

# Введение в специализацию.

Некоторые вопросы применения физических методов в органической химии, ИК спектроскопия. 2018.



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

**Тарасевич Борис Николаевич,  
химический факультет МГУ  
имени М.В.Ломоносова.**

**bnt-baku@mail.ru**

## Литература

1. Р.Сильверстейн, Ф.Вебстер, Д.Кимл, Спектрометрическая идентификация органических соединений, М., «Мир», «БИНОМ Лаборатория знаний», 2011.
2. Р.Сильверстейн, Г.Басслер, Т.Моррил. Спектрометрическая идентификация органических соединений, М., «Мир», 1977.
3. Э.Преч, Ф.Бюльманн, К.Аффольтер. Определение строения органических соединений, М., «Мир», «БИНОМ лаборатория знаний», 2006. *(Таблицы)*
4. <http://www.chem.msu.ru> Кафедра органической химии, учебные материалы по курсу органической химии. Б.Н. Тарасевич. ИК спектры основных классов органических соединений.
5. [http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)

### Дополнительная

1. Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин. Физические методы исследования в химии, М., «Мир», 2003.
2. 4. Д. Браун, А. Флойд, М. Сейнзбери, Спектроскопия органических веществ, М, «Мир», 1992.
3. Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская, Применение УФ, ИК, ЯМР и МАСС органической химии, изд. МГУ, 1979. *(Есть таблицы)*.

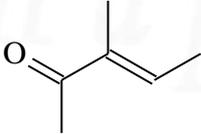
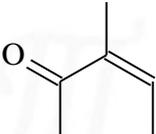
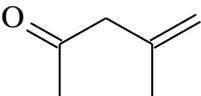
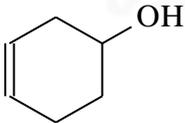
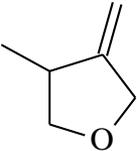
## Задачи, для решения которых используют данные физических методов:

- Идентификация *индивидуального* соединения по ИК, ЯМР и (или) МС-спектру с использованием баз данных, таблиц, атласов спектров;
- Функциональный анализ – доказательство наличия в молекуле определённых функциональных групп;
- Определение строения молекул (длины связей, валентные углы, стереохимия) – сложная задача, требующая использования комплекса методов и расчётного аппарата;
- Задачи количественного анализа;
- Для выделения и очистки индивидуальных соединений применяют хроматографические методы.

## Общая характеристика физических методов.

Условные уровни сложности исследования свойств соединений.	Методы решения задач.
5. Количественные характеристики межмолекулярных взаимодействий в конденсированных фазах.	Расчётный теоретический аппарат и экспериментальные данные комплекса физических методов.
4. Детальное описание потенциальных поверхностей и энергетических состояний для характерных и родоначальных структур.	Совокупность расчётных квантово-химических методов с учётом экспериментальных данных в том числе фотоэлектронной и рентгеноэлектронной спектроскопии.
3. Геометрия и изомерные отношения: пространственная изомерия, таутомерия, поворотная изомерия, миграция групп.	Рентгеноструктурный анализ, электронография, микроволновая спектроскопия, ИК, УФ ВИД, ЯМР с использованием температурных и кинетических исследований, изотопзамещённых соединений.
2. Установление структурных (графических) формул.	Идентификация и функциональный анализ с использованием ЯМР, ИК, масс-спектрометрии с использованием дополнительной информации (родственные структуры, литературные данные, базы данных).
1. Элементный состав и брутто-формулы.	Элементный химический анализ, масс-спектрометрия, атомно абсорбционная спектроскопия.

**Идентификация на основе табличных данных.  $C_6H_{10}O$ , 747 структур, из них 41 структура содержит  $C=C$  и  $C=O$  связи. В колебательном спектре 45 нормальных колебаний (полосы разной интенсивности), в спектре ЯМР  $^{13}C$  не более 6 сигналов.**

	<p>ИК: 1690-1700, 1665-1635 (цис), деформац. СН 730-665 (см-1)  <math>^{13}C</math>: 11, 12, 25, 137-138, 198 (м.д.)  <math>^1H</math>: 1,7, 2,2, 5,6 (м.д)</p>
	<p>ИК: 1690-1700, 1675-1665 (транс), деформац. СН 980-960 (см-1)  <math>^{13}C</math>: 15, 17, 26, 137, 139, 199 (м.д.)  <math>^1H</math>: 1,7, 2,3, 5,5 (м.д)</p>
	<p>ИК: 1720, 1640 (концевая), деформац. СН 895-885 (см-1),  <math>^{13}C</math>: 16, 27, 50, 116, 137, 206 (м.д.)  <math>^1H</math>: 1,1, 2,1, 3,1, 5,2, 5,9 (м.д.)</p>
	<p>ИК: 1650, 3400 (О-Н), деформац. СН  <math>^{13}C</math>: 23, 31, 34, 67, 122, 126 (м.д.)  <math>^1H</math>: 1,2-2,5 мультиплет, 3,9, 5,6 (м.д.)</p>
	<p>ИК: 1665 (концевая), 1100-1200 (C-O-C), деформац. СН (см-1)  <math>^{13}C</math>: 18, 38, 71, 78, 110, 143 (м.д.)  <math>^1H</math>: 1,1, 2,5-4,5 мультиплеты, 4,9, 5,1 (м.д.)</p>

Общая характеристика физических методов (прямые и обратные задачи).

**Прямые задачи** спектроскопических методов состоят в определении **изменений** излучения или потока частиц в процессе взаимодействия с веществом (**u**-результат такого взаимодействия), обладающим определёнными физическими свойствами **x**, (частоты, интенсивности, скорости, токи и т.д.). **A** – оператор, определяющий характер этого взаимодействия (физический закон).

$$Ax = u$$

*Примером прямой задачи в ИК спектроскопии является предсказание вида спектра вещества исходя из знаний геометрии молекул и их силовых полей (потенциальной энергии).*

## Общая характеристика физических методов.

Важнее решать **обратные задачи**, которые состоят в определении физических свойств  $x$  вещества или **параметров молекул** (геометрия, силовое поле и др.) на основе измеренных изменений излучений, т.е. экспериментальных данных  $u$

$$x = A^{-1}u$$

*Обратная задача в спектроскопии — определение характеристик вещества (не являющихся непосредственно наблюдаемыми величинами) по свойствам его спектров (которые наблюдаются непосредственно и напрямую зависят как от определяемых характеристик, например, силовое поле молекулы,*

Очень часто обратные задачи являются **некорректными** (в математическом смысле) и их решения **неоднозначны**, поскольку число неизвестных величин больше, чем число уравнений. В этом случае требуется привлечение дополнительных данных либо по изотопнозамещённым молекулам, либо по спектрам разных агрегатных состояний или других методов.

*Примером обратной задачи в ИК спектроскопии является предсказание силового поля молекулы, исходя из знаний геометрии и отнесения частот нормальных колебаний.*

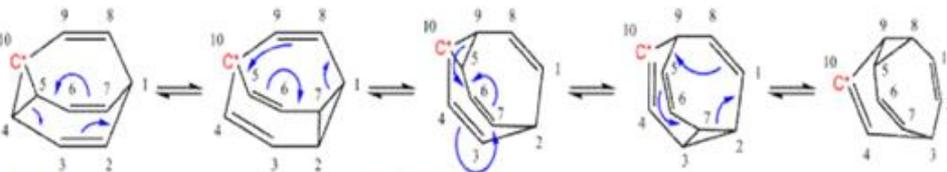


Общая характеристика физических методов.

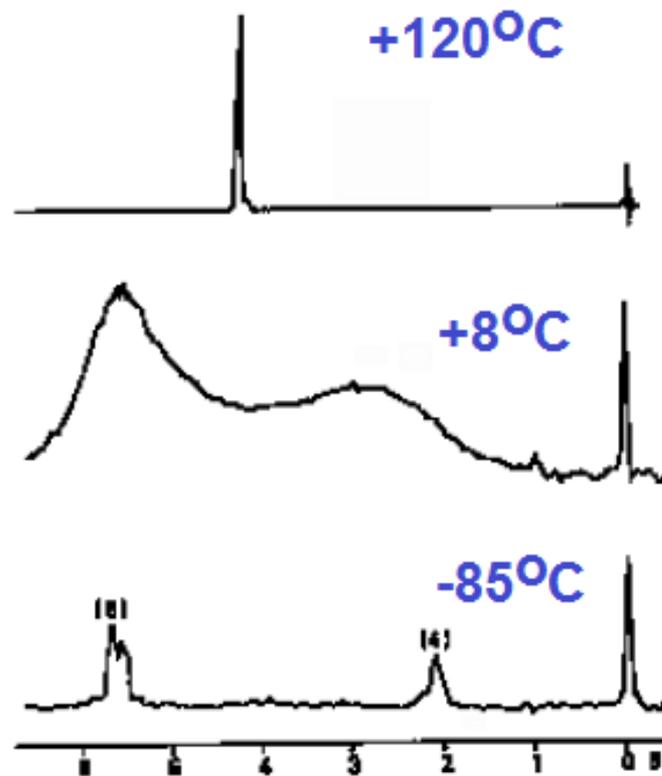
Примеры молекул, определение строения которых затруднено.

Динамическая изомерия в бульвалене  $C_{10}H_{10}$ .

Тарасевич Б.Н. МГУ



**Бульвален**, имеет 120000 валентных  
изомеров. Перегруппировка Коупа,  
 $k = 3,4 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$ ,  $C_{10}H_{10}$   
все протоны эквивалентны.



Спектры  $^1\text{H}$ -ДЯМР бульвалена  $C_{10}H_{10}$  при разных температурах.

**Единицы измерения, принятые в спектроскопии.**

**В каждой области спектра: УФ, видимой, ИК и микроволновой приняты свои наиболее удобные единицы.**

Излучение можно охарактеризовать длиной волны  $\lambda$ , волновым числом  $\bar{\nu}$  или частотой  $\nu$ . Эти параметры связаны между собой уравнениями

$$\nu (\text{с}^{-1}) = \frac{c (\text{см}/\text{с})}{\lambda (\text{см})}$$

$$\bar{\nu} (\text{см}^{-1}) = \frac{1}{\lambda (\text{см})}$$

**В ИК спектроскопии длины волн измеряют в микрометрах (мкм),  $10^{-6}$  м, волновые числа в  $\text{см}^{-1}$ , частоты в  $\text{с}^{-1}$  (Гц).**

Шарасевич Б.Н. МГУ

## **Характеристическое время метода**

(см. Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин. Физические методы исследования в химии, М., «Мир», 2003).

Шарасевич Б.Н. МГУ

## Напоминание о соотношении неопределённостей (принцип Гейзенберга)

- Если  $\Delta x$  — неопределённость значения координаты  $x$  центра инерции системы, а  $\Delta p_x$  — неопределённость проекции импульса  $p$  на ось  $x$ , то произведение этих неопределённостей должно быть по порядку величины не меньше постоянной Планка  $\hbar/\pi$ .
- Несколько иной смысл имеет соотношение неопределённостей для энергии  $E$  и времени  $t$ :  
$$\Delta E \Delta t \geq \hbar.$$
- Если система находится в стационарном состоянии, то из соотношения неопределённостей следует, что энергию системы даже в этом состоянии можно измерить лишь с точностью, не превышающей  $\hbar/\Delta t$ , где  $\Delta E$  и  $\Delta t$  — измеряемые интервалы времени и энергии.
- *Ширина уровня устойчивого основного состояния практически бесконечно мала.*
- Возбуждённые состояния нестабильны, имеют ограниченное время жизни и из соотношения неопределённостей вытекает, что энергии возбуждённых уровней не могут быть строго определёнными, т. е. обладают некоторой шириной (т. н. естественная *ширина уровня*).
- Если  $\Delta t$  — ср. время жизни возбуждённого состояния, то ширина его уровня энергии (неопределённость энергии состояния) составляет
  - $\Delta E \approx \hbar/\Delta t.$

# Естественная ширина уровней энергии и контуры спектральных полос.

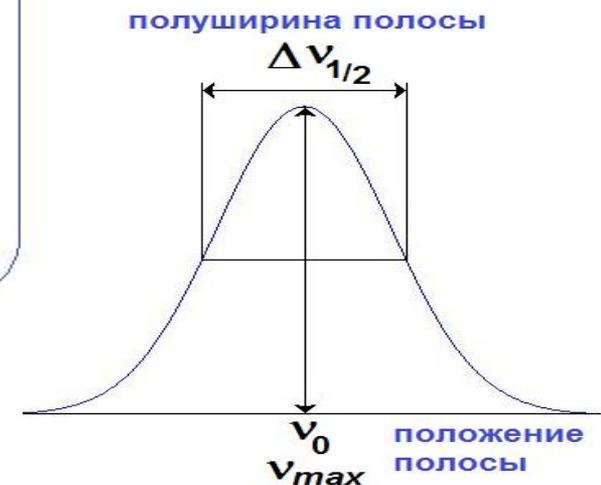


$\Delta E \Delta t \geq \hbar$ , Соотношение неопределённостей где  $\hbar = h/2\pi$ . Гейзенберга

Учитывая, что  $\Delta E = h\nu$ , где  $\nu$  — частота перехода или излучения, взаимодействующего с системой, имеем

$$\Delta t > \frac{\hbar}{\Delta E} = \frac{\hbar}{h\nu} = \frac{1}{2\pi\nu}$$

Если  $\Delta t$  — ср. время жизни возбуждённого состояния, то ширина его уровня энергии (неопределённость энергии состояния) составляет  $\Delta E \approx \hbar/\Delta t$ .



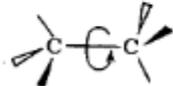
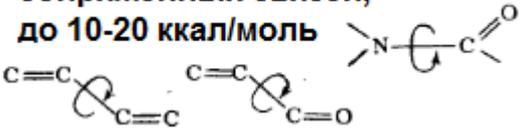
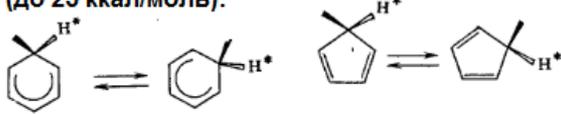
## Пример уширения естественного контура

**Естественная ширина** линии 486,1 нм для одного из переходов в  $H_2$  составляет около  $10^{-5}$  нм. При температуре 5000 К в результате доплеровского уширения эта величина возрастает до  $2,5 \cdot 10^{-2}$  нм.

Уширение линий в спектрах происходит из-за столкновений, из-за ван-дер-ваальсовых и электронно-ионных взаимодействий.



Константы скорости первого порядка для процессов с различными значениями барьеров активации ( $\Delta G^\ddagger = -RT \ln k$ ) при 300 К.

Высота барьеров активации, ккал/моль	$k_1$ , Гц, сек <sup>-1</sup>	Примеры процессов
3	$4,0 \times 10^{10}$	Свободное вращение вокруг простых связей С-С, 3-5 ккал/моль: 
5	$1,4 \times 10^9$	Инверсии в циклических системах, 6-12 ккал/моль: 
10	$3,0 \times 10^5$	Внутреннее вращение вокруг сопряжённых связей, до 10-20 ккал/моль 
20	$1,5 \times 10^{-2}$	Миграции протонов бензольных катионов (около 15 ккал/моль) и в циклопентадиенах (до 25 ккал/моль): 
25	$3,3 \times 10^{-6}$	

## Характеристическое время метода.

Изучение псевдовращения в молекуле  $\text{PF}_5$  методами газовой электронографии и ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$ .

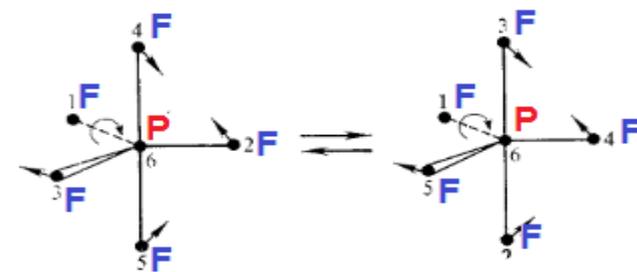
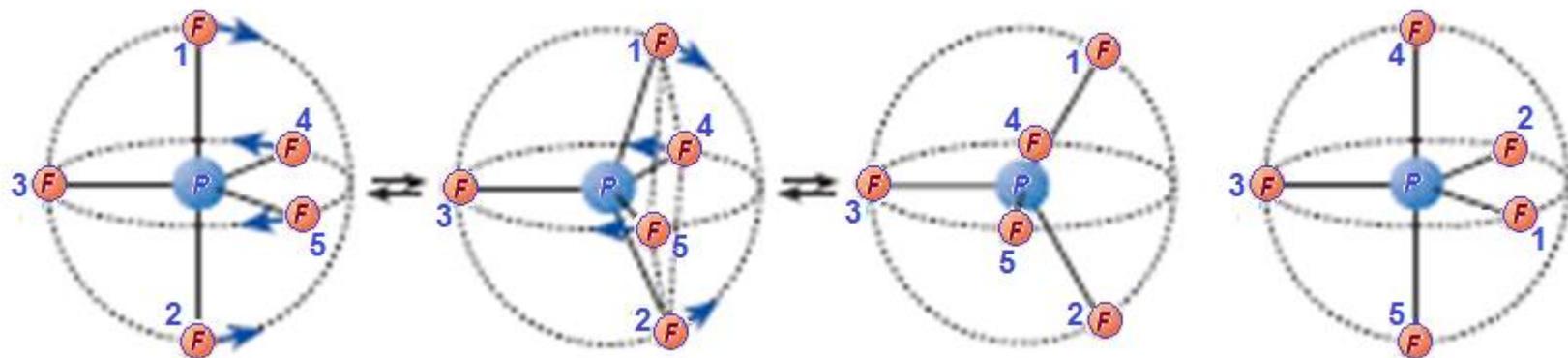


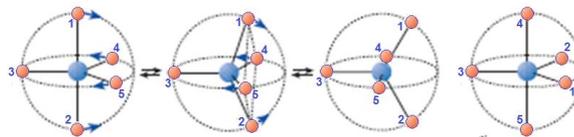
Рис. 4. Схема псевдовращения Берри для молекул, имеющих конфигурацию тригональной бипирамиды: цифры — порядковые номера атомов

**Вспомнить  
бульвален**

## Характеристическое время метода.

Характеристическое время метода можно определить как величину обратно пропорциональную частоте квантовых переходов, которые этим методом исследуются:

$$\Delta t_{\text{хар. метода}} \sim \frac{1}{2\pi\nu_{\text{метода}}}$$

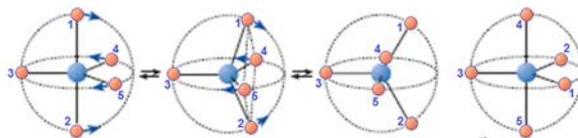


Метод	Характеристическое время метода, с.
Электронные спектры	$10^{-15}$
Колебательные спектры	$10^{-13}$
Спектры ЯМР	$10^{-7}$

## Характеристическое время метода.

Чем выше частота колебаний электромагнитного поля, которое взаимодействует с динамической молекулярной системой, тем меньше характеристическое время данного метода. Поэтому при исследовании этой системы методом газовой электронографии ( $\lambda = 1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$ ,  $\Delta t_{\text{хар}} = 5 \times 10^{-22} \text{ с}$ ) псевдовращение не успевает осуществиться и мы наблюдаем одну из структур. При наблюдении спектров ЯМР ( $\lambda = 5 \text{ м}$ ,  $\Delta t_{\text{хар}} = 3 \times 10^{-7} \text{ с}$ ) структурные превращения успевают произойти множественно и мы видим усреднённую картину.

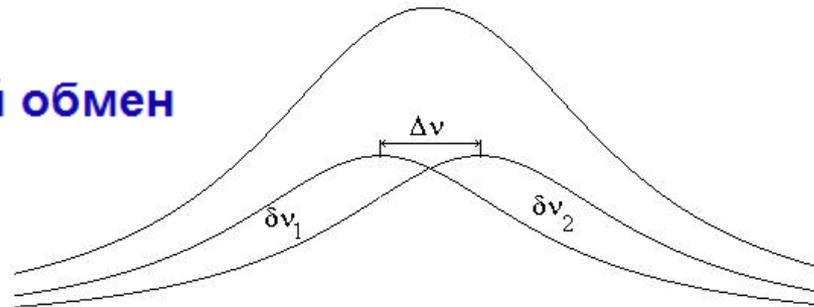
***В зависимости от поставленной задачи следует выбирать такой спектроскопический метод, характеристическое время которого меньше времени жизни элементов молекулярной динамической системы.***



# Исследование равновесия (характеристическое время метода).

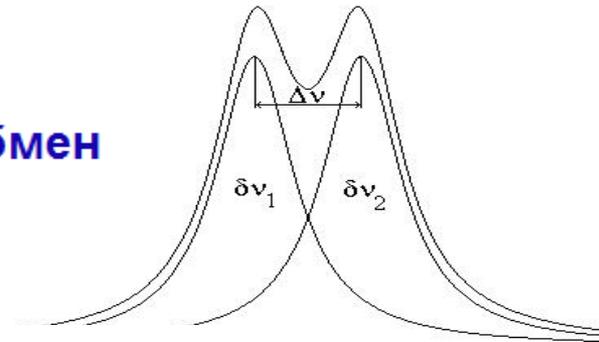


$\tau < \frac{1}{2\pi \Delta\nu}$  **быстрый обмен**



$$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$$

$\tau > \frac{1}{2\pi \Delta\nu}$  **медленный обмен**



$$t_{\text{хар. метода}} \sim \frac{1}{2\pi \cdot \nu_{\text{метода}}}$$

Метод	Характеристическое время, сек
УФ (электронные спектры)	$10^{-15}$
ИК (колебательные спектры)	$10^{-13}$
Спектры ЯМР	$10^{-7}$

Каким методом исследовать

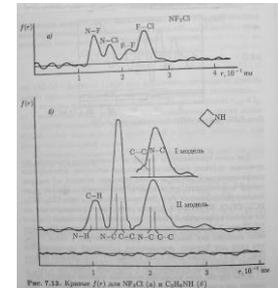
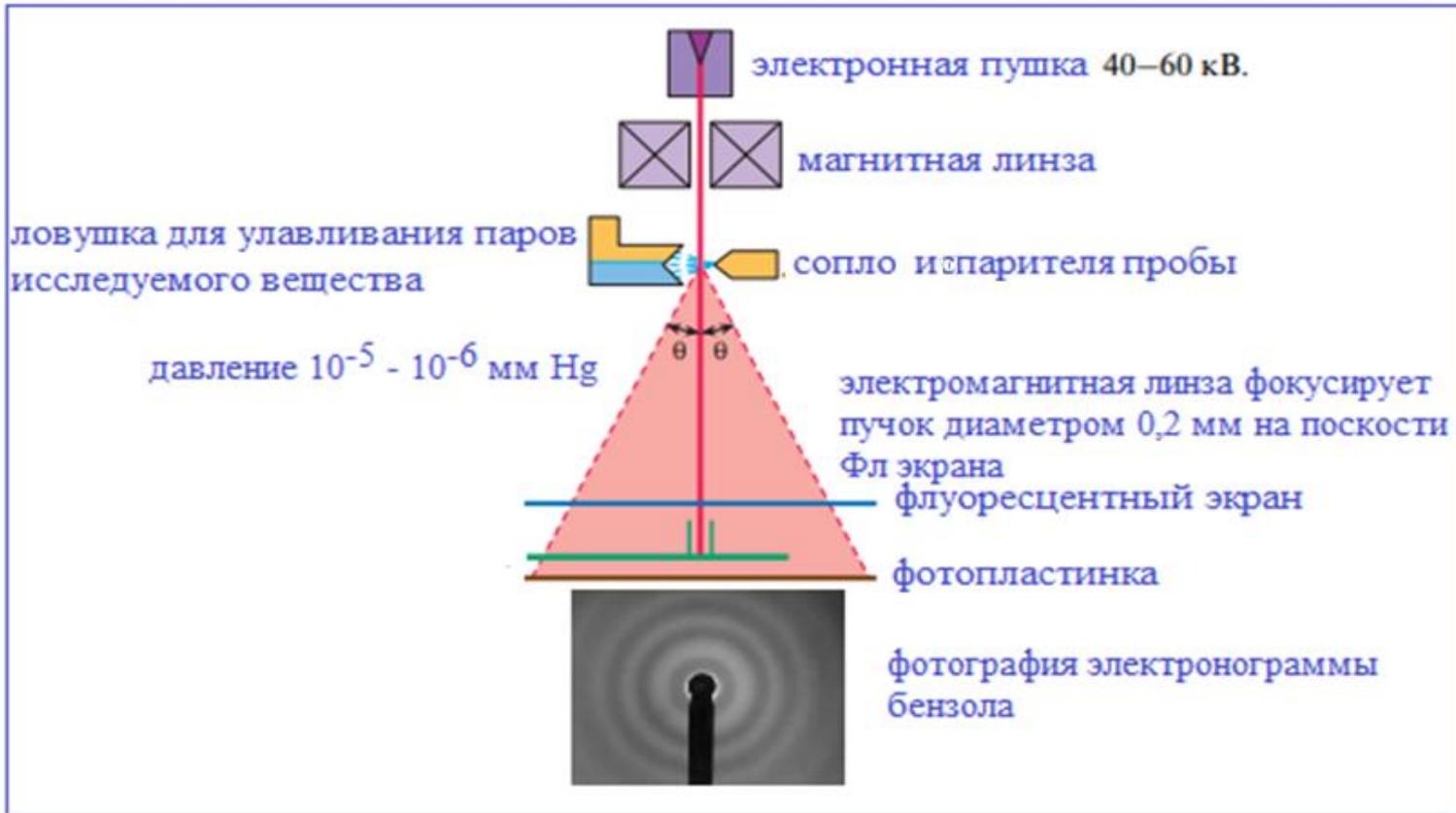
конформационное равновесие?

Пример.

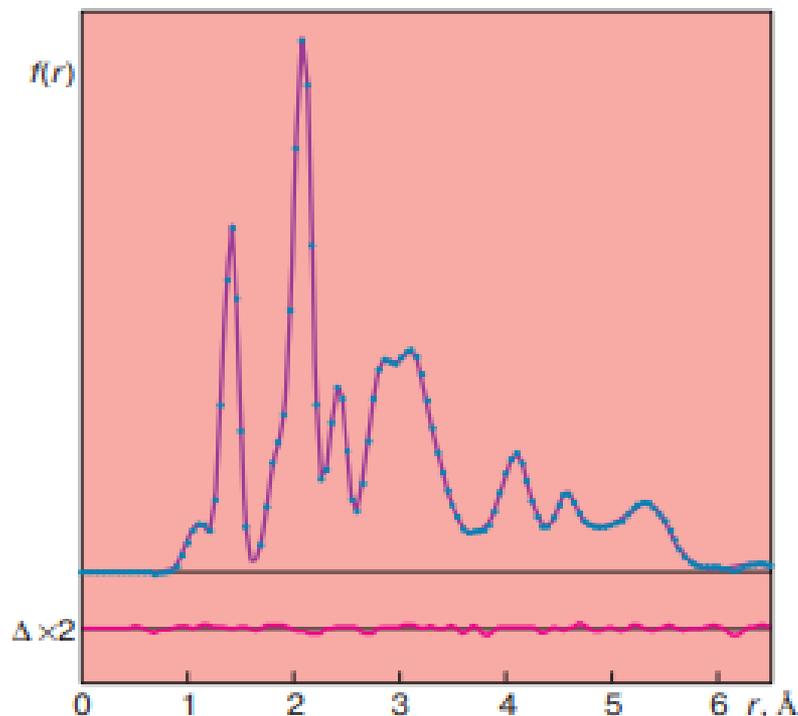
## Электроннография в газовой фазе.

Изучение рассеяния электронов (дифракция электронов) на молекулах как системах атомных ядер (прямая задача). Определение геометрических параметров молекул (и амплитуд колебаний) представляет обратную задачу газовой электроннографии.

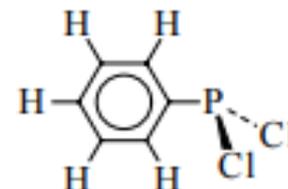
Неопределённость задачи снимается совместным использованием данных спектроскопии.



## Электрoнoгpафия в гaзoвoй фaзe (2). Oпpeдeлeниe cтpуктyры мoлeкyлы фeнилдихлopфocфинa мeтoдoм гaзoвoй элeктpoнoгpафии.



**Рис. 5.** Кривые радиального распределения  $f(r)$  для  $C_6H_5PCl_2$ : экспериментальная – точки, теоретическая для лучшей модели – сплошная линия. Масштаб по оси ординат условный. Функция  $\Delta$  – разность приведенных кривых, умноженная на 2



Длины связей и их амплитуды колебаний

Связи	$r, \text{Å}$	$I, \text{Å}$
P–Cl	2,060(2)	0,058(2)
P–C	1,823(5)	0,049(2)
C–C	1,396(2)	0,047(2)
C–H	1,098(9)	0,078(11)

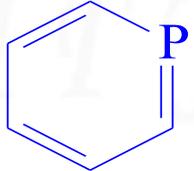
В скобках указаны ошибки определения параметров в последней значащей цифре, то есть  $2,060(2) \text{ Å} = 2,060 \pm 0,002 \text{ Å}$ . Вероятность того, что длина связи меньше чем  $2,058 \text{ Å}$  и больше чем  $2,062 \text{ Å}$ , очень мала. Валентные углы в градусах:  $\angle CCC = 120$  (ср.),  $\angle ClPCl = 100,2(0,5)$ ,  $\angle CPCl = 100,5(0,5)$ .

# Электроннография в газовой фазе (2). Определение структуры молекулы фосфабензола методами газовой электроннографии и микроволновой спектроскопии.

Проблема-совмещение данных по геометрии молекул в газовой и конденсированной фазах.

Метод . . . . .	ГЭ	МВ
$r_{\text{ср}} (\text{C—H}), 10^{-1} \text{ нм}$ . . . . .	1,120(15)	1,124(15)
$r (\text{P—C}), 10^{-1} \text{ нм}$ . . . . .	1,732(3)	1,733(3)
$r (\text{C}_2\text{—C}_3), 10^{-1} \text{ нм}$ . . . . .	1,413(41)	1,413(10)
$r (\text{C}_3\text{—C}_4), 10^{-1} \text{ нм}$ . . . . .	1,384(56)	1,384(12)
$r_{\text{ср}} (\text{C} \dots \text{C}), 10^{-1} \text{ нм}$ . . . . .	1,398(3)	1,399(3)
$\Delta r (\text{C} \dots \text{C}), 10^{-1} \text{ нм}$ . . . . .	0,029(98)	0,029(23)
$\angle \text{CPC}, ^\circ$ . . . . .	101,0(1,8)	101,1(3)
$\angle \text{PCC}, ^\circ$ . . . . .	124,4(3,3)	124,4(6)
$\angle \text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4, ^\circ$ . . . . .	123,7(12,7)	123,7(7)
$\angle \text{C}_3\text{C}_4\text{C}_5, ^\circ$ . . . . .	122,5(3,6)	122,8(8)

Говоря о совместном анализе данных электроннографии и спектроскопии, следует отметить, что даже частичная спектроскопическая информация очень полезна при электроннографических исследованиях. Данные колебательной и вращательной спектроскопии дают возможность определять симметрию молекул — линейность, плоскостность, наличие центра симметрии и др. Это существенно помогает при электроннографических исследованиях. Уже упоминалось, что знание гармонического силового поля позволяет рассчитывать амплитуды колебаний и вводить поправки на эффект сокращения. Наличие вращательных постоянных помогает сделать выбор из ряда моделей, удовлетворяющих электроннографическому эксперименту.



Шарасевич Б.Н. МГУ

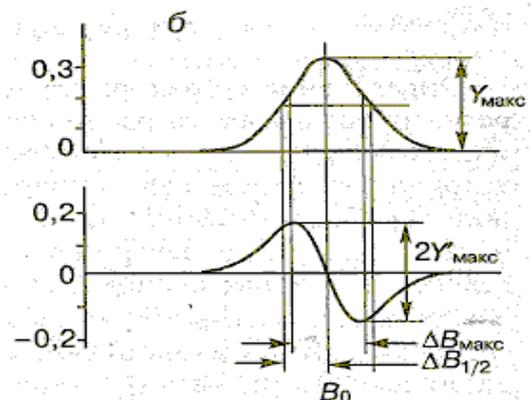
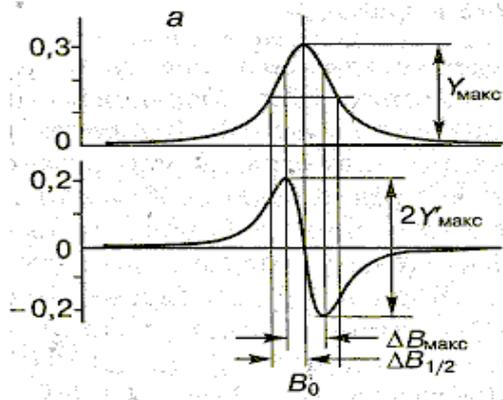
**Замечание о контурах спектральных линий  
(полос, формах сигналов)**

Шарасевич Б.Н. МГУ

# Гауссов и лоренцев контуры полос, аппаратная функция спектрального прибора. Замечание о 2-х производных.

Аналитические выражения для некоторых параметров нормированных лоренцевой и гауссовой форм линий

Лоренцева форма	Гауссова форма
$Y = \frac{\Delta B_{1/2}}{\pi [(\Delta B_{1/2})^2 + (B - B_0)^2]}$	$Y = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\Delta B_{1/2}} \exp \left[ -\frac{\ln 2 (B - B_0)^2}{(\Delta B_{1/2})^2} \right]$



Кривые поглощения и их первые производные лоренцевой (а) и гауссовой (б) форм линий

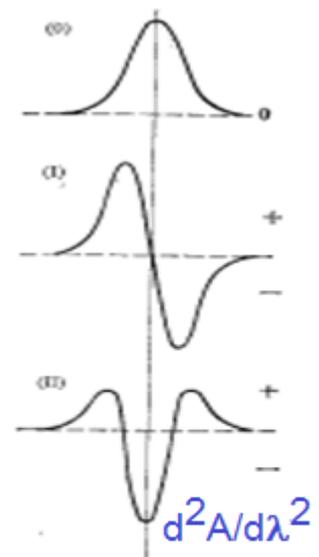


Рис. XV.2. Функция Гаусса, аппроксимирующая контур полосы поглощения, и ее производные (I—IV)

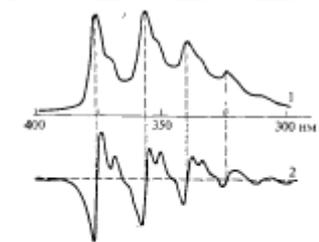
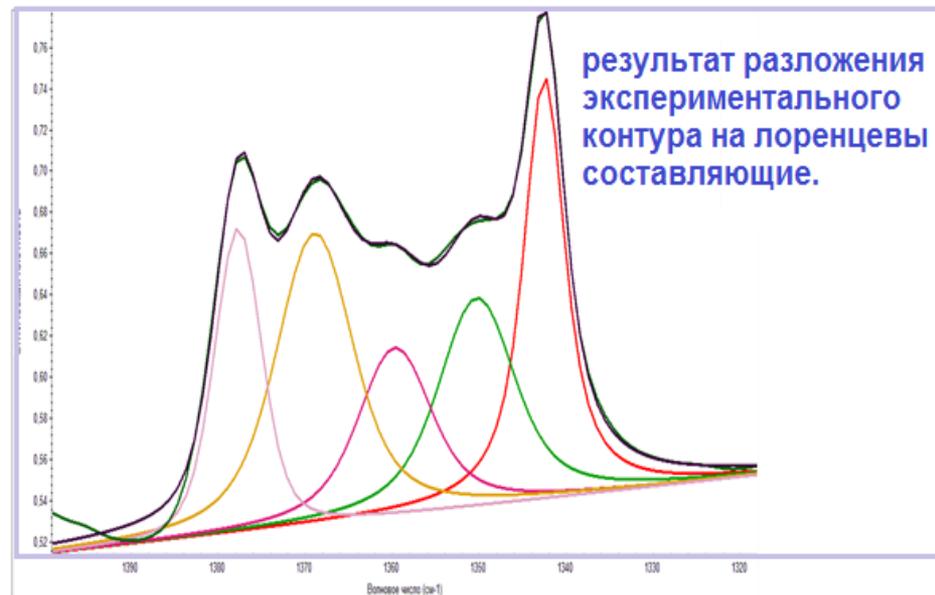
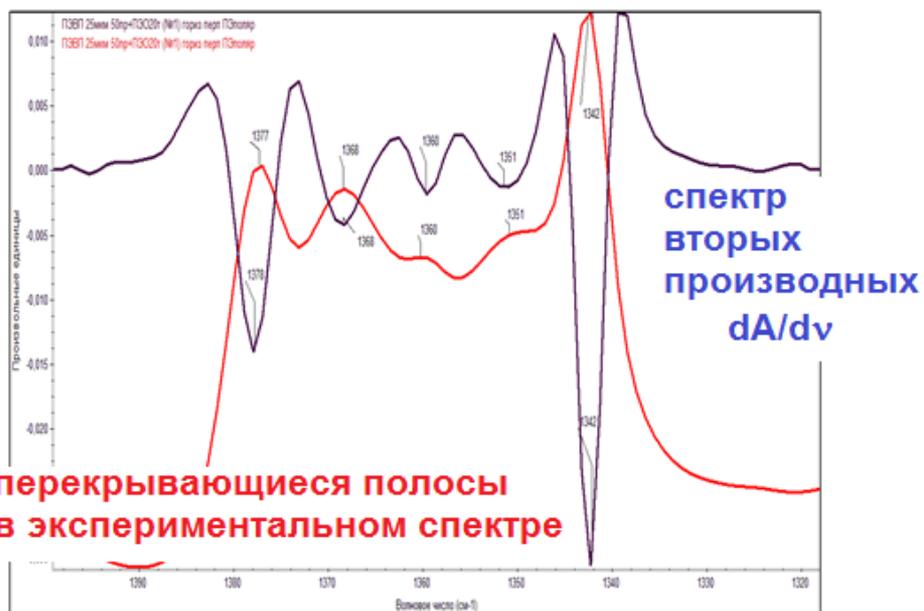


Рис. XV.3. Спектр поглощения антрацена (1) и кривая зависимости первой производной спектра от длины волны (2); горизонтальная пунктирная линия — нуль производной

Спектры 2-х производных по полосе поглощения (дифференцирование). Отличать от дифференциальных спектров, которые получаются при введении в канал сравнения кюветы с растворителем.

Интегральные интенсивности и оптические плотности (базовая линия).



*Тарасевич Б.Н. МГУ*

# **Классификация физических методов.**

*Тарасевич Б.Н. МГУ*

## Наиболее употребительные физические методы исследования структуры и реакционной способности химических соединений

- **Спектроскопия ЯМР. Масс-спектрометрия . ИК-спектроскопия.**
- Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ) и высокоэффективная жидкостная хроматография ВЭЖХ – *выделение и очистка соединений*
- Рентгеноструктурный анализ – *определение геометрических параметров молекул и кристаллов.*
- Газовая электронография - *определение геометрических параметров молекул .*
- Нейтронография - *определение геометрических параметров.*
- Оптическая спектроскопия в УФ и видимой области спектра – *изучение равновесий, кинетики и энергетических состояний молекул.*
- Спектроскопия комбинационного рассеяния – *используется совместно с ИК.*
- Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) – *изучение радикалов.*
- Фотоэлектронная (ФЭС) и рентгеноэлектронная спектроскопия (РЭС) – *исследование энергетических состояний молекул.*
- Спектрополяриметрия, измерение КД и другие хироптические методы – *изучение оптически активных соединений.*
- **Магнетохимические измерения.**
- Спектроскопия ядерного гамма резонанса (ЯГР), эффект Мёссбауэра.
- **Электрохимические методы.**

# Условная классификация физических методов

## 1. Общая характеристика физических методов.

Методы оптической спектроскопии.	Резонансные методы.	Ионизационные методы, рассеяния, дифракции.	Другие методы.
абсорбционные	ЯМР $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ и на других ядрах	масс-спектрометрия	хроматографические
эмиссионные	ЭПР	нейтронография	потенциметрические
отражения	двойные резонансы (магнитно-оптические)	электронография	эллипсометрия
		фотоэлектронная и рентгеноэлектронная спектроскопия	рефрактометрия
		светорассеяние (растворы полимеров)	термогравиметрия
		кристаллография	

# Объединение физических методов

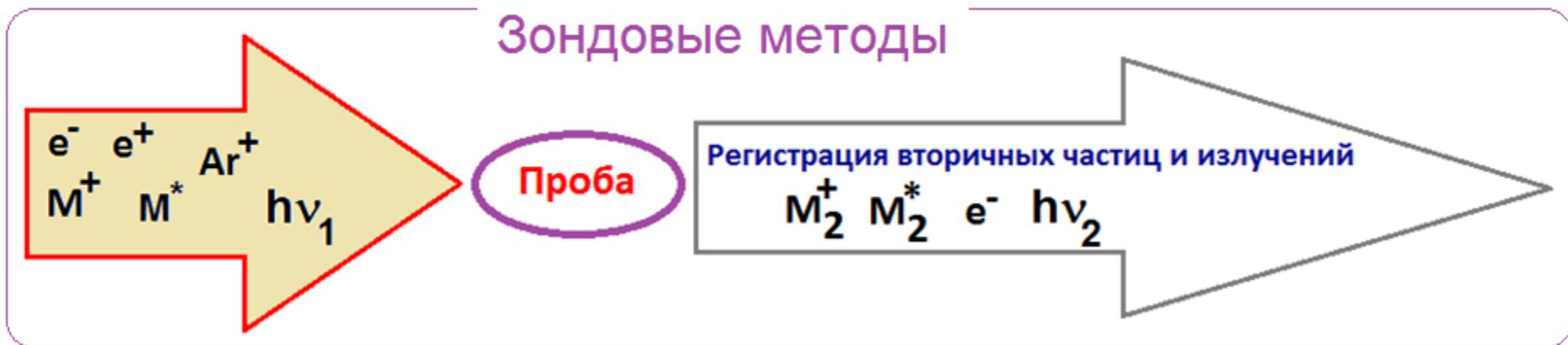
1. Общая характеристика физических методов.

Замечание о ФЭС и РЭС.

Хроматография + (ИК, УФ Вид, Масс)

Электрохимия + (спектрофотометрия, ИК, КР)

Термогравиметрия + ИК (в газовой фазе)



## Фото- и рентгеноэлектронная спектроскопия.

### *Литература:*

А.Бейкер, Д.Беттеридж, Фотоэлектронная спектроскопия, М., "Мир", 1975;

Спектры электронов, выбитых из молекул в газовой фазе вакуумным ультрафиолетовым (ВУФ) излучением, впервые экспериментально были зарегистрированы в Научно-исследовательском институте физики СПбГУ академиком А.Н. Терениным, профессором Ф.И. Вилесовым и аспирантом Б.Л. Курбатовым в 1961 году [6]. Через год аналогичный эксперимент был проведен Д. Тернером и М. Аль-Джебоури в Англии [7]. Энергия квантов резонансной линии гелия недостаточна для ионизации внутренних (остовных) оболочек атомов и молекул, поэтому позже в Швеции в группе К. Зигбана был создан спектрометр с рентгеновским ультрамягким источником излучения [8]. Первый вариант метода ФЭ-спектроскопии с ВУФ-источниками излучения получил аббревиатуру УФЭС, а второй – РФЭС или ЭСХА (электронная спектроскопия для химического анализа). С выпуском серийных спектрометров (70-е годы) метод ФЭС в двух модификациях стал основным методом изучения электронной структуры химических соединений и твердых тел.

## Физические основы метода.

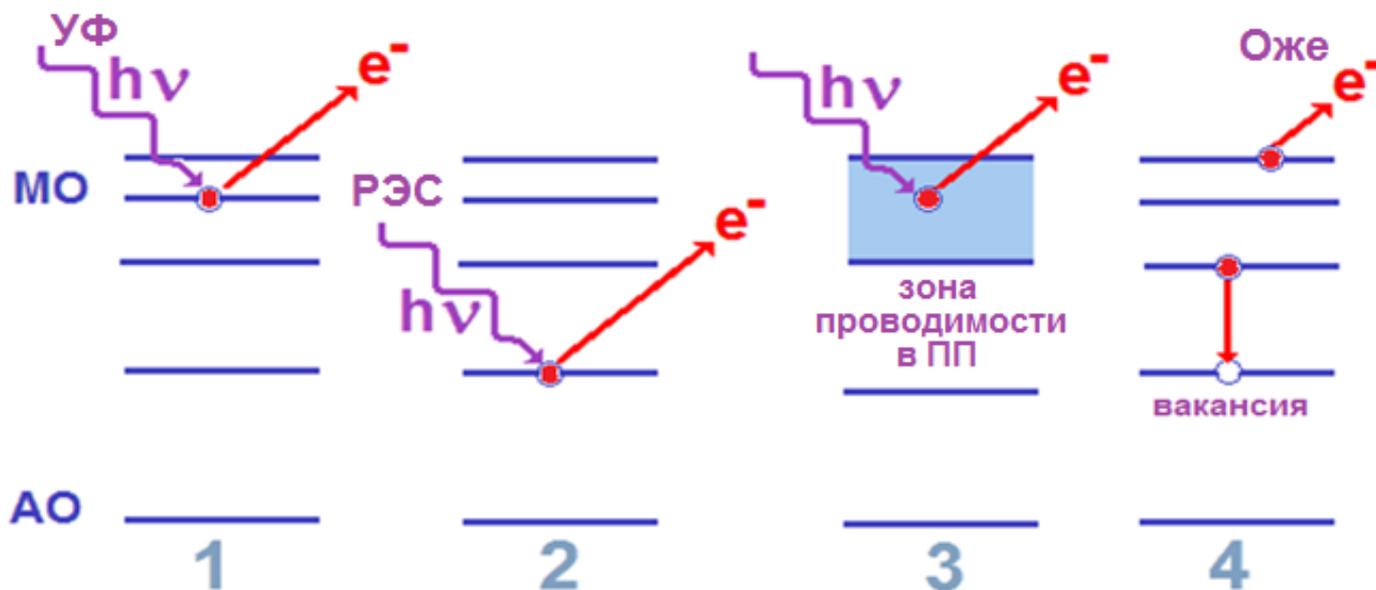
$$E_{\text{кин эл.}} = h\nu - \text{ПИ}$$

$$\text{ПИ} = h\nu - E_{\text{кин эл}}$$

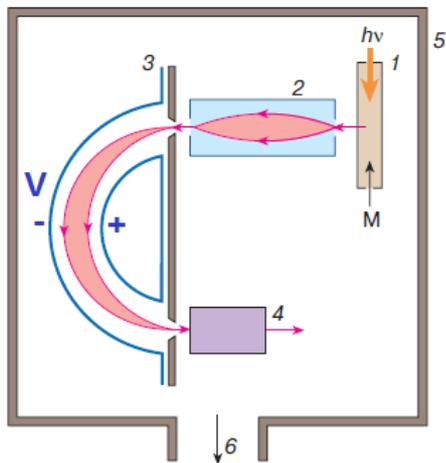
- $E_{\text{кин эл.}}$  - измеряемая **экспериментально**
- кинетическая энергия электронов,
- $h\nu$  - энергия ионизирующего излучения
- источника (**известна**),
- ПИ – потенциал ионизации или энергия связи электрона находящегося на данной орбитали – **определяемая величина.**



Схематическое сопоставление различных типов электронной спектроскопии (МО и АО, соответственно, обозначены молекулярные и атомные орбитали):



- 1 - ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (**УФЭС**). В УФЭС ультрафиолетовое излучение служит для удаления фотоэлектронов с **валаентной** оболочки или **молекулярных орбиталей**.
- 2 - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (**РФС**). В спектроскопии рентгеновских фотоэлектронов рентгеновское излучение может выбивать электроны либо из **внутренней** оболочки (атомные орбитали, **остовные** электроны), либо из валаентной оболочки.
- 3 — фотоэлектронная эмиссия используется для измерения электронной плотности зоны проводимости в **полупроводниках**.
- 4 — **Оже-спектроскопия** позволяет измерять испускание электронов, происходящее в результате **безрадиационного** перехода на вакансии внутренней оболочки.

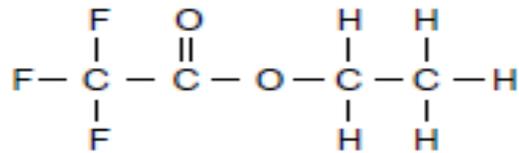


## К схеме фотоэлектронного спектрометра.

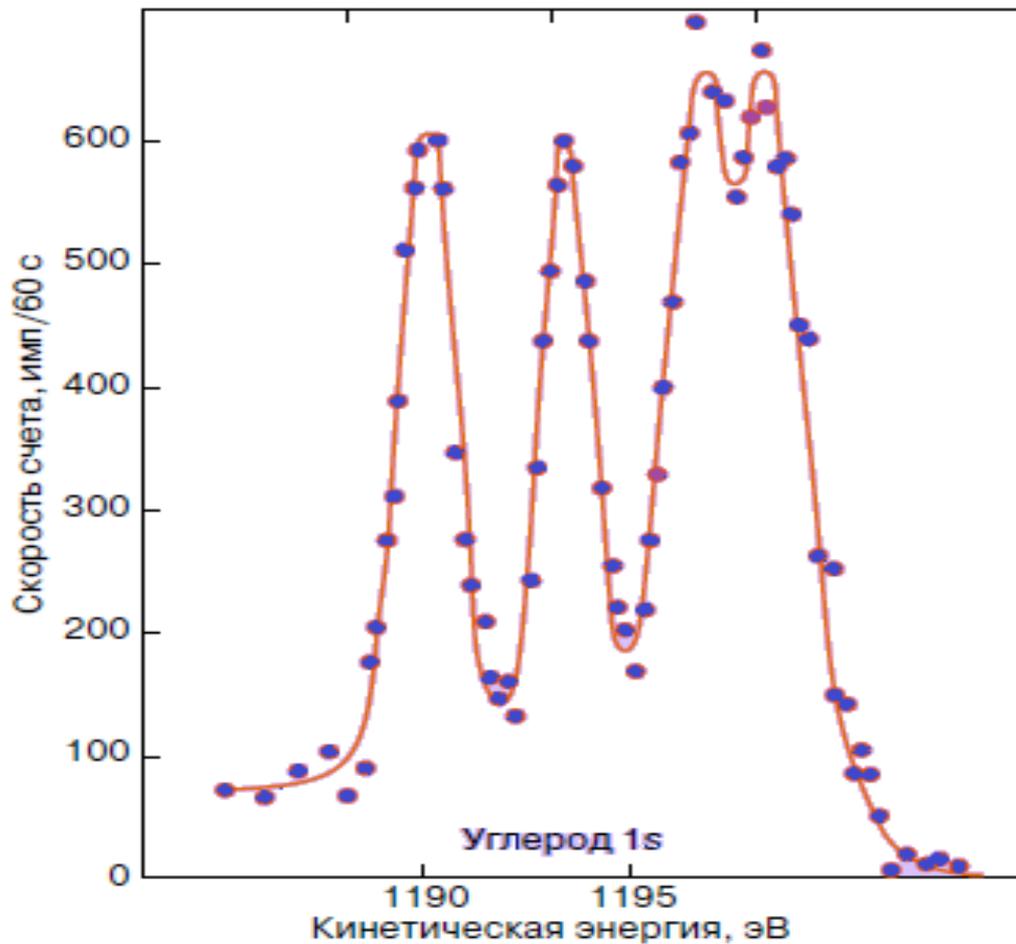
Разность потенциалов между двумя пластинами сферического конденсатора непосредственно связана с кинетической энергией электронов, прошедших через анализатор, соотношением:

$$V = \frac{E_{кин}}{e} \left( \frac{R_2}{R_1} - \frac{R_1}{R_2} \right), \quad (9)$$

где  $E_{кин}$  — кинетическая энергия электрона;  $V$  — разность потенциалов между двумя сферами радиусами  $R_1$  и  $R_2$ . Если менять напряжение на обкладках, то можно проанализировать спектр энергии  $E_{кин}$ , которой обладают электроны, падающие на входную щель анализатора.



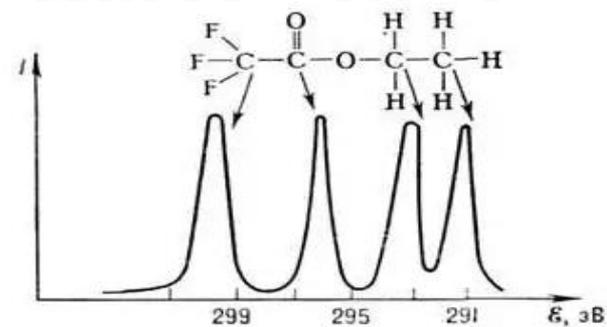
Энергия связи, эВ  
295                      290                      285



Классический пример влияния химического окружения на величину ПИ для 1s электронов в атоме углерода. РЭС. (285 эВ).

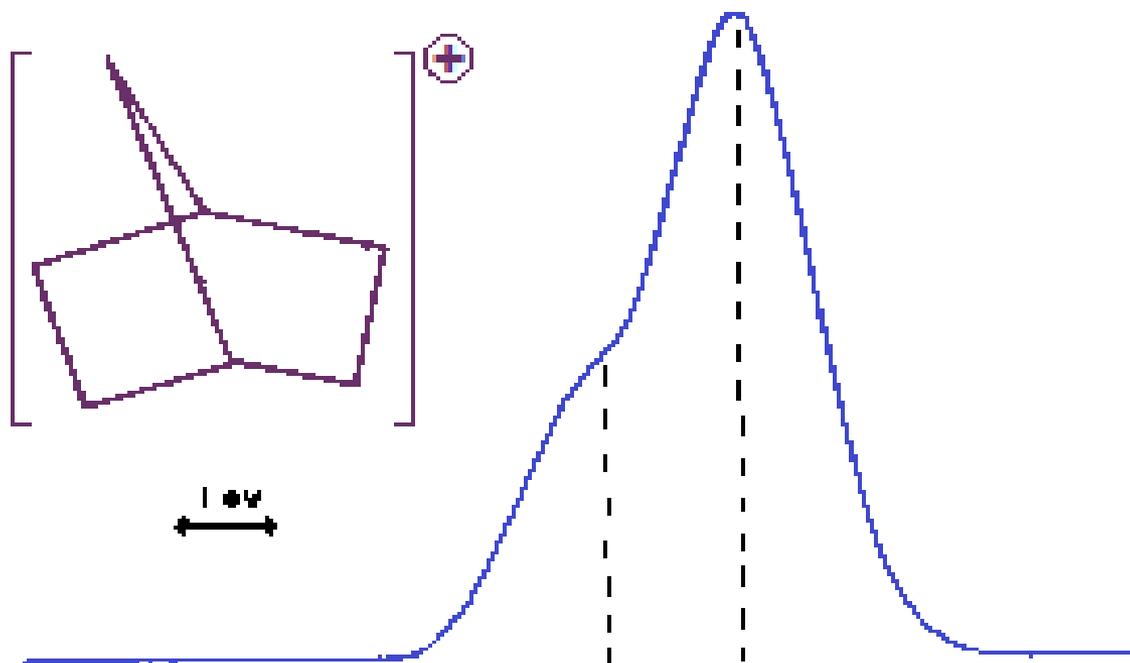
Энергии связи электронов в атомах, эВ

Элемент	1s	2s	2p	3s
<sup>5</sup> B	188	5		
<sup>6</sup> C	285	7		
<sup>7</sup> N	399	9		
<sup>8</sup> O	532	24	7	
<sup>14</sup> Si	1839	149	100	8
<sup>15</sup> P	2149	189	135	6



# Экспериментальный РЭС 2-норборнильного катиона.

(D.T.Clark, JACS, 99, 8120,1977)



Энергия связи около 285 Эв

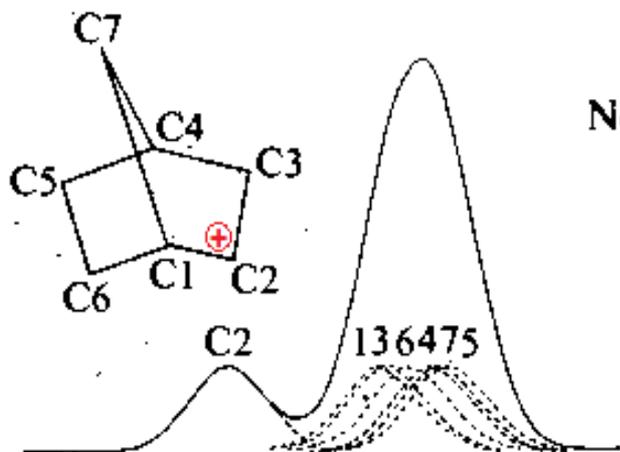
**Figure 1. C 1s core-hole-state spectra for the 2-norbornyl cation,**

Сдвиги величин энергий связи внутренних 1s электронов углерода в «классическом» карбокатионе норборнила по данным РЭС. SCF – Self Consistent Field, самосогласованное поле, STO-4G – базисный набор с гауссовыми орбиталями.

