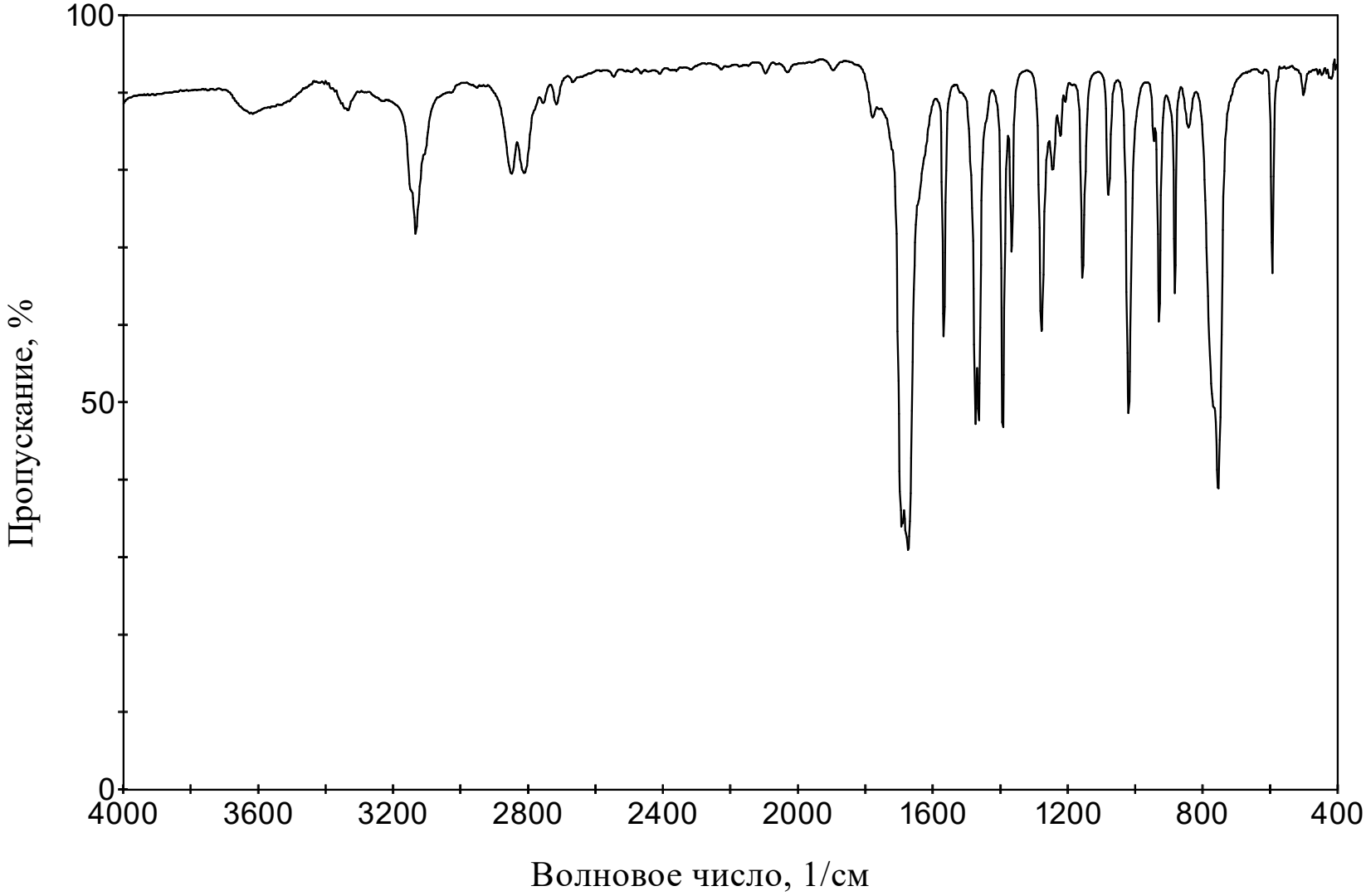
ИНФРАКРАСНАЯ

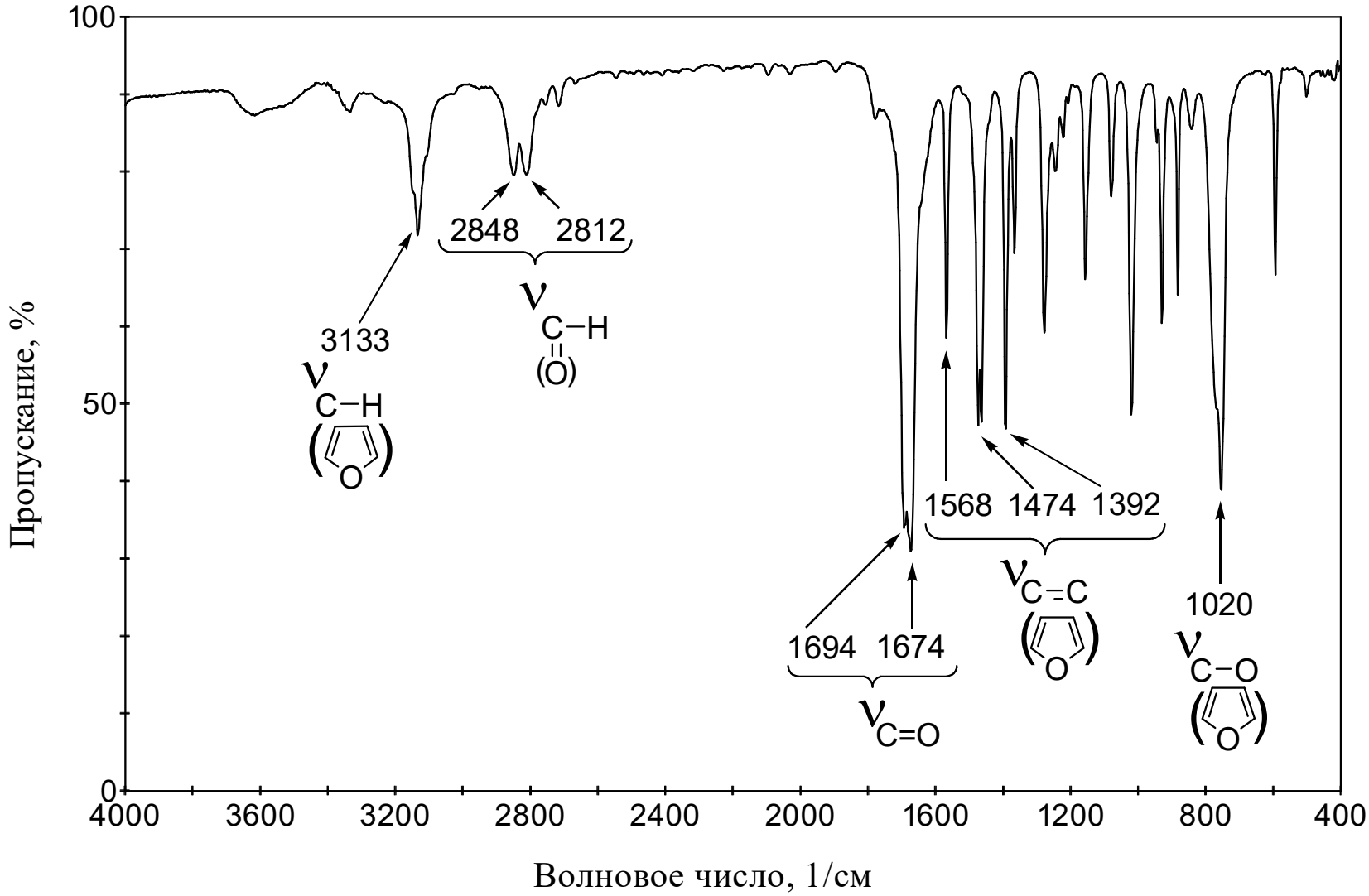
СПЕКТРОСКОПИЯ

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

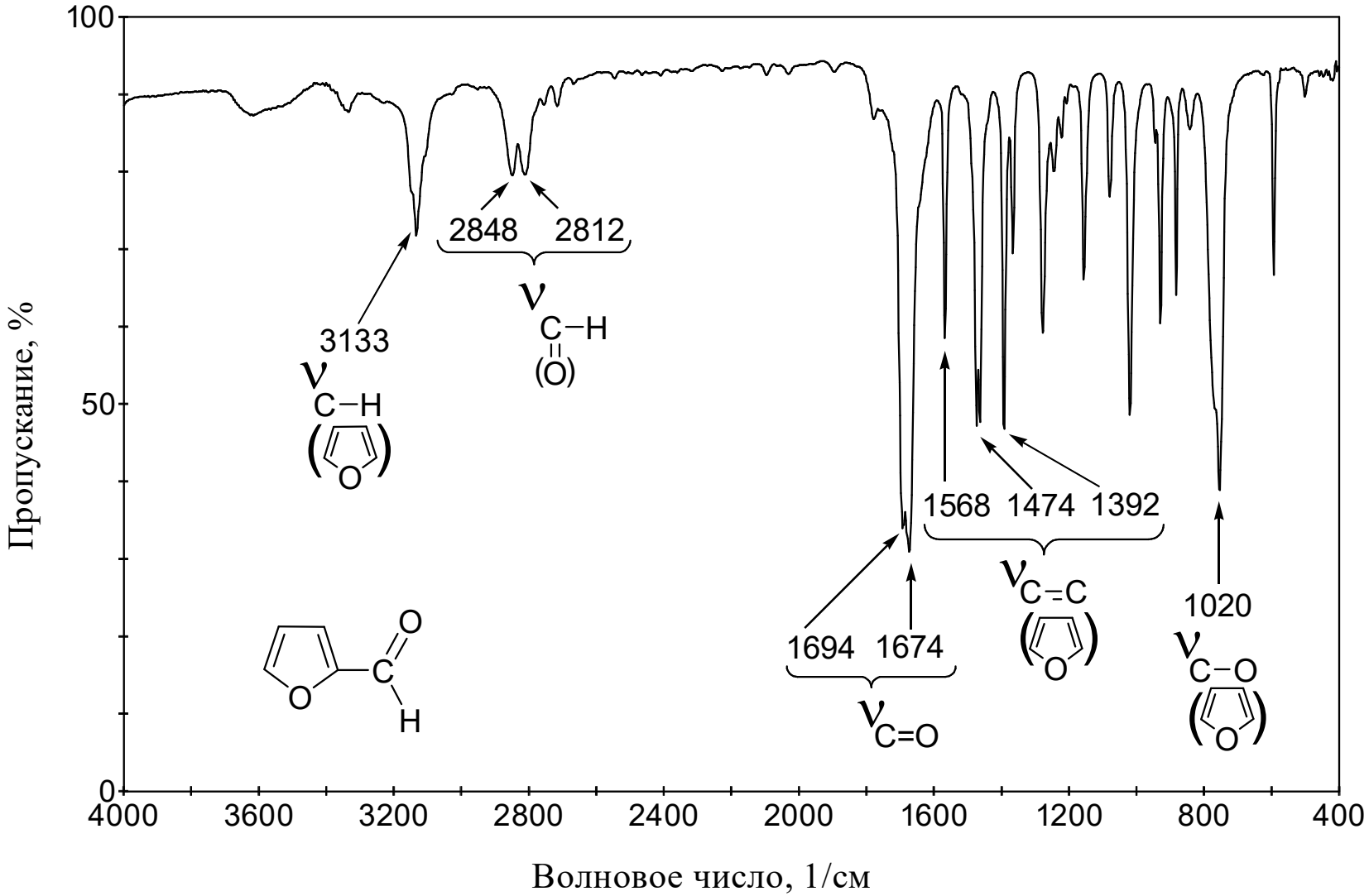
ИК-спектр неизвестного соединения



ИК-спектр неизвестного соединения с выполненным отнесением сигналов

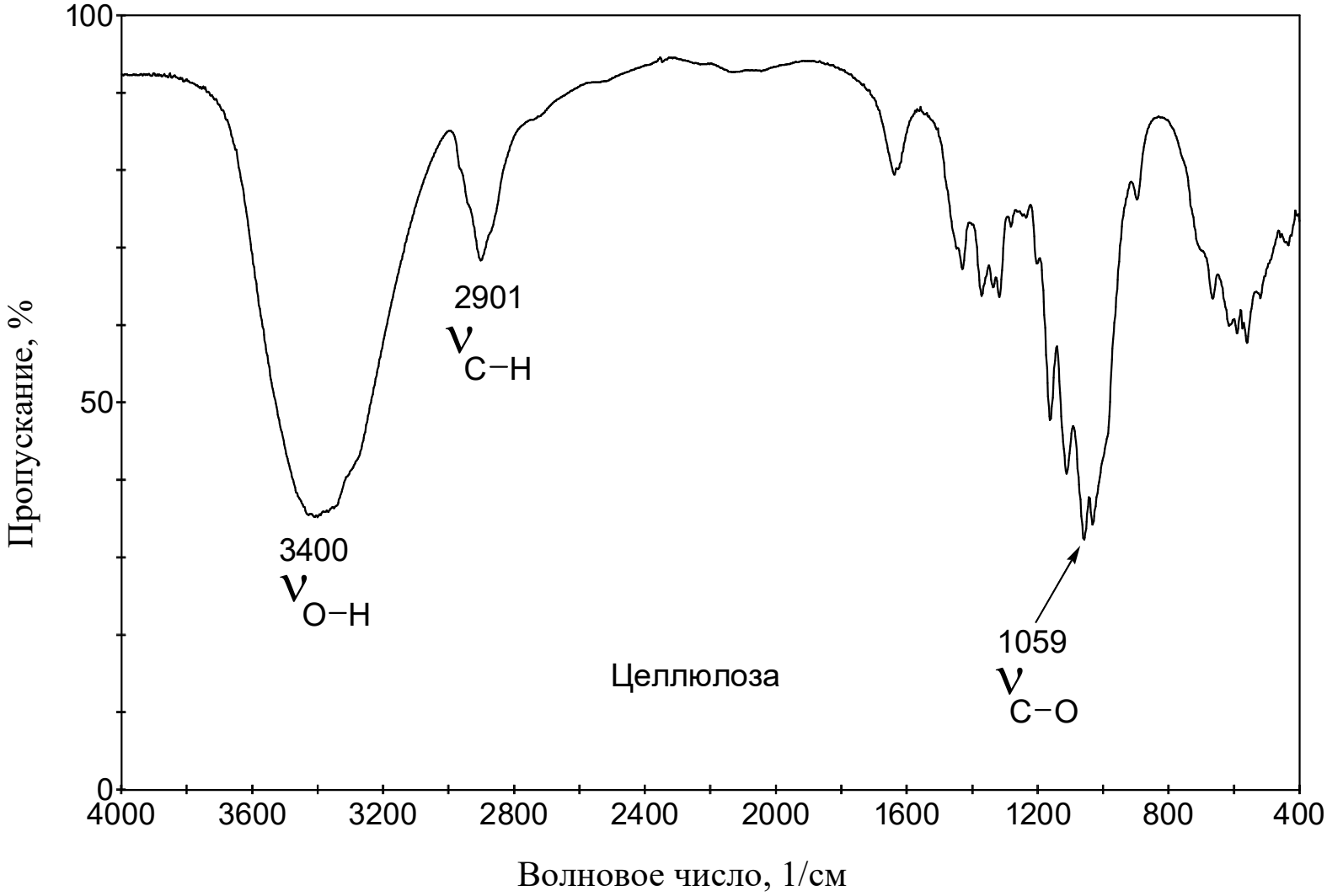


Неизвестное соединение - фурфурол



Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектр целлюлозы



Характеристика ИК-излучения

Инфракрасным излучением называют излучение с длинами волн от 0.5 до 1000 мкм.

В ИК-диапазоне проявляются переходы между колебательными и вращательными уровнями энергии молекул.

Большинство колебательных переходов в молекулах органических соединений реализуется в диапазоне длин волн λ от 2.5 до 25 мкм. В единицах волновых чисел $\nu = 1/\lambda$ – 4000-400 см$^{-1}$.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Задачи, решаемые с помощью ИК-спектроскопии

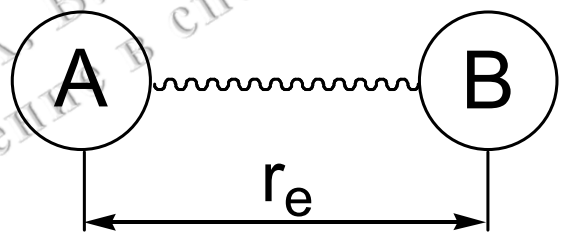
1. Качественный анализ. Определение функциональных групп органических соединений: C=O, OH, NH_2 и др.

2. Количественный анализ смесей органических соединений.

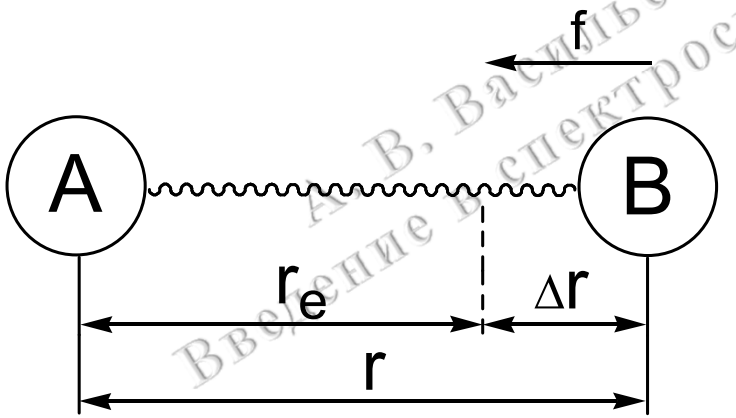
3. Исследование межмолекулярных взаимодействий: водородные связи, донорно-акцепторные взаимодействия и др.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Колебания двухатомной молекулы AB



а



б

а) система **AB** в состоянии равновесия

б) смещение атомов **A** и **B** на расстояние Δ**r**
и появление при этом возвращающей силы **f**

$$f = -k\Delta r$$

f – возвращающая сила
$\Delta r = r - r_e$ – изменение длины связи
k – силовая постоянная связи

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Гармонический осциллятор

Потенциальная энергия $\mathbf{V_{гарм.}}$
системы гармонического осциллятора:

$$V_{гарм.} = \frac{1}{2} k \Delta r^2$$

k – силовая постоянная химической связи
Δr – смещение атомов из положения равновесия

Функция **V(r)** – симметричная парабола, проходящую через точку минимума, соответствующую равновесному межъядерному расстоянию $\mathbf{r_e}$.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Колебательная энергия гармонического осциллятора

$$E_{\text{кол.}}^{\text{гарм.}} = h\nu_0\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)$$

h – постоянная Планка

υ **= 0, 1, 2, 3,…**(и т.д. целые числа) – колебательное квантовое число

ν_0 – частота колебаний гармонического осциллятора

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Частота колебаний гармонического осциллятора

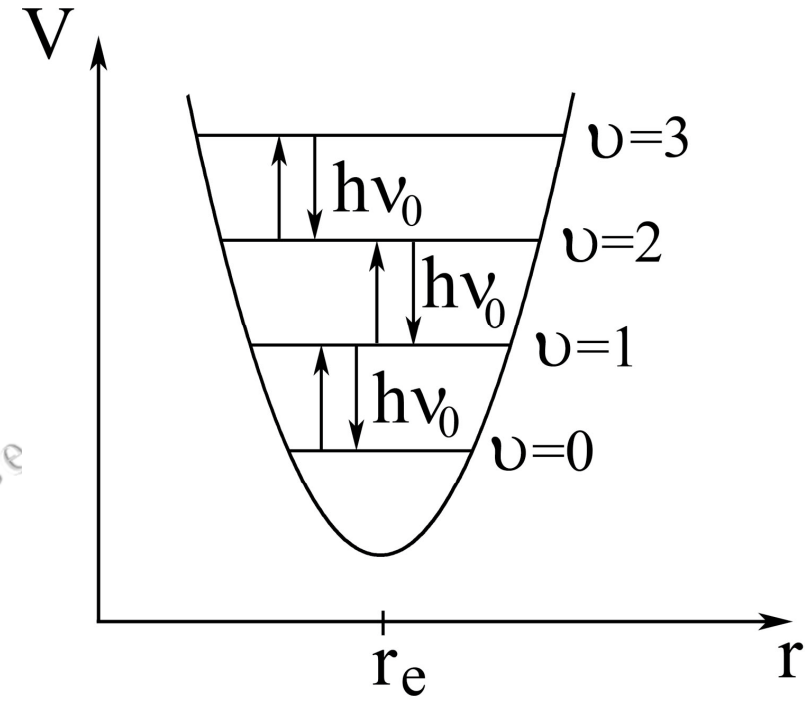
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M}}$$

k – силовая постоянная связи

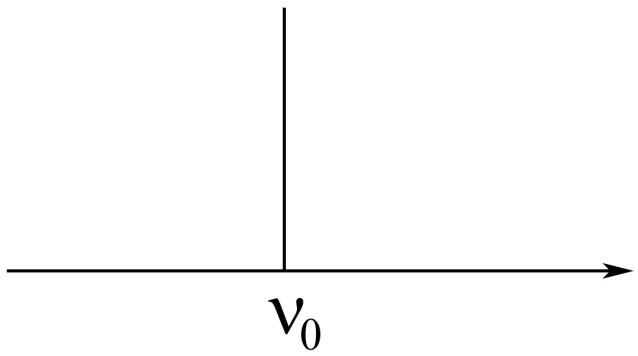
$M = m_A m_B / m_A + m_B$ – приведенная масса двухатомной системы **AB,**

m_A – масса атома **A**, **m_B** – масса атома **B**

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию



а



б

а) кривая потенциальной энергии и уровни колебательной энергии гармонического осциллятора

б) схематический колебательный спектр гармонического осциллятора

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Правило отбора колебаний гармонического осциллятора

Гармонический осциллятор характеризуется набором равноотстоящих энергетических уровней, отличающихся друг от друга на одинаковую величину $h\nu_0$.

Правило отбора для перехода между колебательными уровнями имеет вид:

$$\Delta\upsilon = \pm 1$$

Разрешенными являются только переходы между соседними уровнями.

Например, переход между уровнями с $\upsilon = 0$ и $\upsilon = 1$ разрешен ($\Delta\upsilon =$ а между уровнями с $\upsilon = 0$ и $\upsilon = 2$ запрещен ($\Delta\upsilon = 2$).

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Ангармонический осциллятор

Реальные молекулярные системы – ангармонические осцилляторы!

Потенциальная энергия ангармонического осциллятора $\mathbf{V_{ангарм.}}$ описывается функцией Морзе:

$$V_{ангарм.} = D(1 - e^{-a\Delta r})^2$$

D – энергия диссоциации связи
Δr – смещение атомов из положения равновесия
a – постоянная

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Постоянная **a** определяется соотношением:

$$a = 2\pi\nu_0\sqrt{\frac{M}{2D}}$$

ν_0 – частота осциллятора

M – приведенная масса двухатомной системы **AB**

D – энергия диссоциации связи

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Колебательная энергия ангармонического осциллятора

Колебательная энергия ангармонического осциллятора $E_{кол.}^{ангарм.}$ квантуется согласно закону:

$$E_{кол.}^{ангарм.} = h\nu_0\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right) - \frac{h^2\nu_0^2}{4D}\left(\upsilon + \frac{1}{2}\right)^2$$

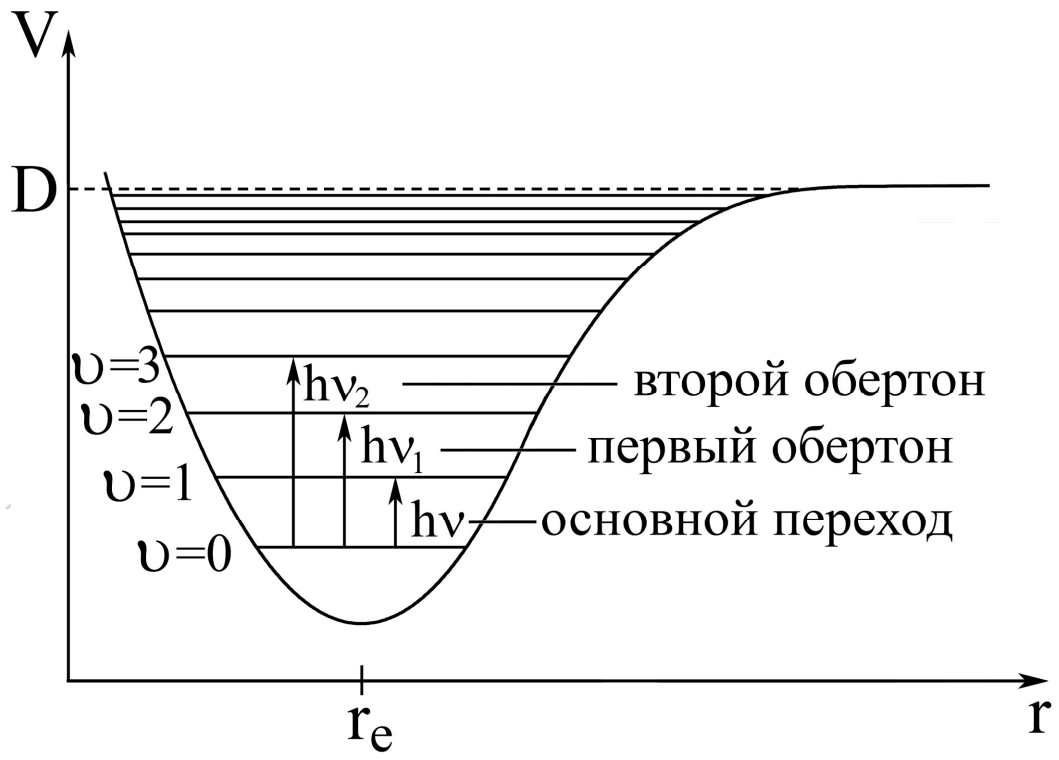
h – постоянная Планка

υ **= 0, 1, 2, 3,…**(и т.д. целые числа) – колебательное квантовое число

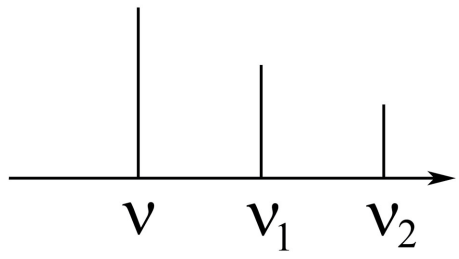
ν_0 – частота осциллятора

D – энергия диссоциации связи

А. В. Васильев Введение в спектроскопию



а



б

а) кривая потенциальной энергии и уровни колебательной энергии ангармонического осциллятора

б) схематический колебательный спектр ангармонического осциллятора

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

По мере увеличения квантового числа υ колебательные уровни ангармонического осциллятора будут постепенно сближаться, в конечном итоге, перейдя в континуум энергии при $E_{кол.}^{ангарм.} = D$.

ИК-спектр ангармонического осциллятора представляет собой набор нескольких линий.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

В случае ангармонического осциллятора (реальной молекулярной системы) могут реализовываться переходы не только между соседними колебательными уровнями с $\Delta\upsilon$ **= 1**, но и переходы с $\Delta\upsilon$ **= 2, 3,.....**

Переход между уровнями с υ **= 0** и υ **= 1** ($\Delta\upsilon$ **= 1**) – основная частота $h\nu$.
Переход между уровнями с υ **= 0** и υ **= 2** ($\Delta\upsilon$ **= 2** – первый обертон $h\nu_1$.
Переход между уровнями с υ **= 0** и υ **= 3** ($\Delta\upsilon$ **= 3**) – второй обертон $h\nu_2$.

Частота первого обертона $\nu_1 < 2\nu$.
Частота второго обертона $\nu_2 < 3\nu$.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Колебания многоатомных молекул

Степени свободы – это число независимых параметров для описания положения всех атомов молекулы в декартовых координатах (x, y, z).

Молекула, состоящая из N атомов, имеет 3N степеней свободы.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Нелинейные молекулы

Три степени свободы – поступательное движение молекулы как целого.

Три степени свободы – вращательное движение молекулы вокруг ее главных осей.

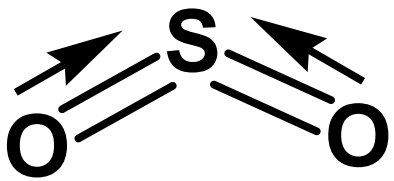
Оставшиеся 3N-6 степеней свободы представляют собой **нормальные колебания – независимые, повторяющиеся сами по себе движения молекулы.**

Полное колебательное движение молекулы можно представить в виде комбинации нормальных колебаний.

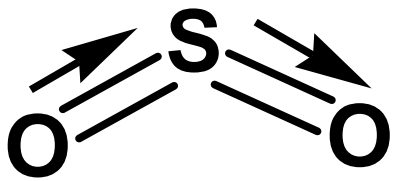
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Колебания нелинейной молекулы SO_2

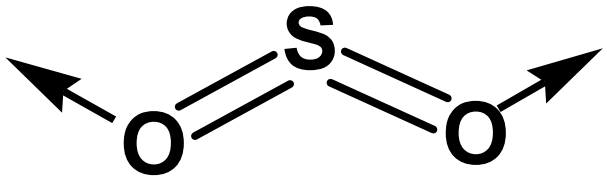
$3 \times N - 6 = 3 \times 3 - 6 = 3$ (три нормальных колебания)



обе связи синхронно растягиваются и сокращаются



одна связь растягивается, другая сокращается



колебание с изменением угла между связями

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Линейные молекулы

Три степени свободы – поступательное движение молекулы как целого.

Две степени свободы – вращательное движение молекулы вокруг ее главных осей.

3N-5 степеней свободы – **нормальные колебания**.

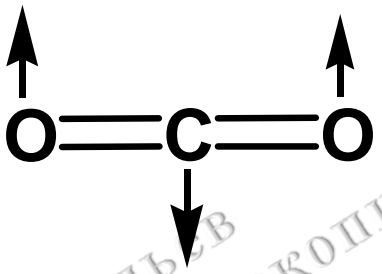
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Колебания линейной молекулы CO_2

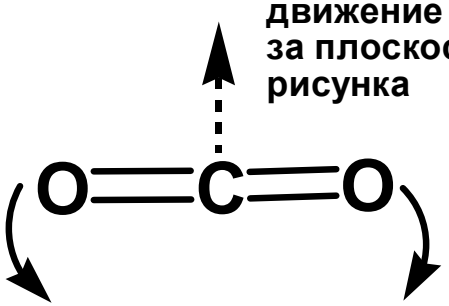
$3 \times N - 5 = 3 \times 3 - 5 = 4$ (четыре нормальных колебания)

обе связи синхронно растягиваются и сокращаются

одна связь растягивается, другая сокращается



колебание с изменением угла между связями



движение за плоскость рисунка

движение над плоскостью рисунка

колебание с изменением угла между связями

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

В ИК-спектрах проявляются только колебания тех связей для которых характерно изменение электрического дипольного момента μ связи.

Основное колебание активно в ИК-спектре, если первая производная дипольного момента μ по нормальной координате **r** отлична от 0, т. е.:

$$d\mu/dr \neq 0$$

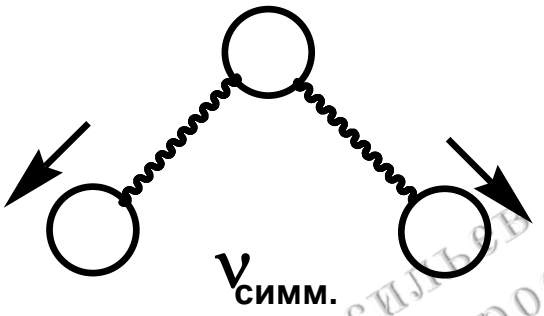
В ИК-спектрах органических соединений проявляются с высокой интенсивностью колебания полярных связей C–O, C=O, C–N, N=O, S=O и т.п.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

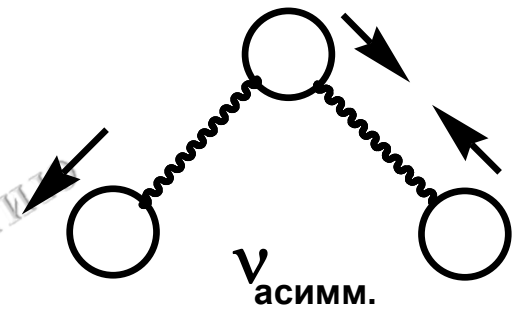
Типы колебаний

1. Валентные колебания ν сопровождаются изменением длины связи вдоль ее оси, при этом различают валентные симметричные и асимметричные колебания.

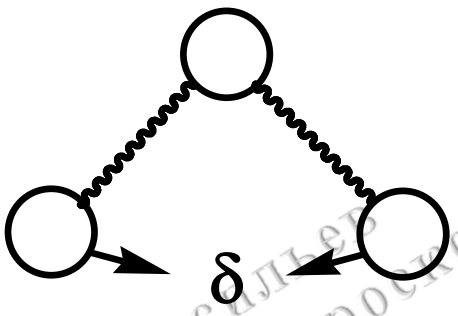
2. Деформационные колебания δ сопровождаются изменением угла между связями.



валентное симметричное колебание



валентное асимметричное колебание



деформационное колебание

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Теоретический расчёт частот валентных колебаний

$$\nu = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu_{AB}}} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{M_{AB}/N_{Ав}}} = \frac{\sqrt{N_{Ав}}}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{M_{AB}}} =$$

$$= \frac{\sqrt{6.02\times10^{23}}}{2\times3.14\times3\times10^{10}}\sqrt{\frac{k}{M_{AB}}} \approx 4.1\sqrt{\frac{k}{M_{AB}}}$$

$$\boxed{\nu \approx 4.1\sqrt{\frac{k}{M_{AB}}}\left[см^{-1}\right]}$$

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ν – волновое число, $см^{-1}$

c – скорость света, 3×10^{10}см/с

k – силовая постоянная связи, дин/см

μ_{AB} – приведённая масса двухатомной группировки AB, г

$$\mu_{AB} = \frac{\mu_A \times \mu_B}{\mu_A + \mu_B} = \frac{M_A/N_{Ав} \times M_B/N_{Ав}}{\dfrac{M_A + M_B}{N_{Ав}}} = \frac{M_A \times M_B}{N_{Ав}(M_A + M_B)} = \frac{M_{AB}}{N_{Ав}}$$

M_A и M_B – массы атомов, г/моль

M_{AB} – приведённая масса, г/моль

$N_{Ав}$ – число Авогадро, 6.02×10^{23}

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Значения силовой постоянной k

1. Одинарные связи X-Y :

$$k = (4 \div 7) \times 10^5 \text{ дин/см}$$

2. Двойные связи X=Y :

$$k = (8 \div 12) \times 10^5 \text{ дин/см}$$

3. Тройные связи X≡Y :

$$k = (13 \div 18) \times 10^5 \text{ дин/см}$$

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Примеры расчётов частот валентных колебаний

$$\nu_{C-H} \approx 4.1\sqrt{\frac{k_{X-Y}}{\frac{M_C \times M_H}{M_C + M_H}}} = 4.1\sqrt{\frac{5\times10^5}{\frac{12\times1}{12+1}}} \approx 3000\ \text{см}^{-1}$$

Экспериментальное значение $\nu_{C\text{-}H} =$ 3100-2800 см$^{-1}$

$$\nu_{C-C} \approx 4.1\sqrt{\frac{5\times10^5}{\frac{12\times12}{12+12}}} \approx 1200\ \text{см}^{-1}$$

Экспериментальное значение $\nu_{C\text{-}C} =$ 1250-1140 см$^{-1}$

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

$$\nu_{C=O} \approx 4.1\sqrt{\frac{11\times10^5}{\frac{12\times16}{12+16}}} \approx 1650\ \text{см}^{-1}$$

Экспериментальное значение $\nu_{C=O}$ = 1800-1600 см$^{-1}$

$$\nu_{C\equiv C} \approx 4.1\sqrt{\frac{15\times10^5}{\frac{12\times12}{12+12}}} \approx 2050\ \text{см}^{-1}$$

Экспериментальное значение $\nu_{C\equiv C}$ = 2300-2000 см$^{-1}$

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Основные области ИК-спектров органических соединений

1. 4000-2500 см$^{-1}$. Область валентных колебаний простых связей X–H: O–H, N–H, C–H, S–H.

