

**ТЕМА: ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ПРИМЕНЕНИЕ
В АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ**

План лекции:

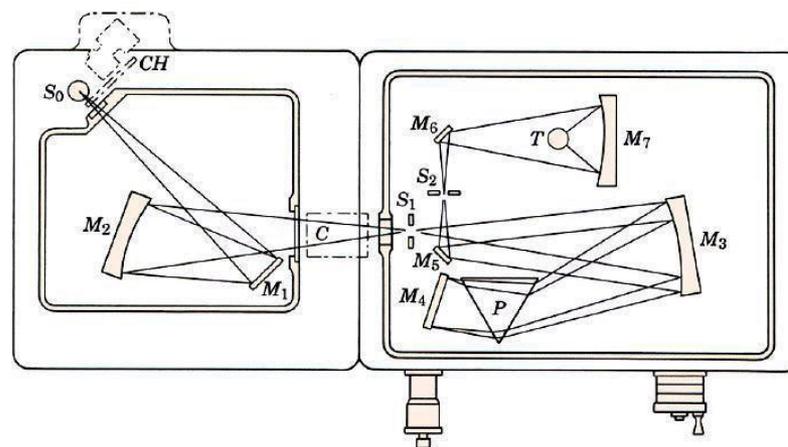
1. Теоретические основы метода.
2. ИК-спектр.
3. Аппаратура ИК–спектроскопии.
4. Практическое применение метода.

Теоретические основы метода

Явление взаимодействия веществ с ИК-излучением было открыто У.Эбни и И.Фестингом в 1861 г.

В России впервые ИК-спектры адсорбированных молекул были получены в 1938г. А.Н. Терениным и К.Я. Каспаровым. Уже в 1948 г., за шесть лет до появления первой зарубежной публикации, Н.Г. Ярославским были обобщены результаты первых исследований поверхности пористого стекла с помощью ИК-спектроскопии.

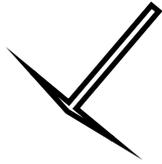
ИК-спектроскопия Приборы.



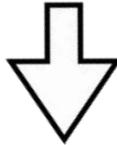
Первый серийный ИК-спектрометр
Perkin Elmer Model 12. 1944 г.

ИК-спектроскопия - метод исследования веществ, основанный на поглощении ИК-излучения, в результате чего происходит усиление колебательных и вращательных движений молекул. Больше проявление имеют колебательные движения, поэтому ИК-спектры, называются ***колебательными***.

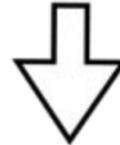
Методы ИКС позволяют



определить
характер
атомных
группировок



Изучить
распределение
зарядов
в молекулах



Установить
природу
химической
связи



изучить
кинетику
химических
реакций



ИК – спектры также называют «ОТПЕЧАТКОМ ПАЛЬЦЕВ» молекулы



Основные характеристики ИК-излучения

ИК-спектроскопия основана на явлении поглощения химическими веществами инфракрасного излучения с одновременным возбуждением колебаний молекул.

Инфракрасное излучение представляет собой электромагнитную волну и характеризуется длиной волны λ , частотой ν и волновым числом $\tilde{\nu}$, которые связаны следующей зависимостью:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{(c/n)} = \frac{1}{\lambda},$$

где c — скорость света, а n — показатель преломления среды.

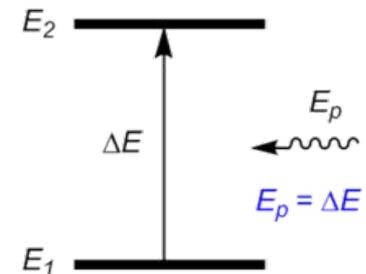
$$E_p = h\nu.$$

В спектроскопии поглощения, частным случаем которой является ИК-спектроскопия, происходит поглощение молекулами фотонов определённой энергии, которая связана с частотой электромагнитной волны через постоянную Планка:

При поглощении фотона происходит возбуждение — увеличение энергии молекулы: она переходит из основного колебательного состояния E_1 в некоторое возбуждённое колебательное состояние E_2 так, что энергетическая разница между этими уровнями равна энергии фотона.

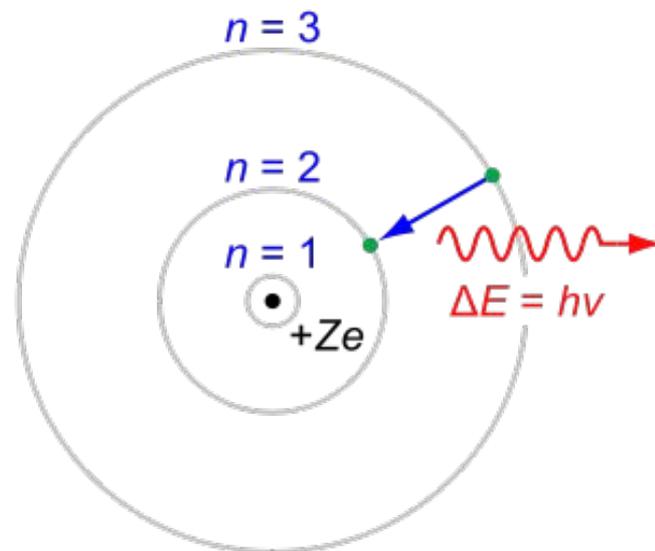
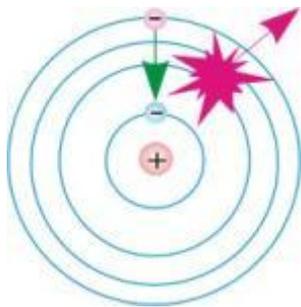
Энергия поглощённого инфракрасного излучения расходуется на возбуждение колебательных переходов для веществ в конденсированном состоянии. Для газов поглощение кванта ИК-излучения приводит к колебательным и вращательным переходам

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu}$$



Основа метода

Молекула поглощает только те частоты ИК-излучения, энергия которых точно соответствует разностям между двумя уровнями энергии связи.



Энергия, необходимая для возбуждения колебаний атомов в молекуле, соответствует энергии квантов света с длиной волны 1-15 мкм или волновым числом 400-4000 см⁻¹, т.е. электромагнитному излучению *средней инфракрасной области*.

Области, примыкающие к ней, называются *ближней инфракрасной* от 10000-4000 см⁻¹ и *дальней инфракрасной* от 625-50 см⁻¹.

Слова «ближний и дальний» характеризуют близость к области видимого света.