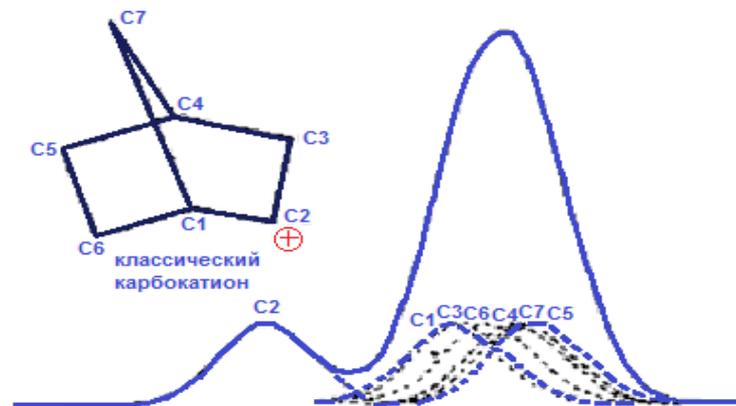
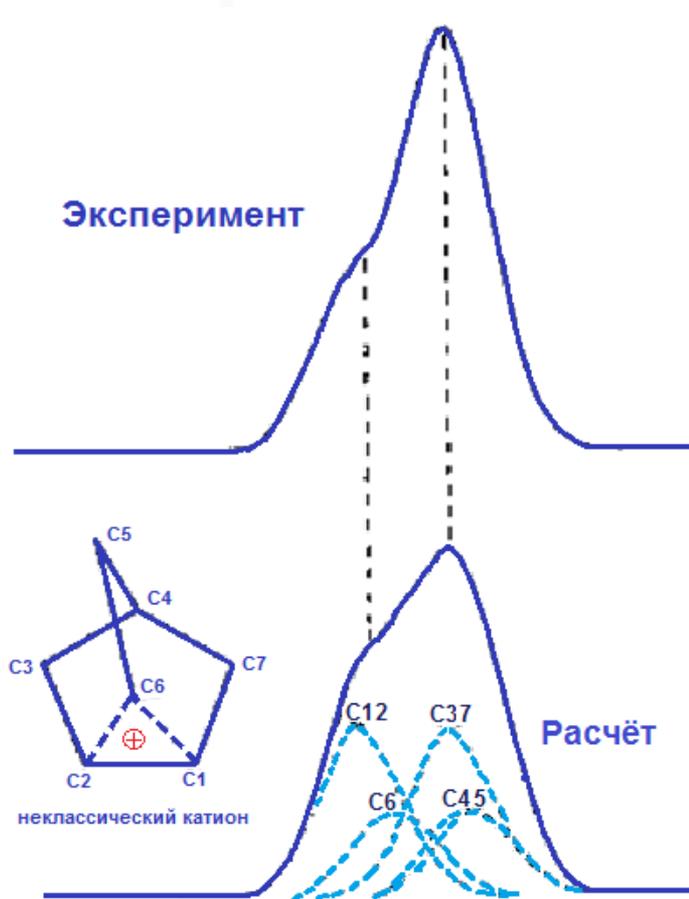
(D.T.Clark, JACS, 99, 8120,1977)

**Table I. Binding Energy Shifts (in eV)**

		$\Delta$ SCF	Equivalent cores	
		STO-4.31G	STO-3G	MINDO/3 <sup>19</sup>
<i>tert</i> -Butyl cation				
Central carbon atom		3.8	3.7	3.4
Surround carbon atoms		(0)	(0)	(0)
Norbonyl cation				
Classical	C2	4.44	4.43	1.79
	C3	1.45	1.58	0.57
	C1	1.28	1.58	0.96
	C6	0.80	0.86	0.39
	C4	0.27	0.54	0.80
	C7	0.31	0.39	-0.13
	C5	(0)	(0)	(0)



# Сравнение экспериментальных РЭС и расчётных сдвигов величин энергий связи внутренних 1s электронов углерода в «неклассическом» карбокатионе норборнила. (D.T.Clark, JACS, 99, 8120,1977)



	STO-4.31G	STO-3G	MINDO/3
<b>C1,C2</b>	2.01	2.17	1.00
<b>C6</b>	1.25	1.57	0.85
<b>C3,C7</b>	0.33	0.49	-0.08
<b>C4</b>	-0.12	0.15	0.53
<b>C5</b>	(0)	(0)	(0)

# Рентгеноструктурный анализ.

## Рентгенофазовый анализ.

идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Определение вещества в смеси проводится по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме.

## Рентгеноспектральный анализ

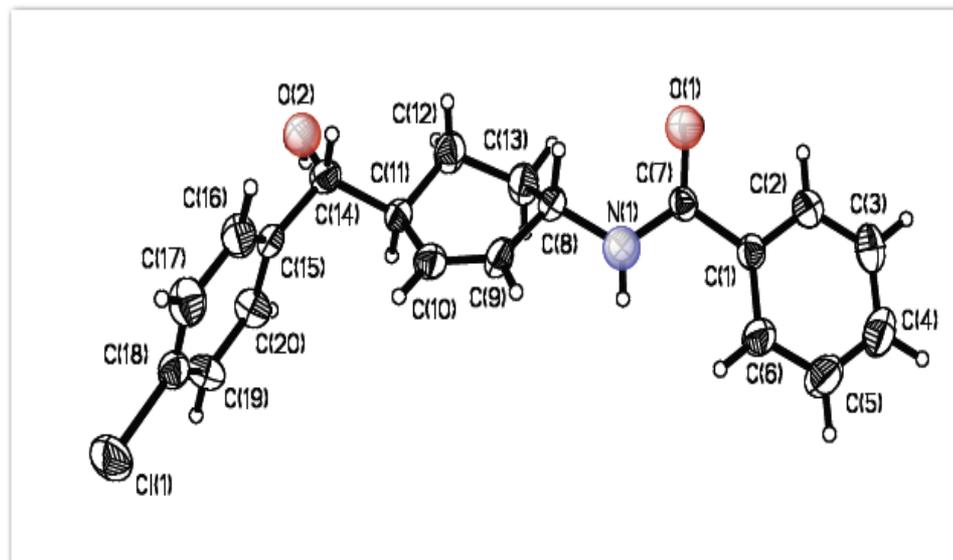
## Рентгеновская флуоресценция

## Спектроскопия синхротронного излучения (СИ)

РЭС и ФЭС

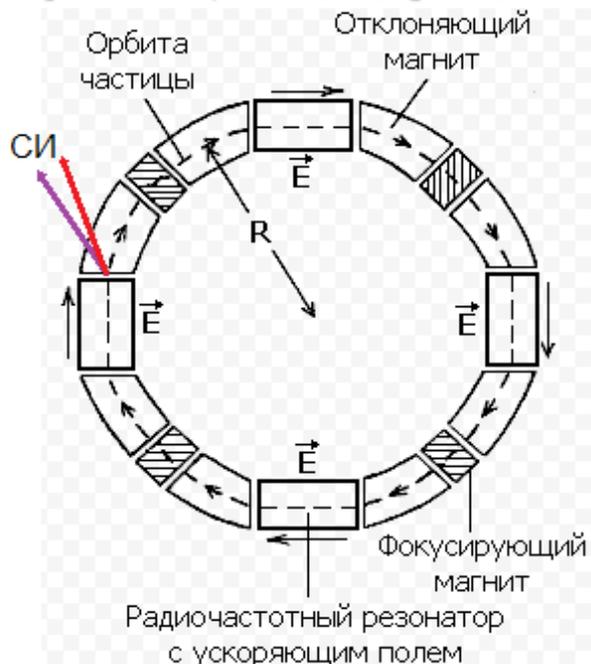
## ▶ X-Ray Crystallography

## ▶ 3D positions of atoms

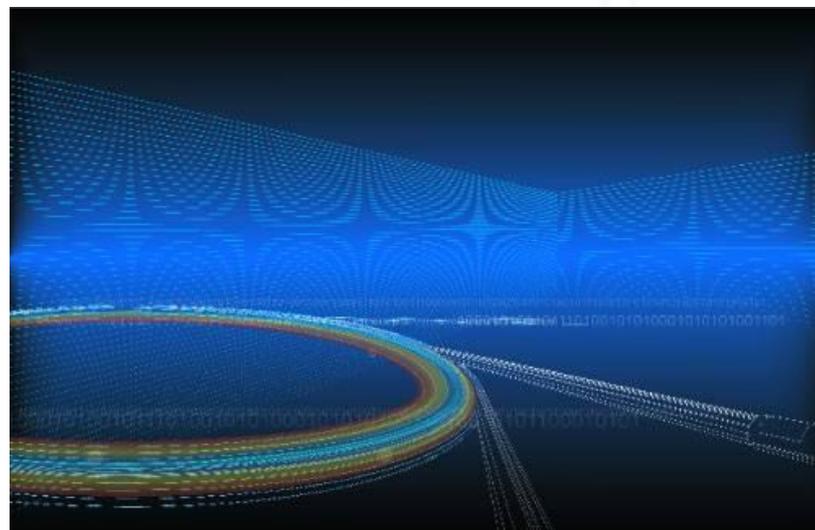


# Применение синхротронного излучения (СИ).

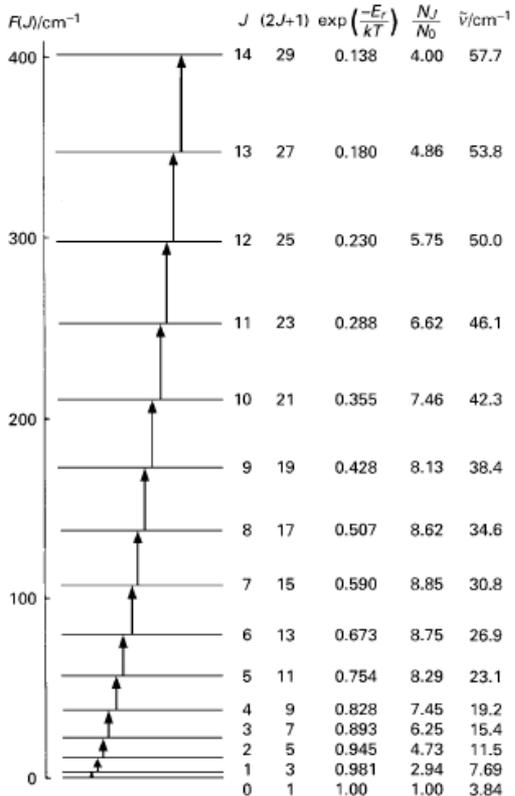
Электроны или позитроны, движущиеся по **искривленной** орбите в постоянном магнитном поле со скоростью, близкой к скорости света, порождают потоки фотонов в широком диапазоне энергий — синхротронное излучение (СИ) (рис. 1).



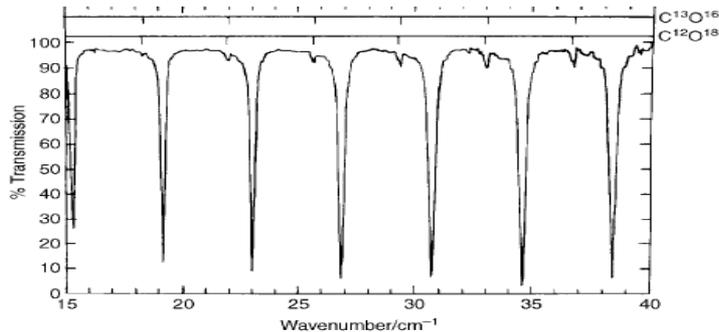
Синхротронное (или магнитотормозное) излучение — электромагнитное излучение, испускаемое заряженными частицами, движущимися с релятивистскими скоростями по траекториям, искривлённым магнитным полем.



**Вращательные спектры.** Определение геометрических параметров многоатомных молекул из вращательных постоянных является обратной задачей метода микроволновой спектроскопии и часто может быть неоднозначным. Экспериментально можно измерить три момента инерции, но число определяемых параметров может оказаться большим.



**Figure 5.2** Rotational term values  $F(J)$  (horizontal lines): relative populations  $N_J/N_0$  (calculated from Equation 5.15) and transition wavenumbers  $\tilde{\nu}$  (for the transitions indicated by the vertical arrows) for CO

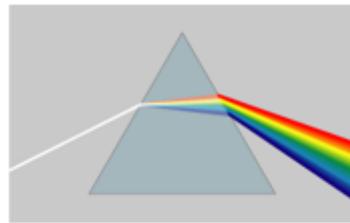


Far-infrared spectrum of CO showing transitions with  $J'' = 3$  to 9.  
**Question.** By making measurements from Figure 5.3 determine the average separation of rotational transitions in  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  and hence estimate the bond length.

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r_e^2}$$

- вращательная постоянная в  $\text{см}^{-1}$ , относящаяся к минимуму кривой потенциальной энергии;  $J=0$ ,
- $I_e$  — момент инерции в  $\text{г}\cdot\text{см}^2$ ;
- $\mu$  — приведенная масса в г;
- $r_e$  — межъядерное расстояние в см;

# Электронные спектры поглощения в УФ и видимой областях спектра.



## • Литература

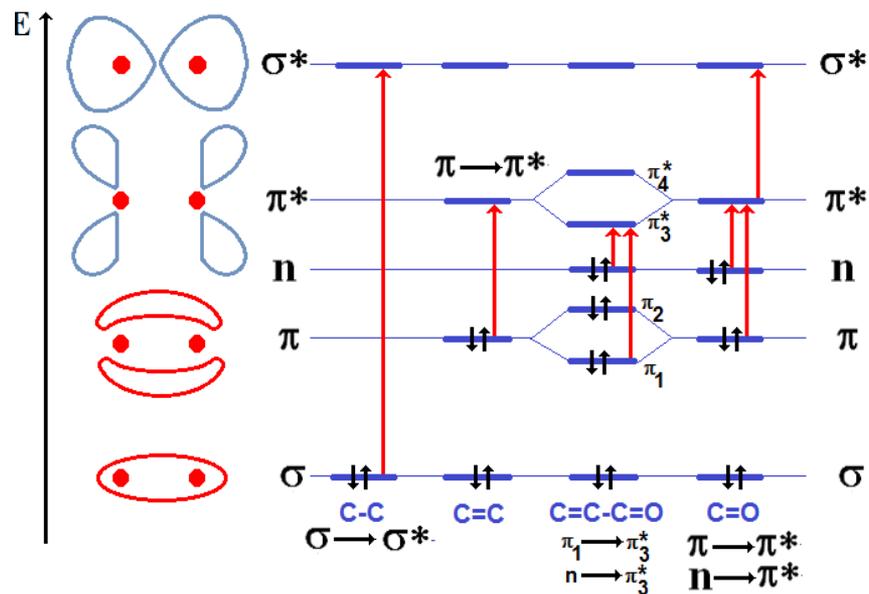
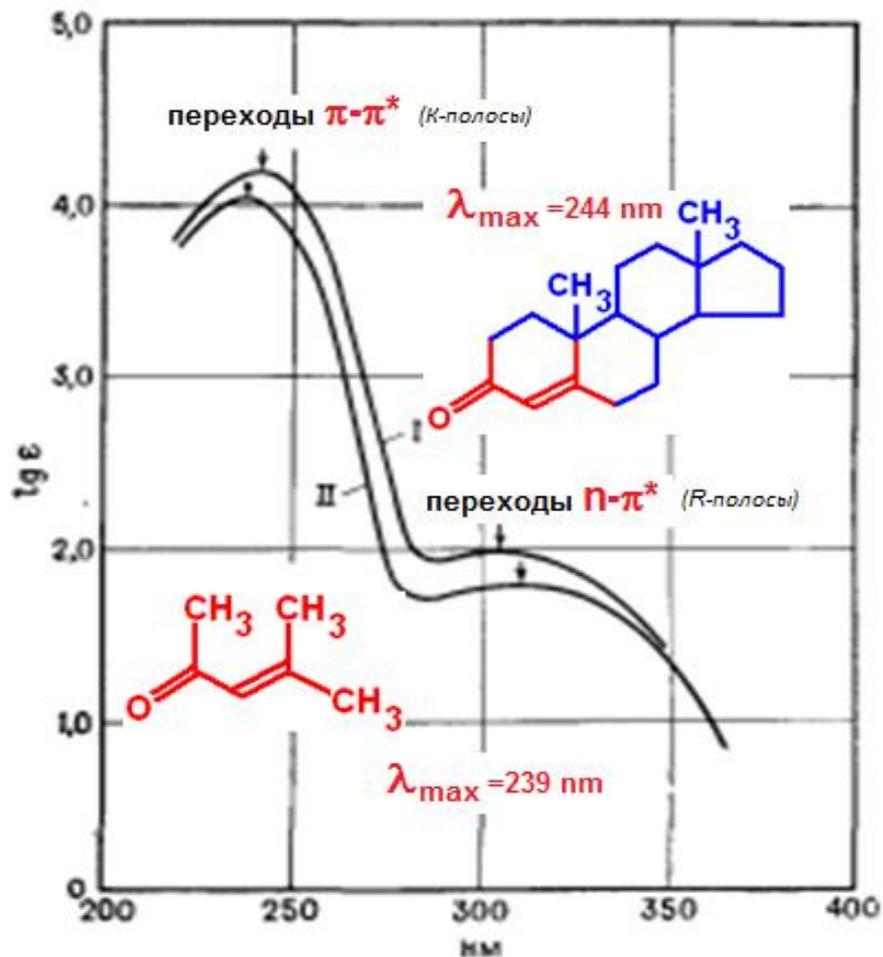
- 1. В.Шмидт, Оптическая спектроскопия для химиков и биологов, «Техносфера», М., 2007
- 2. Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил, Спектрометрическая идентификация органических соединений, М., "Мир", 1977, гл. 5.
- 3. О.В. Свердлова, Электронные спектры в органической химии, изд. Л., «Химия», 1985.

### ВВЕДЕНИЕ В ФОТОХИМИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Под редакцией проф. Г. О. БЕККЕРА

Издательство «ХИМИЯ»  
Ленинградское отделение · 1976

Электронный спектр поглощения в УФ области окиси мезитила (II) и холестаен-4-она-3 (I). Спектр поглощения обусловлен электронными переходами в системе сопряженных связей C=C-C=O.



- Электронные спектры поглощения незаменимы при изучении **равновесий** в растворах, ароматических и непредельных соединений с сопряжёнными связями (каротин), **координационных** соединений (гемоглобин), при исследовании **кинетики**, в том числе фотохимии.
- Электронные спектры используют для **количественного** анализа – закон Ламберта – Бугера – Бера.

# Некоторые термины и определения

**Хромофор.** Ковалентно ненасыщенная группа, обуславливающая электронное поглощение (например,  $C=C$ ,  $C=O$  и  $NO_2$ ).

**Ауксохром.** Насыщенная группа, которая, будучи присоединенной к хромофору, изменяет как длину волны, так и интенсивность максимума поглощения (например,  $OH$ ,  $NH_2$  и  $Cl$ ).

**Батохромный сдвиг.** Сдвиг поглощения в сторону более длинных волн вследствие замещения или влияния растворителя (красный сдвиг).

**Гипсохромный сдвиг.** Сдвиг поглощения в сторону более коротких волн вследствие замещения или влияния растворителя (синий сдвиг).

**Гиперхромный эффект.** Увеличение интенсивности поглощения.

**Гипохромный эффект.** Уменьшение интенсивности поглощения.

## Обозначение типов симметрии

*Тип симметрии объекта отражает его отношение ко всем операциям симметрии той точечной группы, к которой он принадлежит*

• **Невырожденные** типы симметрии обозначаются символами **A** и **B**.

**A** обозначает *симметрию* относительно выделенной главной оси, ориентированной вертикально, **B** *антисимметрию* относительно такой оси.

**Подстрочные индексы:**

**g** и **u** при A и B обозначают соответственно симметрию и антисимметрию по отношению к операции инверсии в центре *i*,

**1** и **2** обозначают симметричный 1 и антисимметричный 2 типы по отношению к операции отражения в вертикальной плоскости  $\sigma_v$ , в которой лежит ось, или по отношению к повороту вокруг оси второго порядка перпендикулярной главной оси.

• **Надстрочные индексы:**

• один штрих' или два штриха'' при прописных буквах обозначают симметричный и антисимметричный типы относительно отражения в горизонтальной плоскости  $\sigma_h$ , перпендикулярной оси симметрии.

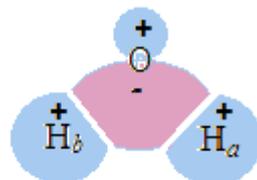
Буквами **E** и **F** обозначают **вырожденные** типы симметрии.

**Строчными буквами a и b** обозначают типы симметрии молекулярных орбиталей

# Свойства симметрии МО молекулы воды (схема)

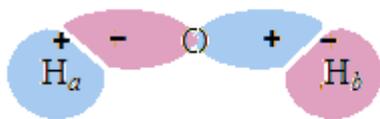


$$\psi_6 = a_1^* = 1s(H_a) + 1s(H_b) - 2s(O) - 2p_z(O)$$

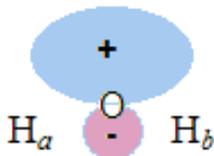


Разрыхляющие  
орбитали

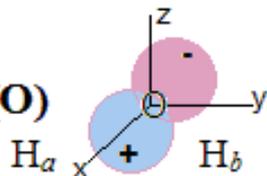
$$\psi_5 = b_2^* = 1s(H_a) - 1s(H_b) - 2p_y(O)$$



$$\psi_4 = a_1 = 2s(O) - 2p_z(O)$$



$$\psi_3 = b_1 = 2p_x(O)$$

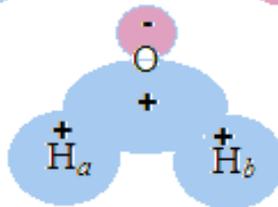


Несвязывающие  
орбитали

$$\psi_2 = b_2 = 1s(H_a) - 1s(H_b) + 2p_y(O)$$



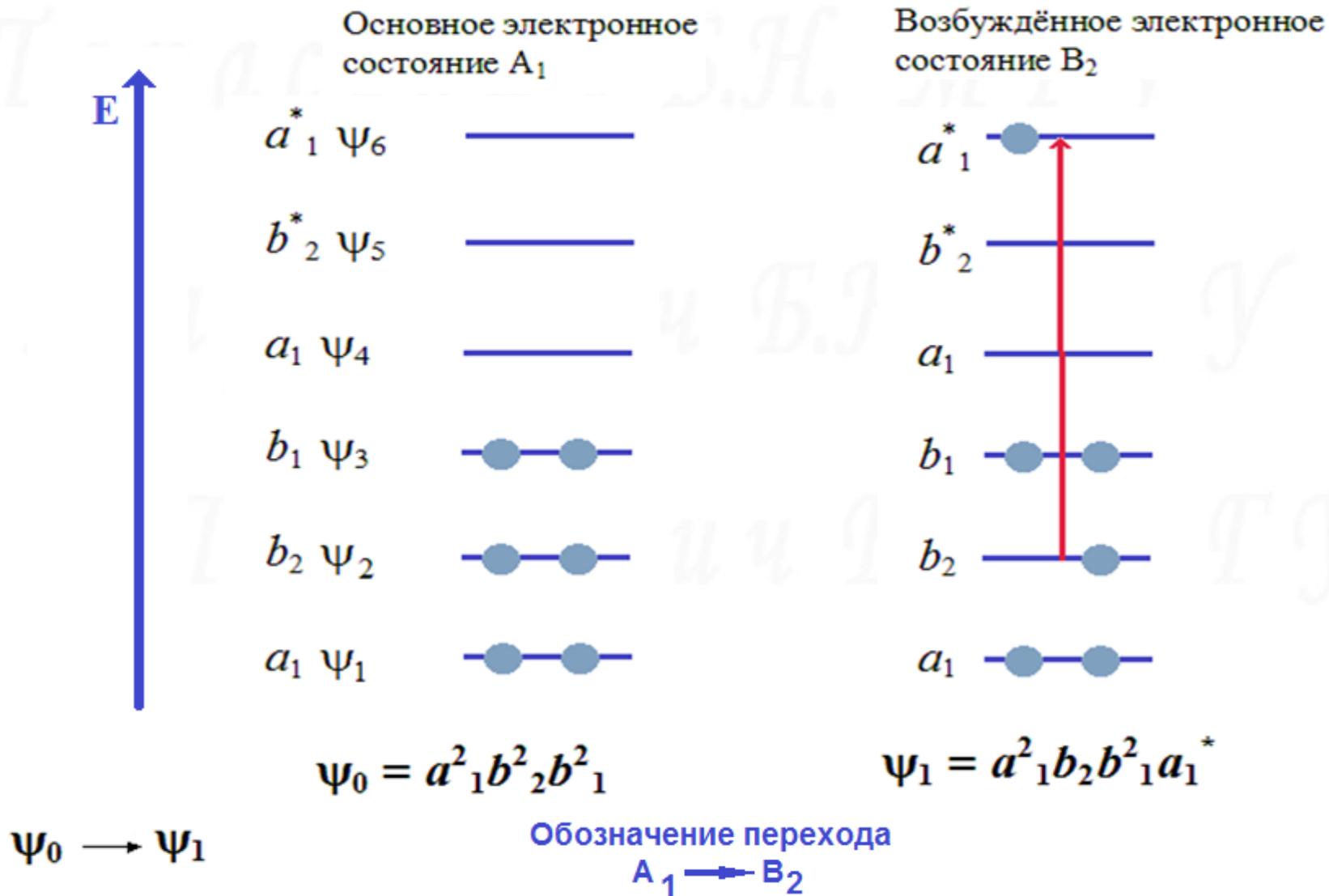
$$\psi_1 = a_1 = 1s(H_a) + 1s(H_b) + 2s(O) + 2p_z(O)$$



Связывающие  
орбитали

**A** обозначает *симметрию* относительно выделенной главной оси, ориентированной вертикально, **B** *антисимметрию* относительно такой оси. **1** и **2** обозначают симметричный 1 и антисимметричный 2 типы по отношению к операции отражения в вертикальной плоскости  $\sigma_v$ , в которой лежит ось, или по отношению к повороту вокруг оси второго порядка перпендикулярной главной оси.

## Свойства симметрии МО молекулы воды (схема)



# III Обозначение перехода

$$A_1 \longrightarrow B_2$$

Тарасевич Д.Н. МГУ

$$\Psi_0 \longrightarrow \Psi_1$$



## Диаграмма Яблонского

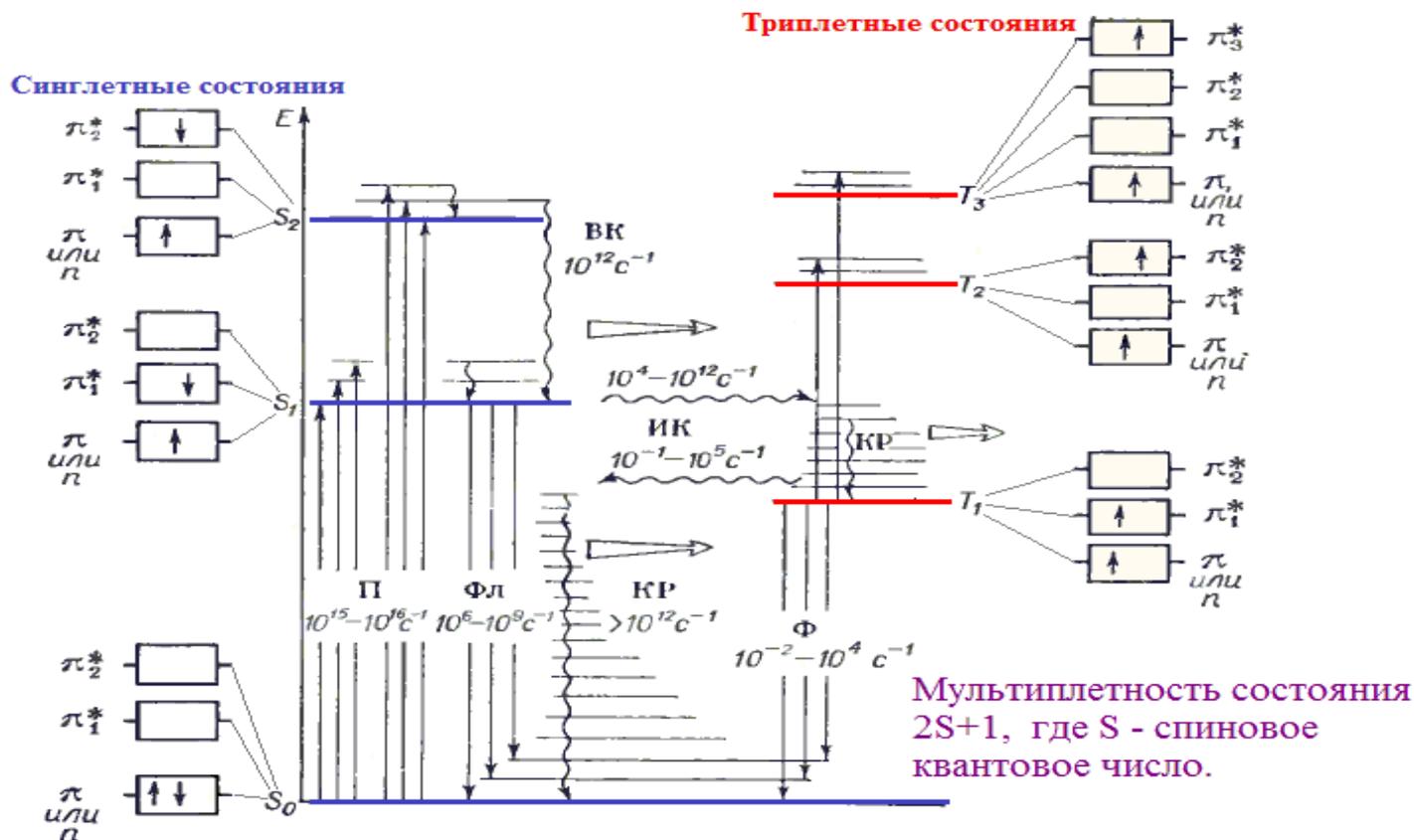
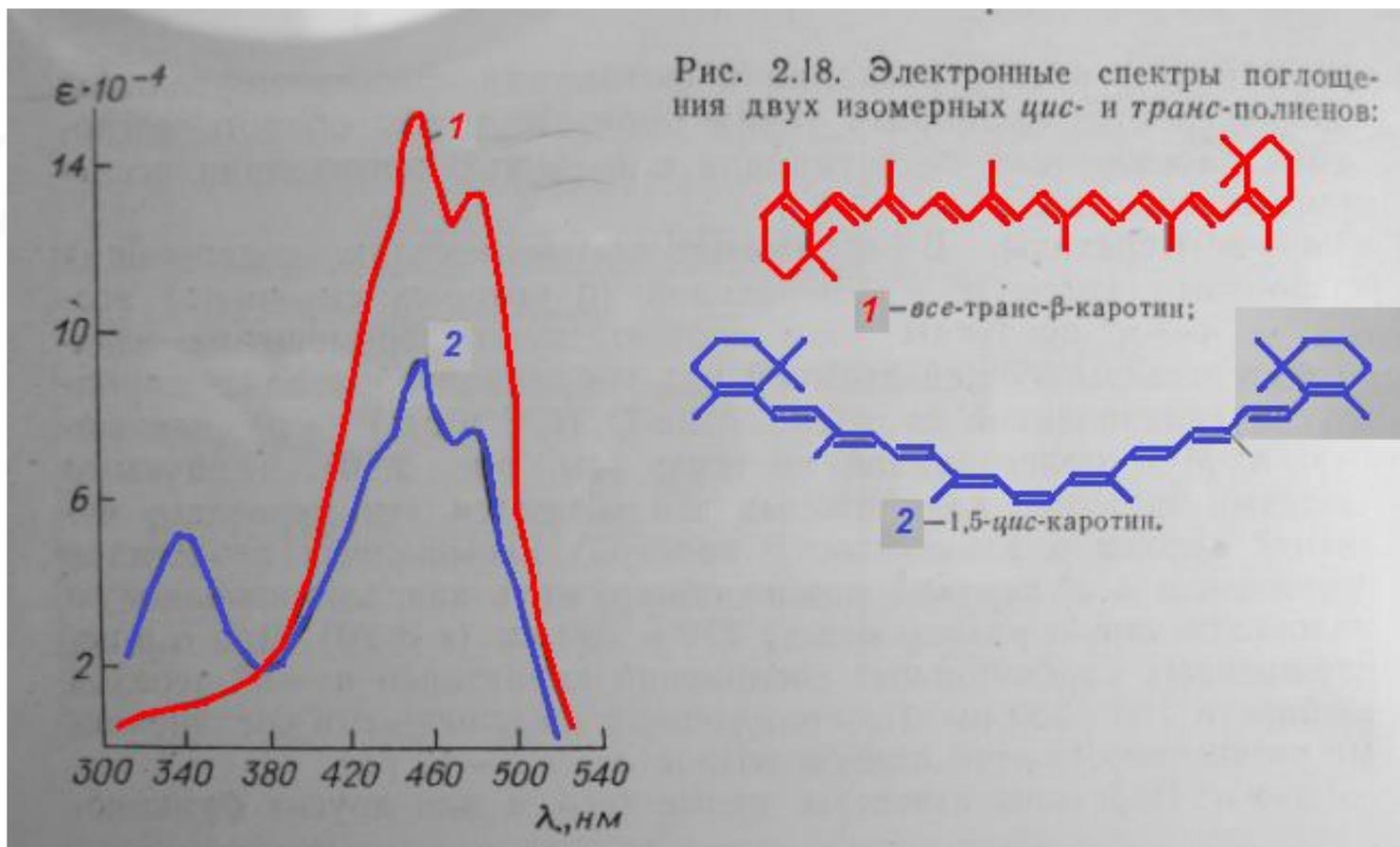
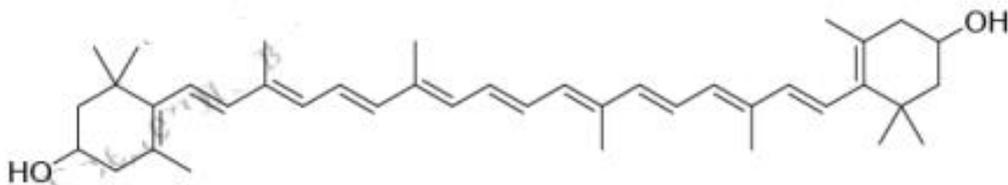


Рис. 3.1. Электронно-колебательные состояния, процессы возбуждения и дезактивации для органической молекулы (диаграмма Яблонского): П—поглощение; Фл—флуоресценция; Ф—фосфоресценция; КР—колебательная релаксация; ВК—внутренняя конверсия; ИК—интеркомбинационная конверсия;  $\longrightarrow$  —излучательные процессы;  $\rightsquigarrow$ —безызлучательные процессы;  $\Rightarrow$  фото-реакции; — колебательные уровни; (цифрами указаны ориентировочные значения констант скоростей соответствующих процессов).

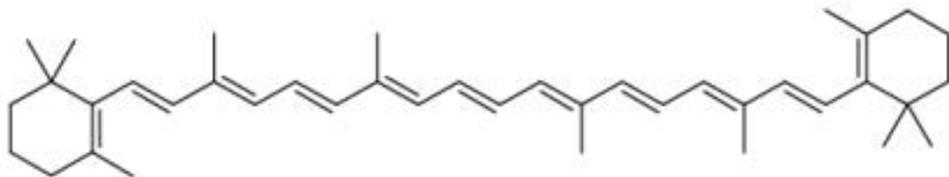
## Цис-транс изомеризация в полиеновых цепях.



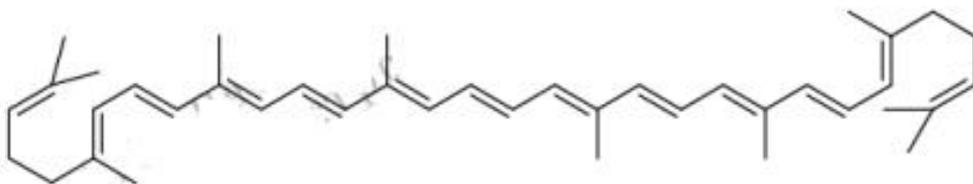
# Природные каротины



лютеин (яичный  
желток),  
жёлтый цвет,  
 $\lambda_{\text{макс.}} = 430 \text{ нм}$



$\beta$ -каротин (морковь),  
жёлто-оранжевый цвет,  
 $\lambda_{\text{макс.}} = 453 \text{ нм}$



ликопин (томаты,  
шиповник),  
красный цвет,  
 $\lambda_{\text{макс.}} = 500 \text{ нм}$

# Исследование таутомерных равновесий спектрофотометрическим методом. *p*-Аминоазобензол в растворах серной кислоты различных концентраций.

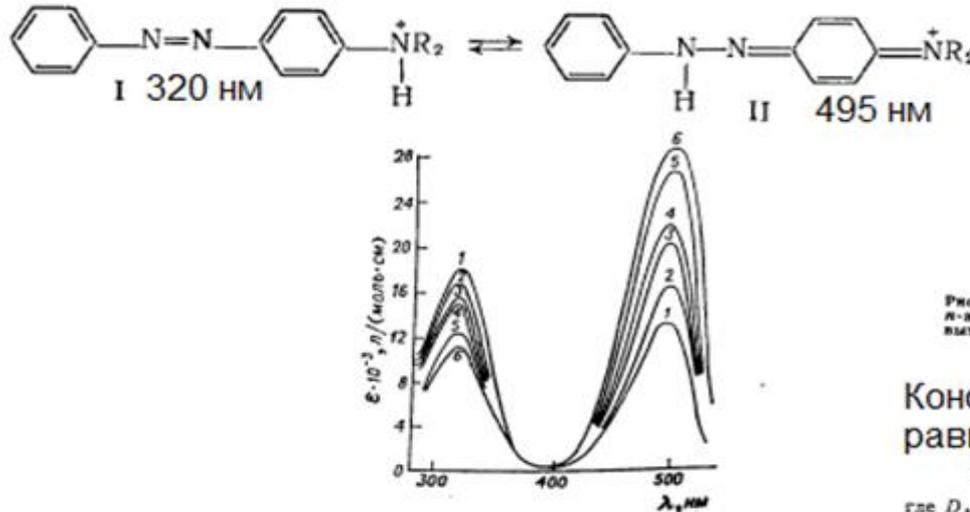


Рис. 7.1. Спектры поглощения растворов *p*-аминоазобензола ( $c = 1 \cdot 10^{-5}$  моль/л) в серной кислоте различной концентрации. Номера кривых соответствуют номерам растворов в табл. 7.1.

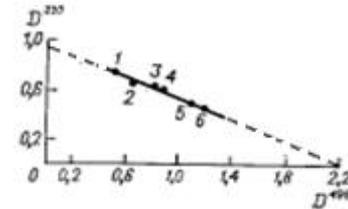


Рис. 7.2. Зависимость  $D_{320} = f(D_{495})$  для растворов *p*-аминоазобензола. Номера точек соответствуют кривым на рис. 7.1.

Константа таутомерного равновесия:

$$K_T = c_A/c_B = (D - D_0)/(D_A - D)$$

где  $D_A$  и  $D_B$  — оптические плотности растворов, содержащих чистые таутомерные формы *A* и *B* в концентрации  $c_0$ .

Таблица 7.1. Определение содержания таутомерных форм в растворах *p*-аминоазобензола в серной кислоте различной концентрации

Исходная концентрация *p*-аминоазобензола  $6,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л.  $l = 1$  см

Раствор	$c_{H_2SO_4}$ , моль/л	$D_{320}$	$D_{495}$	Содержание таутомерных форм, молярные доли	
				I	II
1	1,62	0,728	0,520	0,773	0,229
2	2,47	0,660	0,648	0,701	0,286
3	3,23	0,608	0,816	0,645	0,360
4	3,65	0,600	0,868	0,637	0,383
5	4,92	0,484	1,080	0,514	0,475
6	5,33	0,448	1,190	0,476	0,525

- Электронные спектры поглощения незаменимы при изучении **равновесий** в растворах, ароматических и непредельных соединений с сопряжёнными связями (каротин), **координационных** соединений (гемоглобин), при исследовании **кинетики**, в том числе фотохимии.
- Электронные спектры используют для **количественного** анализа – закон Ламберта – Бугера – Бера.

Шарасевич Б.Н. МГУ

# **Инфракрасная спектроскопия**

Шарасевич Б.Н. МГУ

**Введение в функциональный анализ  
органических соединений**

Шарасевич Б.Н. МГУ

# Литература

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

<http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/org.html>

# Колебательные спектры многоатомных молекул.

Происхождение колебательных спектров, нормальные колебания многоатомных молекул, как систем точечных масс.

Природа ИК и КР спектров, правила отбора.

ИК спектроскопия (изменение **дипольного момента** связи в процессе колебания) и спектроскопия комбинационного рассеяния света ( КР или Раман спектроскопия - изменение **поляризуемости** **связи** в процессе колебания), как взаимодополнительные методы колебательной спектроскопии.

## Колебательные спектры.

Области ИК спектра		Длины волн (мкм), волновые числа (см <sup>-1</sup> )	Частоты, Гц (приближённо)
<b>ИК ближняя</b>	Область обертонов и составных частот	<b>0,75 - 2,5 мкм</b> <b>13333,3 – 4000 см<sup>-1</sup></b>	<b>10<sup>14</sup></b>
<b>Средняя</b>	Колебания атомного остова	<b>2,5 – 50 мкм</b> <b>4000 – 400 см<sup>-1</sup></b>	<b>10<sup>14</sup> - 10<sup>12</sup></b>
<b>Дальняя и микроволновая</b>	Вращения молекул	<b>50 – 1000 мкм</b> <b>400 – 10 см<sup>-1</sup></b>	<b>10<sup>10</sup> - 10<sup>12</sup></b>

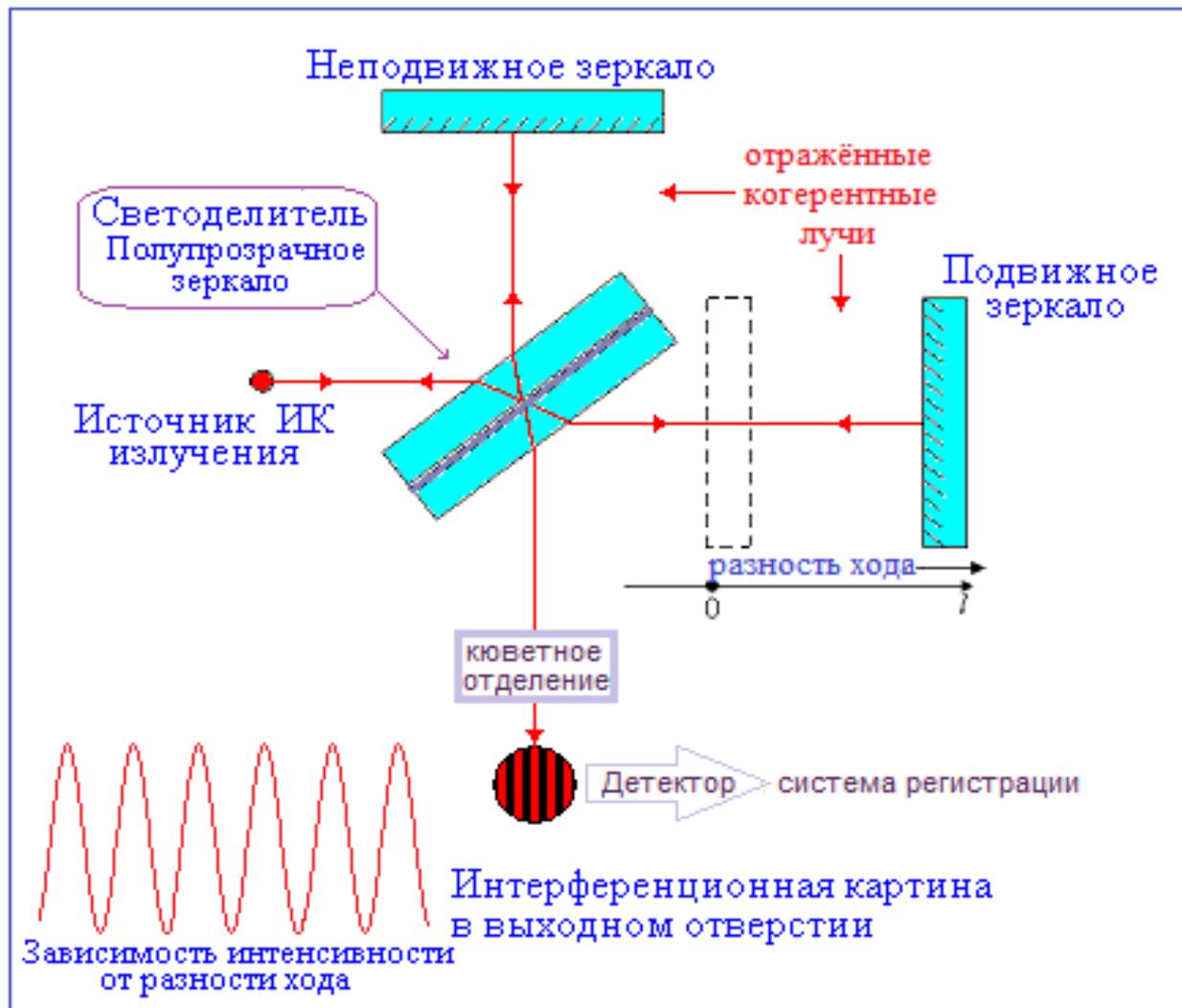
*Тарасевич Б.Н. МГУ*

# **Техника эксперимента и пробоподготовка.**

*Тарасевич Б.Н. МГУ*

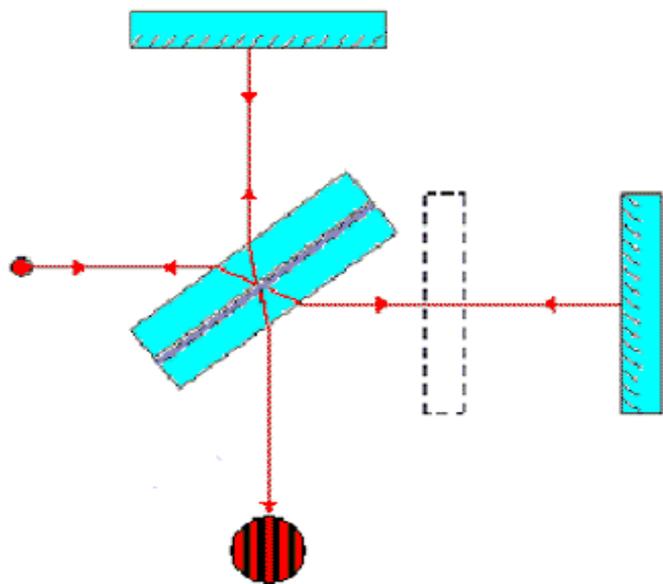
*Тарасевич Б.Н. МГУ*

# ИК спектроскопия с преобразованием Фурье. Схема Фурье-спектрометра на основе интерферометра Майкельсона.





# ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье



Интенсивность монохроматического излучения, попадающего на приемник :

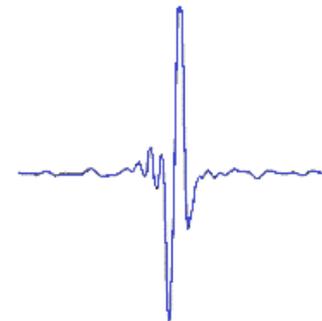


$$I(x) = B(\nu) \cos(2\pi x \nu)$$

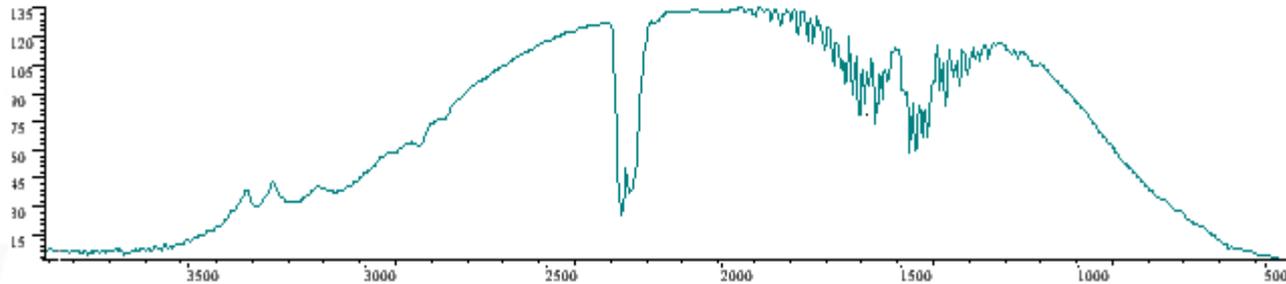
где  $B(\nu)$  – интенсивность света, попадающего на приёмник,  $\nu$  в  $\text{см}^{-1}$   
 $x$  – смещение зеркала в см

В случае источника полихроматического излучения, на приемник попадают все частоты, которые образуют интерферограмму:

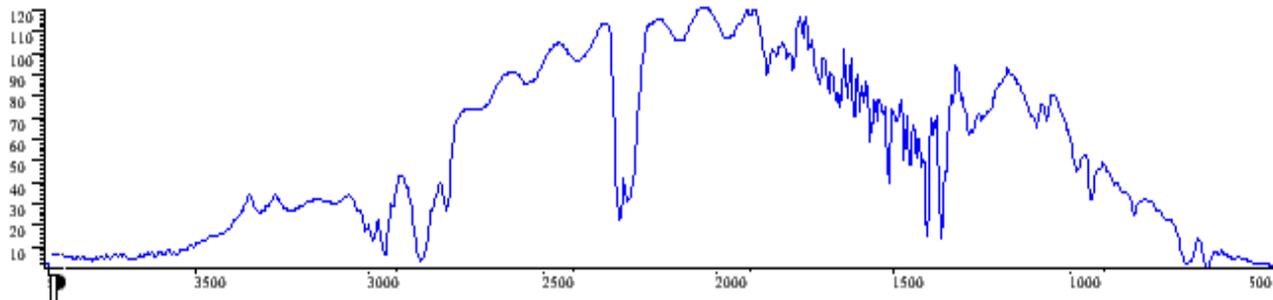
$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos(2\pi x \nu) d\nu$$



# Регистрация спектра источника излучения – спектр сравнения ( $B_{ref}$ *reference*)

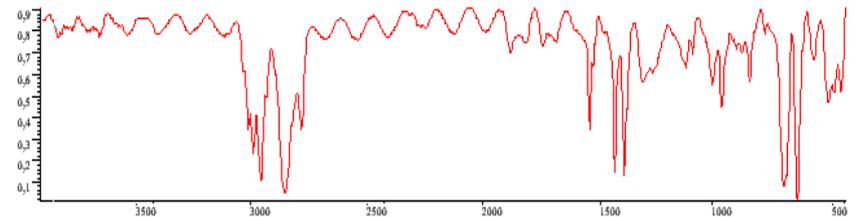


## Регистрация спектра пробы ( $B_{sample}$ ).



Для получения спектра пропускания пробы:

$$T = \frac{B_{sample}(\nu)}{B_{ref}(\nu)}$$



# Преимущества спектрометрии с преобразованием Фурье:

- **1. Многоканальность – более эффективное использование энергии ИК излучения, регистрация спектра в широком спектральном диапазоне.**
- **2. Более высокая чувствительность, высокое отношение сигнал/шум, сокращение времени измерения.**
- **3. Высокая разрешающая способность, высокая точность определения волновых чисел.**
- **4. Возможность регистрации слабых сигналов за счёт повторных сканирований и накопления сигналов.**
- **5. Компьютерная обработка данных.**

## Подготовка проб для регистрации ИК-спектров.

Объекты исследования ИК спектроскопии могут быть жидкими, твердыми, газообразными, могут быть как органическими, так и неорганическими.

Спектры *газов или паров* получают введением образца в вакуумные кюветы.

*Жидкости* можно исследовать в чистом виде или *в растворах*. Жидкости помещают между двумя солевыми пластинками (NaCl, KBr, ZnSe или др.), получают пленку толщиной около 0,01 мм и меньше. Пластинки удерживаются в капиллярными силами. Необходимо от 1 до 10 мг пробы. Летучие жидкости исследуют в герметичных кюветах. Растворы помещают в кюветы толщиной от 0,1 – до 1 мм и более.

*Твердые вещества* исследуют в виде паст с вазелиновым маслом, прессованных таблеток с KBr или в виде осажденных плёнок.

# Влияние линейности шкалы (в $\text{см}^{-1}$ или в мкм) на вид ИК спектров плёнки полистирола.

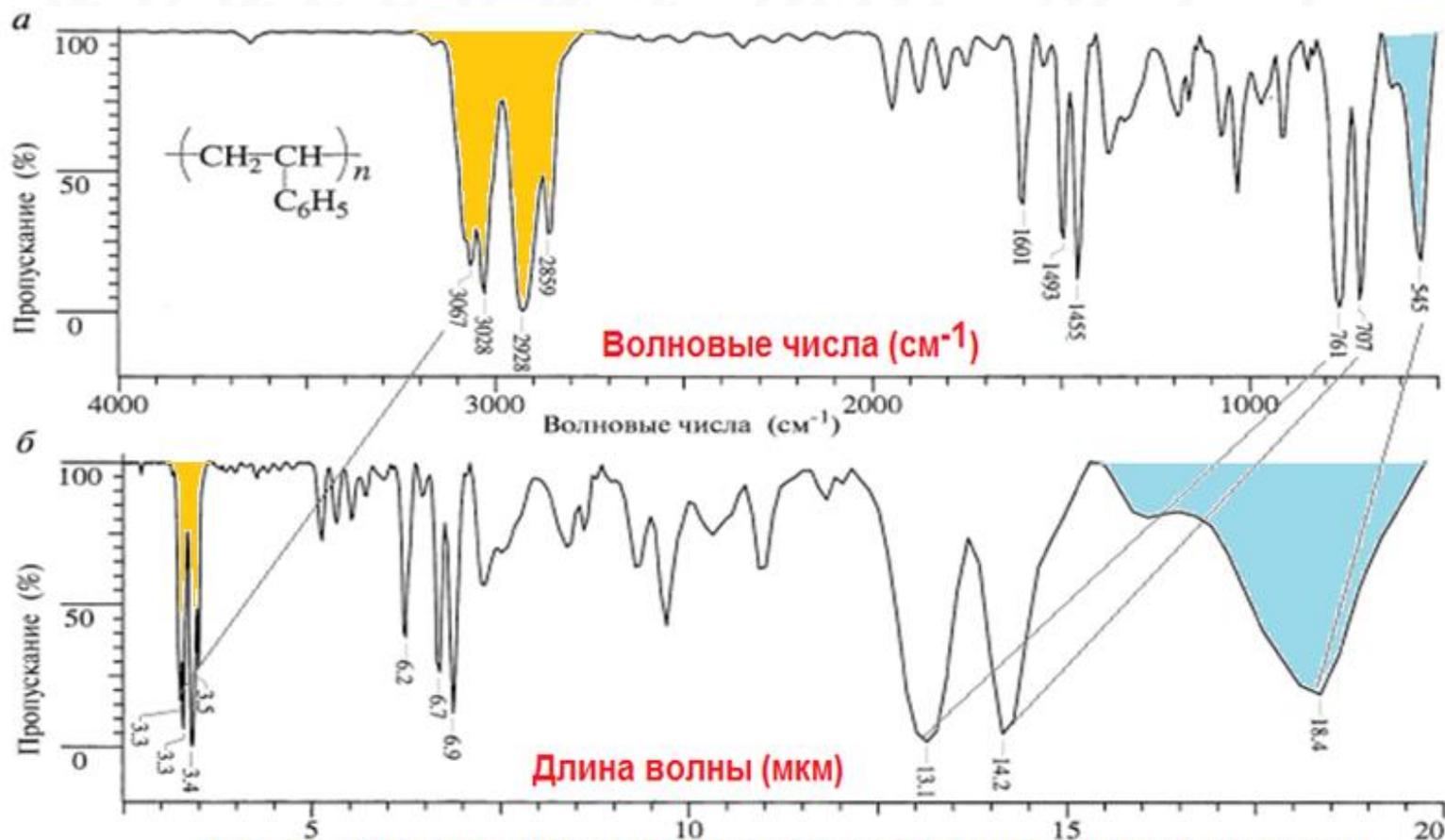


Рис. 2.6. ИК-Спектры одной и той же пробы полистирола. (а) Шкала линейна по отношению к волновым числам,  $\text{см}^{-1}$ , (б) шкала линейна по отношению к длинам волн, мкм

**ИК-спектроскопия** - метод исследования веществ, основанный на поглощении инфракрасного (ИК) излучения исследуемым веществом. Колебательные движения, происходящие в молекулах, проявляются в ИК области спектра, поэтому эти спектры называют **колебательными**.

К колебательным спектрам относятся и спектры комбинационного рассеяния (КР или Раман).

**Нормальное колебание** - такое колебание, при котором все атомы принимающие в нём участие, колеблются в фазе, с одной частотой и одновременно проходят через положение равновесия.

Колебательными спектрами обладают не все молекулы ( $O_2$  или  $N_2$  не имеют ИК спектра), а только те, у которых при колебании происходит изменение дипольного момента ( $H-Cl$ ,  $H_2O$ ,  $C=O$  и др.).

В ИК спектрах **многоатомных молекул** проявляются те колебания, которые происходят с изменением дипольного момента.

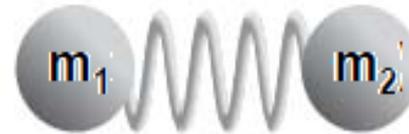
Тарасевич Б.Н. МГУ

## **Нормальные колебания молекулы воды**

(IR Tutor. Normal Modes)

Тарасевич Б.Н. МГУ

Выражение для частоты колебаний двух масс в приближении гармонического осциллятора. Валентное колебание двухатомной молекулы.



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

где,  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  = приведённая масса

$c$  = скорость света

$k$  = силовая постоянная связи

$\nu$  = частота колебаний

$\bar{\nu}$  = волновое число

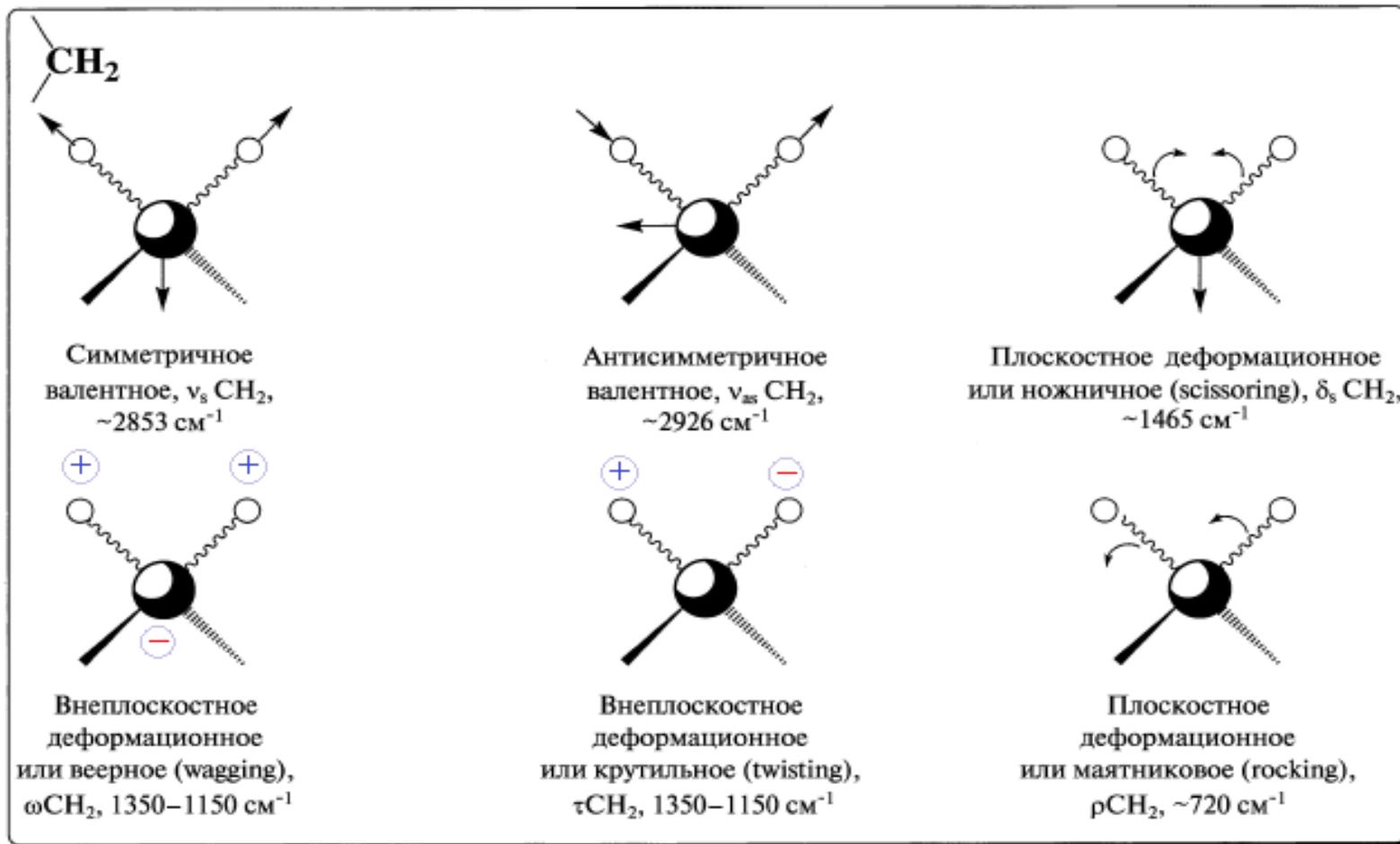
$$1/\lambda = \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(m_1 + m_2)}{m_1 m_2}}$$

# Функциональный анализ органических соединений по ИК спектрам основан на концепции характеристических колебаний.

Колебание **характеристично** для данной группы по частоте, если одно из нормальных колебаний молекулы по частоте ***приблизённо*** совпадает с одним из нормальных колебаний данной группы как свободной молекулы. Такое определение несколько условно, но на практике себя оправдывает.