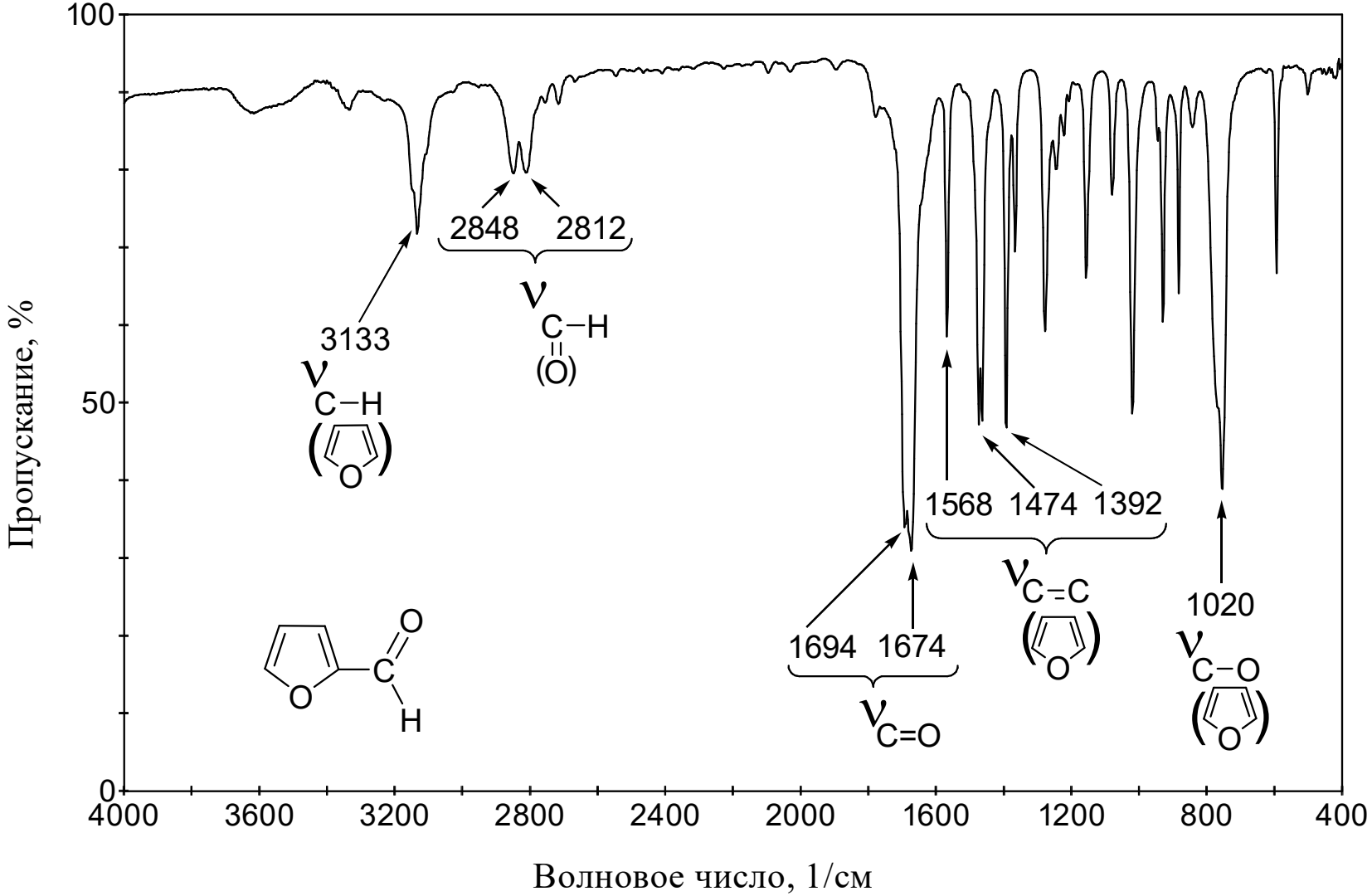
2. 2500-1500 см$^{-1}$. Область валентных колебаний кратных связей X=Y, X≡Y: C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N.

3. 1500-500 см$^{-1}$. Область валентных колебаний простых связей X–Y: C–C, C–N, C–O
и деформационных колебаний
простых связей X–H: C–H, O–H, N–H.

Эта область также называется
”областью отпечатков пальцев”,
т.к. положение и интенсивность полос поглощения в этом диапазоне сугубо индивидуальны для каждого конкретного органического соединения.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр фурфурола

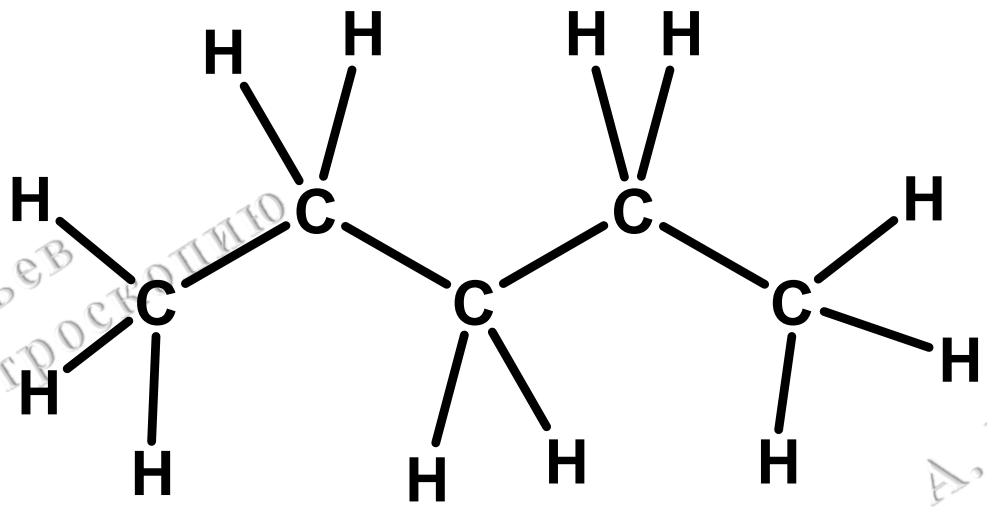


Особенности ИК-спектроскопии органических соединений.

Алканы

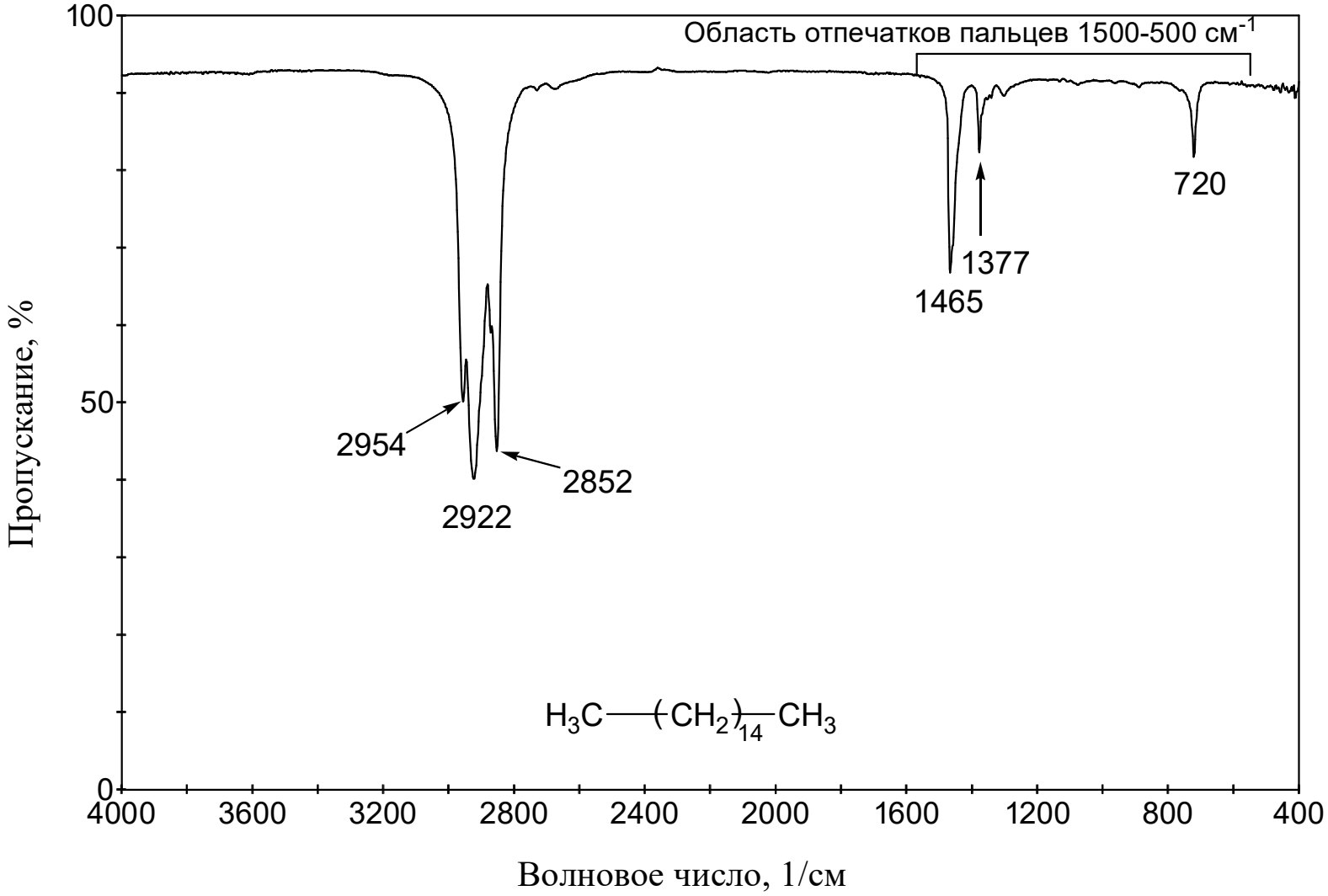
Типы связей в алканах: **C_{sp3}–H, C_{sp3}–C_{sp3}**

Структура *н*-пентана



А. В. Васильев Введение в спектроскопию

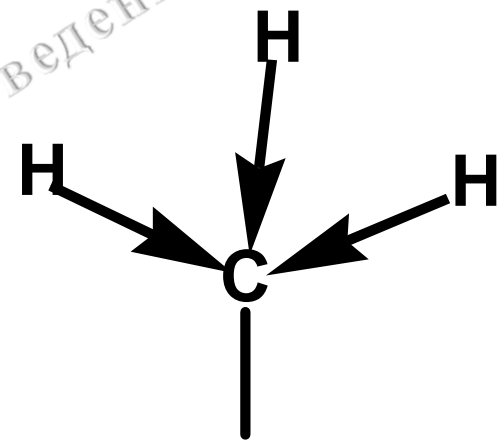
ИК-спектр *н*-гексадекана



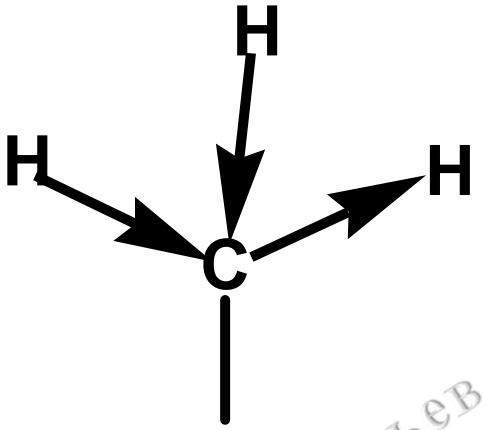
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Валентные колебания связей С–Н в алканах

Группа -CH_3



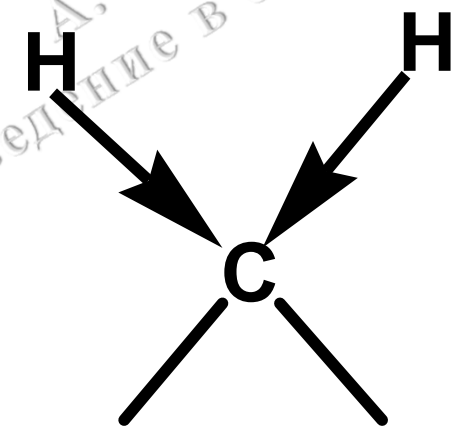
$\nu_{CH3,\ симм-}$ = 2885-2860 $см^{-1}$



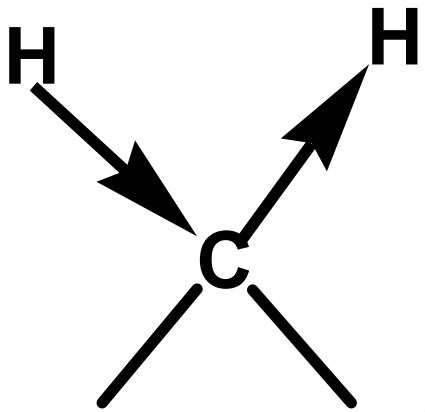
$\nu_{CH3,\ асимм-}$ = 2975-2950 $см^{-1}$

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Группа $-CH_2-$



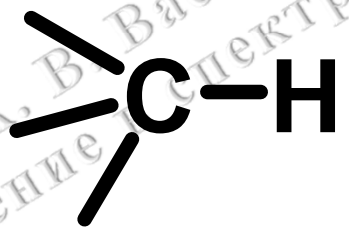
$\nu_{CH2,\ симм-} = 2870\text{-}2845\ см^{-1}$



$\nu_{CH2,\ асимм-} = 2940\text{-}2915\ см^{-1}$

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Группа CH



$\nu_{C\text{-}H}$ = 2900-2880 см$^{-1}$

Общий диапазон поглощения валентных колебаний связей C-H в алканах:

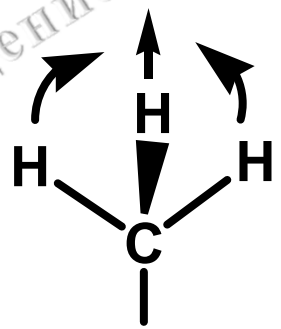
$\nu_{Csp3\text{–}H}$ = 2975-2845 см$^{-1}$

полосы высокой интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

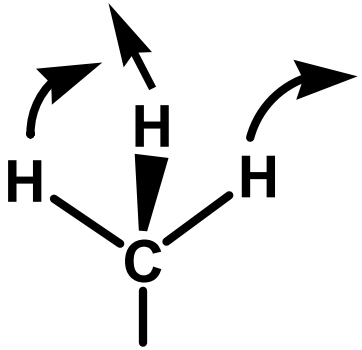
Деформационные колебания связей С–Н в алканах

Группа $-CH_3$



Н-атомы синхронно двигаются "внутрь" и "наружу"

$\delta_{CH3,\ симм-} = 1395\text{-}1365\ см^{-1}$

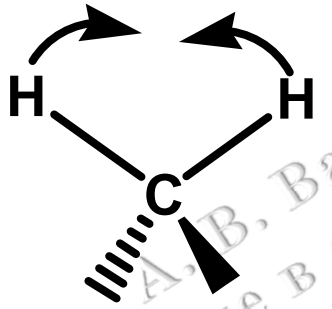


Н-атомы двигаются асинхронно

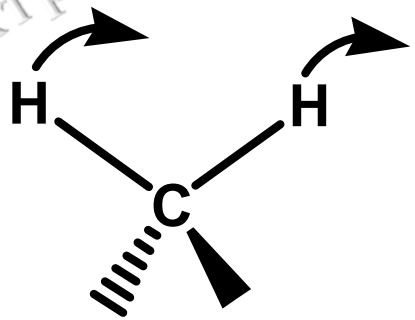
$\delta_{CH3,\ асимм-} = 1470\text{-}1430\ см^{-1}$

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

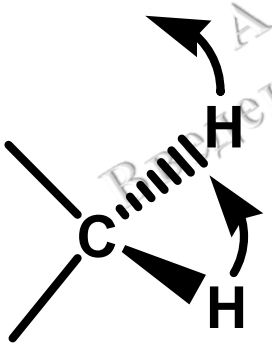
Группа $-CH_2-$



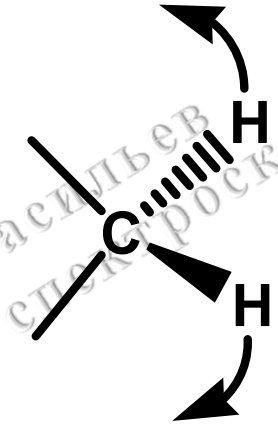
плоскостное, ножничное



плоскостное, маятниковое



внеплоскостное, веерное



внеплоскостное, крутильное

δ_{CH2} = **1475-1450 см$^{-1}$**

Общий диапазон поглощения основных деформационных колебаний связей C-H в алканах:

δ_{Csp3-H} = **1475-1340 см$^{-1}$**

полосы средней интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Скелетные колебания связей С–С в алканах

$\nu_{Csp3–Csp3}$ = 1250-1140 см$^{-1}$

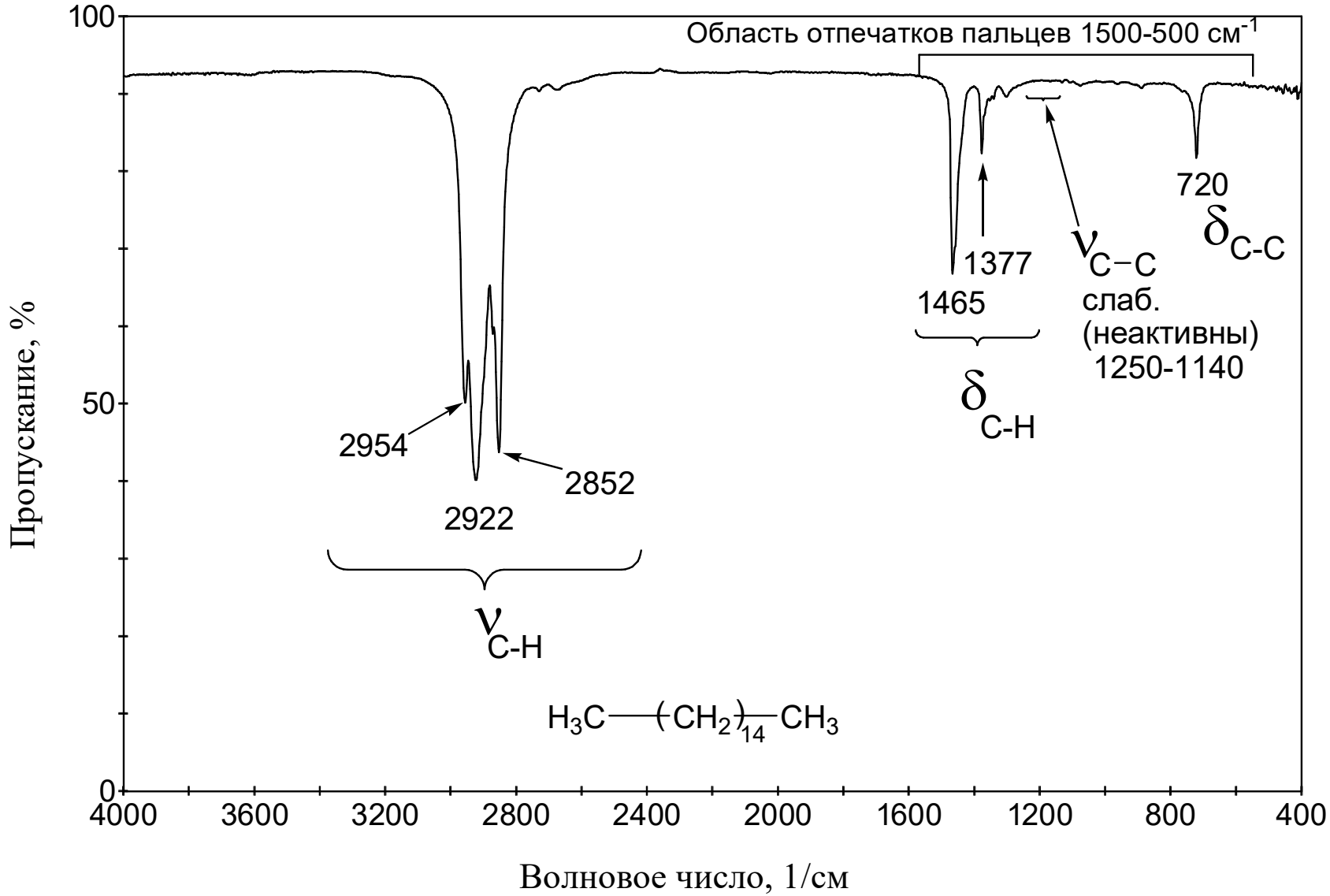
полосы слабой интенсивности

$\delta_{Csp3–Csp3}$ = 810-720 см$^{-1}$

полосы средней интенсивности

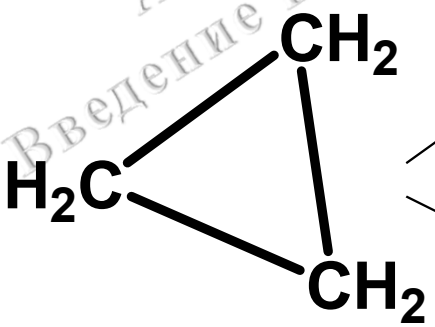
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр *н*-гексадекана



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

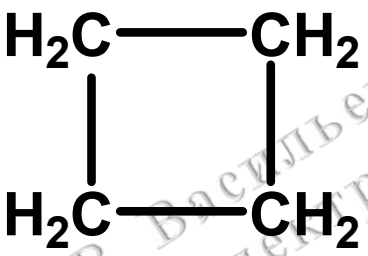
Циклоалканы



циклопропан

$\nu_{Csp3–H}$ = 3100-3050 см$^{-1}$
3035-2995 см$^{-1}$ *полосы высокой интенсивности*

$\nu_{Csp3–Csp3}$ = 1020-1000 см$^{-1}$ *полосы средней интенсивности*



циклобутан

$\nu_{Csp3–Csp3}$ = 1000-866 см$^{-1}$ *полосы средней интенсивности*

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Галогеналканы

$\nu_{Csp3–F}$ = 1400-1000 см$^{-1}$

$\nu_{Csp3–Cl}$ = 800-600 см$^{-1}$

$\nu_{Csp3–Br}$ = 600-500 см$^{-1}$

$\nu_{Csp3–I}$ < 500 см$^{-1}$

Полосы высокой интенсивности, но обычно малоинформативны.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Алкены

Полоса валентного колебания изолированной двойной связи C=C алкенов:

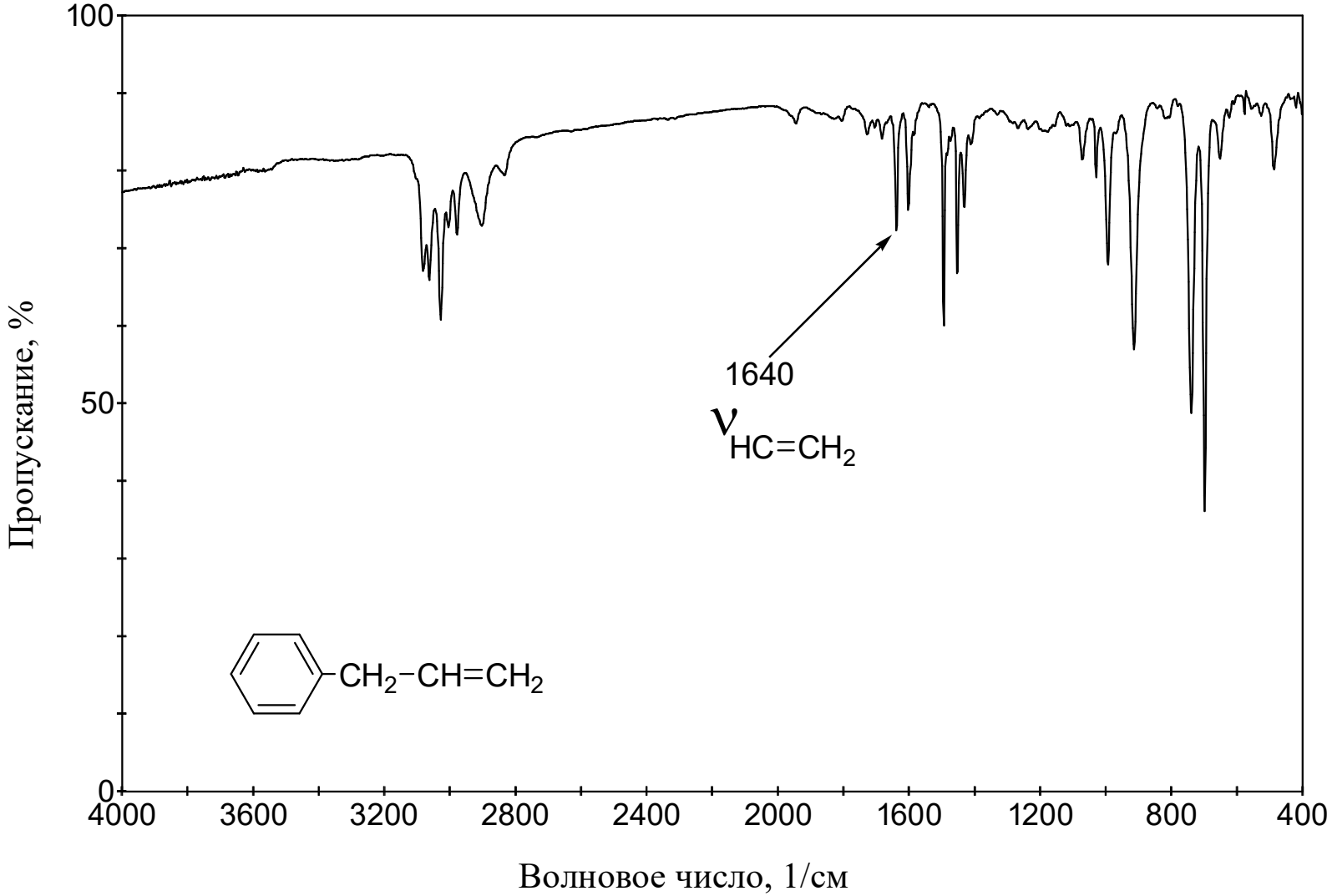
$\nu_{C=C}$ = **1680-1620 см$^{-1}$**

интенсивность полосы зависит от заместителей и изменяется в широких пределах

Алкен	$\nu_{C=C}$, см$^{-1}$
$RHC=CH_2$	1640
$R_2C=CH_2$	1650
$RHC=CR_2$	1670
транс-RHC=CHR	1675
цис-RHC=CHR	1660

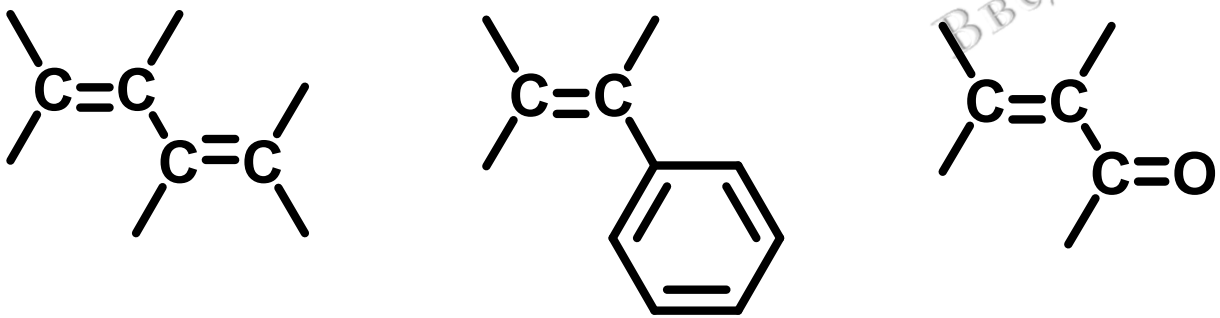
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр аллилбензола



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Сопряжение связи C=C с другой связью C=C, ароматическим ядром, карбонильной группой и др. непредельным заместителем понижает частоту колебания такой связи C=C и увеличивает интенсивность поглощения.

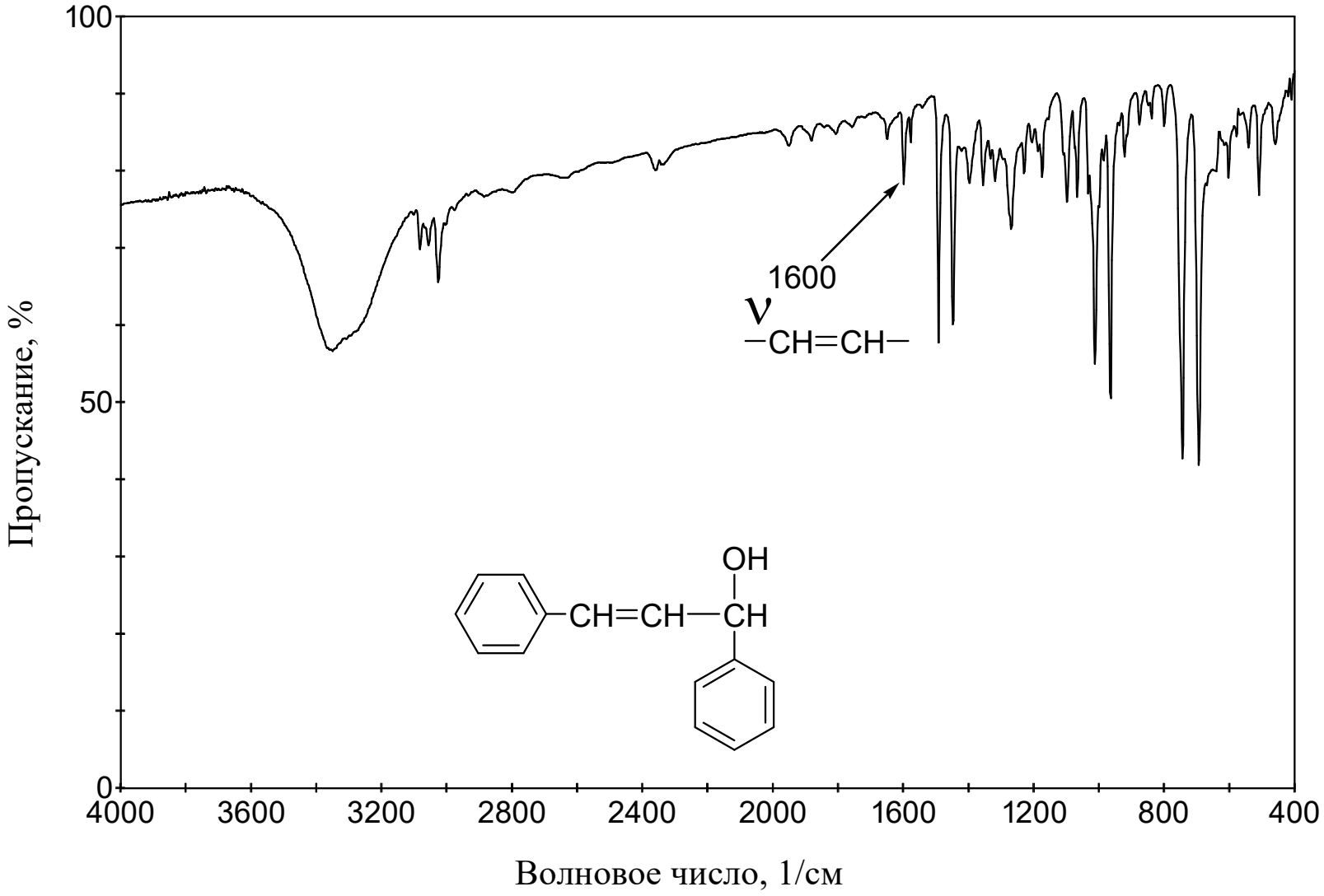


Полоса валентного колебания сопряжённой двойной связи C=C алкенов:

$\nu_{C=C}$ **= 1625-1600 см$^{-1}$** *полоса высокой интенсивности*

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр непредельного спирта



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

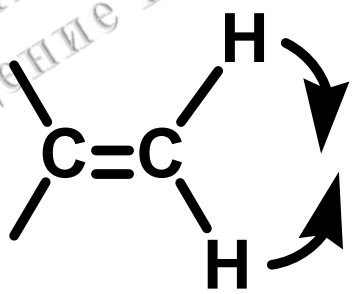
Валентные колебания связей C_{sp2}–H в алкенах

$\nu_{=C-H}$ = 3095-3010 см$^{-1}$

полосы средней интенсивности

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

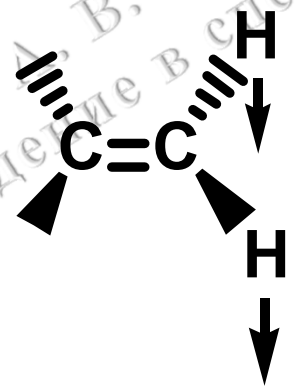
Деформационные колебания связей C_{sp2}–H в алкенах



деформационное плоскостное

$\delta_{=C-H}$ = 1420-1410 см$^{-1}$

полосы высокой интенсивности

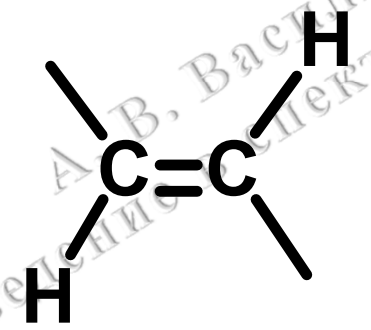


деформационное внеплоскостное

$\delta_{=C-H}$ = 915-885 см$^{-1}$

полосы высокой интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

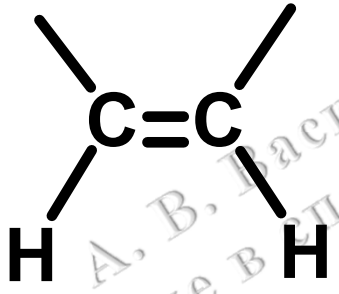


транс-

$\delta_{=C-H\ транс-}$ **= 970-960 см$^{-1}$**
внеплоскостные

$\delta_{=C-H\ транс-}$ **= 1310-1295 см$^{-1}$**
плоскостные

полосы высокой интенсивности



цис-

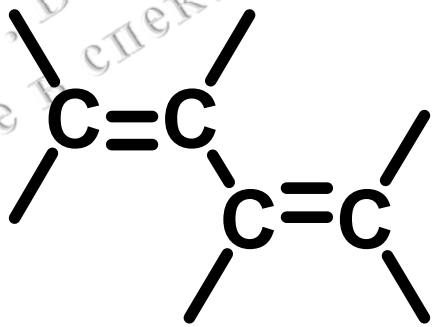
$\delta_{=C-H\ цис-}$ **= 730-665 см$^{-1}$**
внеплоскостные

полосы высокой интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Сопряжённые алкадиены



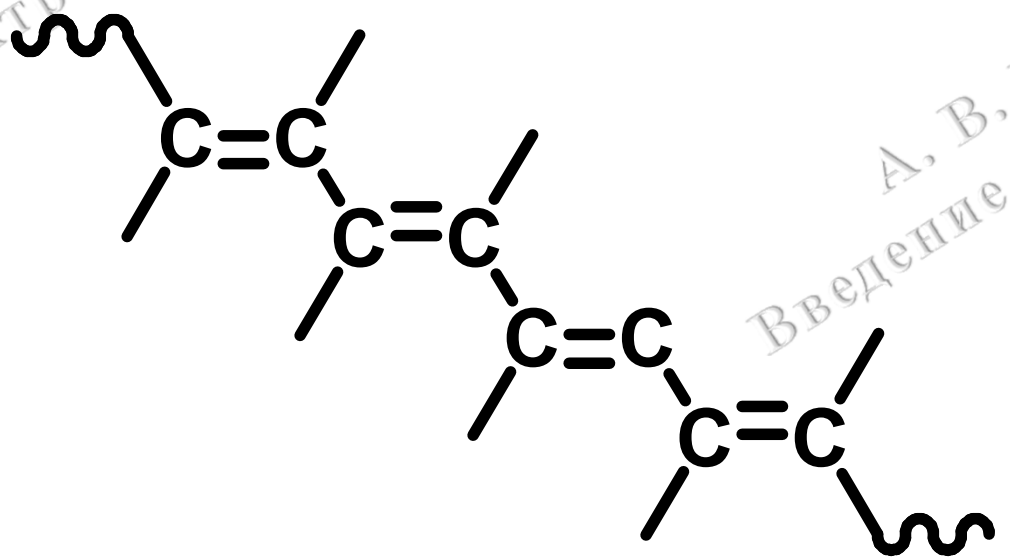
Полоса валентного колебания сопряжённой бутадиеновой системы C=C-C=C:

$\nu_{C=C-C=C}$ **= 1645-1600 см$^{-1}$**

полоса высокой интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Сопряжённые полиены

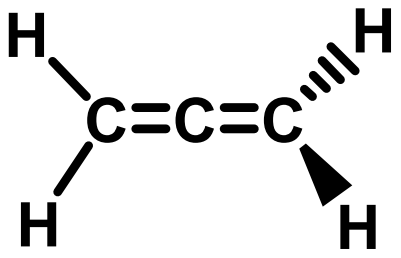


$\nu_{C=C-(C=C)n}$ = **1650-1580 см$^{-1}$**

полоса высокой интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Аллены (кумуллены)