В свою очередь средняя область подразделяется на *область «отпечатков пальцев»* (600-1500 см^{-1}) и *область характеристических полос* (1500-4000 см^{-1}).

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

По ИК спектрам в области *«отпечатков пальцев»* можно идентифицировать, например, изомерные алканы.

Поглощая квант света, молекула может переходить на более высокий колебательный уровень, обычно из основного колебательного состояния в возбужденное.

Поглощение ИК-излучения вызывают колебания связанные с изменением либо длин связи, либо углов между связями.

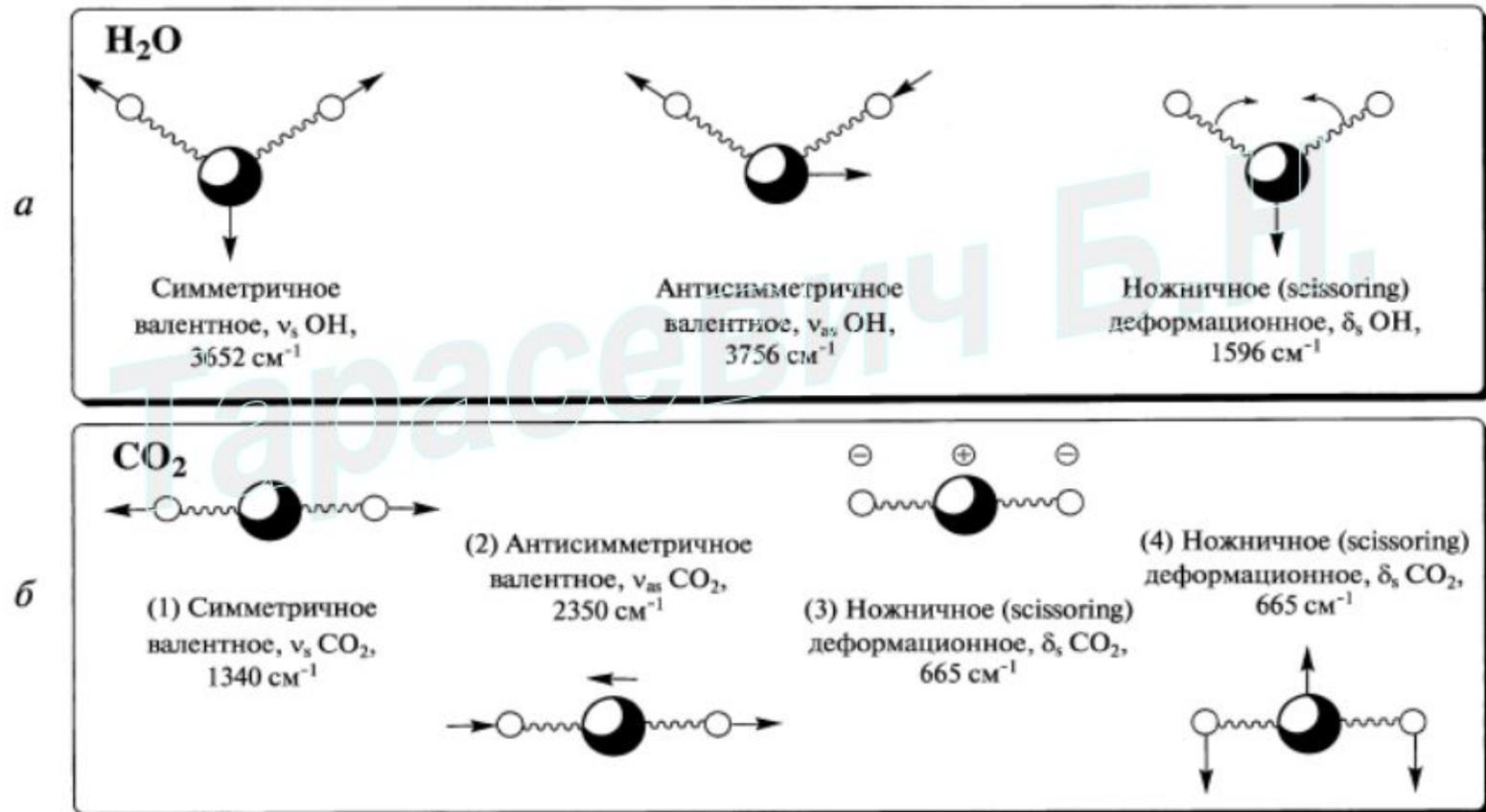
Таким образом, основными типами колебаний являются так называемые *валентные и деформационные* колебания.

Колебания, заключающиеся в изменении длины связи между связанными атомами и не сопровождающиеся отклонением от межъядерной оси, называются ***валентными***.