**Формы колебаний группы CH<sub>2</sub> (в) знаки + и – означают направления движения атомов перпендикулярно плоскости страницы.**

в



Средняя область подразделяется на **область «отпечатков пальцев»** (600-1500 см<sup>-1</sup>) и **область характеристических полос** (1500-4000 см<sup>-1</sup>).

В области **«отпечатков пальцев»** лежат полосы поглощения деформационных колебаний скелета органической молекулы, содержащей связи C-C, C-O, C-N (для этой области не характерны колебания, принадлежащие отдельным связям).

По ИК спектрам в области «отпечатков пальцев» можно идентифицировать функциональные группы и сами органические соединения.

# Интервалы волновых чисел некоторых валентных колебаний.

увеличение энергии колебаний связи, шкала волновых чисел, см<sup>-1</sup>

4000 см <sup>-1</sup>		3000 см <sup>-1</sup>		2000 см <sup>-1</sup>		1500 см <sup>-1</sup>		1000 см <sup>-1</sup>	
область характеристических полос						область "отпечатков пальцев"			
связи с водородом		тройные связи и кумулены		двойные связи		одинарные связи C-C			
O-H		C≡C		C=C		C-O			
N-H		C≡N		C=O		C-F			
C-H		C=C=C		Ar		C-Cl			

Тарасевич Б.Н. МГУ

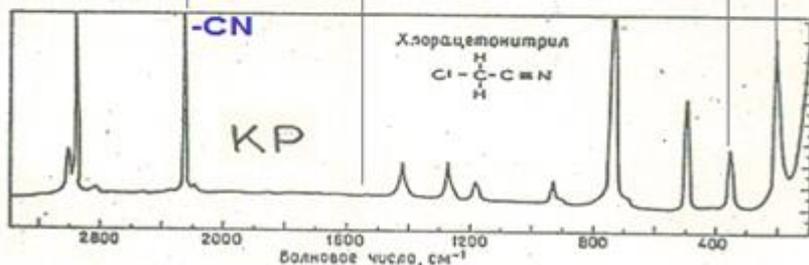
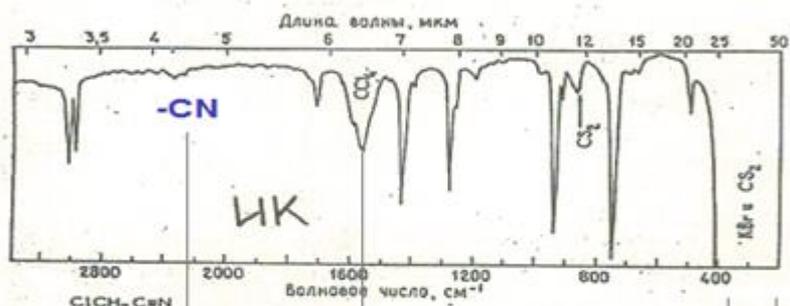
# Комбинационное рассеяние света - Раман спектроскопия.

Тарасевич Б.Н. МГУ

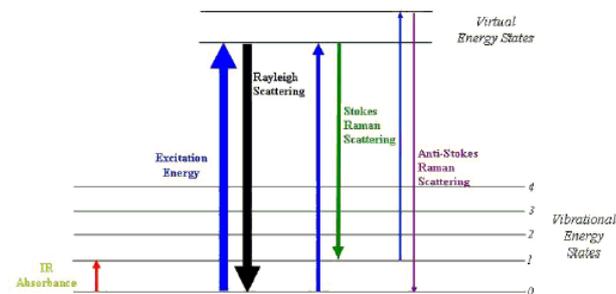
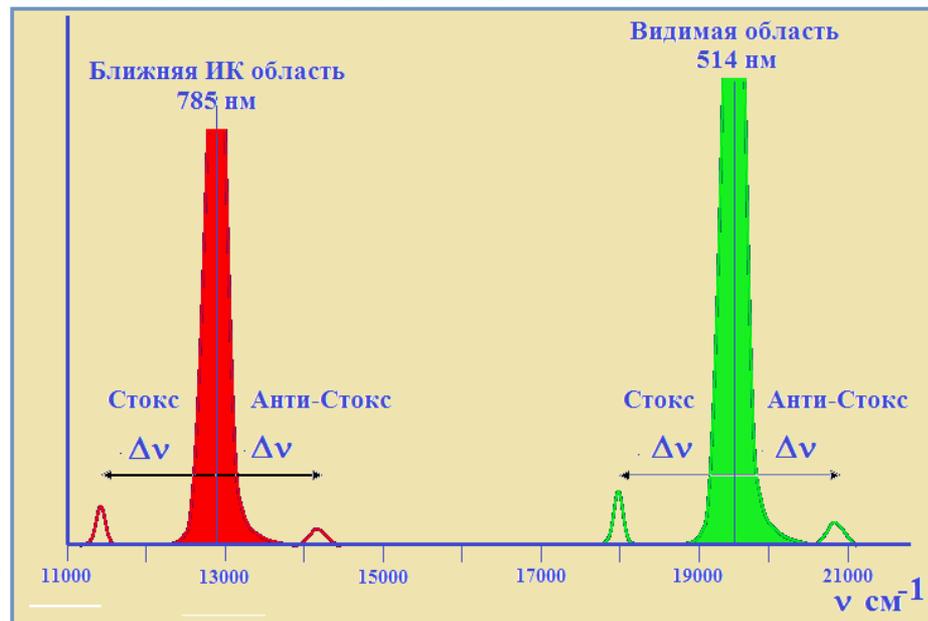
# Комбинационное рассеяние света - Раман спектроскопия.

ИК и КР спектры хлорацетонитрила.

ИК и КР дополняют друг друга и вместе дают полную картину колебаний.



ИК- и КР-спектры  $\alpha$ -хлорацетонитрила



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

Введение в специальность  
Тарасевич Б.Н.

## Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), гигантское КР или КР, усиленное поверхностью (КРУП).

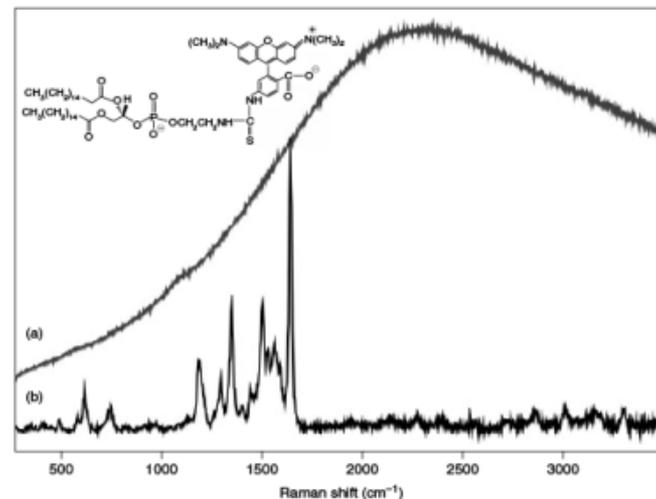
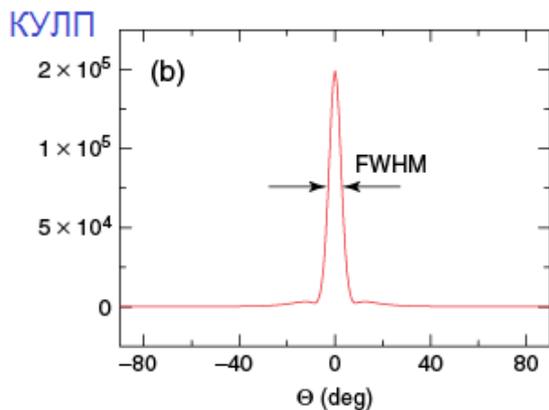
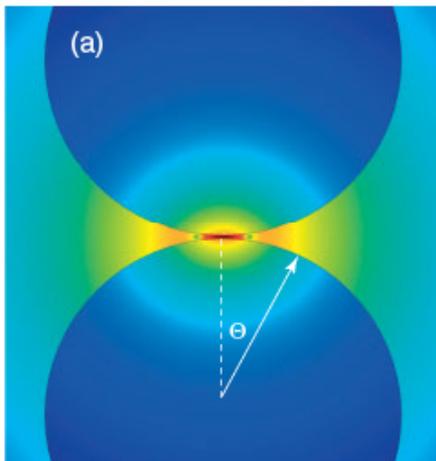
### *Литература:*

«Поверхностно-усиленная рамановская спектроскопия (SERS): аналитические, биофизические и медицинские приложения». Ред. С.Шлюкера, Техносфера, М., 2017.

Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. Chem. Phys. Lett. 26, 2–5.

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), гигантское КР или КР, усиленное поверхностью (КРУП) «монетных металлов». Увеличение интенсивности линий КР  $10^3$ - $10^{10}$  раз.

Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. Chem. Phys. Lett. 26, 2–5.

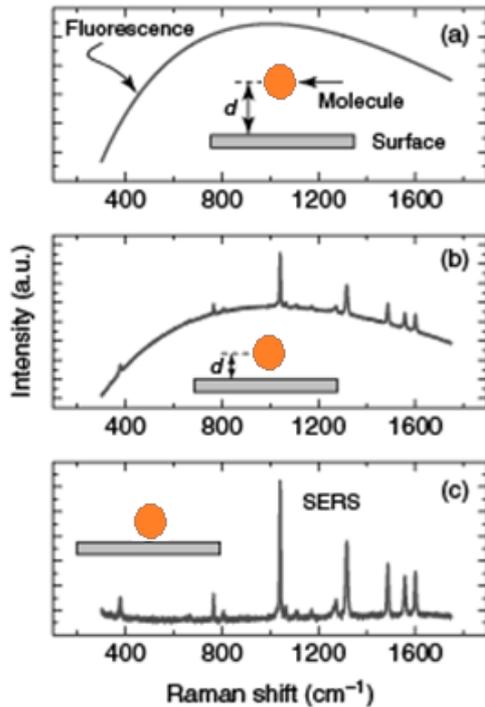


Пространственное распределение коэффициента усиления локального поля между частицами серебра радиусом около 50 нм. Горячие точки (плазмонные резонансы) сконцентрированы в узком зазоре.

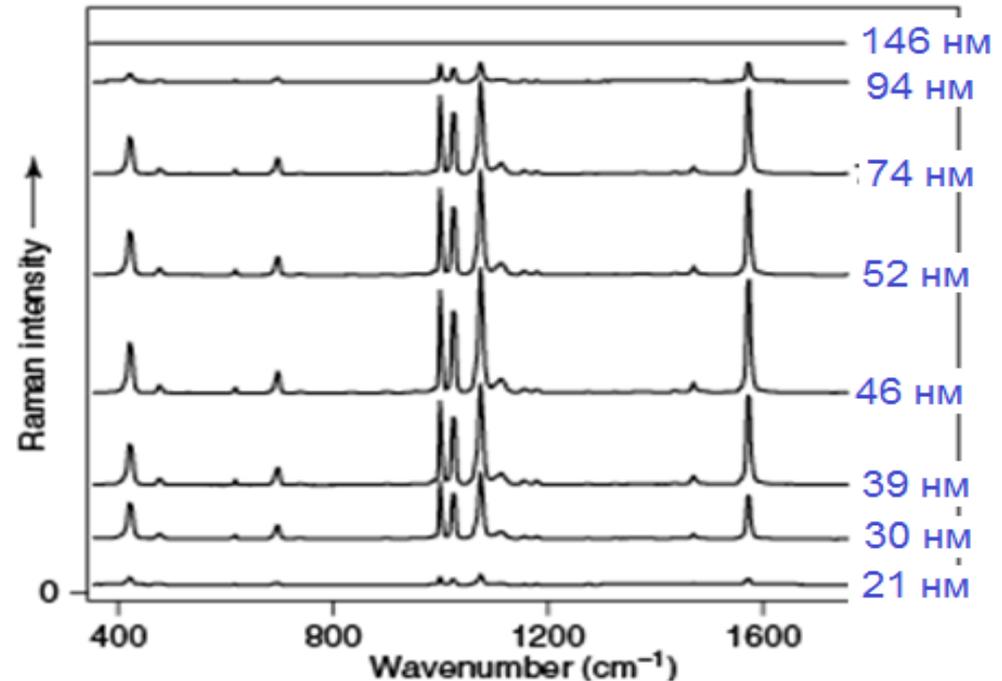
Сравнение спектров флуоресценции (a) и SERS фосфолипида, меченого родаминовым красителем (b), нанесённого на островковую плёнку серебра. Чувствительность 10 молекул/мкм<sup>2</sup> (с.95).

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS), гигантское КР или КР, усиленное поверхностью (КРУП).

Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. Chem. Phys. Lett. 26, 2–5.



Схематичное изображение спектров флуоресценции (a) и SERS (c) для различных расстояний молекулы от поверхности металла.



Спектры SERS тиофенола, полученные на коллоидных агрегатах наночастиц золота, диаметры которых указаны. Самое большое усиление обеспечивают частицы диаметром 46 нм.

Тарасевич Б.Н. МГУ

# Обзор ИК спектров основных классов органических соединений.

[http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)

Тарасевич Б.Н. МГУ

# Интервалы волновых чисел некоторых валентных колебаний.

увеличение энергии колебаний связи, шкала волновых чисел ( $\text{см}^{-1}$ )

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

# АЛКАНЫ

Область валентных колебаний

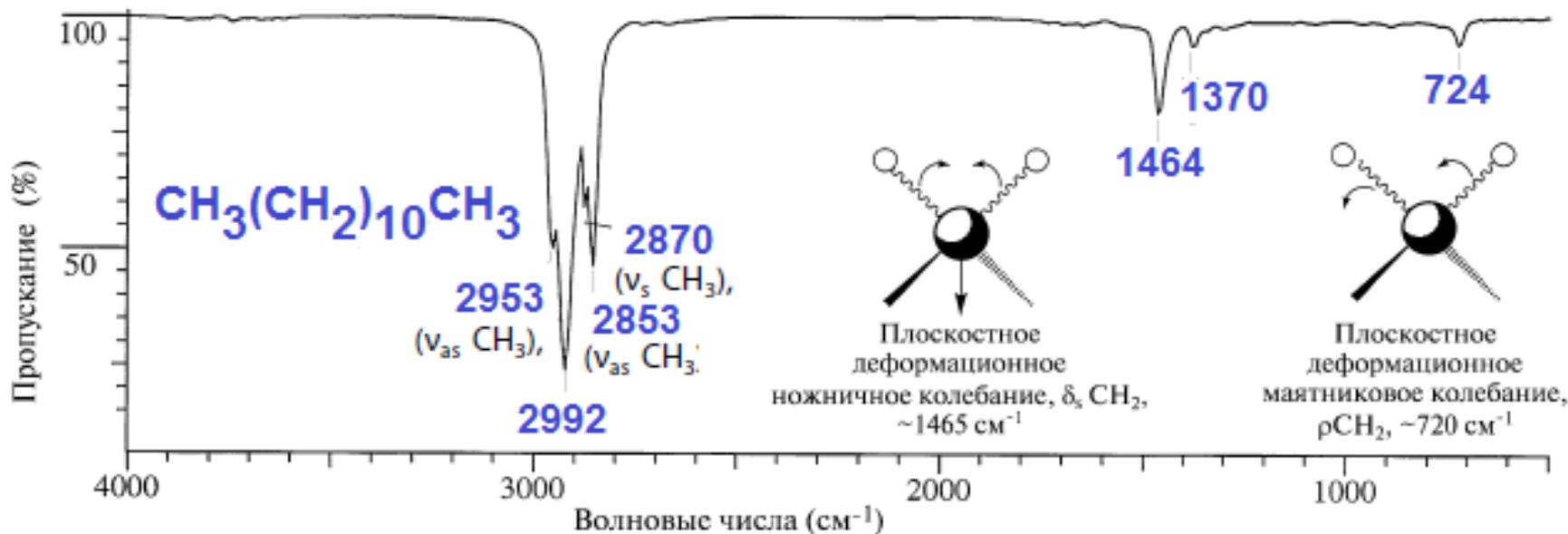
С-Н связей **2750-2950** см<sup>-1</sup>,

деформационных колебаний

CH<sub>2</sub> **1460 – 1380** см<sup>-1</sup>,

скелетные колебания связей С-С не характеристичны.

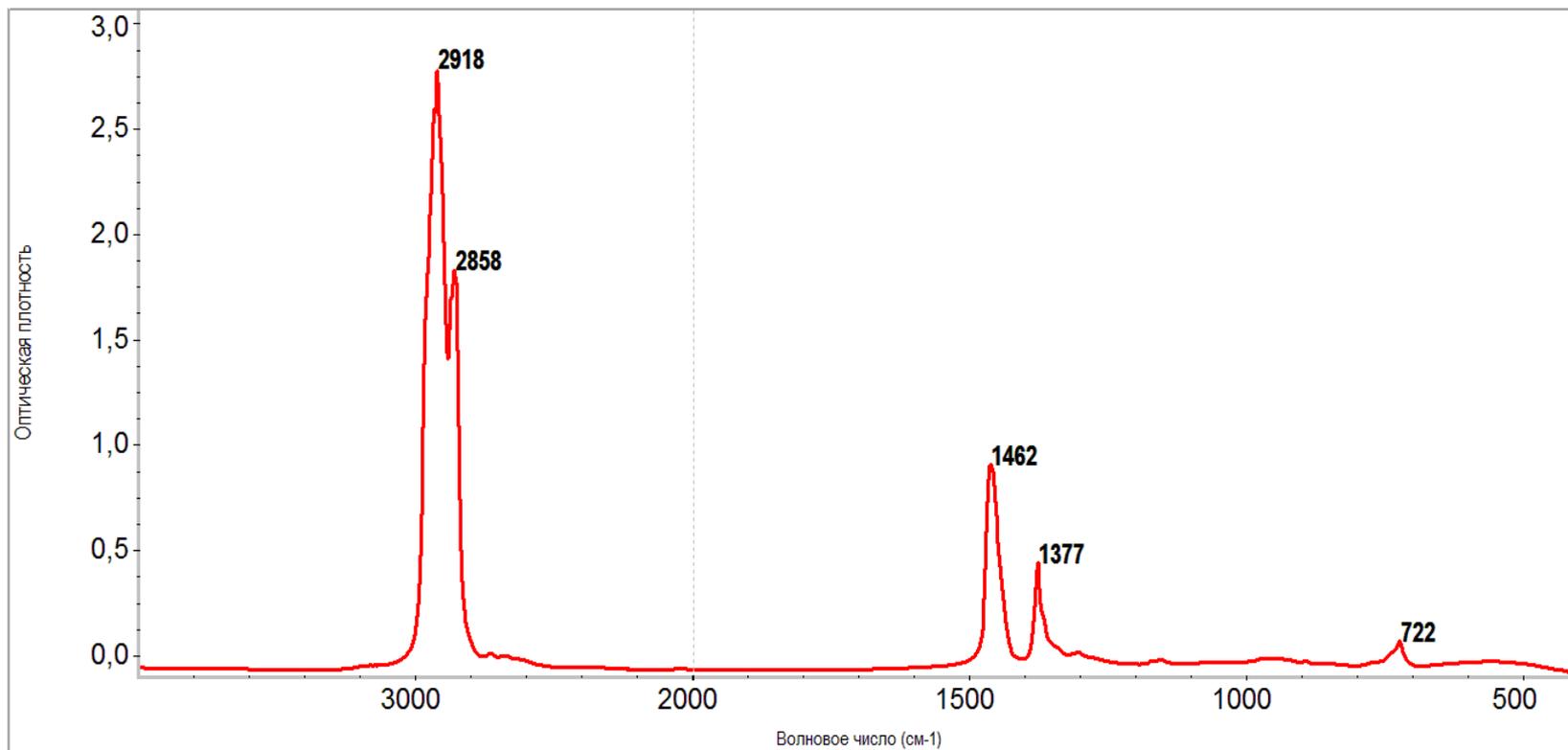
**Алканы. ИК спектр додекана  $C_{12}H_{26}$ ,  
число атомов  $n=38$ , число нормальных колебаний  $N=3*38-6=108$ .**



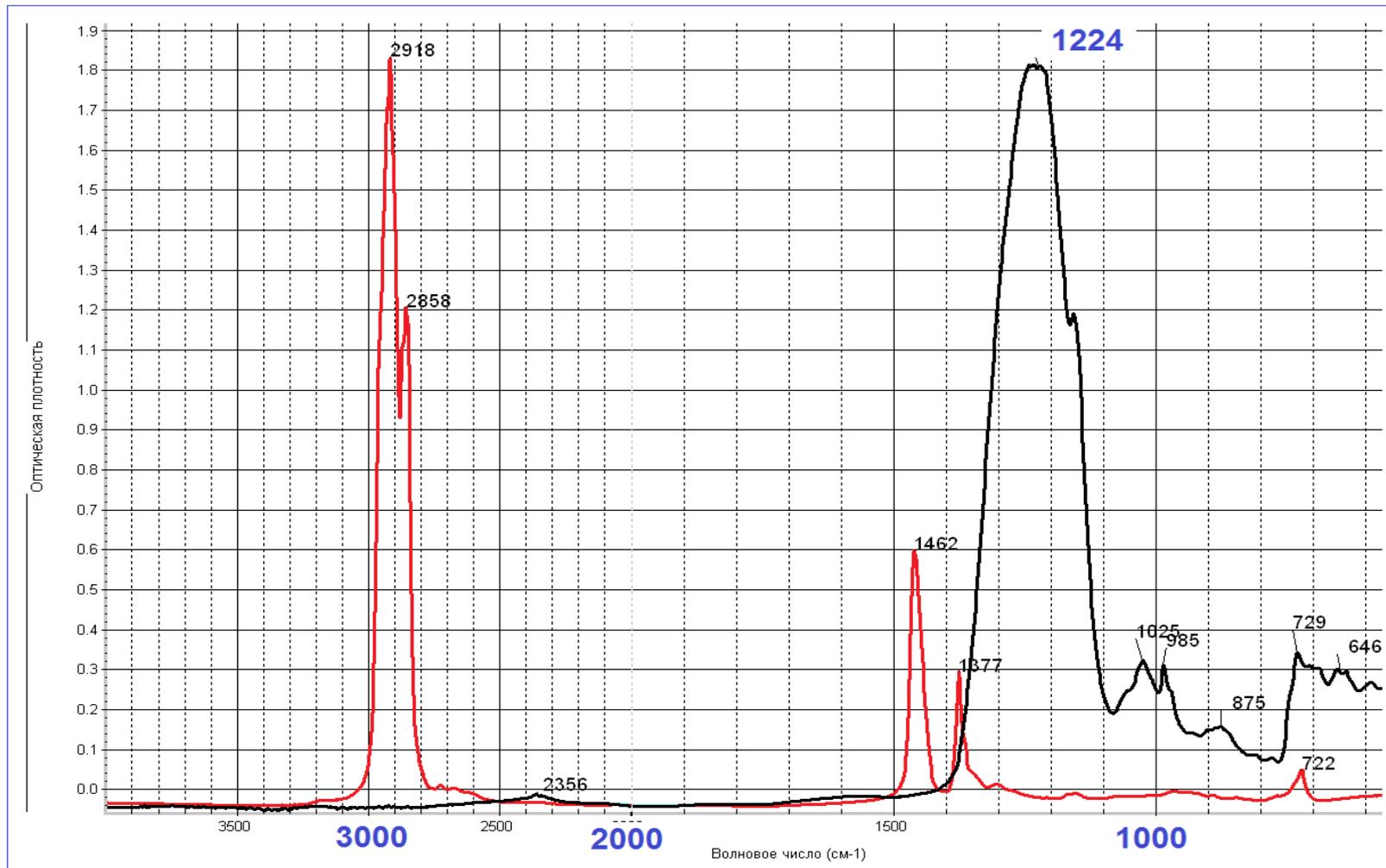
ИК-Спектр додекана

Валентные колебания C-H ( $cm^{-1}$ ): 2953 ( $\nu_{as} CH_3$ ), 2870 ( $\nu_s CH_3$ ), 2922 ( $\nu_{as} CH_2$ ), 2853 ( $\nu_s CH_2$ ); деформационные колебания C-H ( $cm^{-1}$ ): 1464 ( $\delta_s CH_2$ ), 1450 ( $\delta_{as} CH_3$ ), 1379 ( $\delta_s CH_3$ ); маятниковое колебание группы  $CH_2$ : 724  $cm^{-1}$  ( $\rho CH_2$ )

**Алканы.** Вазелиновое масло- смесь углеводородов (Nujol) используется для приготовления суспензий твёрдых веществ при съёмке их ИК спектров. В некоторых случаях используется фторированное вазелиновое масло или гексахлорбутадиен.



ИК спектр фторированного вазелинового масла для подготовки твёрдых проб. Полосы колебаний C-H отсутствуют, можно использовать гексахлорбутадиен.



Введение в специальность  
ТарасевичБ.Н.

Сложная структура полос валентных колебаний С-Н в углеводородах. Дополнительные полосы могут возникать из-за резонанса Ферми (более подробно ниже) между валентными колебаниями С-Н и обертонами деформационных колебаний метиленовых групп 1480-1440 см<sup>-1</sup>.

(По данным Ларкина).

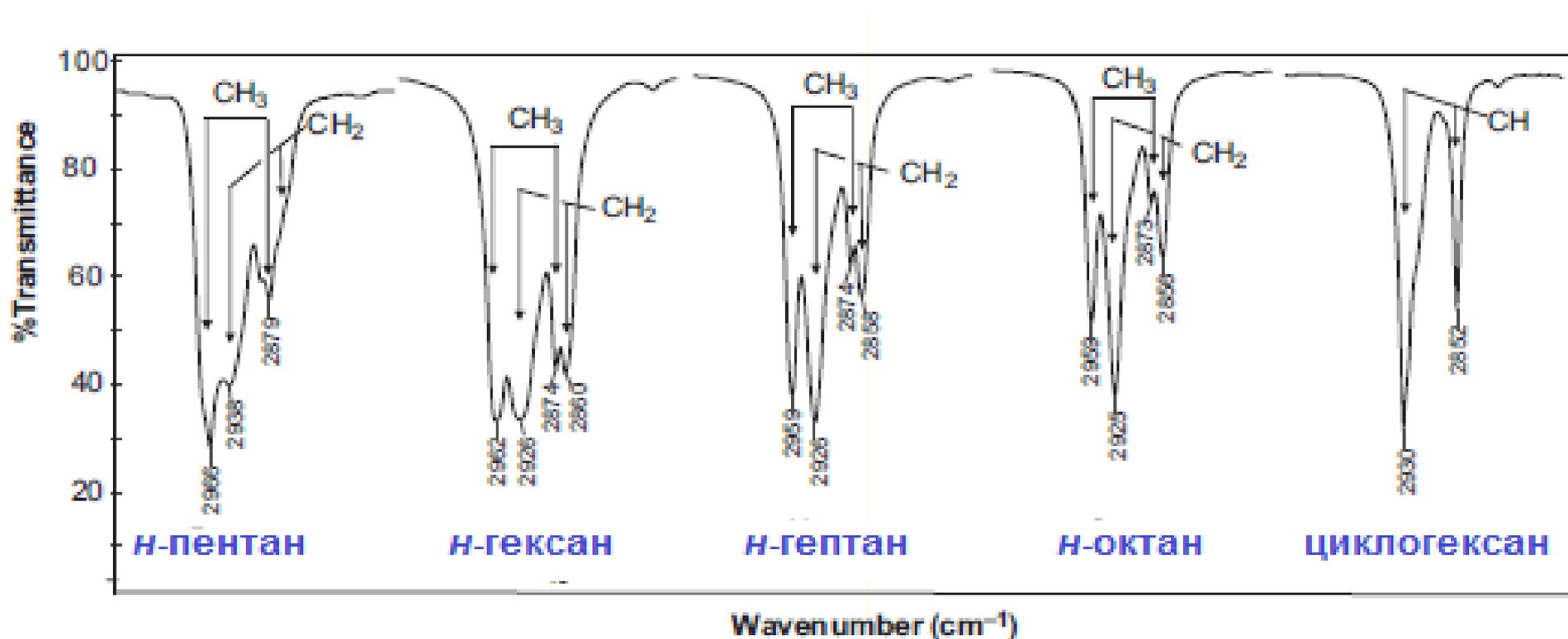


FIGURE 6.5 The infrared and Raman spectra in the CH stretching region are illustrated for n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane, and cyclohexane. Additional bands due to Fermi resonance are clearly observed in the Raman spectra.

Оценочные значения волновых чисел валентных колебаний связей  
С-Н, С-D, С-T.

Силловые постоянные всех связей равны  $K_{C-X} = 9,331 [10^6 \text{ см}^{-2}]$

Молекулы	Двухатомные фрагменты	Приведённые массы ( $m_1+m_2$ )/ $m_1*m_2$	Расчёт $\nu_{C-X}$ $\text{см}^{-1}$	Эксперимент $\nu_{C-X}$ $\text{см}^{-1}$
$\text{CH}_4$	С-Н	0,92	2900	2916
$\text{CD}_4$	С-D	1,71	2117	2108
$\text{CT}_4$	С-T	2,4	1769	1738

Гармоническое приближение,  $\mu$ -приведённая масса

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

Сравнение результатов квантово-химических расчётов геометрии и колебательного спектра метана с экспериментальными данными по длинам связей C-H (в Å) и волновым числам колебаний (см<sup>-1</sup>, в скобках указаны типы симметрии колебаний).

	Хартри-Фок HF/6-31G(d)	Меллер-Плессет MP2/6-31G(d)	Бекке-Ли-Янг-Парр B3LYP/6-31G(d)	Эксперимент
R(C-H)	1,0837	1,0837	1,0933	1,094
$\nu$ CH	3197	3112	3053	2917 (A <sub>1</sub> )
$\delta$ HCN	1703	1626	1594	1534 (E)
$\nu$ CH	3301	3250	3163	3019 (T <sub>2</sub> )
$\delta$ HCN	1488	1414	1374	1306 (T <sub>2</sub> )

# Применение ИК спектроскопии для исследования молекулярной ориентации и степени кристалличности полимеров, которые содержат кристаллические и аморфные области. Для таких измерений используется поляризованное ИК излучение.

в ИК-спектре полипропилена (ПП) имеются хорошо различимые полосы поглощения, отвечающие кристаллической и аморфной фазам (рис. 2.7). Для характеристики функции ориентации кристаллической фазы обычно используются полосы поглощения валентно-деформационных колебаний при 998 или 841  $\text{см}^{-1}$ . Исследование функции ориентации аморфной компоненты может быть основано также на анализе полосы поглощения валентно-деформационного колебания при 973  $\text{см}^{-1}$ , характерной одновременно для аморфной и кристаллической фаз.

Как видно из представленного спектра, изменение направления поляризации сопровождается значительными изменениями в спектре. Деформация сопровождается ориентацией макромолекул в направлении оси вытяжки и, соответственно, увеличением интенсивности полос поглощения для поляризации совпадающей с осью растяжения.

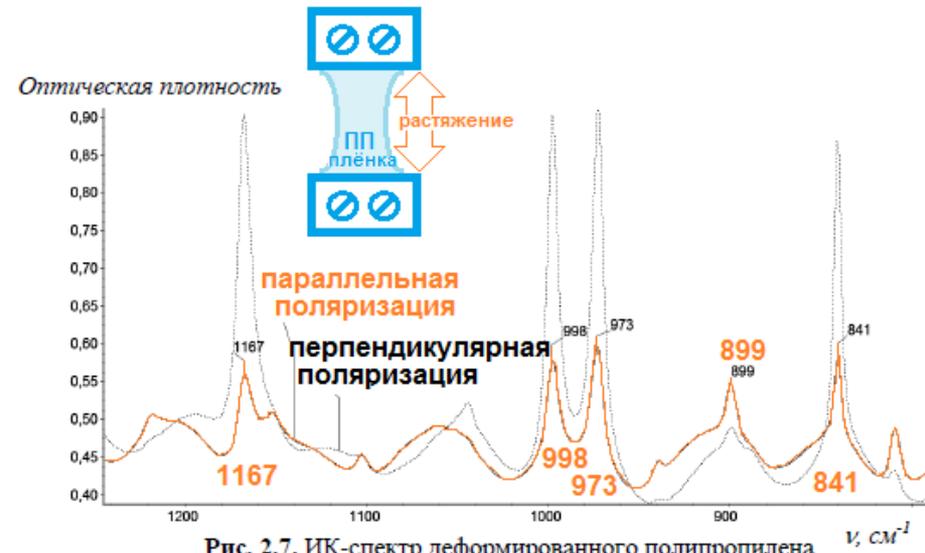
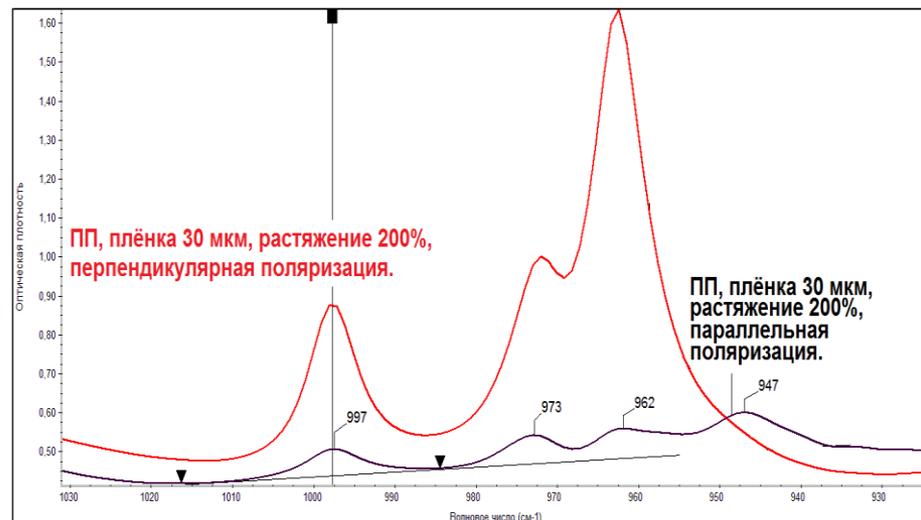
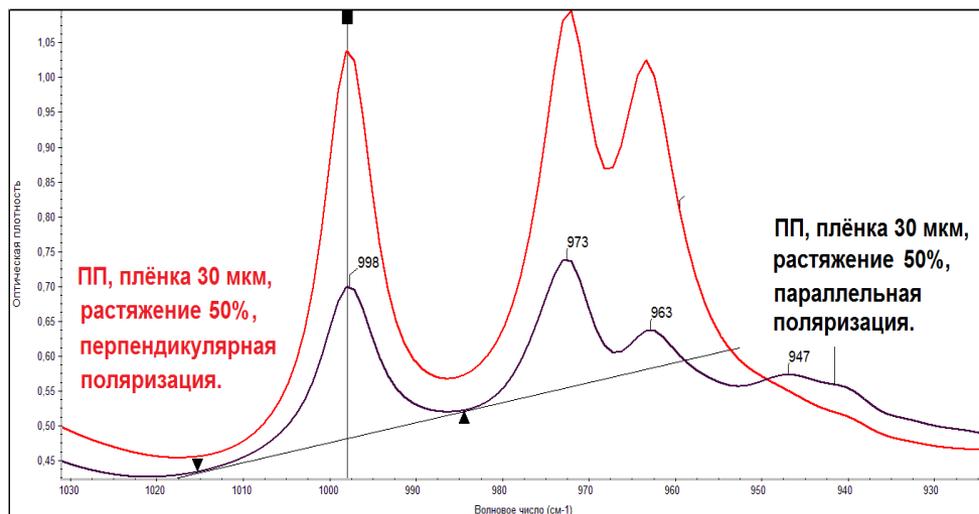


Рис. 2.7. ИК-спектр деформированного полипропилена.

$$\text{Дихроичное отношение} = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}}$$

# Применение ИК спектроскопии для исследования молекулярной ориентации и степени кристалличности полимеров, которые содержат кристаллические и аморфные области. Для таких измерений используется поляризованное ИК излучение.

Дехант И. и др. «ИК спектроскопия полимеров» М., Химия, 1976.



в ИК-спектре полипропилена (ПП) имеются хорошо различимые полосы поглощения, отвечающие кристаллической и аморфной фазам (рис. 2.7). Для характеристики функции ориентации кристаллической фазы обычно используются полосы поглощения валентно-деформационных колебаний при **998** или **841** см<sup>-1</sup>. Исследование функции ориентации аморфной компоненты может быть основано также на анализе полосы поглощения валентно-деформационного колебания при 973 см<sup>-1</sup>, характерной одновременно для аморфной и кристаллической фаз.

Как видно из представленного спектра, изменение направления поляризации сопровождается значительными изменениями в спектре. Деформация сопровождается ориентацией макромолекул в направлении оси вытяжки и, соответственно, увеличением интенсивности полос поглощения для поляризации совпадающей с осью растяжения.

# Определение степени кристалличности ПЭ.

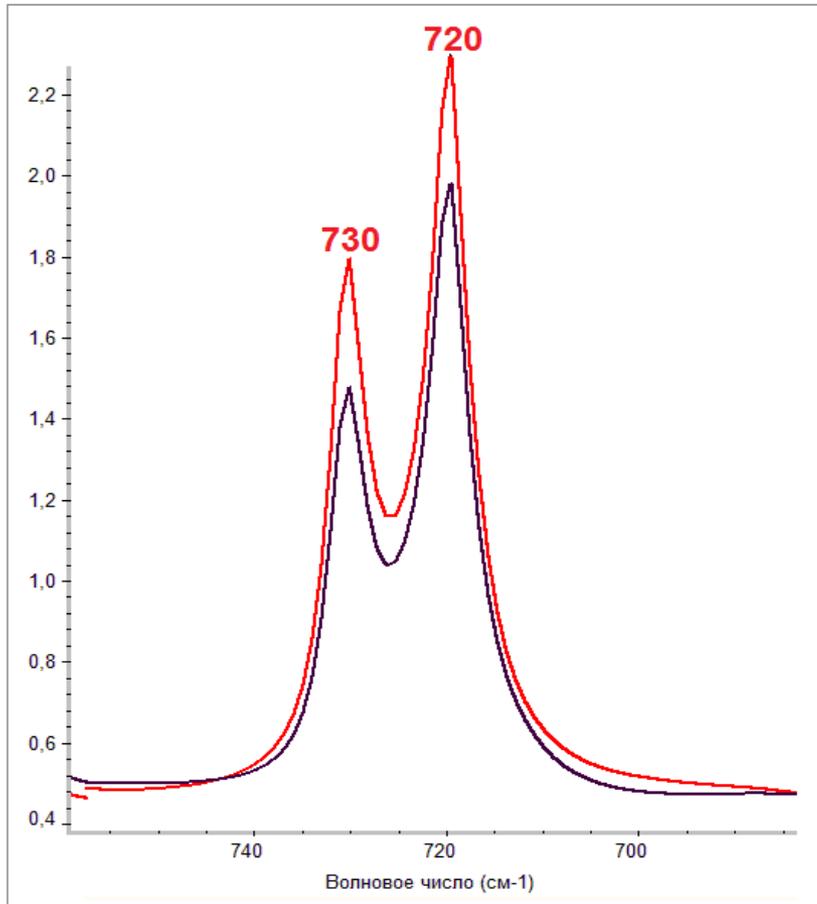


Fig. 6.14. The nature of the  $B_{1g}/B_{2g}$  rocking doublet modes in polyethylene: (a) the rocking vibration of a single chain viewed along the chain axis. For simplicity the motions of the carbon atoms are not shown. The broad arrow indicates the direction of the instantaneous dipole moment, which is the vector sum of those due to the four C—H bonds; (b) the bond dipole changes resolved parallel and perpendicular to the projected C—C bond direction; (c) the two allowed phase relationships of the vibrations of the two chains in the unit cell for factor group modes and the corresponding net dipole changes.

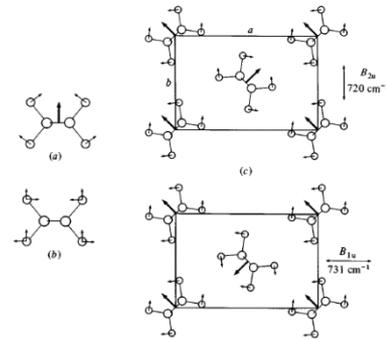
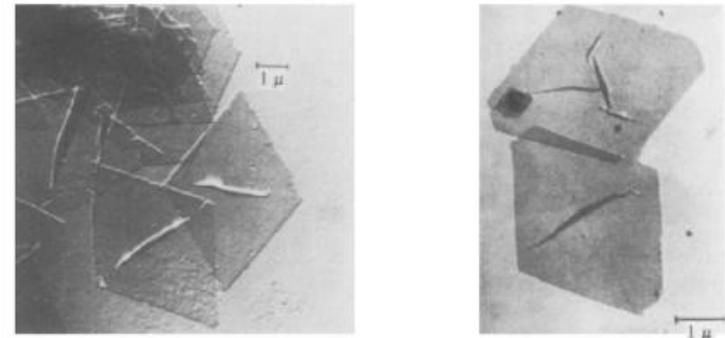


Fig. 6.18. Electron micrographs of single crystals of polyethylene crystallized from dilute solution in xylene: (a) diamond-shaped crystals; (b) truncated crystals. (From (a) V. F. Holland and P. H. Lindenmeyer, *Journal of Polymer Science* 57 589 (1962); (b) D. J. Blundell *et al.*, *Journal of Polymer Science B* 4 481 (1966). Copyright © (a) (1962) (b) (1966) John Wiley & Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

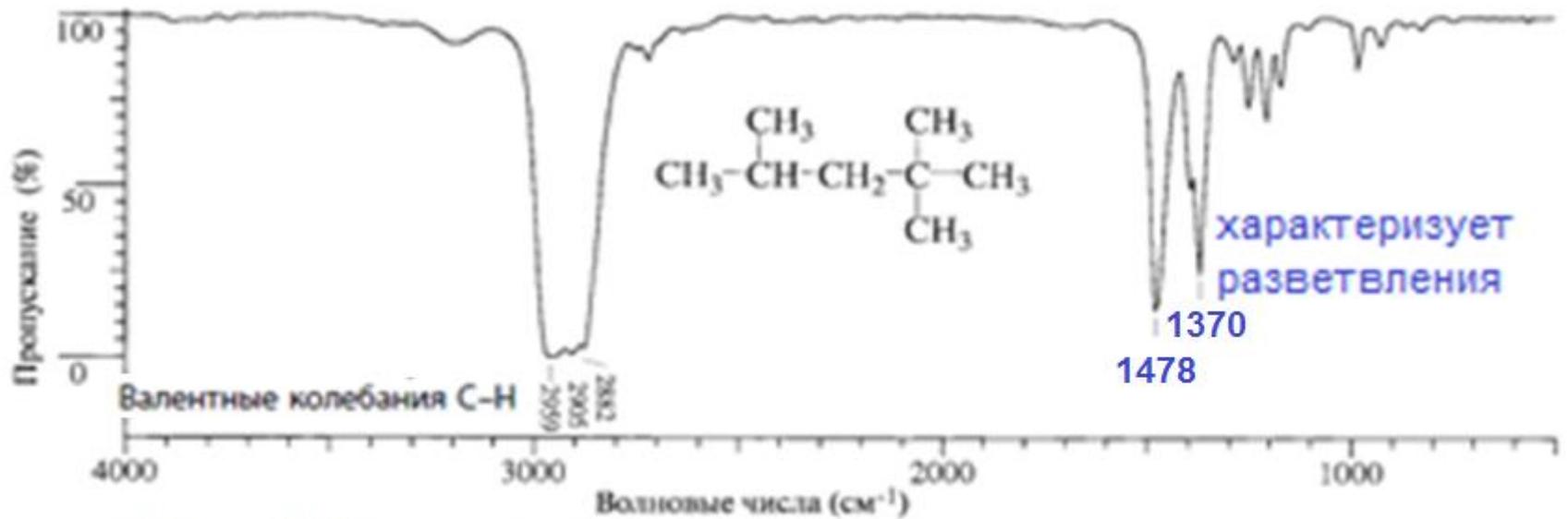


Введение в специальность (a)  
Тарасевич Б.Н.

(b)

# Алканы. ИК спектр изооктана.

Тарасевич Б.Н. МГУ



ИК-Спектр 2,2,4-триметилпентана (изооктана).

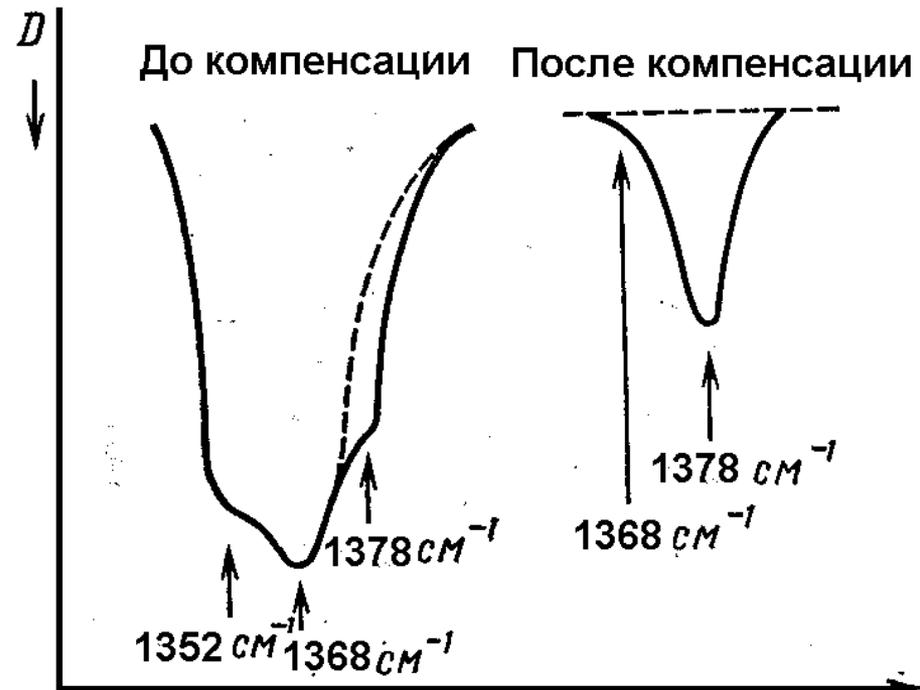
Видны перекрывающиеся дублеты для *tert*-бутильной и изопропильной групп в области 1400–1340 см<sup>-1</sup>.

Обратите внимание на отсутствие полос(ы) маятниковых колебаний метиленовых групп в области 1000–800 см<sup>-1</sup>

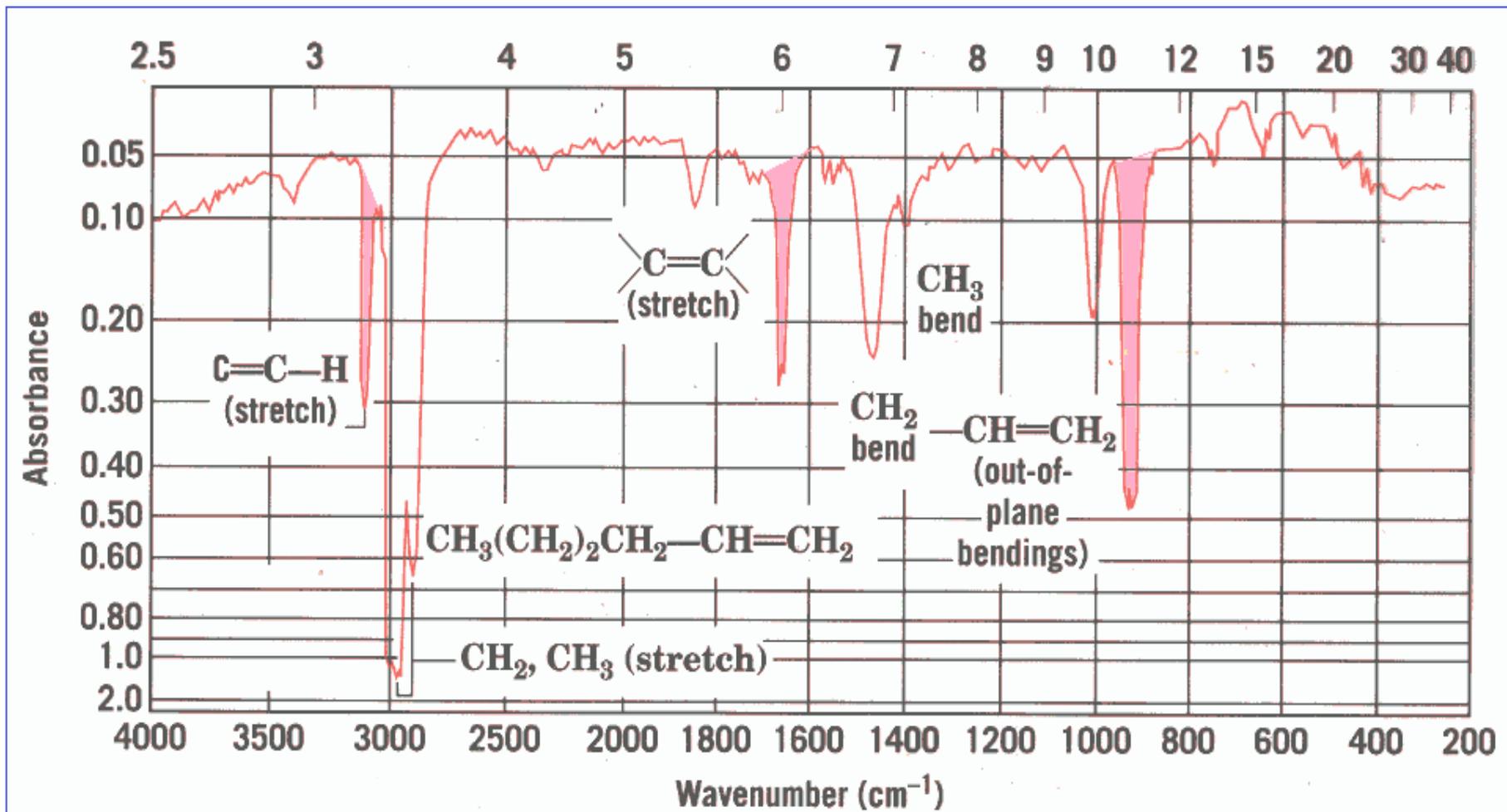
## Проблема разветвлённости полиэтилена.

В ПЭВД (низкой плотности, разветвлённый) имеется 15-25 ответвлений на 1000 атомов С, в ПЭНД 3-6 (жёсткий, линейный), что сказывается на его свойствах.

Количественно степень разветвленности ПЭ определяют как число концевых метильных групп, приходящееся на 100 или 1000 атомов углерода полимерной цепи ( $\text{CH}_3/100 \text{ C}$ ). Для такого определения используют колебание  $\delta_s(\text{CH}_3)$  с частотой  $1378 \text{ cm}^{-1}$ . Так как эта полоса перекрывается более интенсивным поглощением  $1368\text{-}1352 \text{ cm}^{-1}$ , то его компенсируют с помощью клиновидной плёнки из очень высокомолекулярного полиэтилена низкого давления или из полиметилена. При этом удается полностью скомпенсировать дублет при  $1368$  и  $1352 \text{ cm}^{-1}$  и получить неискаженную симметричную полосу колебаний  $\text{CH}_3$  группы в разветвлениях. Интенсивность этой полосы прямо пропорциональна концентрации  $\text{CH}_3$  групп. После построения соответствующей градуировки метод позволяет определять содержание  $\text{CH}_3$  групп.



# Алкены. ИК спектр гексена-1.



## Алкены. ИК спектр додецена-1.

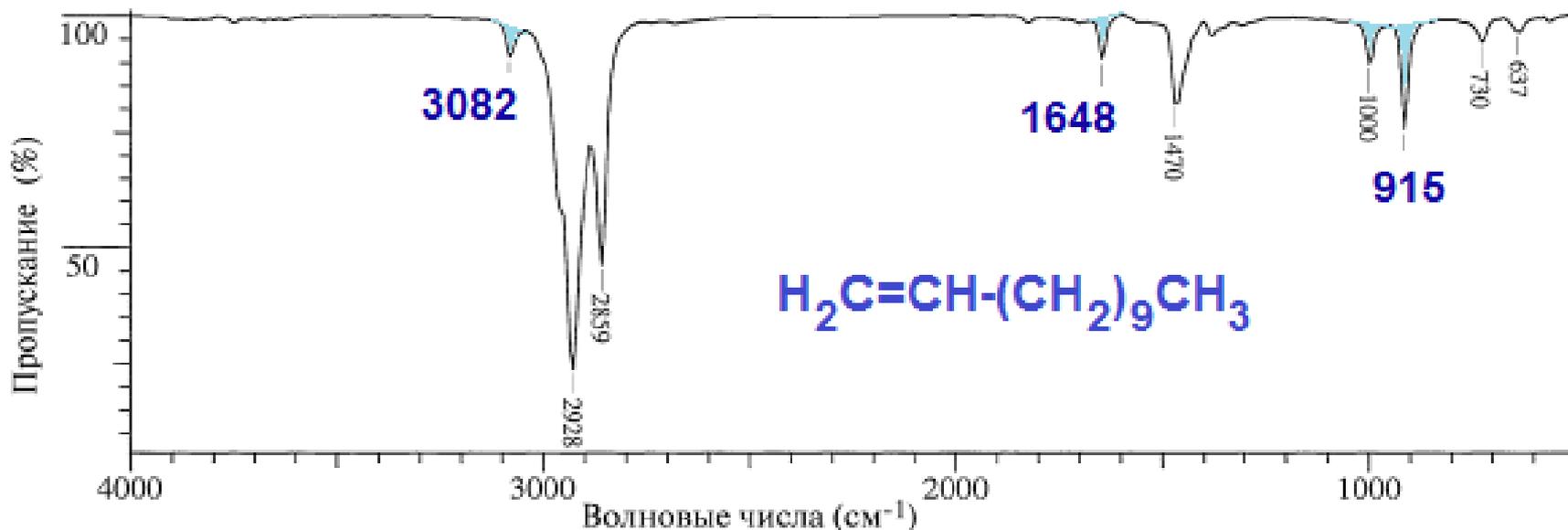


Рис. 2.10. ИК-Спектр додецена-1.

