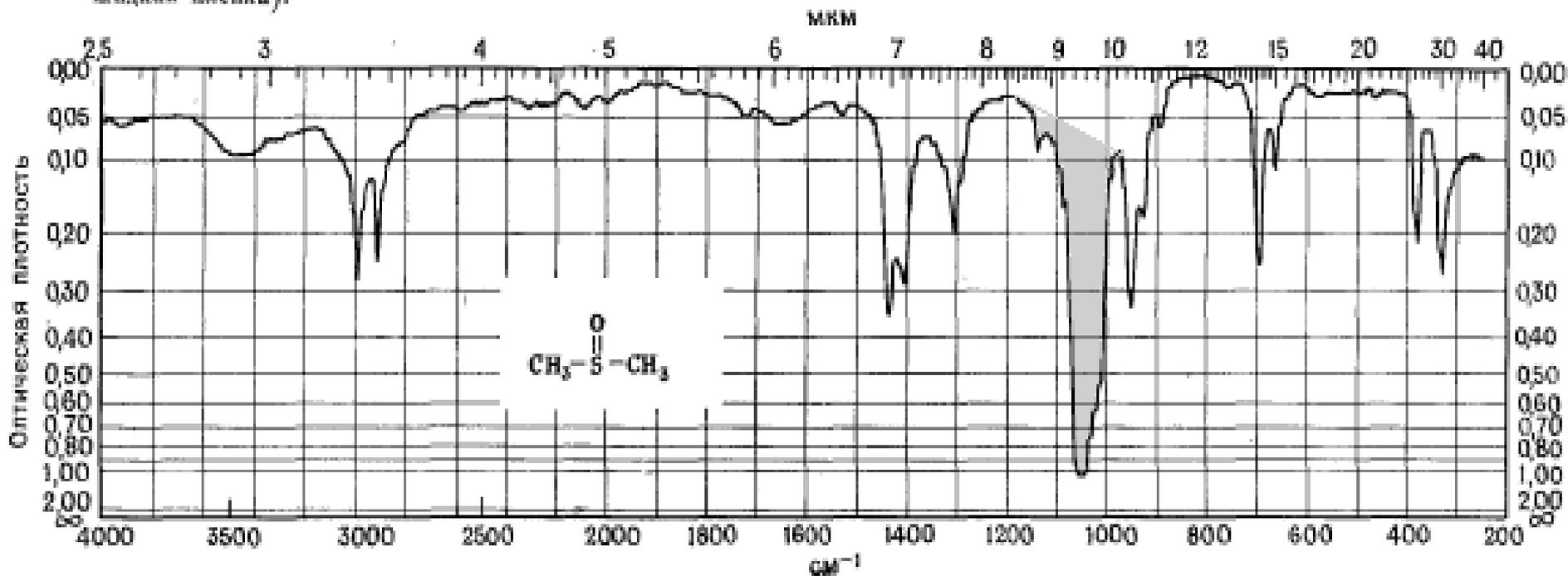


Диметилсульфоксид.

S

СПЕКТР № 26

ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД, C_2H_6OS (м. в. 78,13, т. пл. 17—19 °С, т. кип. 66—69 °С/10 мм, d_4^{20} 1,100, n_D^{20} 1,478, жидкая пленка).



Галогенпроизводные.

Проявление кинематического фактора в колебательных спектрах CH_3Hal в газовой фазе на примере валентных колебаний C-Hal и C-H.

C-Hal	CH_3Hal	CD_3Hal . Влияние кинематического фактора.
C-F	1048	992
C-Cl	732	695
C-Br	611	578
C-I	533	501

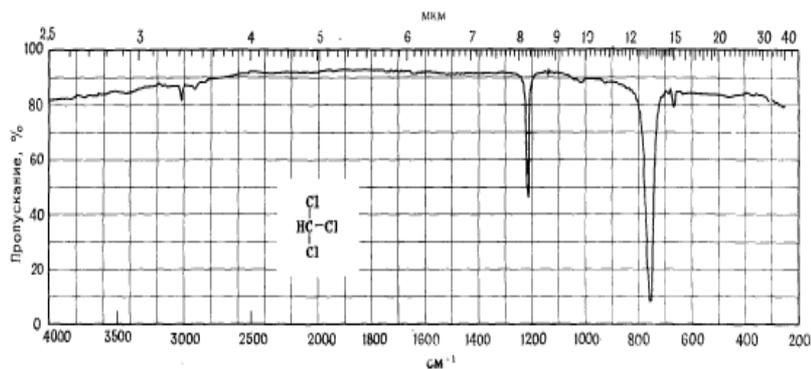
CH_3Hal	Частоты валентных колебаний C-H, см^{-1} . Силовые постоянные связей C-H во всех случаях равны 8,53 ед.
CH_3F	A_1 2964, E 3006
CH_3Cl	A_1 2966, E 3042
CH_3Br	A_1 2972, E 3057
CH_3I	A_1 2969, E 3062

Галогенпроизводные.