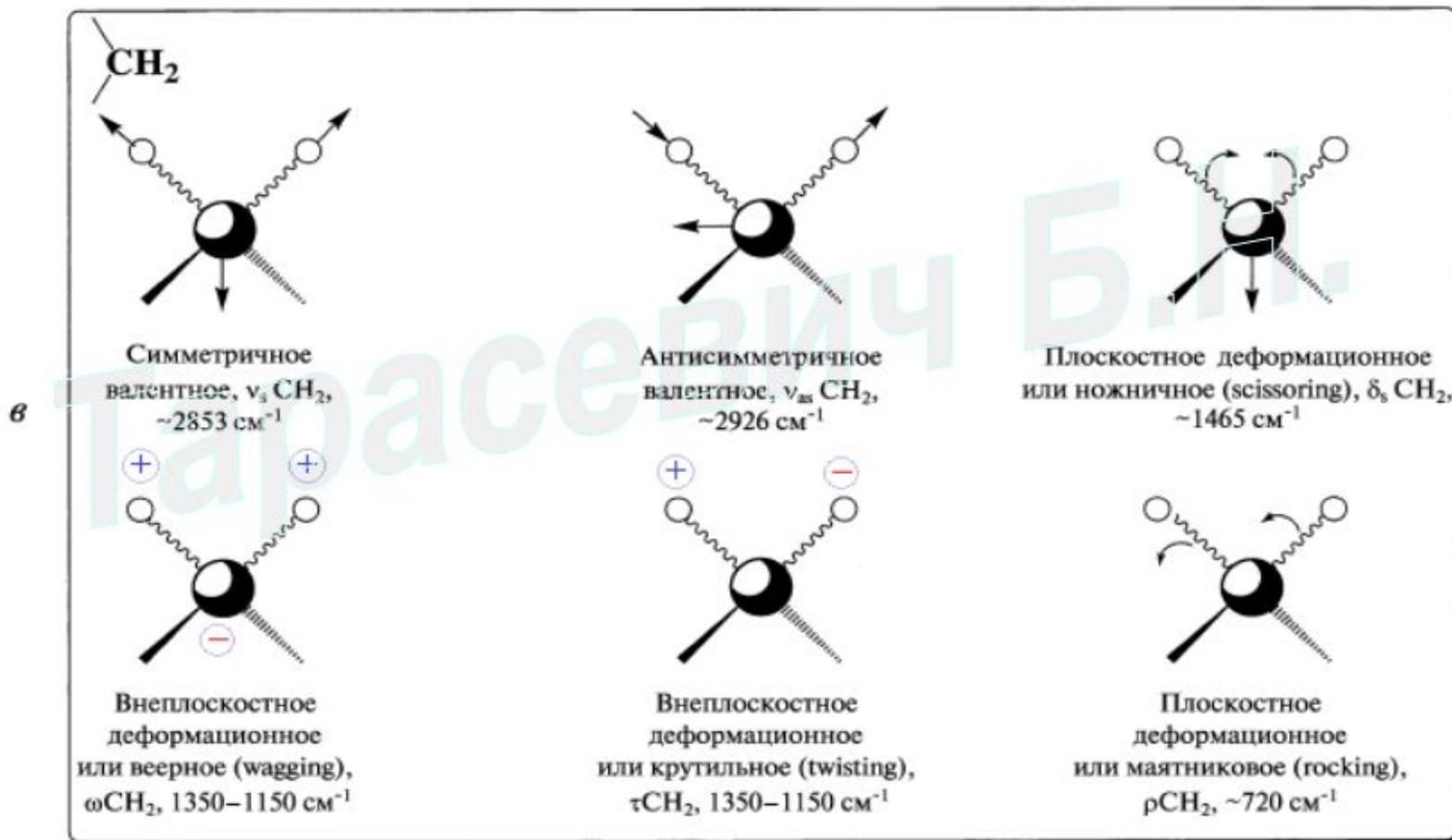
Валентные колебания располагаются в области больших частот 4000-1400 см^{-1} , деформационные - в области низких.

В зависимости от природы колебания подразделяются на ***скелетные*** (600-1500 см^{-1}) и ***колебания групп*** ($>1500 \text{ см}^{-1}$).

Формы колебаний нелинейной молекулы воды (а) и линейной молекулы CO_2 (б). Валентные (stretch) и деформационные колебания. (Центр тяжести молекулы остаётся неподвижным).



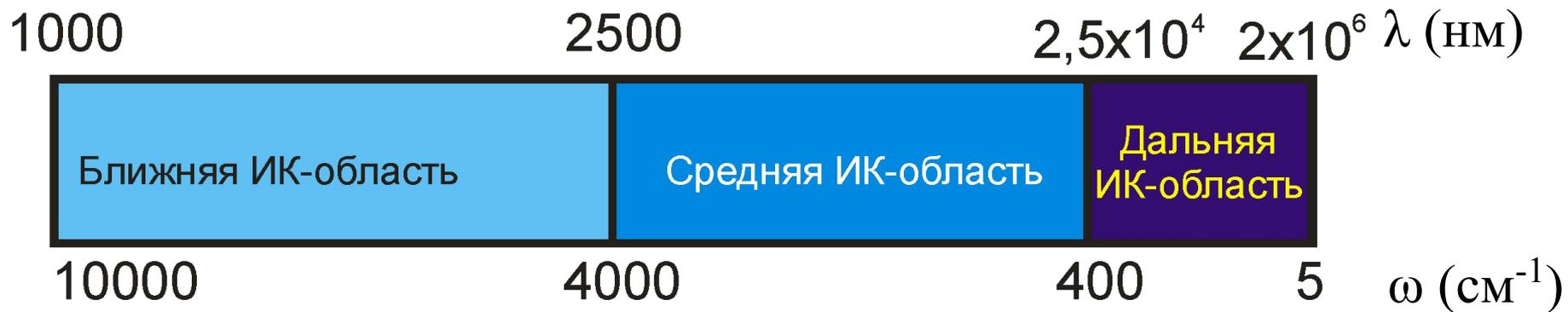
Формы колебаний группы CH_2 (ν) знаки + и – означают направления движения атомов перпендикулярно плоскости страницы.



Наряду с указанными основными в спектре наблюдаются *обертон*ы, полосы резонансного взаимодействия, составные полосы, возникающие в результате взаимодействия полос поглощения отдельных атомов.

Колебательными спектрами обладают не все молекулы, а только те, у которых при колебании происходит изменение ее дипольного момента, т.е. вещества с полярной ковалентной связью.

Области ИК-излучения



Область обертона.
Водородная связь.
Составные частоты основных колебаний.

Область характеристических полос.
Область «отпечатков пальцев»

Связи М-Х
Вращательные переходы

Частоты колебаний

600 1300 1500 1800 2000 2300 2800 4000

Деформационные
колебания

Скелетн.
Валентн.
Колебания
C-C,
C-O,
C-N,...

Колебания
C=C,
C=O,
C=N,...

Колебания
C≡C,
C≡N,...

Колебания
C-H,
O-H,
N-H,...

←
Отпечатки
пальцев

←
Область колебаний функциональных групп

ИК-спектроскопия является:

- молекулярно – специфичной, что позволяет получать информацию о функциональных группах;
- селективной по отношению к изомерам, благодаря области «отпечатков пальцев»;
- методом количественного и неdestructивного анализа;
- методом, работающим в области концентраций от 0,1% до 100%, но также пригодным и для определения микроколичеств.

ИК-спектр

Инфракрасный спектр получают путем регистрации интенсивности прошедшего излучения в зависимости от волновых чисел.

Спектральные данные записываются как зависимость коэффициента поглощения от длины волны или частоты в обратных сантиметрах (см^{-1}) или в микрометрах (мкм).