аллен

Полоса валентного колебания алленового фрагмента C=C=C:

$\nu_{C=C=C}$ = **1950 см$^{-1}$**
1060 см$^{-1}$

полосы высокой интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Алкины (ацетилены)

$R-C\equiv C-H$

терминальный алкин

$R-C\equiv C-R$

внутренний алкин

Полоса валентного колебания ацетиленовой связи:

$\nu_{C\equiv C}$ **= 2260-2190 см$^{-1}$** *полосы малой интенсивности*

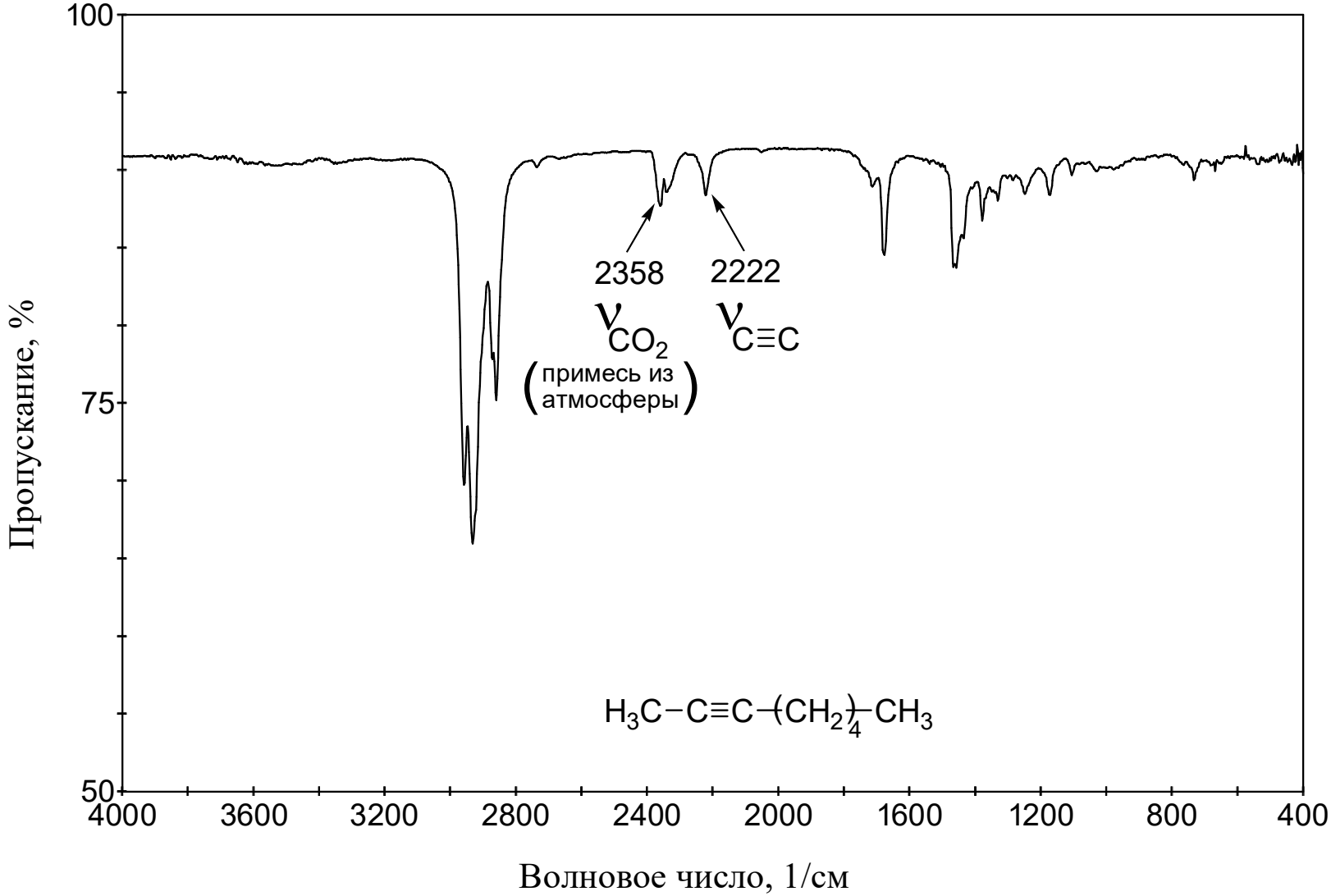
внутренний

$\nu_{C\equiv C}$ **= 2140-2100 см-1** *полосы от средней до высокой интенсивности*

терминальный

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр октина-2



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Валентные колебания связей $\equiv C_{sp}–H$ в терминальных алкинах

$\nu_{\equiv Csp–H}$ = 3340-3250 см$^{-1}$

узкие полосы высокой интенсивности

$\nu_{\equiv Csp–H} > \nu_{=Csp2–H} > \nu_{Csp3–H}$

~3300 см$^{-1}$ ~3050 см$^{-1}$ ~2900 см$^{-1}$

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Деформационные колебания связей $\equiv C_{sp}$–H в терминальных алкинах

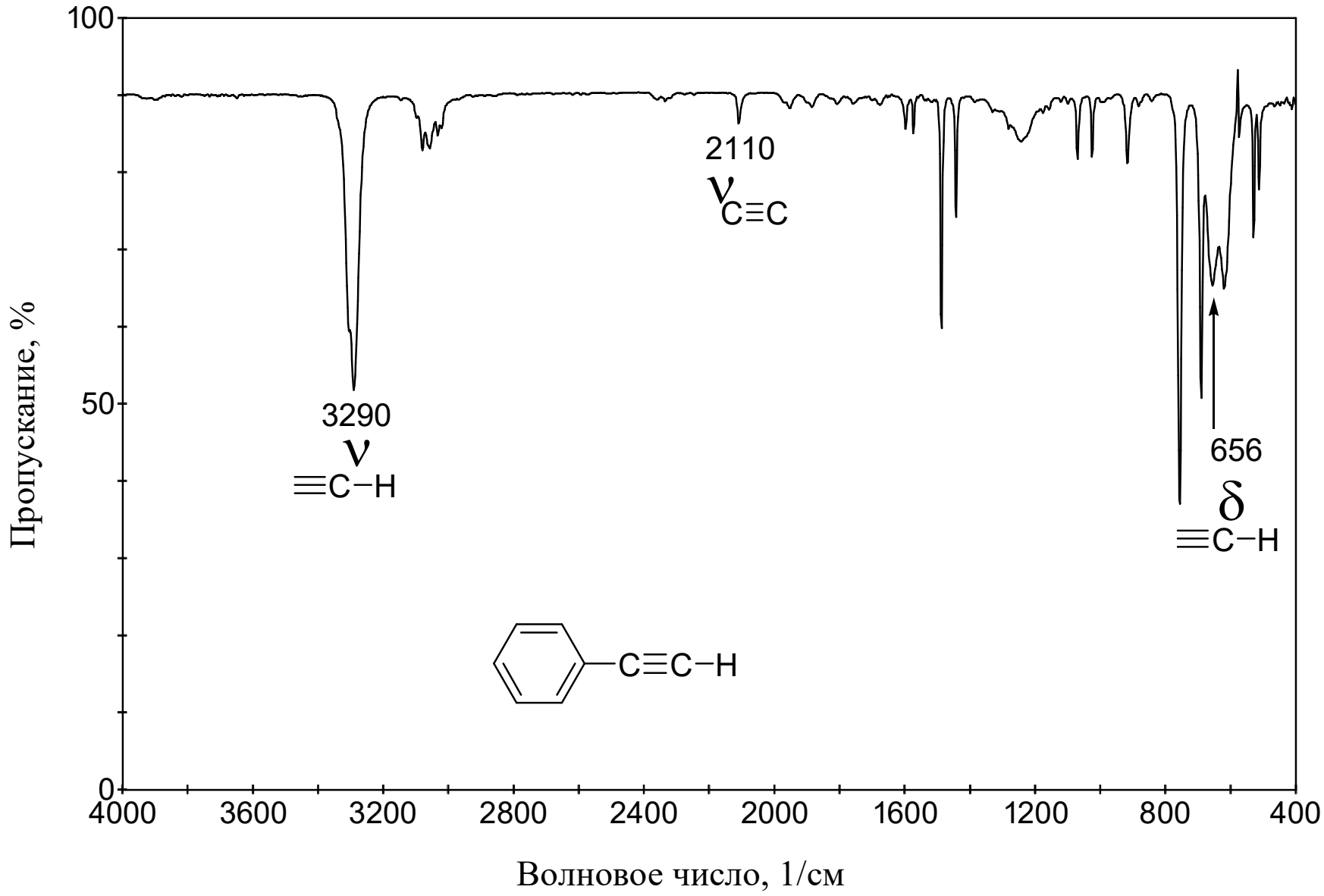
$\delta_{\equiv Csp-H}$ = **680-610 см$^{-1}$** *полосы средней интенсивности*

Обертон этой полосы проявляется при 1300-1200 см$^{-1}$

$$\nu_{\text{1-го обертона}} < 2\times\nu_{\text{основного тона}}$$

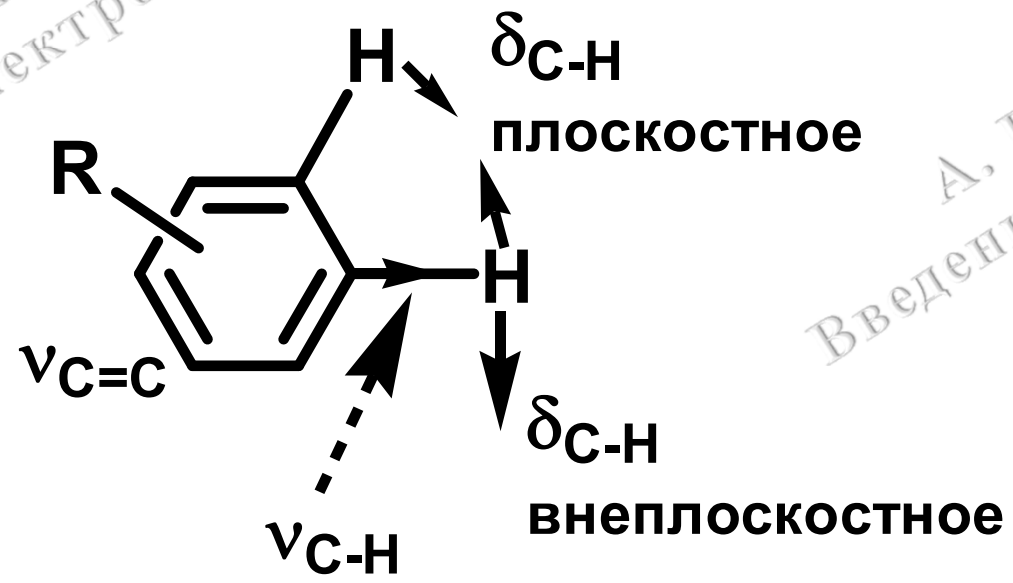
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр фенилацетилена



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Производные бензола (арены)



Валентные колебания связей $C_{аром.}$-H ароматического ядра:

$\nu_{Cар.-H}$ **= 3100-3010 см$^{-1}$** *полосы средней интенсивности*

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Область составных частот и обертонов:

2000-1660 см$^{-1}$ *полосы малой интенсивности*

<u>По этой области можно определить число и положение заместителей в бензольном ядре.</u>

Валентные колебания связей $C_{аром.}$= $C_{аром.}$ ароматического ядра:

$\nu_{Cар.=Cар.}$ = 1625-1450 см$^{-1}$ *полосы средней интенсивности*

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Деформационные колебания связей $C_{аром.}$-H ароматического ядра:

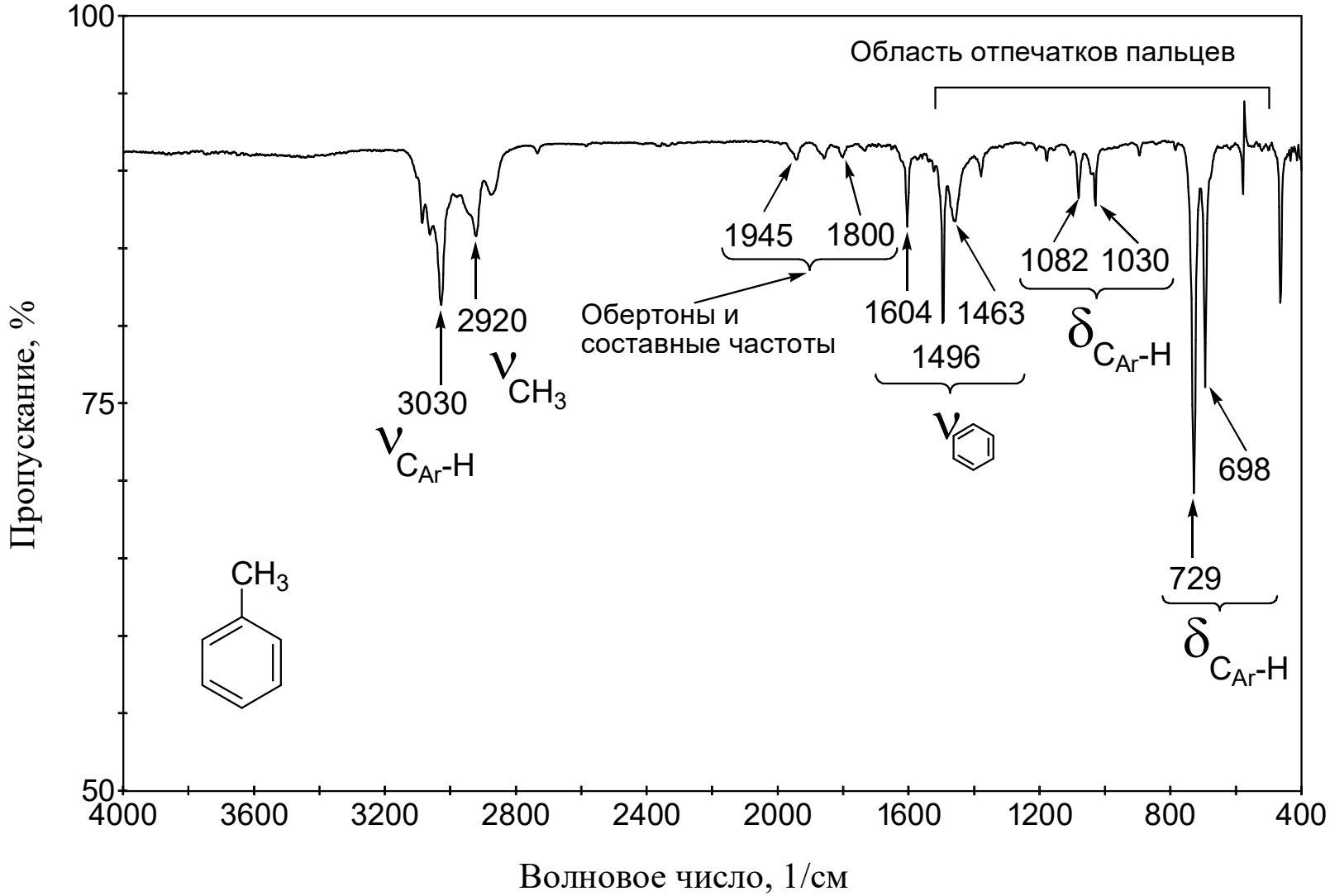
$\delta_{Cар.-H}$ = 1250-950 $см^{-1}$
плоскостные

полосы средней интенсивности

$\delta_{Cар.-H}$ = 900-720 $см^{-1}$
внеплоскостные

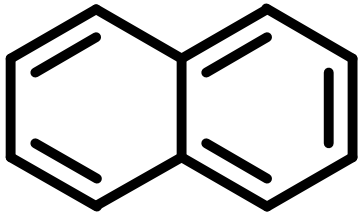
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр метилбензола (толуола)

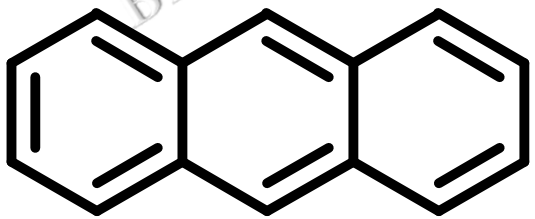


Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

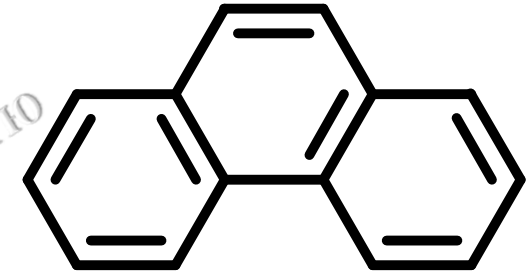
ИК-спектры полициклических ароматических углеводородов – производных нафталина, антрацена и фенантрена – аналогичны спектрам замещенных бензолов.



нафталин



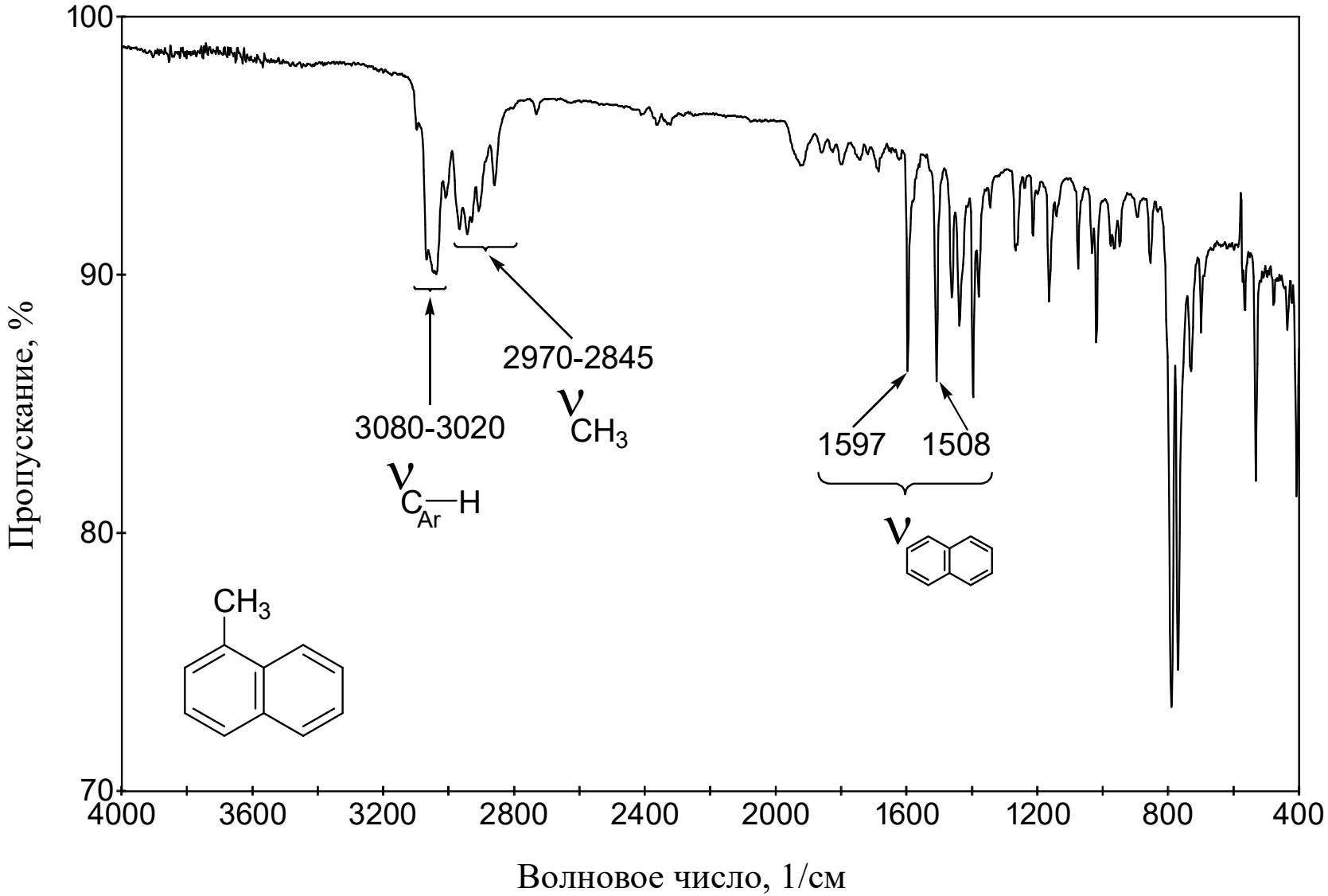
антрацен



фенантрен

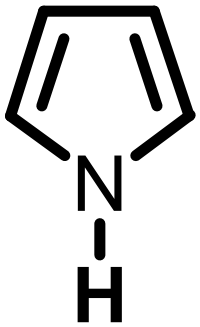
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр 1-метилнафталина

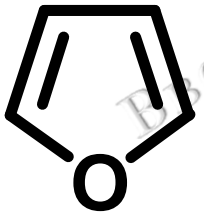


Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Гетероциклические ароматические соединения

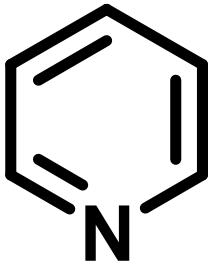


пиррол



фуран

тиофен



пиридин

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Валентные колебания связей $C_{гетаром.}$-H в гетероароматических кольцах:

$\nu_{Сгетар.-H}$ **= 3100-3000 см$^{-1}$**

полосы средней интенсивности

Валентные колебания связей $C_{гетаром.}$= $C_{гетаром.}$ в гетероароматических кольцах:

$\nu_{Сгетар.=Сгетар.}$ **= 1660-1480 см$^{-1}$**

полосы высокой интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Деформационные колебания связей $C_{гетаром.}$-H в гетероароматических кольцах:

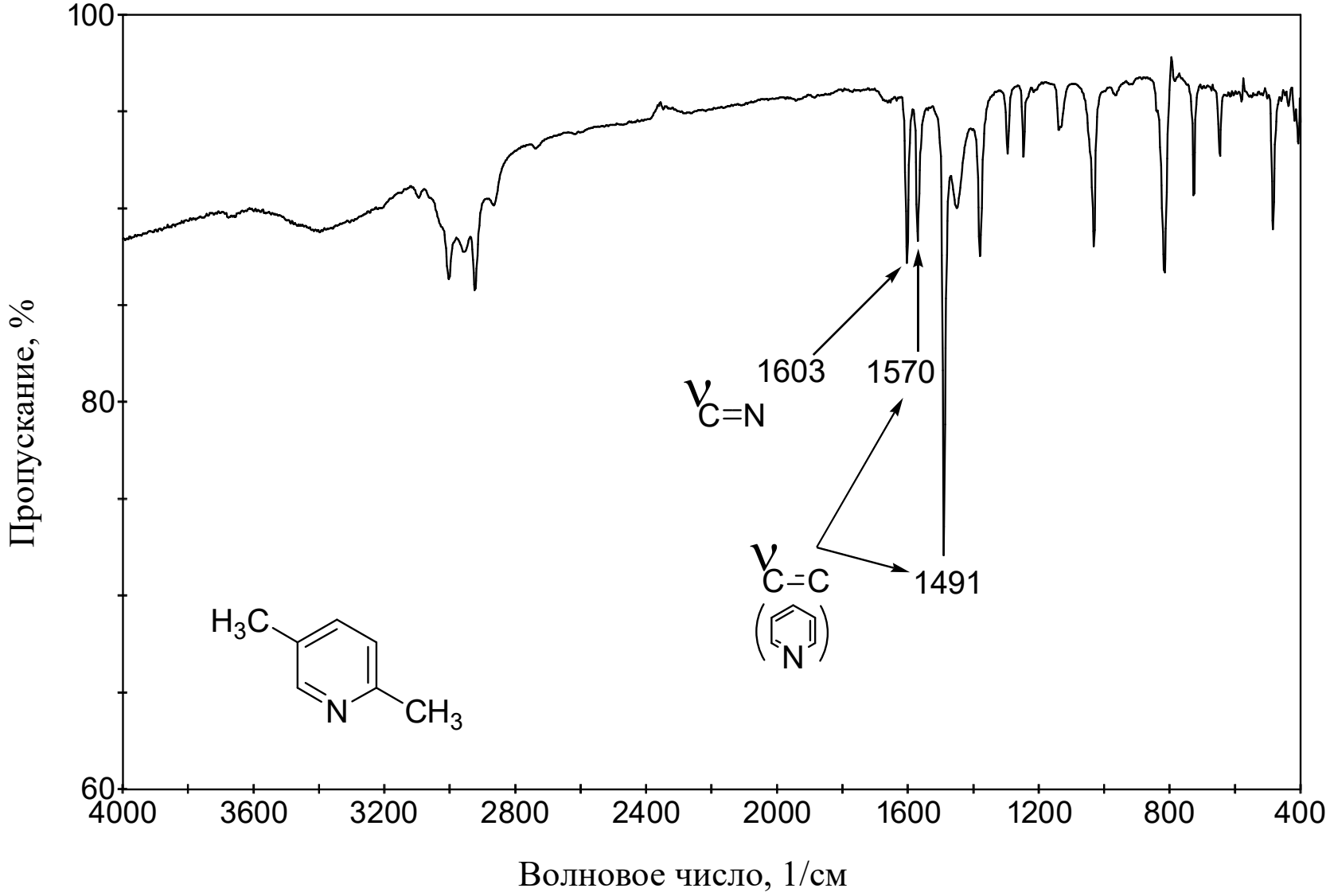
$\delta_{Cар.-H}$ = 770-710 $см^{-1}$ (пиррол)
плоскостные

полосы средней интенсивности

$\delta_{Cар.-H}$ = 990-700 $см^{-1}$ (фуран, тиофен)
внеплоскостные

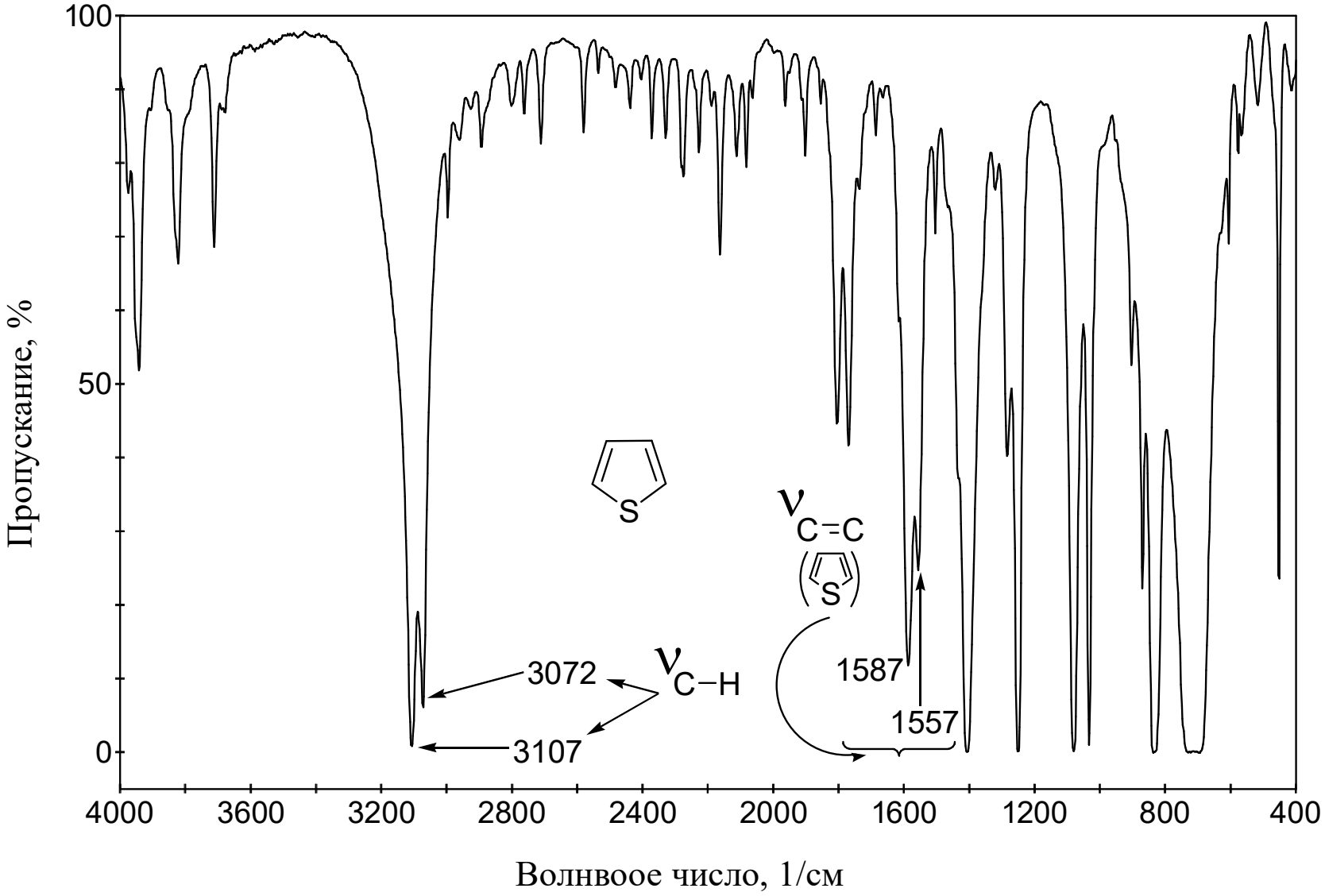
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр 2,5-диметилпиридина



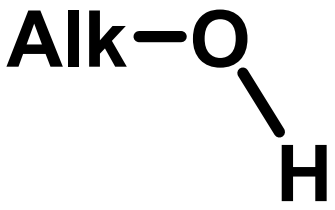
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

ИК-спектр тиофена

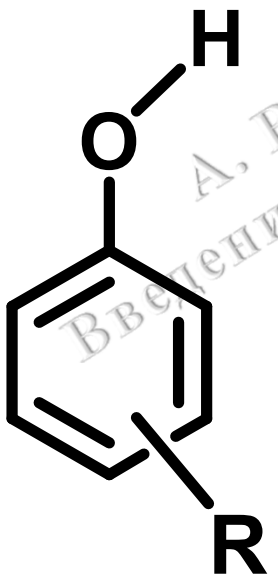


Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Спирты и фенолы



алифатический спирт



фенол

ИК-характеристики спиртов и фенолов определяются гидроксильной группой О-Н.

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Колебания группы О-Н

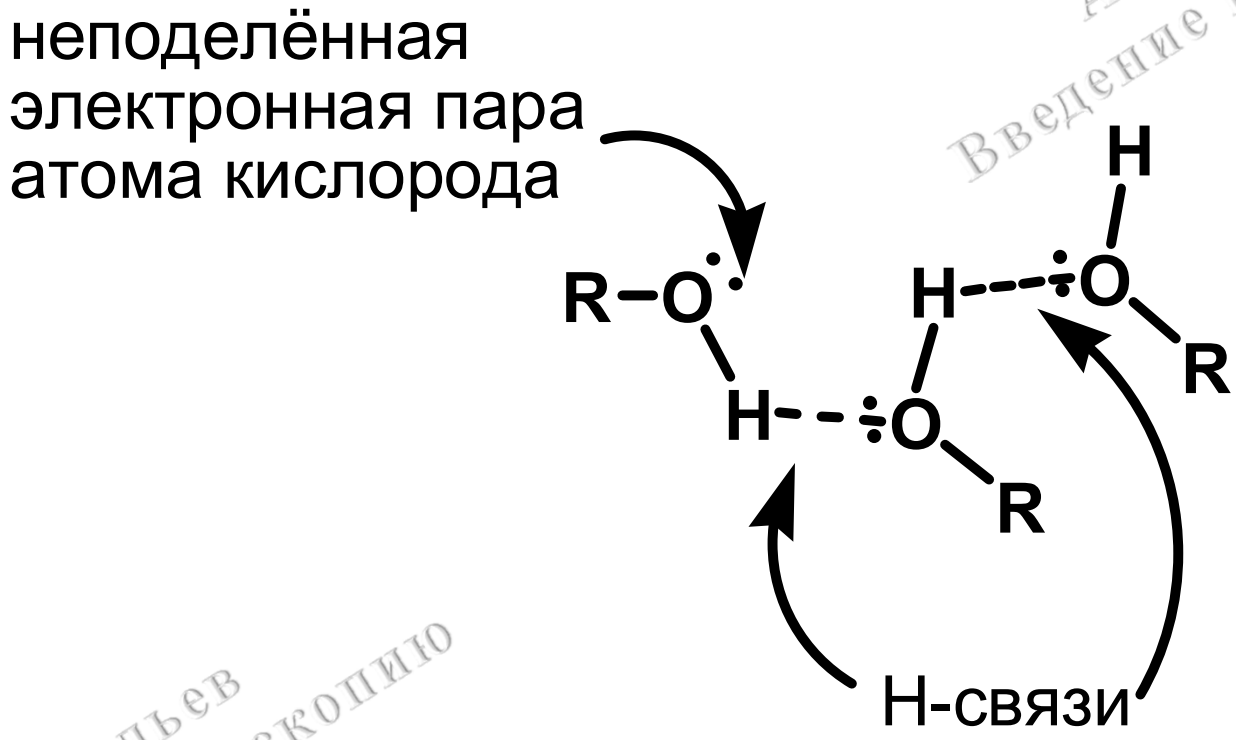
1. Валентные колебания группы О-Н, несвязанной водородной связью:

$\nu_{O\text{-}H}$ = **3650-3580 см$^{-1}$**
свободная

узкая полоса высокой интенсивности

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

2. Группа O-H, связанная водородной связью.