Валентные колебания C-H

Обратите внимание на полосу

3082  $\text{cm}^{-1}$  валентного колебания C-H в алкеновом звене. Валентное колебание

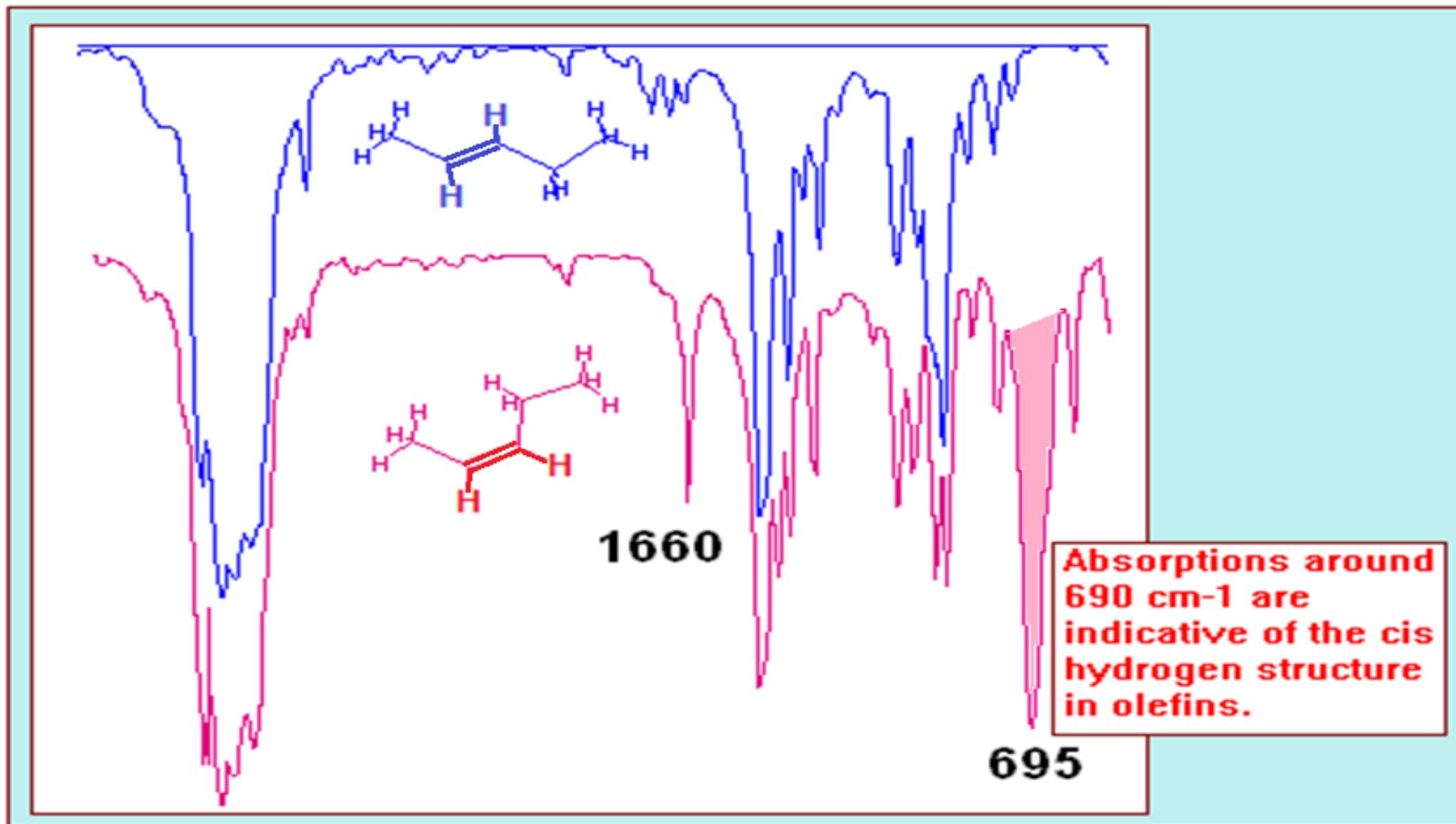
C=C проявляется при частоте 1648  $\text{cm}^{-1}$ ,

внеплоскостное деформационное колебание C-H 1000  $\text{cm}^{-1}$ , (в алкеновом звене)

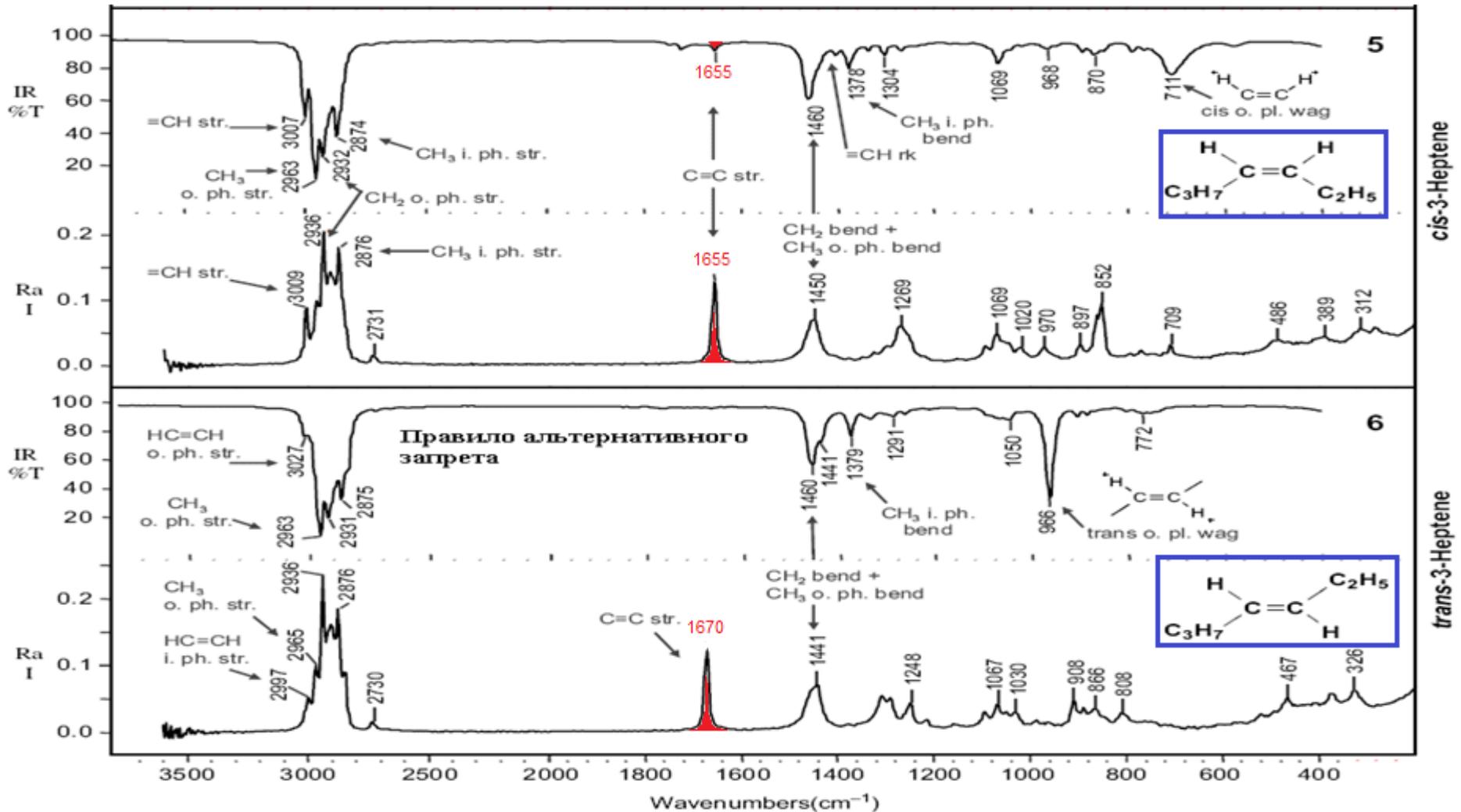
915  $\text{cm}^{-1}$ . Маятниковое колебание метиленовой группы 730  $\text{cm}^{-1}$

## Сравнение ИК спектров *цис*- и *транс*- пентенов-2.

В случае симметричной *транс*- структуры интенсивность полосы валентных колебаний C=C ниже.

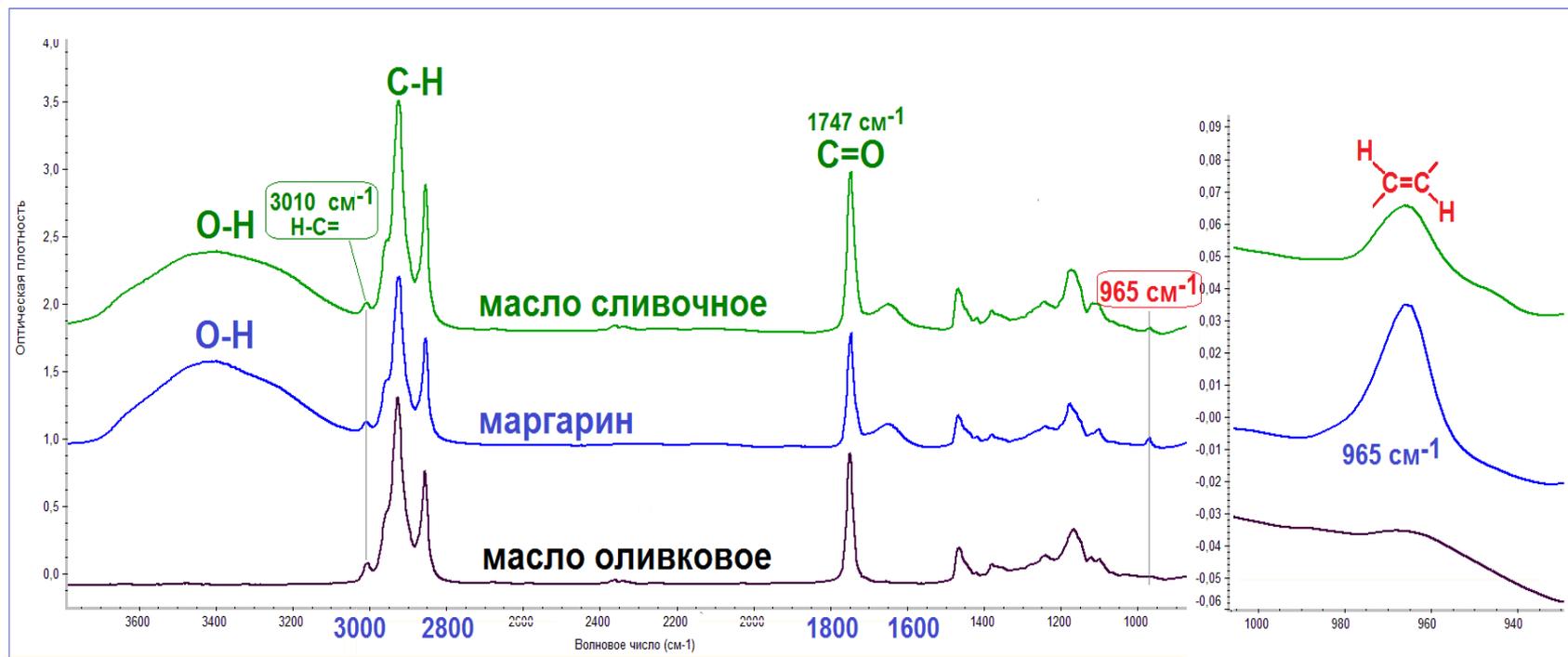


# ИК спектры и спектры КР *цис*- и *транс*-гептена.



# ИК спектры пищевых масел применяют для исследования проблемы *транс*-изомеров.

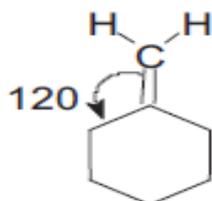
(Замечание о методических вопросах).



- Современные исследования показали, что *транс*-изомеры нарушают работу ферментов, отрицательно влияют на клеточные мембраны, увеличивают уровень холестерина в крови и приводят к другим негативным последствиям.

# Циклические алкены (Ларкин, с. 84).

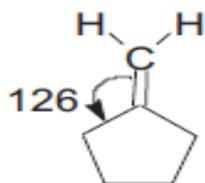
Характер влияния кинематического фактора на волновое число может быть как линейным, так и нелинейным силовая  $const$  пропорциональна  $\cos \alpha$ ,  $\alpha$  угол между связями.



Calc ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1639

Obs ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1651

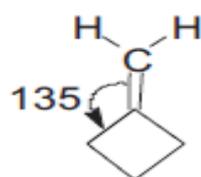
**COST** -0,5



1661

1657

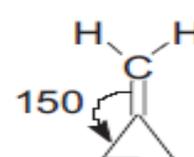
**COST** -0,59



1696

1678

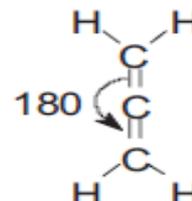
**COST** -0,71



1756

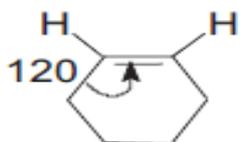
1736

**COST** -0,87



1957

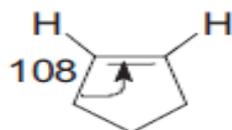
**COST** -1



Calc ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1636

Obs ( $\text{cm}^{-1}$ ) 1646

**COST** -0,5



1606

1611

**COST** -0,31



1587

1566

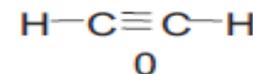
**COST** 0



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
$K_{\text{C}=\text{C}}=\text{Const}$	<b>Частоты понижаются по чисто кинематическим причинам.</b>			
R = F	1654	1728	1788	1872
$K_{\text{C}=\text{C}}$	14,2	15,0	16,6	18,6
<b>Частоты увеличиваются электронный фактор &gt; кинематического эффекта.</b>				

## Диены. ИК спектр изопрена.

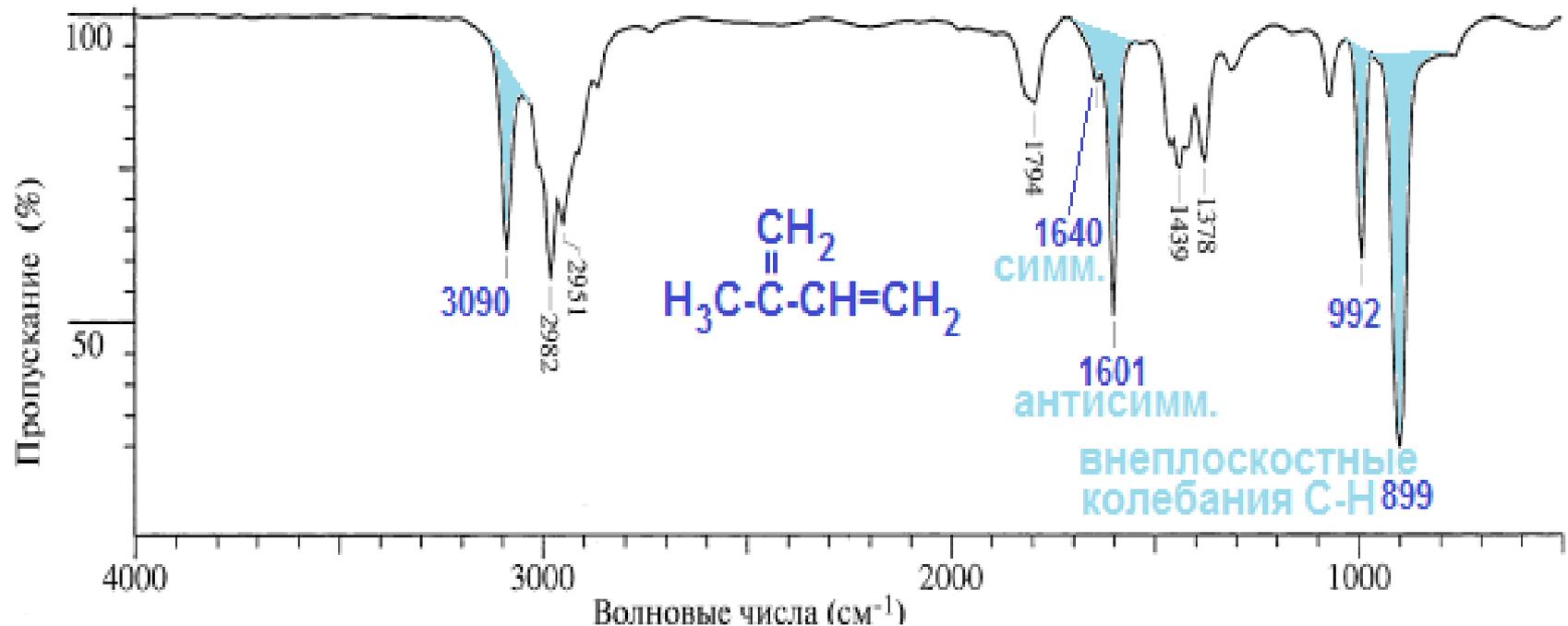
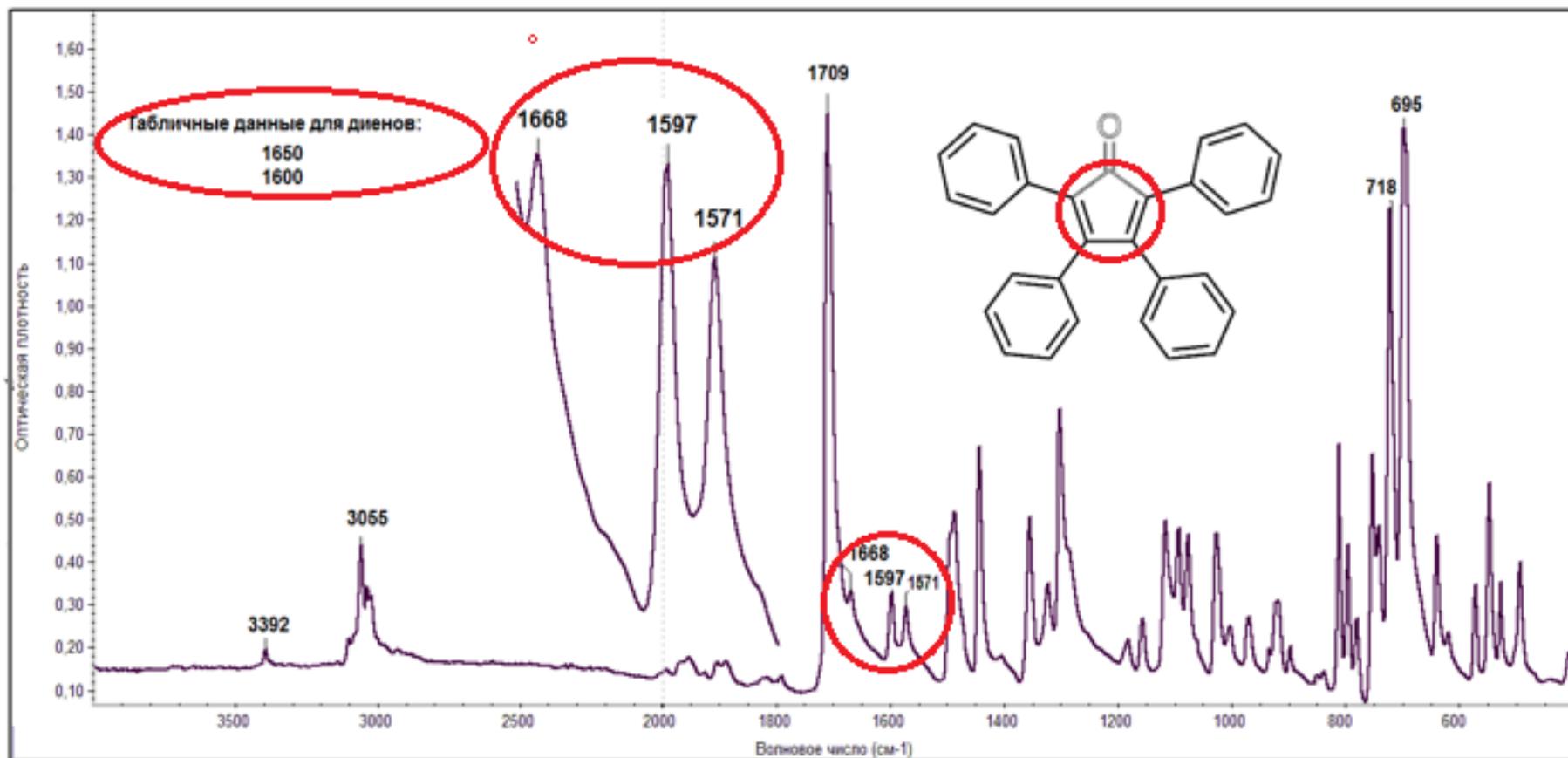


Рис. 2.11. ИК-Спектр изопрена.

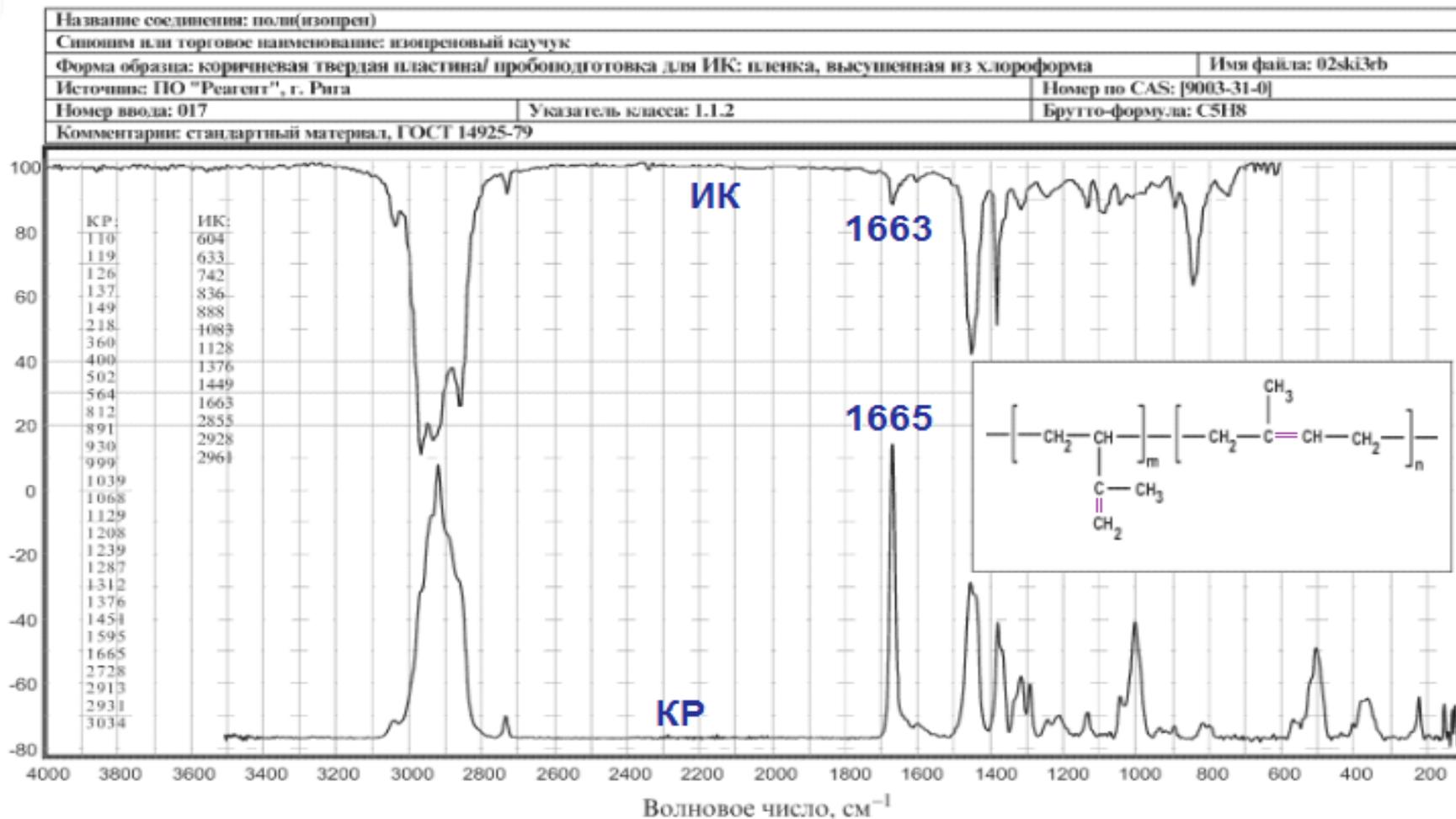
Валентное колебание C-H (=C-H) 3090 см<sup>-1</sup>; валентные колебания сопряженной системы C=C-C=C: симметричное 1640 см<sup>-1</sup> (слабая), антисимметричное 1601 см<sup>-1</sup> (сильная); деформационные внеплоскостные колебания C-H: 992 и 899 см<sup>-1</sup>

# ИК спектр циклического диена – тетрафенилциклопентадиенона (циклона).



# Диены. ИК и КР спектры изопренового каучука СКИ-3.

(см. слайд 19, цис, транс. Сравнение ИК и КР)



## Алкины. ИК спектр гептина-1.

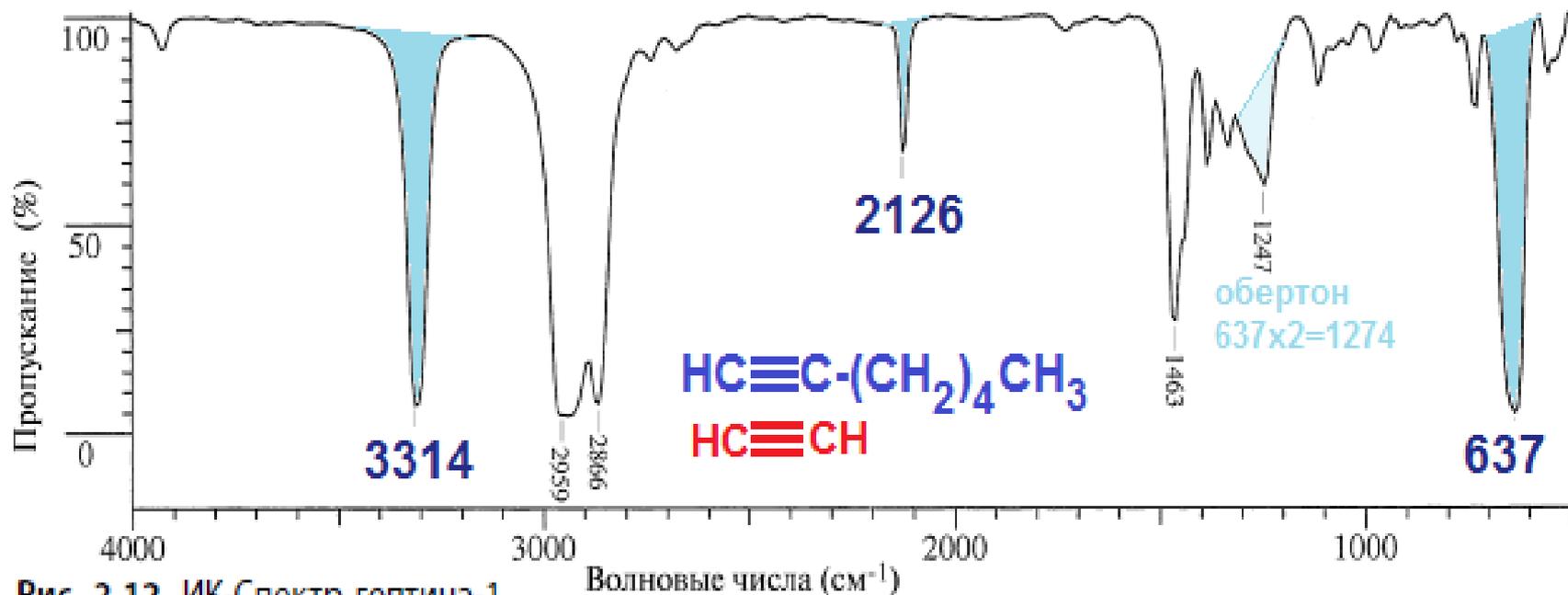
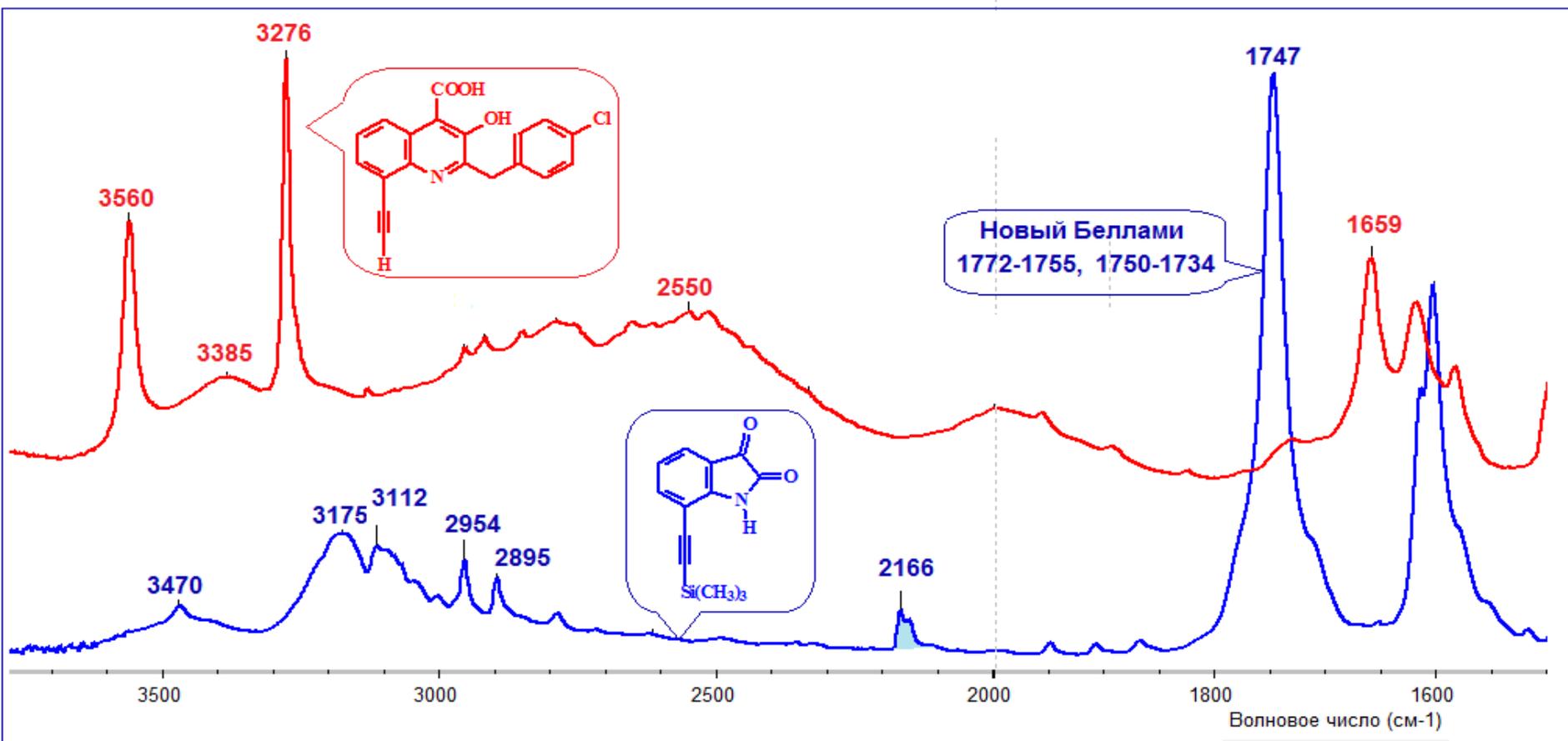


Рис. 2.12. ИК-Спектр гептина-1.

Валентное колебание  $\equiv\text{C}-\text{H}$  3314 см<sup>-1</sup>; валентные колебания алкильных  $\text{C}-\text{H}$  2960–2860 см<sup>-1</sup>  
валентное колебание  $\text{C}\equiv\text{C}$  2126 см<sup>-1</sup>, деформационные колебания  $\text{C}-\text{H}$  (1450–1360 см<sup>-1</sup>): 1463 см<sup>-1</sup> ( $\delta_s$  CH<sub>2</sub>), 1450 см<sup>-1</sup> ( $\delta_{as}$ , CH<sub>3</sub>); обертон деформационного колебания  $\delta_{as} \equiv\text{C}-\text{H}$  1247 см<sup>-1</sup>; основное деформационное колебание  $\equiv\text{C}-\text{H}$  637 см<sup>-1</sup>

# Проявление тройной связи в ИК спектрах реальных соединений.

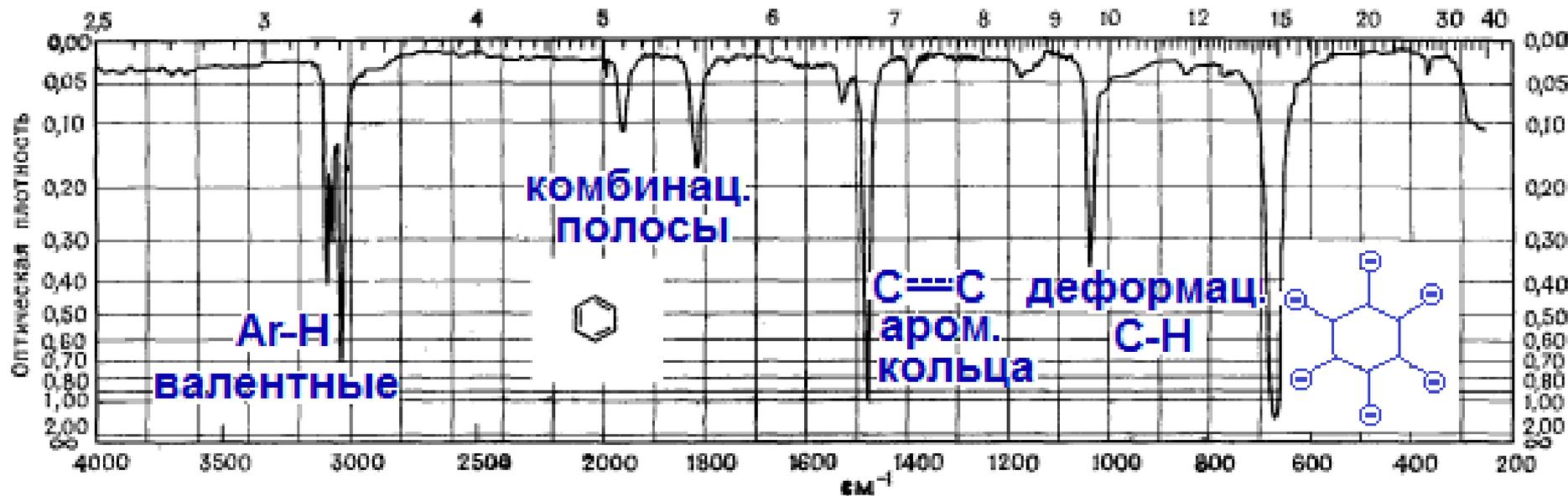
Тарасевич Б.Н. МГУ



# 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  $C_6H_6$   $3n-6 = 30$ .

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

(Ларкин с 87)

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

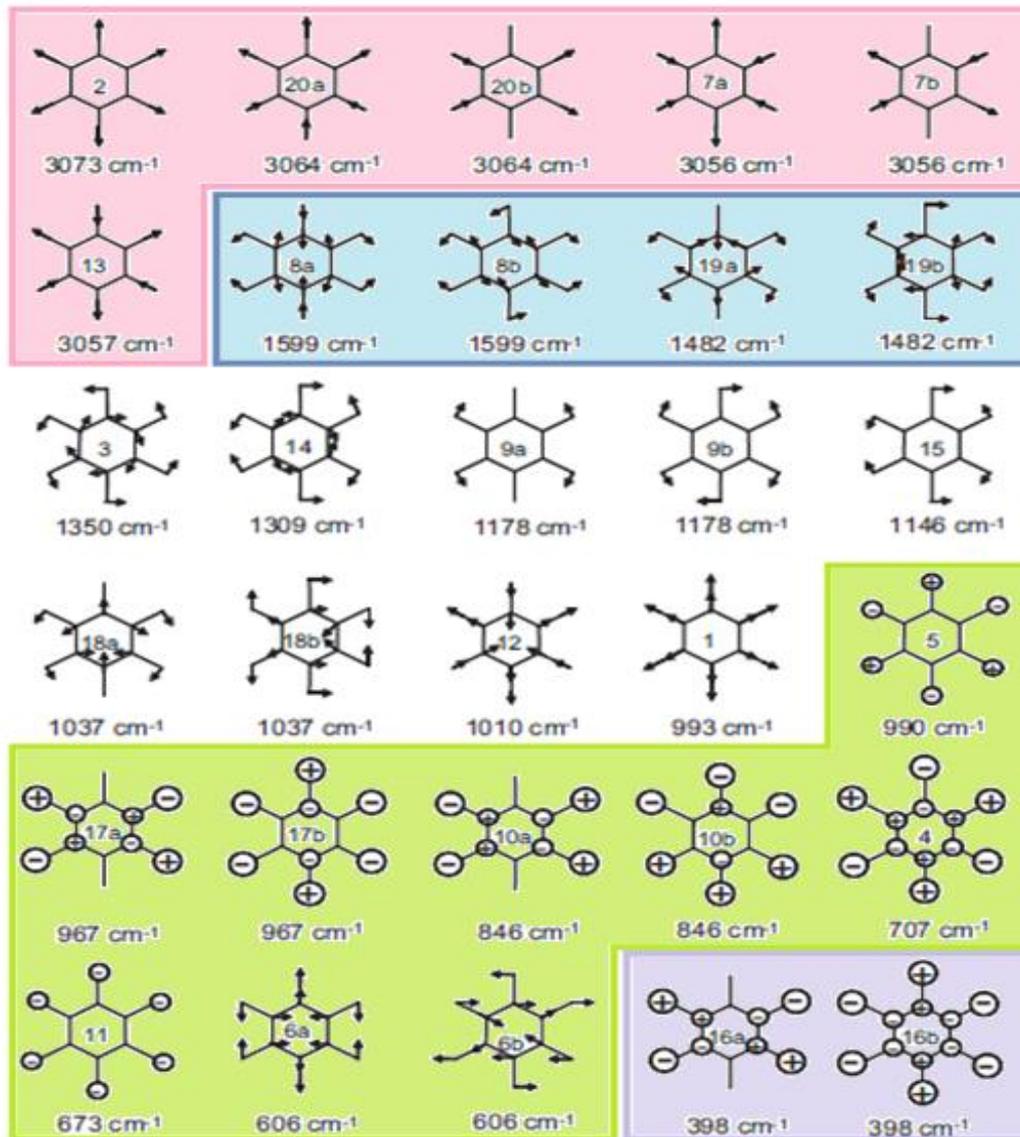
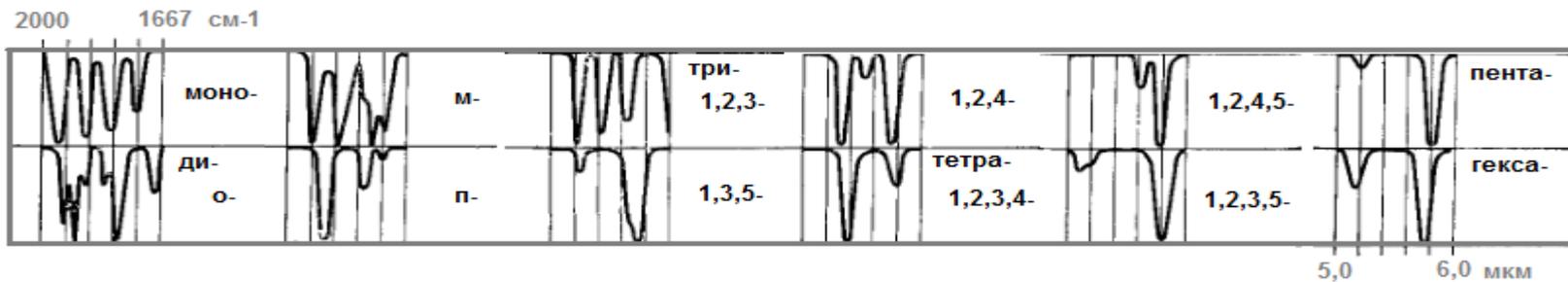
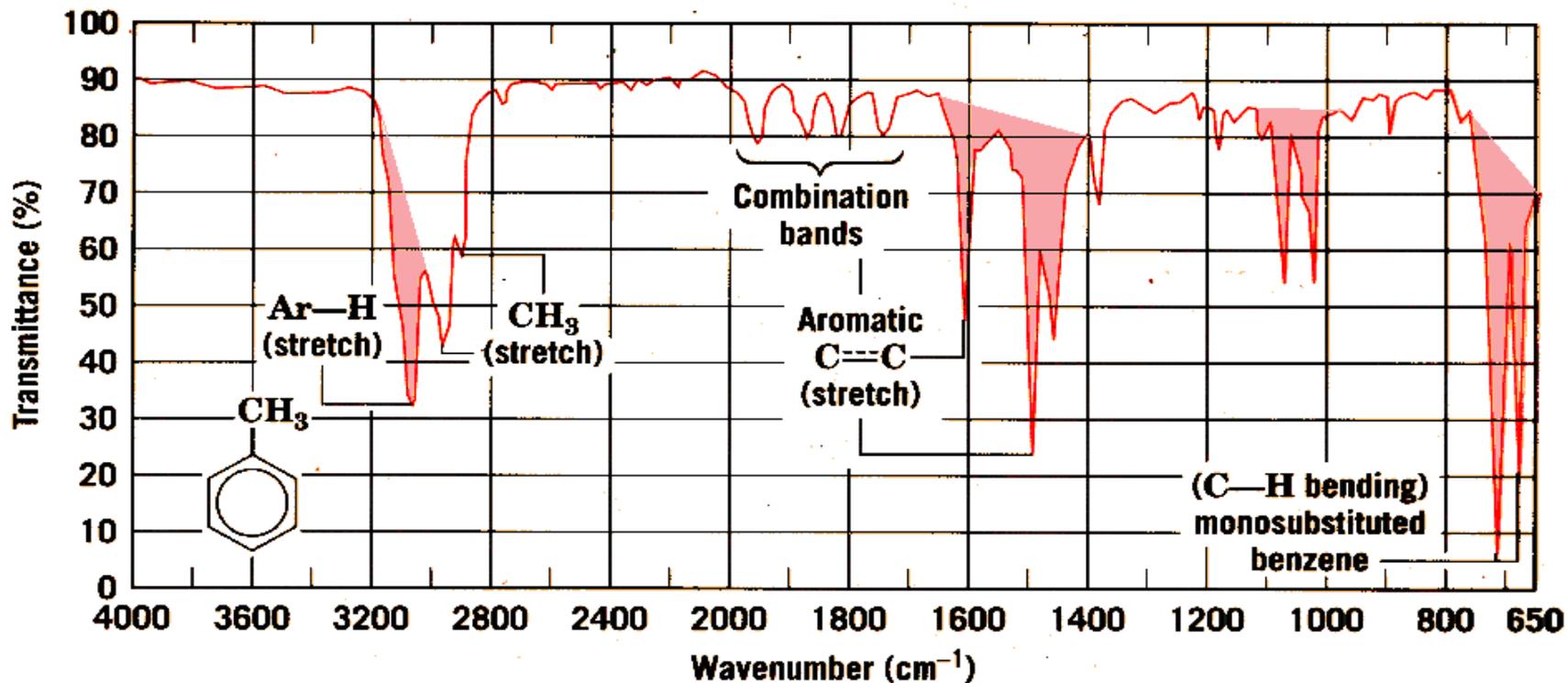


FIGURE 6.12 Approximate vibrational modes of benzene adapted from (M.A. Palafox, Int. J. Quant. Chem., 77, 661–684, 2000). The electronic structure was determined using density functional method with a 6–31G\* basis set. Out-of-plane molecular vibrations are depicted using + and – to indicate out of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

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



## Моноядерные ароматические углеводороды. ИК спектр о-ксилола.

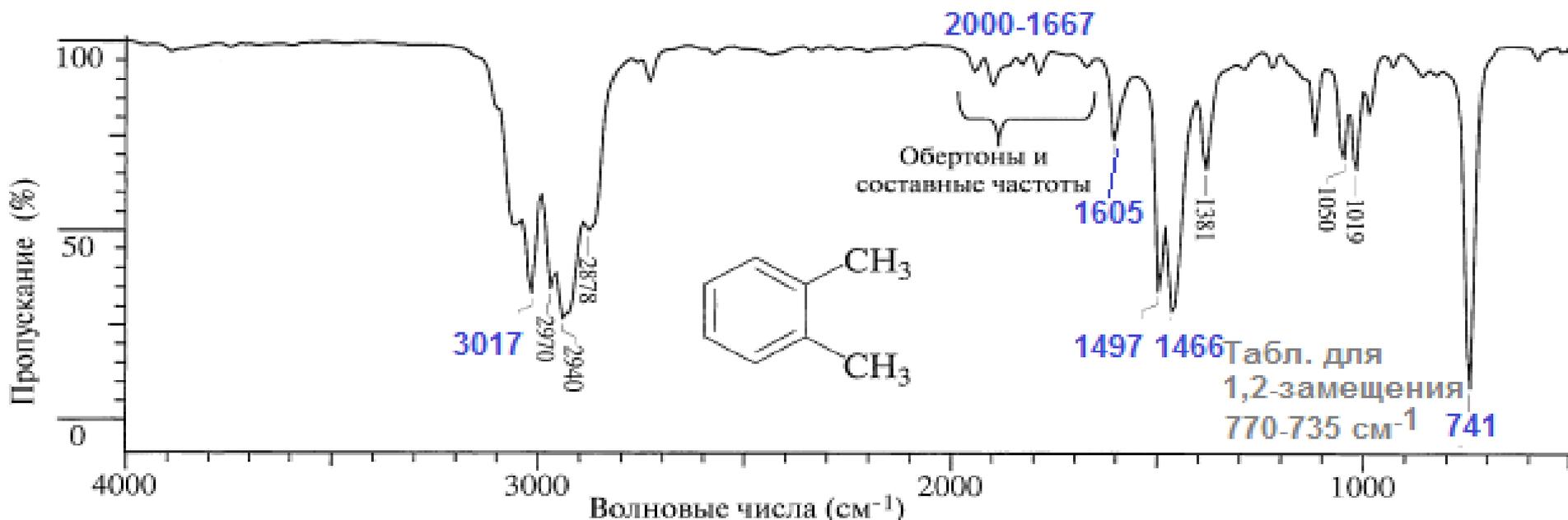
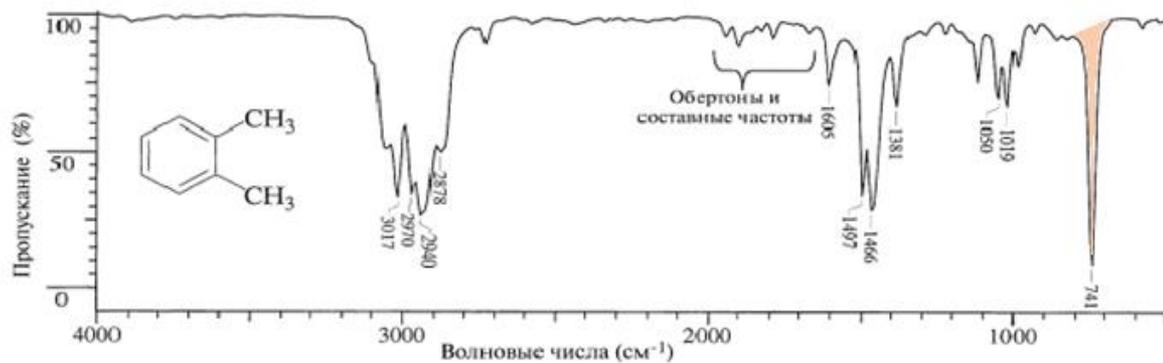
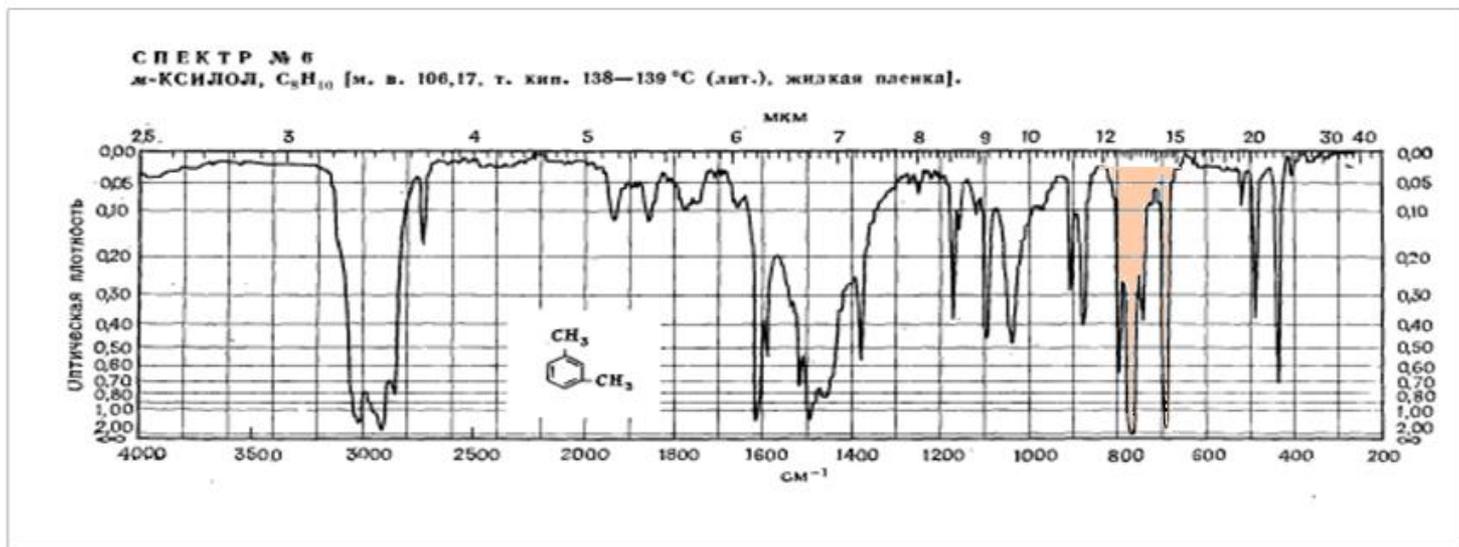


Рис. 2.13. ИК-Спектр о-ксилола.

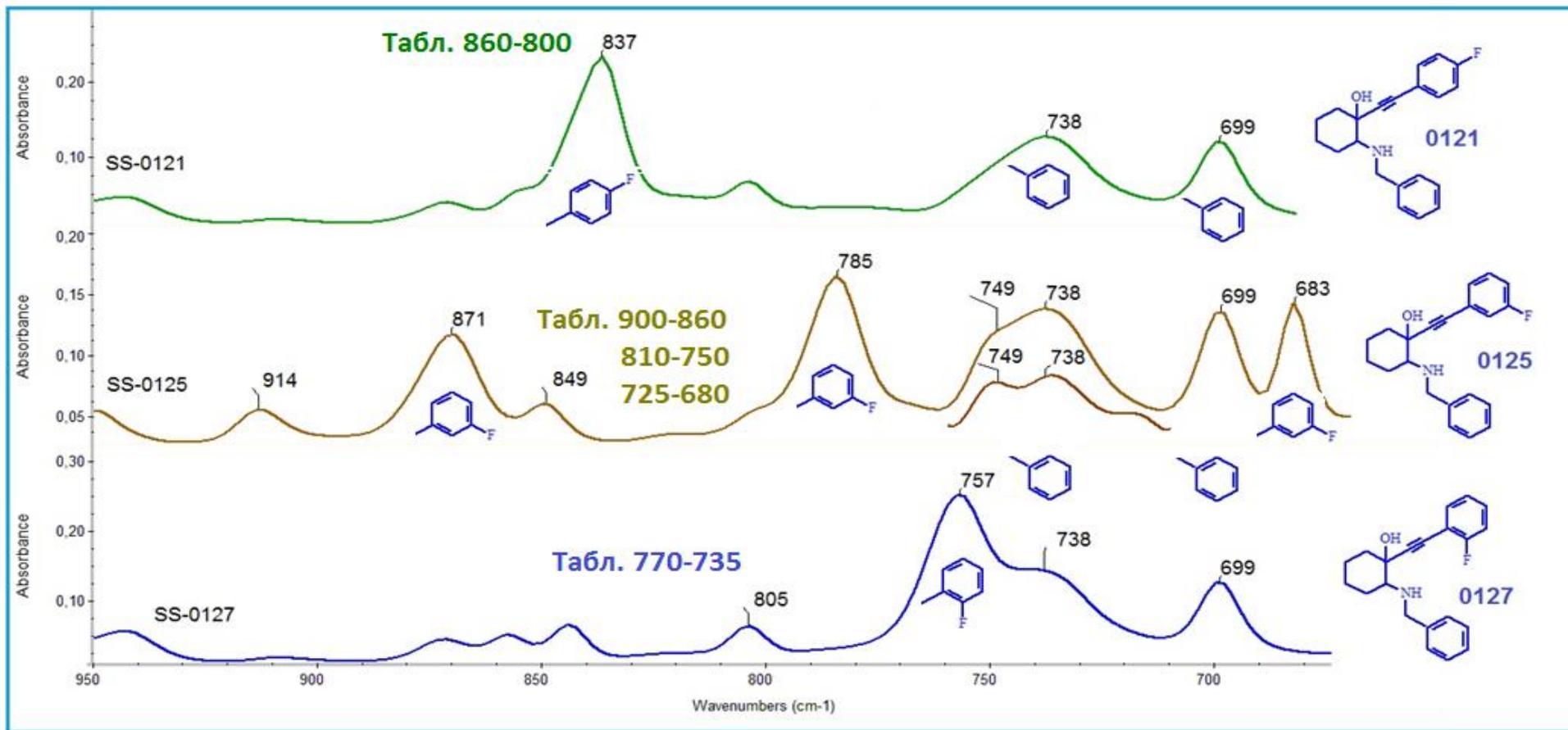
Валентные колебания ароматических C–H:  $3017 \text{ cm}^{-1}$ ; валентные колебания метильных C–H:  $2970, 2940, 2878 \text{ cm}^{-1}$ ; обертоны или составные полосы:  $2000\text{--}1667 \text{ cm}^{-1}$ ; валентные колебания C–C кольца:  $1605, 1497, 1466 \text{ cm}^{-1}$ ; плоскостные деформационные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

# Моноядерные ароматические углеводороды, сравнение ИК спектров о- и м-ксилолов.



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

Тарасевич Б.Н. МГУ



## 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 .

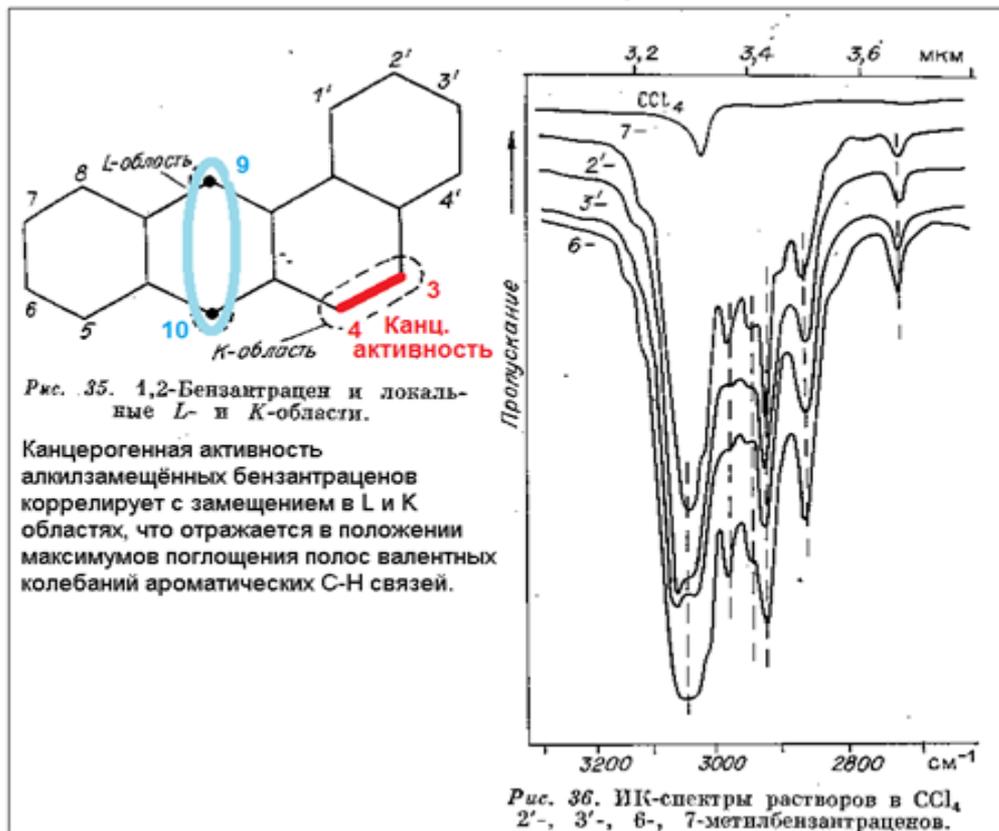
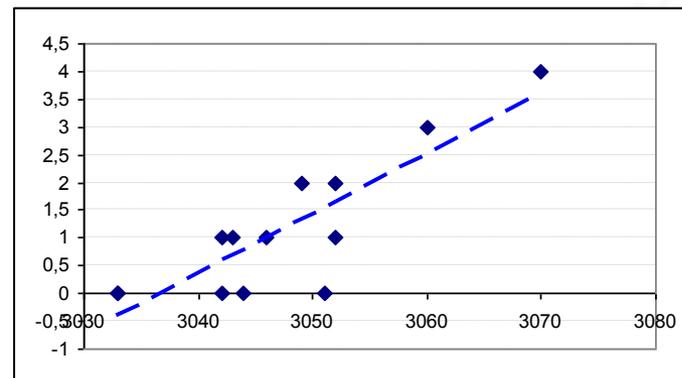


Рис. 36. ИК-спектры растворов в  $CCl_4$  2'-, 3'-, 6-, 7-метилбензантраценов.

Корреляция структуры алкилзамещённых бензантраценов с их канцерогенной активностью.

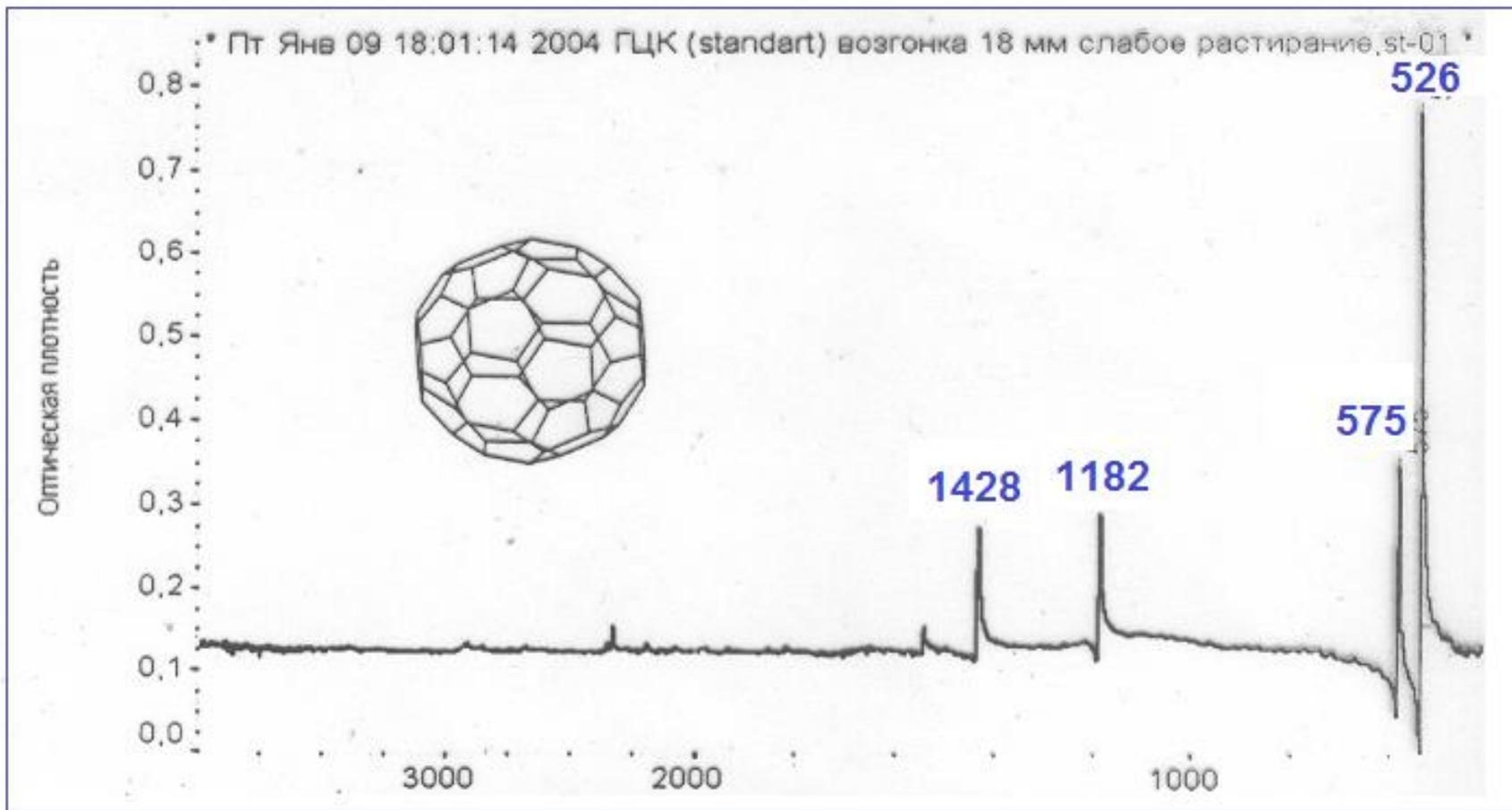
Положение замещения метильными группами	$\nu$ , $cm^{-1}$	Появление раковых опухолей	
		Кожа	Внутренние органы
—	3053	0	0
2'	3044	0	0
3'	3042	0	0
1'	3051	0	0
4'	3054	0	0
3	3052	+	++
4	3054	+	++
9	3050	+++	++++
10	3060	++++	+++++
3',6	3033	0	0
3,7	3033	0	0
9,10	3070	+++++	+++++



ИК спектр фуллера  $C_{60}$ , симметрия  $I_h$ .

