О.М. Юрченко, Ж.О. Кормош, Т.І.Савчук, С.І.Корольчук

Методичні рекомендації до вивчення теми «Інфрачервона спектроскопія» з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини»

для студентів спеціальностей 102 «Хімія»,
014 «Середня освіта (Хімія)»

ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ, ЕКОЛОГІЇ ТА ФАРМАЦІЇ
Кафедра хімії та технологій

О.М. Юрченко, Ж.О. Кормош, Т.І.Савчук, С.І.Корольчук

Методичні рекомендації до вивчення теми «Інфрачервона спектроскопія» з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини»

для студентів спеціальностей 102 «Хімія», 014 «Середня освіта (Хімія)»

Луцьк
2021

УДК 544
Ю83
Рекомендовано до друку науково-методичною радою Волинського національного університету імені Лесі Українки
(протокол №5 від 27.03.2021 р.)

Укладачі: к.ф.-м.н. Юрченко О.М., к.х.н. Кормош Ж.О., к.х.н. Савчук Т.І., к.х.н. Корольчук С.І.

Рецензенти: к.*х.н., доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету Шемет В.Я.*
кандидат хімічних наук, доцент кафедри органічної хімії та фармації ВНУ імені Лесі Українки Супрунович С.В.

Ю83 Методичні рекомендації до вивчення теми «Інфрачервона спектроскопія» з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини» для студентів спеціальностей 102 «Хімія», 014 «Середня освіта (Хімія)» / Укладачі доц. Юрченко О.М., проф. Кормош Ж.О., доц. Савчук Т.І., доц. Корольчук С.І. – Луцьк: ФОП Іванюк В.П. – 80 с.

Анотація: дане видання містить передмову, теоретичні відомості про інфрачервону спектроскопію, інформацію про методику аналізу та інтерпритації ІЧ спектрів, питання та завдання для самопідготовки та контролю знань, задачі.
Рекомендовано студентам спеціальностей 102 «Хімія» та 014 «Середня освіта (Хімія)».

УДК 544
Ю83

© Юрченко О.М., Кормош Ж.О.,
Савчук Т.І., Корольчук С.І. 2021

ПЕРЕДМОВА

В методичних рекомендаціях до вивчення теми «Інфрачервона спектроскопія» подана загальна характеристика коливальної спектроскопії як методу дослідження хімічних сполук. Розглянуто практичні аспекти отримання ІЧ-спектрів (спектрофотометри, матеріали для кювет, розчинники, методики одержання спектрів твердих, рідких і газуватих речовин, спектральні ділянки, одиниці виміру).

Розглянуто умови виникнення ІЧ-спектру молекули, теорії коливальних спектрів, різні типи коливань, їх класифікацію, позначення, залежність частоти коливань від маси атомів та міцності зв'язку, використання ІЧ спектроскопії для ідентифікації органічних сполук, використання концепції групових (характеристичних) коливань для аналізу ІЧ спектрів.

Детально проаналізовано ІЧ спектри основних класів органічних сполук, характеристичні коливання, фактори, які впливають на значення характеристичних частот, подано характеристику окремих областей ІЧ спектрів.

Наведено запитання і завдання для самопідготовки та контролю знань за темою «Інфрачервона спектроскопія». Завдання передбачають аналіз коливних спектрів. При вирішенні завдань з ІЧ-спектроскопії не можна обмежуватися знаходженням тільки однієї смуги поглинання, а слід користуватися сукупністю всіх смуг, що характеризують даний структурний елемент.

Потрібно пам'ятати, що за допомогою інфрачервоних спектрів можна визначити лише структурні елементи, а не повністю розшифрувати структуру молекули. Для розуміння можливостей методу ІЧ-спектроскопії корисно порівняти структурну формулу сполуки з наведеним ІЧ-спектром і оцінити обмеження методу.

ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Загальна характеристика методів інфрачервоної спектроскопії

Інфрачервона область відкрита в 1800 г англійським астрономом У. Гершелем, а в 1905 р американський фізик Кобленц опублікував великий огляд ІЧ спектрів багатьох класів органічних і неорганічних сполук.

В основі отримання ІЧ спектрів лежить пряме поглинання світла при проходженні через шар речовини. Знімають ІЧ спектри розчинів речовин, тонких плівок, паст, твердих речовин. Кожен спосіб має свою методику зняття ІЧ спектру.

Кювети для зняття ІЧ спектрів виготовляються з кристалічних галогенідів лужних металів, які не дозволяють працювати з водними, кислими і лужними розчинами. Для цієї мети існують кювети зі спеціальних матеріалів, наприклад з Ge, Si, - $[CH_2\text{-}CH_2]_n$- і ін. Якщо досліджувана речовина добре розчиняється в органічних розчинниках, то його ІЧ спектр знімають у вигляді розчину. При дослідженні ІЧ спектрів розчинів речовин розчинник повинен бути, по можливості, інертний, не мати власних інтенсивних смуг в досліджуваній області. Сполуки, які погано розчинні (нерозчинні), вивчають у вигляді суспензії у вазеліновій олії або запресовують у пластинки з KBr.

Повний ІЧ спектр органічної сполуки лежить в діапазоні 400-4000 $см^{-1}$. Діапазон лабораторних ІК спектрометрів від 100-3500$см^{-1}$; саме в цьому діапазоні поглинають більшість органічних молекул. Поглинання молекулою енергії в цьому діапазоні викликає зміну коливальних станів атомів, що входять до складу молекули, і обертальних станів молекул.

ІЧ спектроскопія грунтується на вивченні коливань одних атомів щодо інших. Важливу роль відіграють відносні коливання двох атомів, пов'язаних між собою хімічним зв'язком. Коливання великих частин молекули не відіграють важливої ролі.

Число і положення смуг у спектрі залежать від природи та кількості атомів у молекулі, її геометричної будови, симетрії, а також від потенціального поля внутрішньомолекулярних сил.

Інтенсивності смуг визначаються електронними властивостями молекул: дипольним моментом (μ), поляризованістю (α), а також їх змінами в процесі коливань.

Молекула може поглинати квант ІЧ випромінювання лише в тому випадку, якщо це приводить до зміни її дипольного моменту. Часто кажуть про т.з. *дипольний момент переходу*. ІЧ спектри здебільшого представляють в координатах $T(\%) - \bar{\nu}(см^{-1})$, хвильове число зменшується зліва направо (рис. 1).

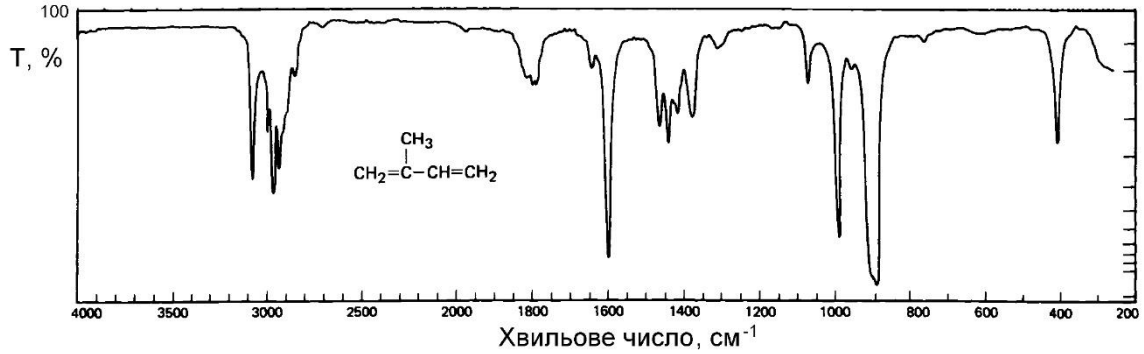


Рис. 1. ІЧ спектр ізопрену

Деякі особливості коливальних спектрів

1. ІЧ спектри є високоспецифічними (т.з. *дактилоскопічні відбитки молекули*), немає двох речовин з абсолютно однаковими коливальними спектрами.

2. За коливальними спектрами виконують структурні дослідження:

− визначають симетрію молекул;

− з'ясовують наявність тих чи інших функціональних груп;

− одержують інформацію про будову молекул.