А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Валентные колебания группы О-Н, связанной водородной связью:

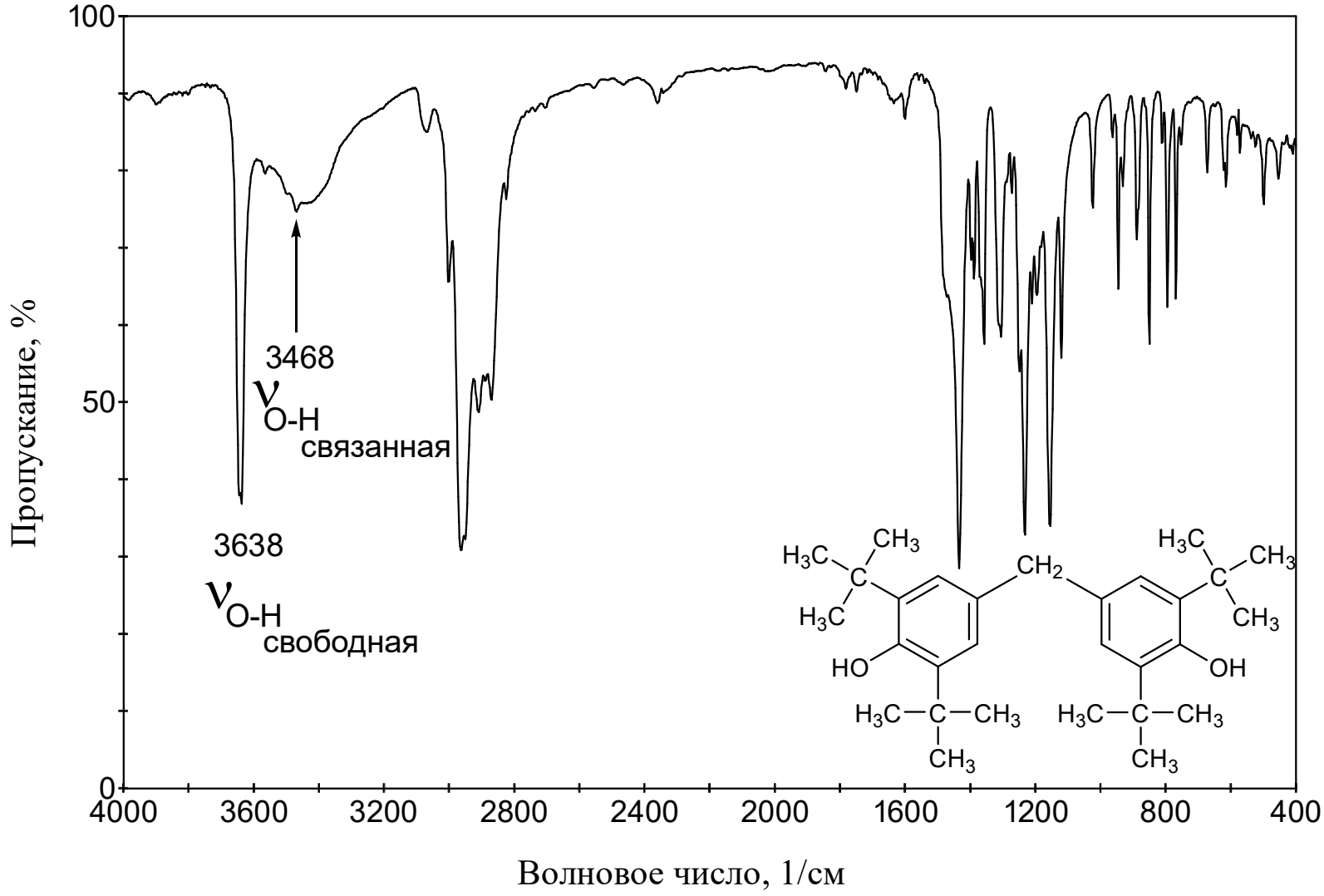
$\nu_{O\text{-}H}$ **= 3550-3450 см$^{-1}$ (димеры)**
связанная

широкие полосы средней интенсивности

$\nu_{O\text{-}H}$ **= 3400-3200 см$^{-1}$ (олигомерные)**
связанная ассоциаты

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

ИК-спектр стерически затруднённого фенола



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Деформационные колебания связей О-Н:

$\delta_{O\text{-}H}$ = 750-650 см$^{-1}$ *полосы средней интенсивности*
внеплоскостные

Спирт, фенол	$\delta_{O\text{-}H}$, см$^{-1}$ *полосы высокой интенсивности*
	плоскостные
RCH_2OH (первичные)	1350-1250
R_2CHOH (вторичные)	1350-1260
R_3COH (третичные)	1450-1310
ArOH (фенолы)	1410-1310

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

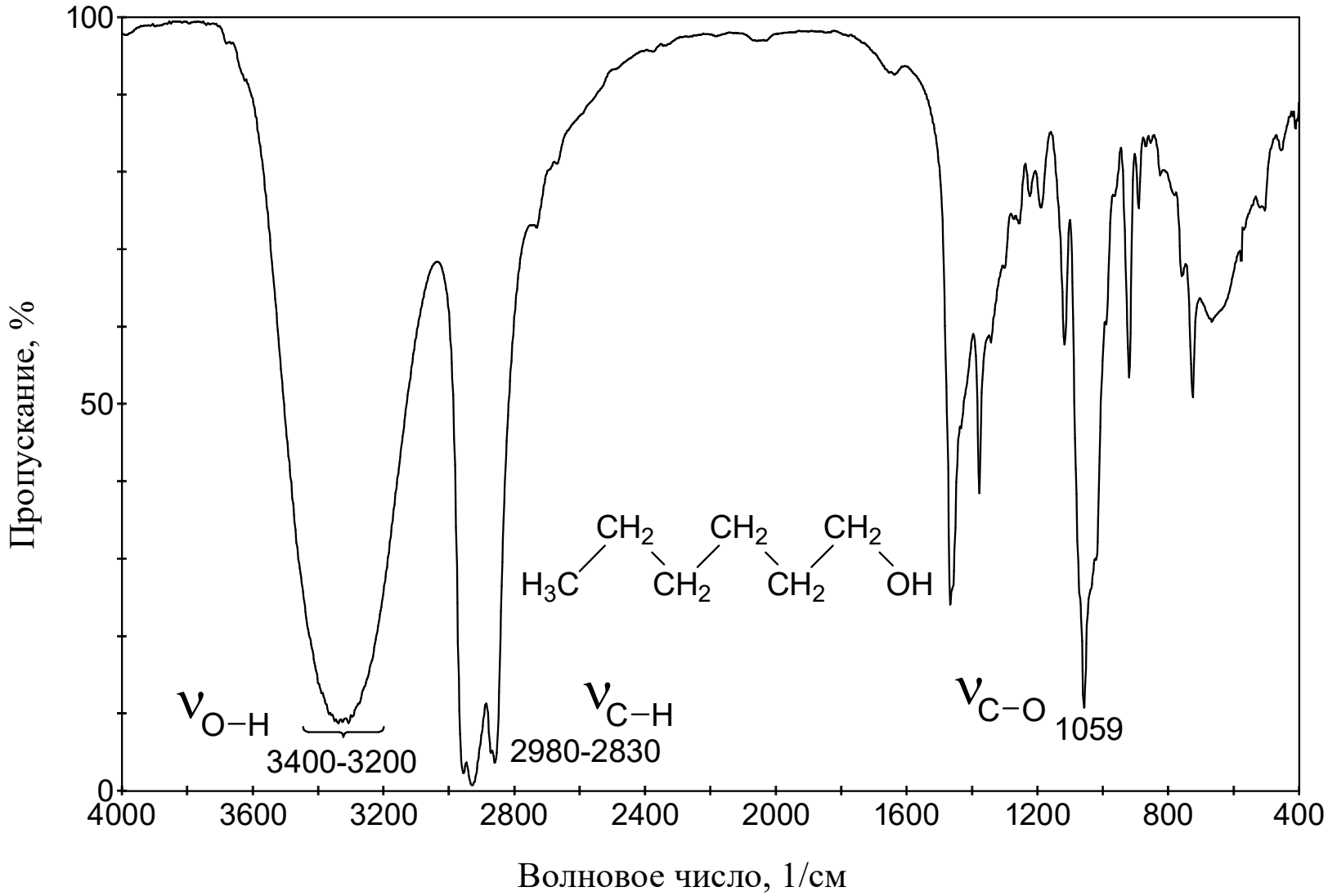
Валентные колебания простых связей С-О:

ν_{C-O} = 1260-1000 см$^{-1}$ *полосы высокой интенсивности*

Спирт, фенол	ν_{C-O}, см$^{-1}$
RCH_2OH (первичные)	1075-1000
R_2CHOH (вторичные)	1125-1000
R_3COH (третичные)	1210-1100
ArOH (фенолы)	1260-1180

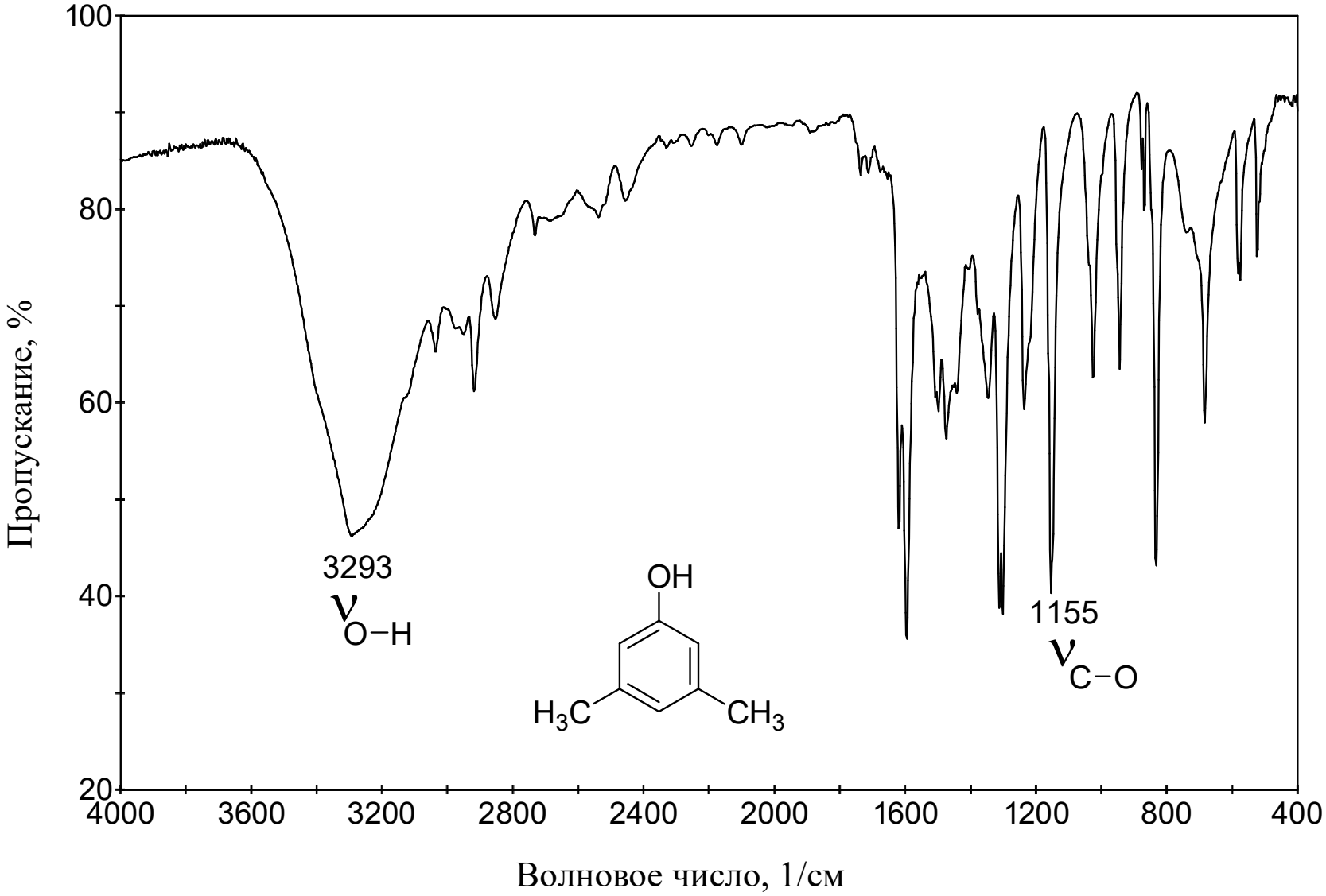
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр гексанола-1



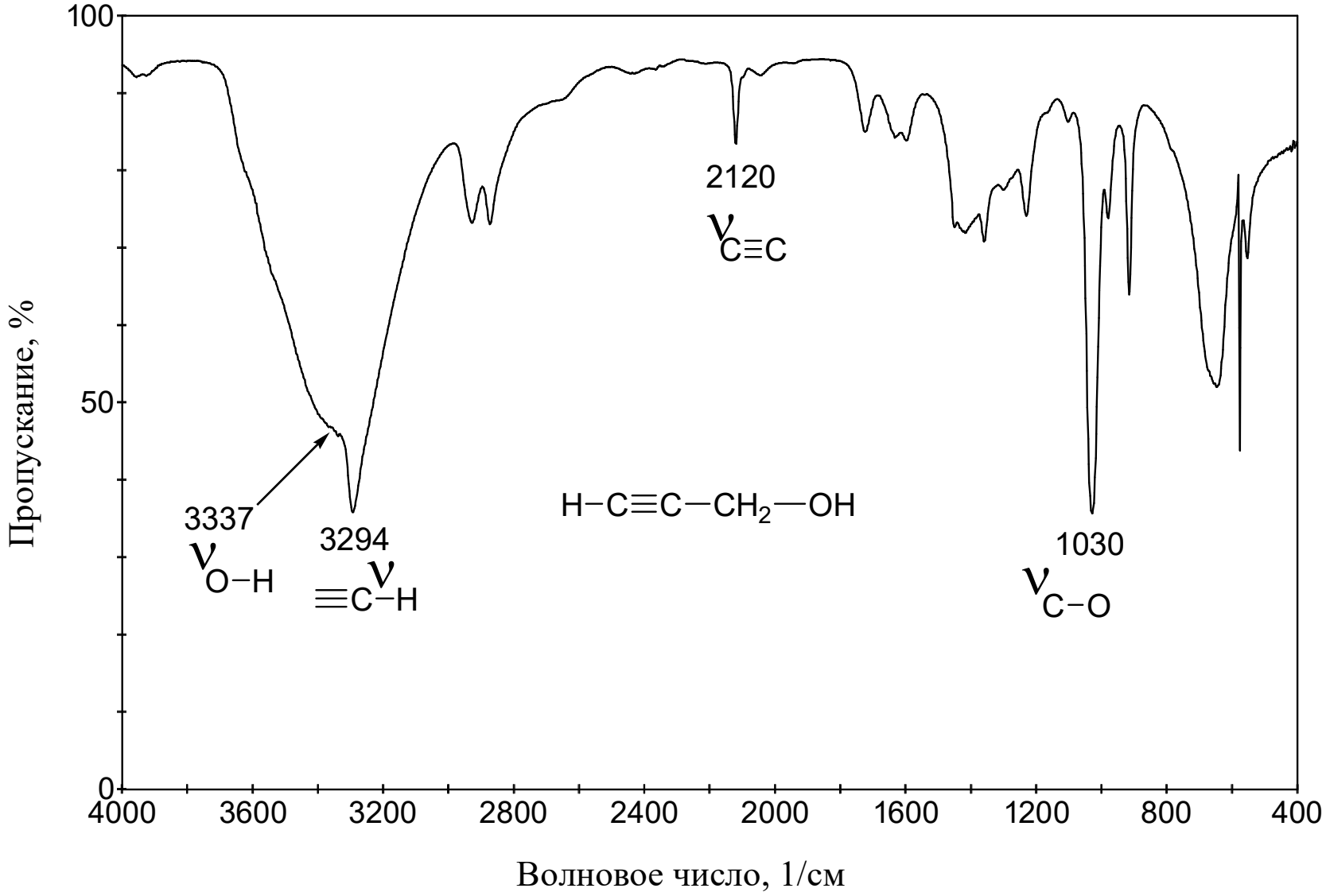
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

ИК-спектр 3,5-диметилфенола



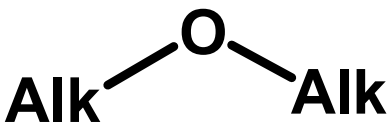
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

ИК-спектр пропаргилового спирта

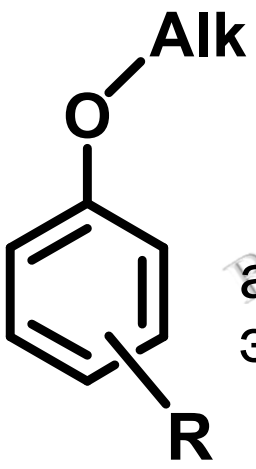


Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Простые эфиры



диалкиловые эфиры



алкилариловые эфиры

Триада С-О-С:

$$\nu_{C\text{-}O\text{-}C} = 1290\text{-}1030\ см^{-1}$$

полосы высокой интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Диалкиловые эфиры Alk-O-Alk:

$\nu_{C\text{-}O\text{-}C}$ **= 1170-1115 см$^{-1}$**

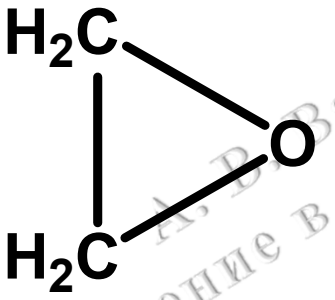
Алкилариловые и виниловые эфиры

Ar-O-Alk, C=C-O-Alk:

$\nu_{C\text{-}O\text{-}C}$ **= 1270-1230 см$^{-1}$**

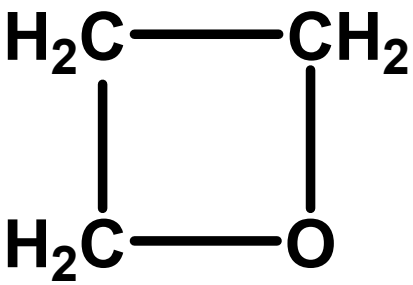
А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Циклические простые эфиры



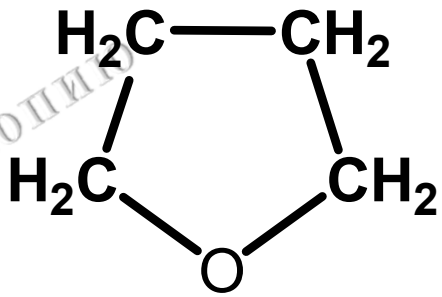
оксиран

$\nu_{C\text{-}O\text{-}C}$ = 1270-1230 см$^{-1}$



оксетан

$\nu_{C\text{-}O\text{-}C}$ = 1030 см$^{-1}$
980 см$^{-1}$

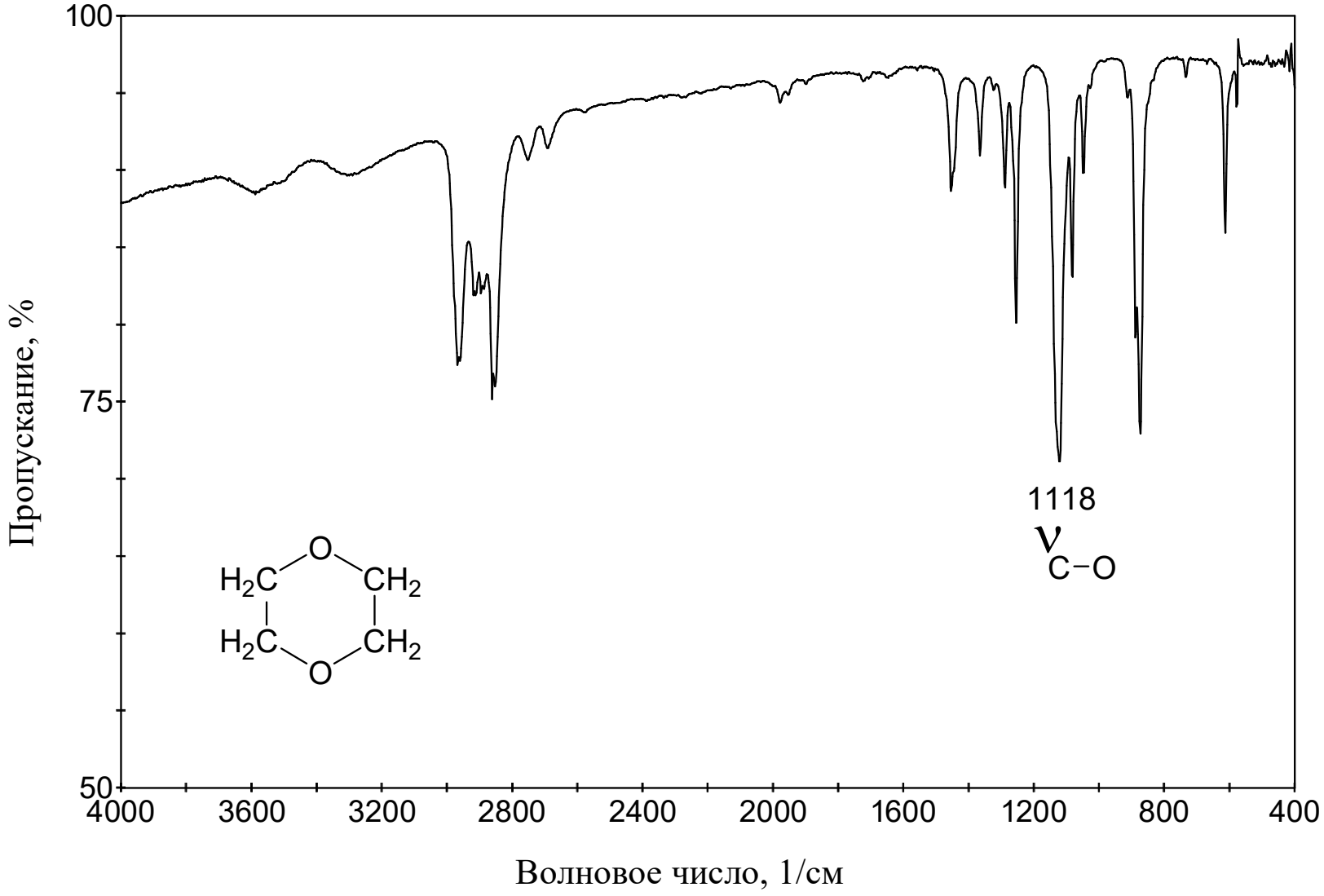


тетрагидрофуран

$\nu_{C\text{-}O\text{-}C}$ = 1070 см$^{-1}$
915 см$^{-1}$

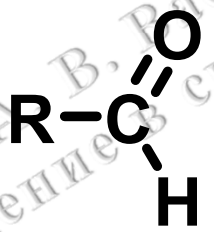
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр 1,4-диоксана

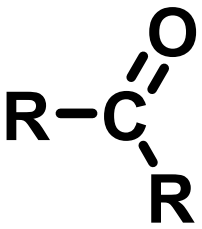


Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Карбонильные соединения



альдегиды



кетоны

Валентные колебания карбонильной группы:

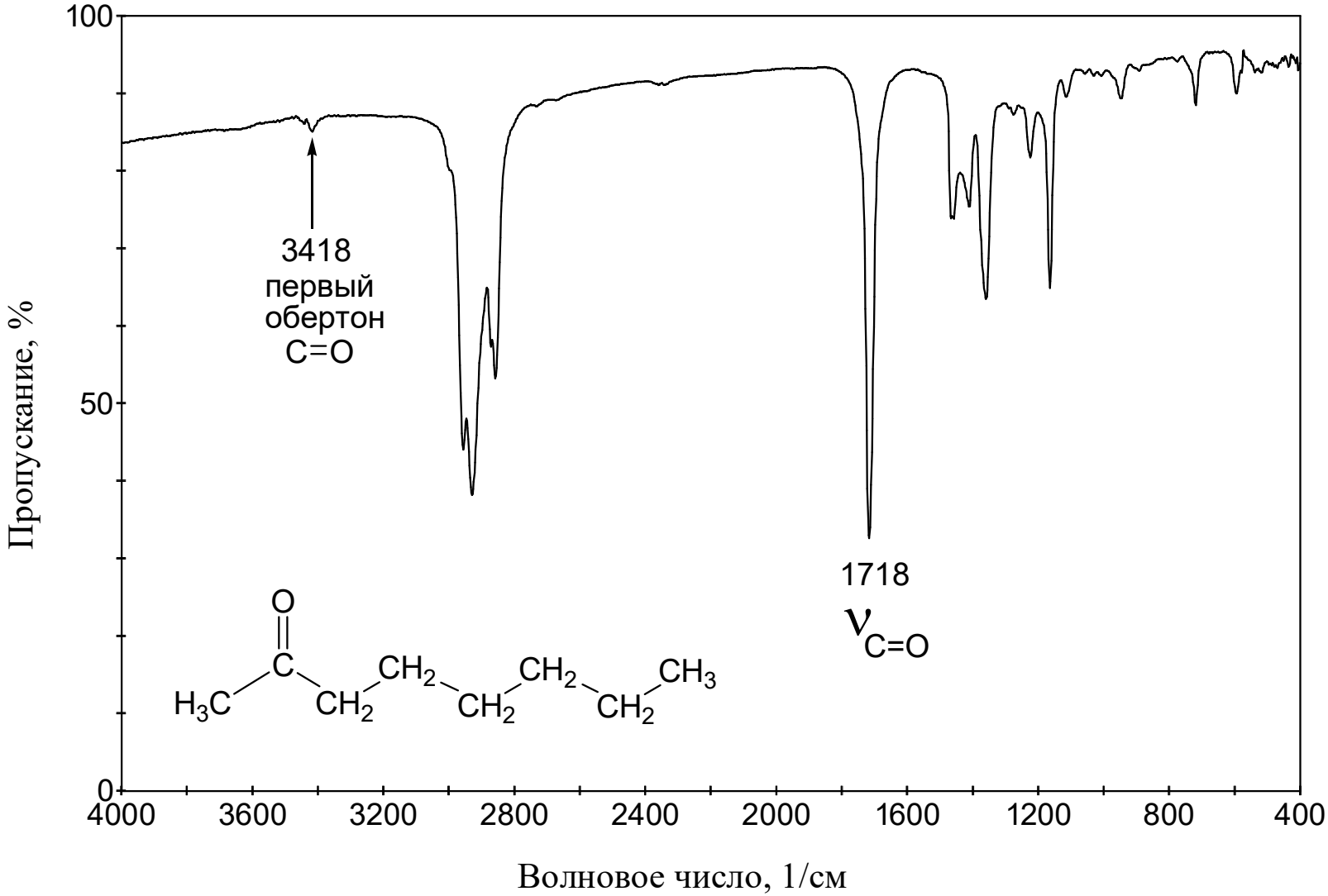
$\nu_{C=O}$ **= 1775-1645 см$^{-1}$** *полоса высокой интенсивности*

положение полосы зависит от характера группы C=O и её молекулярного окружения

Первый обертон $\nu_{C=O}$ **= 3400-3200 см$^{-1}$**

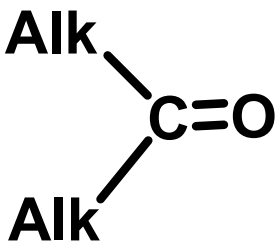
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр октанона-2



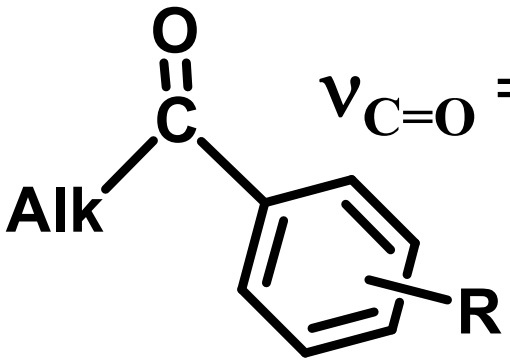
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Кетоны



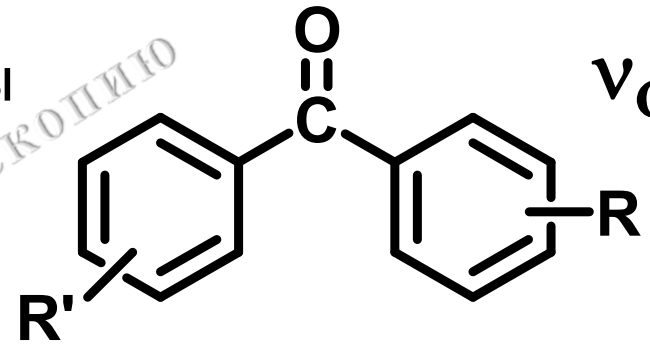
$\nu_{C=O}$ = 1725-1705 см$^{-1}$

диалкилкетоны



$\nu_{C=O}$ = 1700-1680 см$^{-1}$

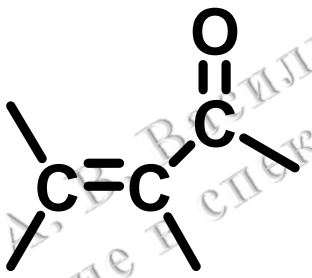
алкиларилкетоны



$\nu_{C=O}$ = 1670-1660 см$^{-1}$

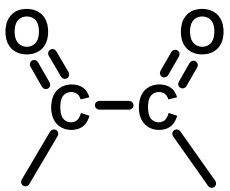
диарилкетоны

А. В. Васильев Введение в спектроскопию



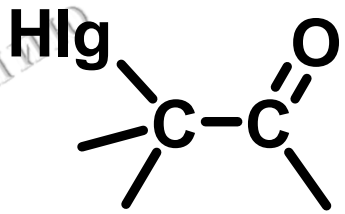
$\nu_{C=O}$ = 1685-1665 см$^{-1}$

еноны



$\nu_{C=O}$ = 1730-1710 см$^{-1}$

α–дикетоны



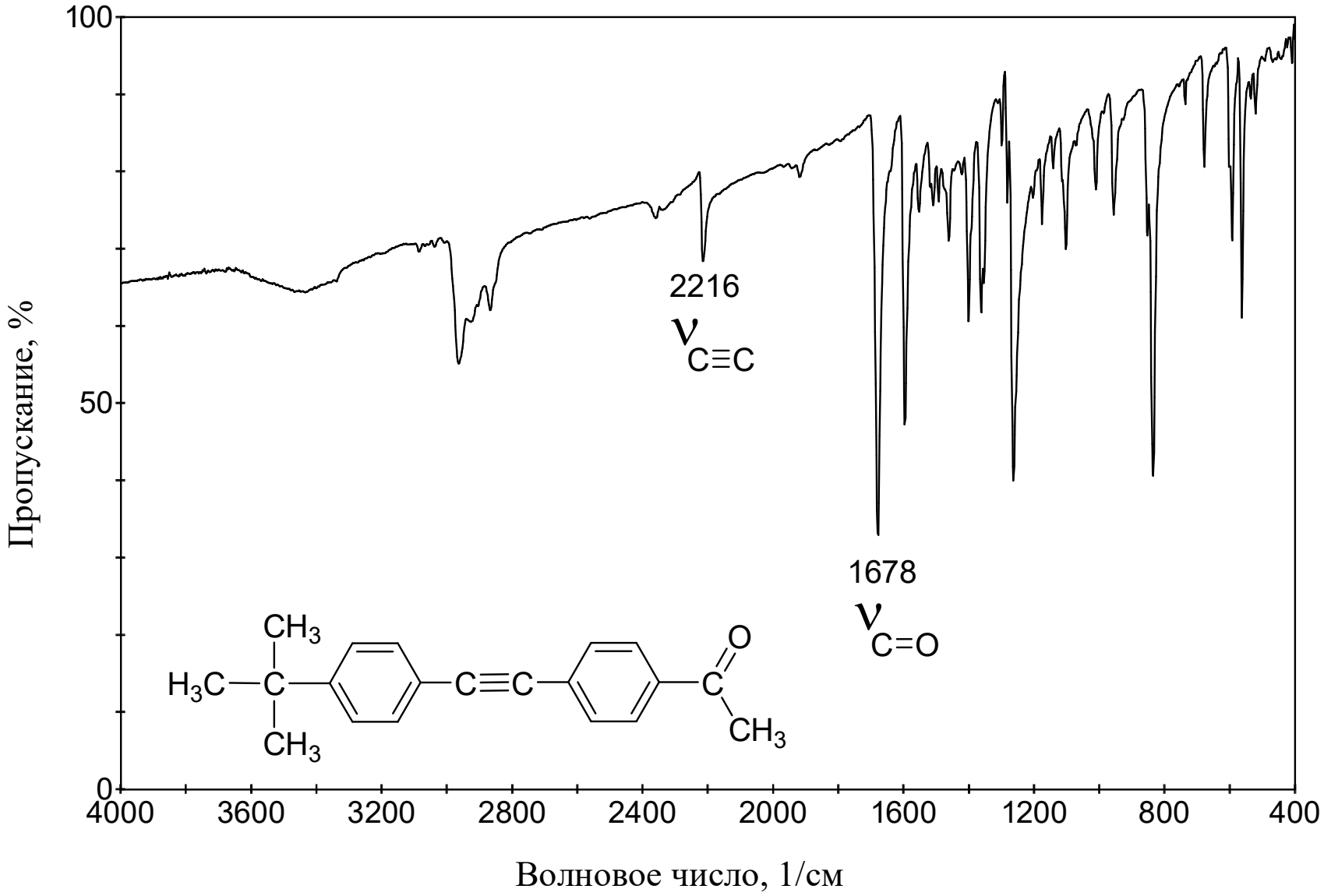
$\nu_{C=O}$ = 1745-1725 см$^{-1}$

α–галогенкетоны

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

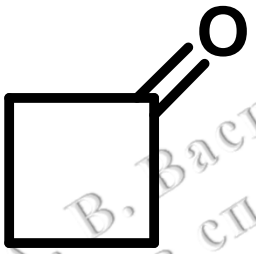
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

ИК-спектр ацетиленового кетона



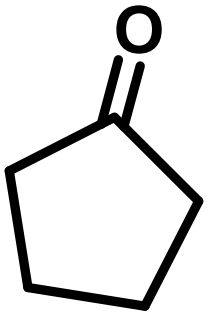
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Циклические кетоны



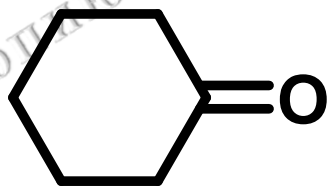
$\nu_{C=O}$ = 1775 см$^{-1}$

циклобутанон



$\nu_{C=O}$ = 1750-1740 см$^{-1}$

циклопентанон

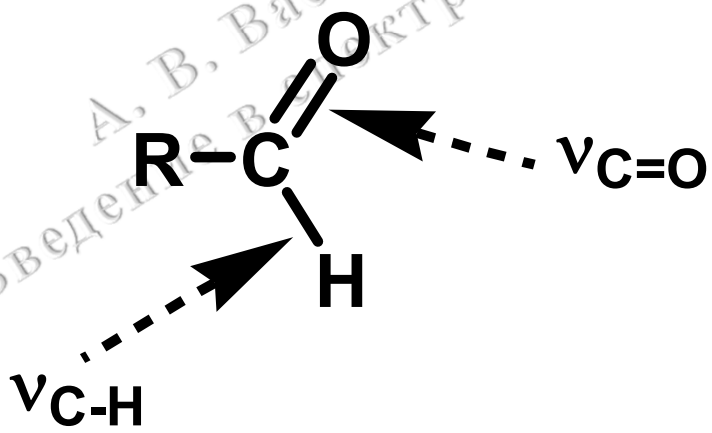


$\nu_{C=O}$ = 1725-1705 см$^{-1}$

циклогексанон

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Альдегиды



$\nu_{C\text{-}H}$ = **2830-2810 см$^{-1}$**

альдегид **2750-2690 см$^{-1}$**

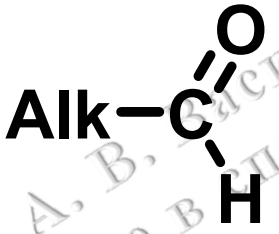
две полосы слабой интенсивности, характерные только для альдегидов

$\delta_{C\text{-}H}$ = **975-780 см$^{-1}$**

альдегид

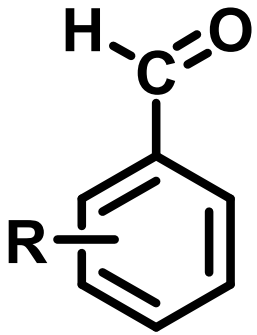
полоса слабой интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию