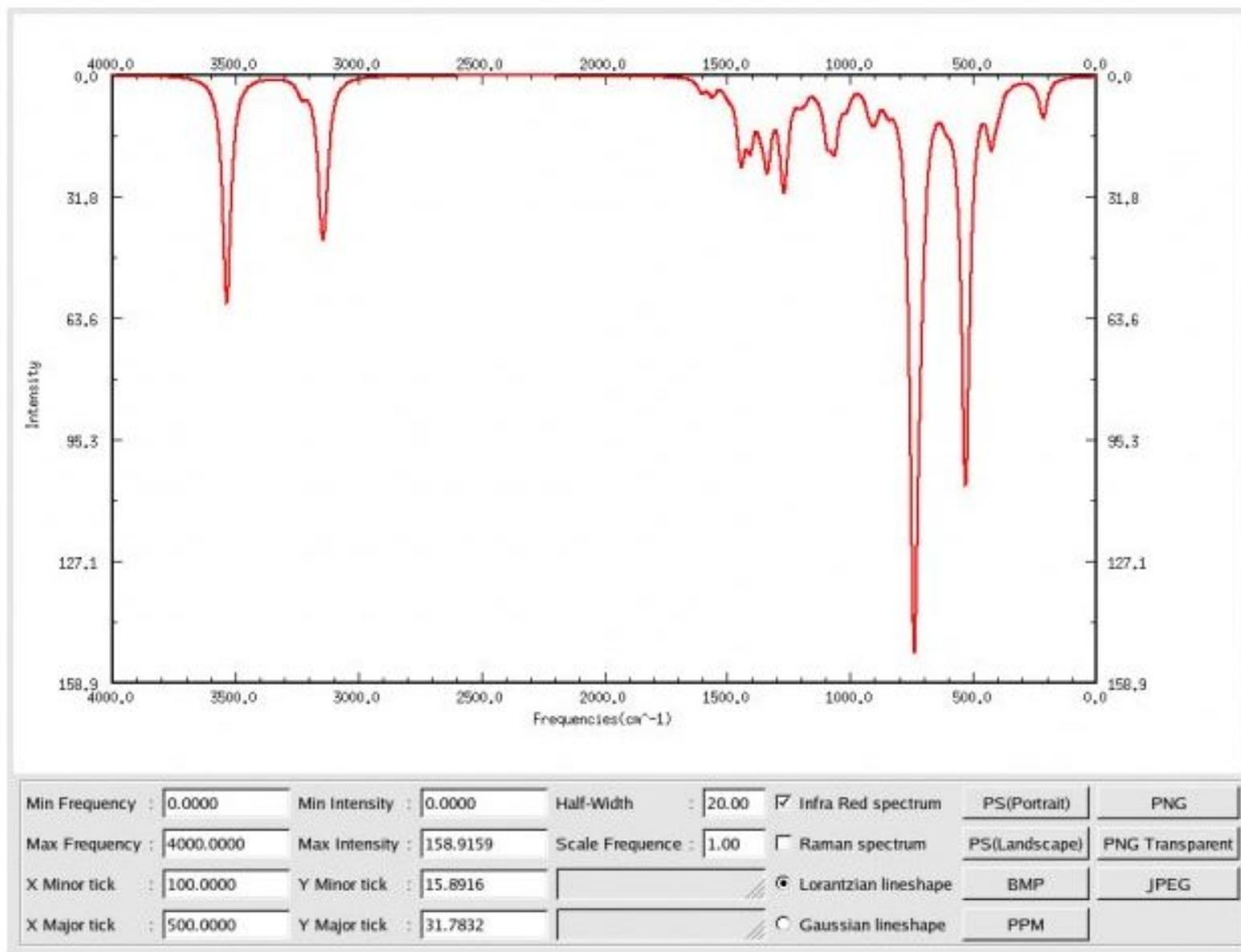
Фактор интенсивности для ИК-области спектра может быть выражен как пропускание в %:

$$T = \frac{(I_0 - I)}{I_0} \cdot 100$$

где I_0 - интенсивность падающего монохроматического излучения;

I - интенсивность прошедшего монохроматического излучения, или поглощение в %.

Общий вид ИК - спектра



ИК- спектроскопия. Частоты колебаний.

<u>Колебание</u>	<u>частотный диапазон (см⁻¹)</u>
карбонил (C=O), растяжение	1870 - 1650
<i>Спирты</i>	
O-H, растяжение	3640 - 3250
C-OH, растяжение	1160 - 1030
C-OH, сгибание в плоскости	1440 - 1260
C-OH изгиб (wag)	700 - 600
<i>Алканы</i>	
C-H, растяжение	2980 - 2850
CH ₂ изгиб (wag)	1470 - 1450
CH ₂ качание	740 - 720
CH ₃ изгиб (wag)	1390 - 1370
CH ₃ скручивание	1470 - 1440

ИК- спектроскопия. Частоты колебаний.

Колебание

частотный диапазон (см⁻¹)

Алкены

=CH₂, растяжение

3040 - 3010

=CH₂ изгиб (wag)

950 - 900

C=C, растяжение (цис-изомер)

1665 - 1635

C=C, растяжение (транс-изомер)

1675 - 1665

Амины

N-H, растяжение

3460 - 3280

NH₂ изгиб (wag)

1650 - 1590

C-N, растяжение

1190 - 1130

C-N-C, ножницы

510 - 480

ИК- спектроскопия. Частоты колебаний.

колебание

частотный диапазон (см⁻¹)

Сложные эфиры

С-О-С, асимметричное растяжение

1290 - 1180

О-С-О, ножницы

645 - 575

Соединения азота

NO₂, симметричное растяжение

1570 - 1550

NO₂, асимметричное растяжение

1380 - 1360

NO₂, ножницы

650 - 600

NO₂ качание (rock)