3. Повний набір основних частот коливань вільної молекули потрібний для статистичних розрахунків термодинамічних функцій і констант рівноваги реакцій в газовій фазі.

4. Коливальні спектри дуже чутливі до найменших змін структури і силового поля молекули, тому ці методи дозволяють вивчати міжмолекулярну взаємодію.

5. Коливальну спектроскопію успішно використовують і в аналізі. Інтенсивність смуг залежить від концентрації речовини: $A = \varepsilon l C$.

6. ІЧ спектроскопію використовують для дослідження різного роду рівноваг і кінетики реакцій. Діапазон частот і характеристичний час методу дозволяє фіксувати і вивчати молекулярні стани, час життя яких $>10^{-12}$ с.

7. Важливою перевагою методів ІЧ спектроскопії є можливість вивчати неорганічні і органічні речовини в будь-якому агрегатному стані. Для дослідження достатньо міліграмових кількостей речовини. Під час дослідження зразок не руйнується.

8. Розроблено високоефективні ІЧ спектрометри, які "знімають" спектр всього за 10^{-7} с.

Коливання молекул в наближеннях гармонійного і ангармонійного осциляторів

Коливання ядер в першому наближенні математично розглядають на моделі *гармонійного осцилятора* − дві точкові маси (атоми), що з'єднані пружиною (хімічним зв'язком). Коливальна енергія молекули квантується (може приймати лише *дискретні* значення). Енергії квантових коливальних станів:

$$E_\upsilon = E_{кол} = h\nu(\upsilon + 12),$$

де υ – коливальне квантове число (0, 1, 2 ...), ν – частота коливань осцилятора.

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}}, \text{ Гц}$$

Коливальна енергія молекули залежить від силової сталої (характеристики зв'язку), приведеної маси і може змінюватись лише дискретно.

Різниця енергій двох сусідніх коливальних рівнів не залежить від коливального квантового числа υ:

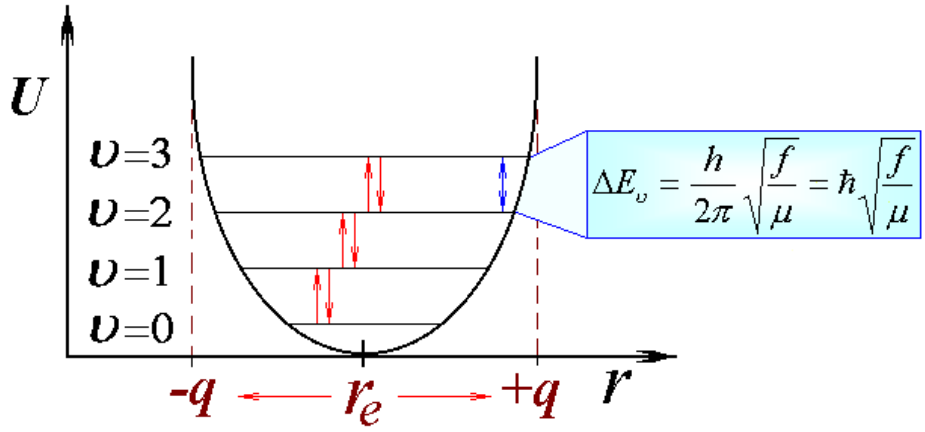


Рис. 2. Крива потенціальної енергії двохатомної молекули в наближенні гармонійного осцилятора

Проте коливання реальної молекули відрізняються від моделі гармонійного осцилятора. По-перше, сили не є симетричними: для стиснення зв'язку необхідно більше зусилля, ніж для розтягнення. По-друге, силова стала (*f*) в міру віддалення ядер зменшується, а при великих значеннях *r* взагалі падає до нуля (зв'язок "рветься").

Енергія ангармонійного осцилятора:

$$E_\upsilon = h\nu_O(\upsilon + \tfrac{1}{2}) - h\nu_O\chi(\upsilon + \tfrac{1}{2})^2,$$

А різниця енергій двох сусідніх коливальних рівнів становить:

$$\Delta E_\upsilon = h\nu_O[1 - 2\chi(\upsilon + 1)],$$

де χ − *коефіцієнт ангармонічності*, який характеризує відхилення осцилятора від закону Гука.

Для ангармонійного осцилятора різниця енергій сусідніх коливальних рівнів (*ΔE*) не є однаковою, а в міру росту квантового числа *υ* щоразу зменшується.

При ангармонічних коливаннях з ростом *υ* силова стала (*f*) і частота коливань *ν* зменшуються згідно рівняння аж до моменту дисоціації, коли *f* і *ν* стають рівні нулю, а потенціальна енергія осцилятора перетворюється у кінетичну енергію фрагментів молекули − продуктів дисоціації. Тому часто використовують символ f_o *і* ν_0, що визначають силову сталу та частоту коливань на нульовому коливальному рівні з *υ*=0.

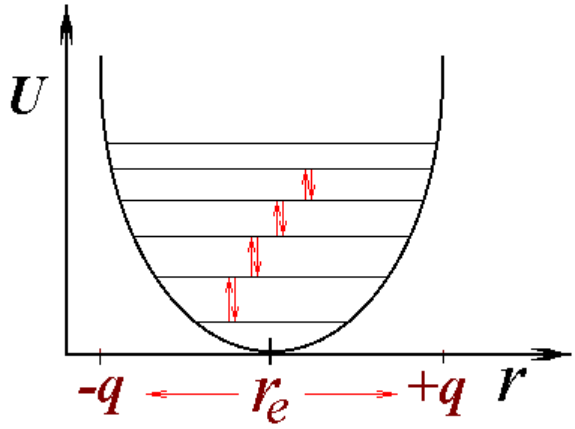


Рис. 3. Крива потенціальної енергії ангармонійного осцилятора

Крива потенціальної енергії ангармонійного осцилятора не є параболою. Її часто апроксимують *функцією Морса* (рис.4, крива 2):

$$U(q) = D(1 - e^{-\beta \cdot q})^2,$$

де D − енергія дисоціації молекули, β – стала.

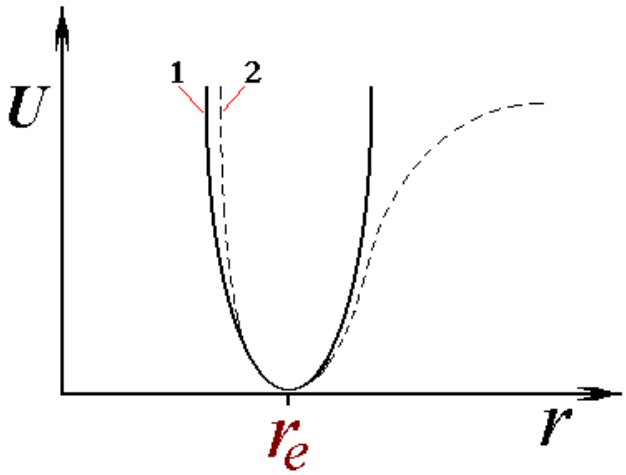


Рис. 4. Крива потенціальної енергії гармонійного (1)
та ангармонійного (2) осциляторів

Порівняння кривих Морса для реальних молекул показує, що в області малих значень коливальної енергії наближення гармонійного осцилятора незначно відріз-няється від ангармонійного. Суттєві відмінності з'являються в області значень коливальної енергії вищих коливальних рівнів. За звичайних умов (кімнатні температури) молекули перебувають на нижчих коливних рівнях, тому часто використовують наближення гармонійного осцилятора.

Правила відбору в ІЧ спектроскопії

1. *Загальне правило* − різниця енергій коливальних рівнів повинна дорівнювати енергії кванта випромінювання: $\Delta E = h\nu$.
2. В ІЧ спектрі проявляються лише ті коливальні переходи, при яких змінюється *дипольний момент* (μ) молекули.
3. Для гармонійного осцилятора дозволеними є переходи з

$$\Delta\upsilon = 1 \quad (0\rightarrow1,\ 1\rightarrow2,\ 2\rightarrow3,\ 3\rightarrow4 \text{ і т.д.}).$$

Проте внаслідок ангармонійності реальних молекул часто спостерігається "порушення" *квантового правила відбору* − зростає ймовірність переходів, для яких квантове число змінюється більш, ніж на одиницю:

$$\Delta\upsilon = \pm1, \pm2, \pm3, \ldots$$

Перехід $\Delta\upsilon = \pm1$ називають *основною частотою* (основний тон) − він найбільш ймовірний і відповідна смуга найінтенсивніша.