См. ИК спектры растворителей.

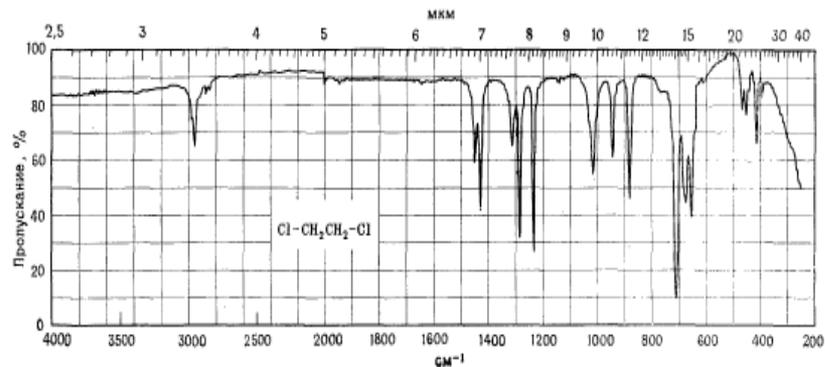
СПЕКТР № 9

ХЛОРОФОРМ, CHCl_3 [м. в. 119,38, т. кип. $61-62^\circ\text{C}$, n_D^{20} 1,4476, d_4^{20} 1,484 (лит.), жидкая пленка].



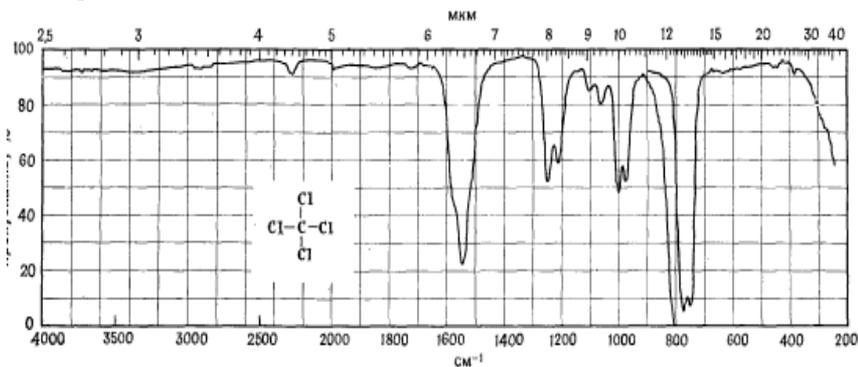
СПЕКТР № 11

1,2-ДИХЛОРЭТАН, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ [м. в. 98,96, т. кип. $83-84^\circ\text{C}$, n_D^{20} 1,4443, d_4^{20} 1,2569 (лит.), жидкая пленка].



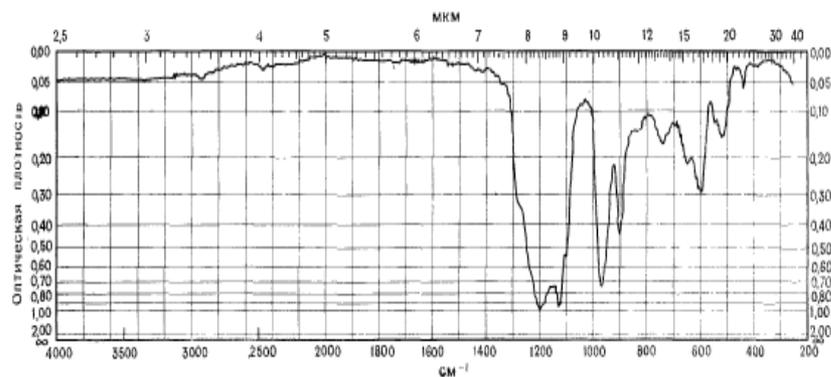
СПЕКТР № 10

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД, CCl_4 [м. в. 153,82, т. кип. $76,7^\circ\text{C}$, n_D^{20} 1,4607, d_{25}^{25} 1,589 (лит.), жидкая пленка].



СПЕКТР № 14

ФЛУОРОЛУБ (жидкая пленка).



- ИК спектроскопия необходима при выполнении функционального анализа и идентификации органических соединений (при совместном использовании с ЯМР).
- Метод используют для изучения конформационных равновесий и других внутримолекулярных превращений.
- ИК спектроскопия незаменима для изучения полимеров, в том числе и биополимеров.
- В ИК широко используют количественные измерения, например, определяют энергии водородных связей.
- *Это лишь небольшая часть проблем, для решения которых используют метод ИК спектроскопии.*

Конец

Обзор ИК спектров основных классов органических соединений.

Тарасевич