530 - 470

Соединения серы

SO₂, симметричное растяжение

1170 - 1120

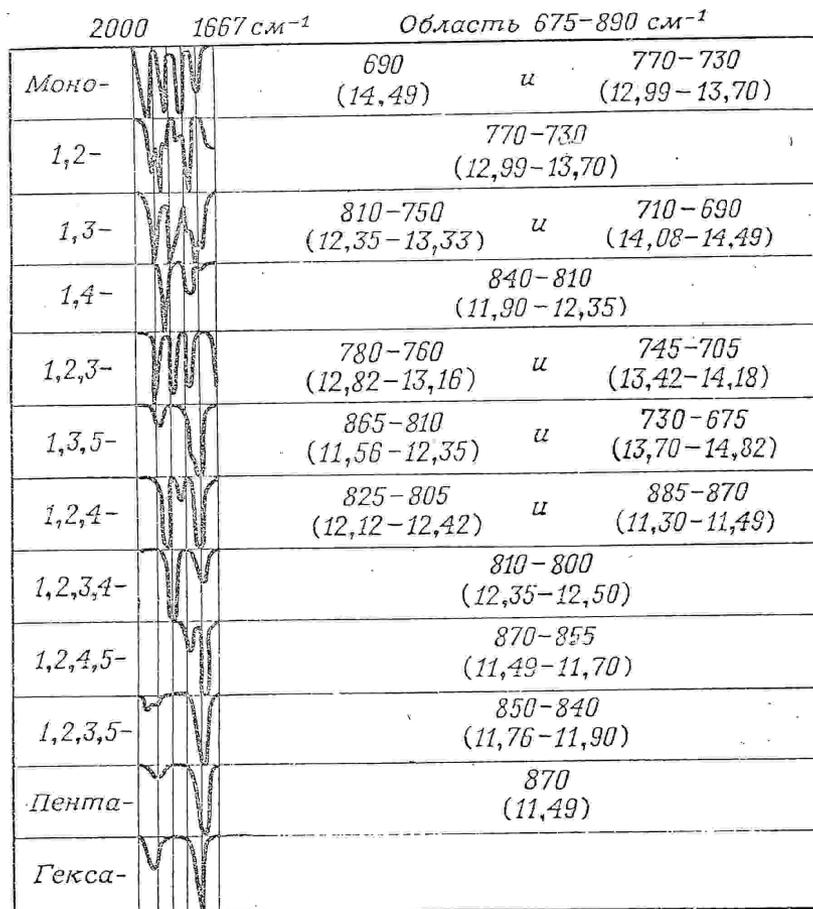
SO₂, асимметричное растяжение

1360 - 1290

SO₂, ножницы

610 - 545

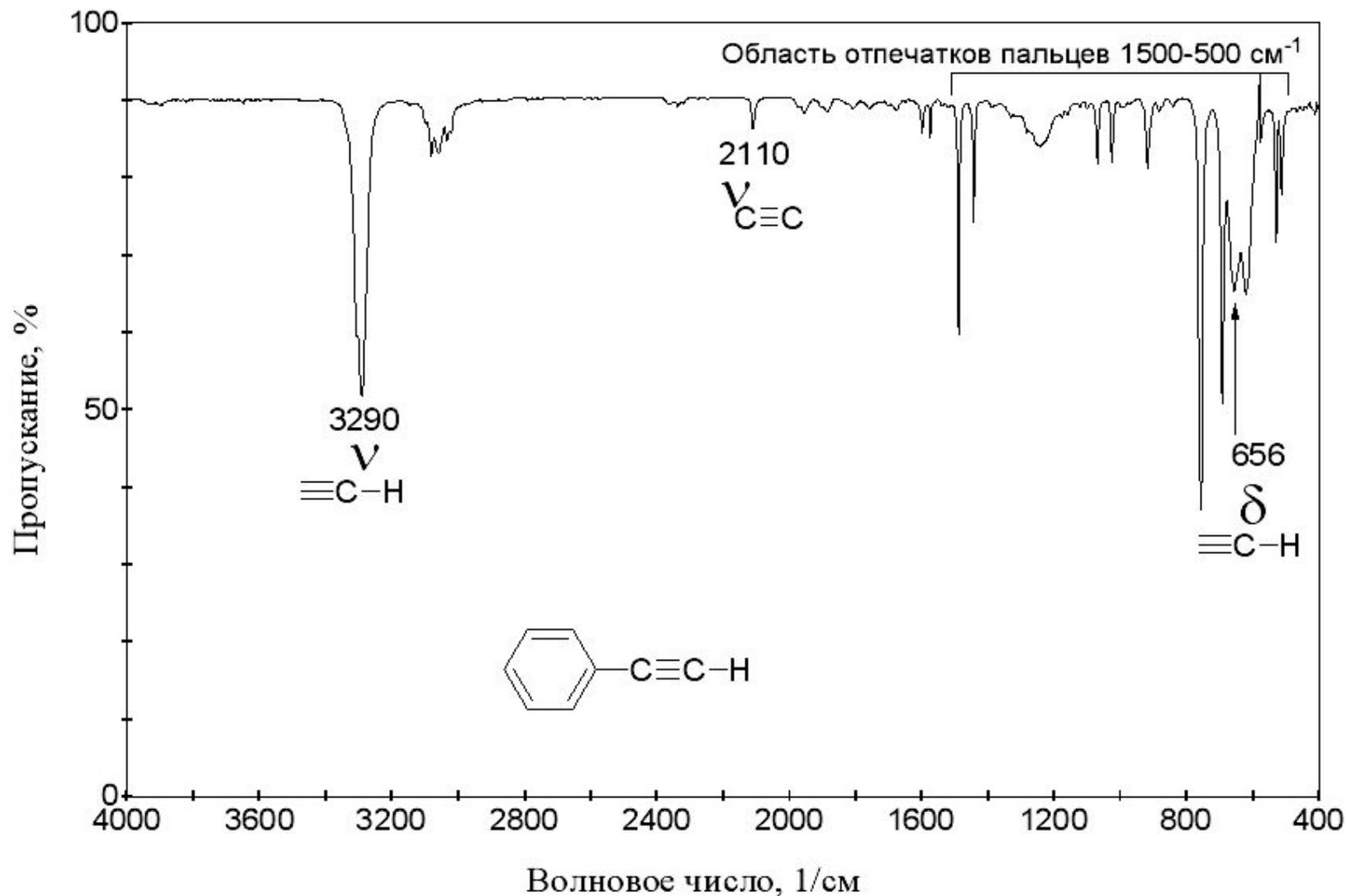
ИК- спектроскопия. Частоты колебаний.