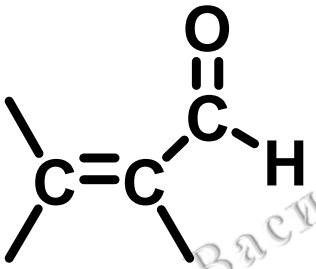
$\nu_{C=O}$ = 1740-1720 см$^{-1}$

алканали



$\nu_{C=O}$ = 1715-1685 см$^{-1}$

ароматические альдегиды



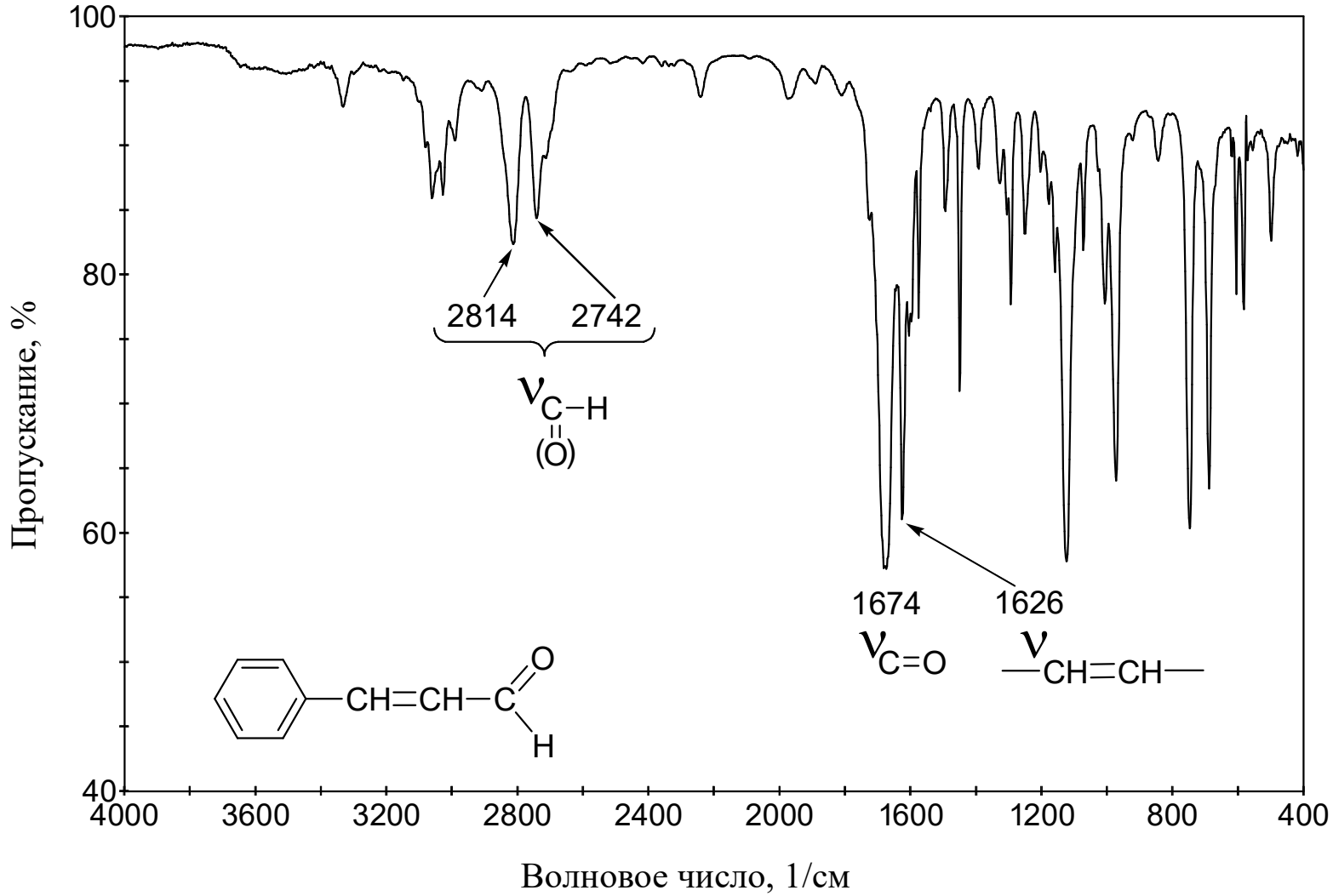
$\nu_{C=O}$ = 1705-1670 см$^{-1}$

енали

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

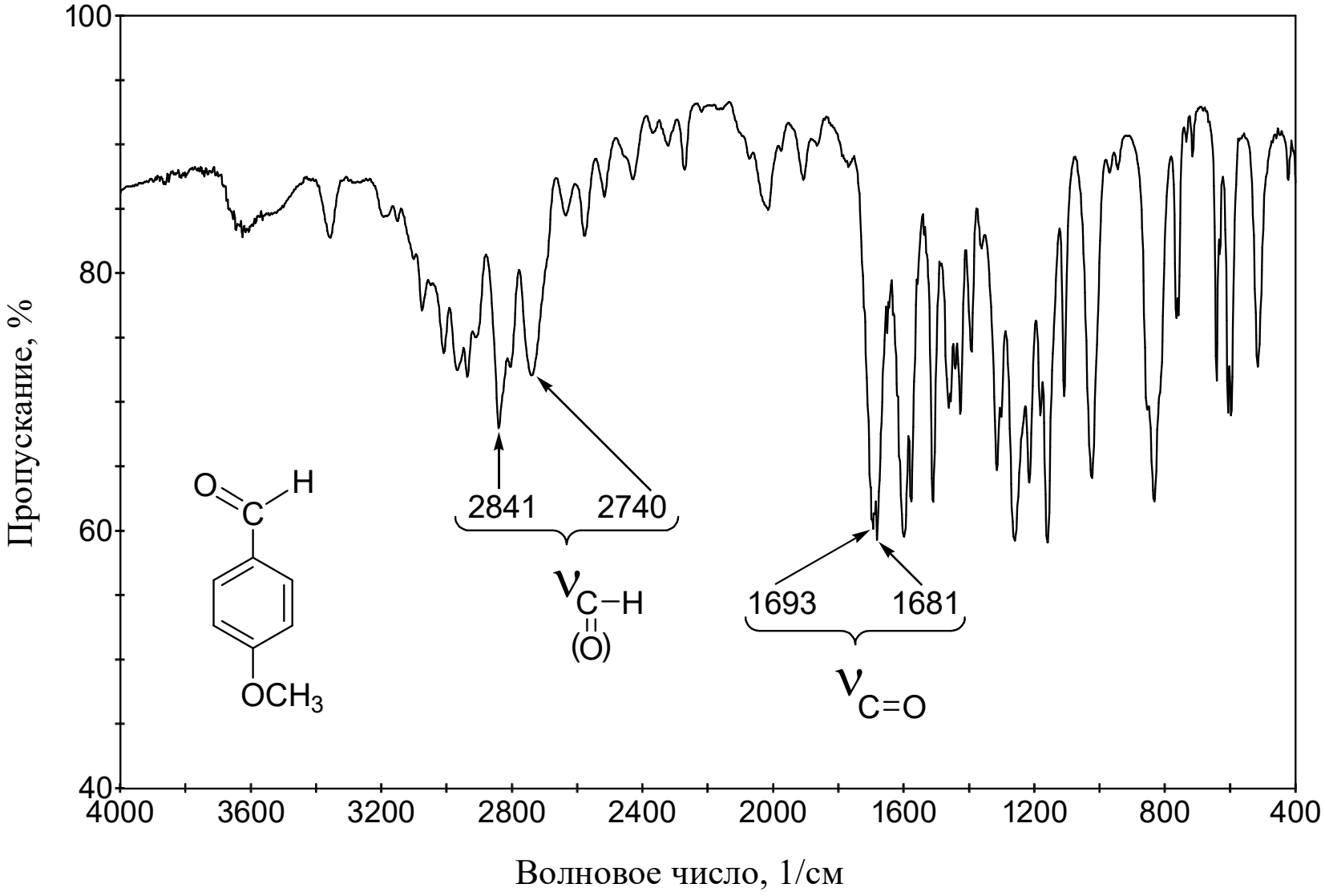
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

ИК-спектр коричного альдегида



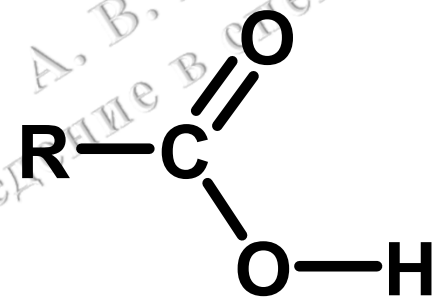
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

ИК-спектр анисового альдегида

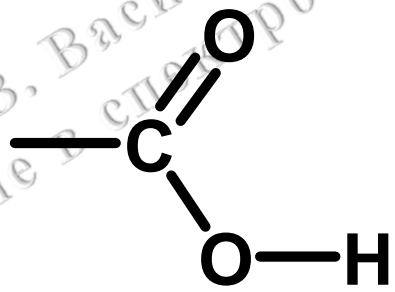


Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

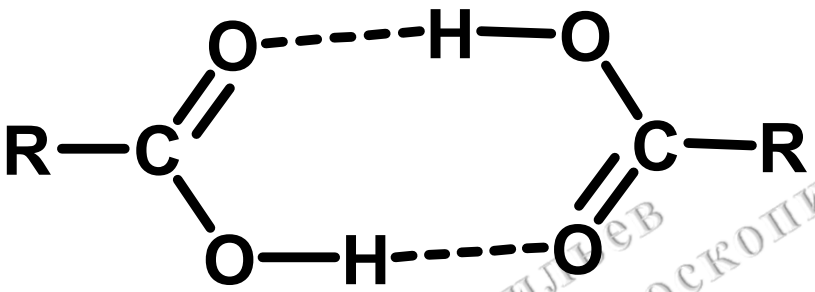
Карбоновые кислоты



карбоксильная группа



Молекулы карбоновых кислот образуют между собой сильные водородные связи. Димеры карбоновых кислот стабильны даже в газовой фазе.



димер, связанный водородной связью

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Колебания гидроксильной группы:

$\nu_{O\text{-}H}$ = 3560-3500 см$^{-1}$ *полоса средней интенсивности*
свободная

$\nu_{O\text{-}H}$ = 3000-2500 см$^{-1}$ *очень широкая полоса высокой интенсивности*
связанная

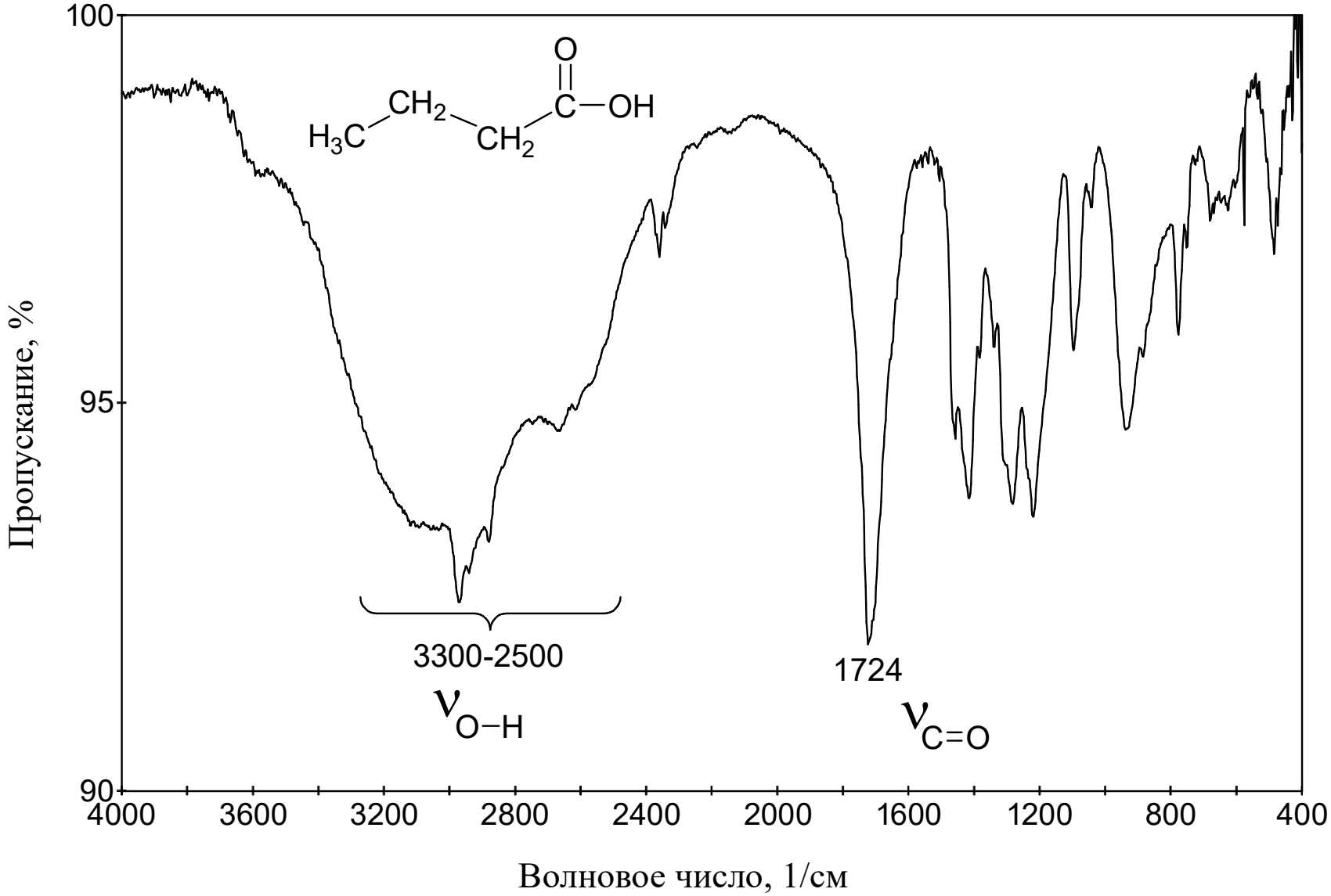
$\delta_{O\text{-}H}$ = 950-900 см$^{-1}$ *полоса средней интенсивности*
внеплоскостные

Валентные колебания карбонильной группы:

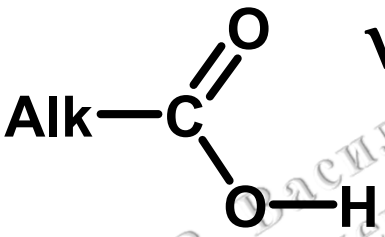
$\nu_{C=O}$ = 1740-1650 см$^{-1}$ *полосы высокой интенсивности*

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр бутановой кислоты

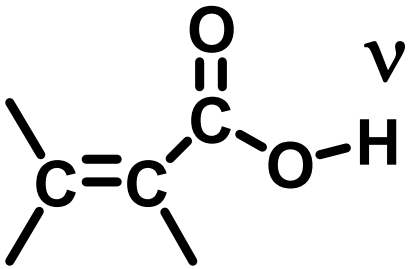


Особенности ИК- спектроскопии органических соединений



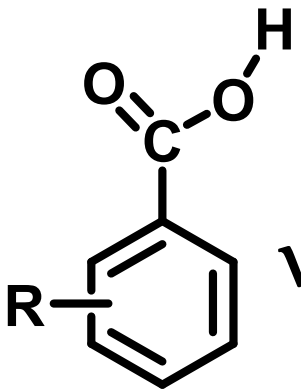
$\nu_{C=O}$ = 1725-1700 см$^{-1}$

насыщенные кислоты



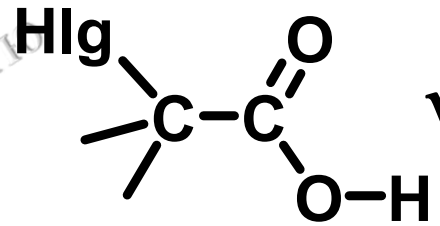
$\nu_{C=O}$ = 1715-1690 см$^{-1}$

α,β–непредельные



$\nu_{C=O}$ = 1700-1680 см$^{-1}$

ароматические кислоты



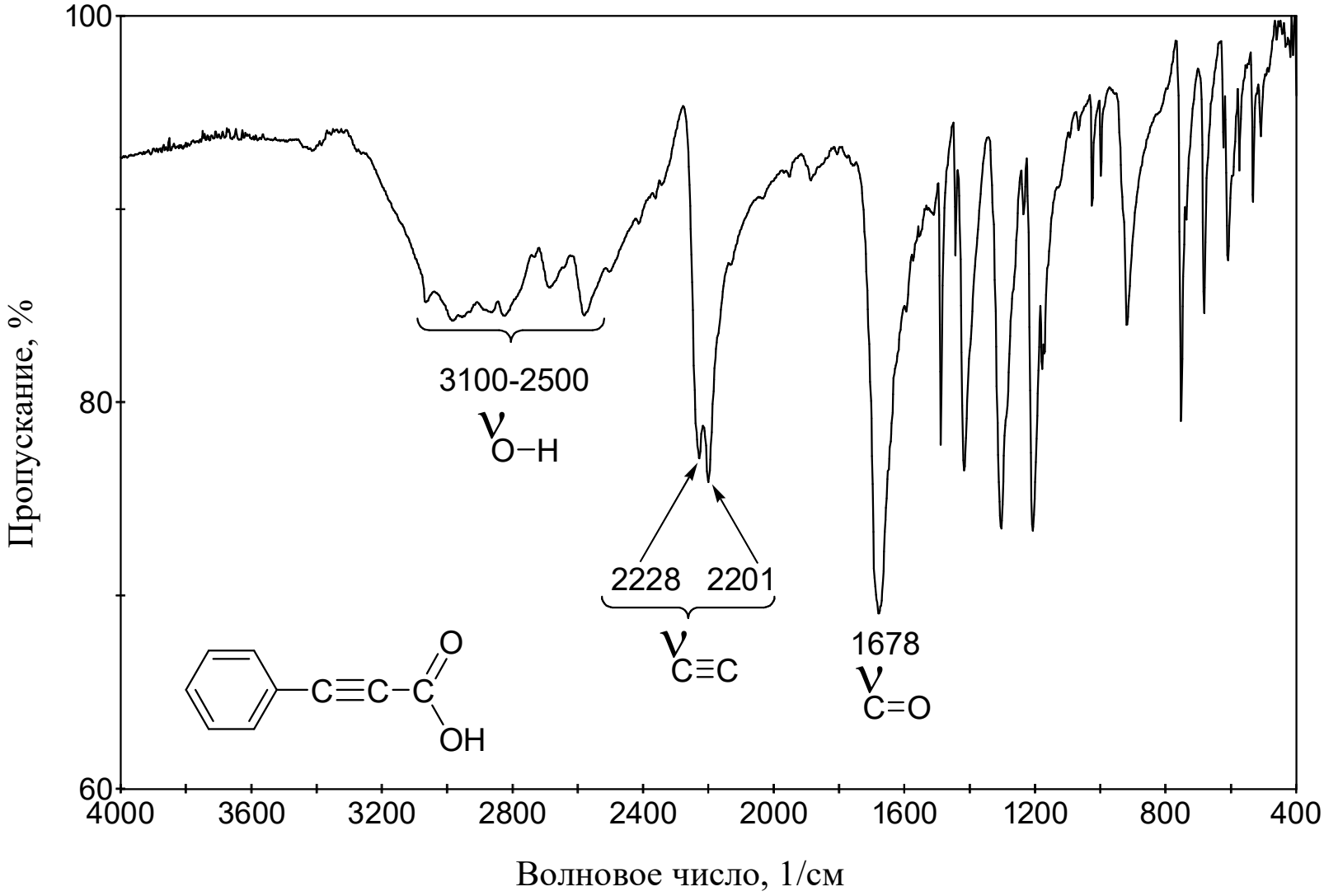
$\nu_{C=O}$ = 1740-1720 см$^{-1}$

α–галогензамещённые

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

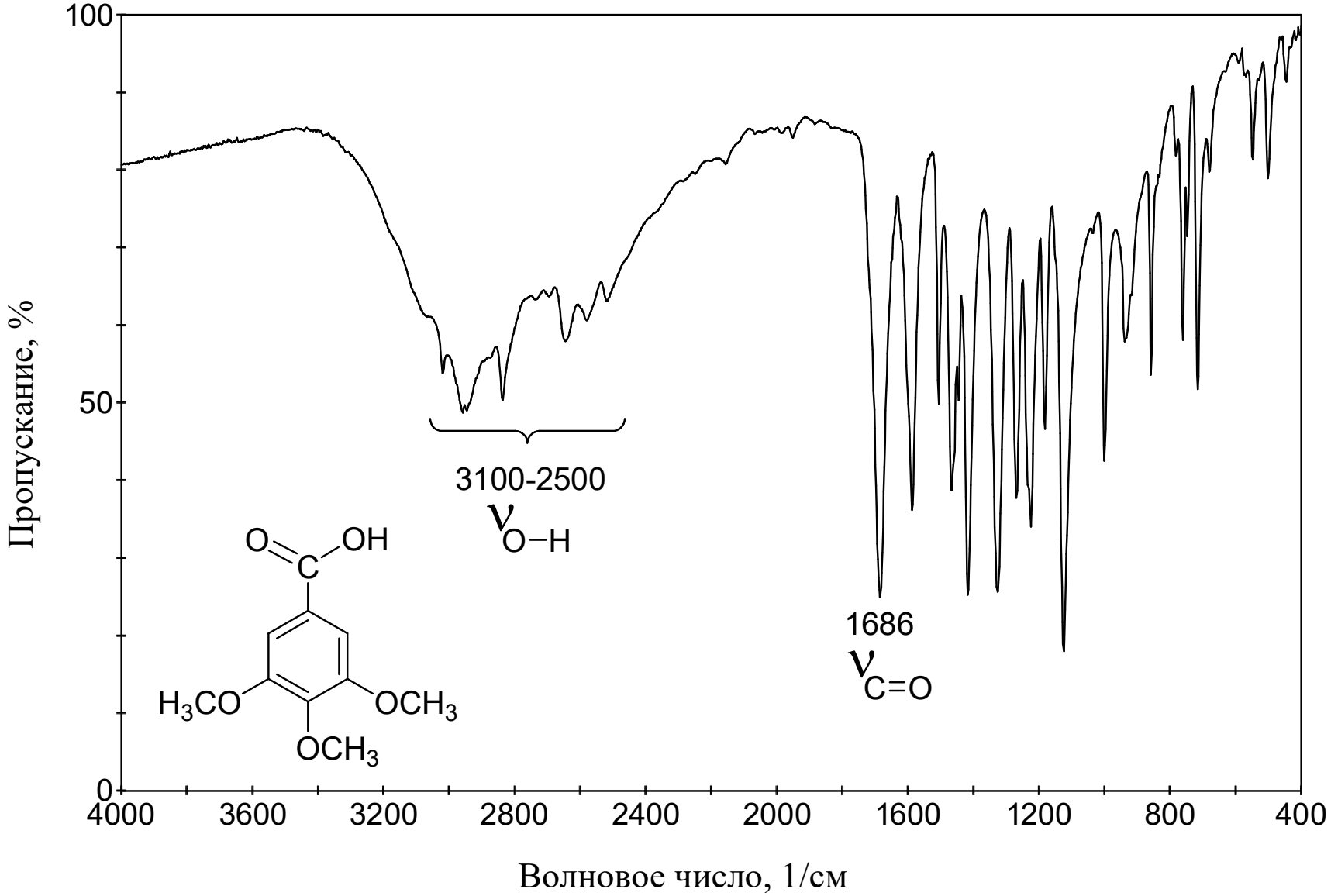
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

ИК-спектр фенилпропиоловой кислоты



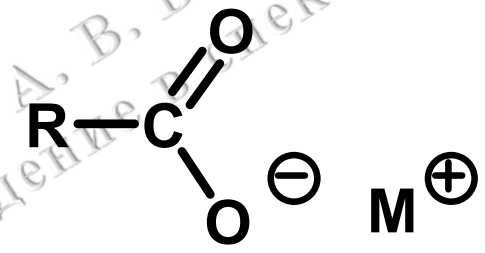
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

ИК-спектр 3,4,5-триметоксибензойной кислоты



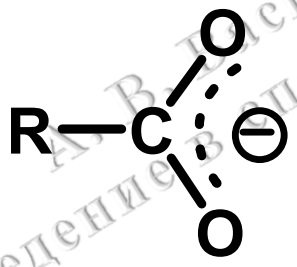
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Соли карбоновых кислот



анион кислоты

катион металла



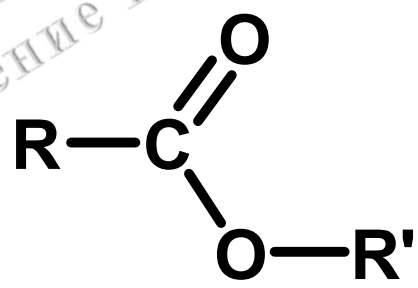
карбоксилат анион

$\nu_{CO_2^-}$ = **1610-1550 см$^{-1}$ асимм.**

1450-1400 см$^{-1}$ симм.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Производные карбоновых кислот
Сложные эфиры



$\nu_{C=O}$ = 1750-1735 см$^{-1}$

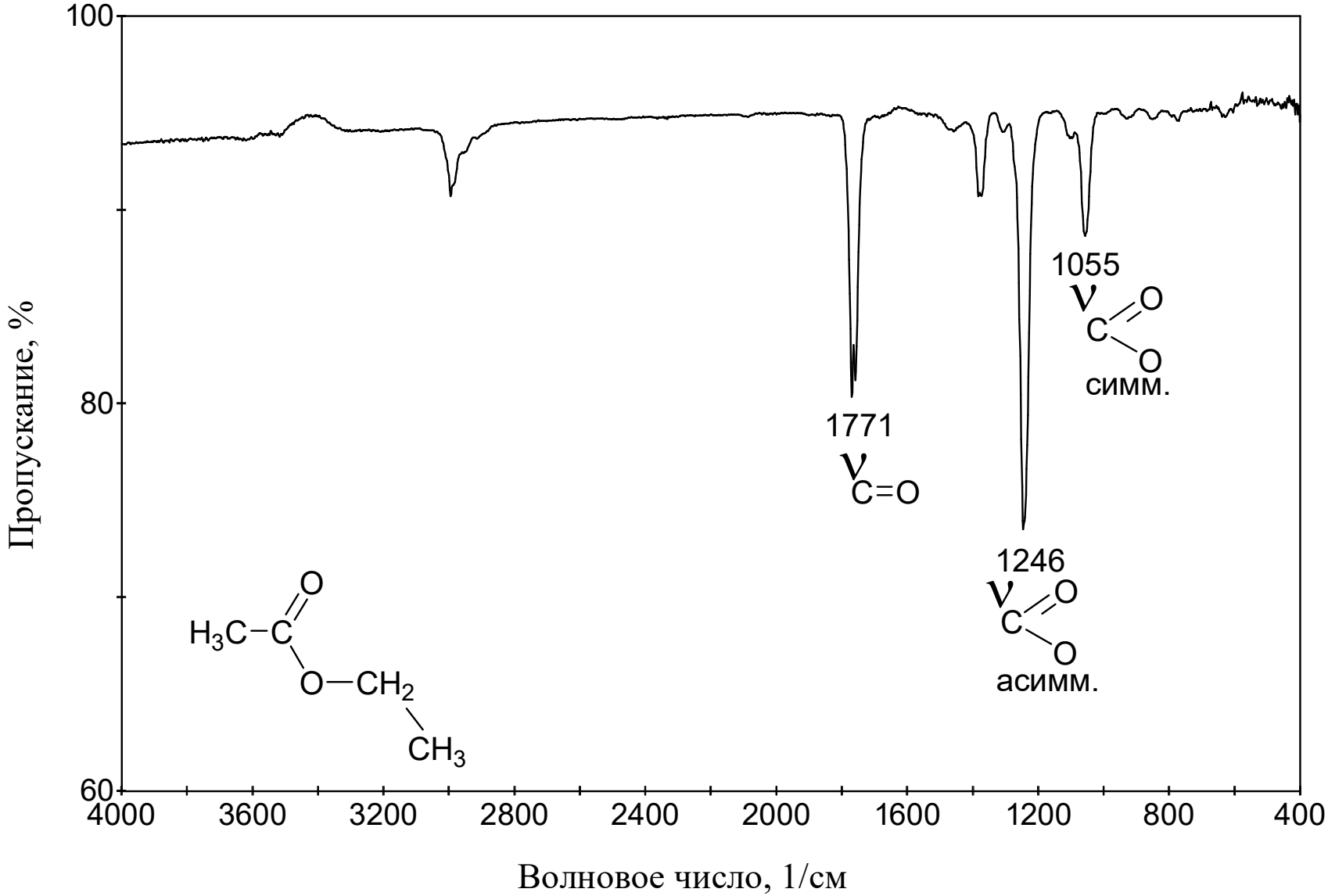
Эфиры алифатических кислот R = Alk

ν_{C-O} = 1330-1050 см$^{-1}$

Две интенсивные полосы симметричного и асимметричного колебаний С-О связей группы CO_2

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

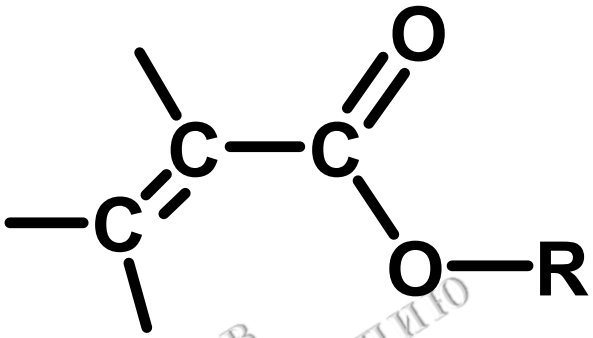
ИК-спектр этилацетата

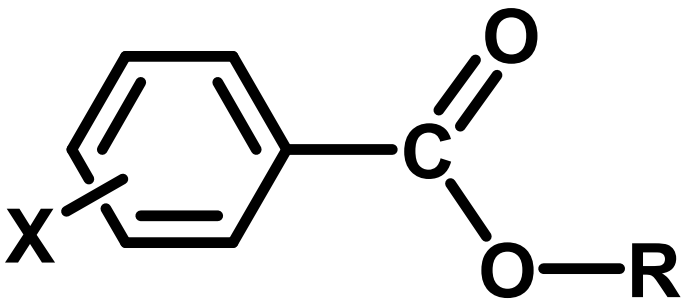


Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

$\nu_{C=O}$ = 1730-1710 см$^{-1}$

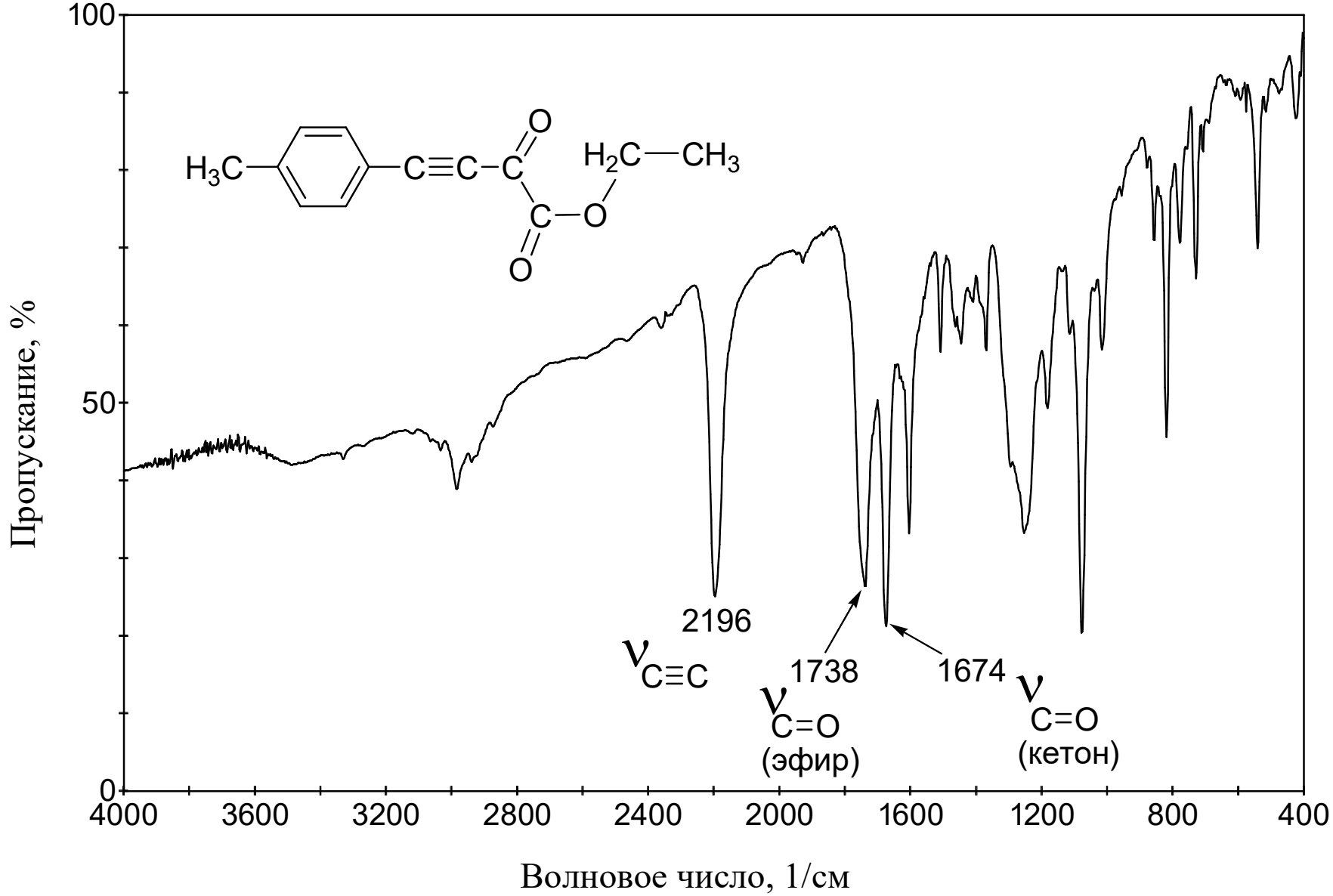
Эфиры α,β-ненасыщенных кислот





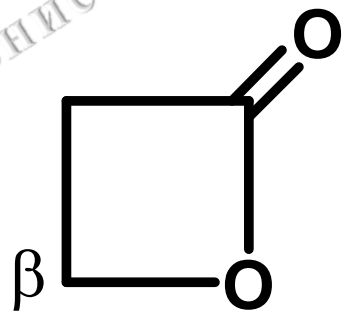
А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

ИК-спектр сложного эфира

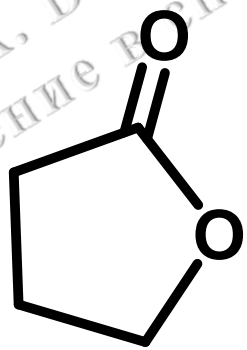


Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Лактоны – циклические сложные эфиры



β-лактоны

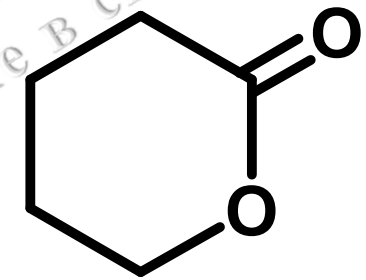


γ-лактоны

$\nu_{C=O}$ = **1840 см$^{-1}$**

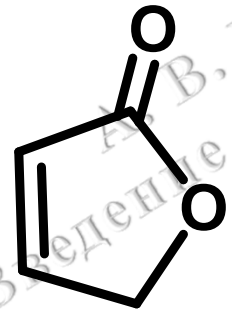
$\nu_{C=O}$ = **1770 см$^{-1}$**

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию



δ

δ-лактоны



непредельные
γ-лактоны

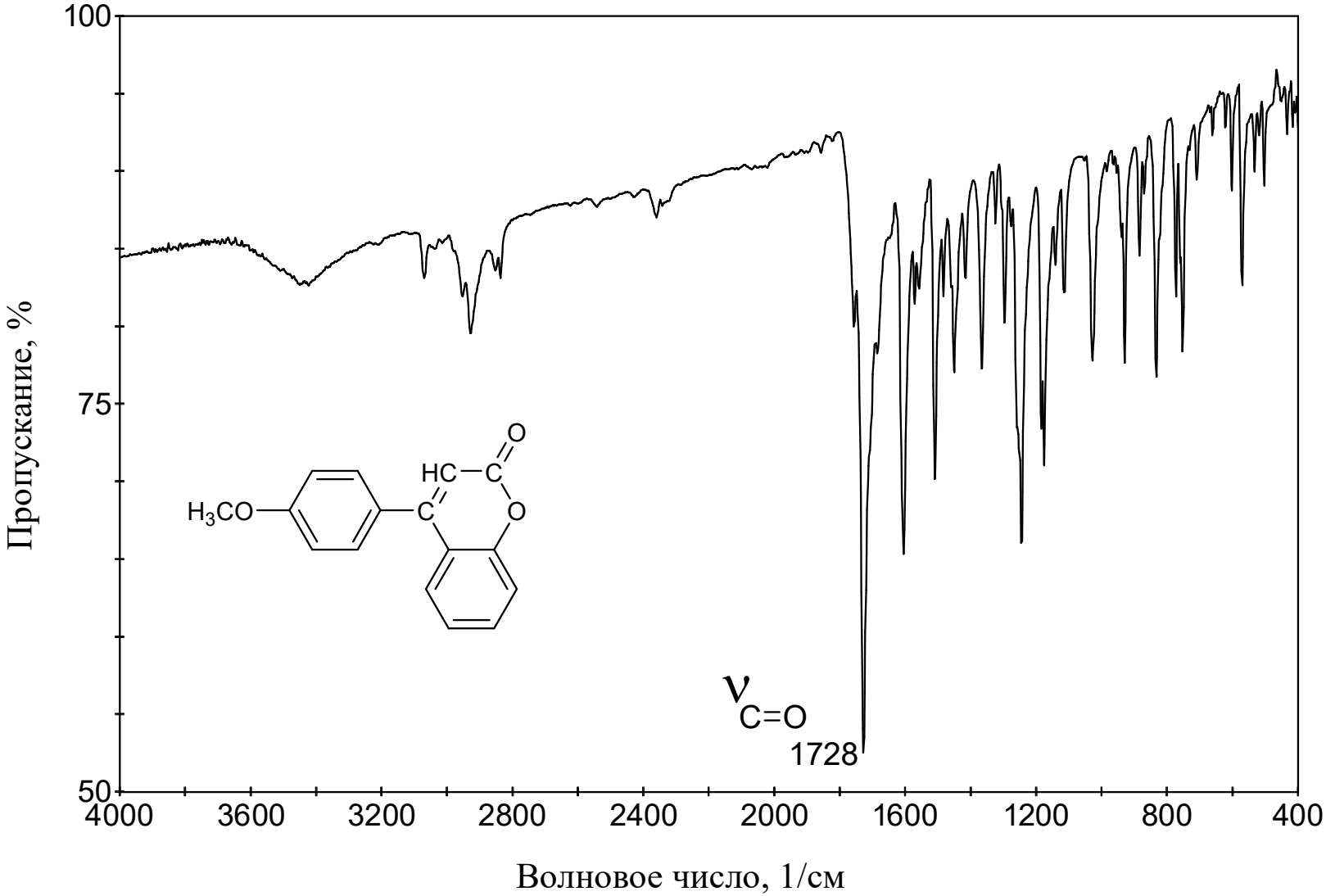
$\nu_{C=O}$ = 1735 см$^{-1}$

$\nu_{C=O}$ = 1750 см$^{-1}$

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

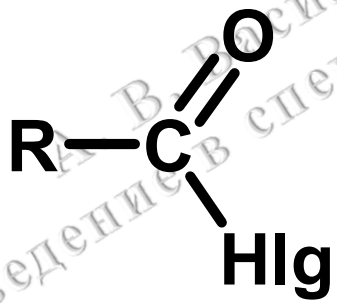
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

ИК-спектр непредельного δ-лактона – 4-(4-метоксифенил)кумарина



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Галогенангидриды



Hlg = F, Cl, Br, J

$\nu_{C=O}$ **= 1900-1870 см$^{-1}$**

фторангидриды

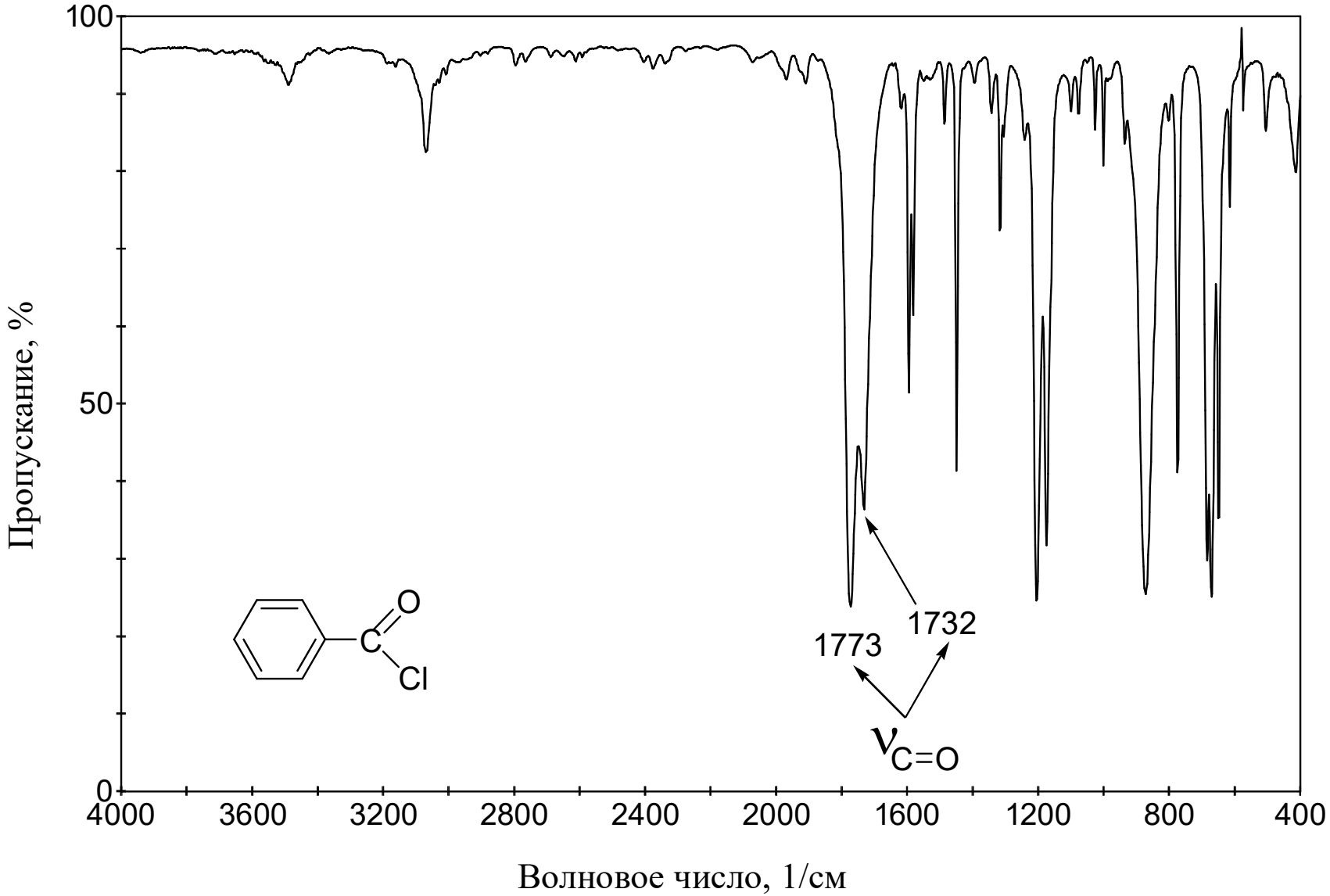
две полосы высокой интенсивности

$\nu_{C=O}$ **= 1815-1730 см$^{-1}$**

хлор- и бромангидриды

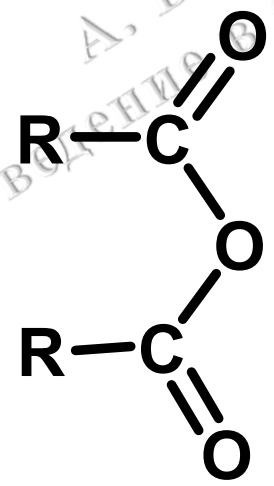
А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

ИК-спектр бензоилхлорида



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Ангидриды карбоновых кислот



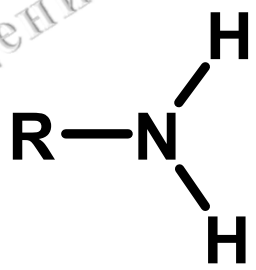
$\nu_{C=O}$ = 1870-1770 см$^{-1}$ симм.
1800-1720 см$^{-1}$ асимм.