Типы симметрии нормальных колебаний:

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



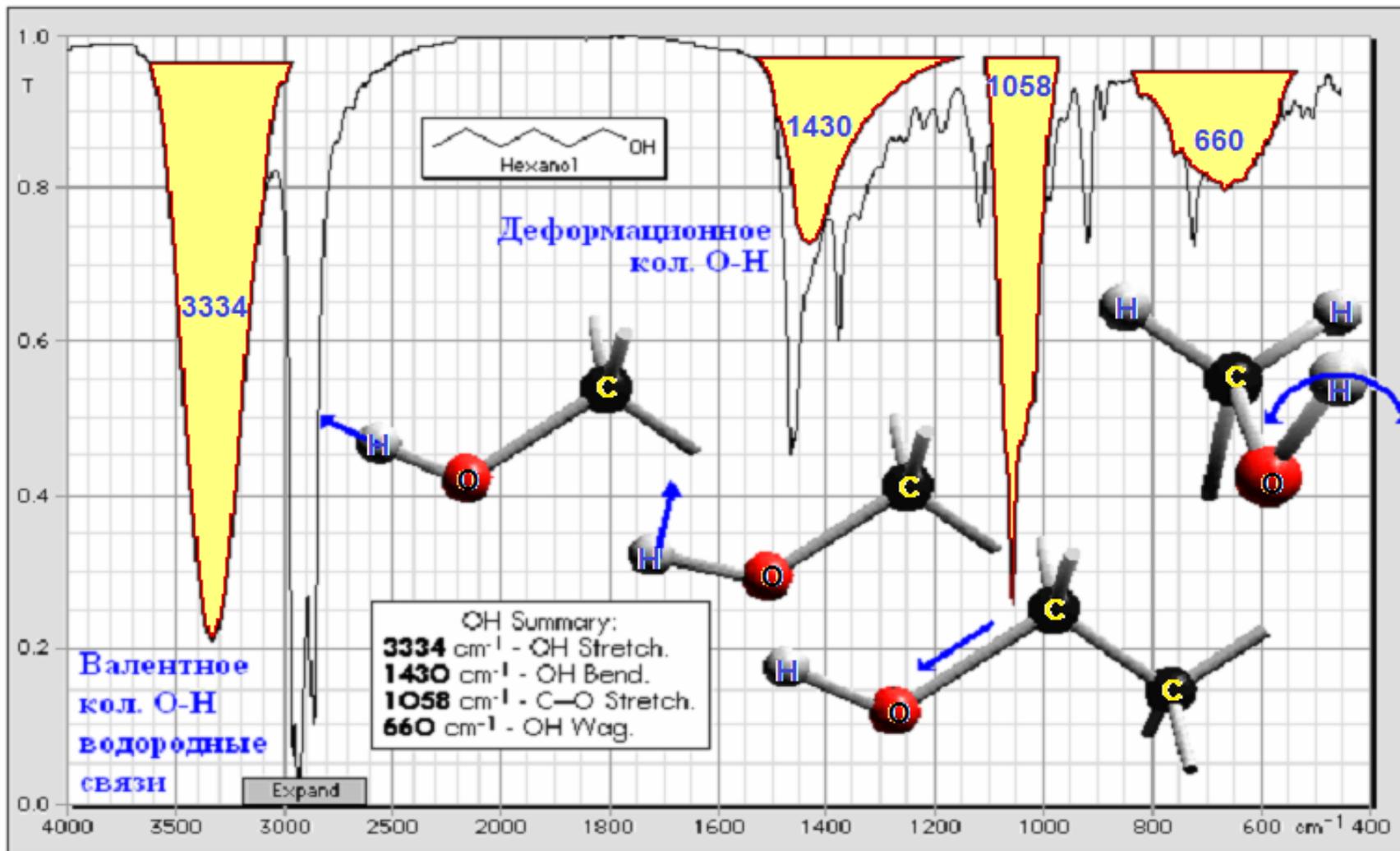
Тарасевич Б.Н. МГУ

Тарасевич Б.Н. МГУ

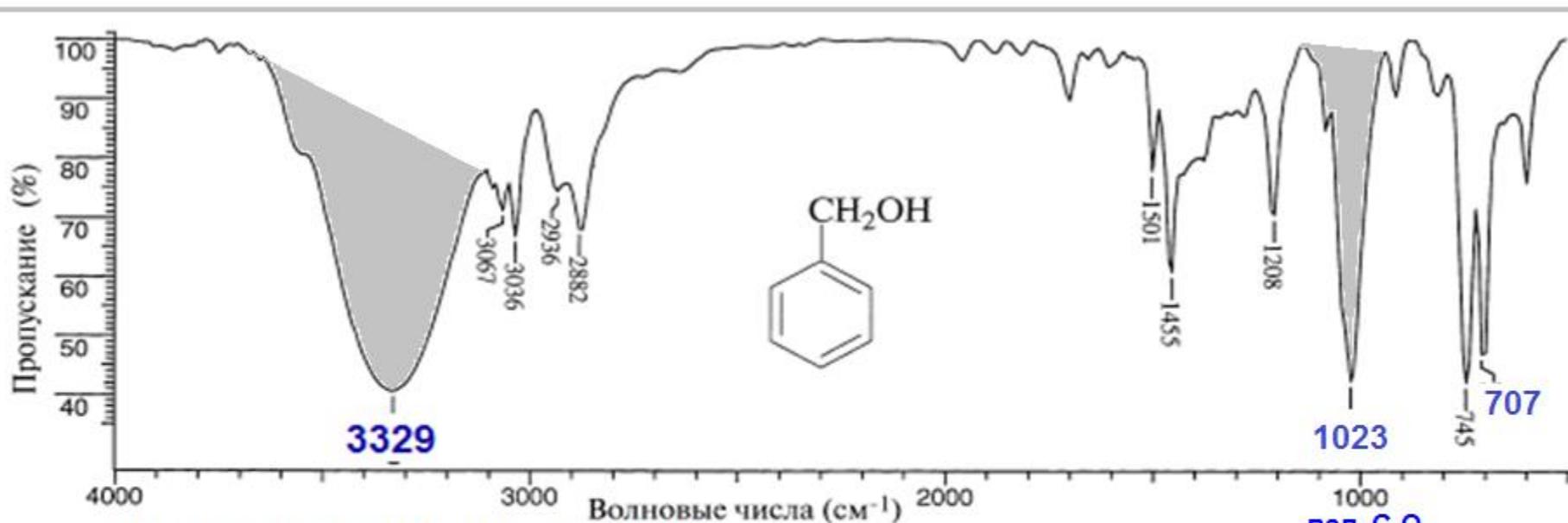
# Проявление колебаний ОН групп в ИК спектрах.

Тарасевич Б.Н. МГУ

# ИК спектр гексанола-1. Колебания гидроксильной группы.



# Спирты и фенолы. ИК спектр бензилового спирта.



**Рис. 2.16.** ИК-Спектр бензилового спирта.

Валентное колебание группы О–Н, связанной водородной связью:  $3329\text{ см}^{-1}$ ; 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  $\text{CH}_2$  около  $1471\text{ см}^{-1}$ ; деформационное колебание О–Н, вероятно, усиленное плоскостным деформационным колебанием С–Н:  $1209\text{ см}^{-1}$ ; валентное колебание С–О первичного спирта  $1023\text{ см}^{-1}$ ; внеплоскостное колебание ароматических С–Н:  $745\text{ см}^{-1}$ ; деформационное колебание С–С ароматического кольца:  $707\text{ см}^{-1}$

**вал. С-О  
первичного  
спирта**

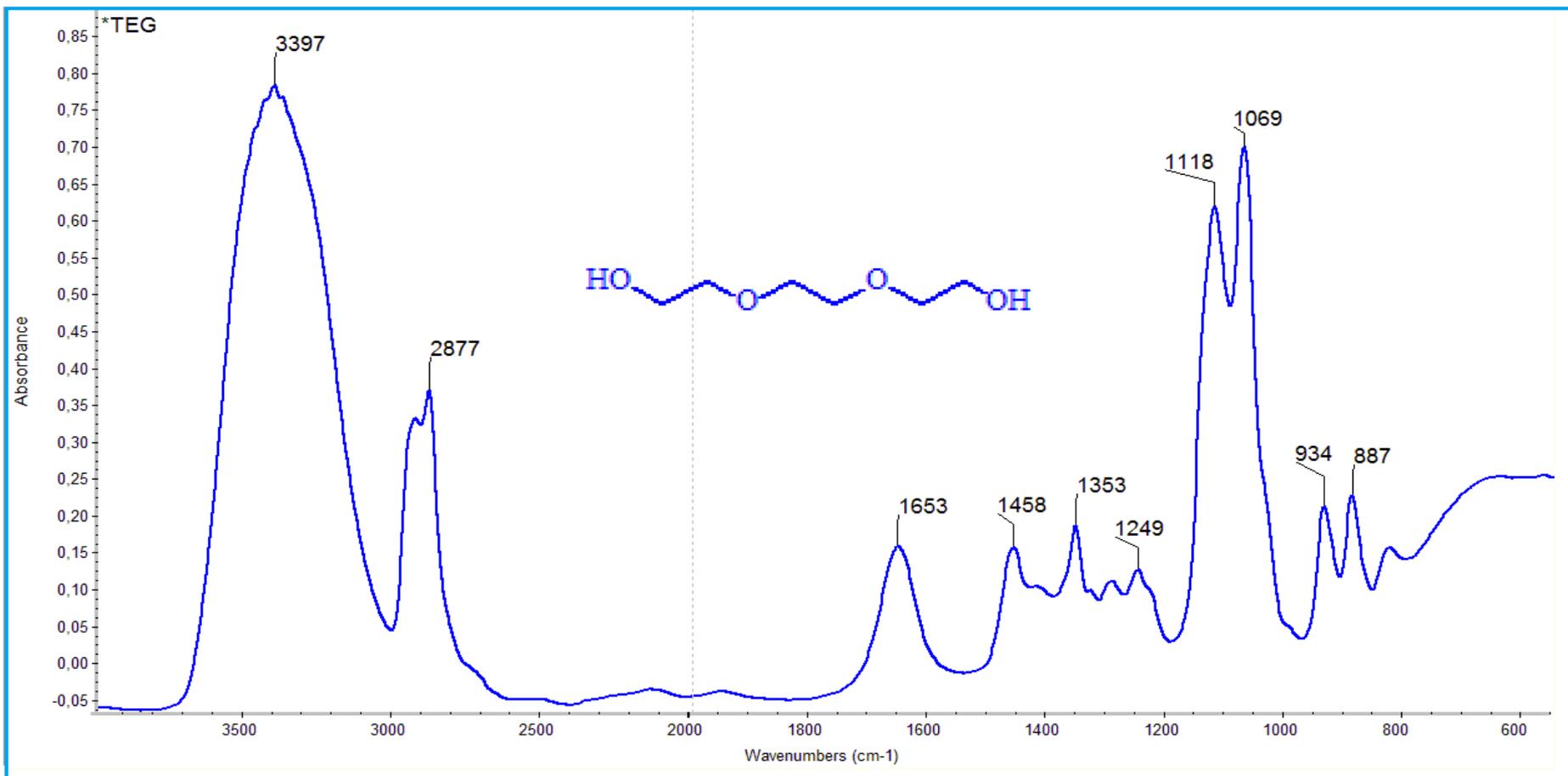
## Влияние образования водородных связей на ИК спектр, ОН группа.

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

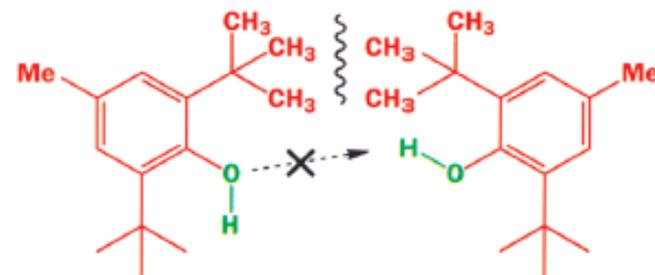


# ИК спектр триэтиленгликоля.

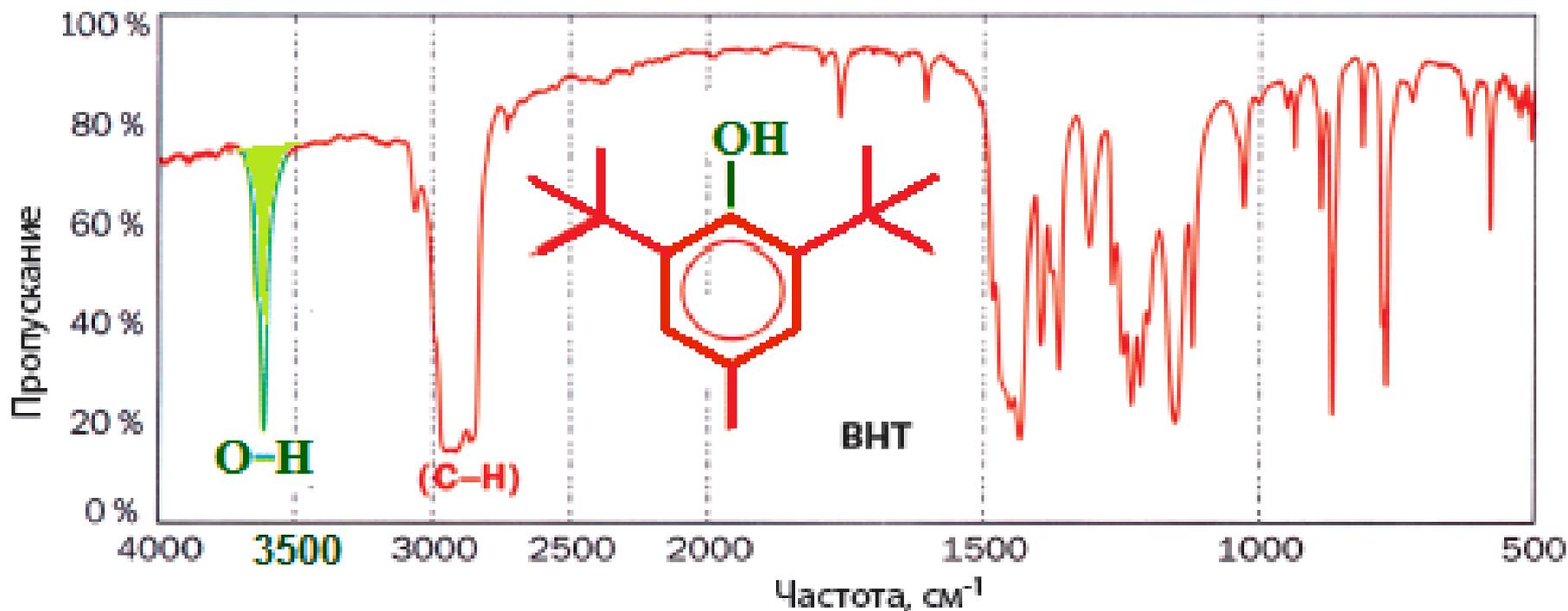
Тарасевич Б.Н. МГУ



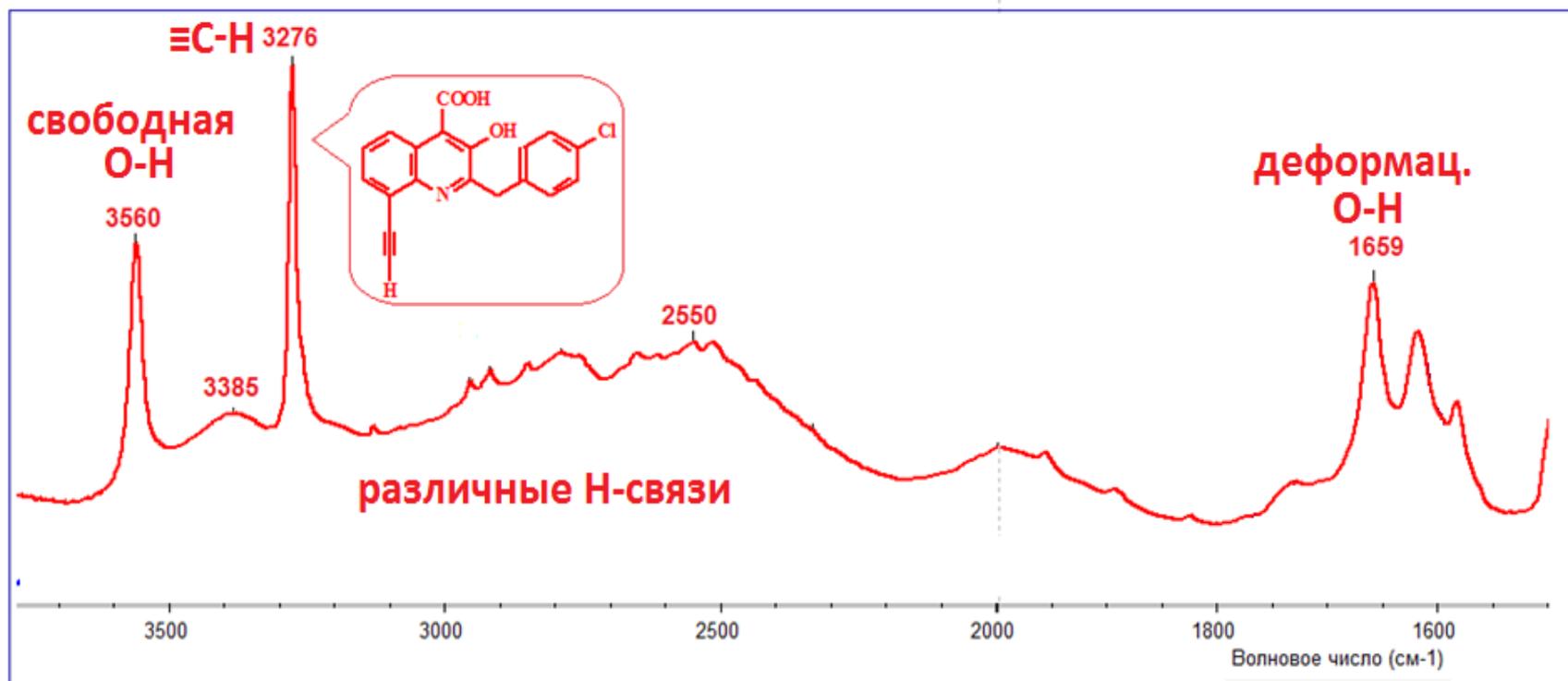
ИК спектр пространственно затруднённого  
2,6-дитретбутил-4-метилфенола  
(бутилокситолуол (ВНТ), ионол,  
пищевая добавка E321).



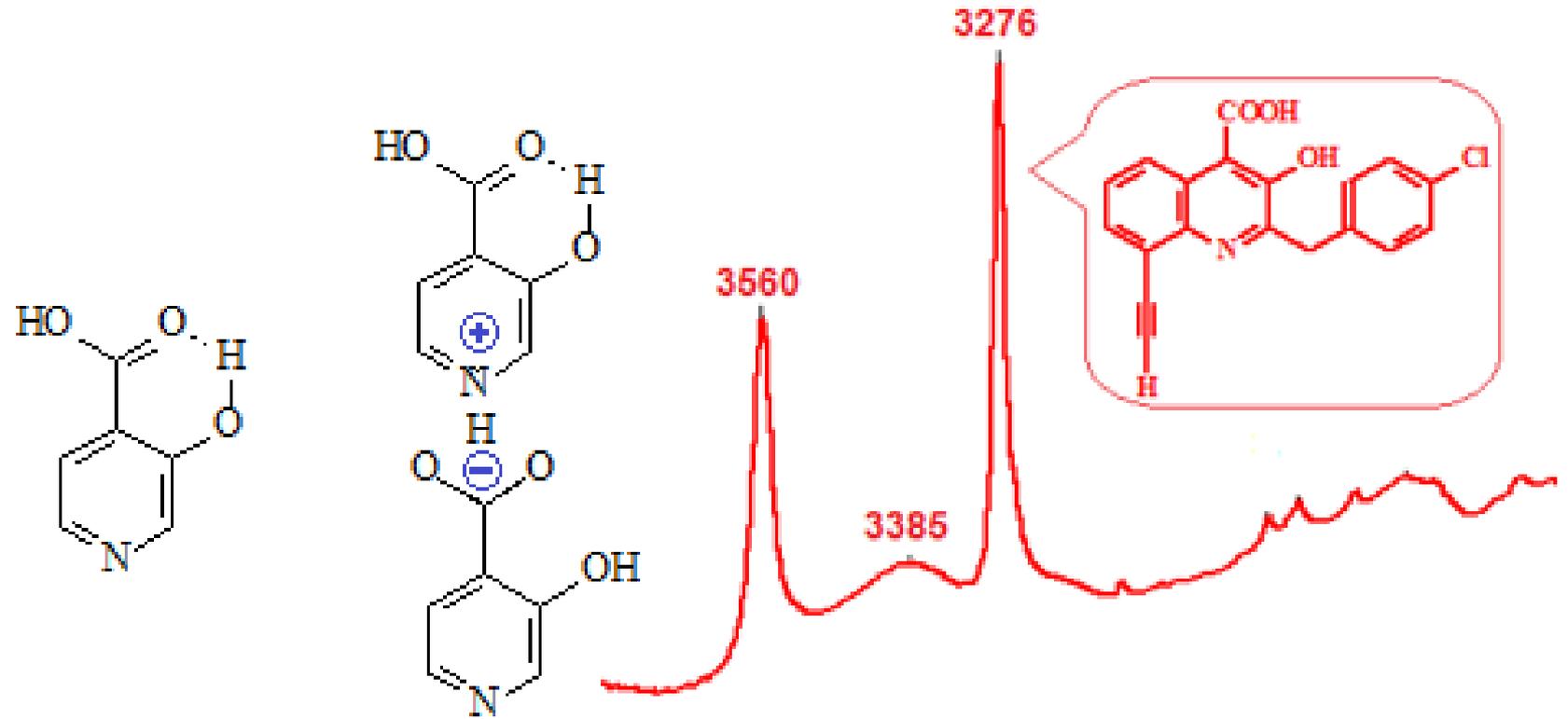
в ВНТ образованию водородных связей препятствуют  
объемистые *трет*-бутильные группы



# Свободные и связанные водородными связями гидроксильные группы



Проявление валентных колебаний свободной и связанной О-Н групп и колебаний Н-С# тройной связи в ИК спектре реального соединения.



# ИК спектр пространственно затруднённого фенола.

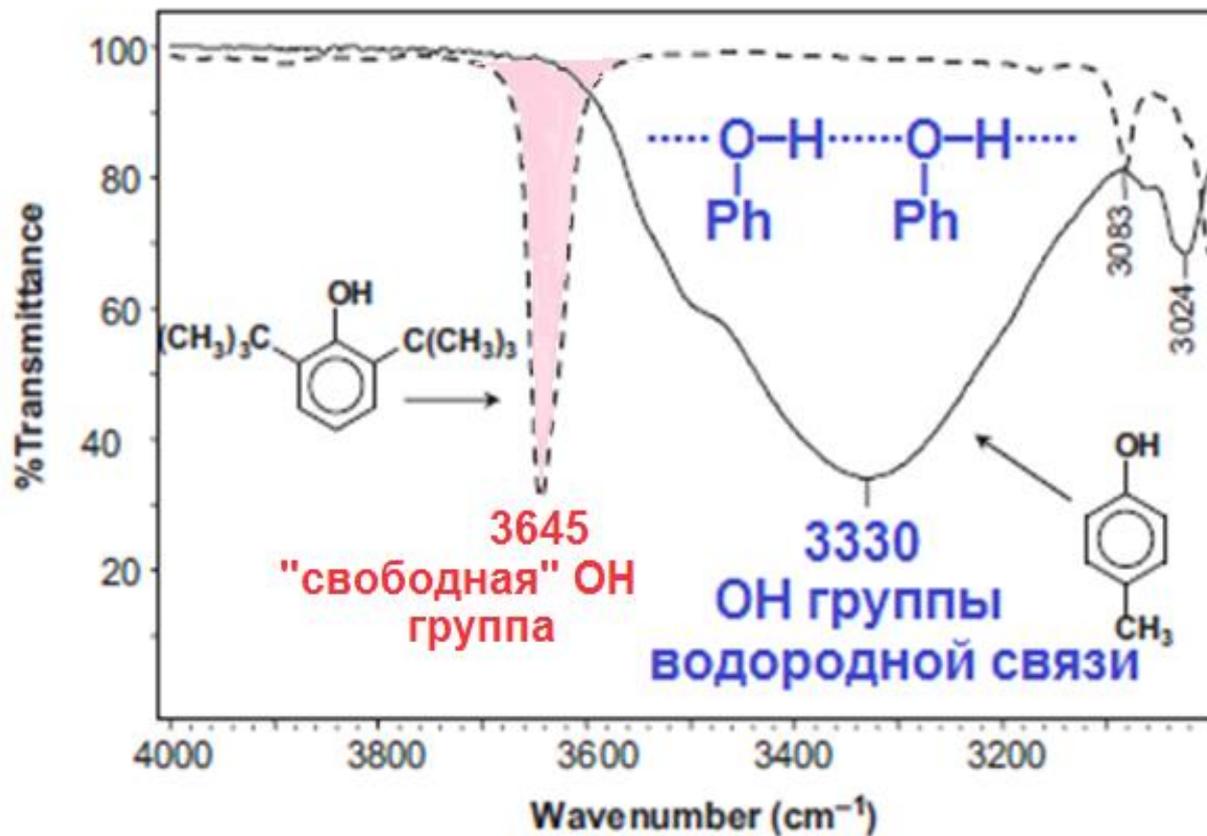
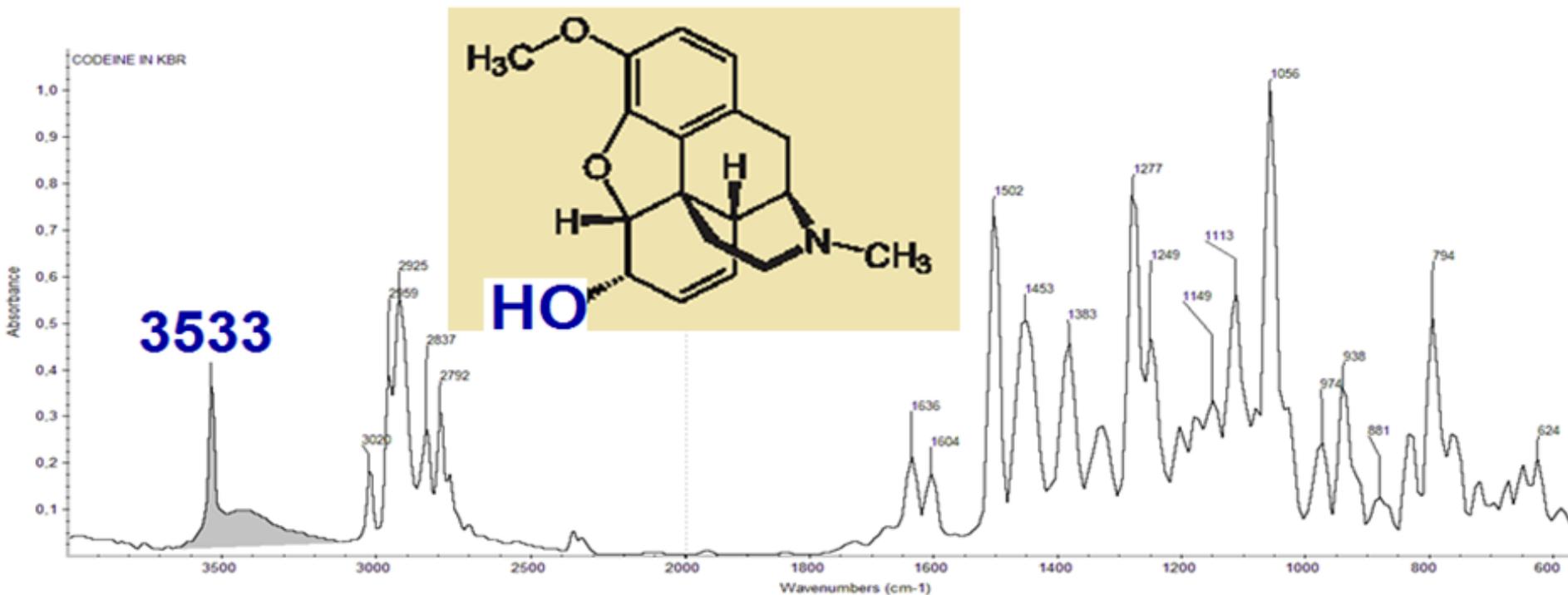


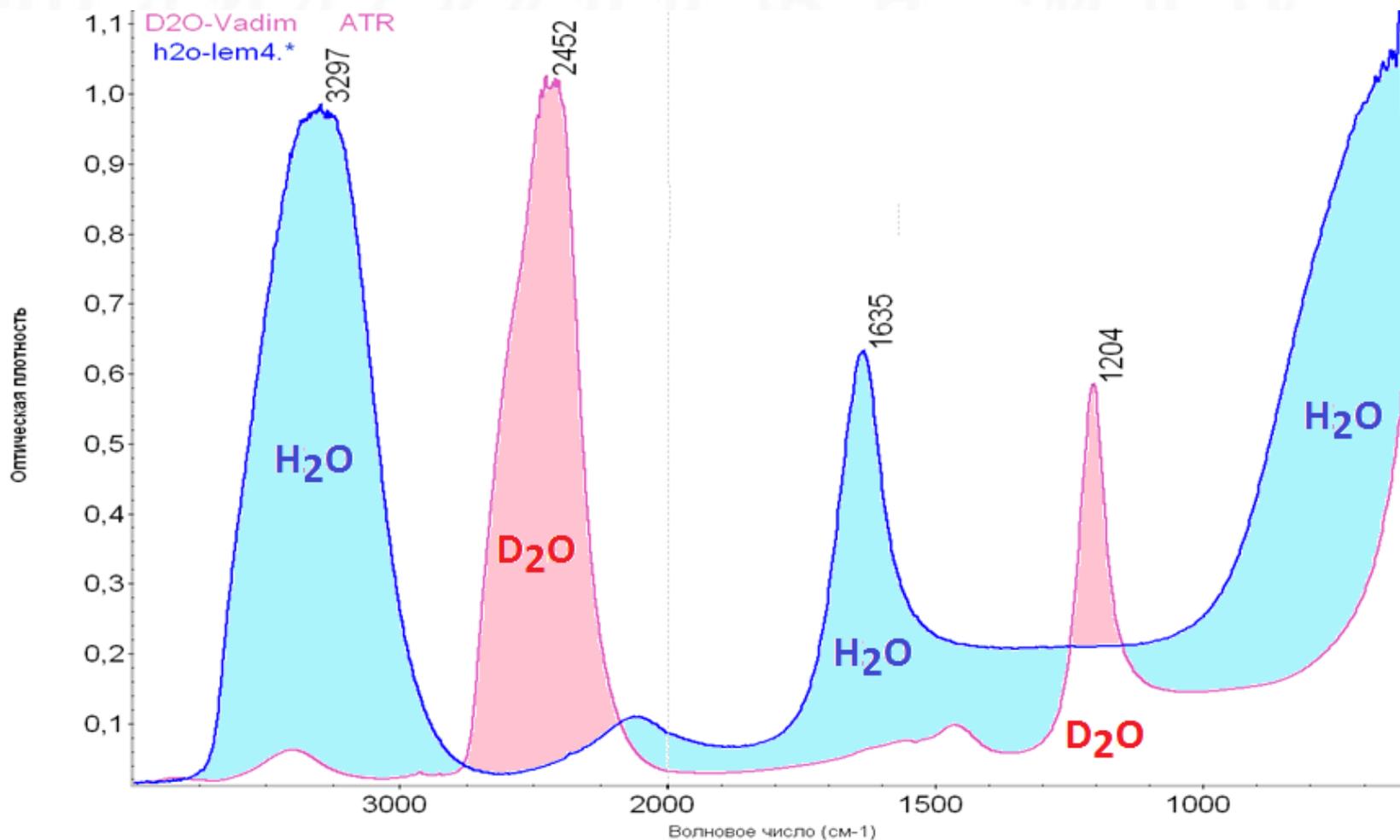
FIGURE 4.4 The solid state IR spectrum of para-cresol and 2,6-di-tert-butylphenol illustrating the effect of hydrogen bonding on the OH stretching frequency.

# Свободная гидроксильная группа в молекуле кодеина.

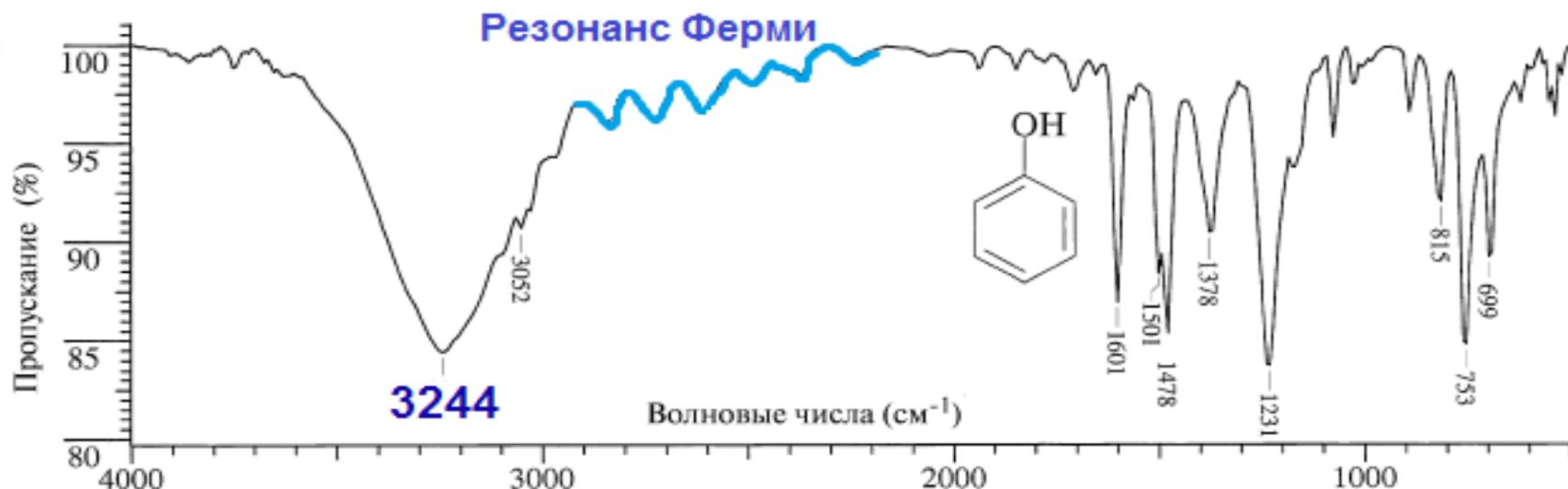


Кодеин - алкалоид, выделяют из опийного мака, обладает болеутоляющим действием, уменьшает возбудимость кашлевого центра.

# ИК спектры НПВО жидких $\text{H}_2\text{O}$ и $\text{D}_2\text{O}$ .

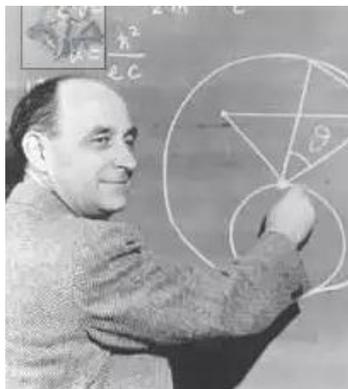


## Спирты и фенолы.



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

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



# Резонанс Ферми. Проявление в колебательном спектре.

61

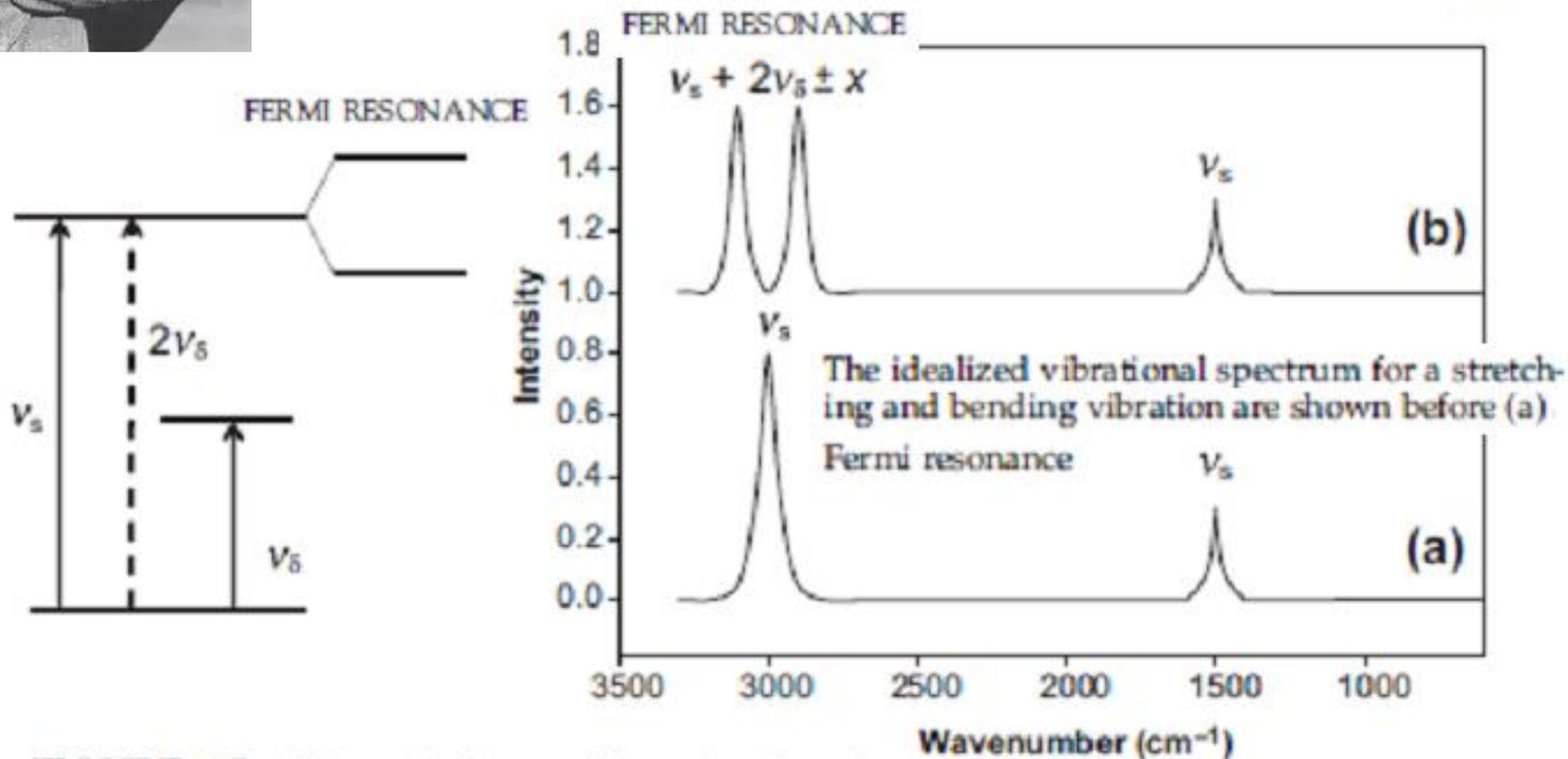
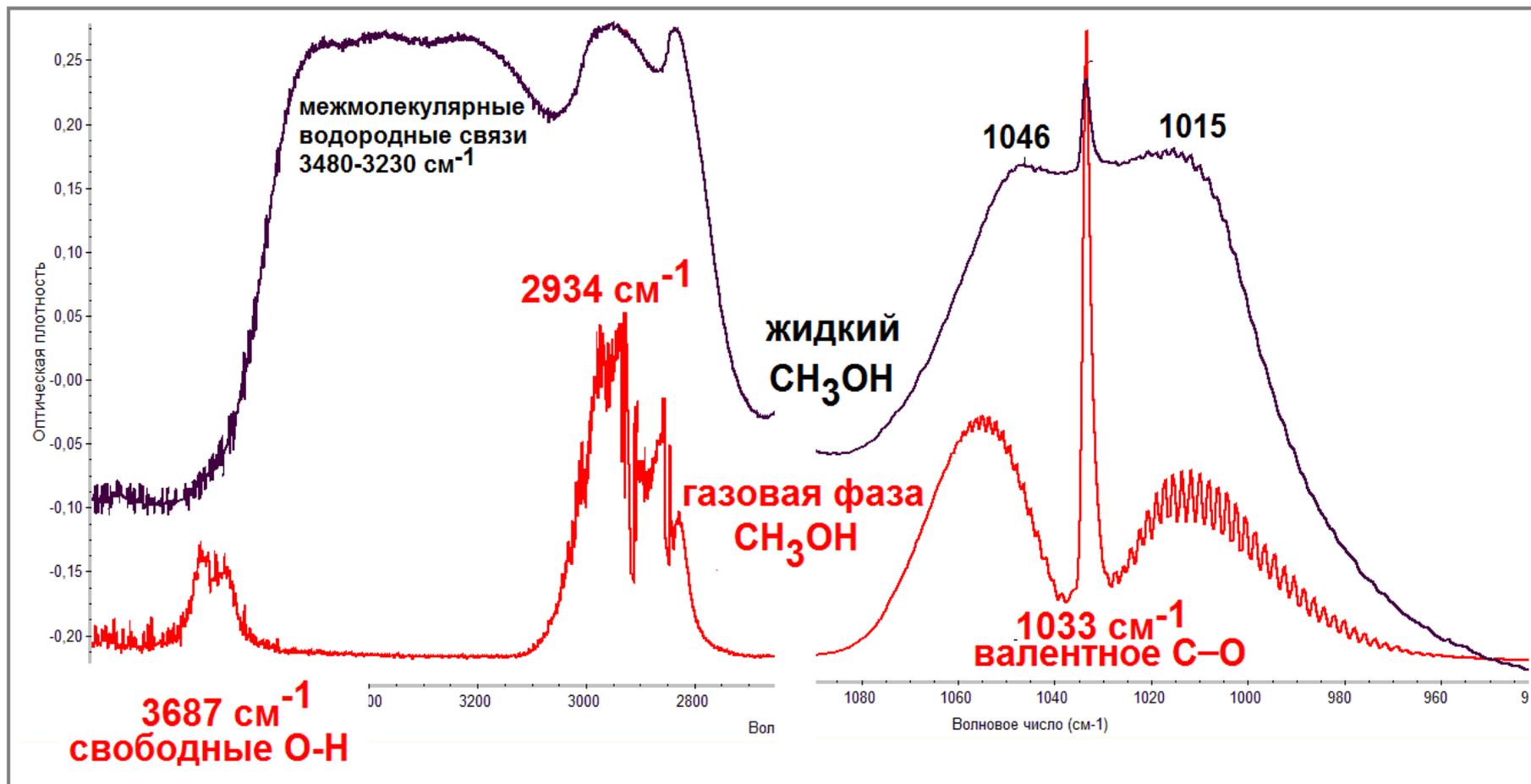


FIGURE 4.5 Schematic diagram illustrating Fermi resonance.

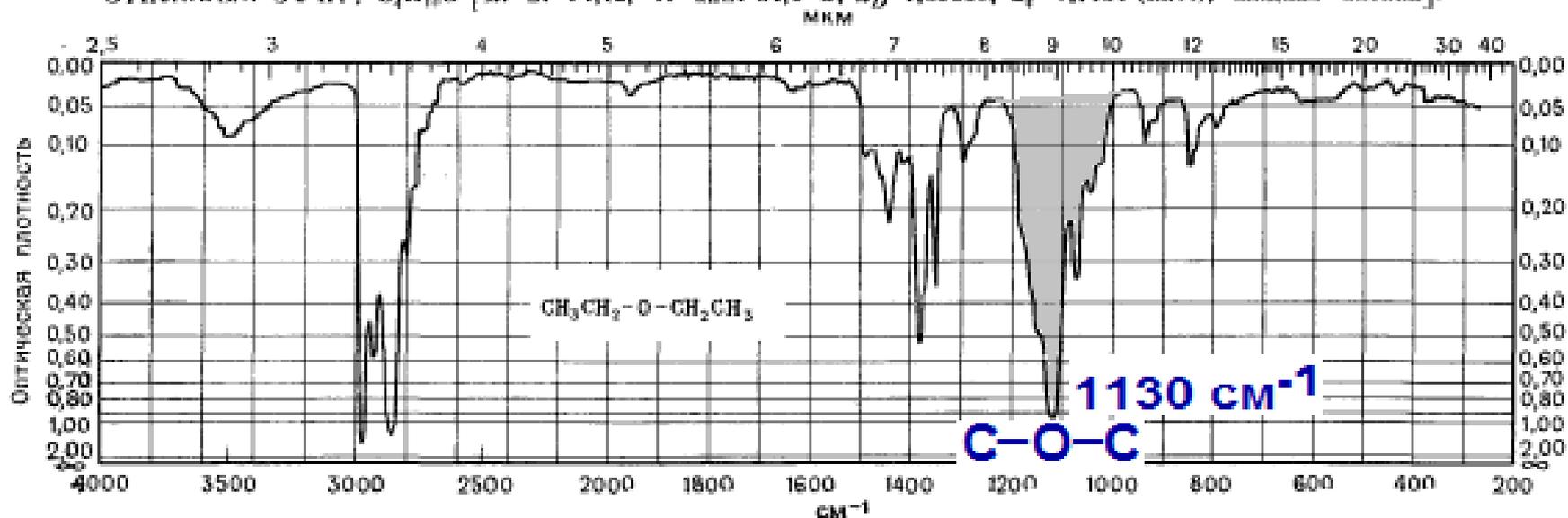
**ИК спектры метилового спирта в газовой фазе и в жидком состоянии.  
В газовой фазе межмолекулярные водородные связи отсутствуют,  
наблюдается вращательная структура полос поглощения.**



# Простые эфиры. ИК спектр диэтилового эфира.

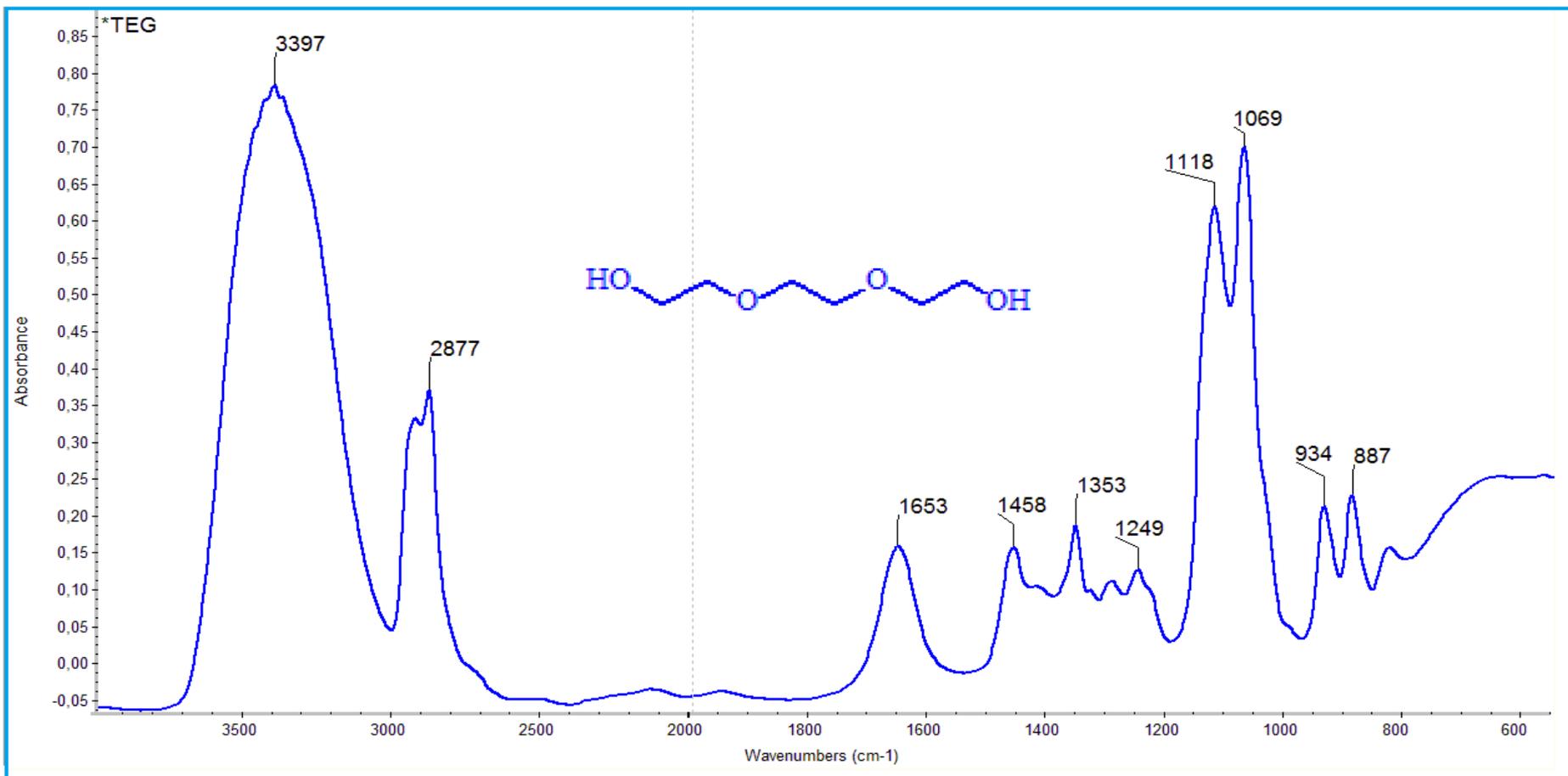
СПЕКТР № 22

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



# ИК спектр триэтиленгликоля.

Тарасевич Б.Н. МГУ



## Простые эфиры. ИК спектр анизола.

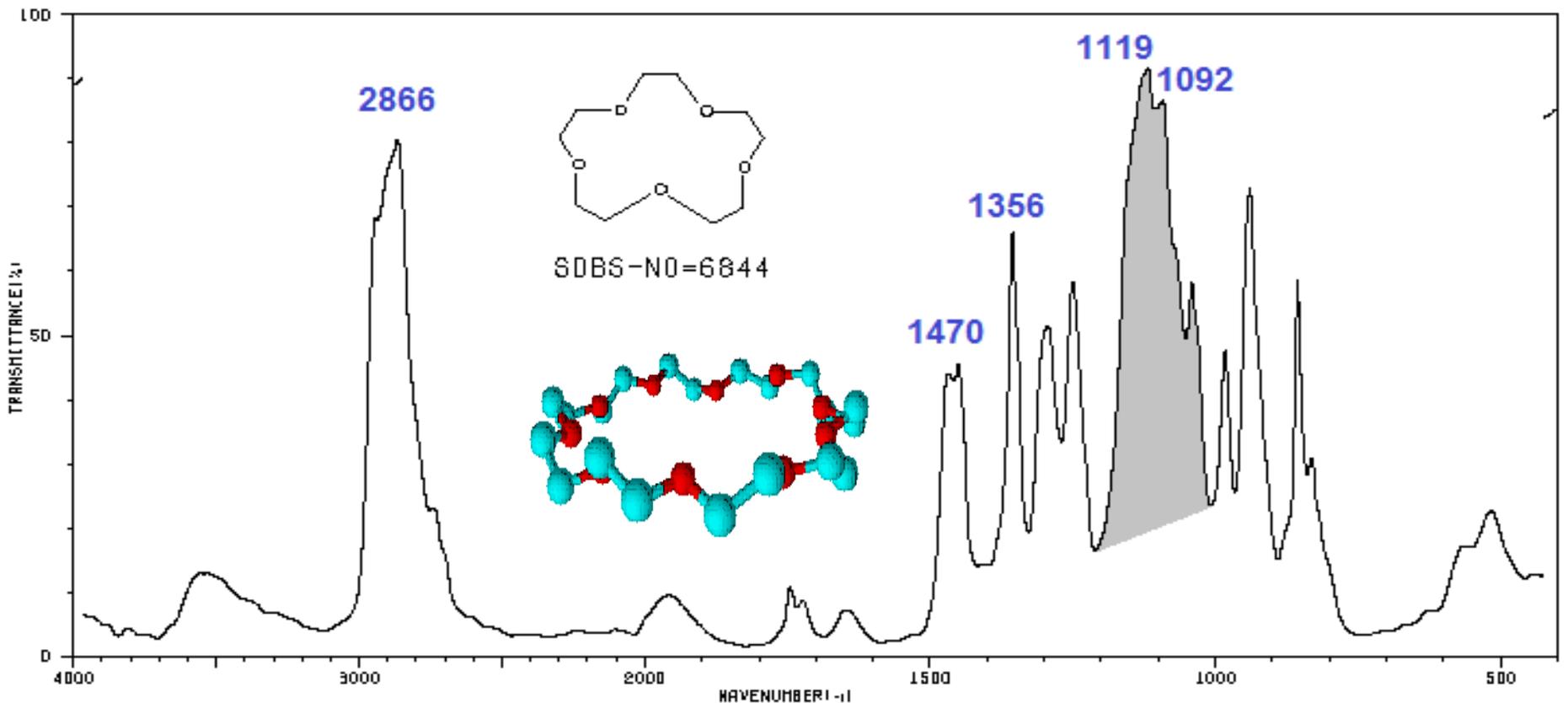


Рис. 2.19. ИК-Спектр анизола.