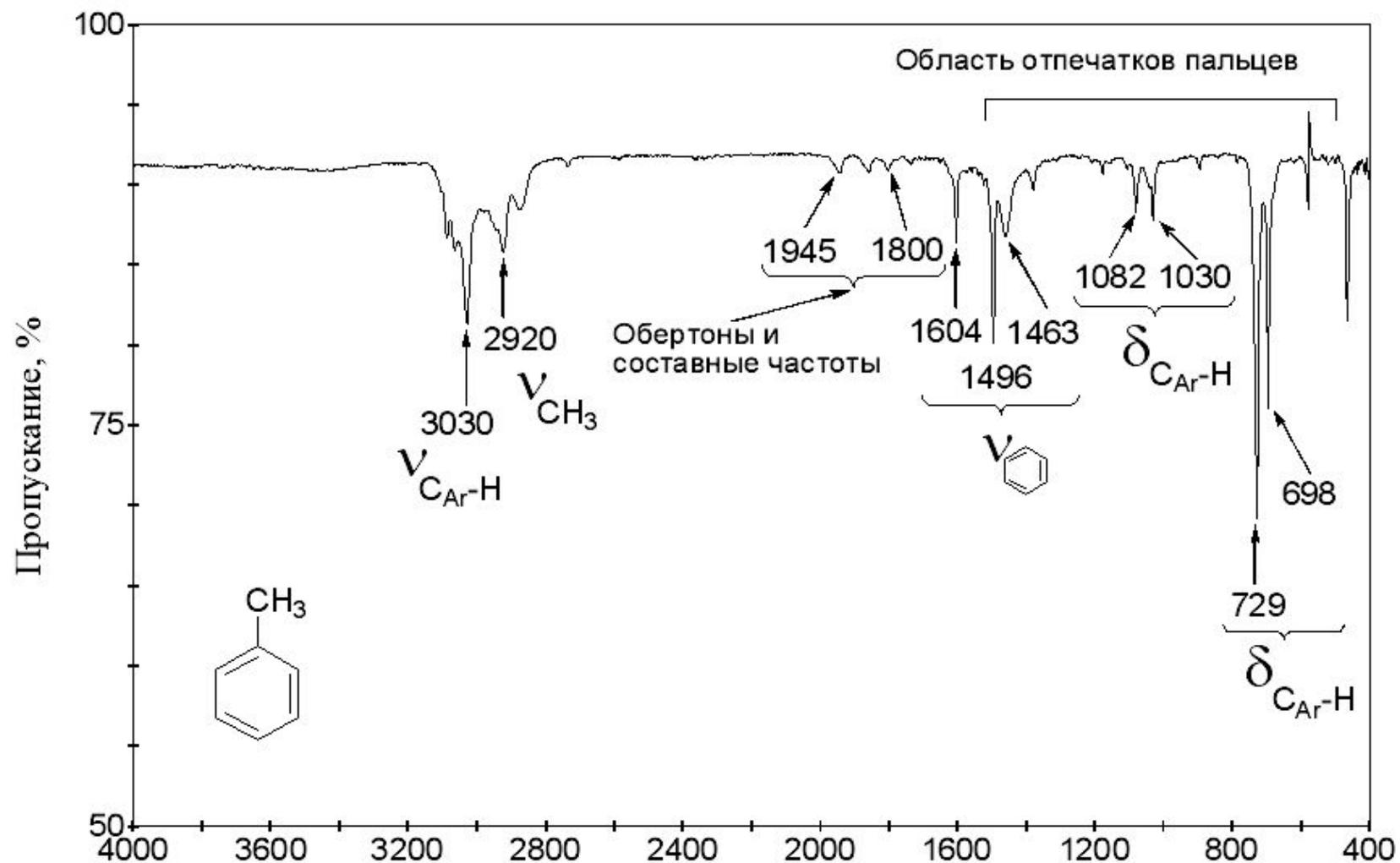
5,0 5,0 мкм

Характеристическое ИК-поглощение замещенных бензолов.

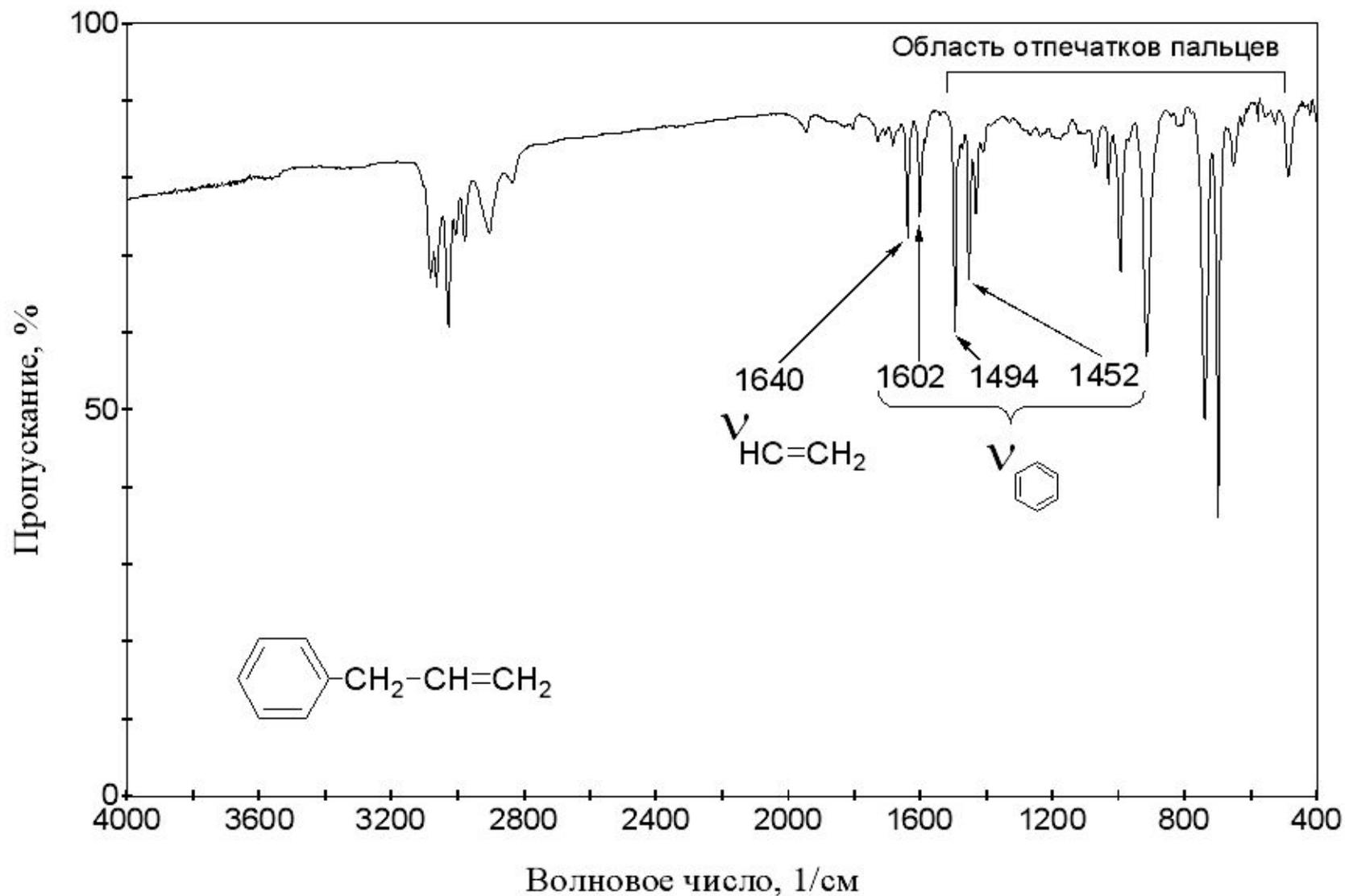
ИК- спектроскопия. Спектры.