полосы высокой интенсивности

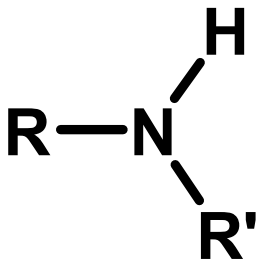
ν_{C-O-C} = 1040 см$^{-1}$

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

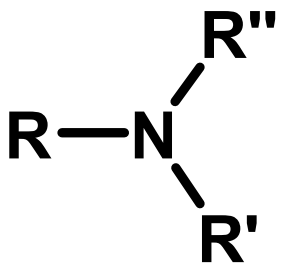
Амины



первичный амин



вторичный амин



третичный амин

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Колебания аминогруппы:

ν_{NH2} = **3500-3300 см$^{-1}$** *<u>две полосы</u> средней интенсивности*
первичные

ν_{N-H} = **3450-3200 см$^{-1}$** *<u>одна полосы</u> средней интенсивности*
вторичные

δ_{N-H} = **1650-1550 см$^{-1}$** *полоса средней интенсивности*
первичные и вторичные

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Валентные колебания связи C-N:

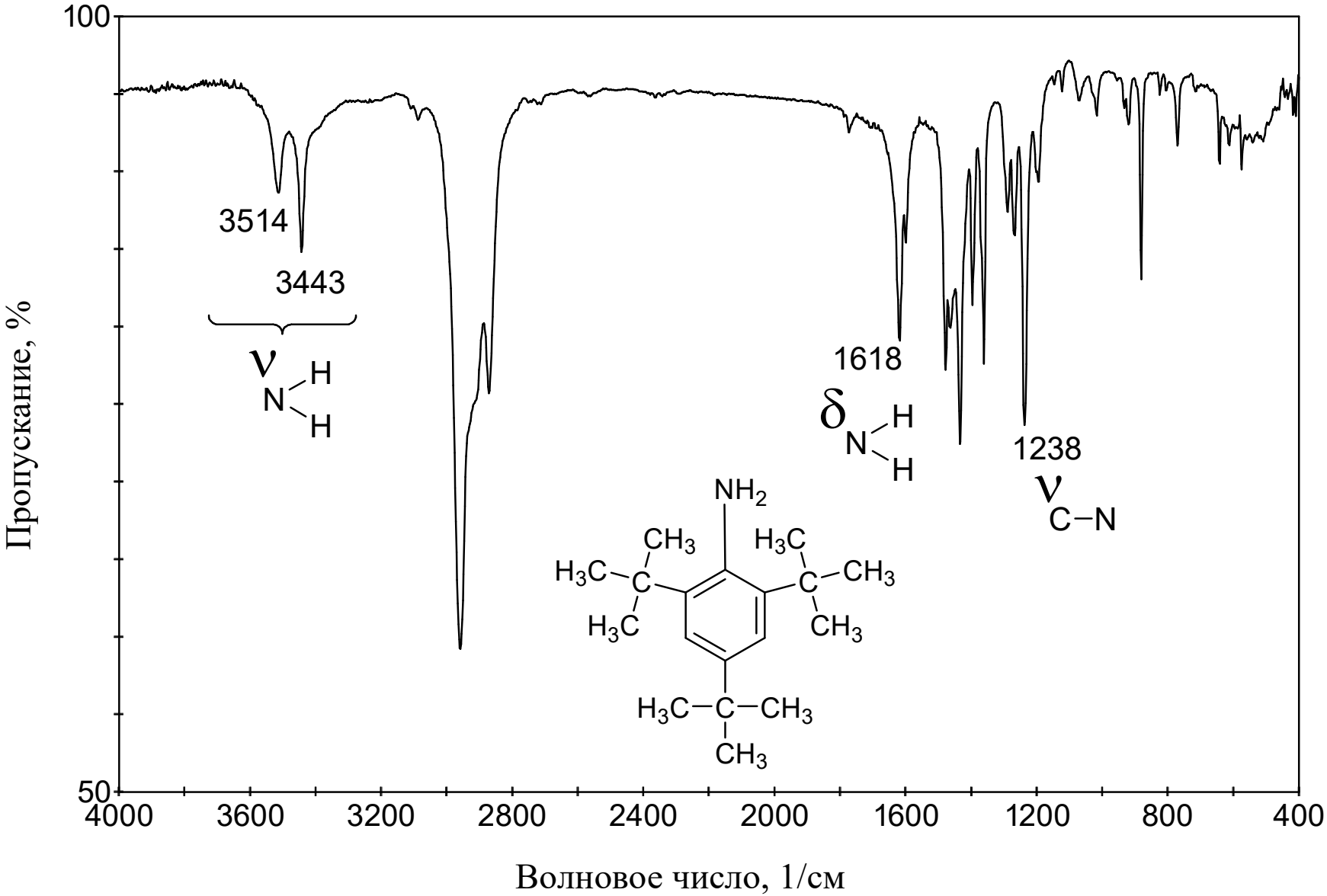
$\nu_{C\text{-}N}$ **= 1220-1020 см$^{-1}$**
алкиламины

полосы средней интенсивности

$\nu_{C\text{-}N}$ **= 1360-1220 см$^{-1}$**
ариламины

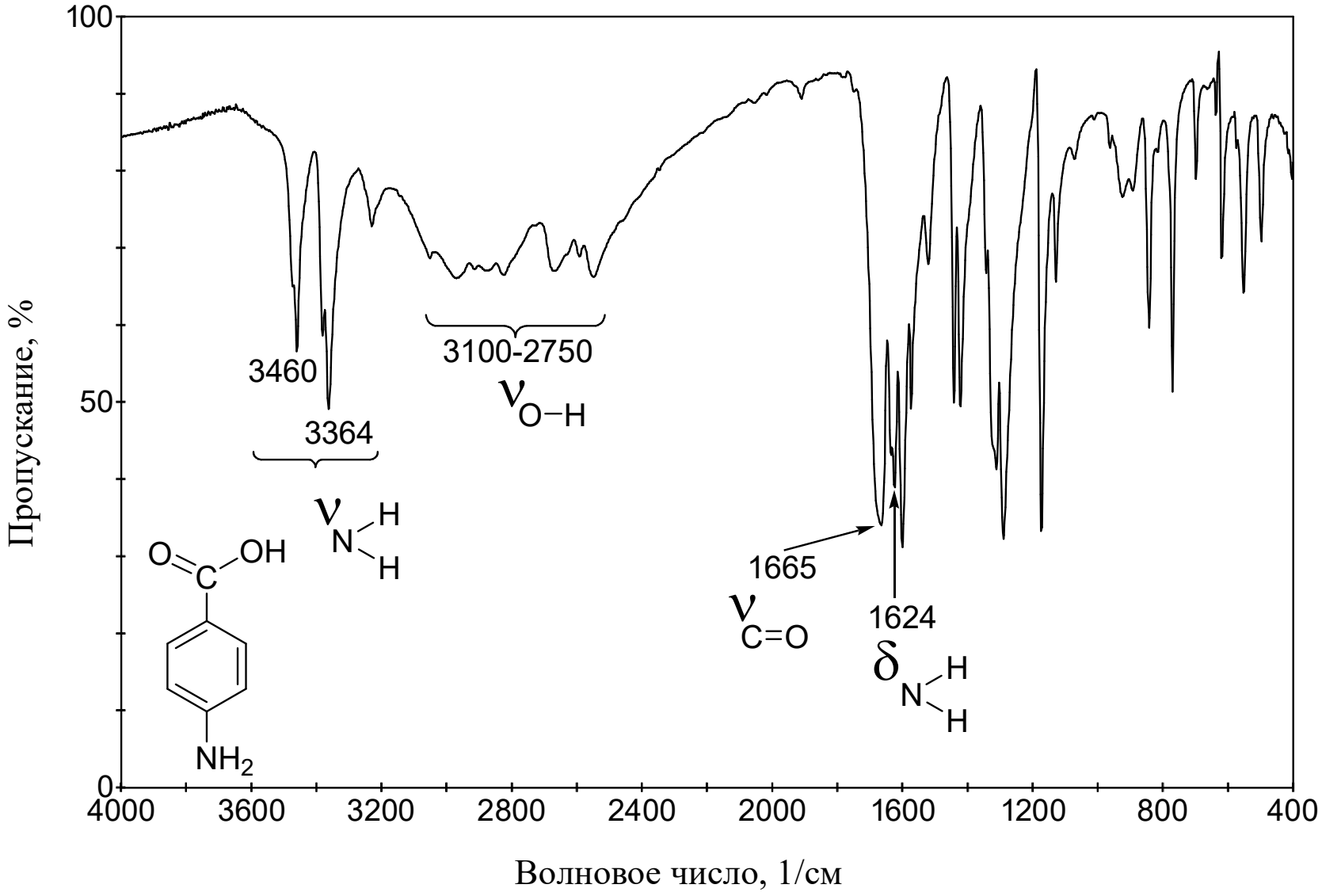
А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

ИК-спектр ароматического первичного амина



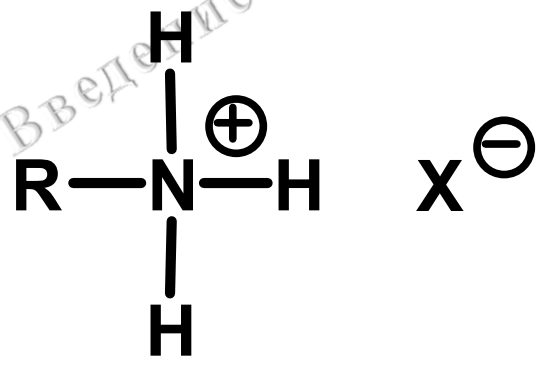
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

ИК-спектр п-аминобензойной кислоты



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Соли аминов

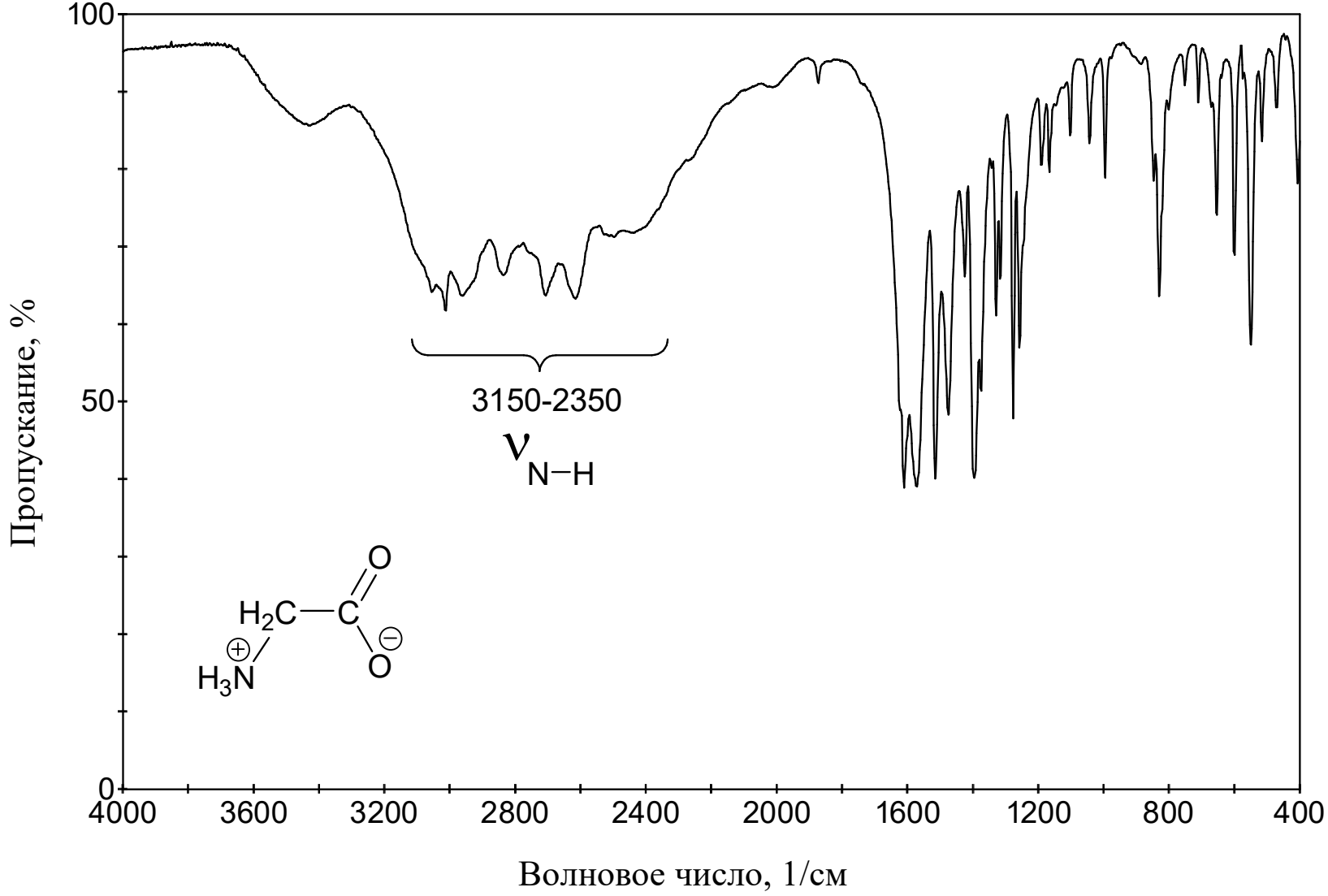


ν_{N^+-H} = 3000-2600 см$^{-1}$

δ_{N^+-H} = 1600-1460 см$^{-1}$

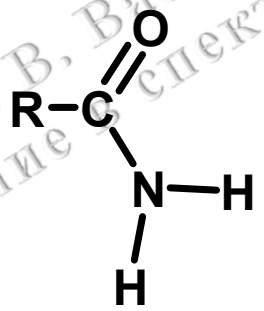
А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

ИК-спектр цвиттерионной формы аминокислоты глицина

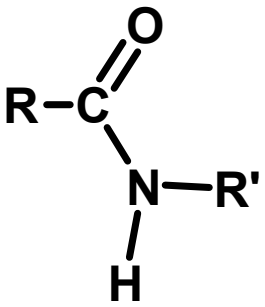


Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

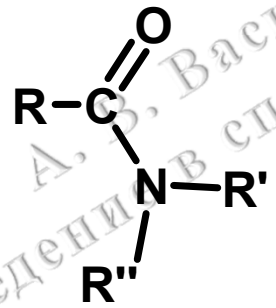
Амиды



первичный амид



вторичный амид



третичный амид

Валентные колебания группы NH_2 амидов:

ν_{NH2} = **3500-3100 см$^{-1}$**
первичные амиды

<u>две полосы</u> средней интенсивности

$\nu_{N\text{-}H}$ = **3460-3070 см$^{-1}$**
вторичные амиды

<u>одна полосы</u> средней интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Валентные колебания группы C=O амидов (полоса амид-I):

первичные $\nu_{C=O}$ **= 1690-1650 см$^{-1}$**

вторичные $\nu_{C=O}$ **= 1685-1660 см$^{-1}$**

полосы высокой интенсивности

третичные $\nu_{C=O}$ **= 1650 см$^{-1}$**

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Деформационные колебания связей N-H амидов:

δ_{N-H} = 1630-1510 см$^{-1}$ (полоса амид-II) *полосы высокой интенсивности*
плоскостное

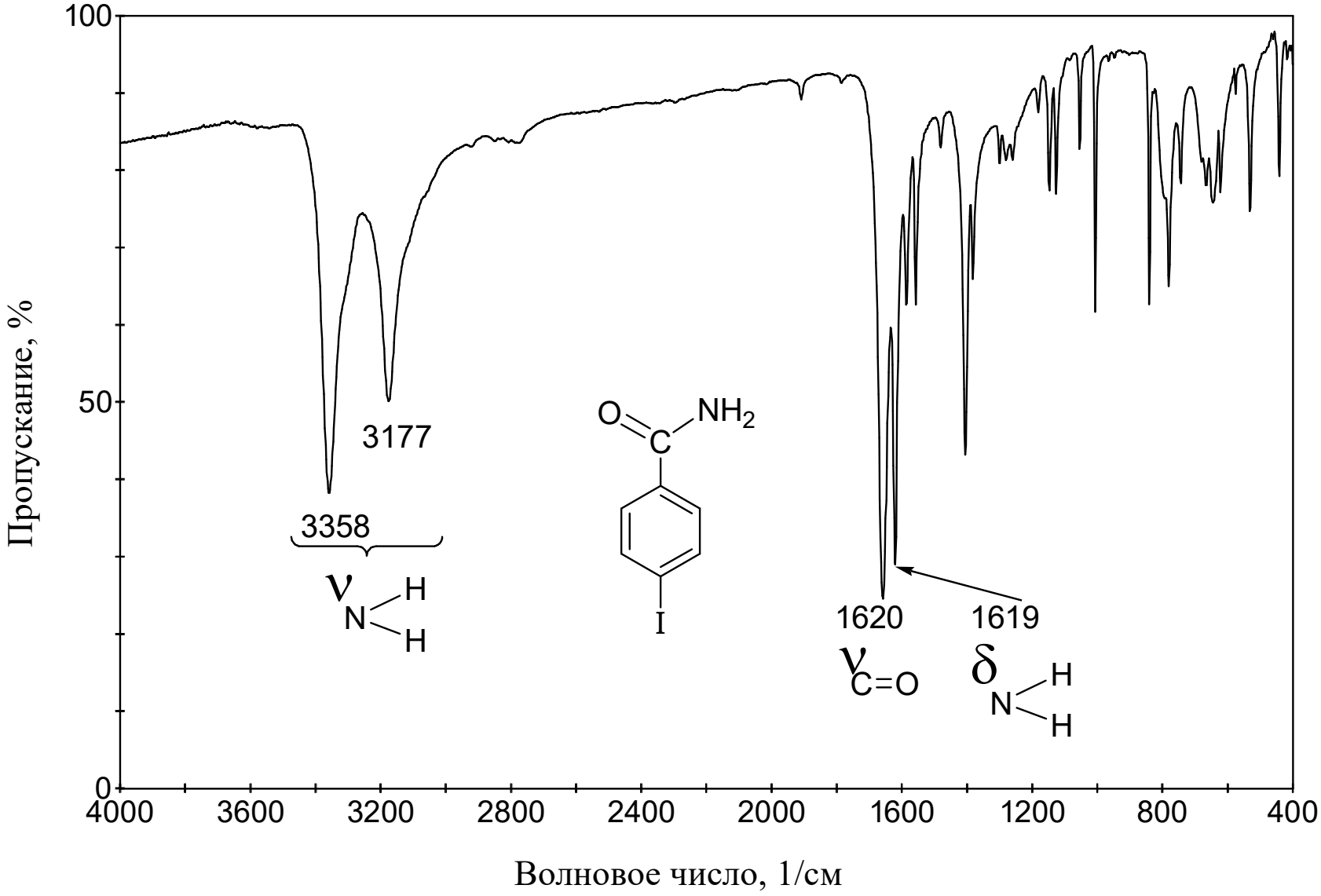
δ_{N-H} = 700 см$^{-1}$ *полосы средней интенсивности*
внеплоскостное

Валентные колебания связей C-N амидов:

ν_{C-N} = 1400 см$^{-1}$ *полосы средней интенсивности*

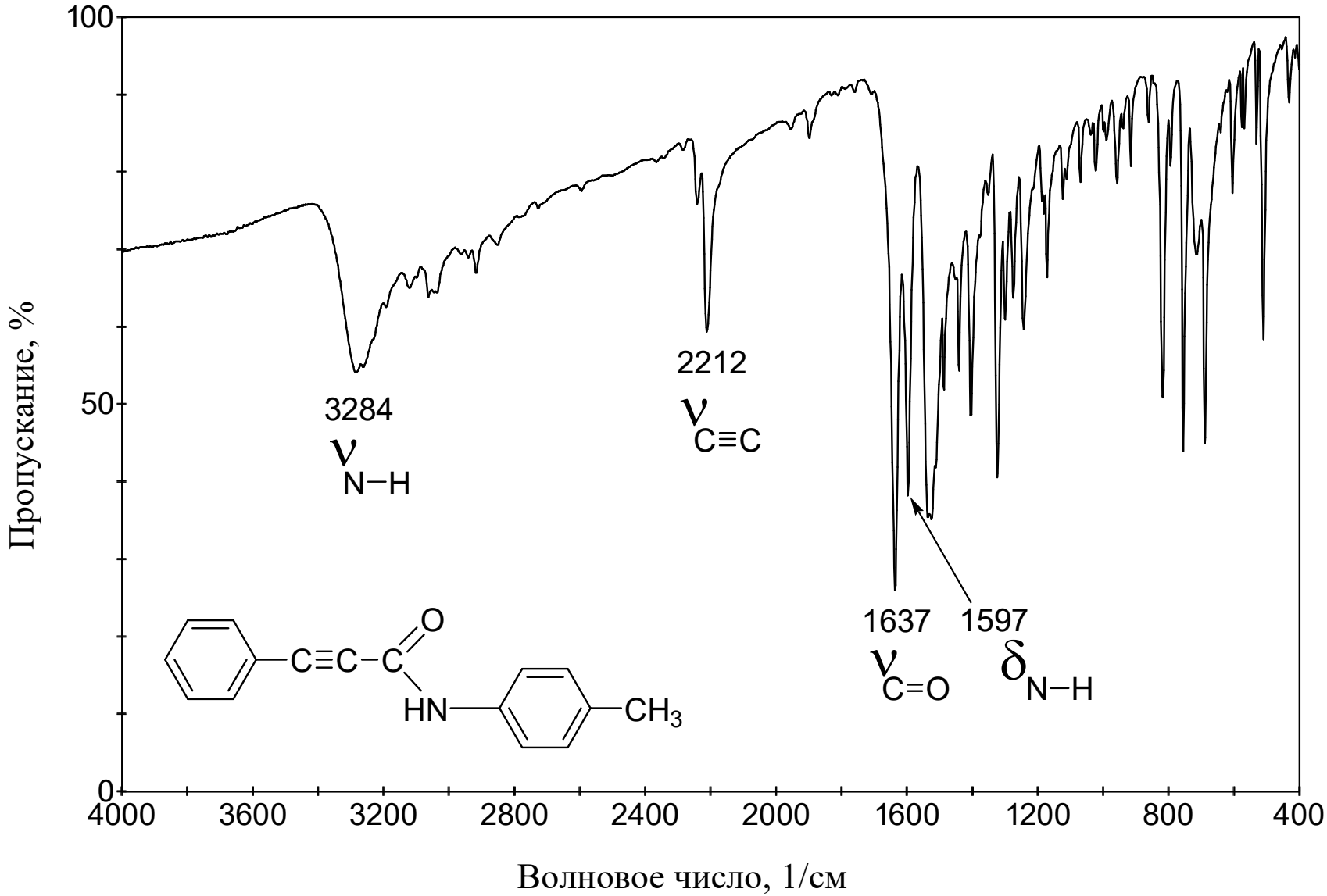
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр первичного амида п-йодбензойной кислоты



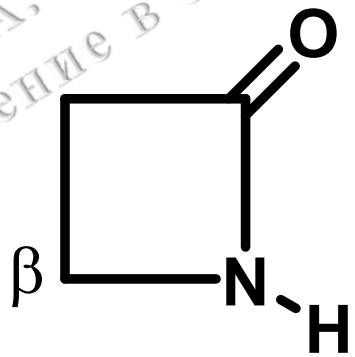
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

ИК-спектр вторичного амида

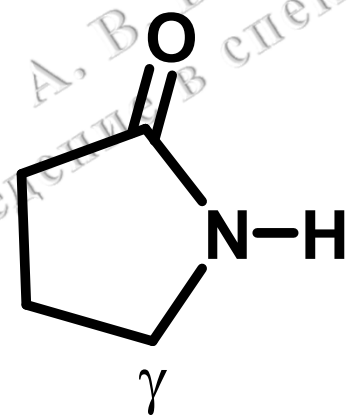


Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Лактамы – циклические амиды



β-лактамы



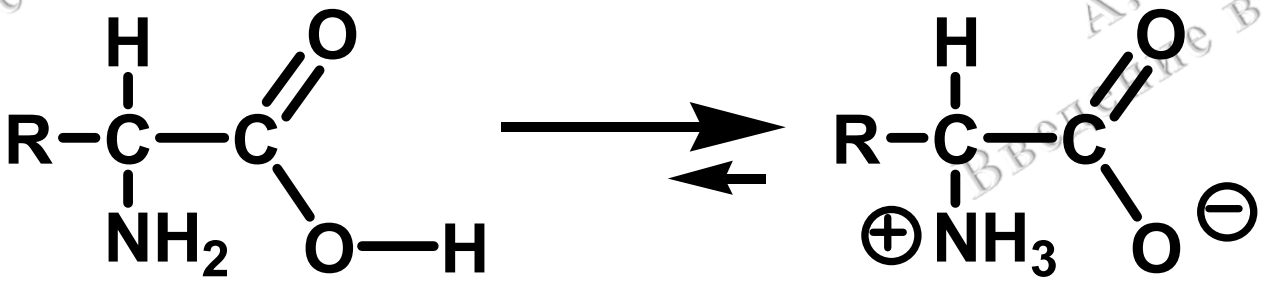
γ-лактамы

$\nu_{C=O}$ = 1750 см$^{-1}$

$\nu_{C=O}$ = 1700 см$^{-1}$

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Аминокислоты



α–аминокислота, нейтральная форма

цвиттерионная форма с разделёнными зарядами

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

$\nu_{NH_3^+}$ = **3130-2000 см$^{-1}$**

широкая полоса высокой интенсивности

$\delta_{NH_3^+}$ = **1660-1600 см$^{-1}$ асимм.**

1550-1480 см$^{-1}$ симм.

полосы высокой интенсивности

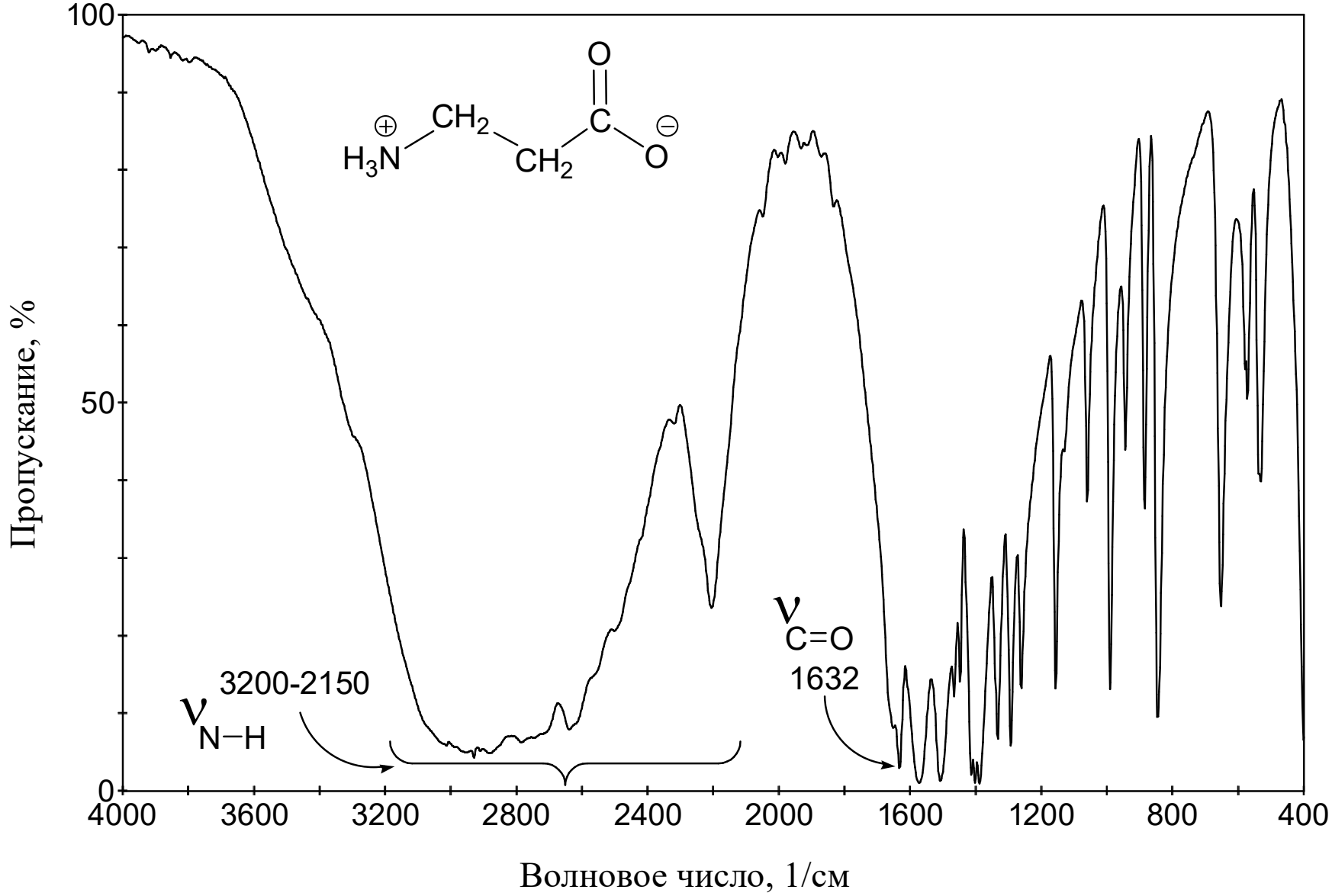
$\nu_{C=O}$ = **1650-1560 см$^{-1}$**

полоса высокой интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

ИК-спектр цвиттерионной формы β-аминопропионовой кислоты



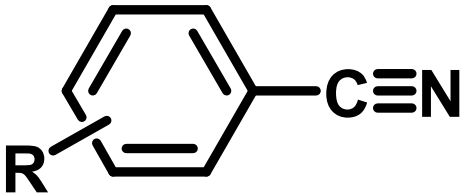
Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Нитрилы (цианиды)