Перехід $\Delta\upsilon = \pm2$ називають *першим обертоном* − його інтенсивність приблизно на порядок менша.

Перехід $\Delta\upsilon = \pm 3$ називають *другим обертоном* − інтенсивність ще менша і т.д.

Серед усіх переходів найважливіші ті, що відбуваються з нульового ($\upsilon=0$) рівня, оскільки при кімнатній температурі (а саме в таких умовах здебільшого виконують дослідження) вищі коливальні рівні практично незаселені. Наприклад для CO при 298 К лише близько 0,003% молекул перебувають на першому коливальному рівні (υ=1), а на вищих − ще менше.

При високих температурах, коли зростає заселеність вищих коливальних рівнів, у спектрі з'являються смуги "ненульових" переходів − це так звані *гарячі лінії*.

Нормальні коливання

Для нелінійних молекул є 3n-6, для лінійних молекул 3n-5 ступенів свободи молекули (нормальних коливань). Нормальне коливання − це незалежне зміщення атомів в молекулі, при якому положення центру маси не змінюється.

На відміну від трансляції та обертання, які є *зовнішніми* рухами, коливання є *внутрішніми* рухами молекули.

1. Нормальне коливання − це *одночасний рух* усіх атомних ядер молекули, що відбувається з *однаковою частотою* і узгоджено за фазою.

2. Нормальне коливання детально описується за допомогою нормальної коор-динати q_i. Ця координата описує рух усіх атомних ядер в *i*-му нормальному коливанні. Кожному нормальному коливанню відповідає одна нормальна коорди-ната. Нормальна координата − це переважно складна математична функція кутів і довжин зв'язків.

3. Хоч при нормальних коливаннях всі атомні ядра одночасно коливаються з однаковою частотою і в узгодженій фазі, однак амплітуди їх відхилень від положення рівноваги можуть бути різними.

4. Кожному нормальному коливанню відповідає одне коливальне квантове число υ_i, а всіх цих чисел є 3n-6(5).

5. Симетрія нормального коливання визначається симетрією молекули.

6. Нормальні коливання є взаємно ортогональними, тобто незалежними один від другого. Такі коливання не зазнають взаємного впливу і не обмінюються енергією.

Типи нормальних коливань

Коливання за поділяються на *валентні* (коливання, що приводять до зміни довжин зв'язків), *деформаційні* (супроводжуються зміною кутів між зв'язками), а також на *симетричні* і *асиметричні* (рис. 5).

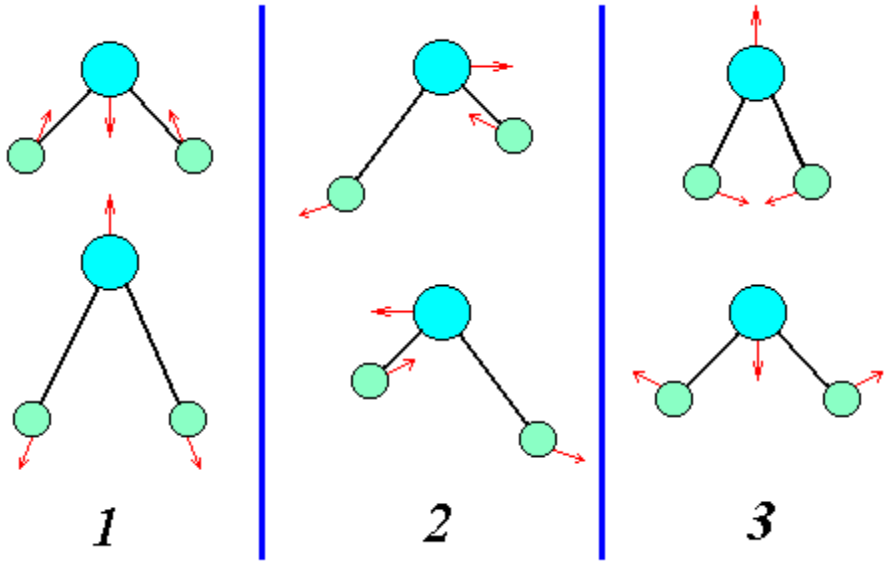


Рис. 5. Типи коливань молекули води

1 − валентне симетричне коливання. Хоч вважається, що при валентних коливаннях змінюються лише довжини зв'язків, однак насправді має місце і деяка зміна кута (для збереження положення центру мас молекули);

2 − валентне асиметричне коливання. Слід зазначити, що при асиметричному коливанні втрачається симетрія молекули. Це може мати значні наслідки, наприклад появу дипольного моменту;

3 − деформаційне симетричне коливання. Енергія (і частота) деформаційних коливань є нижчою, порівняно з валентними.

Якщо в молекулі є вісь власного обертання третього (C_3) або ще вищого порядку, то вона має *двічі вироджене* нормальне коливання (тип симетрії Е). Якщо в молекулі є більш ніж одна вісь C_3, то вона має і *тричі вироджене* коливання.

Щоб зрозуміти, що означає "*вироджене коливання*" розглянемо молекулу вуглекислого газу − CO_2 (рис. 5).

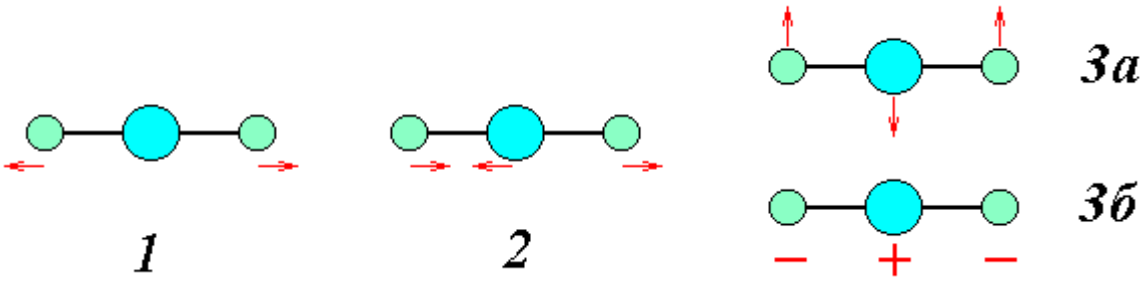


Рис. 6. Типи коливань молекули CO_2
("+" вказує на рух до нас, а "-" – від нас)

- ***1*** − валентне симетричне нормальне коливання;
- ***2*** − валентне асиметричне нормальне коливання;
- ***3а, 3б*** − це двічі вироджене деформаційне коливання, що відбуваються у взаємно перпендикулярних площинах (хоча насправді є безліч деформаційних коливань, які відрізняються лише напрямком коливань, що відбуваються перпендикулярно до осі молекули).

Позначення різних типів коливань

1-й спосіб.

Всі нормальні коливання зображають символами ν_n, де n − 1, 2, 3 ... в порядку зменшення їхньої частоти. Повносиметричне нормальне коливання найвищої частоти зображають як ν_1. Повносиметричне нормальне коливання меншої частоти як ν_2 і т.д. Після віднесення всіх симетричних коливань переходять до нумерації асиметричних, теж в порядку зниження частоти (при цьому не розрізняють валентних і деформаційних коливань − поділ відбувається лише по частотній характеристиці). Виняток з цього правила є для деформаційного коливання лінійної молекули, якому завжди приписують символ ν_2.

2-й спосіб.

Нормальні коливання позначають символами, які відображають тип коливань:

ν − валентні коливання;

δ − деформаційні плоскі коливання;

π − деформаційне неплоскі коливання;

Нижні індекси *s* і *as* вказують відповідно на симетричні і асиметричні коли-вання, а індекс *d* використовують для вироджених коливань. Наприклад:

ν_{as} – валентне асиметричне нормальне коливання.