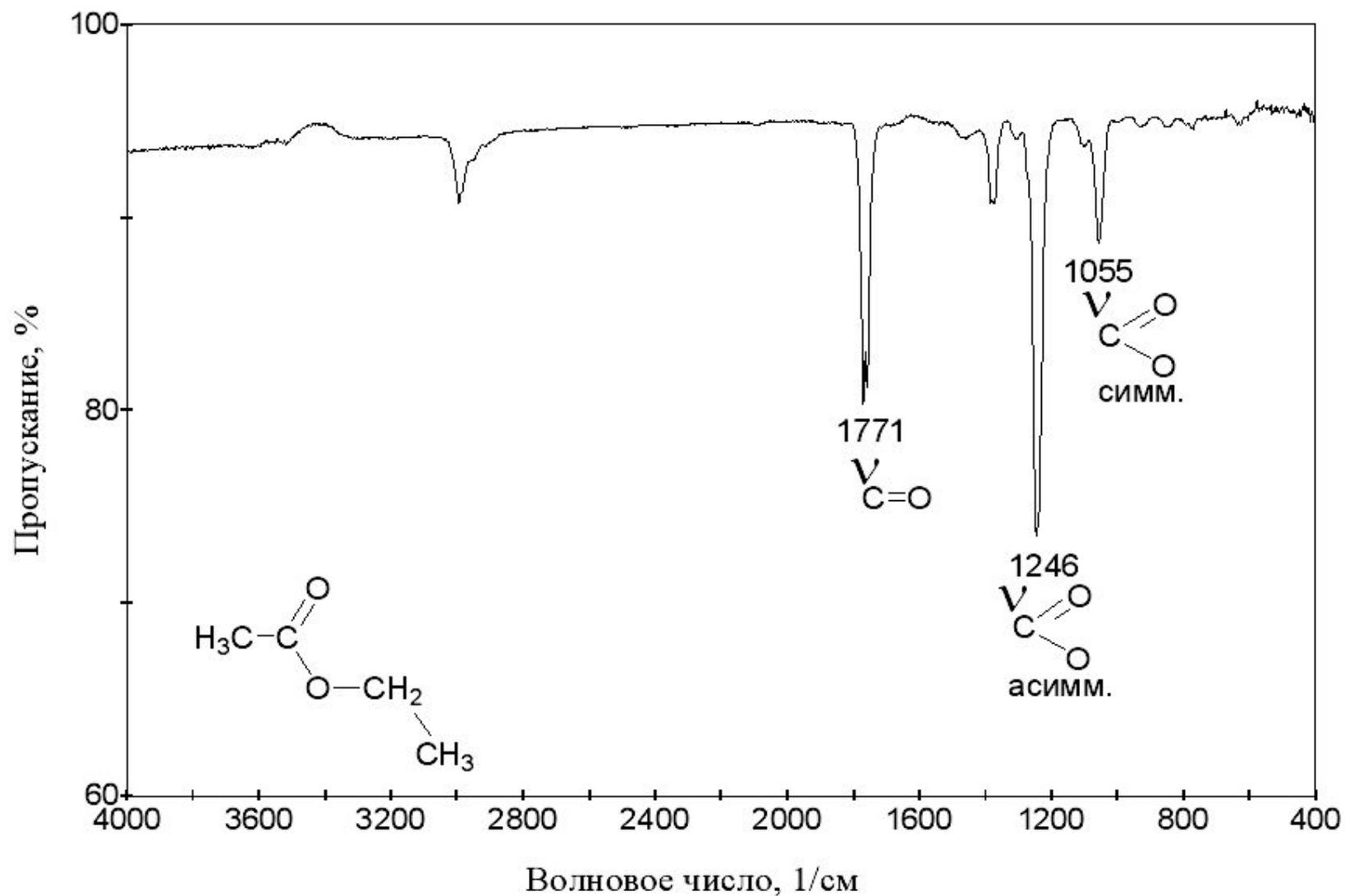
ИК- спектроскопия. Спектры.



ИК- спектроскопия. Спектры.



ИК- спектроскопия. Спектры.



Факторы, влияющие на частоту и интенсивность характеристических полос поглощения:

1. Внутренние факторы, влияющие на характеристические частоты

А) Геометрия молекулы оказывает заметное влияние на частоту и интенсивность колебательного спектра поглощения.

2. Влияние внешних воздействий

А) Агрегатное состояние. Величина смещения полос поглощения при переходе от газа к жидкости обычно меньше 25 см^{-1} .

Б) Растворитель. Положение и интенсивность полос поглощения, обусловленных характеристическими частотами, изменяются при переходе от одного растворителя к другому.

В) Концентрация вещества. Большое влияние на ИК-спектр оказывает концентрация вещества, поэтому для таких образцов рекомендуют принимать стандартные условия (растворитель, концентрацию и толщину поглощающего слоя).

Г) Температура.

Снятие ИК-спектров

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

1. Спектры *газов* или *низкокипящих жидкостей* получают введением образца в вакуумированные кюветы.

2. ***Жидкости*** можно исследовать чистыми или ***в растворах***. Чистые помещают между двумя солевыми пластинками, получают пленку толщиной 0,01 мм и меньше. Пластины удерживаются вместе капиллярными силами. Необходимо от 1 до 10 мг пробы. Летучие жидкости исследуют в герметических кюветах с очень тонкими стенками. Растворы помещают в кюветы толщиной 0,1 - 1 мм.
3. ***Твердые вещества*** применяют в виде паст, прессованных дисков (таблеток) или в виде осажденных стекловидных пленок.