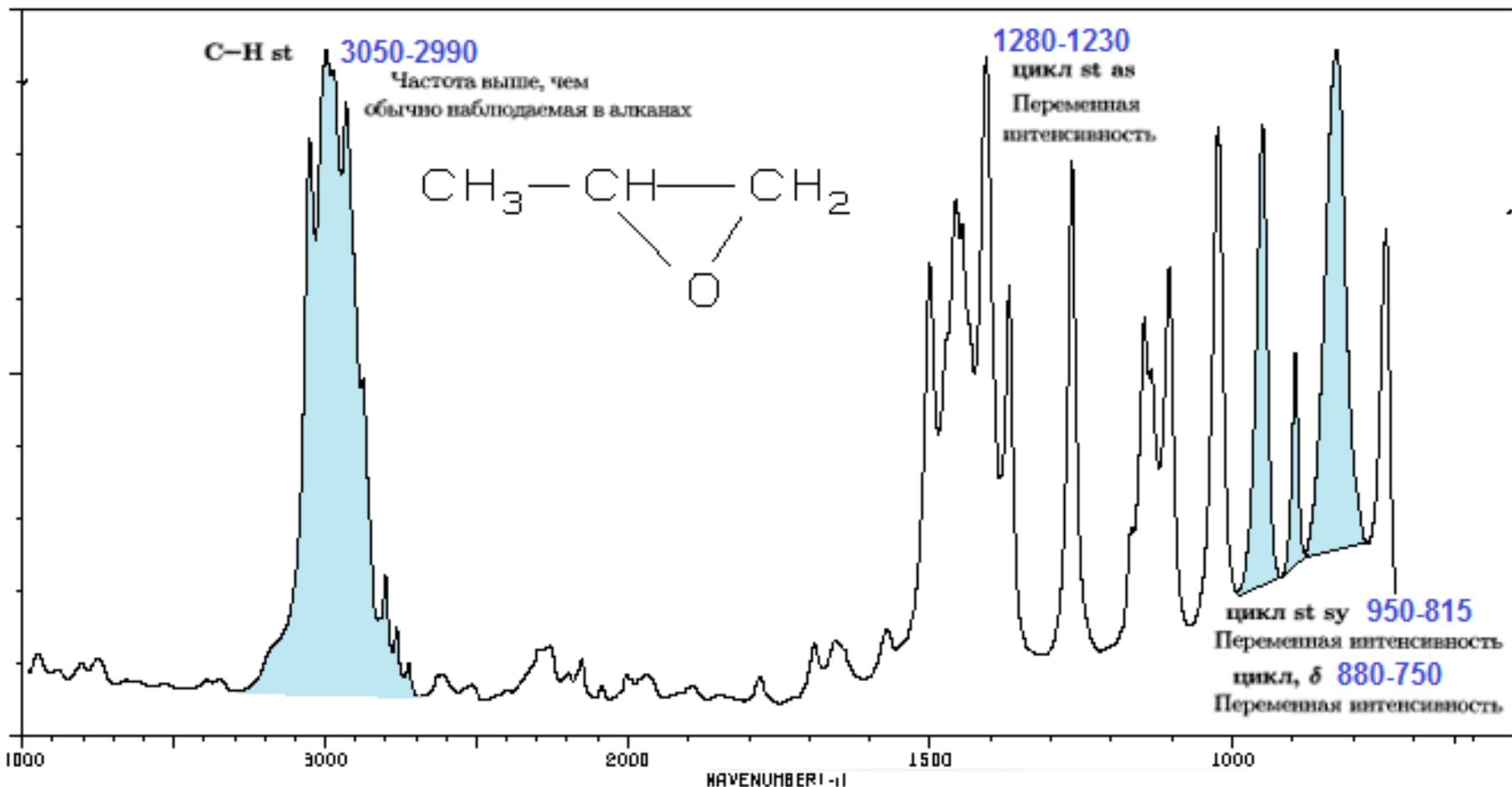
Валентные колебания ароматических C-H: 3067, 3030, 3005  $\text{cm}^{-1}$ ; валентные колебания C-H метильной группы: 2950, 2843  $\text{cm}^{-1}$ ; область обертонов и составных частот: 2000–1667  $\text{cm}^{-1}$ ; валентные колебания C-C ароматического кольца: 1601, 1501  $\text{cm}^{-1}$ ; антисимметричные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

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

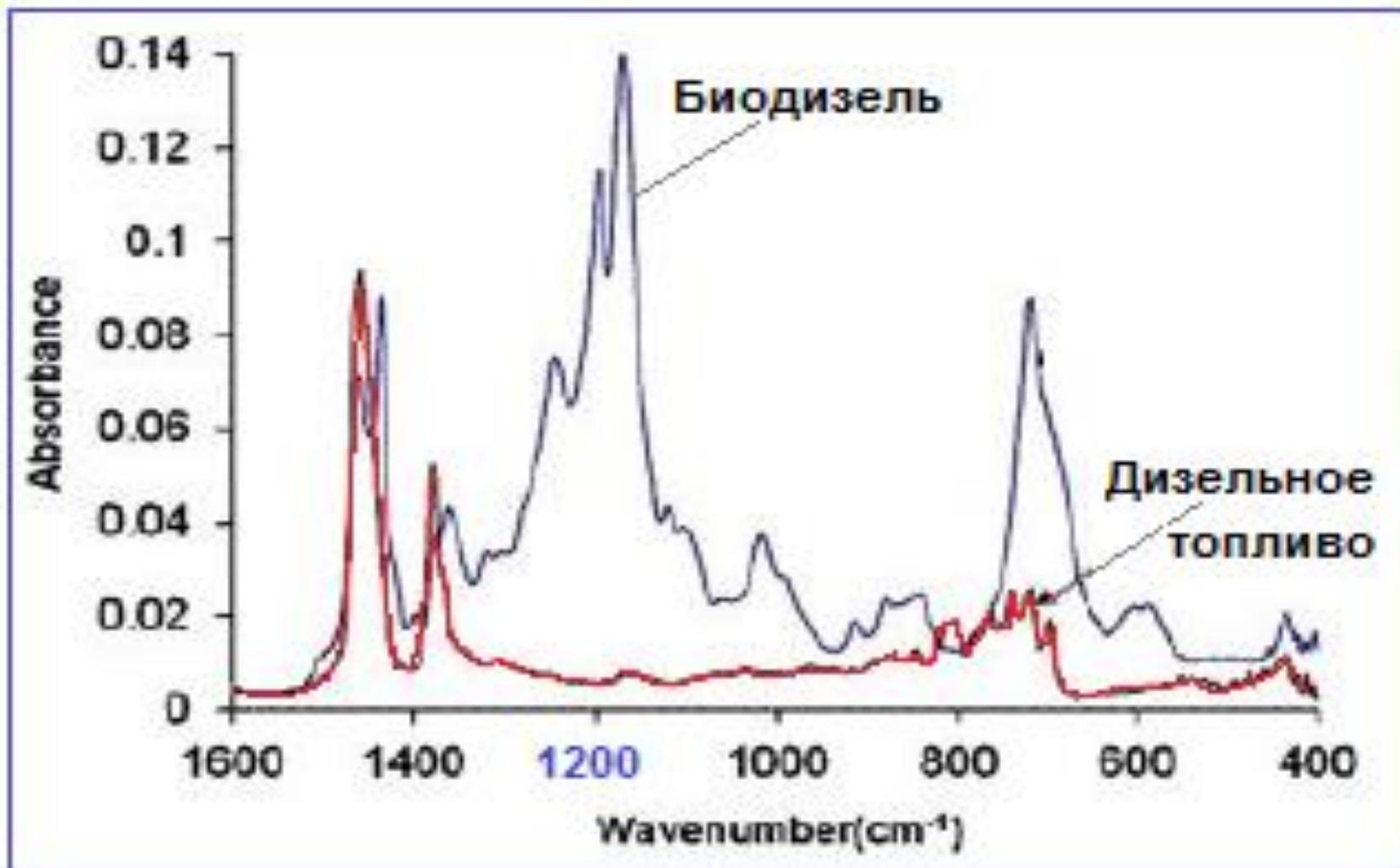
[http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)



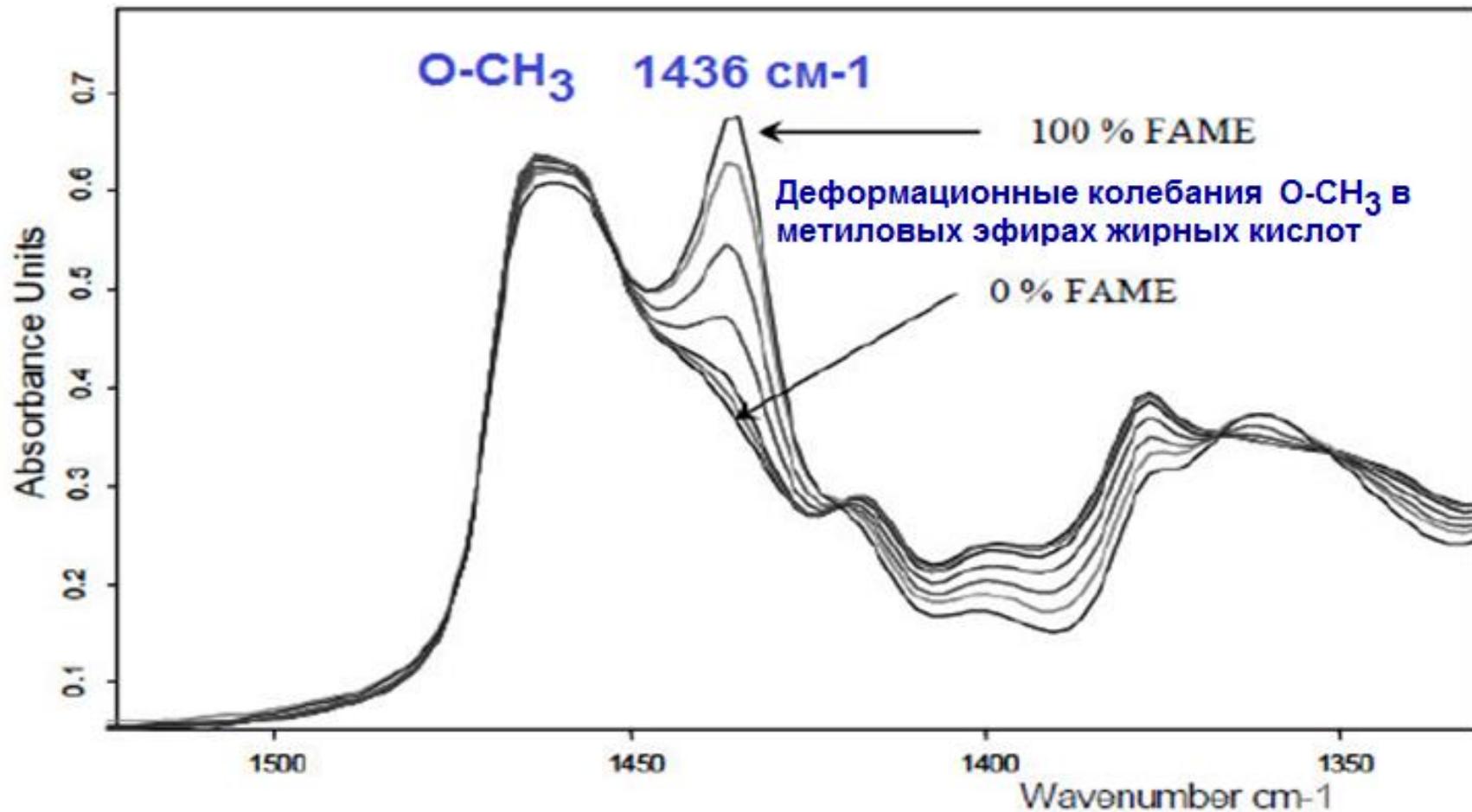
# Эпоксиды. ИК спектр пропиленоксида (из AIST).



## 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).



Введение в специальность  
ТарасевичБ.Н.

*Тарасевич Б.Н. МГУ*

*Тарасевич Б.Н. МГУ*

# **Карбонилсодержащие соединения**

*Тарасевич Б.Н. МГУ*

# Альдегиды. ИК спектр алифатического альдегида октанала.

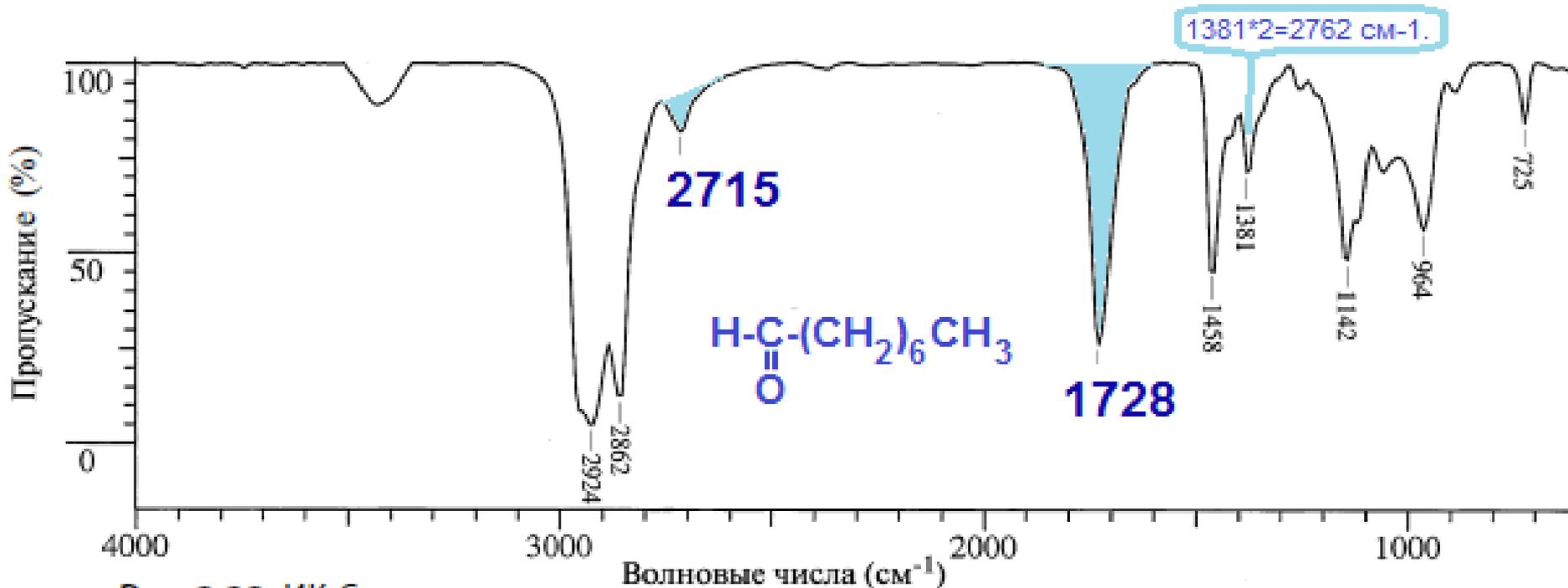


Рис. 2.22. ИК-Спектр октанала.

Валентные колебания C–H в алифатической части: 2980–2860  $\text{cm}^{-1}$

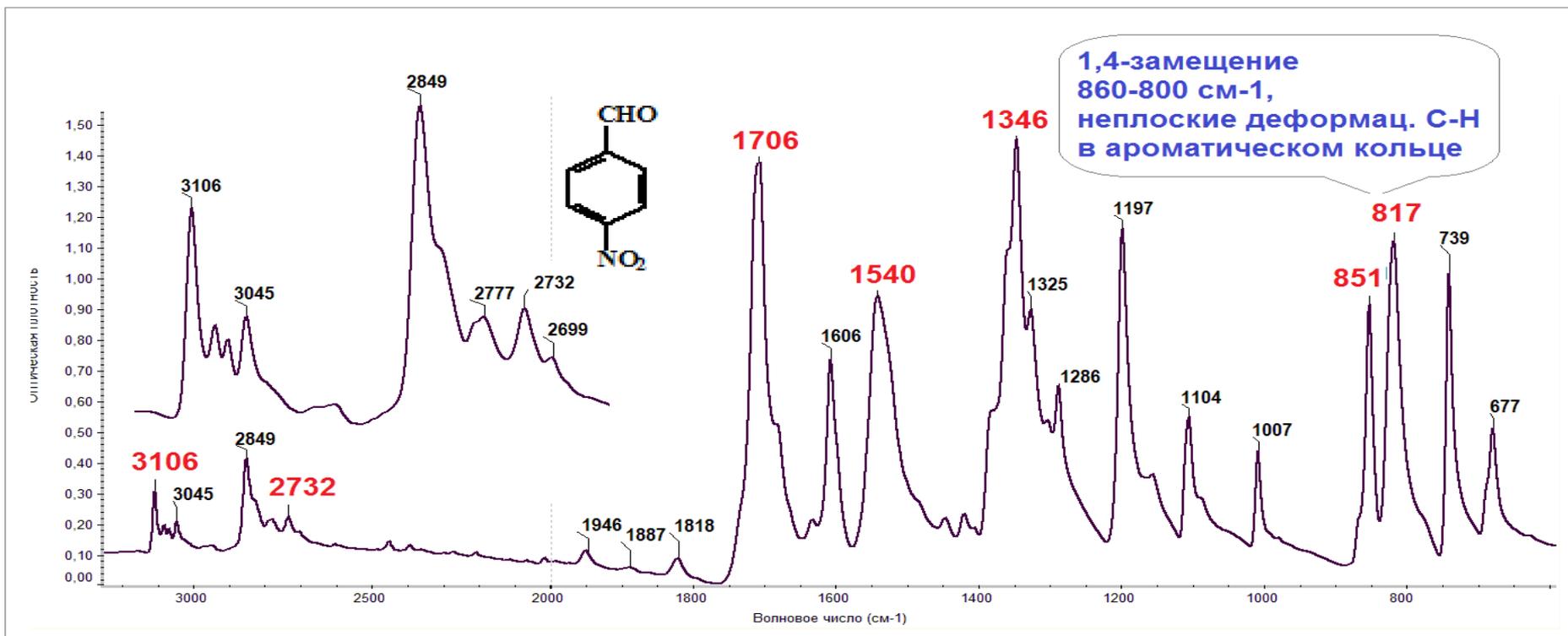
валентные колебания C–H альдегидной группы: 2715  $\text{cm}^{-1}$ ; обычная частота

валентного колебания C=O в альдегиде: 1728  $\text{cm}^{-1}$ ; деформационное колебание

C–H альдегидной группы: 1381  $\text{cm}^{-1}$ .

Полоса 2715  $\text{cm}^{-1}$  возникает из-за резонанса Ферми между полосой вал. колебаний C–H альдегида и обертоном полосы деформационных колебаний C–H 1381\*2=2762  $\text{cm}^{-1}$ .

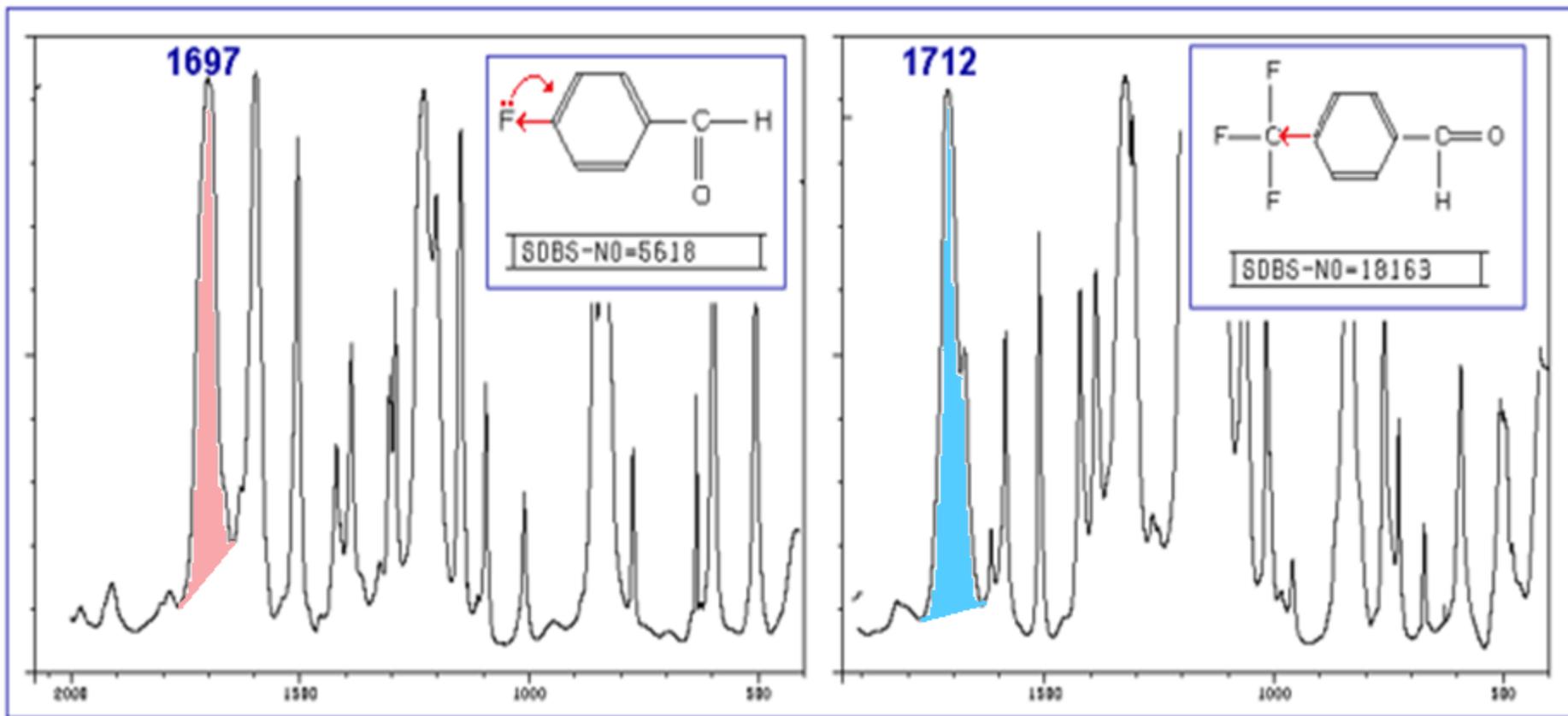
# ИК спектр *p*-нитробензальдегида.



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

## Влияние электронных свойств заместителей в пара- положении на частоту валентных колебаний C=O в альдегидной группе (1700см<sup>-1</sup>).

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



## Кетоны. ИК спектр ацетона.

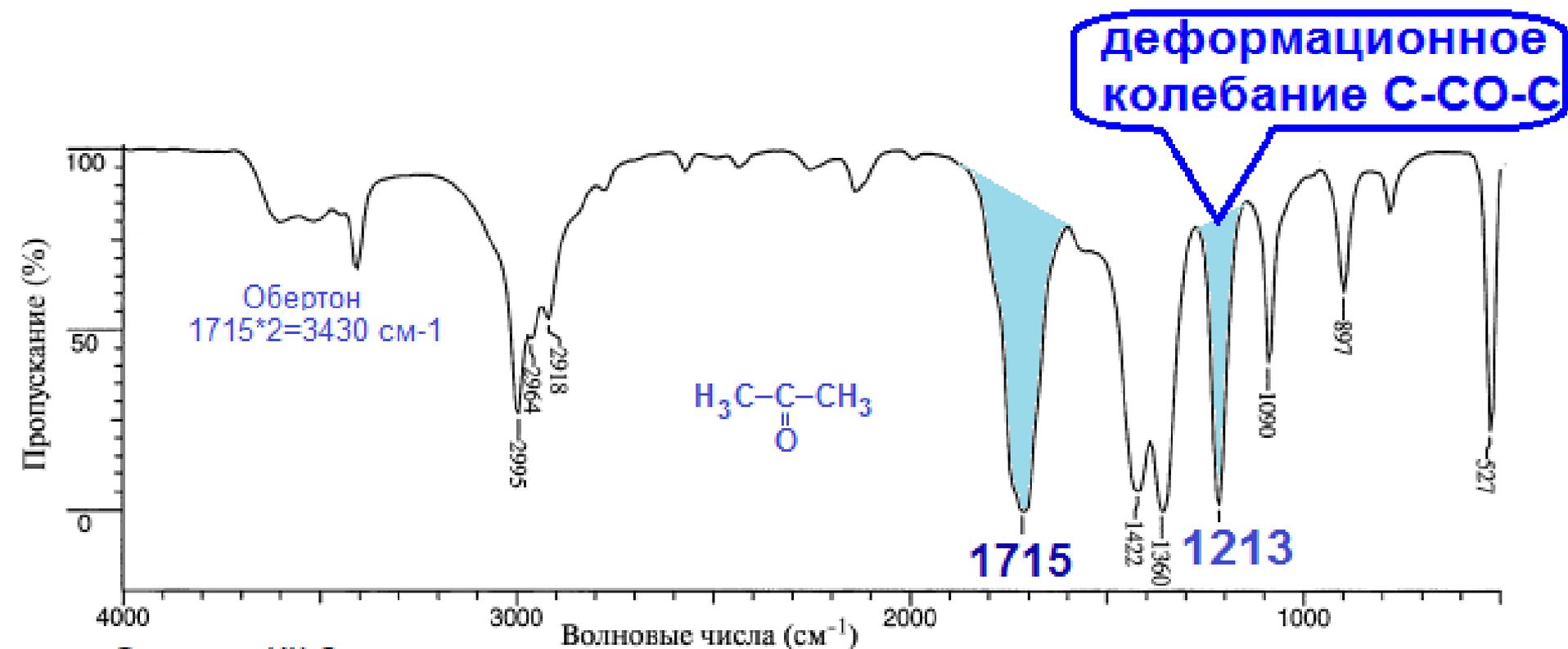


Рис. 2.20. ИК-Спектр ацетона.

Валентные колебания C-H: метильная группа  $\nu_{\text{as}}$  2995,  $\nu_{\text{s}}$  2918  $\text{см}^{-1}$ ; метиленовая группа  $\nu_{\text{as}}$  2964  $\text{см}^{-1}$ ; валентные колебания C=O: 1715  $\text{см}^{-1}$ ; деформационные колебания  $\text{CH}_3$ :  $\delta_{\text{as}}$  1422  $\text{см}^{-1}$ ,  $\delta_{\text{s}}$  1360  $\text{см}^{-1}$ ; валентные и деформационные колебания C-CO-C: 1213  $\text{см}^{-1}$ .

## Кетоны. ИК спектр ароматического кетона – ацетофенона.

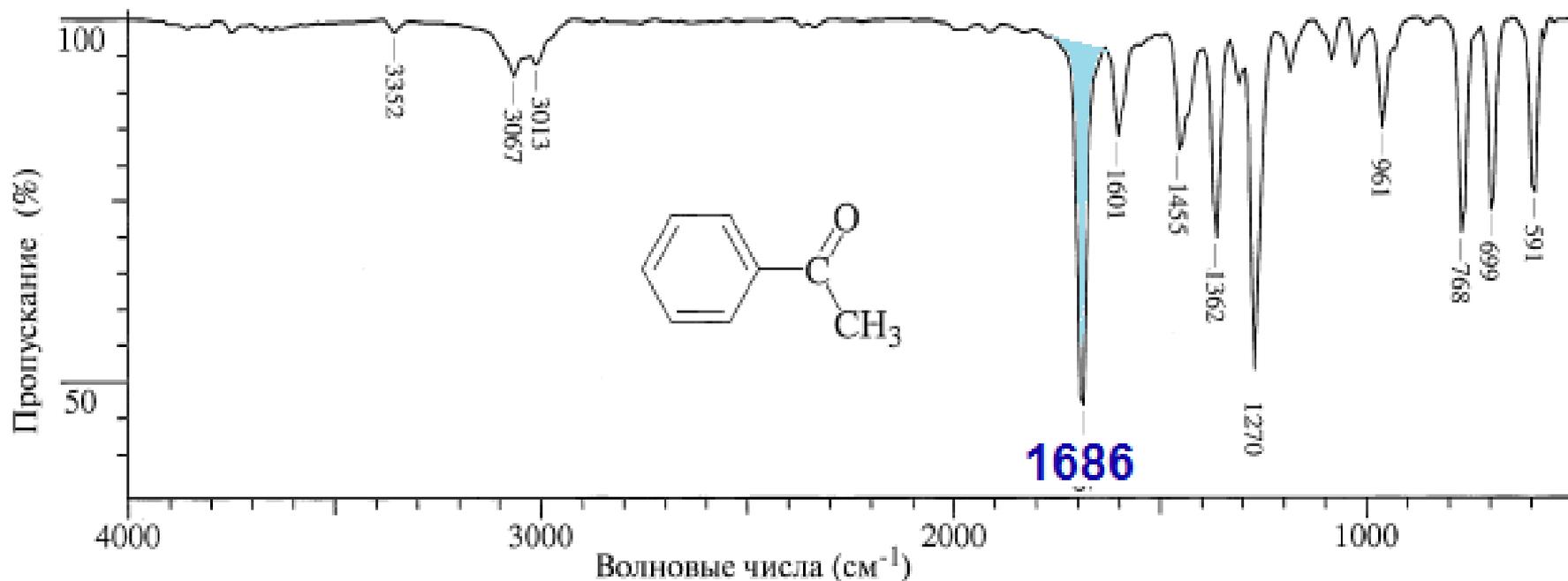
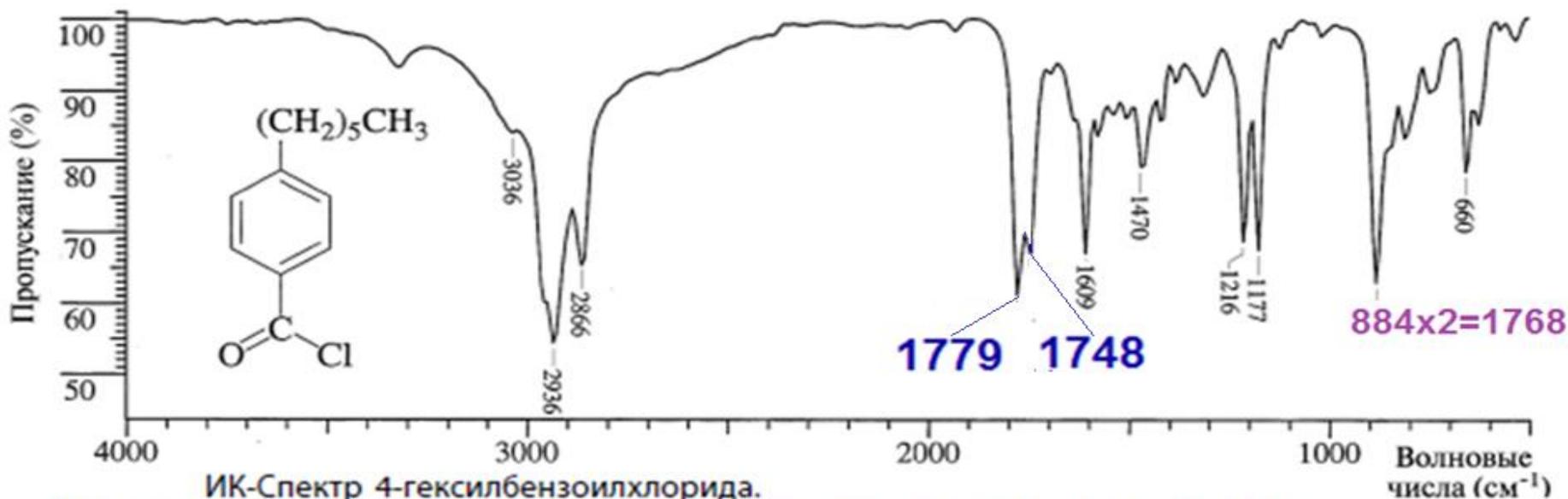


Рис. 2.21. ИК-Спектр ацетофенона.

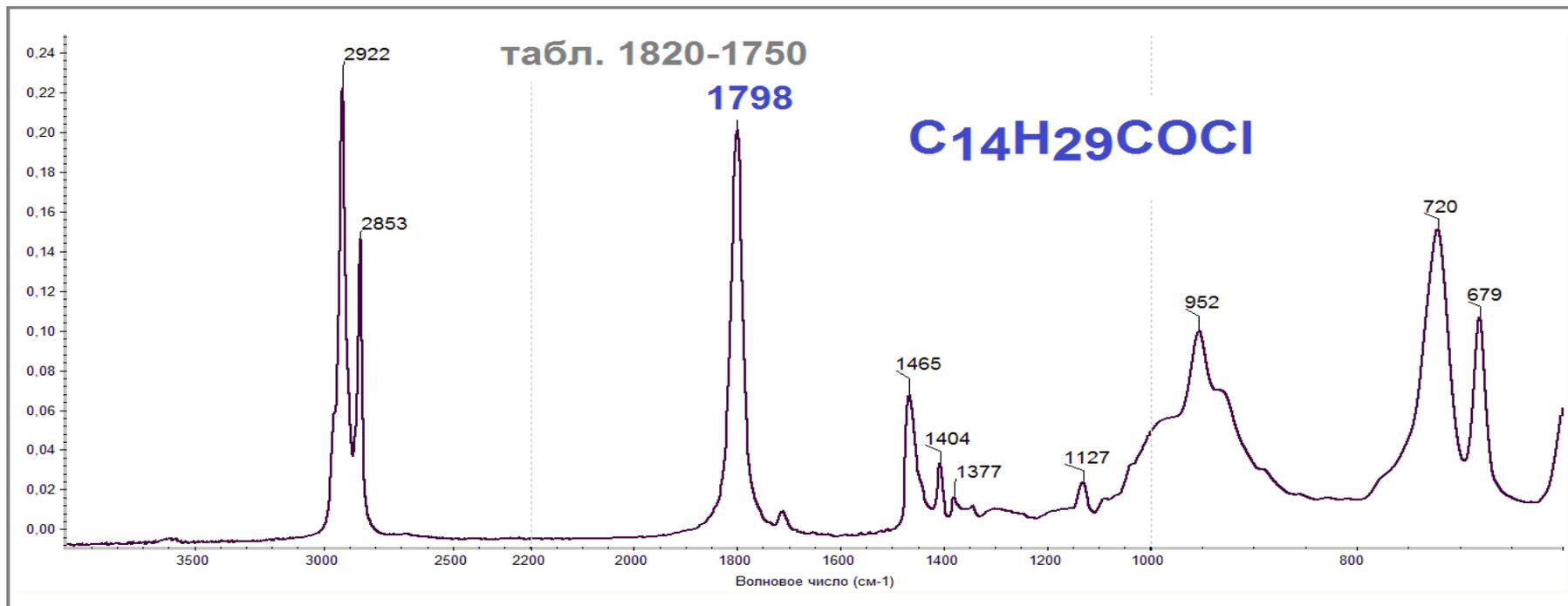
Обертон валентного колебания C=O 3352 см<sup>-1</sup>, удвоенная частота валентного колебания C=O 1686 см<sup>-1</sup>, частота понижена по сравнению с частотой C=O в ацетоне (см. рис. 2.20) из-за сопряжения с фенильной группой

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



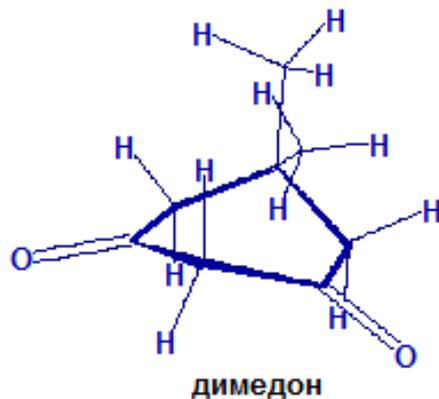
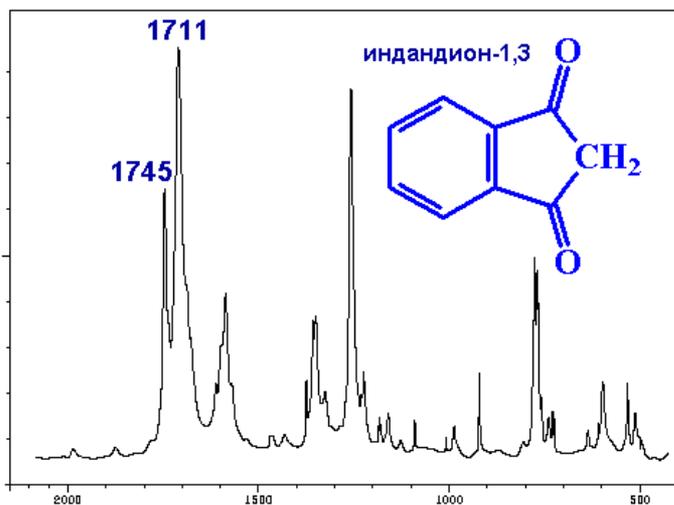
Валентные колебания ароматических C-H: 3036 см<sup>-1</sup>; валентные колебания C-H: 2936, 2866 см<sup>-1</sup>; валентные колебания C=O: 1779 см<sup>-1</sup> положение этой полосы очень слабо зависит от сопряжения, ароилхлориды идентифицируют по полосе 1748 см<sup>-1</sup>, обусловленной резонансом Ферми полосы валентных колебаний C=O с обертоном полосы 884 см<sup>-1</sup>

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



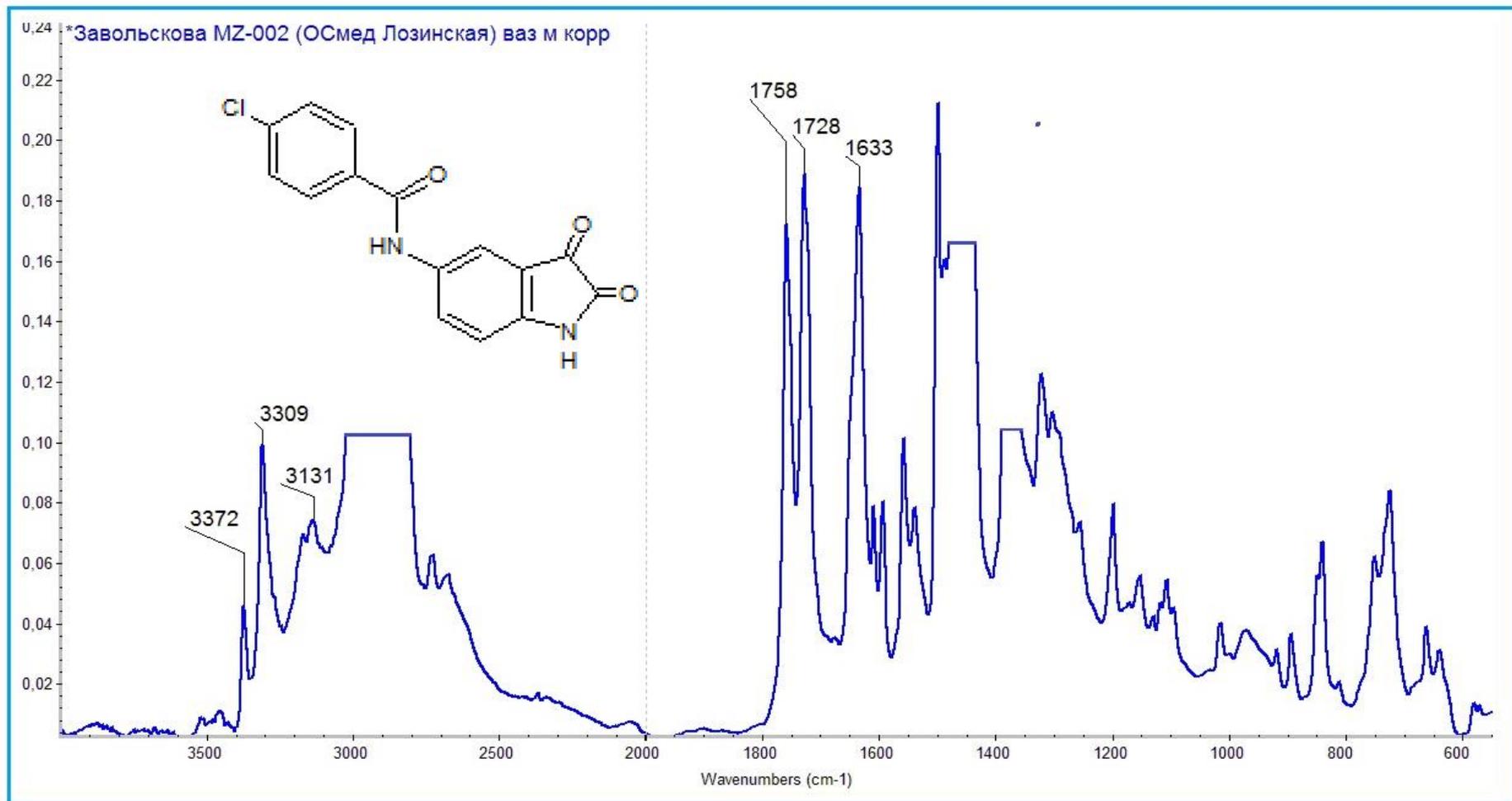
# Валентные колебания двух карбонильных групп в 1,2-, 1,3-, 1,4- дикетонах. В случае 1,3-дикетонов ситуацию осложняет кето-енольная таутомерия (далее).

- 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 ацетилаcetона  $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$  расщепление незаметно, в плоских системах оно достигает  $30\text{-}40\text{ см}^{-1}$ .



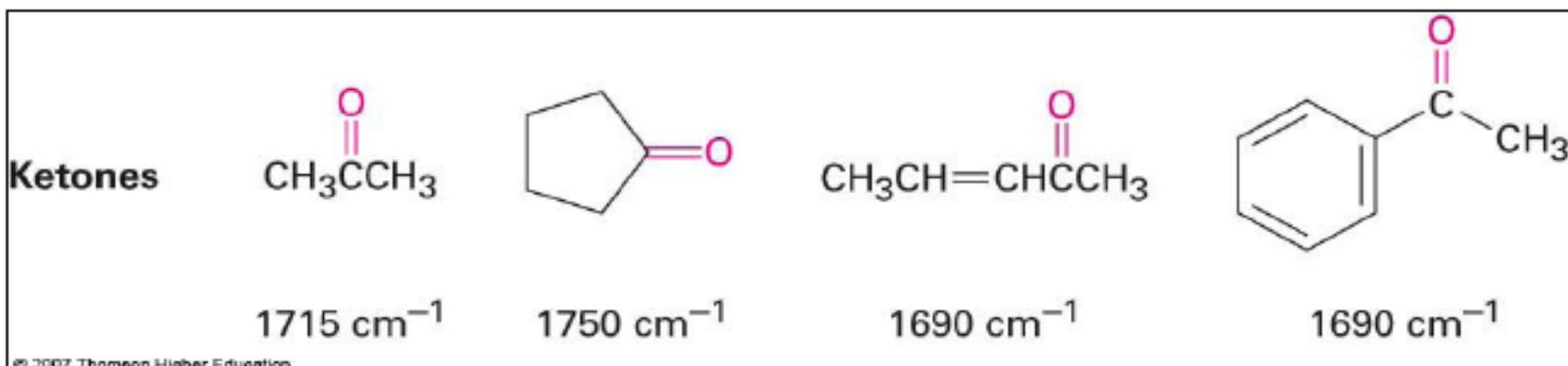
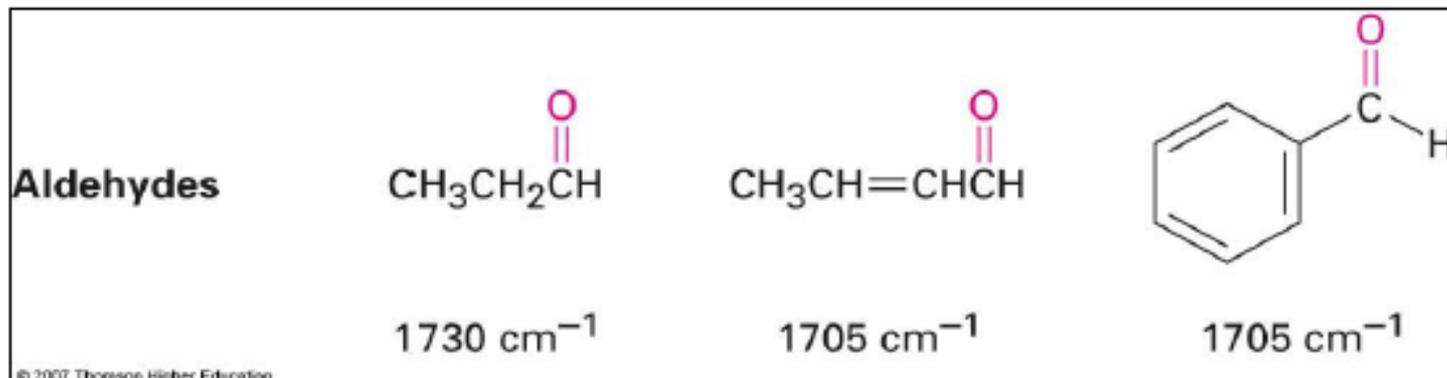
# Валентные колебания двух карбонильных групп в 1,2-, 1,3-, 1,4- дикетонах.

## ИК 1,2-дикетона в вазелиновом масле.

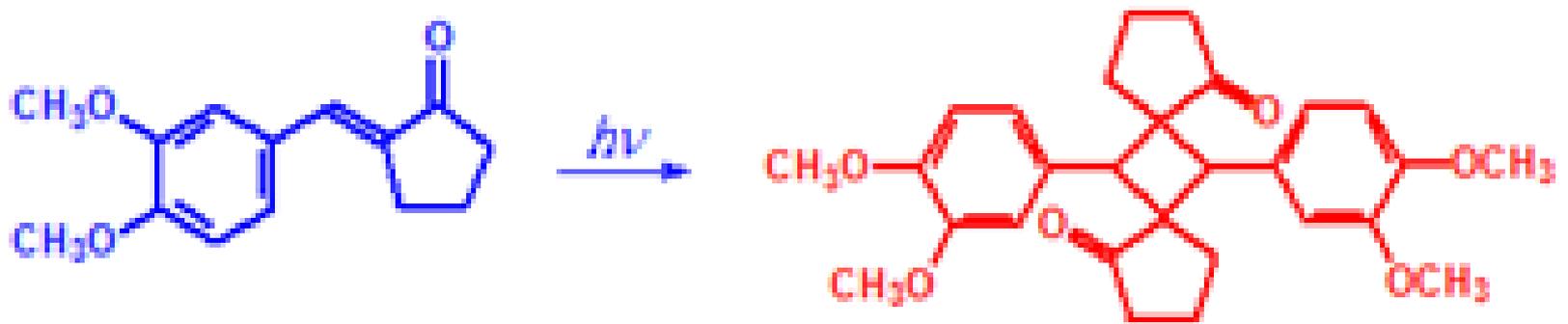
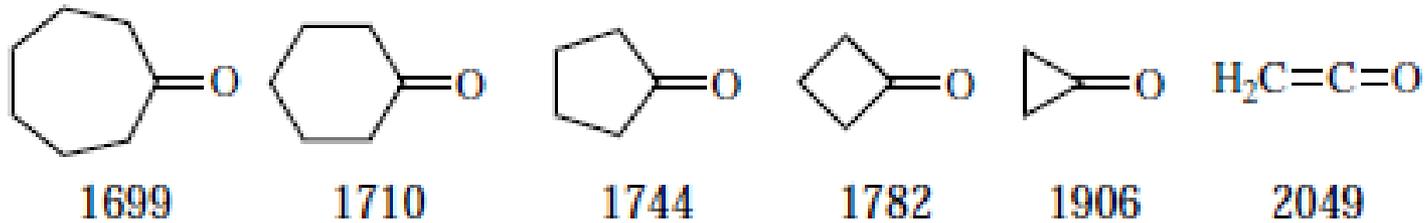


# Поглощение карбонильных соединений разных типов

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

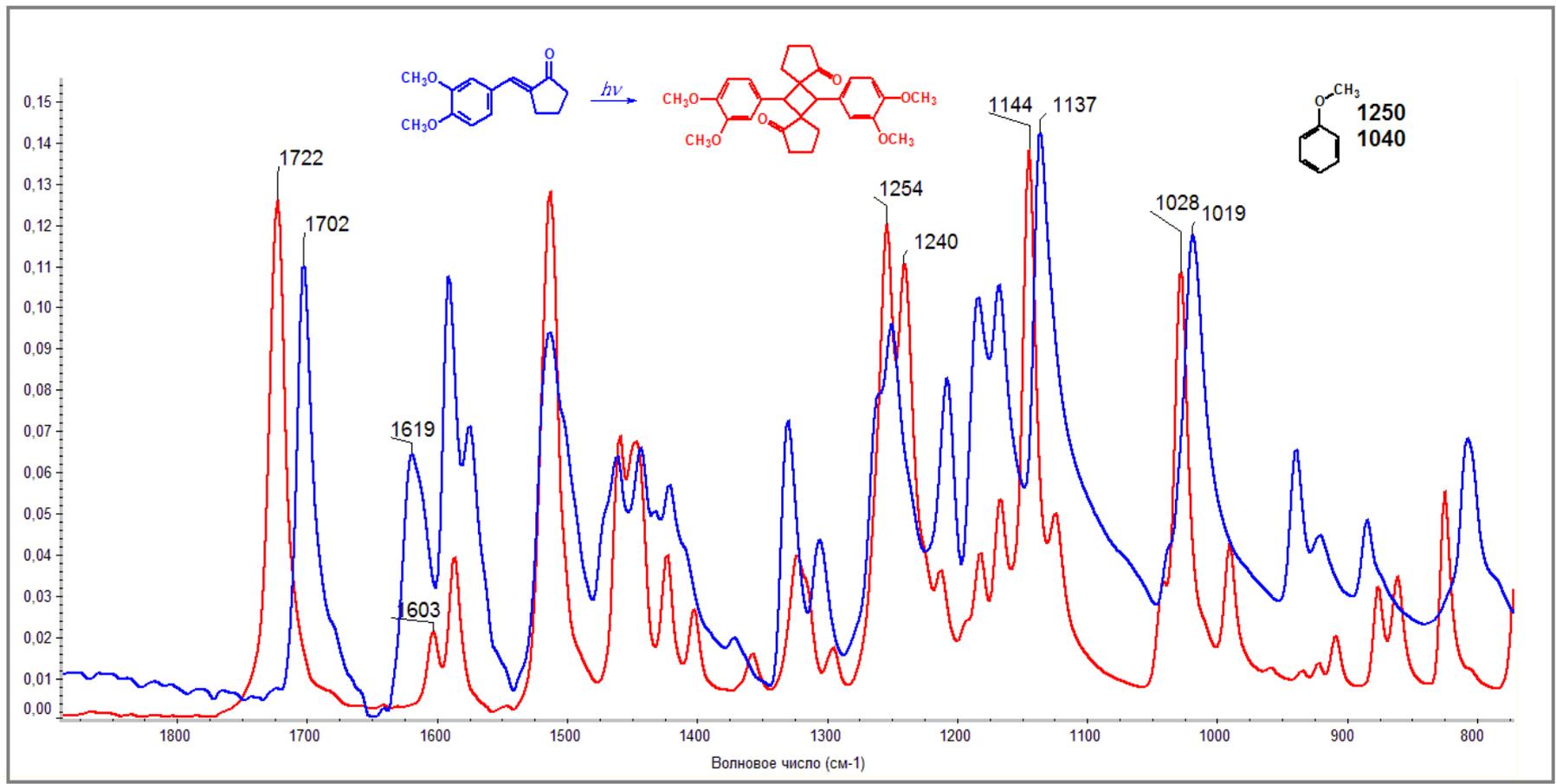
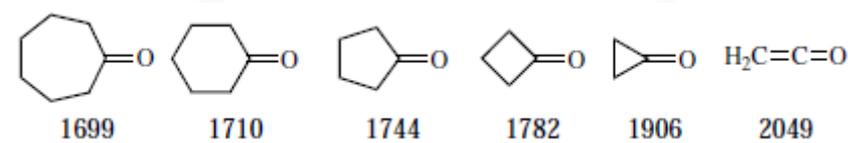


Пример. Наблюдение фотодимеризации непредельного карбонильного соединения.

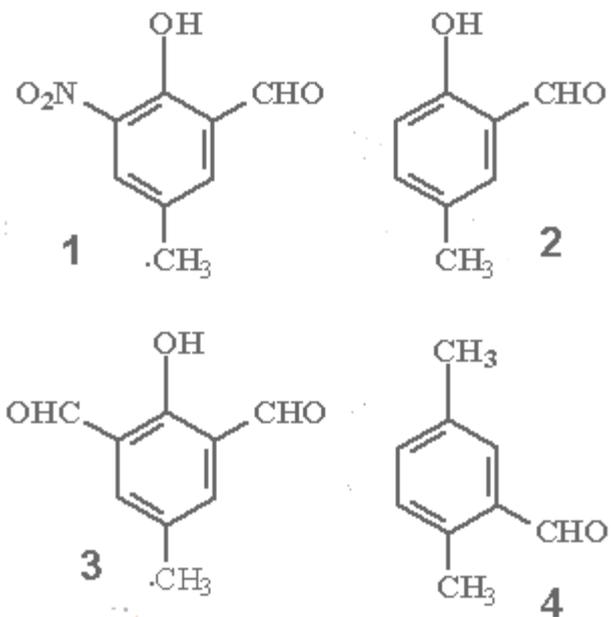
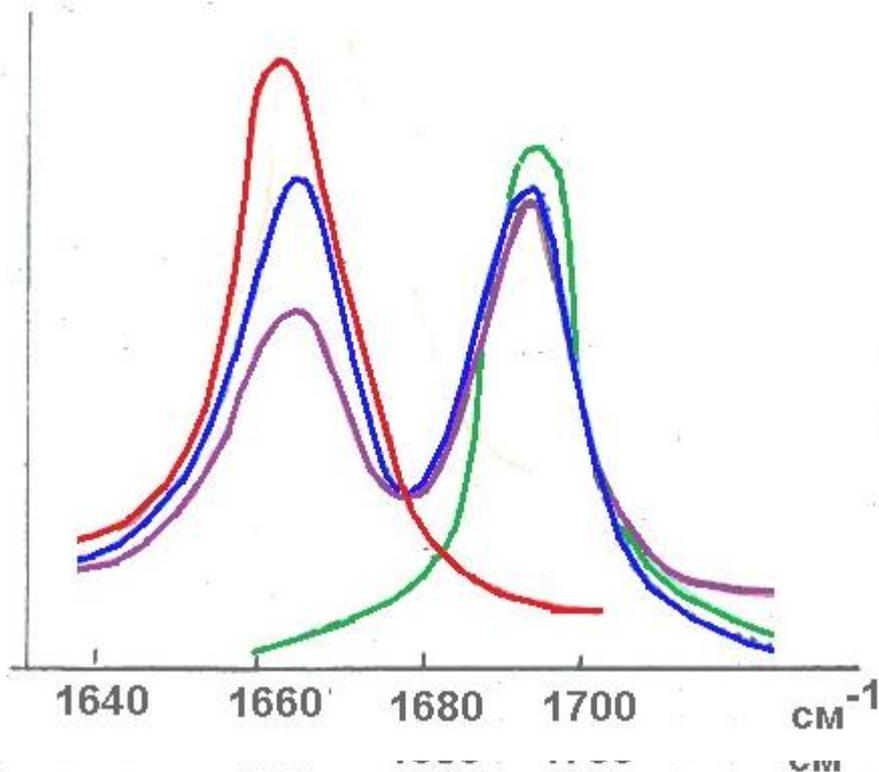


# Пример. Наблюдение фотодимеризации непредельного карбонильного соединения.

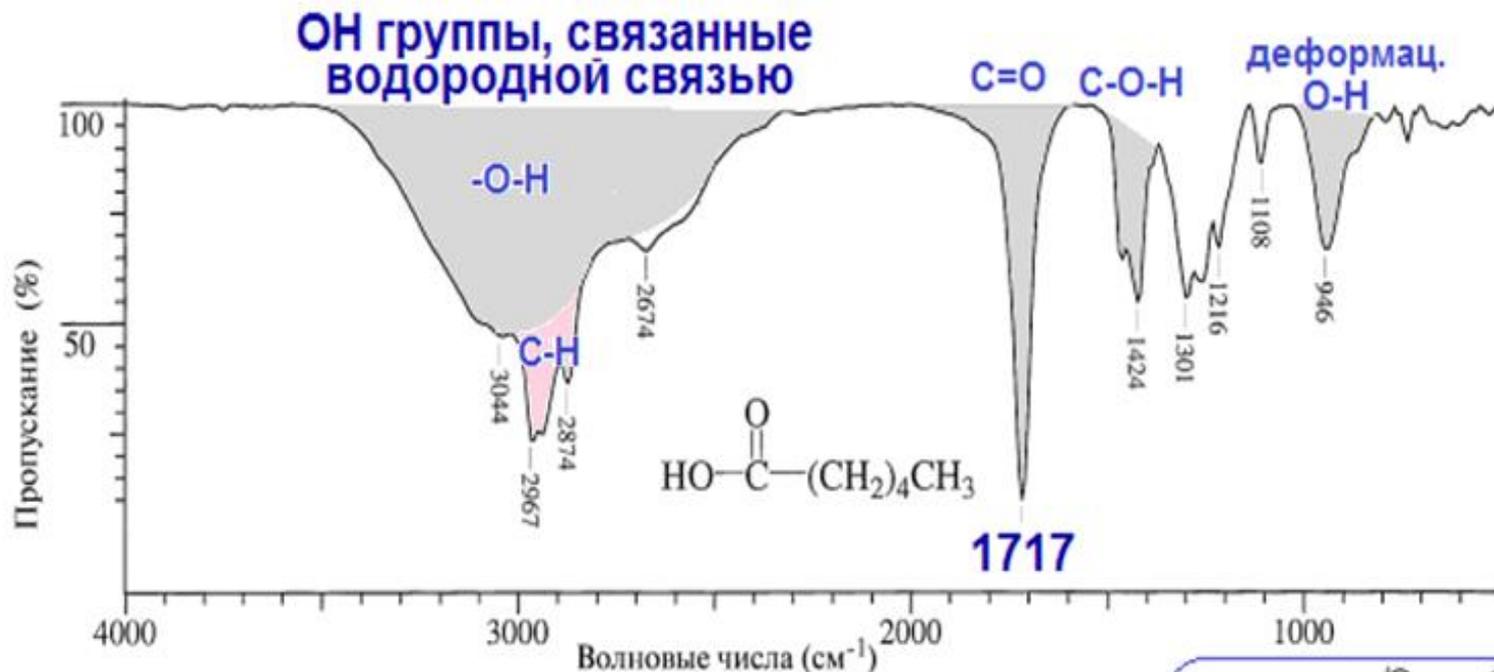
Тарасевич



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

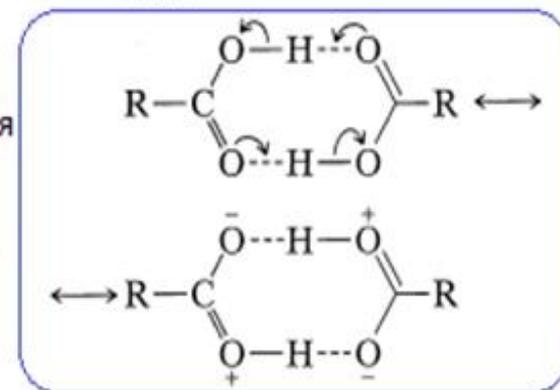


## Карбоновые кислоты. ИК спектр гексановой кислоты.

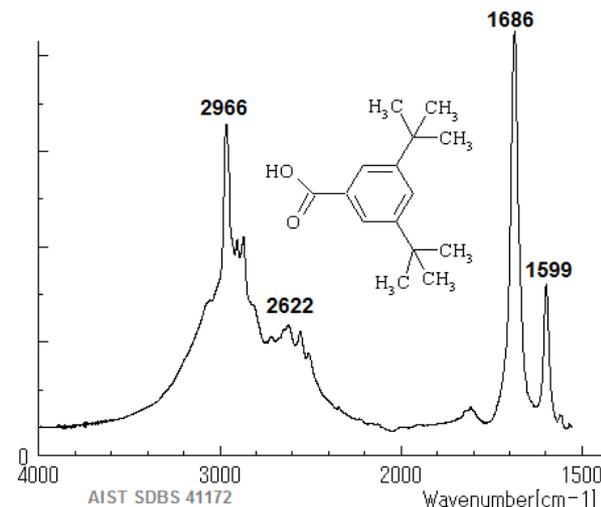
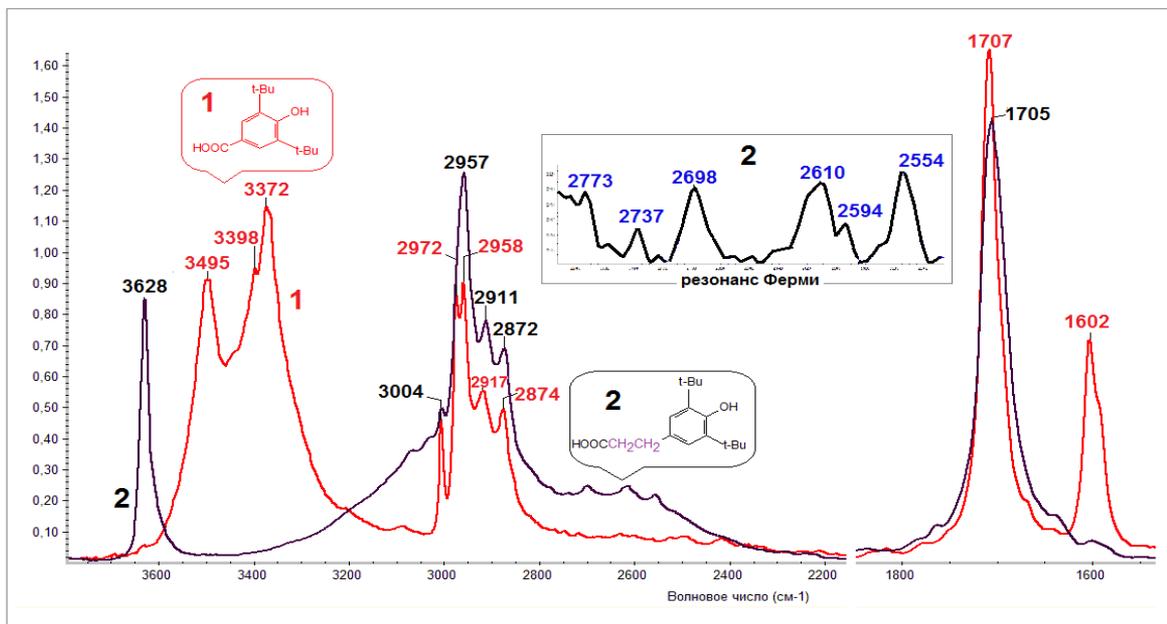


**Рис. 2.23.** ИК-Спектр гексановой кислоты.

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



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



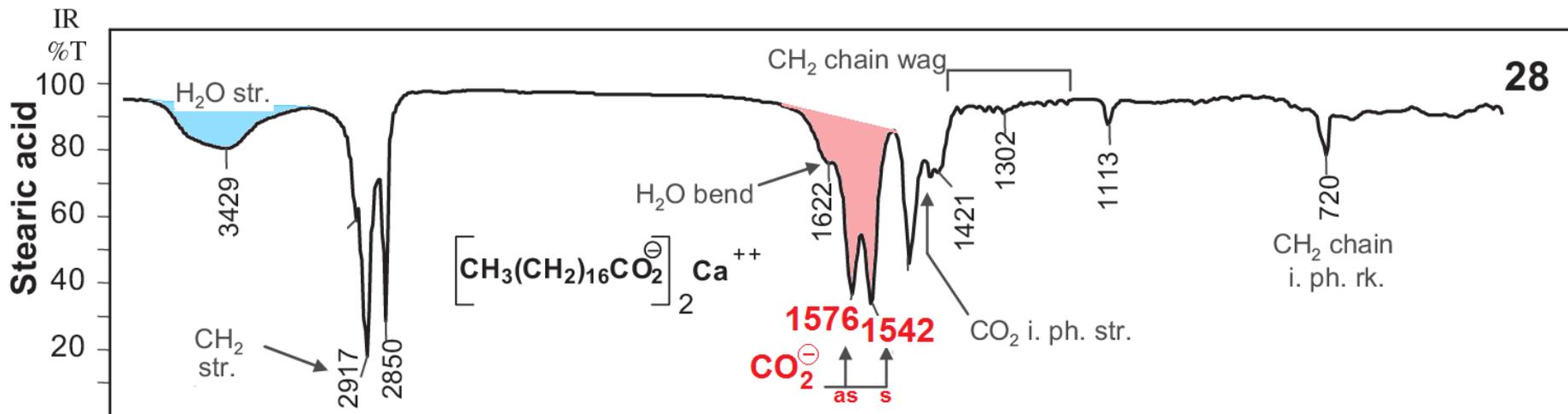
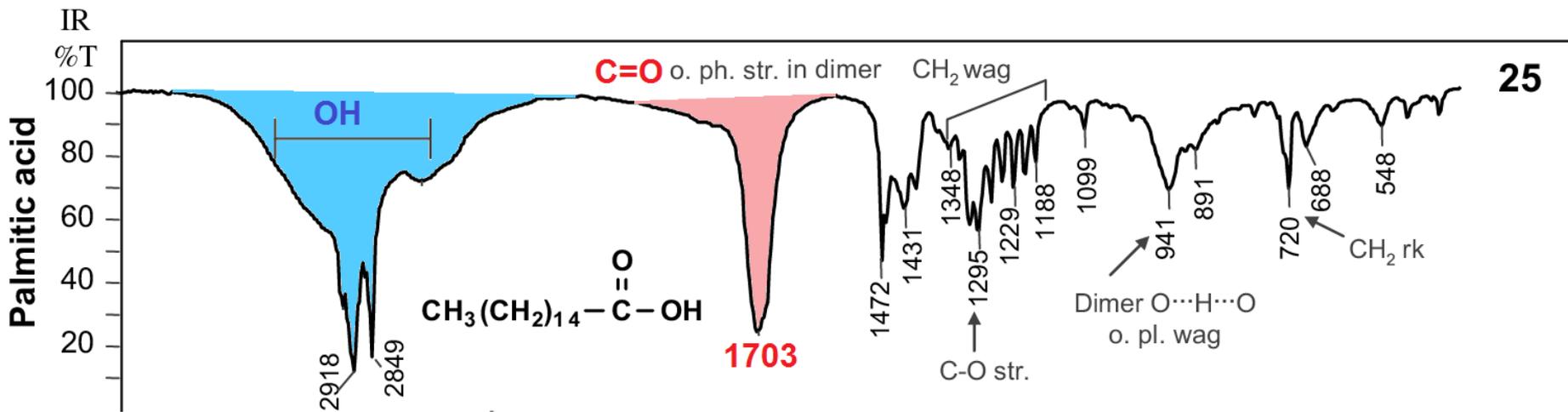
Электронные свойства заместителей: для -ОН +M > -I, для -COOH -M и -I эффекты.