Для окремих груп атомів використовують ще свої назви коливань. Наприклад для метиленової групи $-CH_2-$ характерні 4 типи деформаційних коливань: *ножицеві*, *маятникові*, *віяльні* та *крутильні* та (рис. 6):

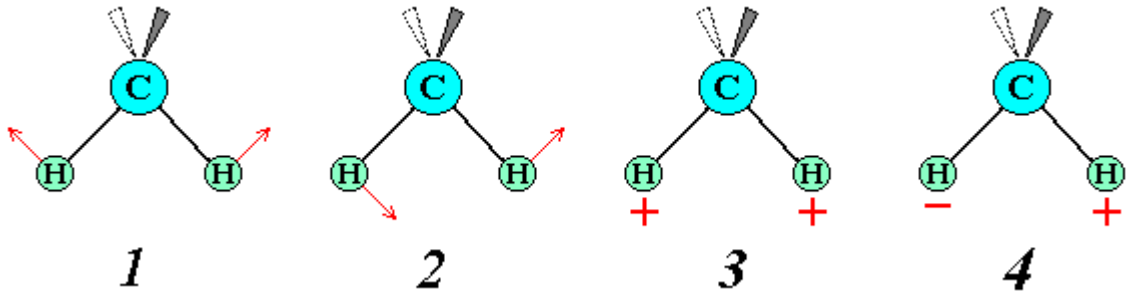


Рис. 6. Типи деформаційних коливань метиленової групи:
1 – ножицеве, ***2*** – маятникове, ***3*** – віяльне, ***4*** – крутильне

3-й спосіб.

Базується на понятті симетрії коливань:.

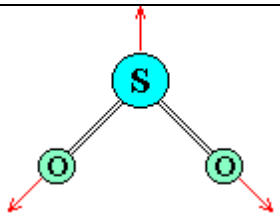
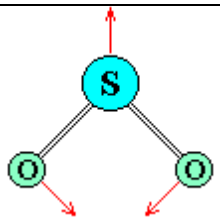
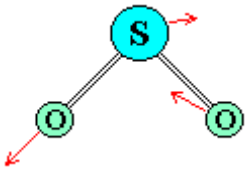
– якщо при нормальному коливанні не втрачається жоден елемент симетрії молекули, то воно називається *повносиметричним*.

– якщо молекула має ряд елементів симетрії, то нормальні коливання поділяють на типи в залежності від числа і характеру елементів симетрії, що при цьому зберігаються. Практично, це можна зробити, виконуючи операції симетрії над стрілками, що показують зміщення атомів у молекулі при нормальному коливанні.

Для прикладу розглянемо молекулу SO_2 (табл.1):

Таблиця 1.

Нормальні коливання молекули SO_2

Форма НК	Назва НК	ν, см$^{-1}$	Способи позначень		
			1-й	2-й	3-й
	валентне симетричне	1151	ν_1	ν_s	A_1
	деформаційне	519	ν_2	δ	A_1
	валентне асиметричне	1361	ν_3	ν_{as}	B_2

Характеристика ІЧ спектрів

Діапазон ІЧ випромінювання 10-15000 см$^{-1}$ можна поділити на кілька областей:

- 100-400 см$^{-1}$ - дальня ІЧ область,
- 400-4000 см$^{-1}$ середня,
- 4000-15000 см$^{-1}$- ближня.

В дальню ІЧ область потрапляють практично тільки коливання зв'язку С-Ме. Ближню область використовують іноді для кількісного аналізу.

Спектр органічної сполуки лежить в діапазоні від 400-4000 см$^{-1}$ і дозволяє ідентифікувати ці сполуки.

Середня ІЧ область є найбільш інформативною для органічної хімії і називається фундаментальною. У свою чергу ця область поділяється на

- область «відбитків пальців» (700-1500 см$^{-1}$)
- область характеристичних смуг (1500-4000 см$^{-1}$).

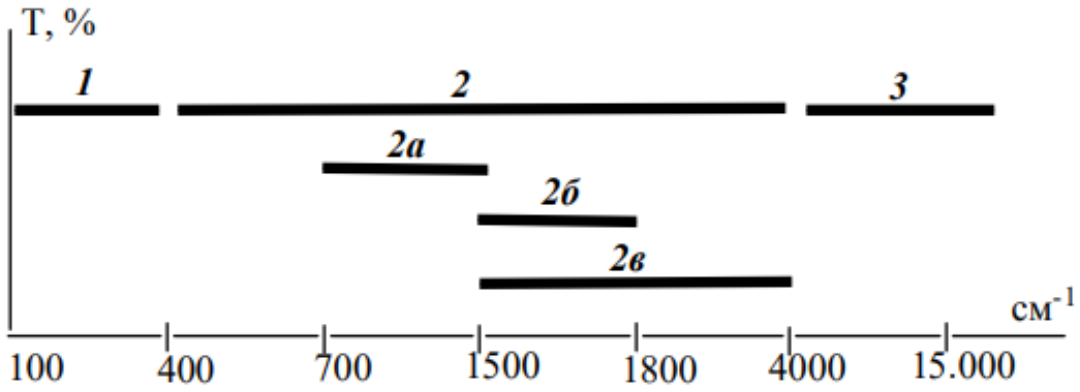


Рис. 7. Діапазони ІЧ спектру: 1-дальня, 2-середня, 2а-область відбитків пальців, 2б-область внутрішньомолекулярних взаємодій, 2в-область характеристичних смуг, 3-ближня ІЧ область

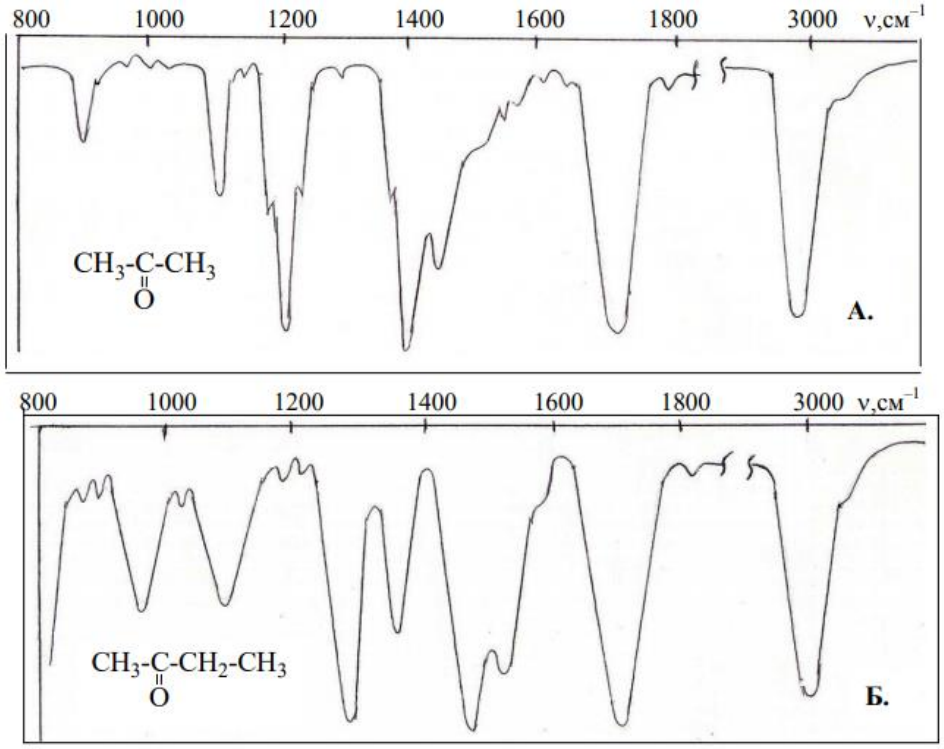


Рис. 8. ІЧ спектри: А -ацетона, Б -бутанона

В області відбитків пальців (700-1500 $см^{-1}$) лежать смуги поглинання скелета органічної молекули, що містить зв'язки С-С, С-О, С-N (для цієї області не характерні коливання, що належать окремим зв'язкам). Характер спектра в цьому інтервалі частот істотно змінюється при невеликих відмінностях в спектрі сполук, тому що кожній сполуці властивий характерний лише для неї набір смуг поглинання. Його можна використовувати, щоб розрізнити між собою молекули, що володіють однаковою функціональною групою. Наприклад, ацетон і бутанон мають

ІЧ спектри, які не можна відрізнити в області характеристичних смуг. Однак в області відбитків пальців їх спектри істотно відрізняються (рис. 8).