Alk—C≡N $\nu_{C\equiv N}$ = **2260-2240 см$^{-1}$**

алкилнитрилы

полосы высокой интенсивности

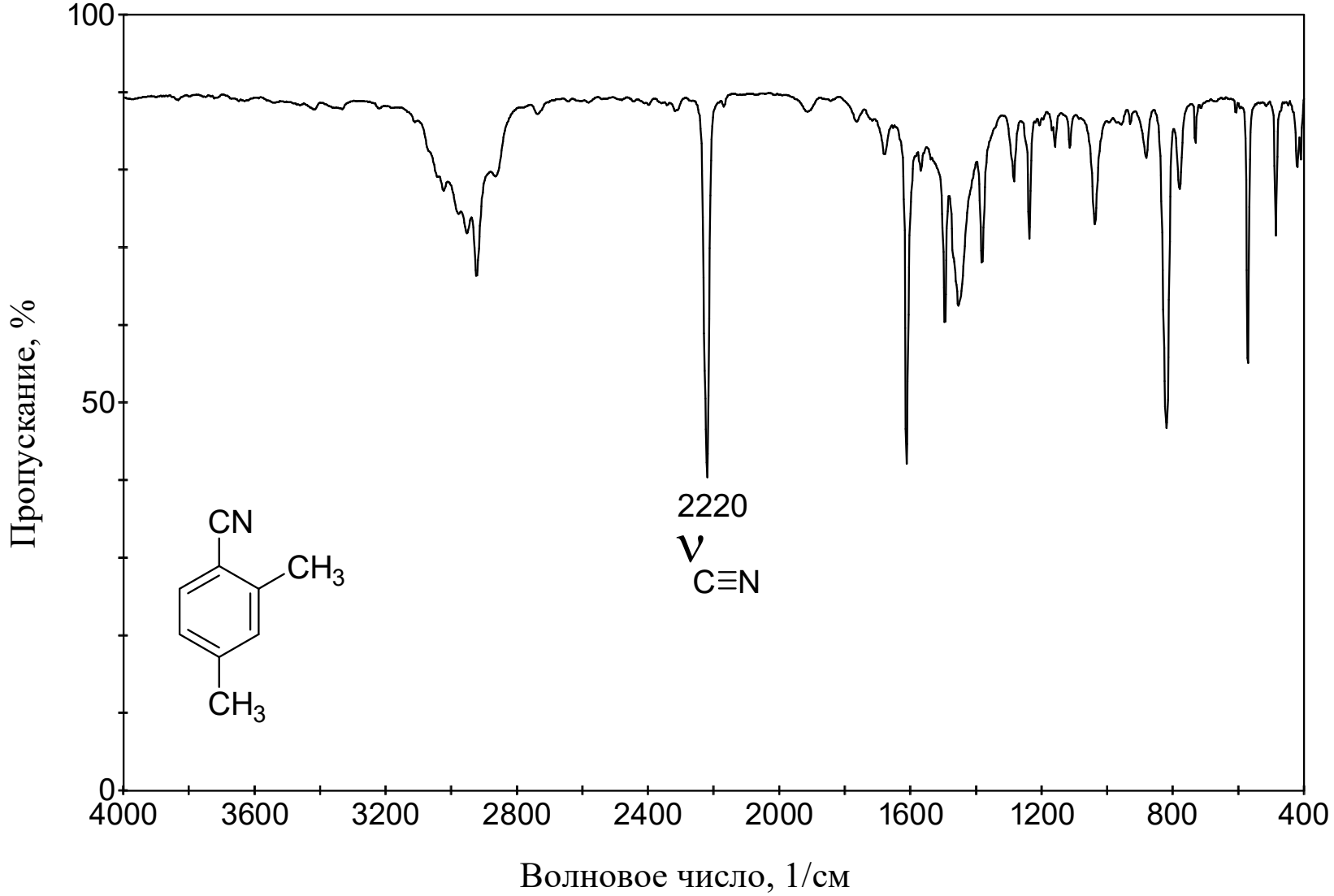


$\nu_{C\equiv N}$ = **2240-2220 см$^{-1}$**

арилнитрилы

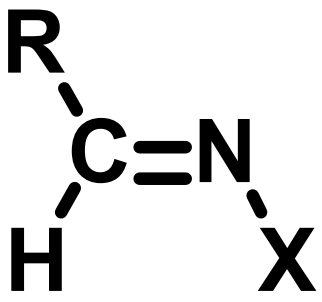
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр ароматического нитрила



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Азометины

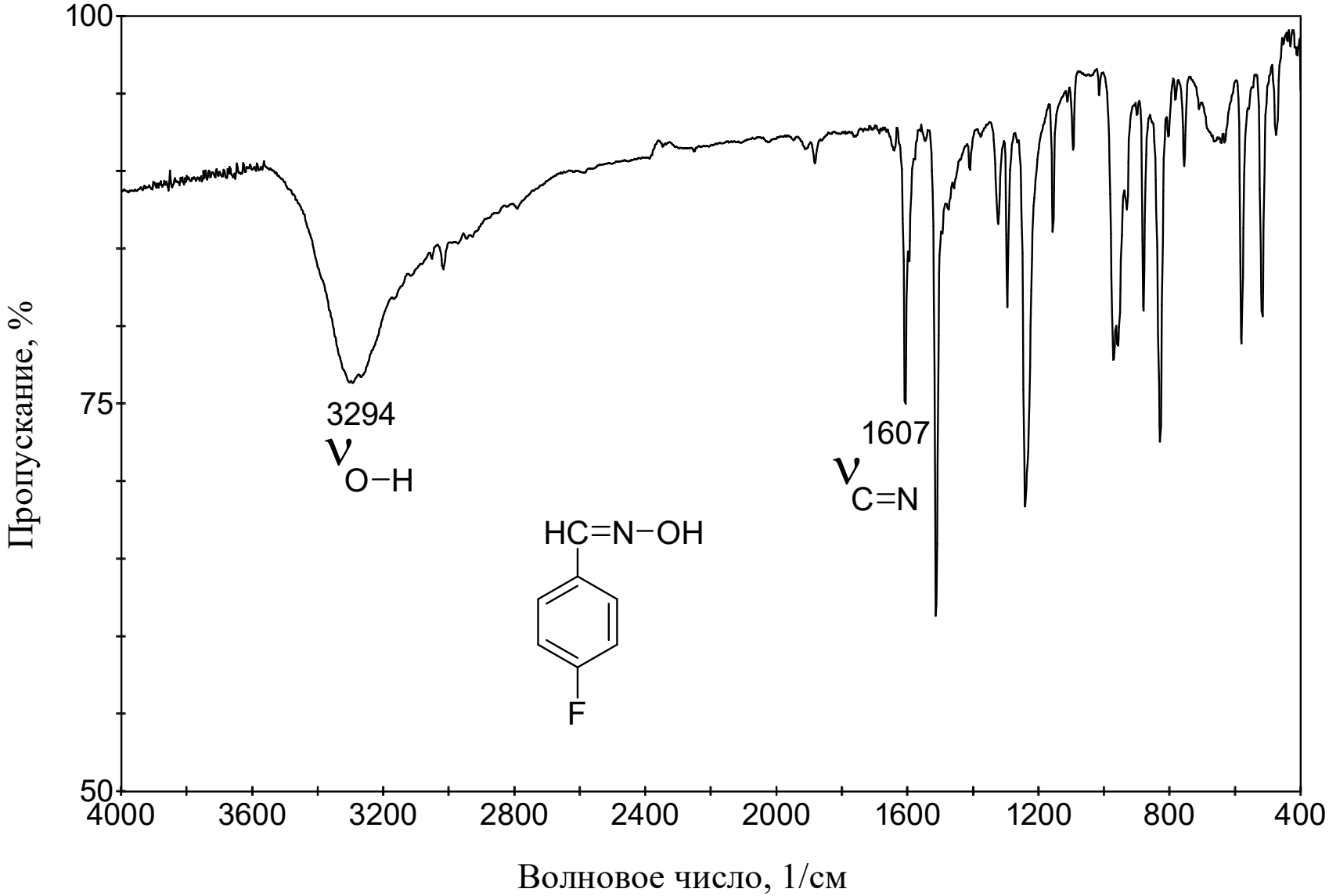


$\nu_{C=N}$ = 1690-1605 см$^{-1}$

полоса высокой интенсивности

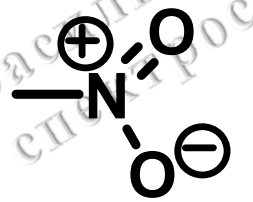
А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

ИК-спектр оксима



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Нитросоединения

нитрогруппа NO_2 

Alk—NO_2

алкилнитросоединения

ν_{NO2} = **1570-1545 см$^{-1}$ асимм.**
1385-1360 см$^{-1}$ симм.

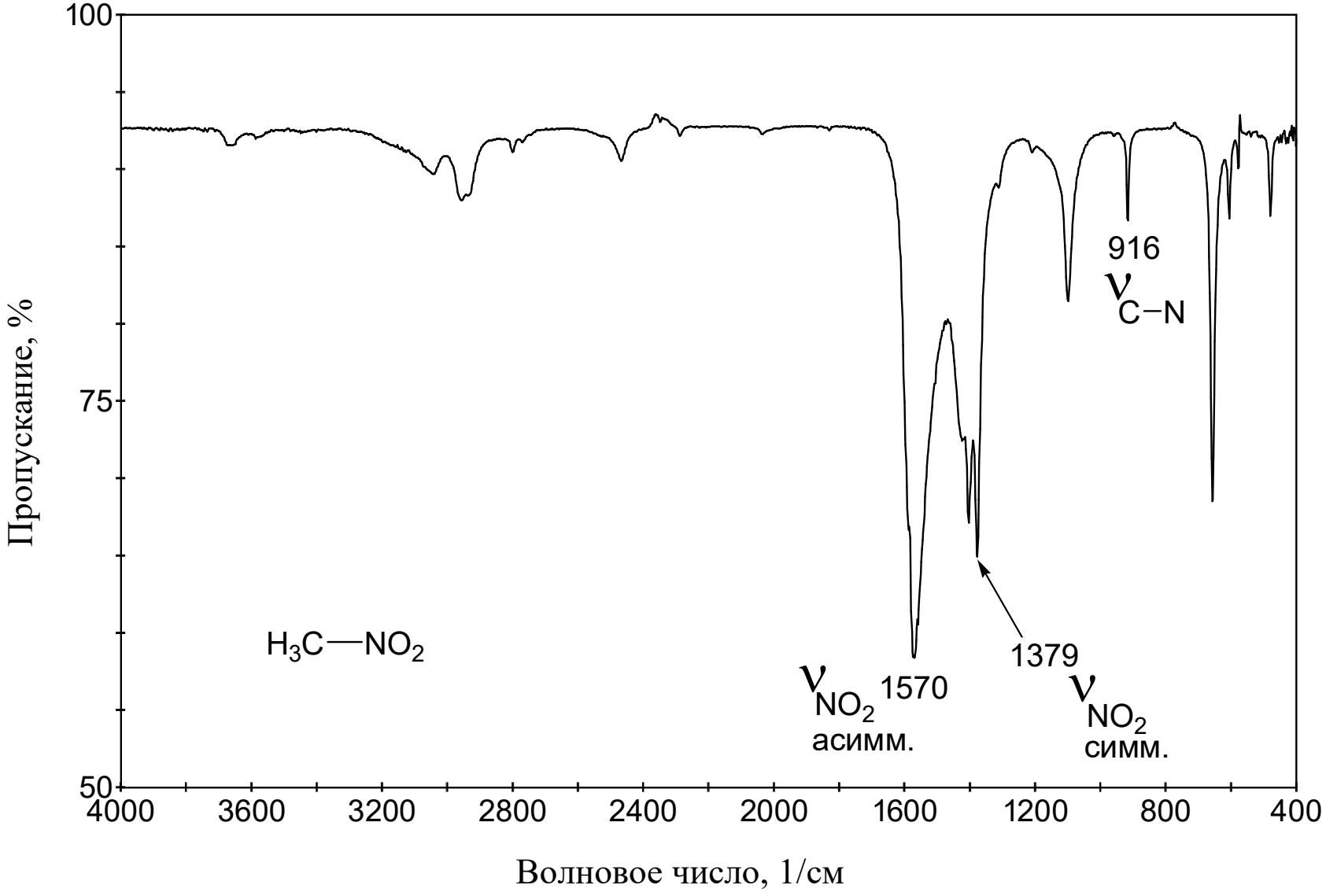
полосы высокой интенсивности

$\nu_{C\text{-}N}$ = **920-830 см$^{-1}$**

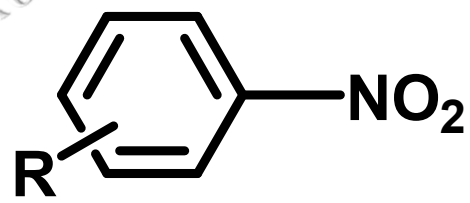
полосы высокой интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр нитрометана



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений



арилнитросоединения

ν_{NO2} = **1550-1510 см$^{-1}$ асимм.**
1365-1335 см$^{-1}$ симм.

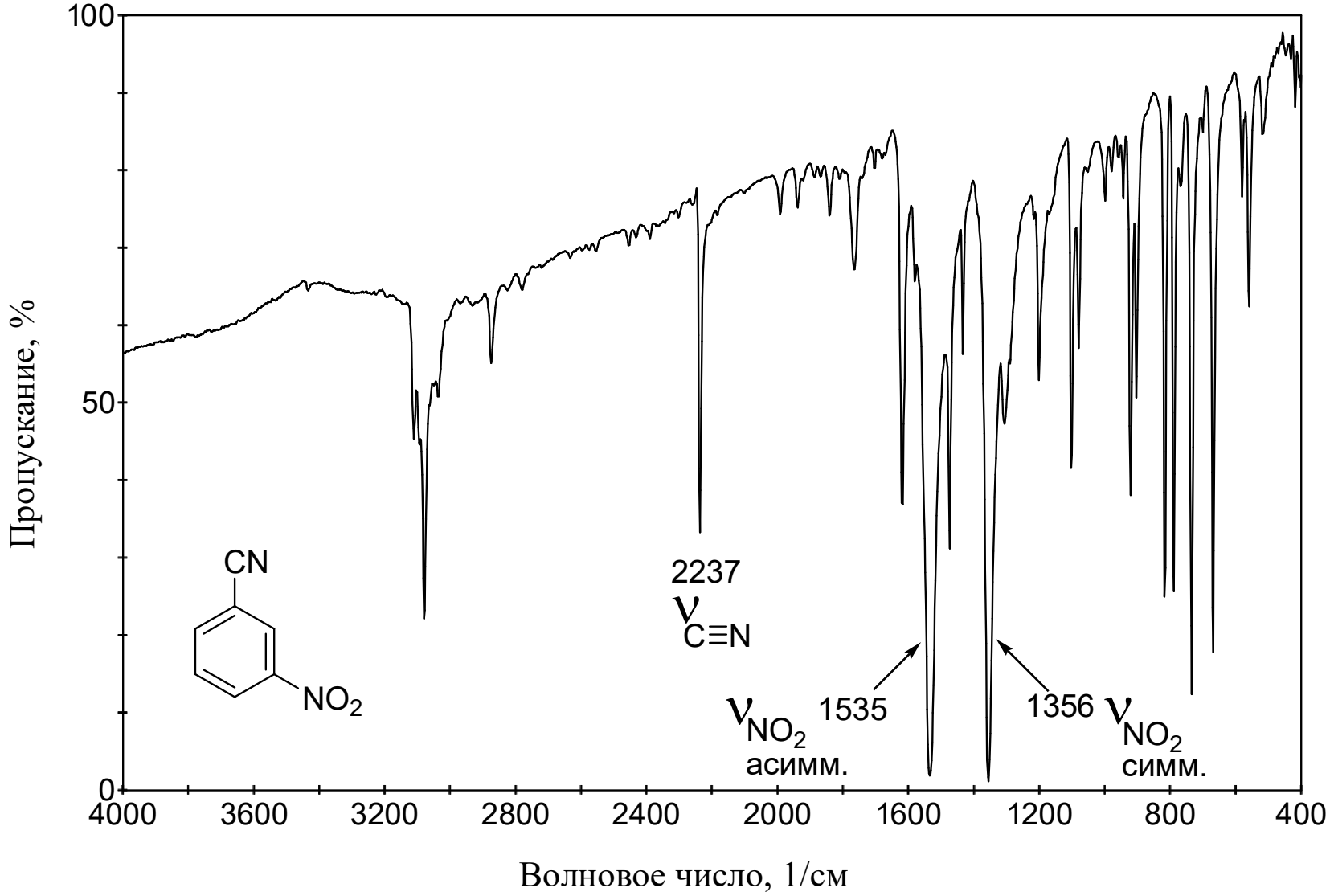
полосы высокой интенсивности

ν_{C-N} = **860-840 см$^{-1}$**

полосы высокой интенсивности

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

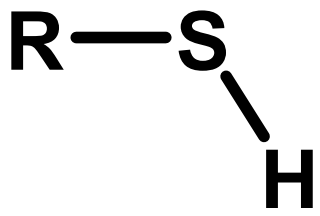
ИК-спектр *мета*-нитробензонитрила



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Серосодержащие соединения

Тиолы

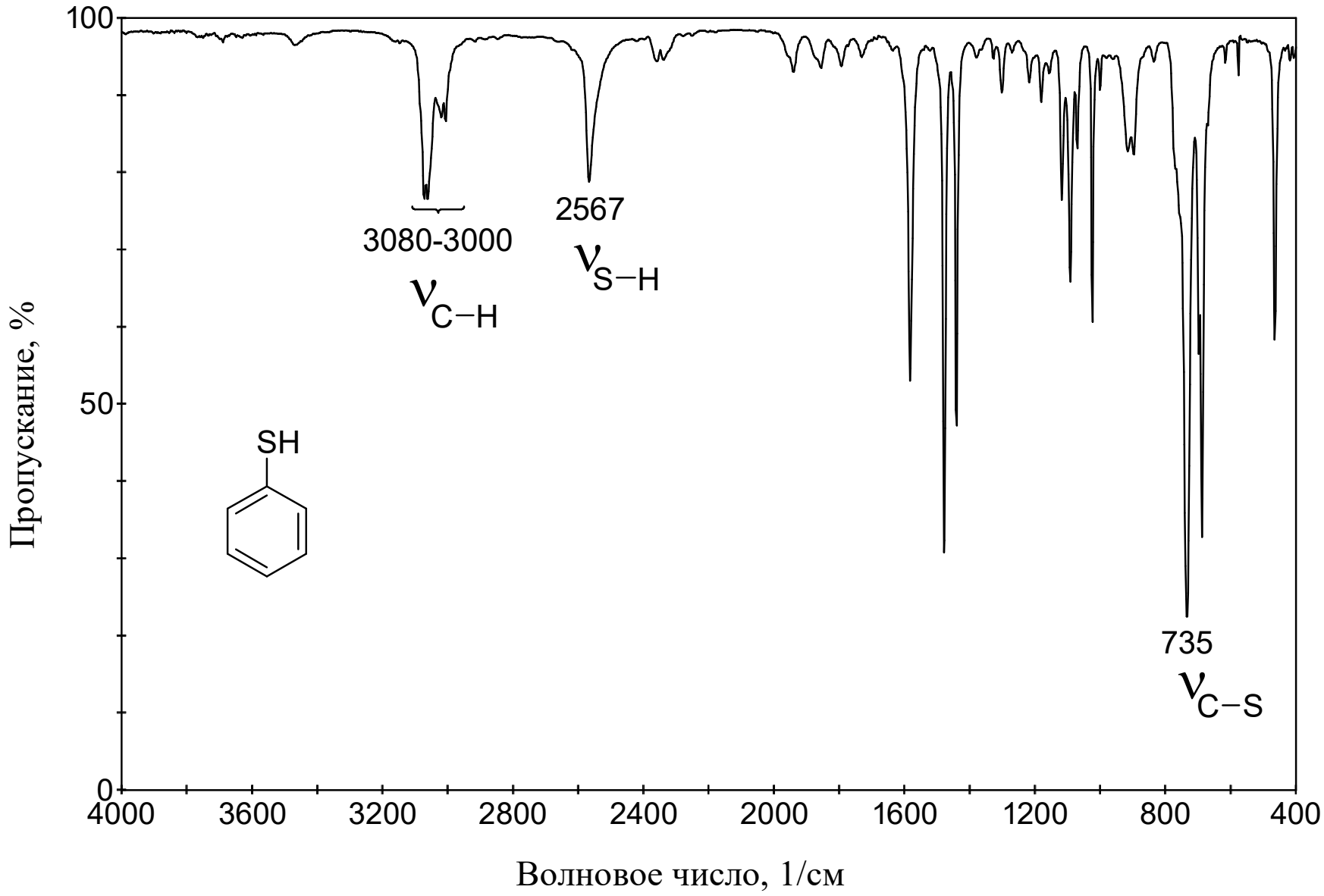


$\nu_{S\text{-}H}$ = 2600-2540 см$^{-1}$ *полосы средней интенсивности*

$\nu_{C\text{-}S}$ = 740-570 см$^{-1}$ *полосы средней интенсивности*

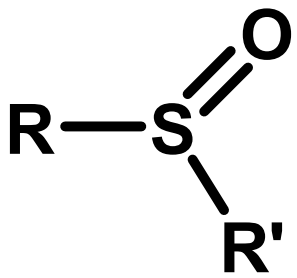
А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр тиофенола



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Сульфоксиды

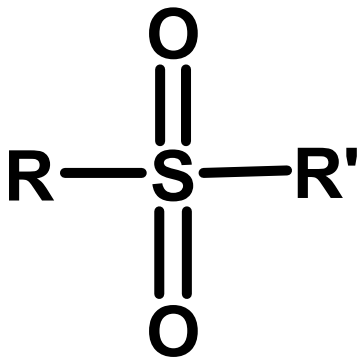


$\nu_{S=O}$ = 1220-980 см$^{-1}$

полосы средней интенсивности

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Сульфоны

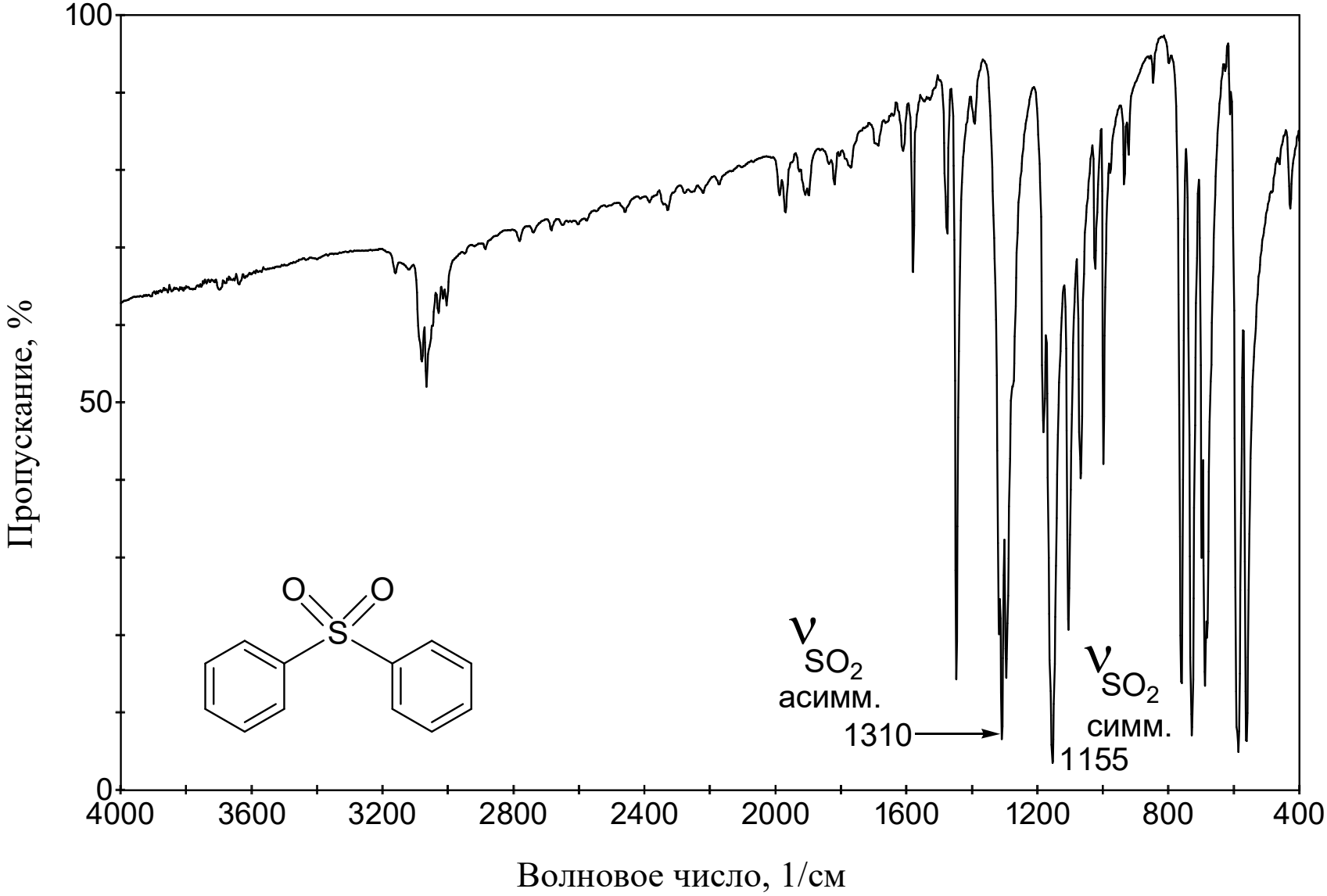


ν_{SO2} = **1350-1300 см$^{-1}$ асимм.**
1160-1140 см$^{-1}$ симм.

полосы высокой интенсивности

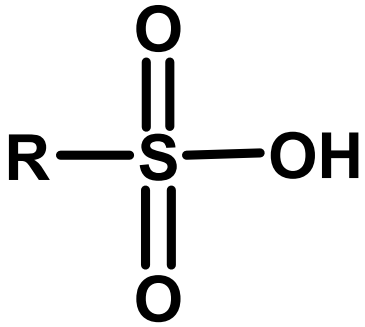
А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

ИК-спектр дифенилсульфона



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Сульфокислоты

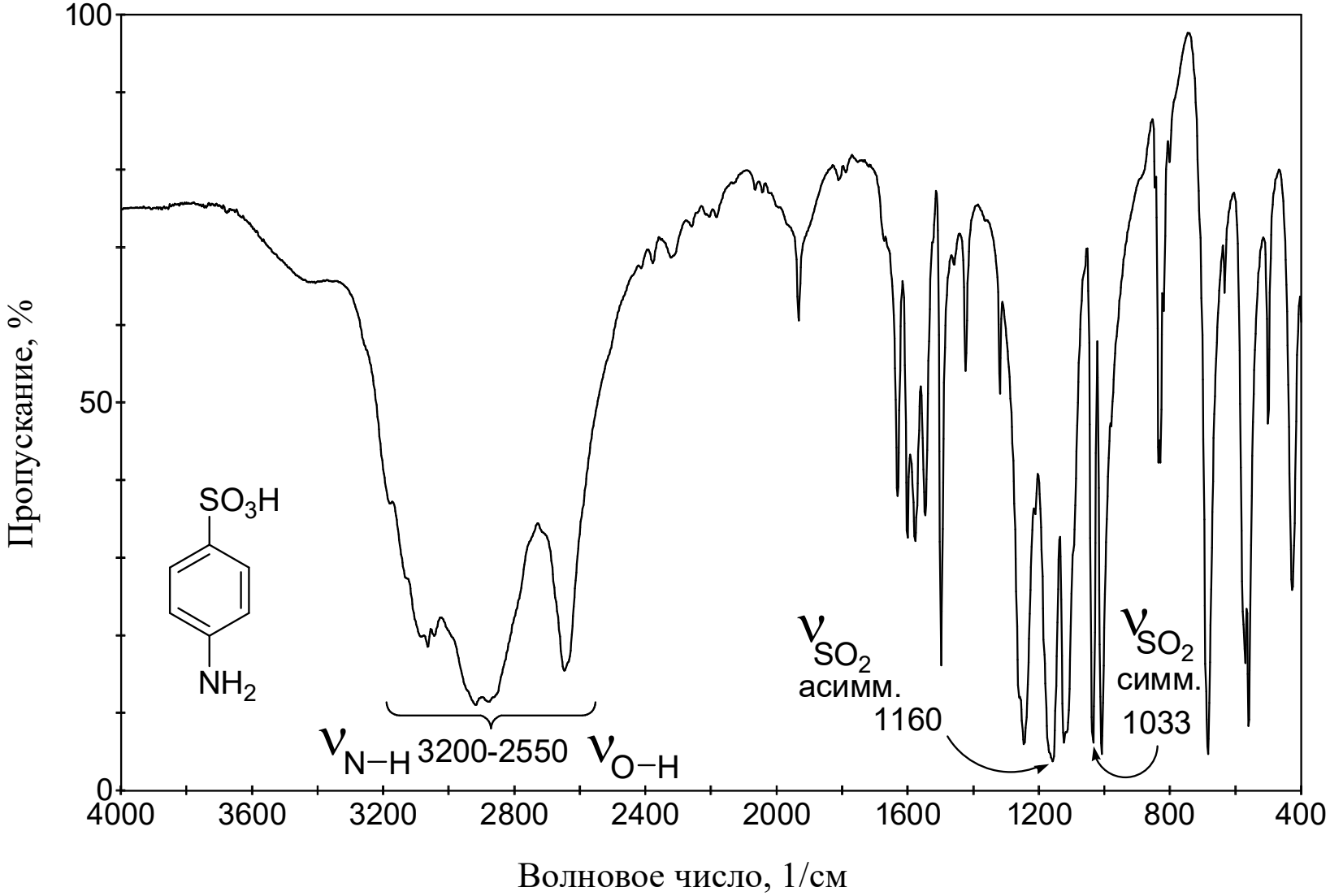


ν_{SO2} = **1210-1150 см$^{-1}$ асимм.**
1060-1030 см$^{-1}$ симм.

полосы высокой интенсивности

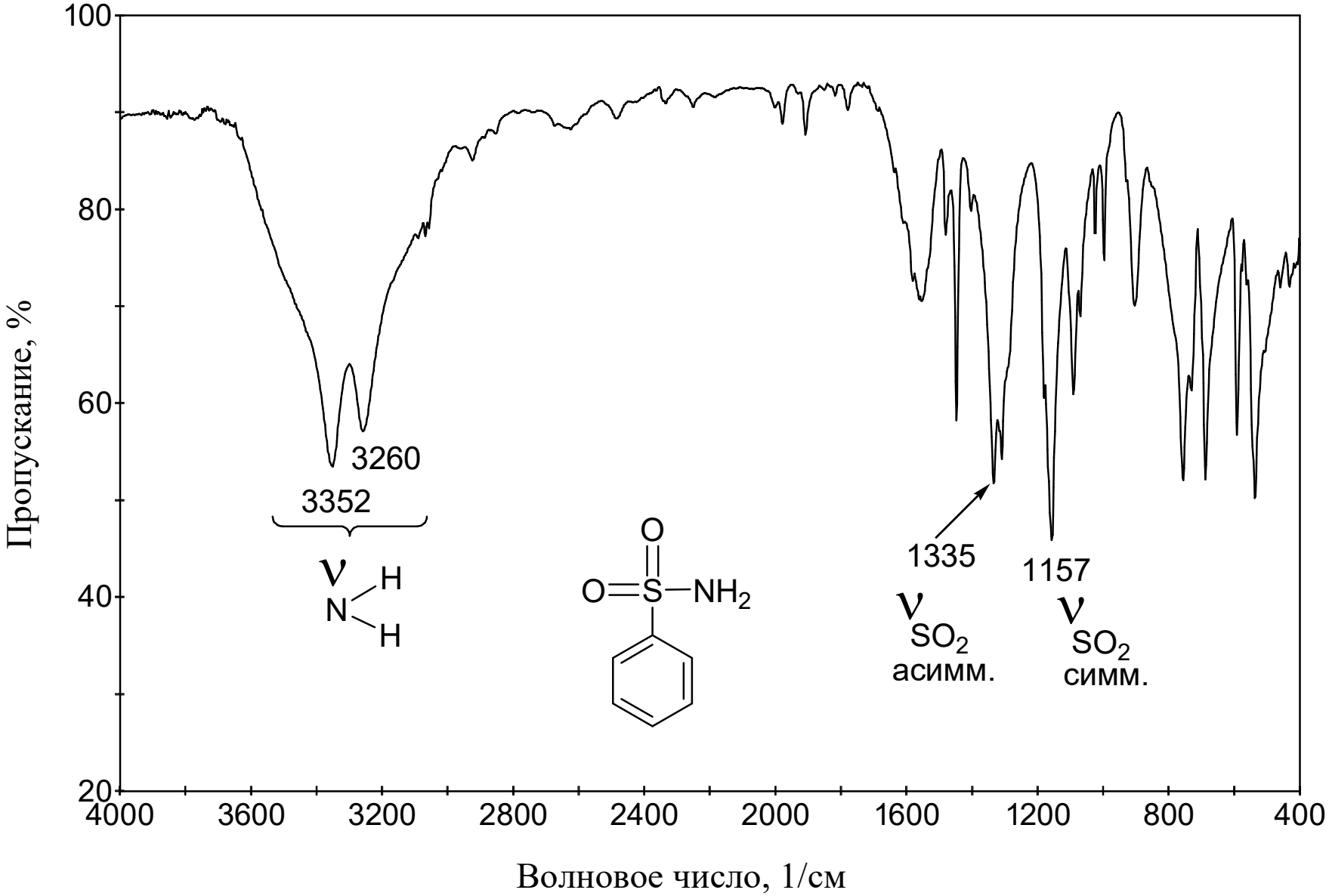
А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

ИК-спектр *пара*-аминобензолсульфокислоты



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

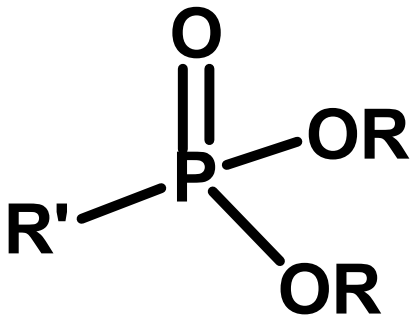
ИК-спектр амида бензолсульфокислоты



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

Фосфорсодержащие соединения

Фосфонаты

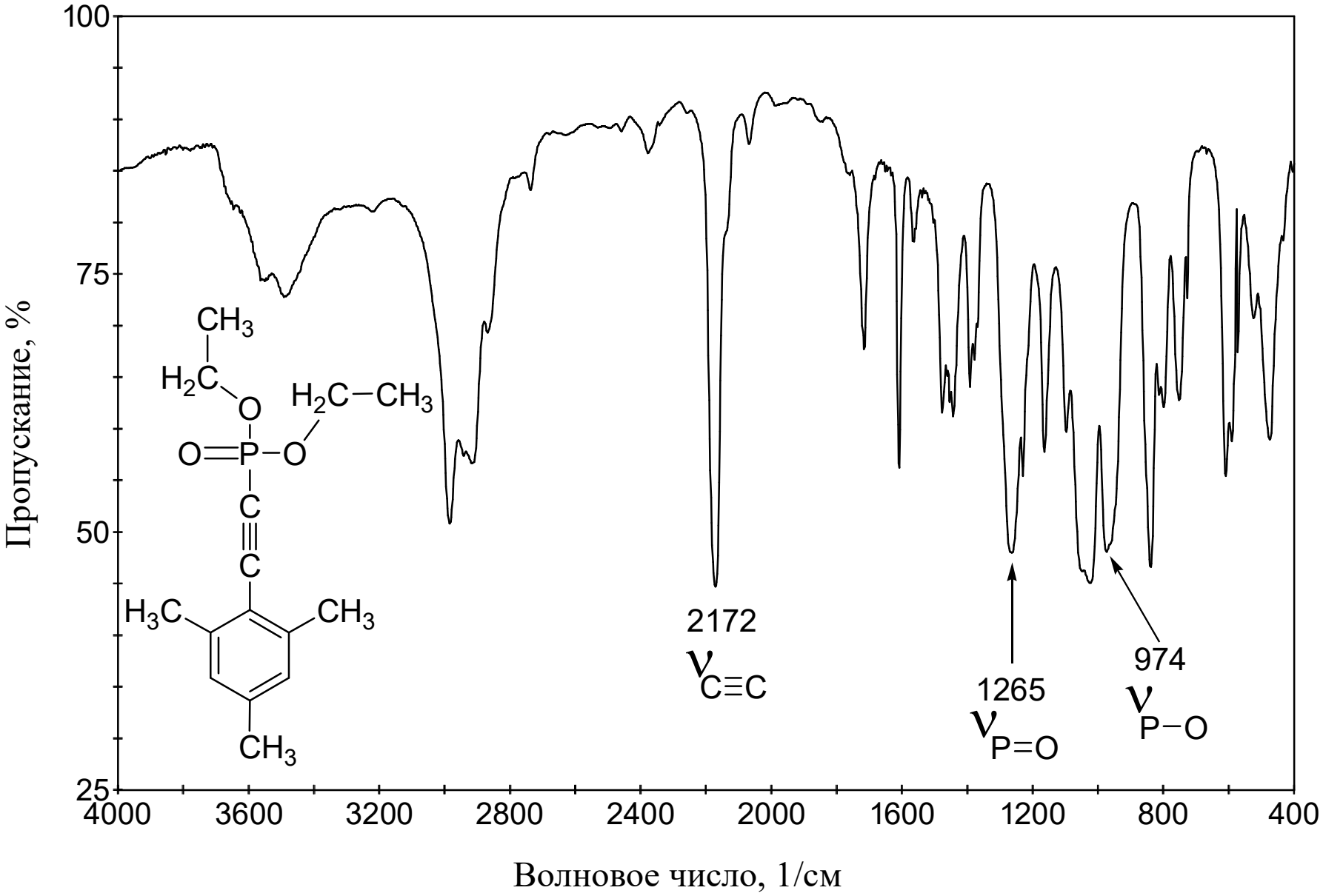


$\nu_{P=O}$ = 1280-1240 см$^{-1}$ *полосы высокой интенсивности*

ν_{P-O} = 1050-970 см$^{-1}$ *полосы высокой интенсивности*

А. В. Васильев Введение в спектроскопию

ИК-спектр ацетиленового фосфоната



Особенности ИК- спектроскопии органических соединений

ИК-спектры природных соединений

1. Углеводы.