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.

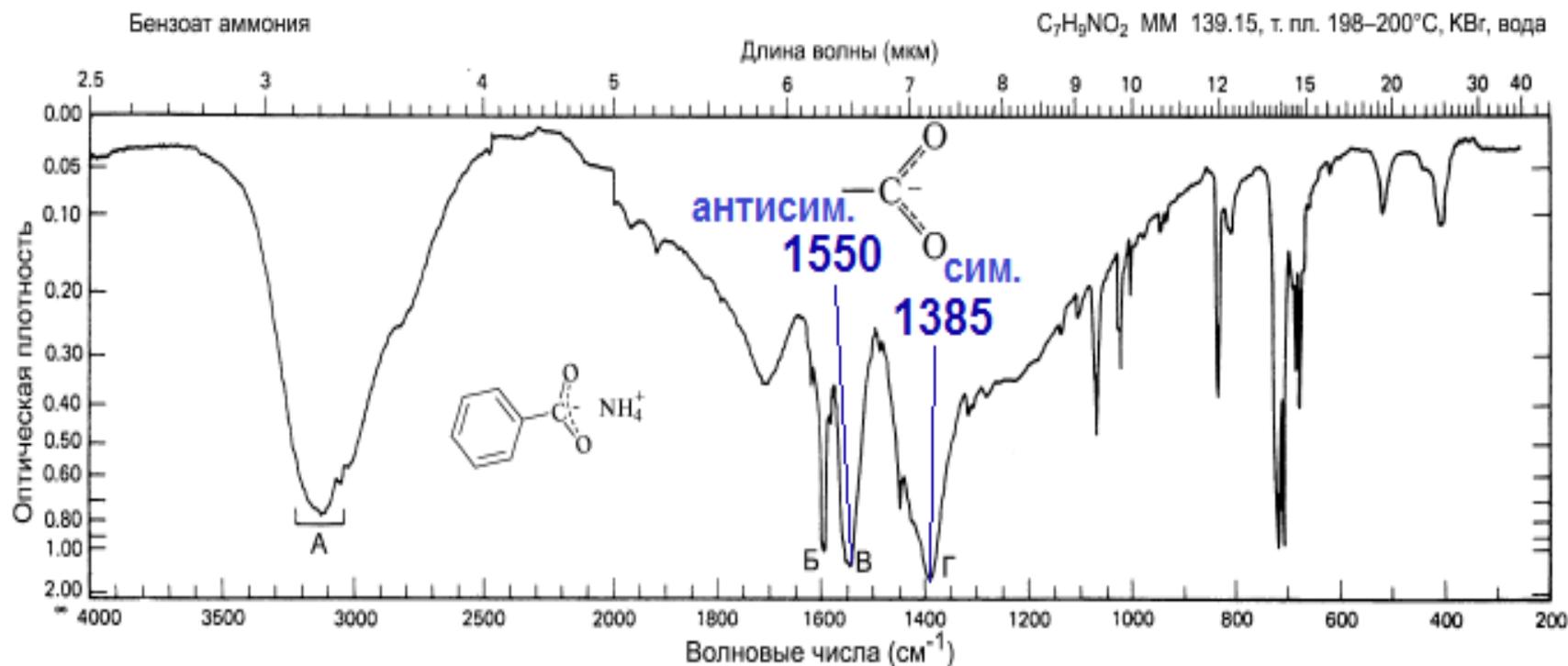
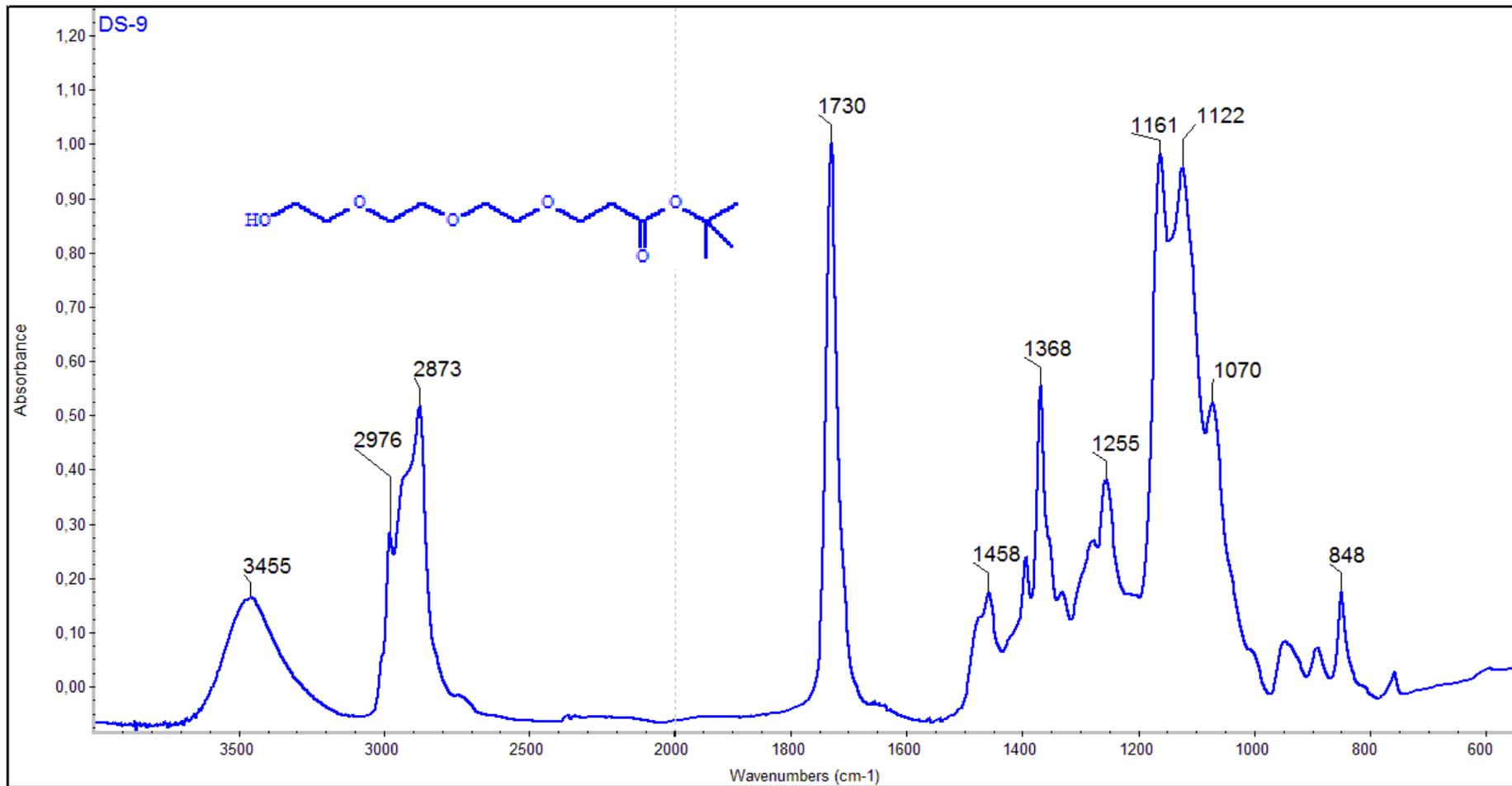


Рис. 2.24. ИК-Спектр бензоата аммония.

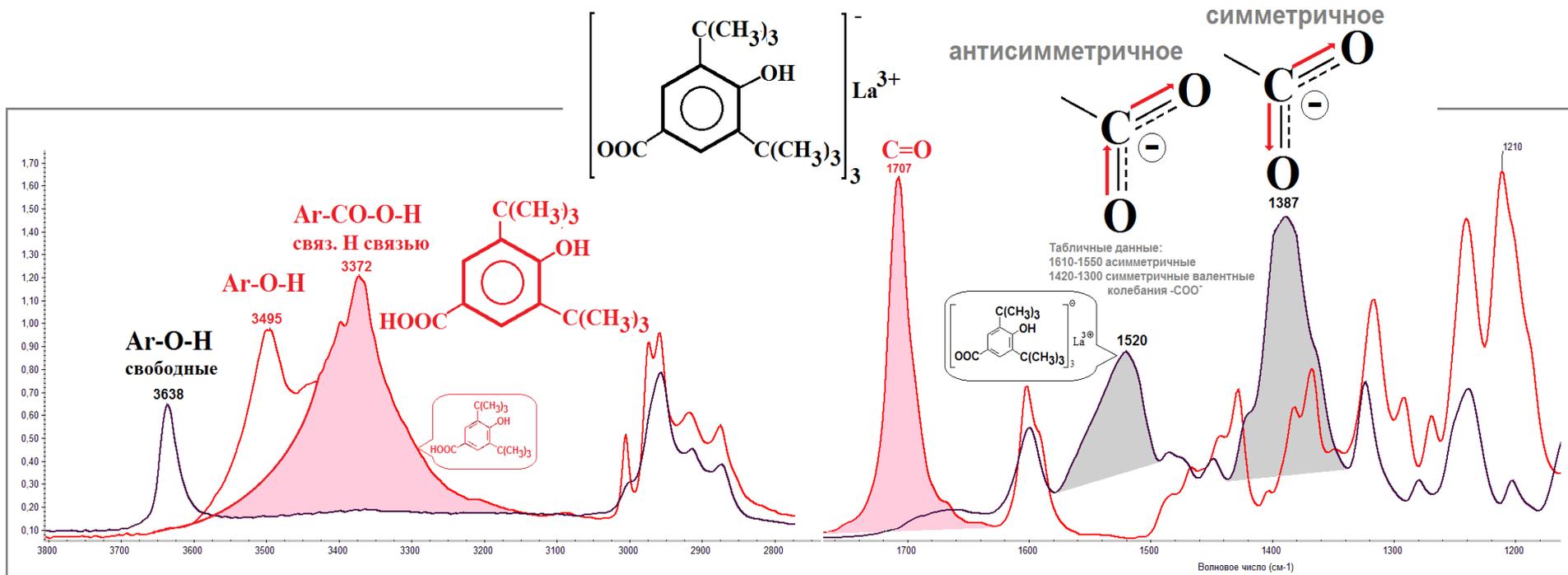
А: валентные колебания N–H и C–H,  $3600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ ; Б: валентные колебания C–C кольца,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ; В: антисимметричное валентное колебание карбоксилат-аниона  $-\text{CO}_2^-$ ,  $1550\text{ cm}^{-1}$ ; Г: симметричное валентное колебание карбоксилат-аниона  $-\text{CO}_2^-$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

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

Тарасевич Б.Н. МГУ



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



## Сложные эфиры. ИК спектр фенолацетата.

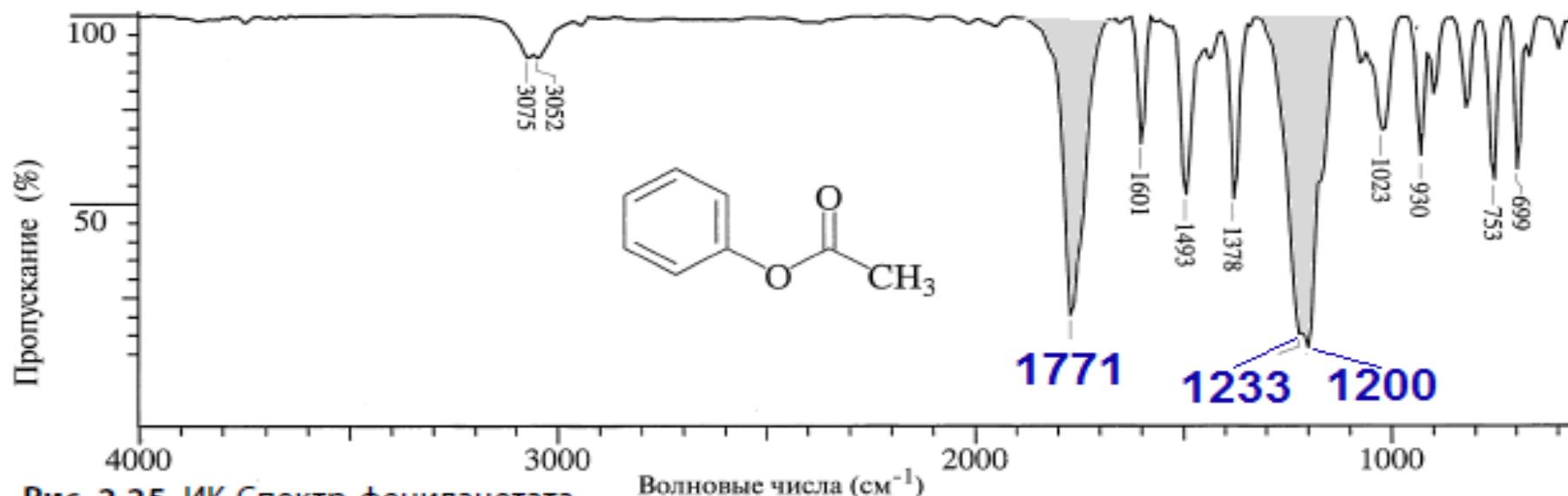


Рис. 2.25. ИК-Спектр фенолацетата.

Валентные колебания ароматических C–H: 3075, 3052  $\text{cm}^{-1}$ ; валентное колебание C=O: 1771  $\text{cm}^{-1}$ , эта частота выше, чем частота валентных колебаний нормальной сложноэфирной группы (1740  $\text{cm}^{-1}$ , 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  $\text{cm}^{-1}$ ); валентное колебание C–C кольца: 1601  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{as}}$  CH<sub>3</sub> 1493  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{s}}$  CH<sub>3</sub> 1378  $\text{cm}^{-1}$ ; валентное колебание ацетатной группы C(=O)–O: 1223  $\text{cm}^{-1}$ ; антисимметричное валентное колебание O–C–C: 1200  $\text{cm}^{-1}$

# Ангидриды кислот. ИК спектр ангидрида бензойной кислоты.

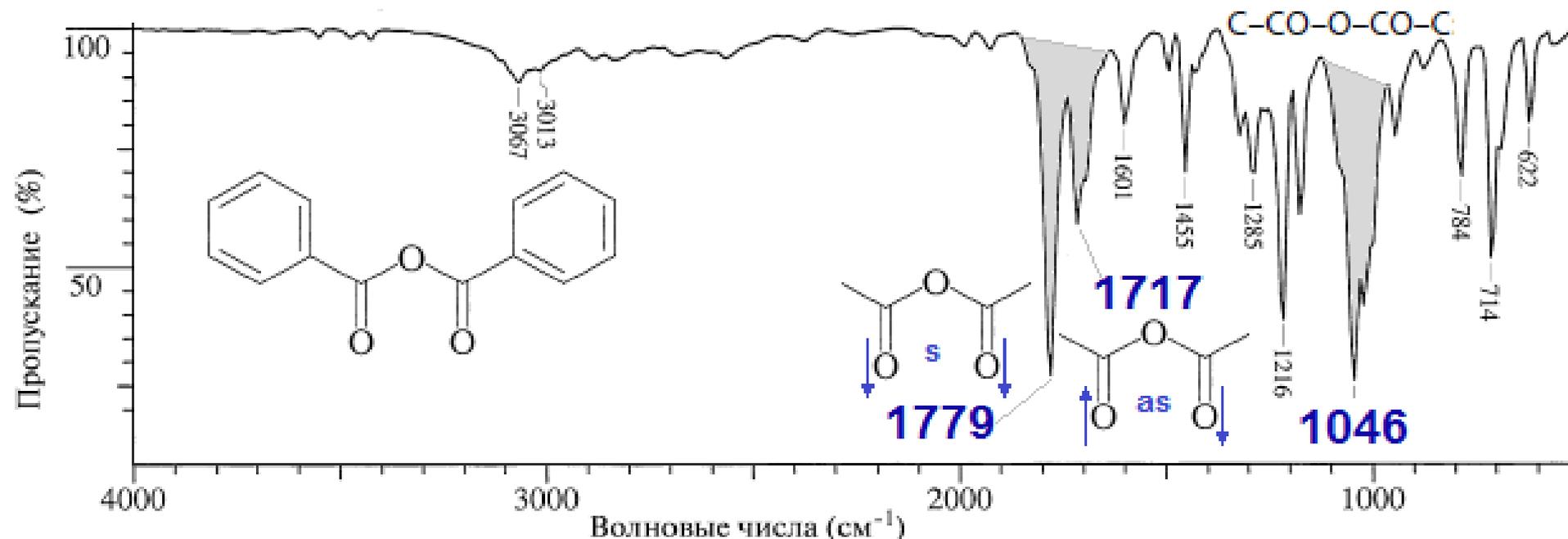
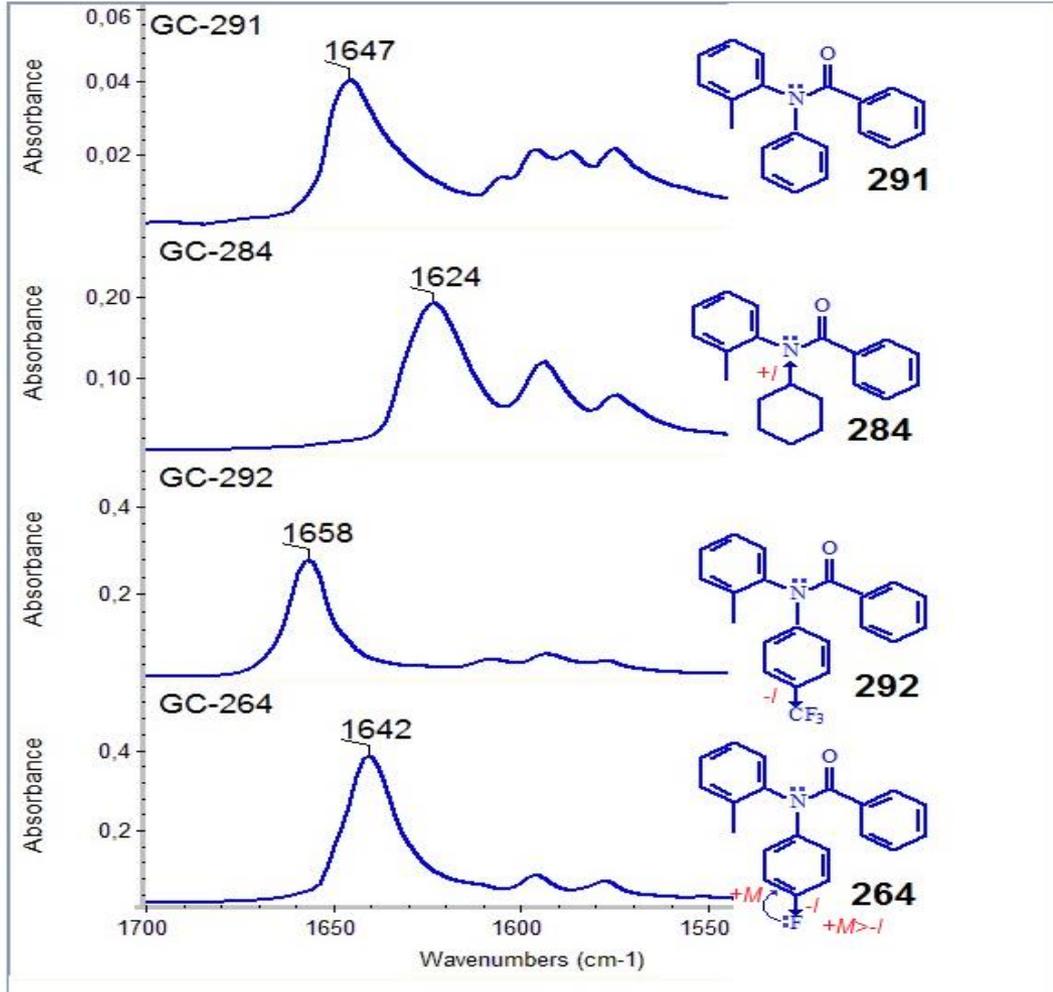


Рис. 2.27. ИК-Спектр ангидрида бензойной кислоты.

Валентные колебания ароматических C-H: 3067, 3013  $\text{cm}^{-1}$ ; взаимодействующие антисимметричное и симметричное валентные колебания C=O:

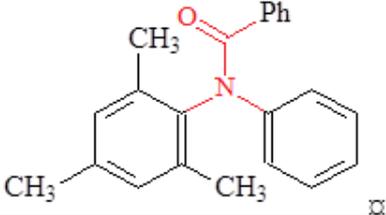
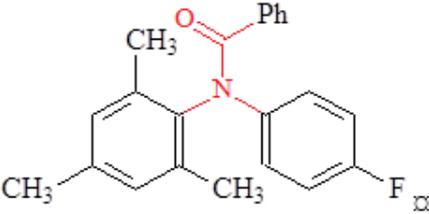
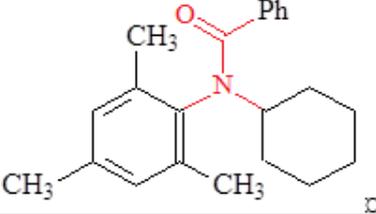
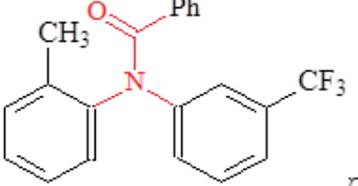
1779 и 1717  $\text{cm}^{-1}$  соответственно (см. табл. 2.6); валентное колебание C-CO-O-CO-C: 1046  $\text{cm}^{-1}$



## 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<sup>-1</sup>.
- 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<sup>-1</sup>.
- 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<sup>-1</sup> (по сравнению с соед. 291).

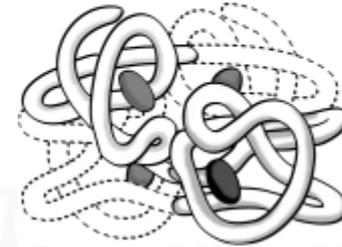
# Влияние электронных свойств заместителей на положение максимума полосы Амид I.

	<p><b>1647·см<sup>-1</sup></b></p> <p>Донорные и акцепторные заместители в одном из колец отсутствуют.</p>
	<p><b>1641·см<sup>-1</sup></b></p> <p>Заместитель F за счёт +M-эффекта несколько увеличивает электронную плотность на кольце, что способствует сопряжению электронной пары азота с C=O.</p>
	<p><b>624·см<sup>-1</sup></b></p> <p>За счёт значительного +I-эффекта сопряжение электронной пары азота с C=O усиливается, что понижает частоту.</p>
	<p><b>1659·см<sup>-1</sup></b></p> <p>За счёт значительного -I-эффекта группы CF<sub>3</sub> сопряжение электронной пары азота с C=O ослабляется, что повышает частоту.</p>

# Уровни структурной организации макромолекул белка (напоминание).

Тарасевич Б.Н.

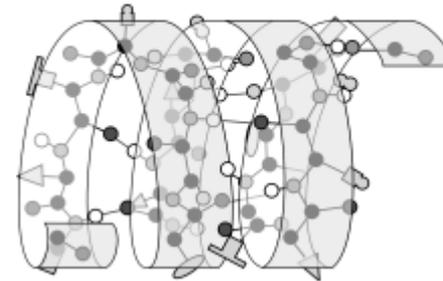
Четвертичная структура белка



Третичная структура белка

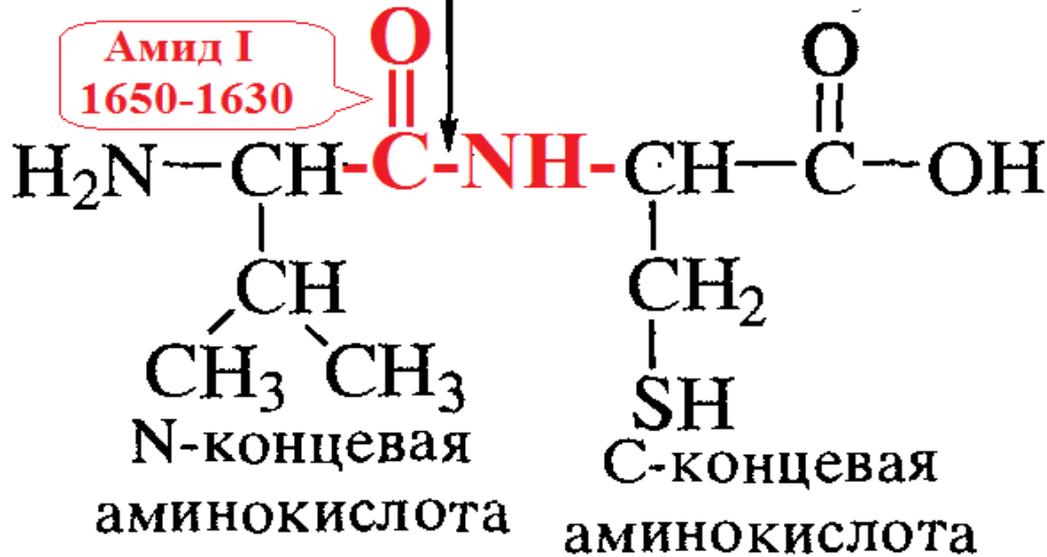


Вторичная структура белка

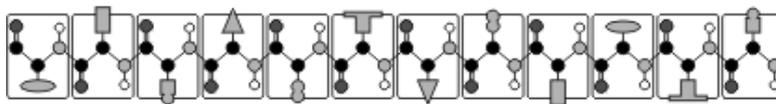


пептидная связь

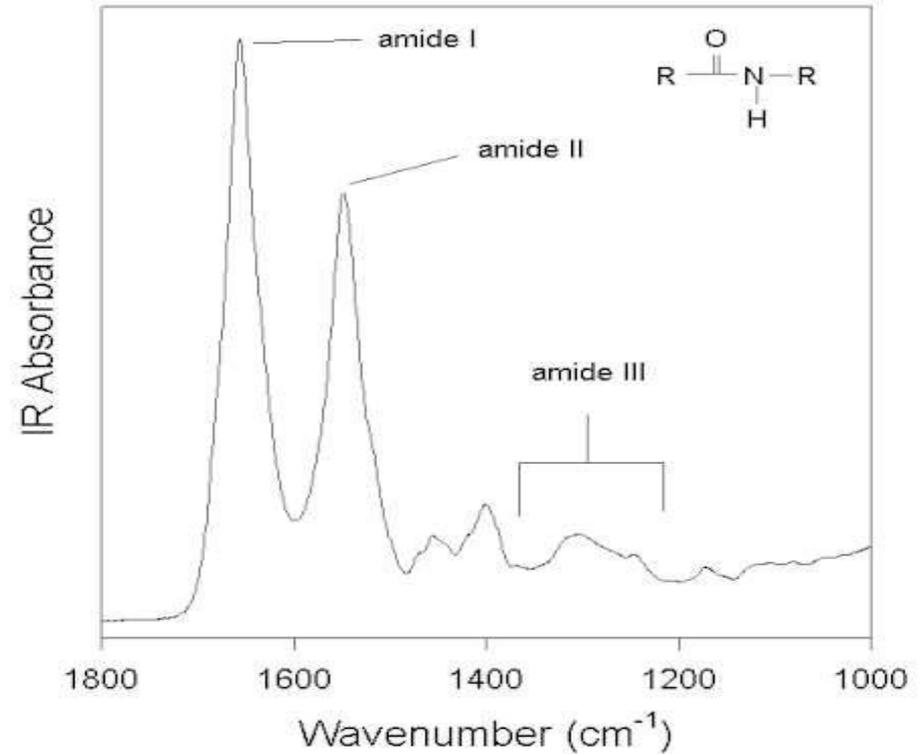
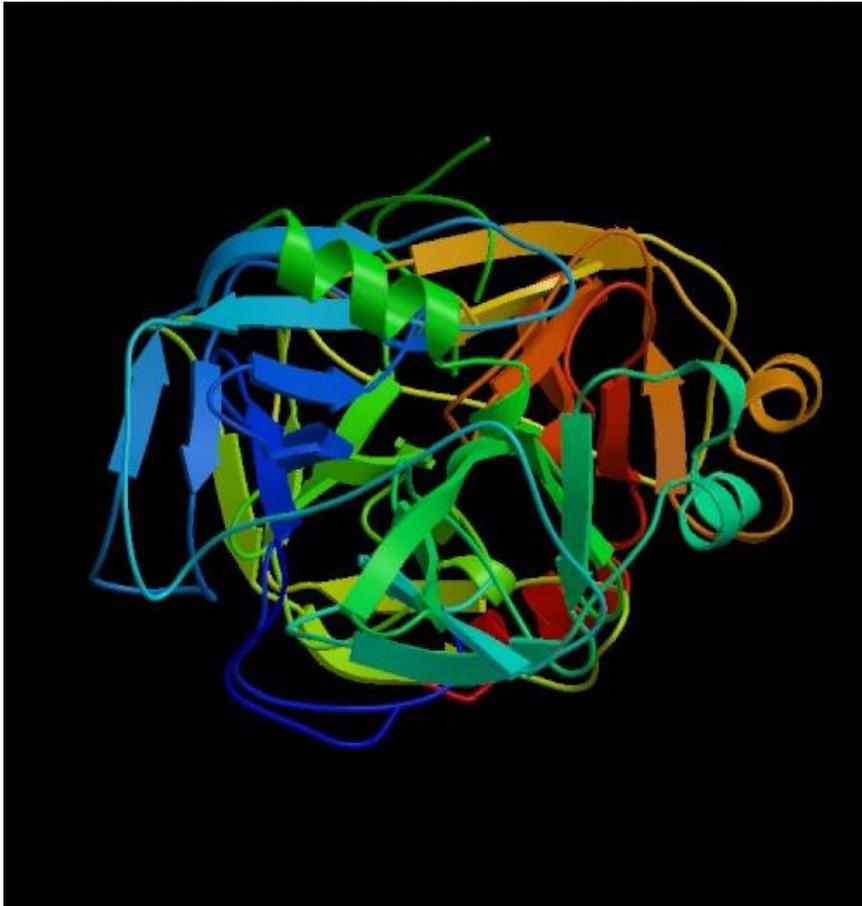
Амид I  
1650-1630



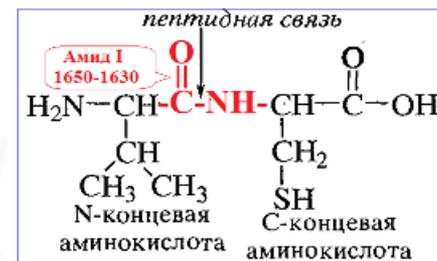
Первичная структура белка



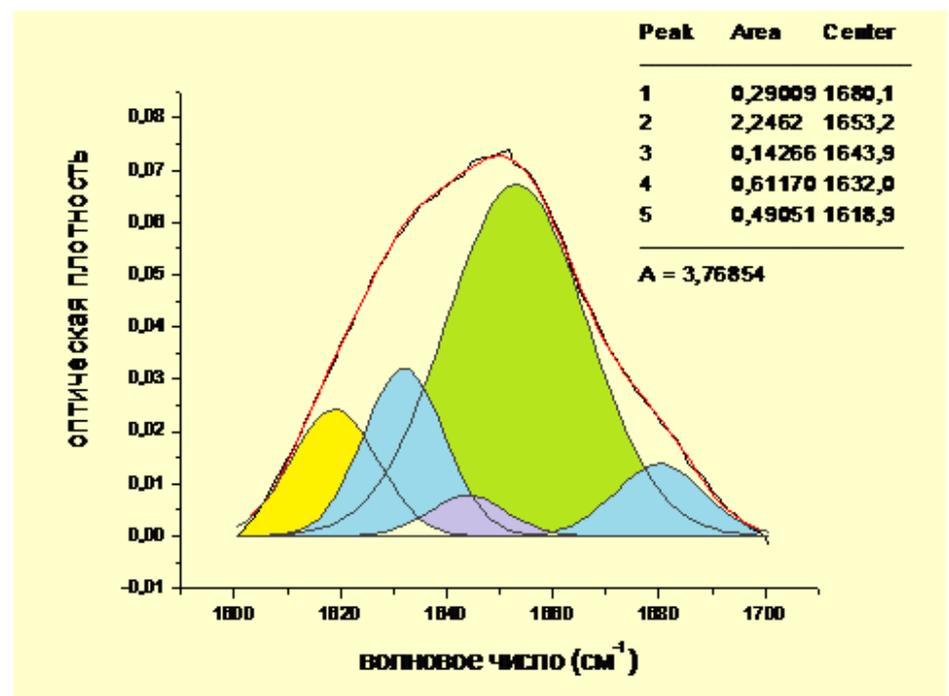
# Исследование вторичной структуры глобулярных белков в адсорбционных слоях методом ИК спектроскопии. Третичная структура альфа-химотрипсина.



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

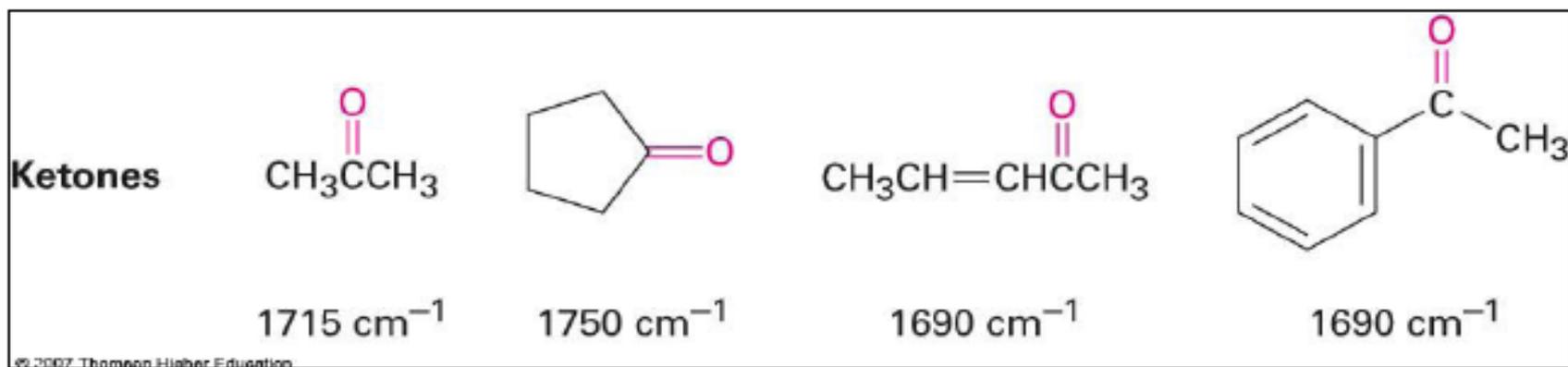
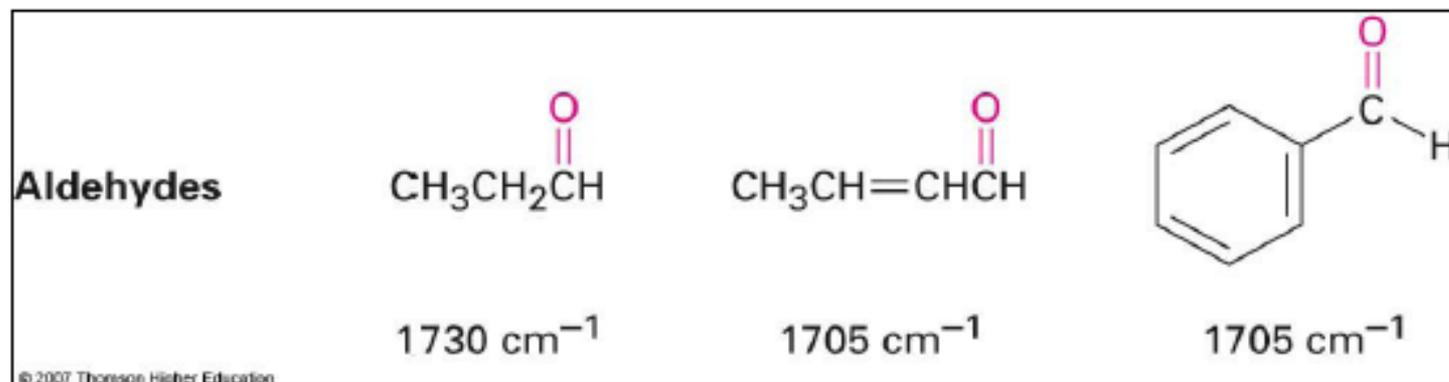


Типы структур	Частоты (см <sup>-1</sup> )
α-спирали	1645-1662
β-слои антипараллельные	1682-1689
	1613-1637
β-слои параллельные	1613 - 1628
повороты	1662-1682
Неупорядоченные	1637-1645



# Поглощение карбонильных соединений разных типов

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



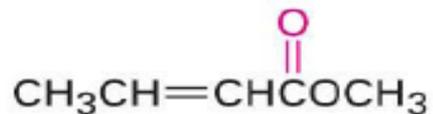
# Carbonyls

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

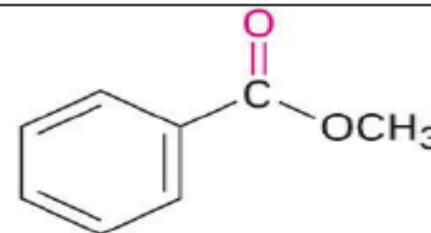
**Esters**



1735  $\text{cm}^{-1}$

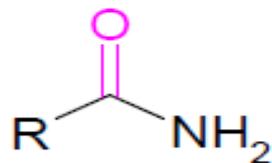


1715  $\text{cm}^{-1}$



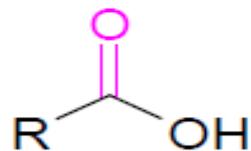
1715  $\text{cm}^{-1}$

© 2007 Thomson Higher Education



**Amides**

1630 – 1690  $\text{cm}^{-1}$



**Carboxylic acid**

1670 – 1720  $\text{cm}^{-1}$

*Тарасевич Б.Н. МГУ*

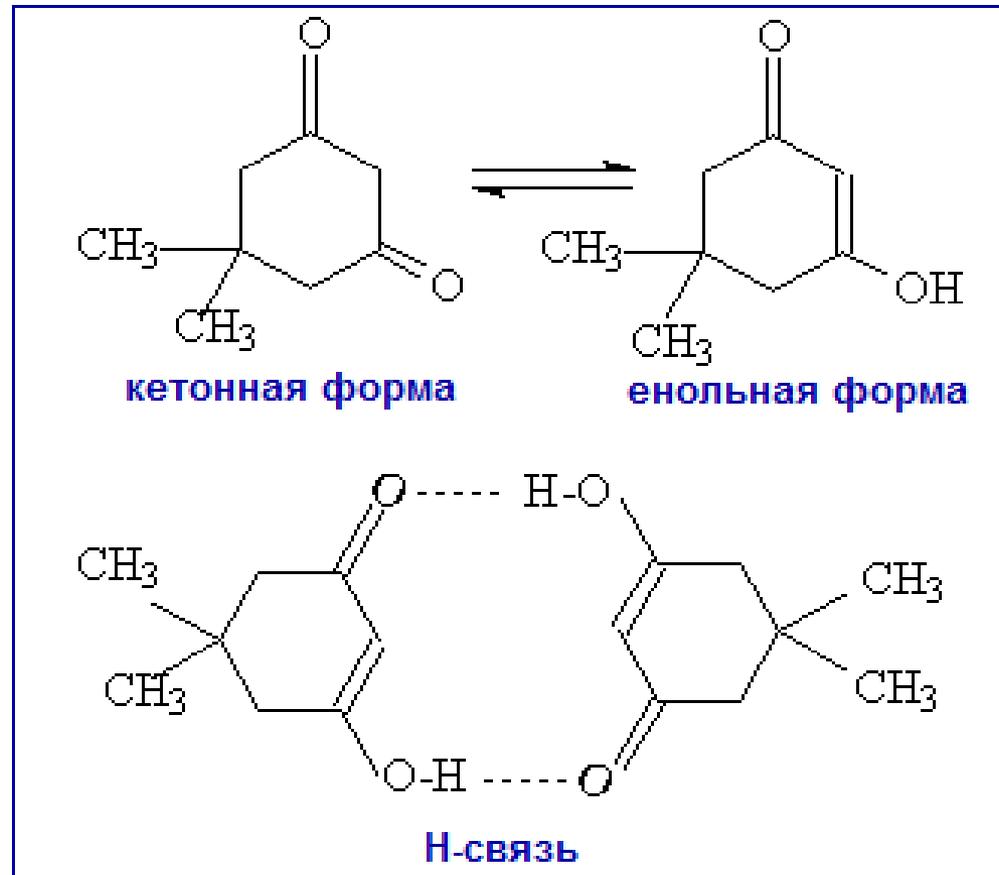
# Влияние метода пробоподготовки на ИК спектры (димедон).

*Тарасевич Б.Н. МГУ*

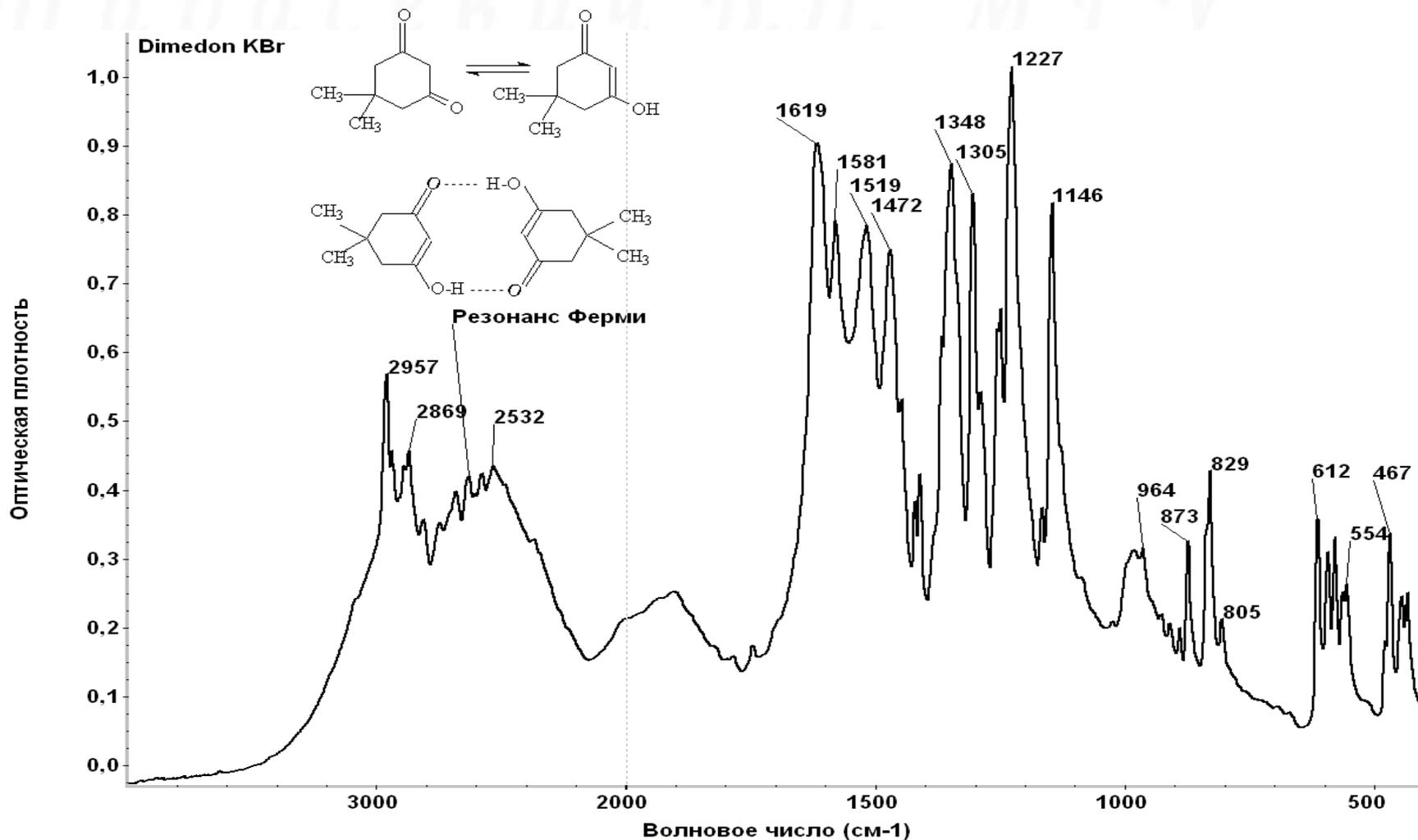
*Тарасевич Б.Н. МГУ*

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

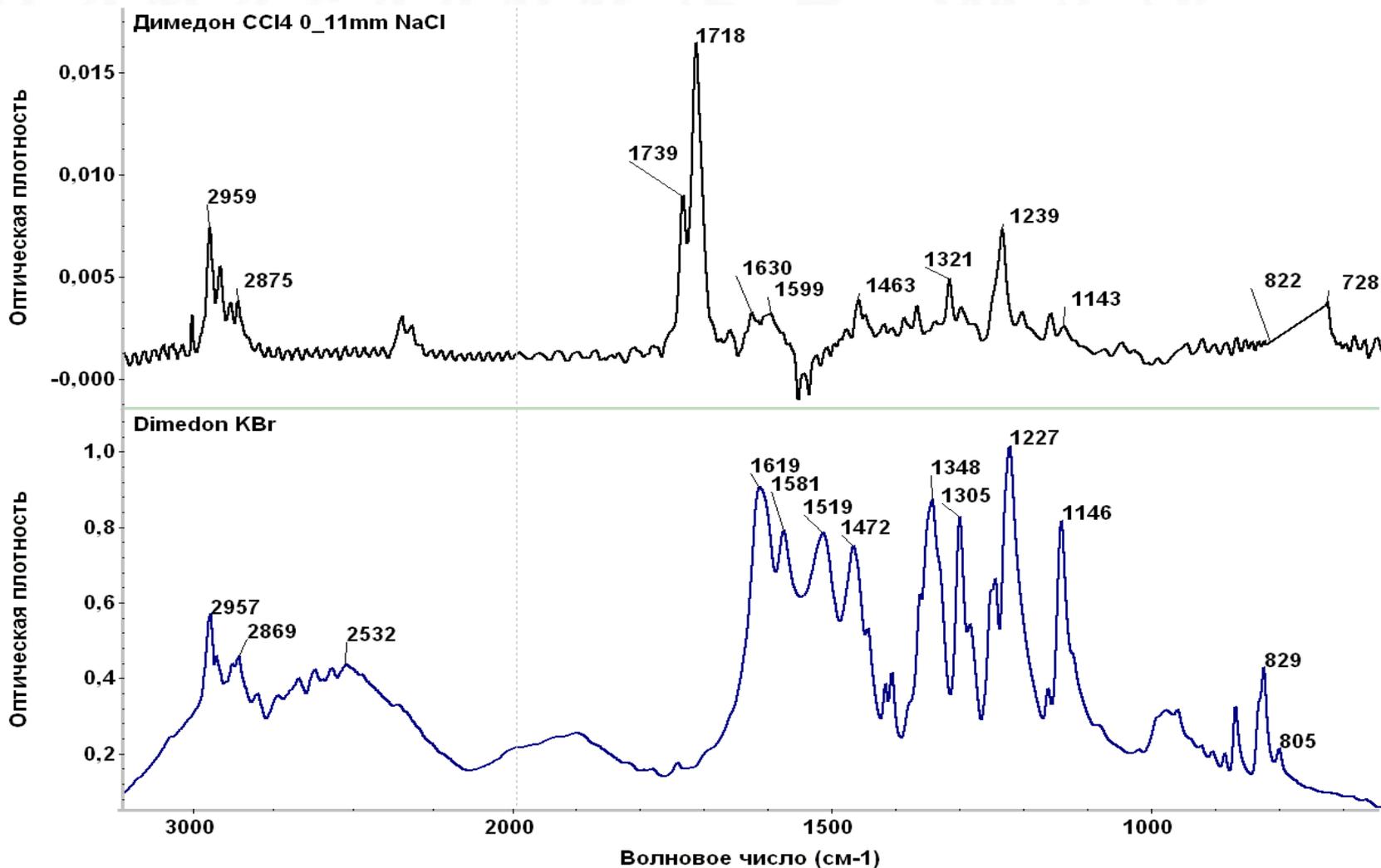
$pK_a=5,2$ , соотношение между кетонной и енольной формами  
в хлороформе составляет 2:1.



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



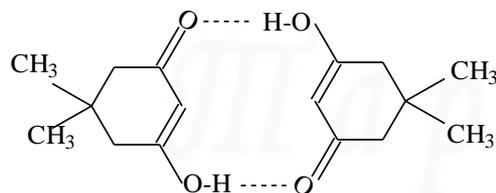
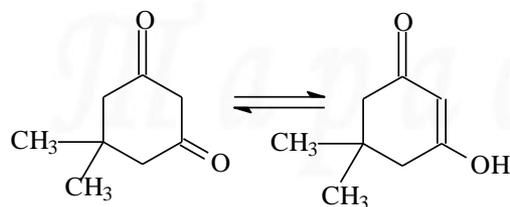
# Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры 5,5-диметилциклогександиона-1,3.



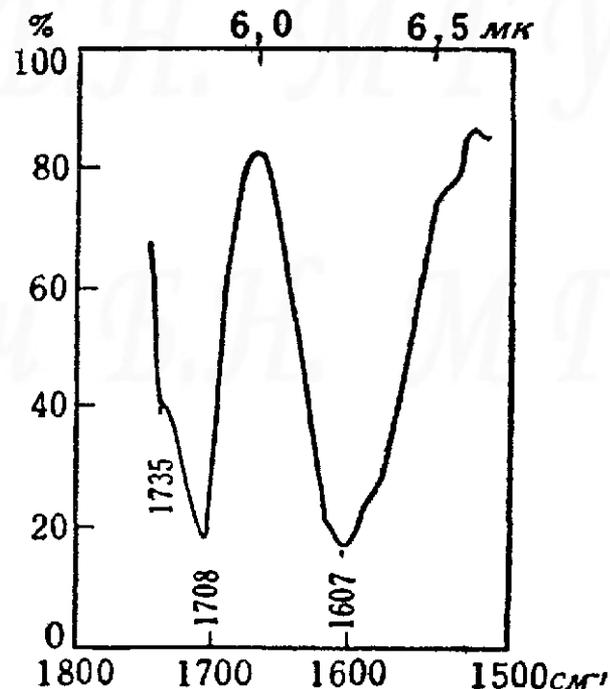
# Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры 5,5-диметилциклогександиона-1,3.

Кето-енольное равновесие зависит от **полярности** используемого растворителя.

## б) Димедон в $\text{CHCl}_3$ , 20 мг/мл



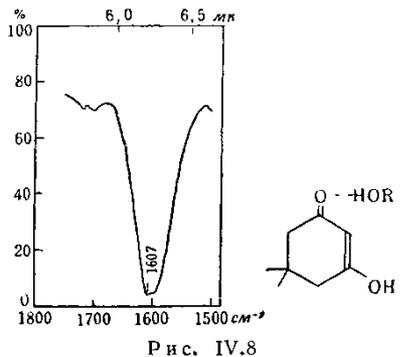
Полосы  $1735$  и  $1708 \text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  в кетонной форме,  $1607$  перекрывающаяся полосы  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{C}$  димерного енола.



Р и с. IV.3.

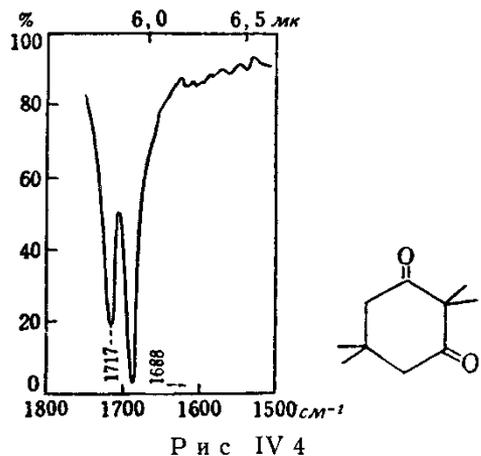
# Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры 5,5-диметилциклогександиона-1,3.

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

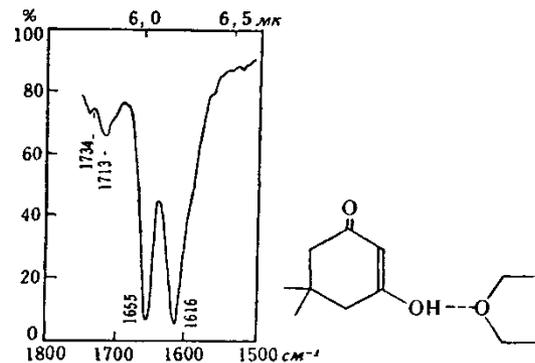


Рис. IV.7 Сольватированная енольная форма.

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).

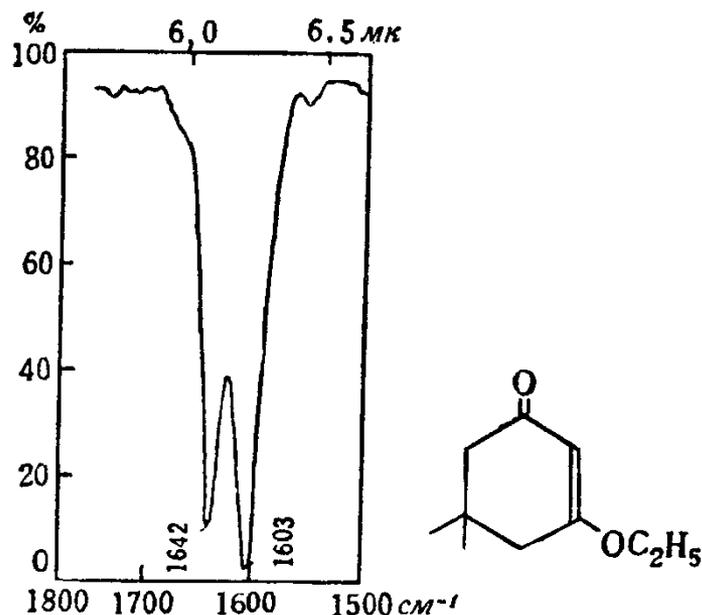
ж) Спирт стабилизирует енольную форму, 1607  $cm^{-1}$ . Положение осложняется деформационными кол. ОН спирта.