Ця область дозволяє ідентифікувати структурні ізомери. Наприклад, гексан і ізогексан істотно відрізняються набором смуг поглинання саме в цій області (рис. 9).

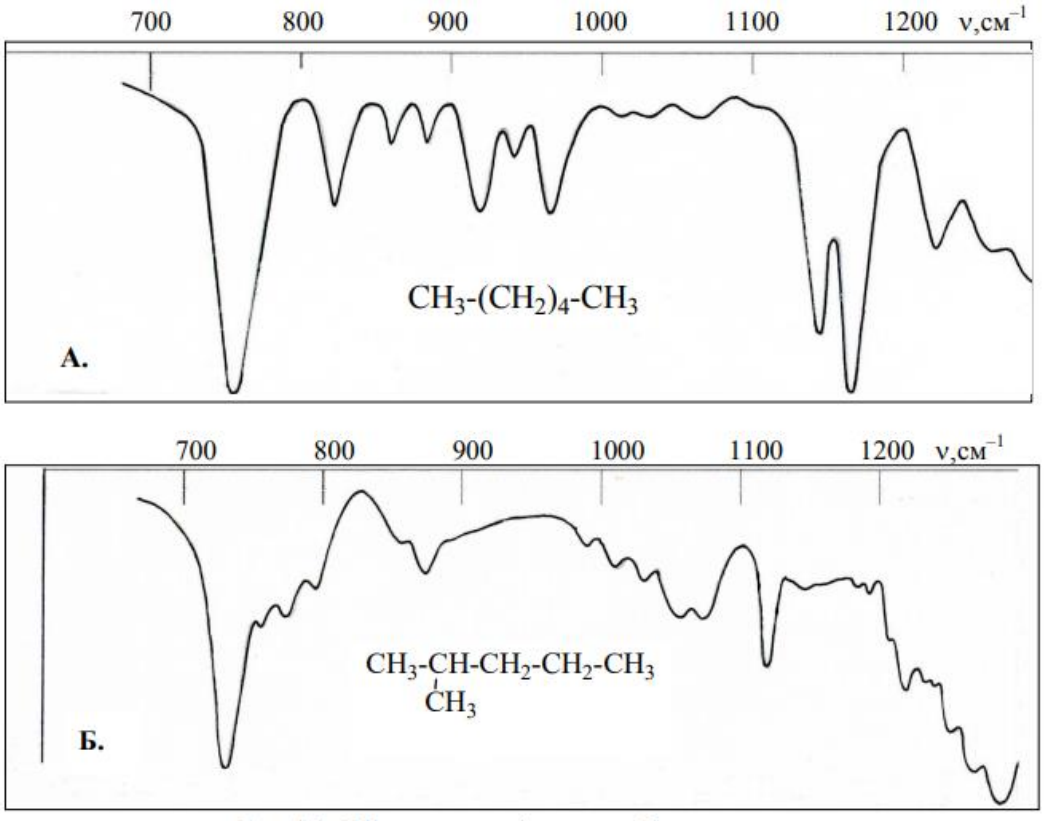


Рис. 9. ІЧ спектри: А -гексана, Б –ізогексана

Область від 1500 до 1800 $см^{-1}$ використовується для вивчення внутрішньомолекулярних взаємодій.

В діапазоні 1500-4000 $см^{-1}$ лежать коливання всіх основних функціональних груп, тому вона носить назву області характеристичних смуг або функціональних груп. Ці групи поводяться ніби ізольовано і незалежно від іншої частини молекули, тому їх частоти поглинання мало змінюються при переході від однієї сполуки до іншої. Характеристичними можуть бути смуги, що відповідають як валентним, так і деформаційних коливанням.

Характеристичні смуги найважливіших груп органічних сполук наведені на рис. 10. Як правило, кожному структурному фрагменту молекули, кожній функціональній групі відповідає кілька

характеристичних смуг в різних областях спектру. Наявність смуг в кожній характерною для даної групи області спектра є достовірним доказом присутності цієї групи в досліджуваному з'єднанні.

Рис. 10. Діапазон характеристичних смуг органічних сполук.

Аналіз характеристичних смуг спектра дозволяє визначити наявність в сполуках структурних фрагментів і функціональних груп. Слід пам'ятати, що віднесення кожної смуги до певного типу коливань на підставі смуг не коректні, тому що не всі наявні в ІЧ спектрах смуги є характеристично. Відсутність тієї чи іншої характеристичної смуги в спектрі ще не є достатнім доказом відсутності відповідної групи або зв'язку в молекулі, тому що смуга в спектрі може не проявлятися, наприклад, внаслідок "заборони" по симетрії.

Абсолютна інтенсивність смуг поглинання в ІЧ спектрі не дуже важлива, як в УФ спектрі, і зазвичай її взагалі не вимірюють. Як правило, смуги поглинання за їх інтенсивністю поділяють на сильні, середні, слабкі. Як правило, чим більший дипольний момент зв'язку або групи, тим інтенсивніша відповідна смуга поглинання.

ІЧ спектри можна отримати з кількістю речовини 0.5-3 мг. Існують методи для проведення досліджень за допомогою ІЧ спектрів речовин, що знаходяться в будь-якій формі, включаючи пароподібну.Чисті рідини легко дослідити у вигляді тонких капілярних плівок, які можна отримати роздавлюванням краплі рідини між двома пластинками. Найбільш прийнятним методом роботи з твердими речовинами є розтирання кількох міліграмів з краплею медичного парафіну або суспензування речовини в таблетці галогенідів лужних металів (KBr, KC1).

Один міліграм зразка розтирають в 300 мг KBr і потім піддають значному стисненню в металевій формі; отримують безбарвну таблетку галогеніду металу, що містить тонкодиспергована речовина.

Спектри, отримані для розчинів, дають найбільш цінні дані про частоти та інтенсивності, тому що молекули розчиненої речовини одноманітно оточені молекулами розчинника. Вимірювання, проведені з різними речовинами, розчиненими в одному і тому ж розчиннику і на одному і тому ж приладі, можна порівнювати безпосередньо.

Структурно-груповий аналіз коливальних спектрів

Окремим функціональним групам чи окремим хімічним зв'язкам у коливальних спектрах відповідають смуги у досить вузькому діапазоні частот. Так, наприклад, більшість сполук, молекули яких містять карбонільну групу (>C=O), в ІЧ спектрі завжди містять інтенсивну смугу при ≈1700 $см^{-1}$. Для всієї сукупності сполук з цією групою інтервал частот, що відповідає валентному коливанню C=O, є досить широким: 1850-1650 $см^{-1}$, однак в межах класів сполук цей інтервал досить вузький:

Клас сполук	**$\nu_{C=O}$, $см^{-1}$**
карбонові кислоти RCOOH	1800-1740
складні ефіри RCOOR'	1750-1735
кетони RCOR'	1725-1705
ароматичні альдегіди ArCOH	1710-1685

Нормальне коливання – це коливання усієї молекули, це синхронне коливання усіх атомних ядер з однаковою частотою. Однак окремі нормальні коливання в значній мірі *локалізовані* на певних зв'язках, групах чи структурних фрагментах. При таких нормальних коливаннях амплітуди відхилень ядер цих груп значно відрізняються (у порівнянні з рештою молекули). При цьому спостережувані частоти (смуги у спектрі) вважають *груповими* чи *характеристичними* частотами.

Згадаємо формулу частоти коливань

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}}, \text{ Гц.}$$

Групові частоти проявляються для фрагментів (зв'язків), які містять порівняно легкі атоми (H):

-OH, $-NH_2$, -NH, -CH, $-CH_2$, $-CH_3$

чи, навпаки, відносно важкі атоми (Cl, Br, I):

-CCl, -CBr, -CI,

тобто характеристичність проявляється для фрагментів молекули, які суттєво відрізняються від інших за приведеною масою:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Характеристичні (групові) частоти властиві ще групам з кратними зв'язками:

-C=C-, -C=O, -C≡C-, -C≡N,

Такі фрагменти суттєво відрізняються за силовою сталою (f).