Держатель таблеток



Приставка для измерения пропускания пластин

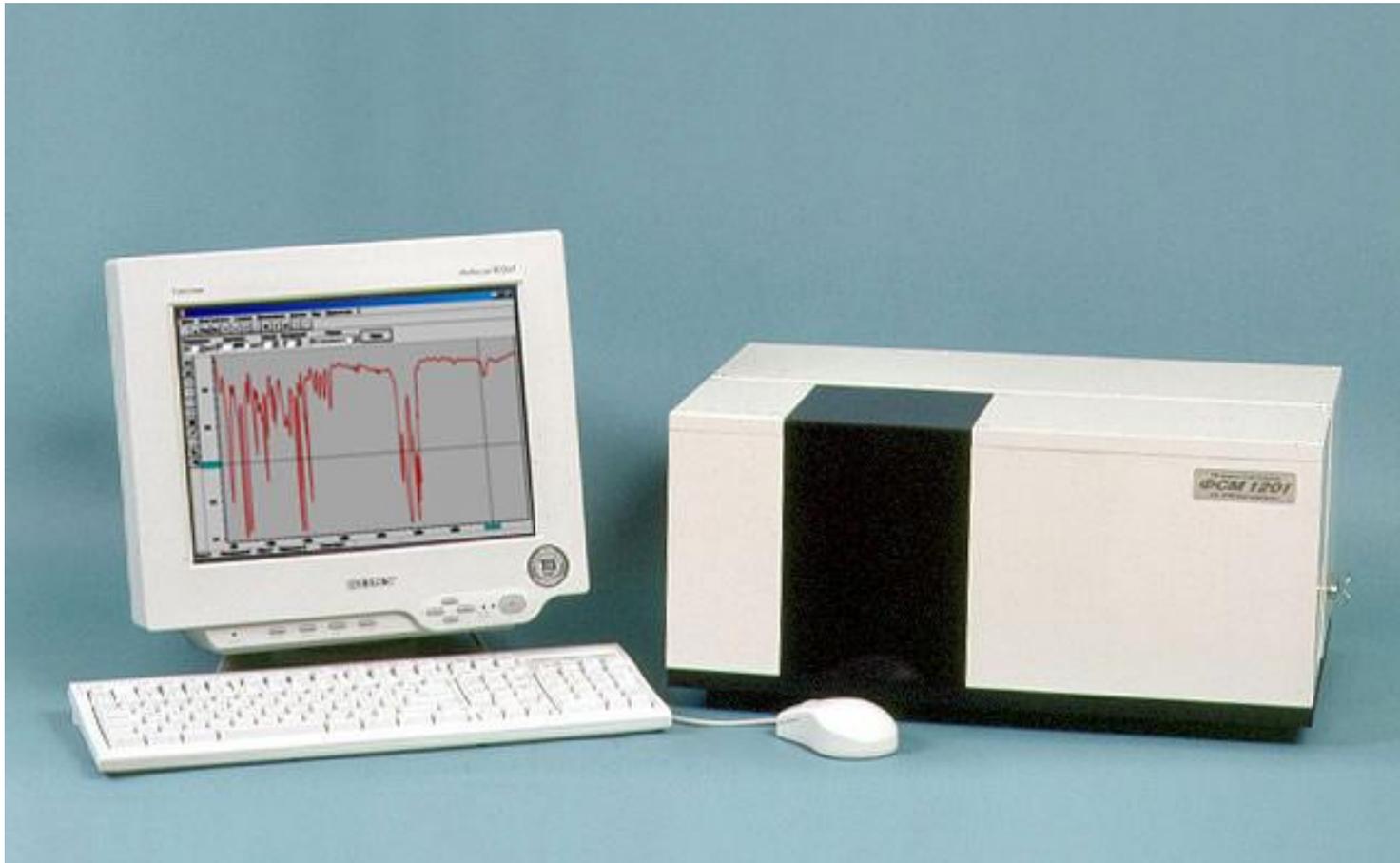
Кювета газовая

Кювета жидкостная разборная

Для снятия ИК-спектров, как правило, используют *двухлучевые спектрометры* с оптическим нулем следующего типа: «Specord 75 IR», «Specord M-80», «Unicam SP-200», «Beckman IR-11», «Perkin-Elmer», «Bruker», «Shimadzu FTIR-8900», «MTIFS 01» и др.

В качестве источника инфракрасного излучения используют штифты Нернста и Глобара, нагреваемые электрическим током до 1000 - 1800 °С.

Внешний вид ИК-спектрометра



Принципиальная схема прибора состоит:

- источник излучения;
- кювета с образцом;
- монохроматор;
- входная и выходная щели монохроматора;
- фокусирующая оптика;
- призма или дифракционная решетка;
- приемник излучения;
- регистрирующее устройство

Приемник (детектор) - устройство, которое измеряет энергию излучения по его тепловому эффекту. Приемники подразделяются:

Термические детекторы, действие которых основано на измерении тепловых эффектов.

Фотонные детекторы - полупроводниковые устройства, в которых электрон может поглотить квант инфракрасного излучения и перейти в зону проводимости, внося свой вклад в электропроводность.

Пироэлектрические детекторы реагируют не на саму температуру, а на изменение ее во времени и не нуждаются в дублирующей системе, защищающей от излучения.

ИК- Фурье-спектрометры

Достоинства классических

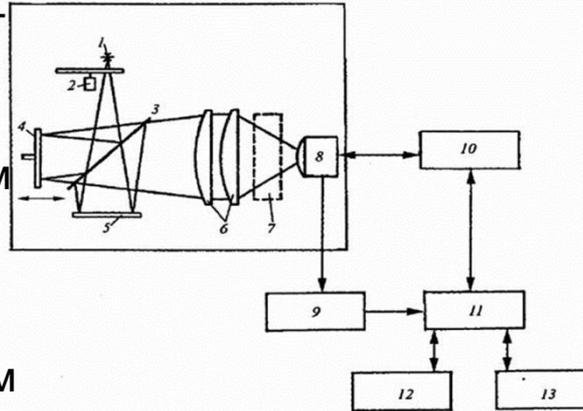
- простота конструкции
- относительная дешевизна

Недостатки классических

- невозможность регистрации слабых сигналов
- невысокая разрешающая способность
- длительная регистрация спектров

Блок-схема фурье-спектрометра:

Фурье-спектрометр представляет собой модифицированный дополнительными устройствами, в частности подвижным зеркалом и другими сервисными функциями интерферометр Майкельсона, изобретённый Майкельсоном и применённый им в классических опытах по обнаружению «эфирного ветра» Майкельсона — Морли (1880-е годы).



- 1 – источник излучения;
- 2 – прерыватель;
- 3 – светоделитель;
- 4 – подвижное зеркало;
- 5 – неподвижное зеркало;
- 6 – система линз;
- 7 – кюветное отделение;
- 8 – детектор;
- 9 – аналого-цифровой преобразователь;
- 10 – контроллер;
- 11 – компьютер;
- 12 – цифровая печать;
- 13 – дисковая память.