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

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

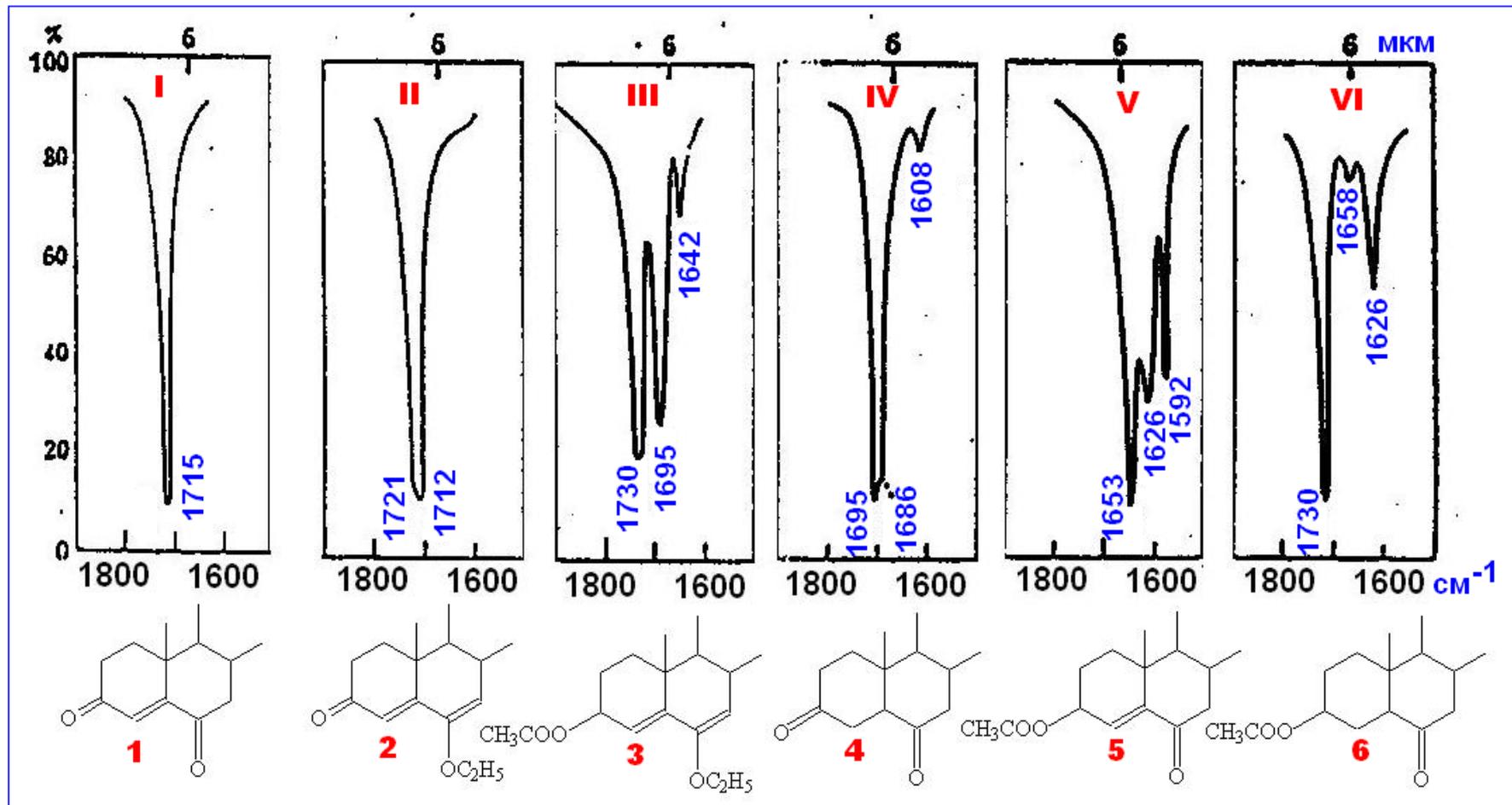
Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры.  
5,5-диметилциклогександион-1,3.

к) Этиловый эфир димедона в  $\text{CHCl}_3$ , 20 мг/мл, толщина кюветы 0,200 мм.



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

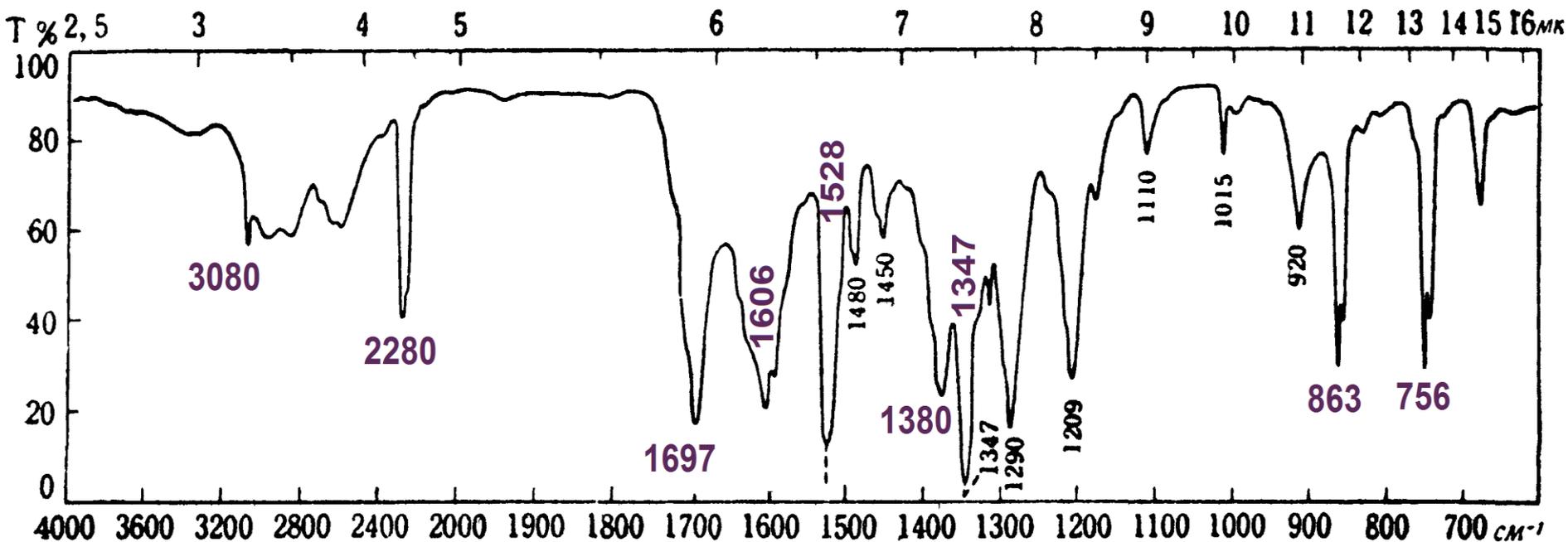
## Задача №2. Каким из перечисленных стероидов принадлежат приведённые на рисунке спектры?



### Задача №3

Тарасевич Б.Н. МГУ

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



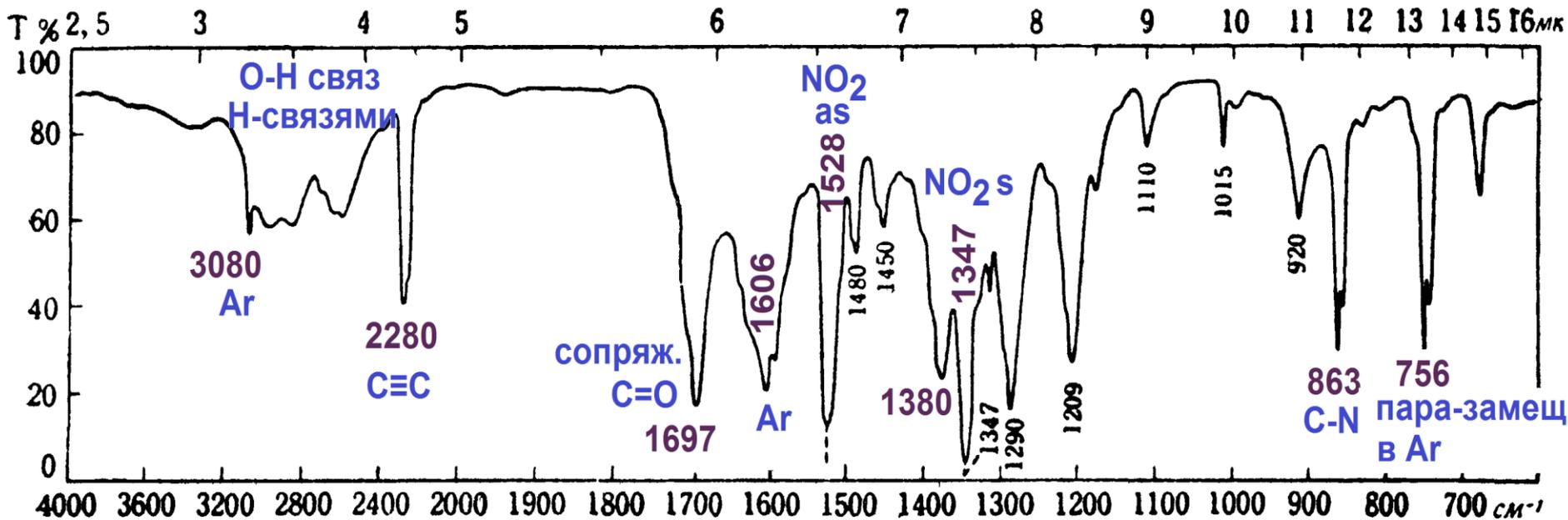
Р и с. 58 1,5 мг/600 мг КВr.

## Степень ненасыщенности по водороду.

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

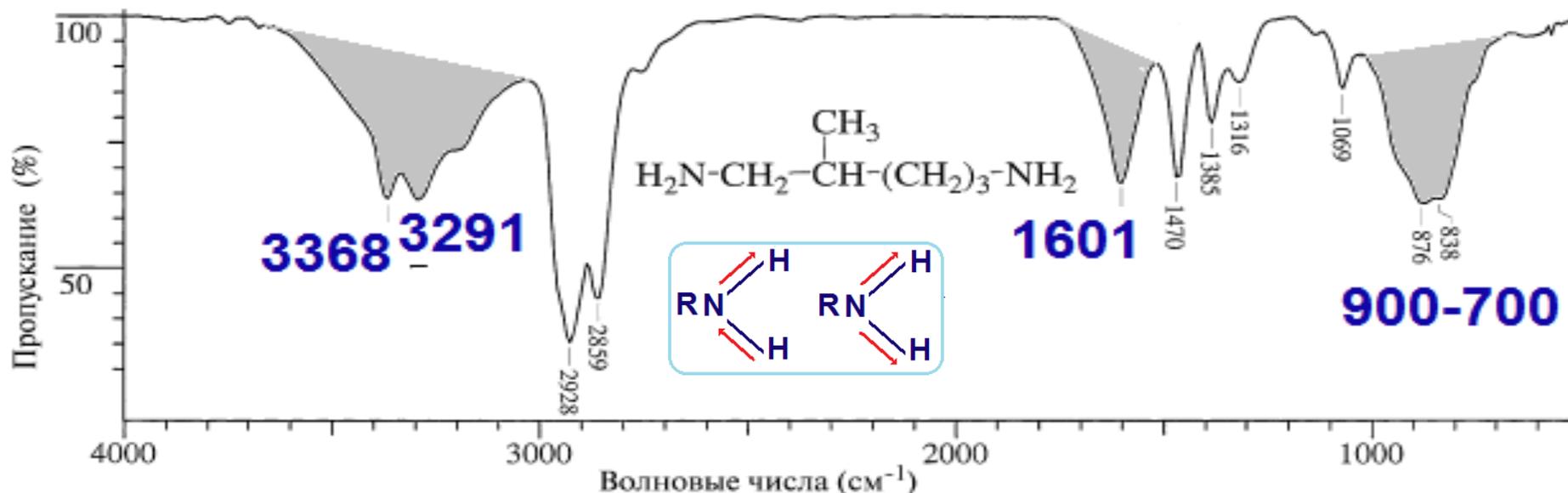
для  $C_9H_5NO_4$  остаётся  $C_{10}H_6$  степень ненасыщенности равна  $(20+2-6)/2 = 8$ .

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

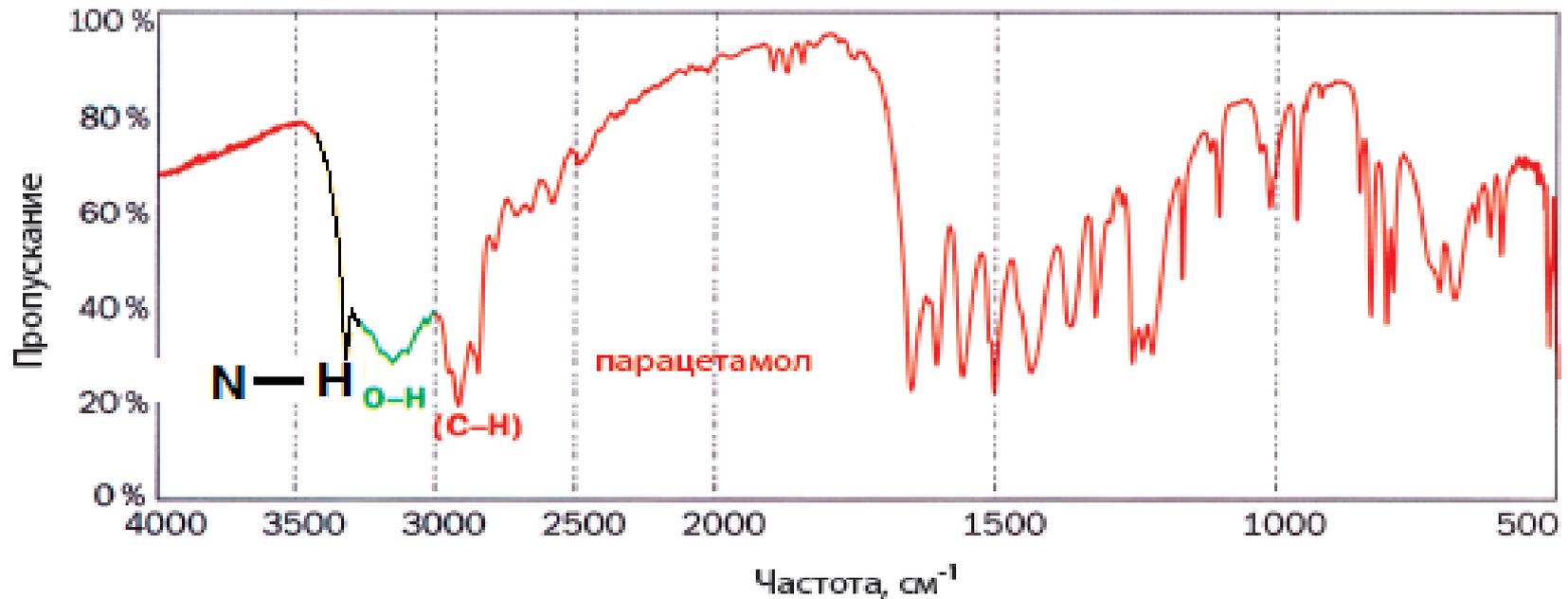
## Амины. ИК спектр 2-метилпентандиамина-1,5.



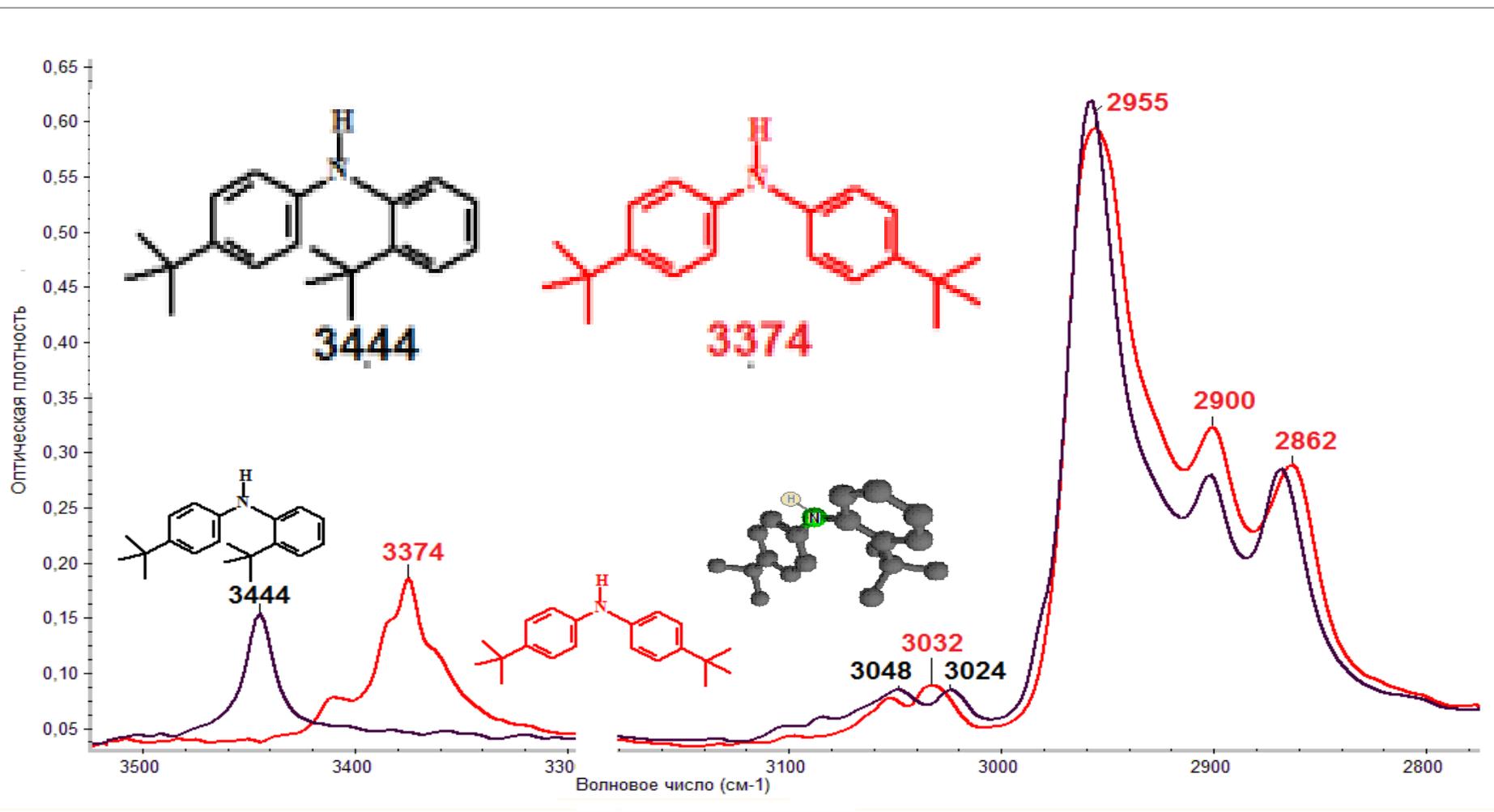
**Рис. 2.29.** ИК-Спектр 2-метилпентандиамина-1,5.

Две полосы взаимодействующих валентных колебаний групп N-H, участвующих в водородных связях в первичном амине: антисимметричное  $3368\text{ см}^{-1}$ , симметричное  $3291\text{ см}^{-1}$  (плечо около  $3200\text{ см}^{-1}$  обусловлено резонансом Ферми с обертоном полосы  $1601\text{ см}^{-1}$ ); валентные колебания C-H:  $2928, 2859\text{ см}^{-1}$ ; деформационное колебание N-H (ножничное):  $1601\text{ см}^{-1}$ ;  $\delta_s\text{ CH}_2$  (ножничное):  $1470\text{ см}^{-1}$ ; валентные колебания связей C-N:  $1069\text{ см}^{-1}$ ; веерное колебание N-H (чистый образец):  $\sim 900\text{--}700\text{ см}^{-1}$

## Проявление валентных колебаний N-H в парацетамоле.



# ИК спектр вторичного пространственно затруднённого амина.



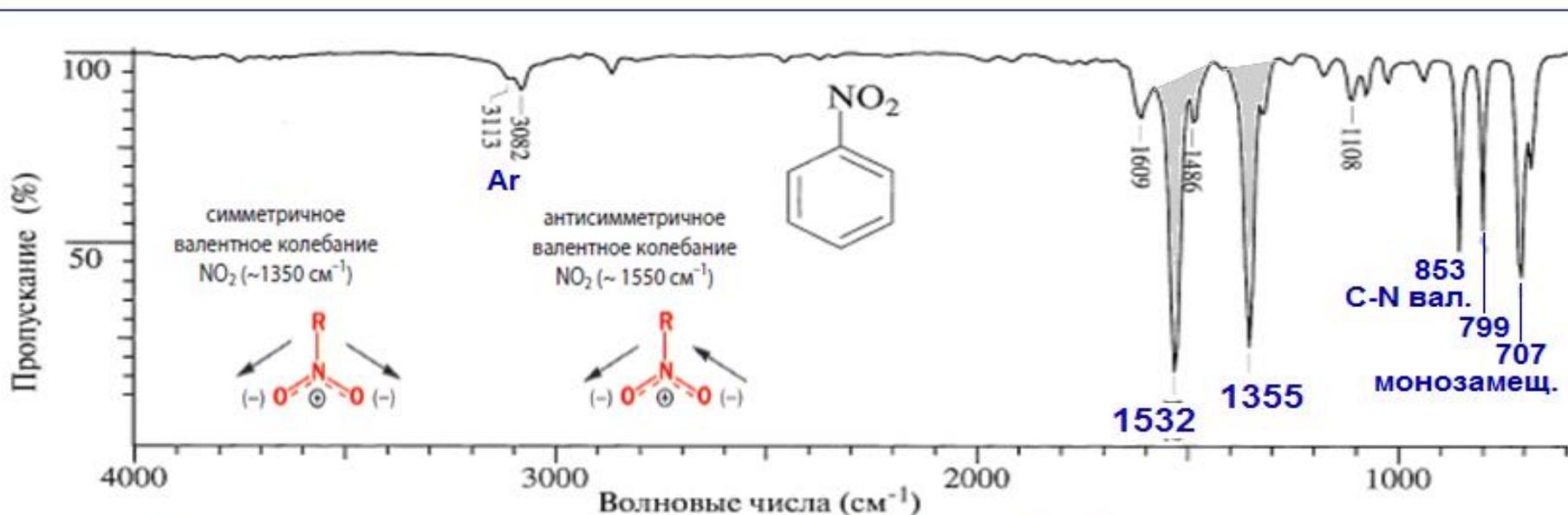
## Амиды кислот.

Валентные колебания  $\text{RNH}_2$  в первичных соединениях: антисимметричные около  $3300$ , симметричные  $3200 \text{ см}^{-1}$ .  
Вторичные амины  $\text{R}_2\text{NH}$  дают одну полосу валентных колебаний N-H.



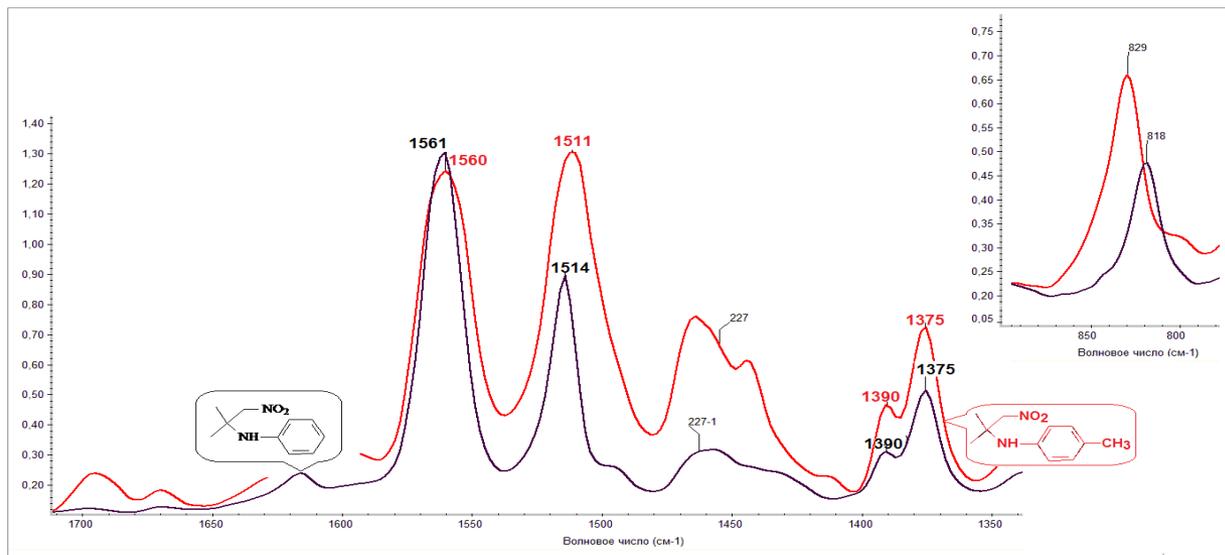
Валентные колебания N-H первичного амида, связанной водородными связями: антисимметричные  $3352 \text{ см}^{-1}$ , симметричные  $3198 \text{ см}^{-1}$ ; перекрывание валентного колебания C=O и полосы Амид I:  $1679 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 2.6); деформационное колебание N-H (полоса Амид II):  $1617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

## ИК спектр нитробензола.

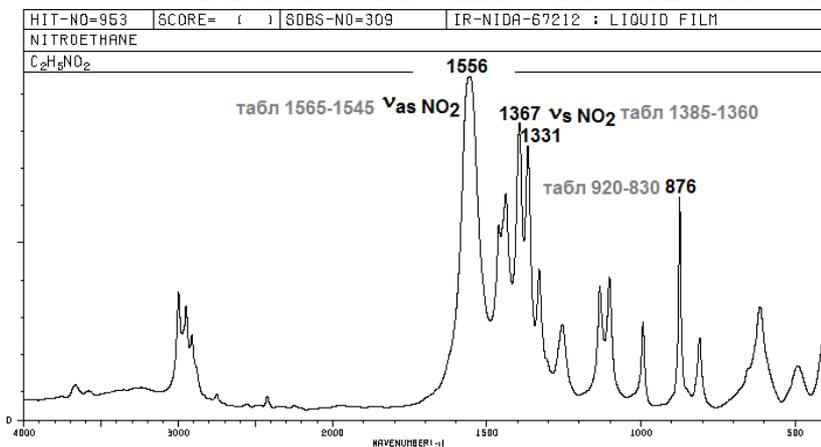


Валентные колебания ароматических C-H: 3113, 3082  $\text{cm}^{-1}$ ; антисимметричное валентное колебание группы  $\text{NO}_2$  в  $\text{ArNO}_2$ : 1532  $\text{cm}^{-1}$ ; симметричное валентное колебание группы  $\text{NO}_2$  в  $\text{ArNO}_2$ : 1355  $\text{cm}^{-1}$ ; валентное колебание группы C-N в  $\text{ArNO}_2$ : 853  $\text{cm}^{-1}$ . Низкочастотные полосы играют незначительную роль при определении характера замещения в кольце, так как поглощение в этой области обусловлено взаимодействием внеплоскостных деформационных колебаний  $\text{NO}_2$  и C-H.

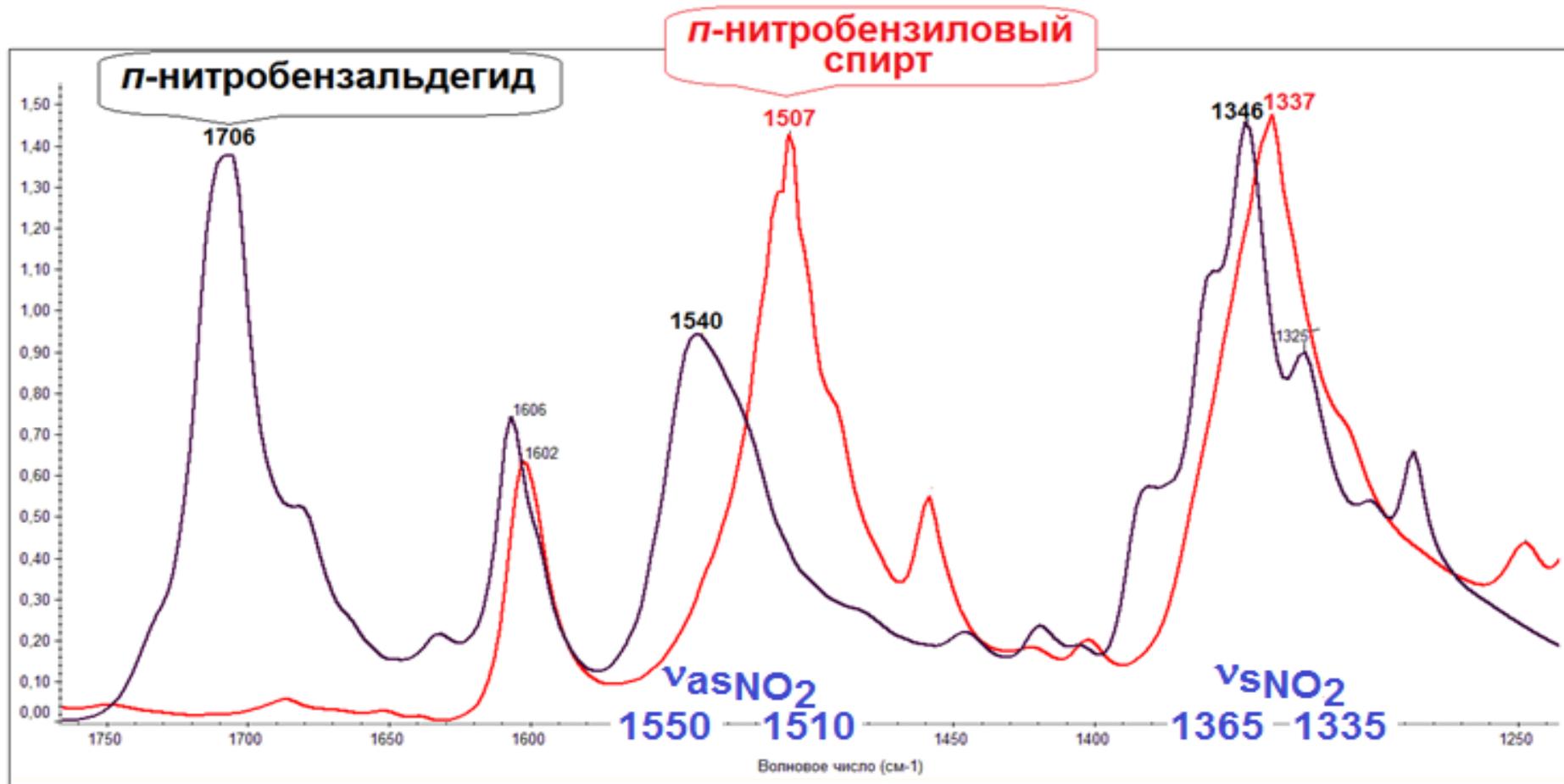
# Симметричные и антисимметричные валентные колебания нитрогруппы в алифатическом нитросоединении.



Симметричное колебание  $-\text{NO}_2$   $\nu_s$  нехарактерично по форме (участие других колебаний), что может приводить к появлению нескольких полос в этой области.

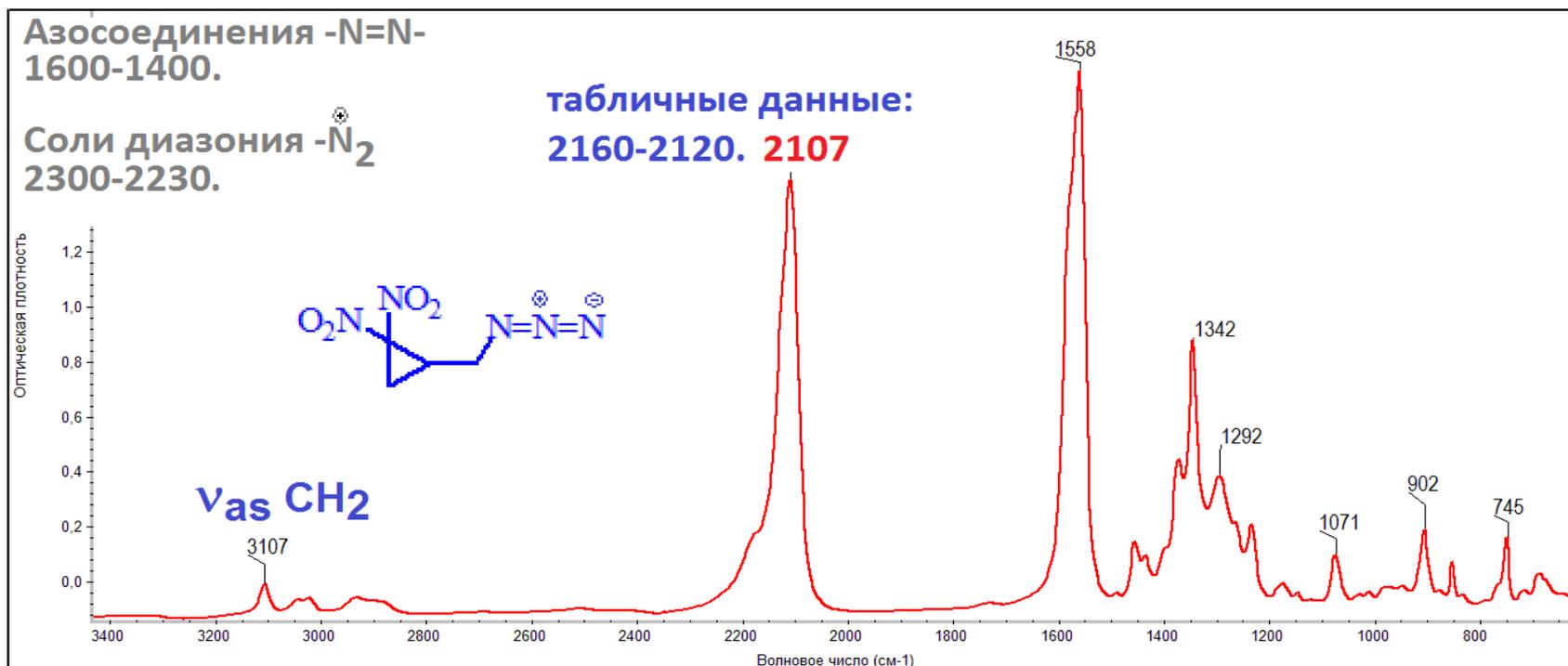


# Симметричные и антисимметричные валентные колебания нитрогруппы в ароматических соединениях.



Табличные данные для ароматич. нитросоединений

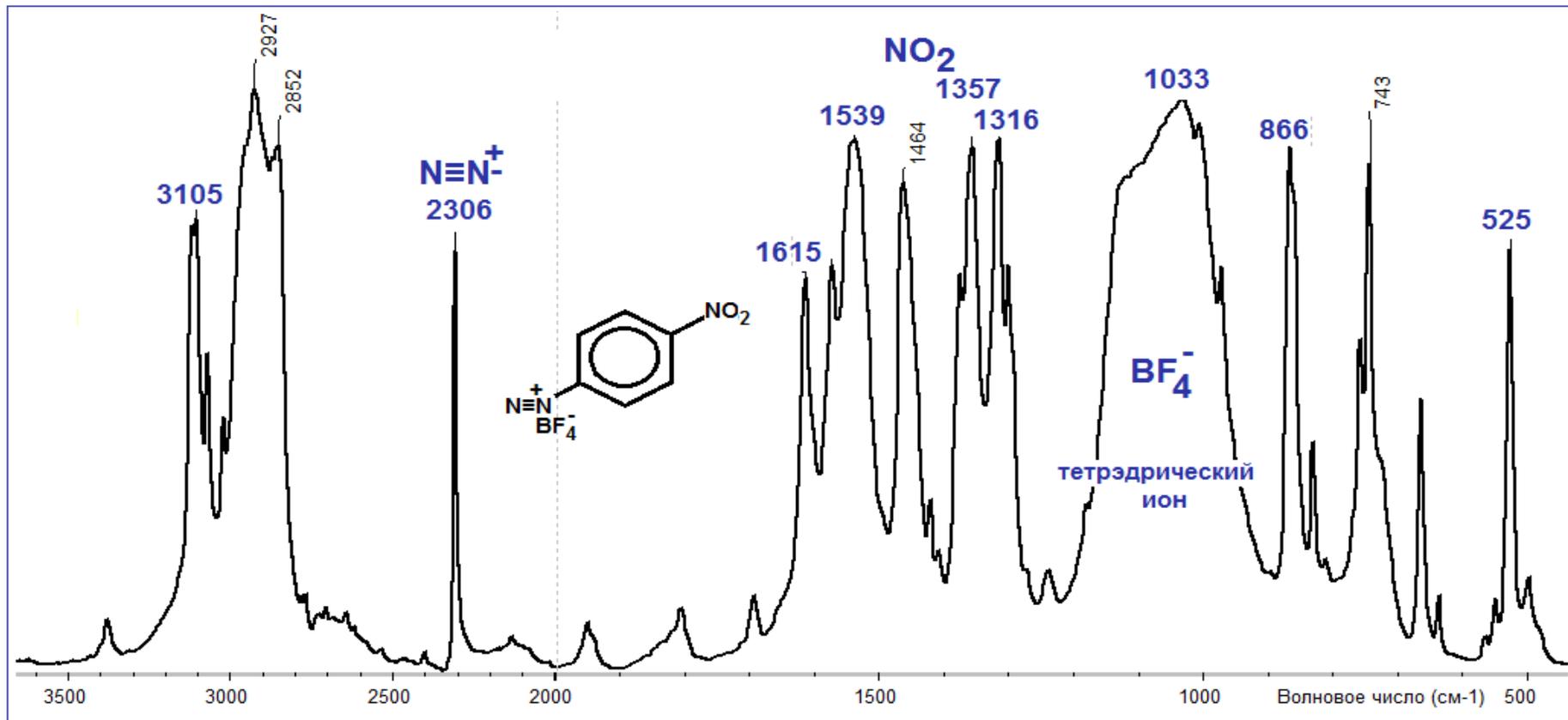
Для органических азидов  $N_3$  характерно интенсивное поглощение 2160-2120  $cm^{-1}$ .



Для ароматических солей диазония  $N_2^+$  характерно

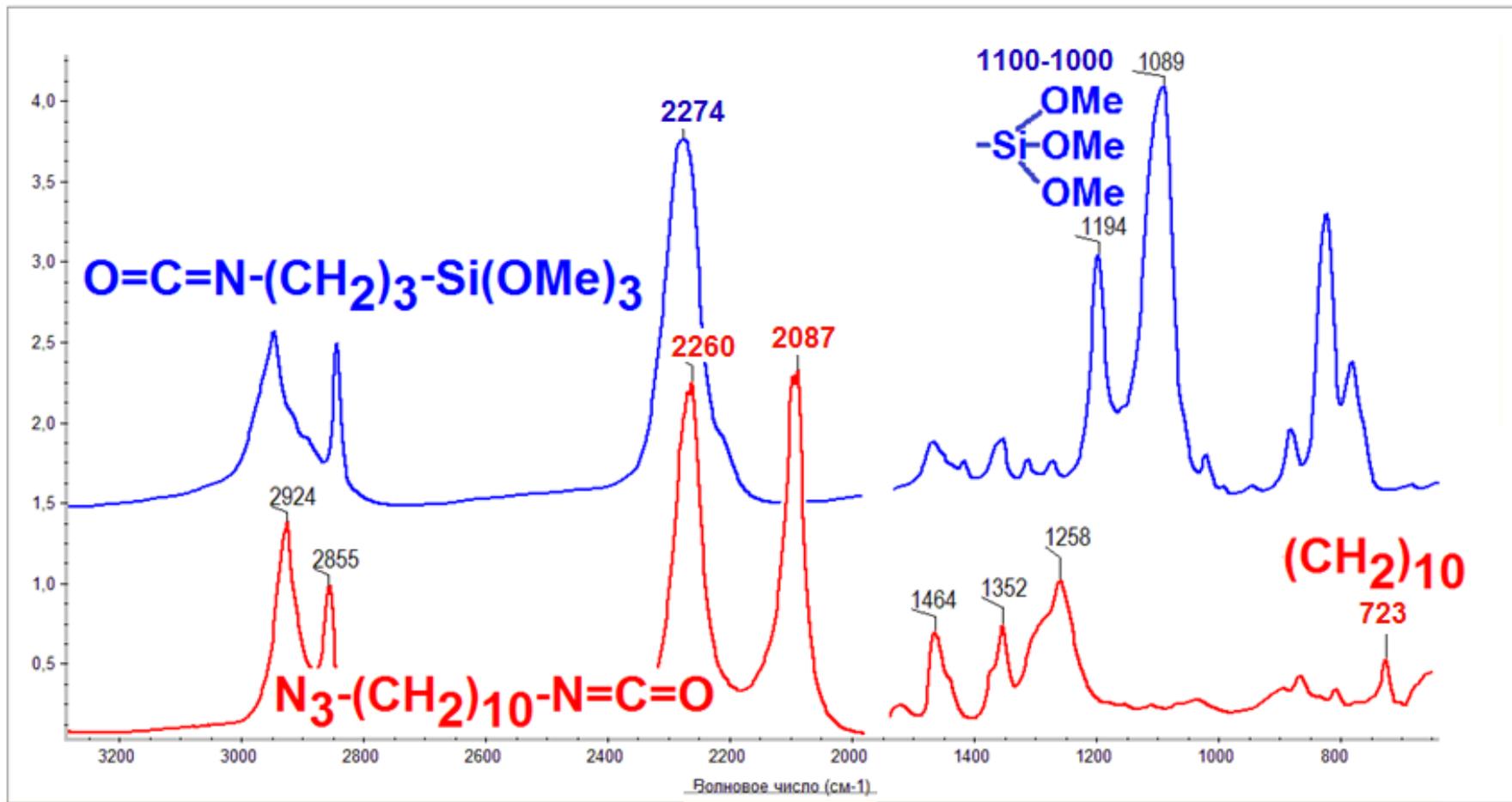
поглощение  $2300-2230\text{ см}^{-1}$ . (Необходимо помнить о налагающихся на спектр основного вещества полосах поглощения аниона).

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



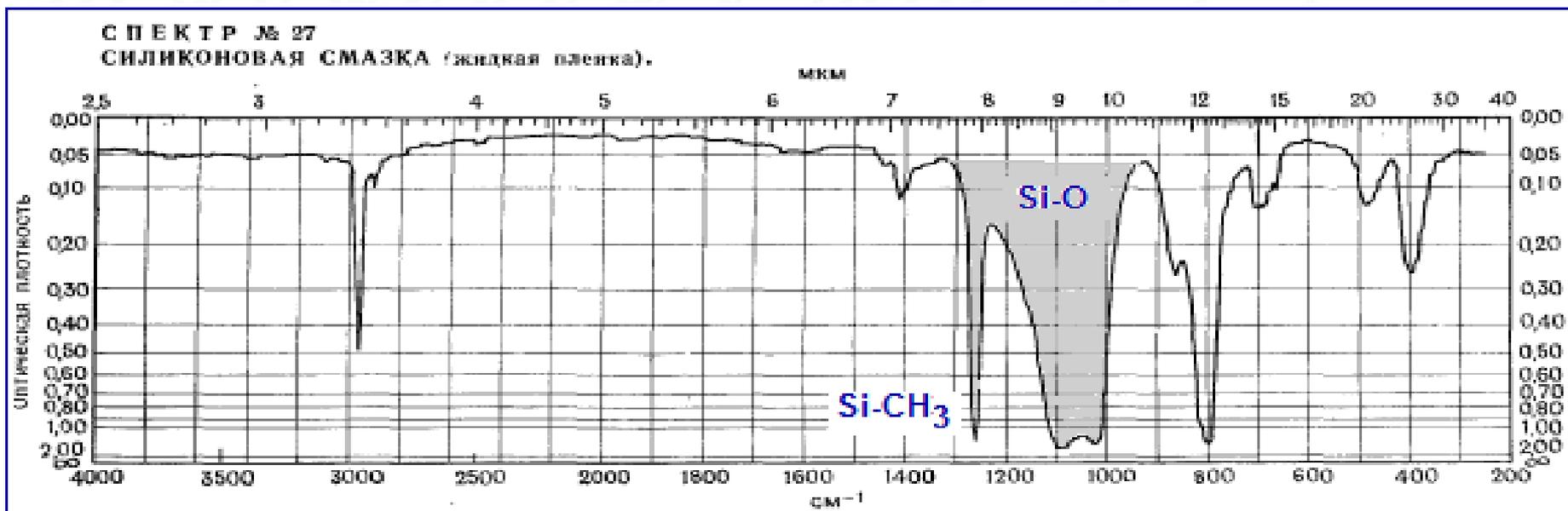
ИК спектр изоцианата  $\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_3$ , табл. данные 2275-2240.

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



# 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.

## Сульфогруппа.

### ИК спектр этилового эфира *p*-толуолсульфокислоты.

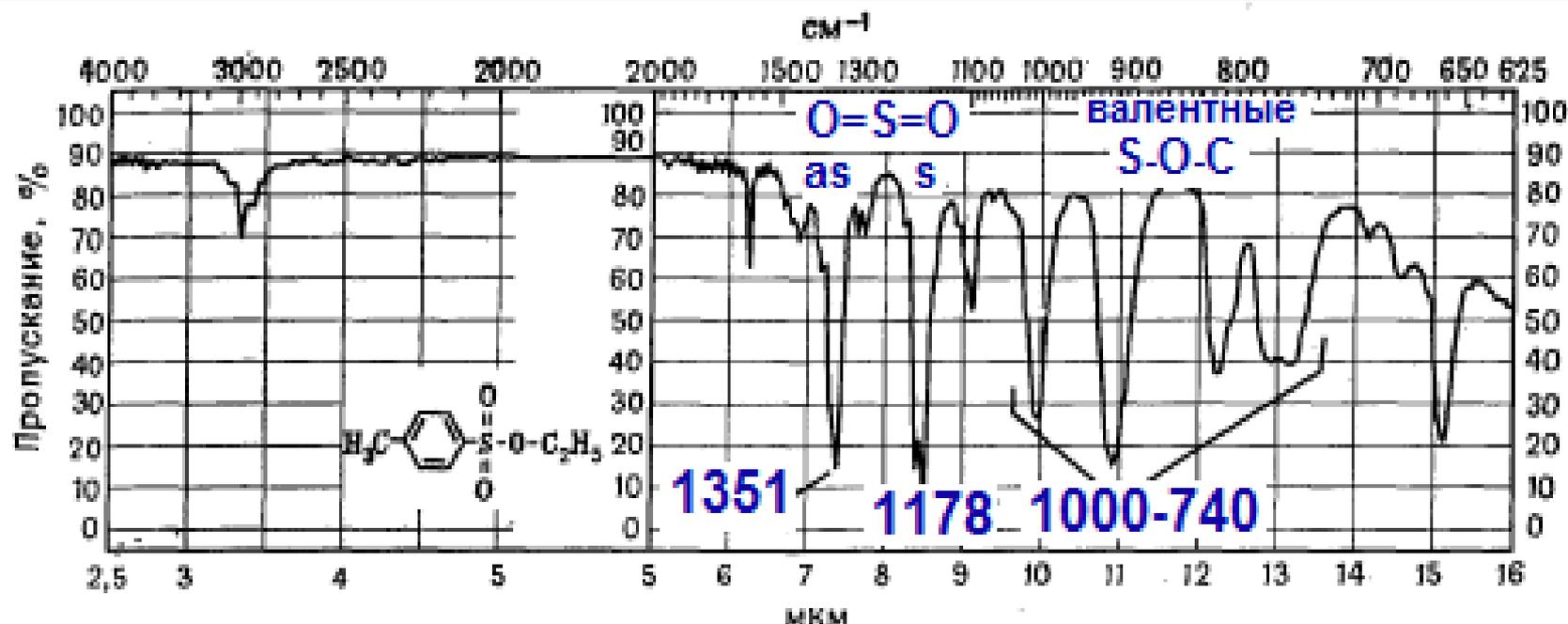
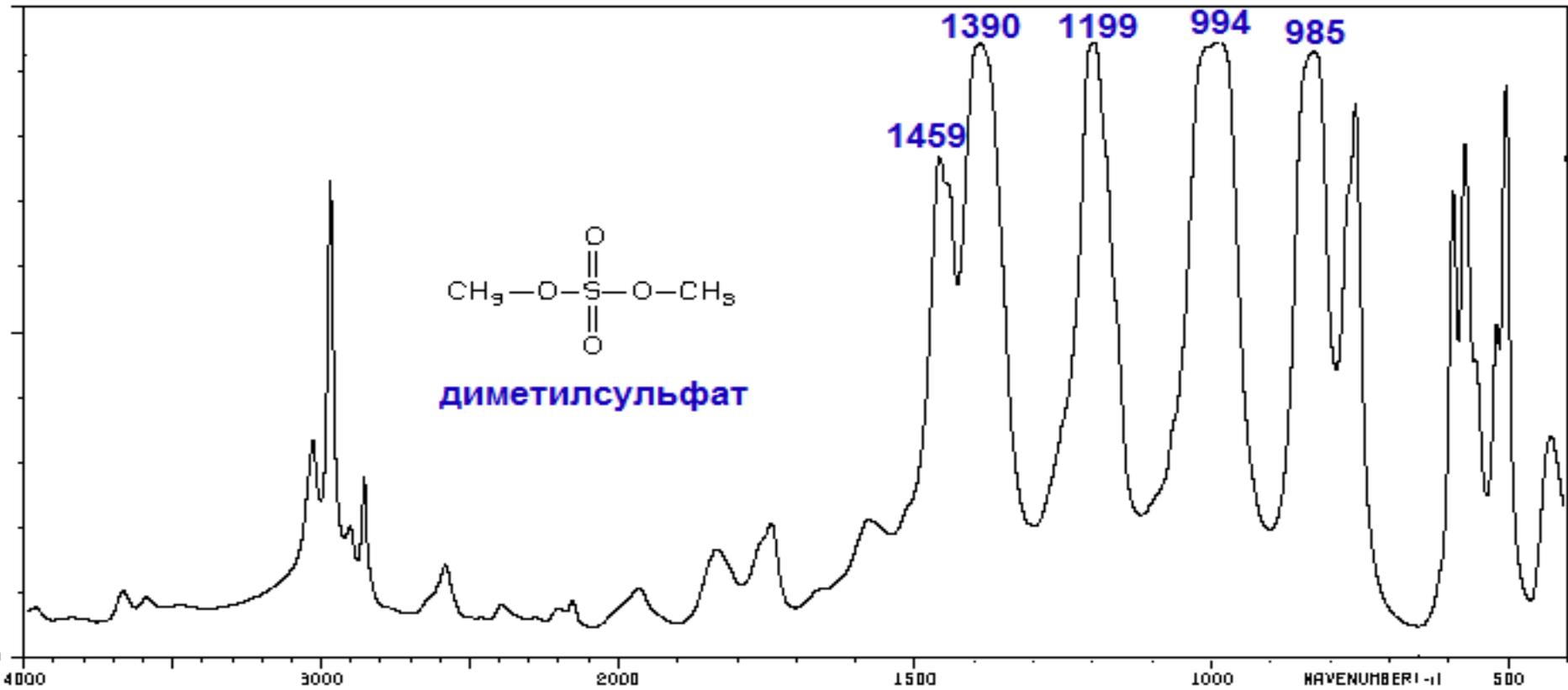


Рис. 34. Этиловый эфир *p*-толуолсульфокислоты,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ , технический (м. в. 200,26, жидкая пленка).

*A*—асимметричное валентное колебание  $\text{S}(=\text{O})_2$ , 1351  $\text{cm}^{-1}$ ; *B*—симметричное валентное колебание  $\text{S}(=\text{O})_2$ , 1178  $\text{cm}^{-1}$ ; *B*—различные сильные полосы валентных колебаний  $\text{S}-\text{O}-\text{C}$ , 1000–740  $\text{cm}^{-1}$ .

# Сульфогруппа. ИК спектр диметилсульфата.

Тарасевич Б.Н. МГУ

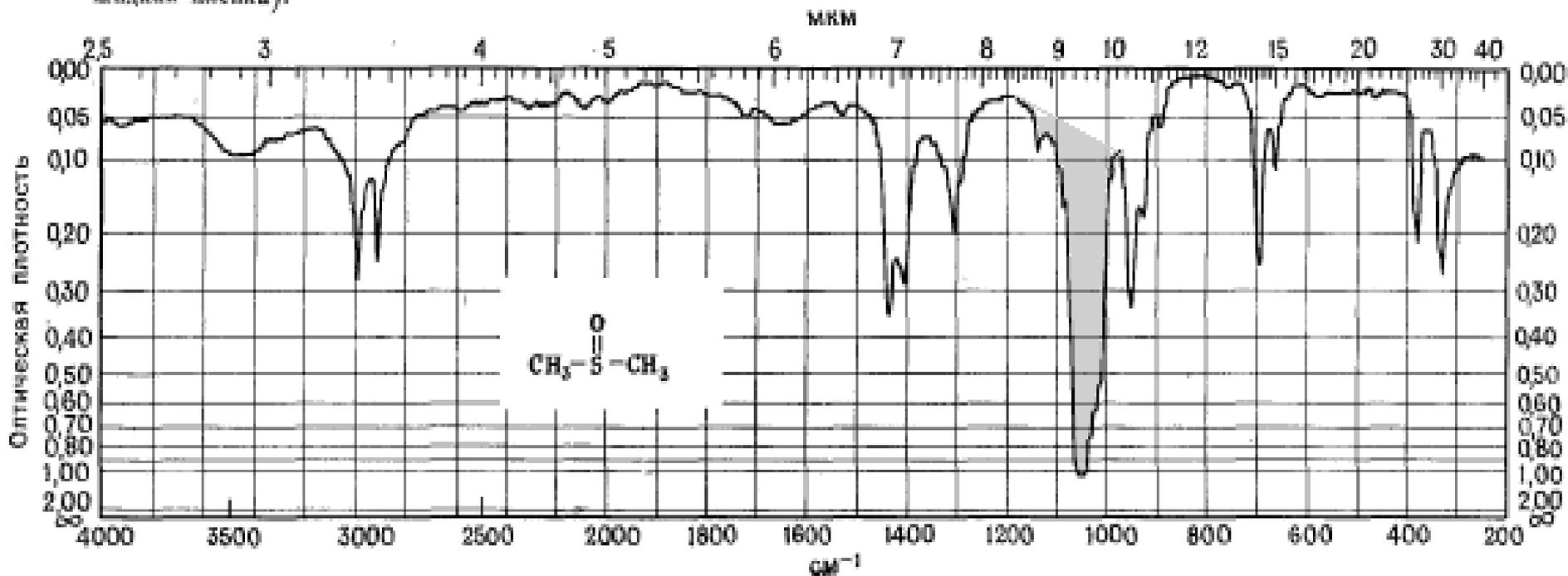


# Диметилсульфоксид.

S

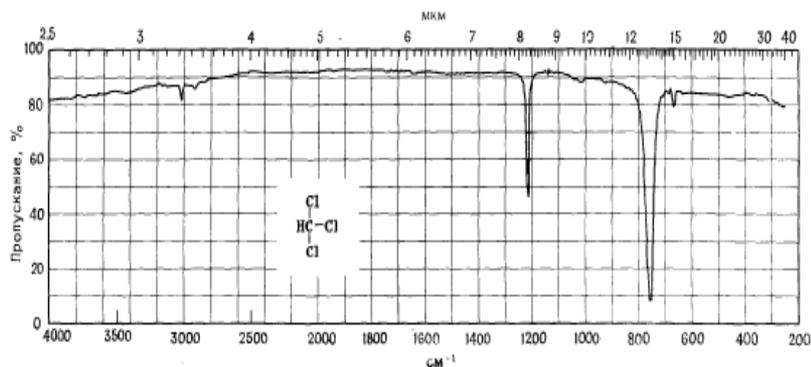
## СПЕКТР № 26

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).

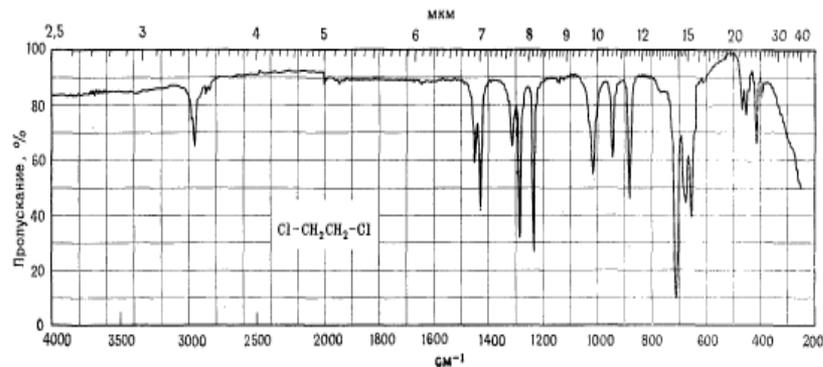


# Галогенпроизводные. Hal

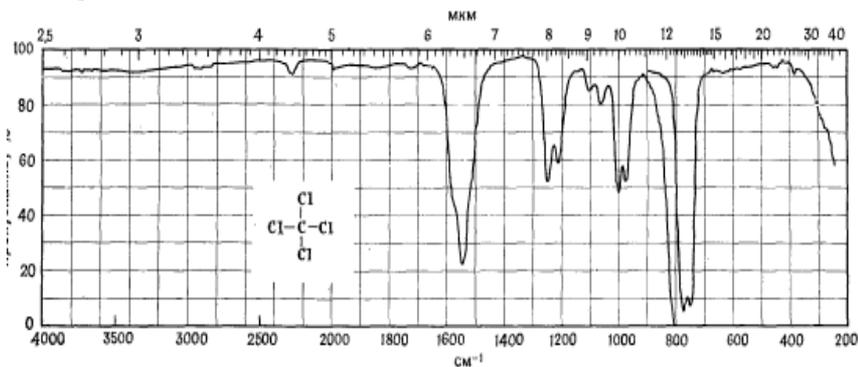
СПЕКТР № 9  
ХЛОРОФОРМ,  $\text{CHCl}_3$  [м. в. 119,38, т. кип.  $61-62^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}$  1,4476,  $d_4^{20}$  1,484 (лит.), жидкая пленка].



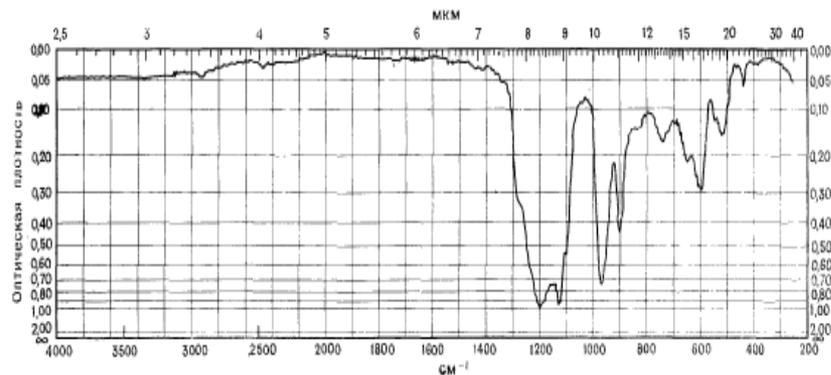
СПЕКТР № 11  
1,2-ДИХЛОРЭТАН,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  [м. в. 98,96, т. кип.  $83-84^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}$  1,4443,  $d_4^{20}$  1,2569 (лит.), жидкая пленка].



СПЕКТР № 10  
ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД,  $\text{CCl}_4$  [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.*

Тарасевич Б.Н. МГУ

Тарасевич Б.Н. МГУ

**КОНЕЦ**

Тарасевич Б.Н. МГУ