Якщо атоми в молекулі є близькими за масою і сполучені одинарними зв'язками приблизно однакової "міцності", то амплітуди їх відхилень при коливаннях відрізняються незначно. Виділити групові частоти неможливо, і для таких систем є поняття "скелетні коливання".

Згідно концепції структурно-групового аналізу молекулу "розділяють" на окремі групи (фрагменти, зв'язки) і коливання атомів цих груп вважають незалежними (від решти молекули), тобто приписують їм певну частоту (смугу) у спектрі.

При цьому певній функціональній групі може відповідати декілька характеристичних частот, що відповідають різним коливанням атомів цієї групи. При аналізі коливальних спектрів потрібно знаходити всі можливі частоти даної групи, співвідношення їхніх інтенсивностей, врахувати оточення групи та її *локальну симетрію*.

Наприклад група $-AX_2$ має локальну симетрію C_{2v}, а відповідна молекула

$R-AX_2$ (де R – решта молекули) має 6 (за правилом 3n-6) нормальних коливань, які можуть локалізуватись на цьому фрагменті.

Для функціональних груп у довідниках можна знайти інформацію про характеристичні частоти: тип коливань (валентне, деформаційне), діапазон частот (в $см^{-1}$) та відносну інтенсивність (сильна, середня, слабка, змінна).

Наявність певної смуги у спектрі не завжди можна однозначно віднести до певної функціональної групи. Груп, які дають характеристичні частоти, є багато, і окремі смуги різних груп можуть

перекриватись. Наприклад, смуга з ν = 1450 $см^{-1}$ може відповідати одному з таких коливань:

- δ_{N-H} (аміни, іони амонію, аміди і т.п.)
- $\nu_{N=N}$ (з несиметричними замісниками)
- δ_{C-H} (при sp^3-гібридизованому карбоні)

Тому, аналіз спектрів повинен бути комплексним. Потрібно шукати всі характеристичні частоти, які відповідають цільовій структурі молекули. Крім того потрібно враховувати відносні інтенсивності смуг в ІЧ та КР спектрах. Так, наприклад, валентне коливання C=C (≈1600 $см^{-1}$) інтенсивне в КР спектрі, а в ІЧ досить слабке, а при симетричному розташуванні замісників – взагалі відсутнє. І навпаки, валентне коливання >C=O дуже інтенсивне в ІЧ і слабке в КР спектрі.

Структурний аналіз на основі ІЧ спектрів

Переважно аналізують ділянку 4000-700 $см^{-1}$. Найбільш характеристичні смуги (які легко ідентифікувати) розташовуються на ділянці 4000-1500 $см^{-1}$. В діапазоні 1500-700 $см^{-1}$ форма спектрів ускладнена, виокремити групові смуги важко, бо там же є багато інтенсивних нехарактеристичних смуг, форма і положення яких є дуже індивідуальні для кожної сполуки. Тому діапазон 1500-700 $см^{-1}$ ("*ділянка відбитків пальців*") використовують при ідентифікації речовини, а також для підтвердження наявності груп з високочастотними коливаннями, як додатковий доказ.

Розглянемо окремі типи груп атомів.

Водневі групи

Внаслідок малої приведеної маси (μ) їх коливанням відповідають відносно високі частоти 4000-2000 $см^{-1}$

група -OH-

ν_{OH} = 3650-3500 $см^{-1}$

Утворення водневих зв'язків між молекулами понижує частоту ν_{OH} і викликає появу іншої широкої смуги, яка у дуже стійких асоціатів простягається аж до 2500 $см^{-1}$.

групи $-NH_2$, -NH-

ν_{NH} = 3520-3250 $см^{-1}$

Для первинних амінів ця смуга розщеплюється і дає два близькорозташовані піки, які відповідають симетричному і асиметричному валентному коливанню $-NH_2$.

Деформаційні коливання аміногруп:

δ_{NH} = 1650-1590 $см^{-1}$ δ_{NH_2} = 1570-1510 $см^{-1}$

групи $-CH_3$, $-CH_2$, -CH-

ν_{CH} = 3000-2800 $см^{-1}$ $C(sp^3)$-H (парафінові вуглеводні)

$\nu_{=CH_2}$ = 3100-3050 $см^{-1}$ $C(sp^2)H_2$ (етиленові вуглеводні, кінцева $=CH_2$ група)

$\nu_{=CH-}$ = 3050-3000 $см^{-1}$ $C(sp^2)$-H (етиленові вуглеводні, внутрішня =CH група, а також $\nu_{=CH-}$ ароматичних вуглеводнів Ar-H)

$\nu_{CH} \approx 3300$ $см^{-1}$ C(sp)-H (ацетиленові вуглеводні)

Деформаційні коливання цих груп мають значно менші частоти, ніж валентні – більшість з них проявляється при <1500 $см^{-1}$ – "області відбитків пальців". Однак метильна група має смуги деформаційних коливань у середній ділянці спектру:

δ_{s,CH_3} = 1380-1370 $см^{-1}$ δ_{as,CH_3} = 1470-1430 $см^{-1}$

Також ножицеве деформаційне коливання метиленової групи ($-CH_2-$):

δ_{CH_2} = 1485-1445 $см^{-1}$

Валентні коливання кратних зв'язків

В угрупуваннях типу A=B та A≡B, де атомами є C, O, N, приведена маса майже однакова, однак є суттєва різниця у силових сталих в порівнянні з одинарними зв'язками. Тому такі угрупування дають характеристичні частоти у коливальних спектрах.

Якщо молекула має спряжені кратні зв'язки (-C=C-C=C-), то це призводить до зменшення їхніх групових частот (на 30-40 $см^{-1}$) порівняно з ізольованими кратними зв'язками. Пониженими також є частоти валентних коливань "полуторних" зв'язків ароматичних кілець, які проявляються у спектрі характерним "гребінцем".

Інтенсивності смуг в ІЧ спектрі залежать від природи атомів:

C=O, N=O, S=O – дають високоінтенсивні смуги і легко виявляються

C=C, N≡N, N=N – дають середні або слабкі смуги, а з симетричними

замісниками – взагалі не проявляються в ІЧ спектрі

Майже всі характеристичні смуги фрагментів з подвійними зв'язками розташовані у центральній ділянці ІЧ спектру: 2000-1500 $см^{-1}$.

Через малу інтенсивність смуги $\nu_{C=C}$ (1670-1640 $см^{-1}$), наявність цього фрагменту потрібно додатково підтверджувати смугами валентних коливань $\nu_{=C-H}$ чи $\nu_{=CH_2}$.

Кумульовані подвійні зв'язки **(C=C=C):**

$\nu_{as,\ C=C=C} \approx 1950$ $см^{-1}$ $\nu_{s,\ C=C=C} \approx 1060$ $см^{-1}$

Карбонільні сполуки **(C=O):**

$\nu_{C=O}$ = 1850-1650 $см^{-1}$ (дуже інтенсивні смуги). Найчастіше 1750-1700 $см^{-1}$.

Азотисті аналоги карбонільних груп **(C=N, N=O)** мають дещо нижчі частоти валентних коливань:

$\nu_{C=N}$ = 1690-1630 $см^{-1}$

$\nu_{N=O}$ = 1680-1500 $см^{-1}$

Фрагменти з потрійними зв'язками **(C≡N, C≡C)** мають найбільші значення силових сталих і тому їм відповідають високі частоти валентних коливань:

$\nu_{C\equiv N} \approx \nu_{C\equiv C}$ = 2260-2100 $см^{-1}$

"Кінцевий" потрійний зв'язок (-C≡CH) проявляється у вужчому діапазоні:

$\nu_{C\equiv CH}$ = 2140-2100 $см^{-1}$.

Порядок виконання структурного аналізу ІЧ спектрів

1. Якщо немає жодної інформації про структуру речовини, то аналіз ІЧ спектру розпочинають з ділянки >1500 $см^{-1}$, де проявляються групові частоти.

2. Як вихідний репер (опорна смуга) для початкової орієнтації використовують групу інтенсивних смуг ν_{CH} алкільних груп (3000-2800 $см^{-1}$). Відсутність смуг на цій ділянці вказує на відсутність C_{sp^3}-H груп – досить рідкісний випадок.