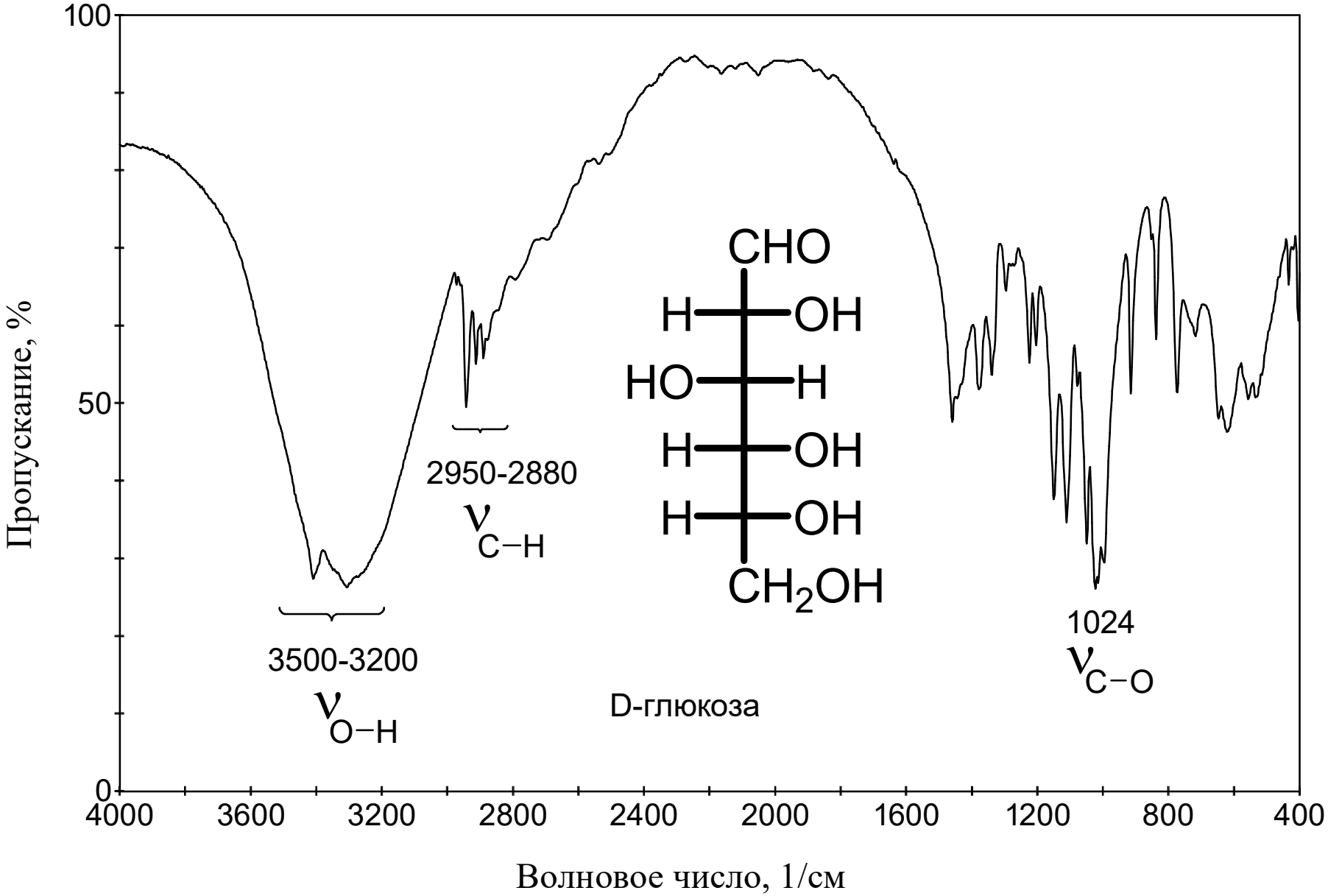
2. Лигнины.

3. Экстрактивные вещества древесины.

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

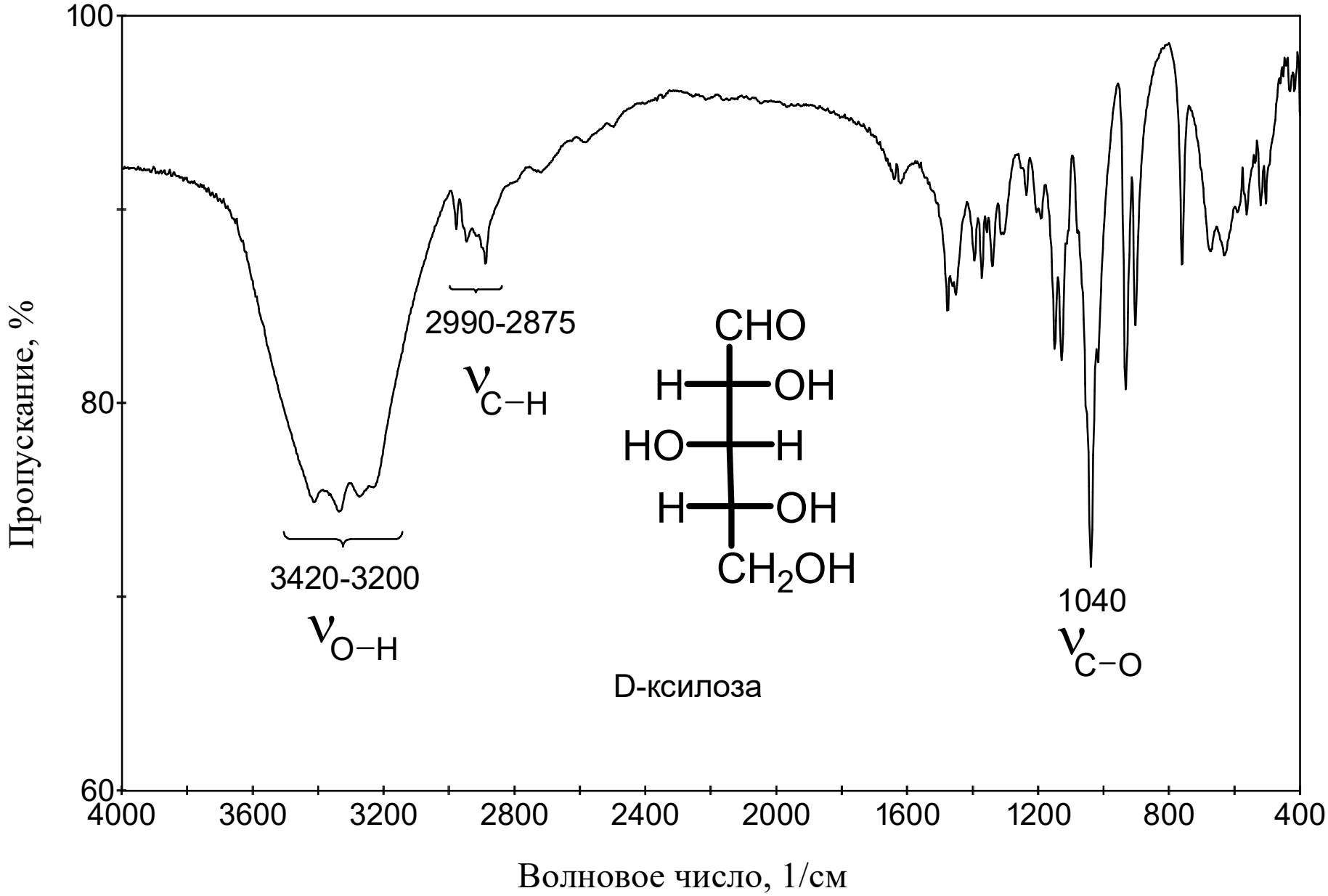
Особенности ИК- спектроскопии природных соединений

ИК-спектр D-глюкозы



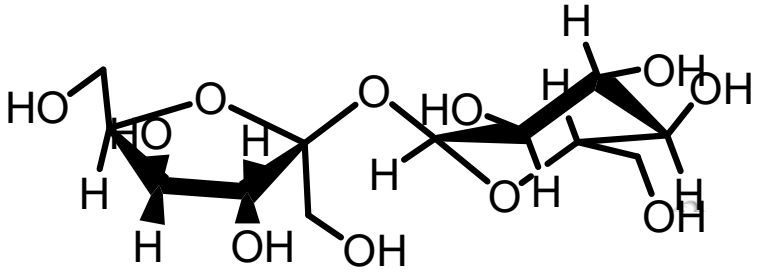
Особенности ИК- спектроскопии природных соединений

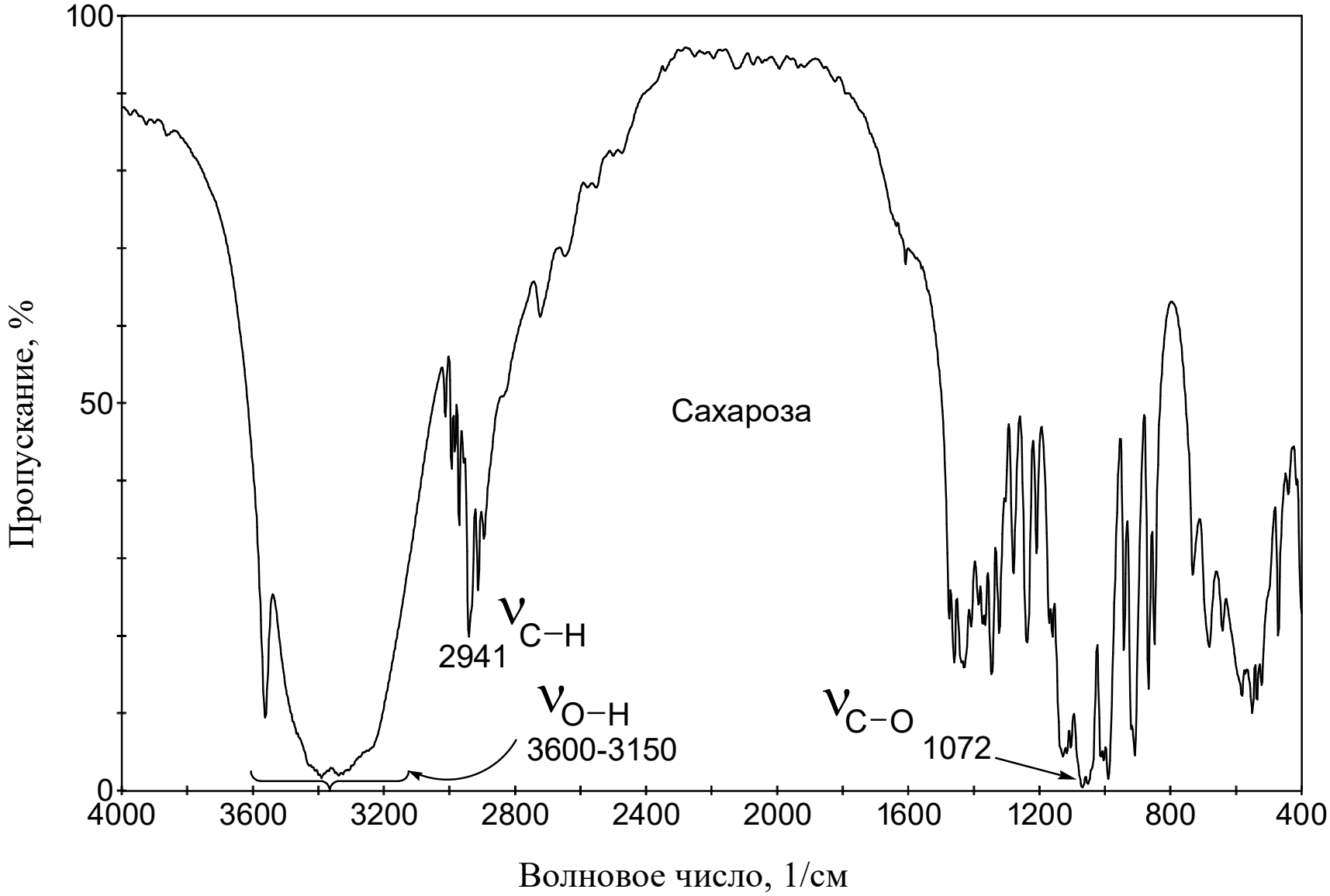
ИК-спектр D-ксилозы



Особенности ИК- спектроскопии природных соединении

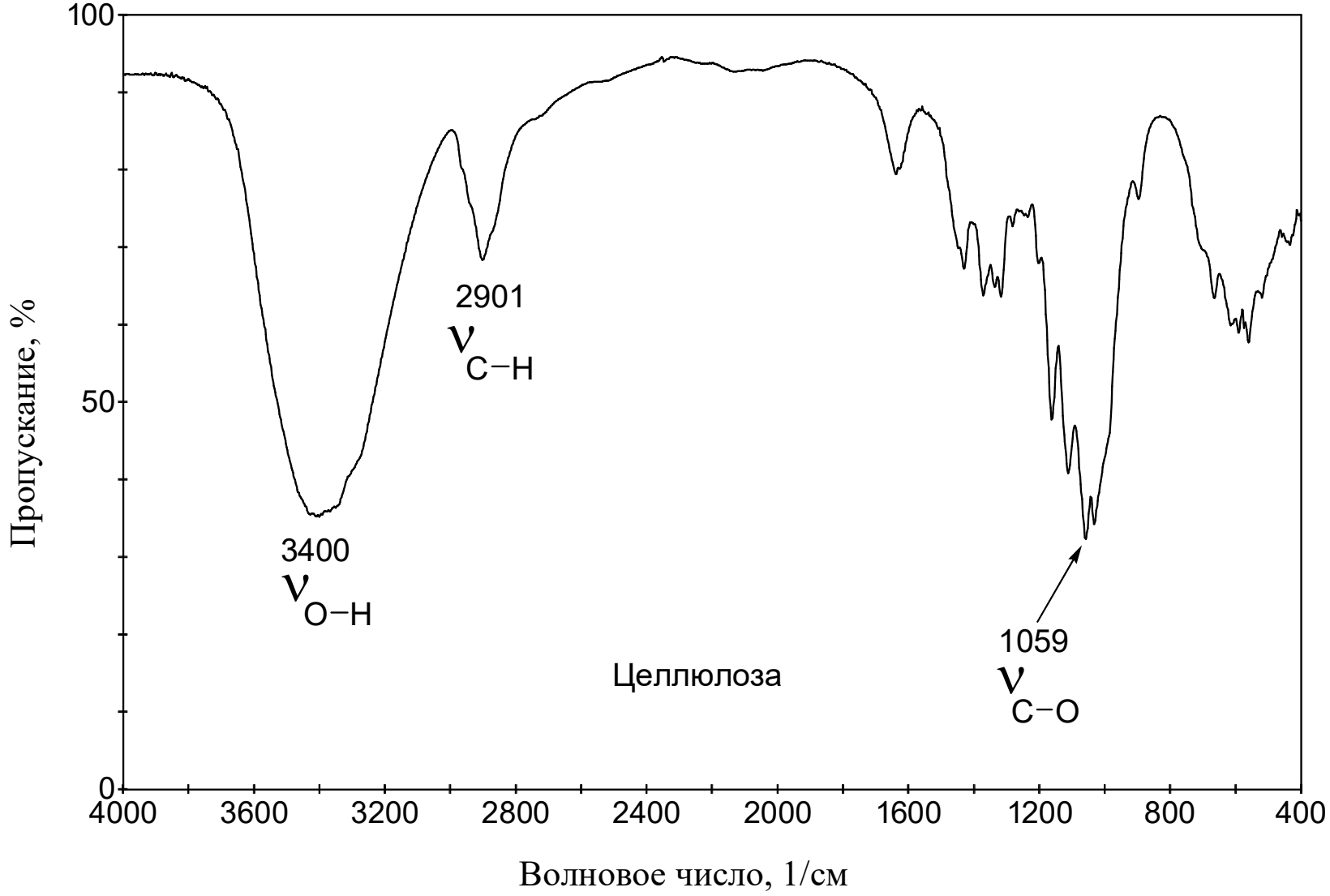
ИК-спектр сахарозы





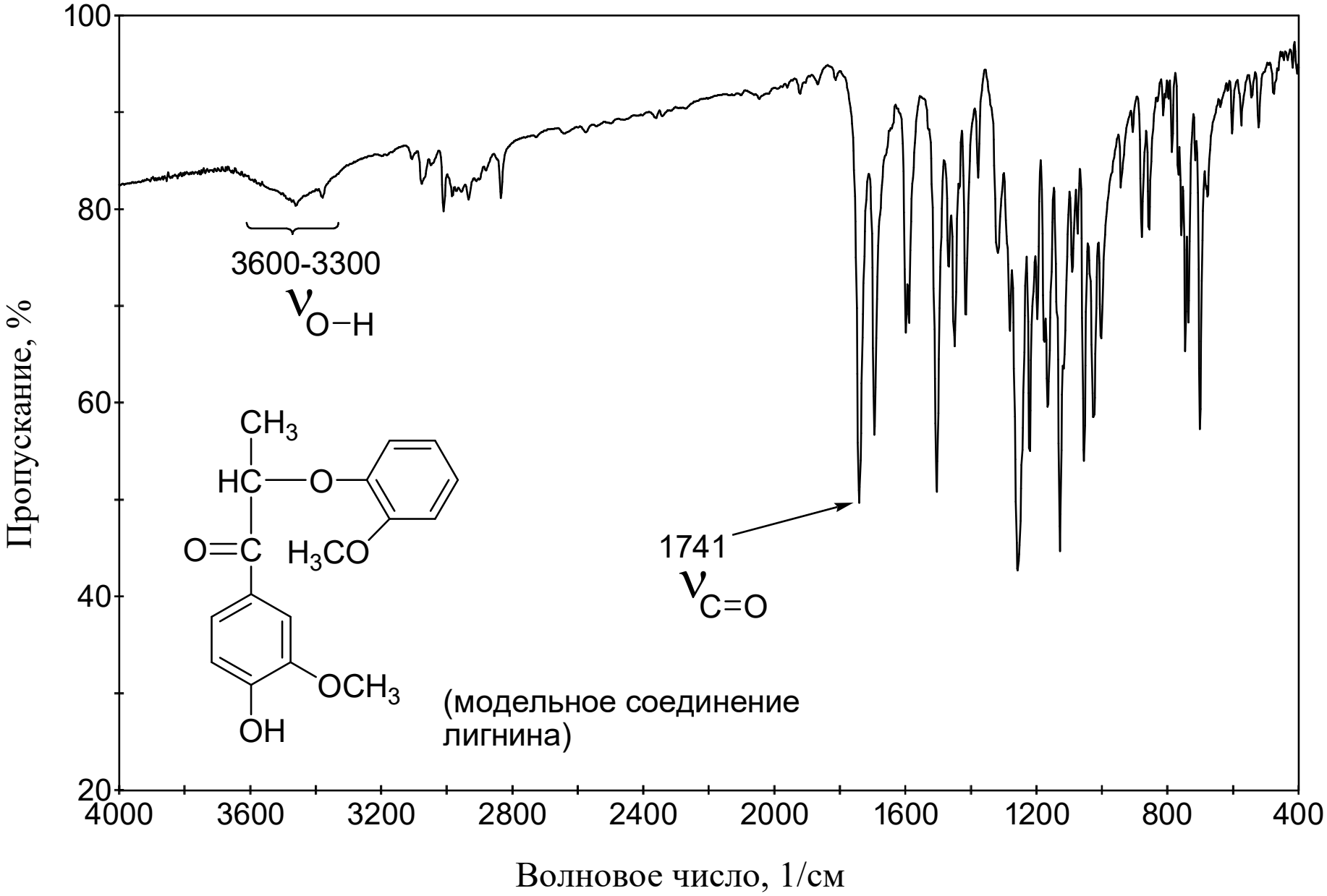
Особенности ИК- спектроскопии природных соединений

ИК-спектр целлюлозы



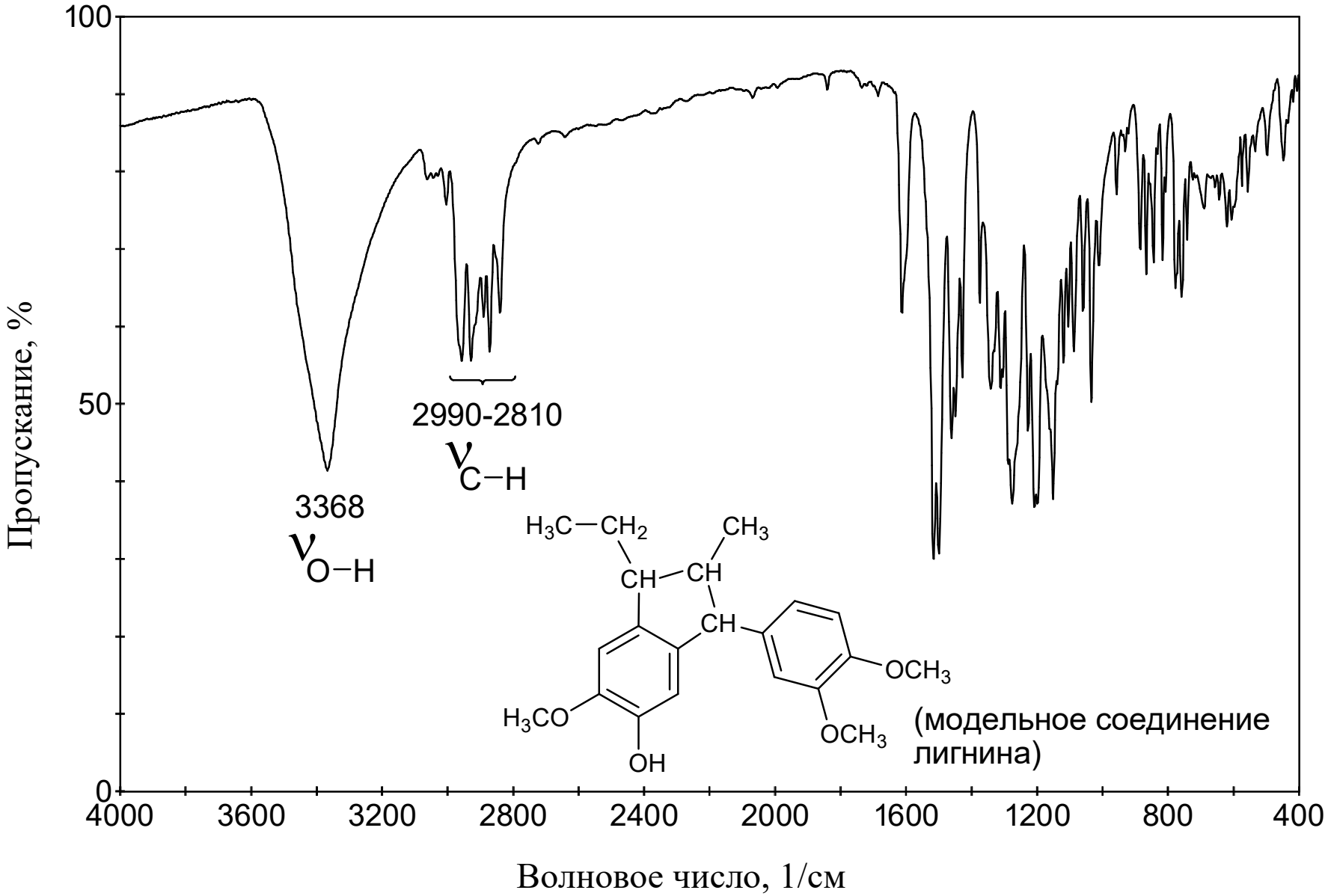
Особенности ИК- спектроскопии природных соединений

ИК-спектр модельного соединения лигнина



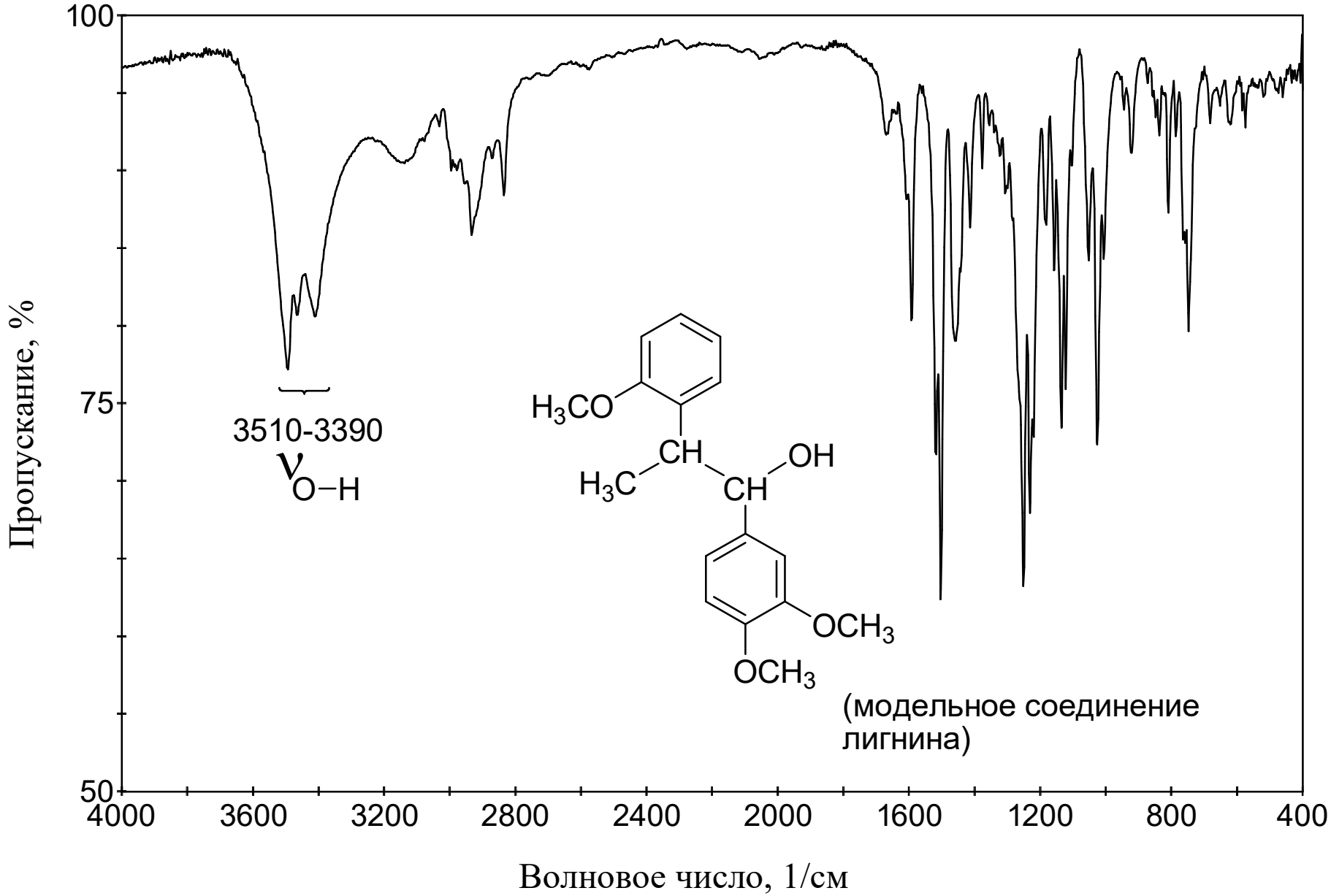
Особенности ИК- спектроскопии природных соединений

ИК-спектр модельного соединения лигнина



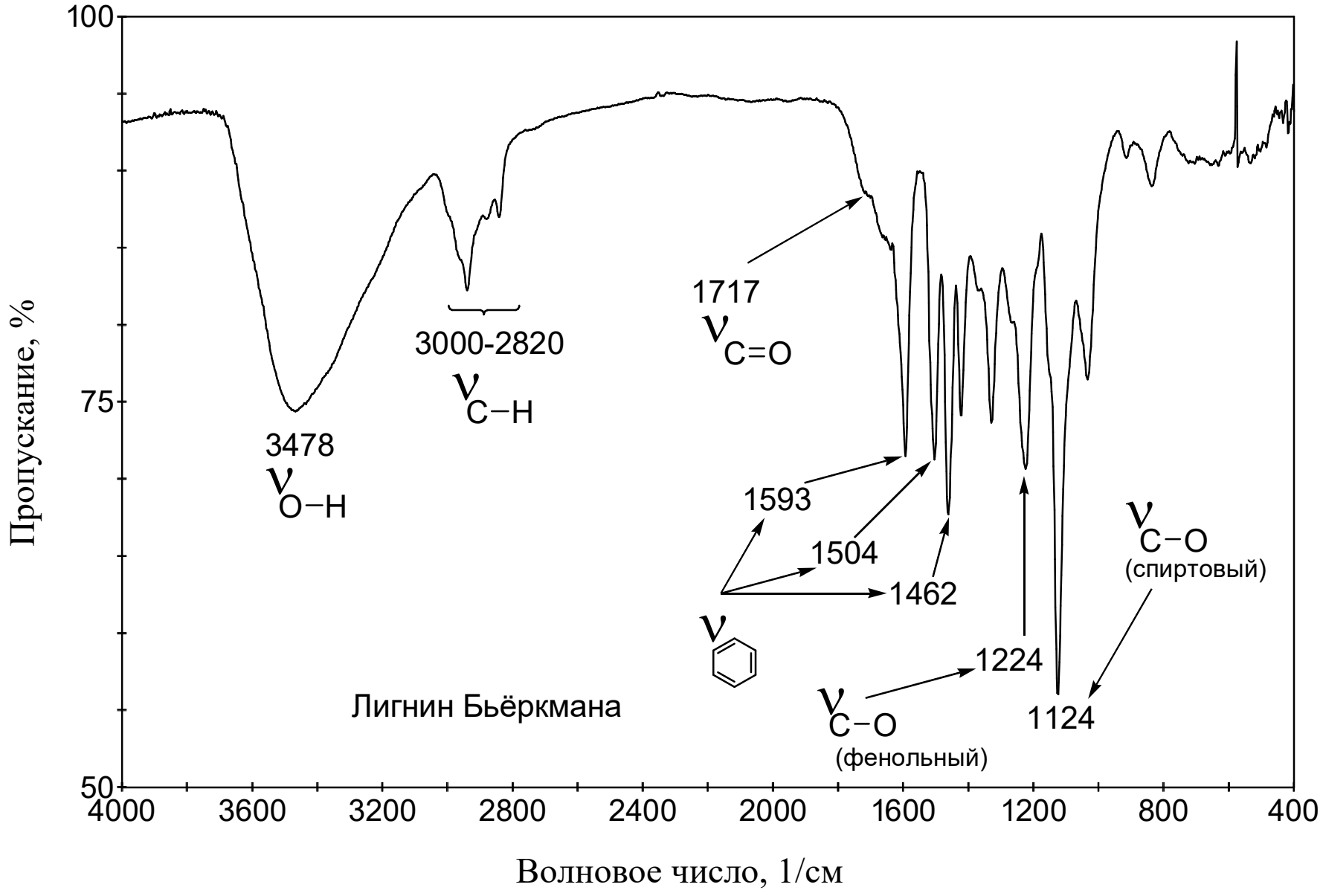
Особенности ИК- спектроскопии природных соединений

ИК-спектр модельного соединения лигнина



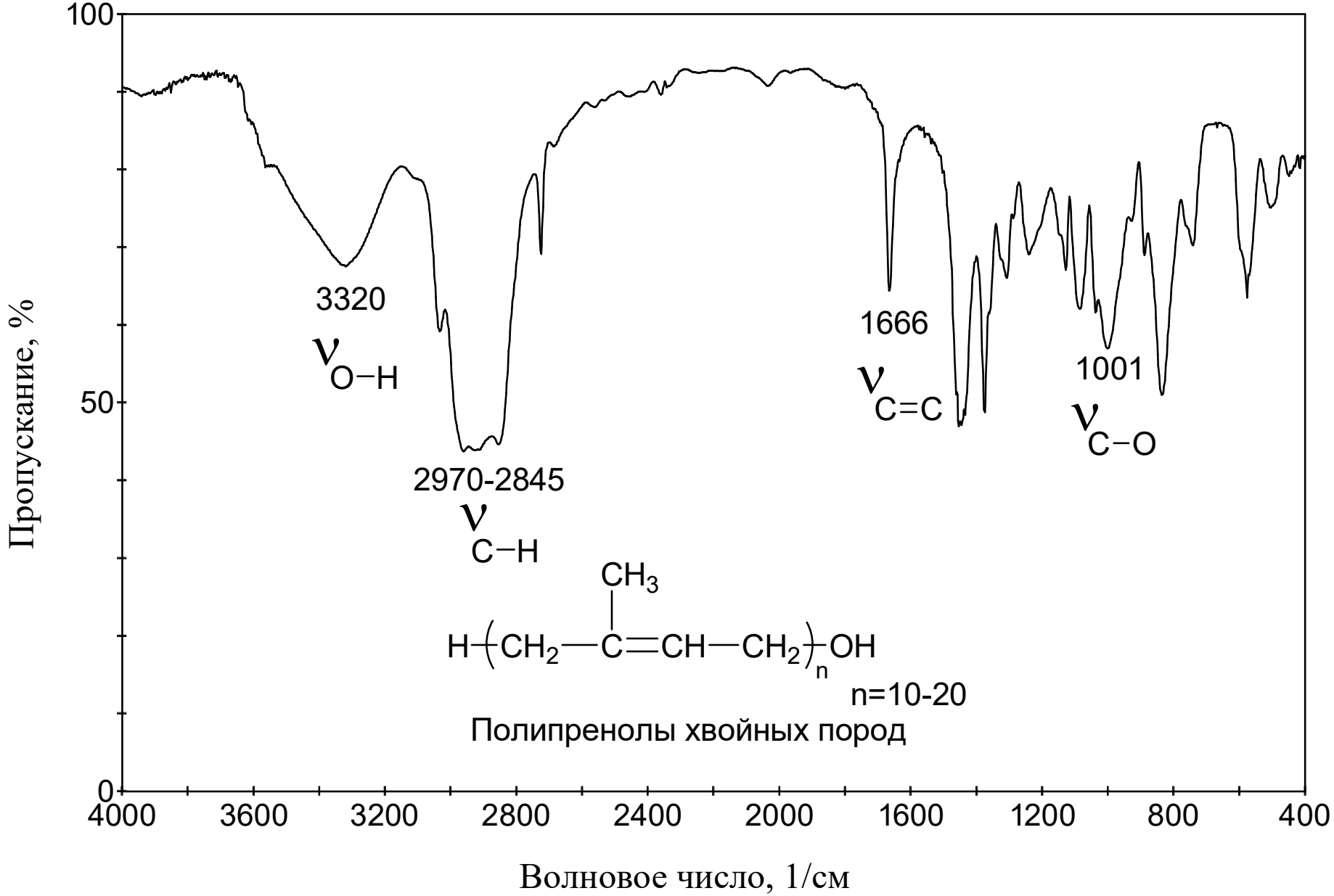
Особенности ИК- спектроскопии природных соединений

ИК-спектр лигнина



Особенности ИК- спектроскопии природных соединений

ИК-спектр полипренола



Особенности ИК- спектроскопии природных соединений

Основные этапы интерпретации ИК-спектров органических соединений

1. Анализ области 2500-1500 см$^{-1}$ для определения непредельных фрагментов: связи C=C, C≡C, C=O, C=N, C≡N, ароматические и гетероароматические кольца.

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

2. Анализ области 4000-2500 см$^{-1}$ для идентификации функциональных групп: O–H, N–H, S–H, а также связей углерод–водород: Csp_3–H, Csp_2–H, Csp–H, (O=)C–H (альдегид).

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

3. Анализ области “отпечатков пальцев” 1500-500 см$^{-1}$. Определение деформационных колебаний связей O–H, N–H, C–H.

А. В. Васильев
Введение в спектроскопию

Рекомендуемая литература

1. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М: Мир, 2006.

2. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. М: Мир, 1992.

3. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971.

4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965.

5. Беллами Л. ИК-спектры сложных молекул. М.: Мир, 1963.

А. В. Васильев Введение в спектроскопию