3. Далі розглядають ділянку 3100-3000 $см^{-1}$ – там є смуги валентних коливань =C-H, $=CH_2$ і Ar-H, а також циклопропану.

4. На ділянці 3700-3100 $см^{-1}$ є такі смуги:

$\nu_{\equiv C\text{-}H} \approx 3300$ $см^{-1}$ (алкіни з некінцевим потрійним зв'язком)

$\nu_{O\text{-}H} \approx 3650\text{-}3500$ $см^{-1}$ (викликає появу іншої широкої смуги, яка може простягатись аж до 2500 $см^{-1}$)

ν_{NH} = 3520-3250 $см^{-1}$ (для первинних амінів ця смуга розщеплюється і дає два близькорозташовані піки)

5. Далі розглядають ділянку 2800-2500 $см^{-1}$. Тут проявляються валентні коливання метоксильної групи $O\text{-}CH_3$, метил- і диметиламіногруп $-NH\text{-}CH_3$, $-N(CH_3)_2$, альдегідного C-H зв'язку і S-H меркаптосполук.

6. Наступна ділянка – 2500-2000 $см^{-1}$ є надзвичайно важливою для аналізу. Там знаходять смуги валентних коливань груп з потрійними зв'язками: C≡C і C≡N. Їхня інтенсивність дуже залежить від замісників. Часто ці смуги мають два чи навіть більше максимумів. На цій же ділянці проявляються смуги ціанатів та тіоціанатів.

7. В області 2000-1500 $см^{-1}$ проявляються валентні коливання груп з подвійними C=C, C=O і C=N зв'язками: алкени, ароматичні вуглеводні, їх азотисті аналоги (іміни, гідразони, оксими і т.д.), карбонові кислоти і їхні похідні (складні ефіри, аміди, гідразиди, ангідриди, галогенангідриди і т.д.), гетероциклічні сполуки. Тут також є інтенсивні смуги асиметричних валентних коливань групи $-NO_2$.

8. "Ділянка відбитків пальців" сама малоінформативна, бо важко піддається інтерпретації. Деколи тут знаходять високоінтенсивні смуги валентних коливань груп $-NO_2$, $-SO_2$, S=O, C-O, N-O, але майже завжди наявність цих груп потрібно ще підтверджувати смугами основної ділянки (4000-1500 $см^{-1}$).

Як вже зазначалось, слід бути дуже обережним при віднесенні певної смуги до тої чи іншої функціональної групи – завжди потрібно шукати додаткових підтверджень.

ІЧ СПЕКТРИ ОСНОВНИХ КЛАСІВ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Алкани

ІЧ спектри алканів характеризуються появою смуг поглинання, зумовлених зв'язками С-С і С-Н (CH_3 3000-2800 $см^{-1}$, CH_2 1400-1300 $см^{-1}$, С-Н ~ 700 $см^{-1}$) (рис. 11).

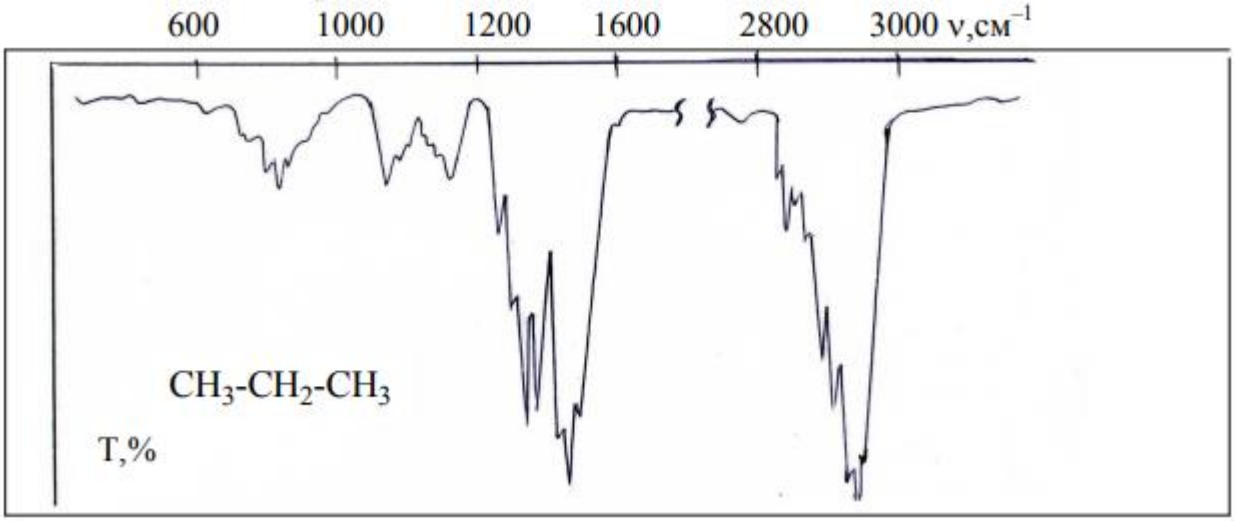


Рис. 11. ІЧ спектр пропану

Поглинання в області 3000-2800 $см^{-1}$ проявляється у вигляді складної смуги поглинання. Положення смуг в цій області зберігається у всіх типів аліфатичних вуглеводнів. Інтенсивність цих смуг залежить від кількості CH_2 і CH_3 груп в молекулі. Накопичення CH_2 груп сприяє збільшенню інтенсивності смуги поглинання 3000-2800 $см^{-1}$, в той час як інтенсивність смуги CH_3 змінюється мало. Ця властивість використовується для групового і кількісного аналізу вуглеводнів, бензинів (рис. 12).

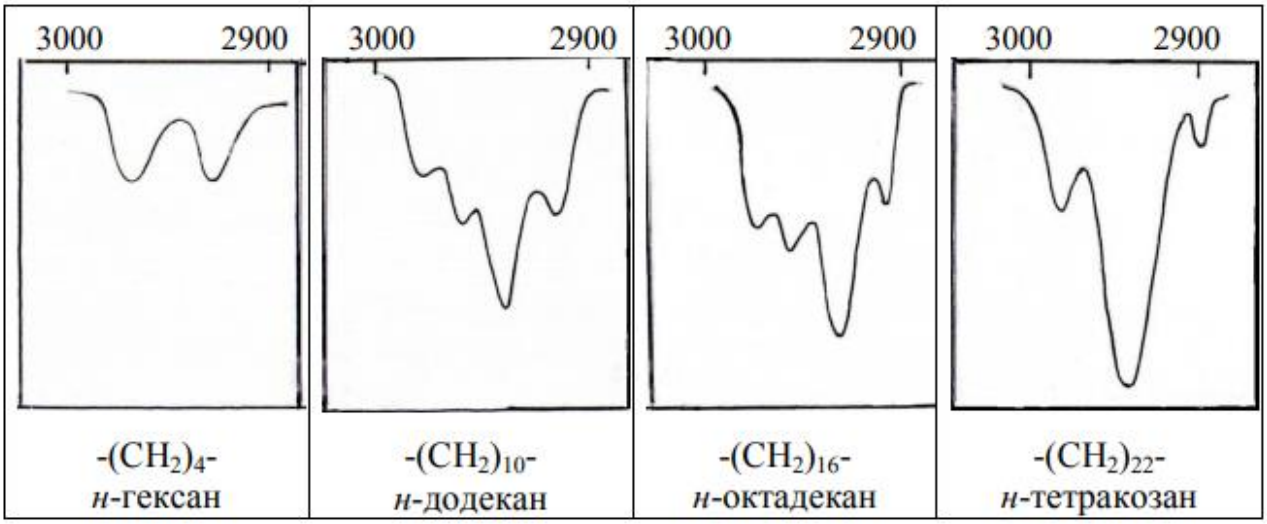
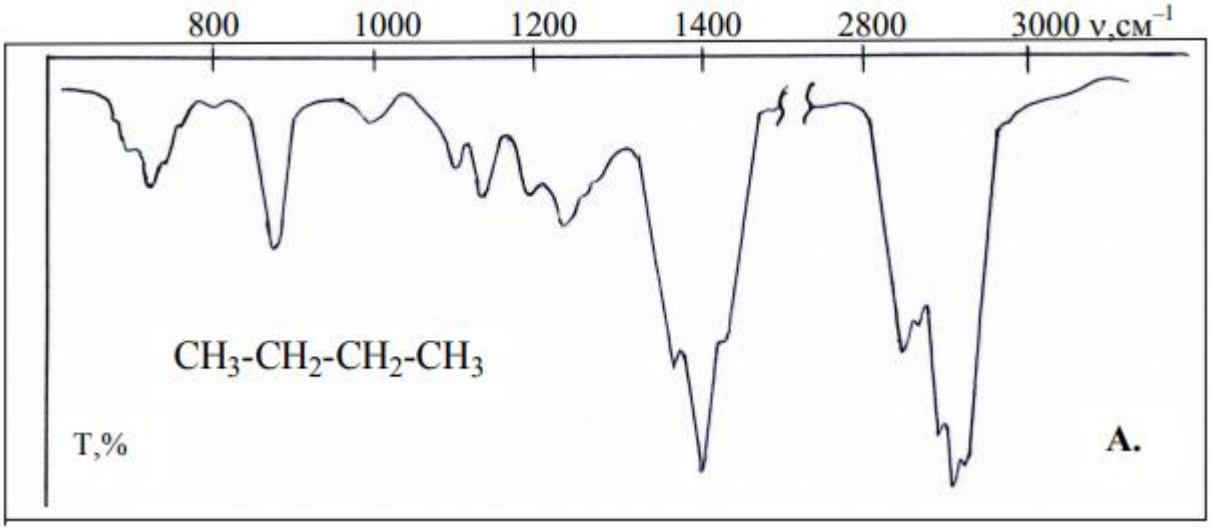


Рис.12. Поглинання нормальних вуглеводнів в області 3000-2900 $см^{-1}$

Поглинання в області 1400-1300 $см^{-1}$ і ~ 700 $см^{-1}$ обумовлено деформаційними коливаннями CH_3 і CH_2 груп; вони рідко використовуються для ідентифікації через малу інтенсивність.

За ІЧ спектрами в області «відбитків пальців» можна ідентифікувати ізомерні алкани, визначення яких іншими шляхами має серйозні труднощі, наприклад, гексан і ізогексан (рис. 9), бутан і ізобутан (рис. 13). При наявності в алканах ізопропільного угрупування в спектрі з'являється смуга при 1170-1145 $см^{-1}$, третбутилового при 1255 і 1210 $см^{-1}$; четвертинному атому Карбону відповідають смуги при 1215 і 1195 $см^{-1}$.



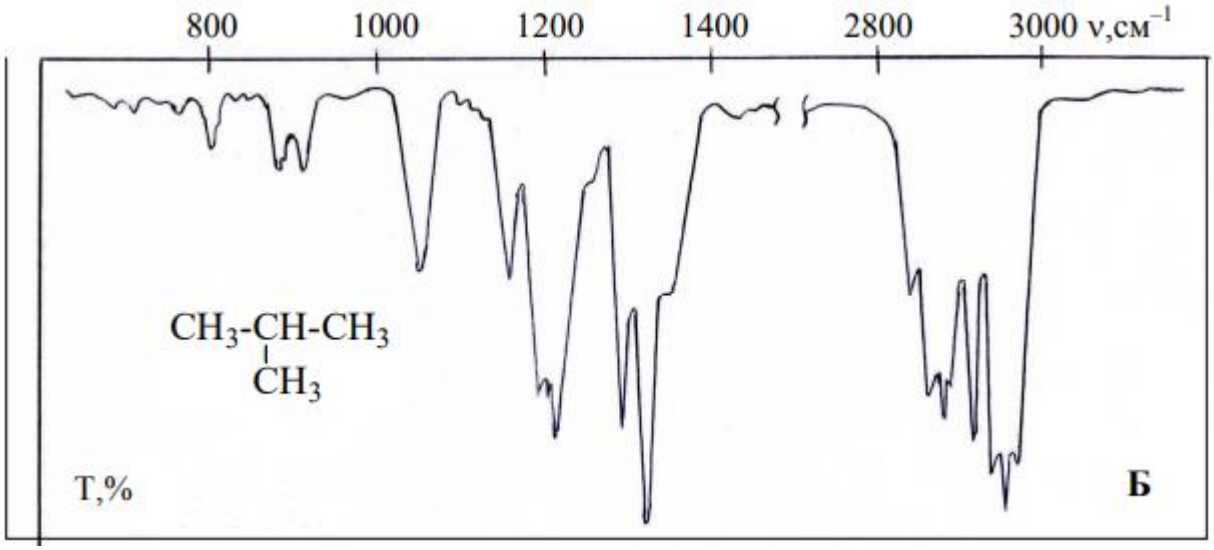


Рис.13. ІЧ спектри бутану (А) і ізобутану (Б)

Положення смуги CH_2 групи в області 800-700 $см^{-1}$ залежить від довжини вуглецевого ланцюга і використовується для виявлення поліметіленових ланцюгів, наприклад, CH_2 група в етильному радикалі проявляється в діапазоні 790-770 $см^{-1}$, в пропільному 740-730 $см^{-1}$, в бутильному 730-720 $см^{-1}$.

Циклоалкани

Спектри циклоалканов майже ідентичні спектрами відповідних алканів. Частота νCH_2 зростає зі збільшенням напруженості кілець, наприклад, у циклопропана смуги νCH_2 спостерігається при 3040 $см^{-1}$ (рис.14).

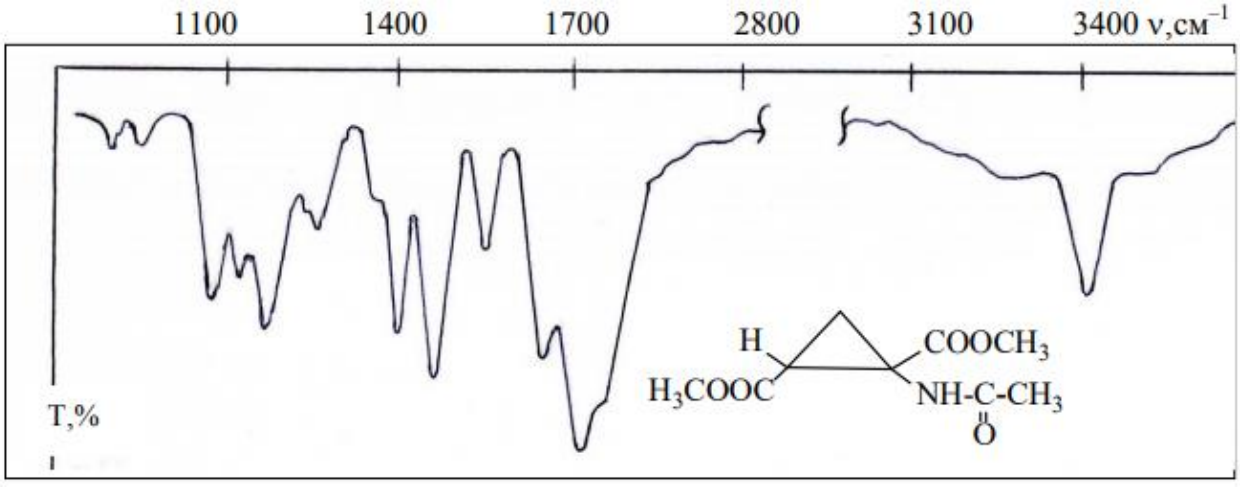


Рис.14. ІЧ спектр циклопропанового похідного

Замикання метиленової ланцюга в ненапружені цикли призводить до невеликого зміщення δCH_2 від 1462 до 1452 $см^{-1}$.

Алкени

Наявність C = C зв'язку в молекулі алкена змінює картину ІЧ спектра. У ньому з'являється нова смуга поглинання νC = C в області 1680-1640 $см^{-1}$ (рис. 15). Положення цієї смуги всередині інтервалу залежить від ступеня заміщення у C = C зв'язку і геометрії молекули (табл. 1). У симетричних алкенів νC = C (етилен і його симетричні аналоги) не проявляється (заборона по симетрії).

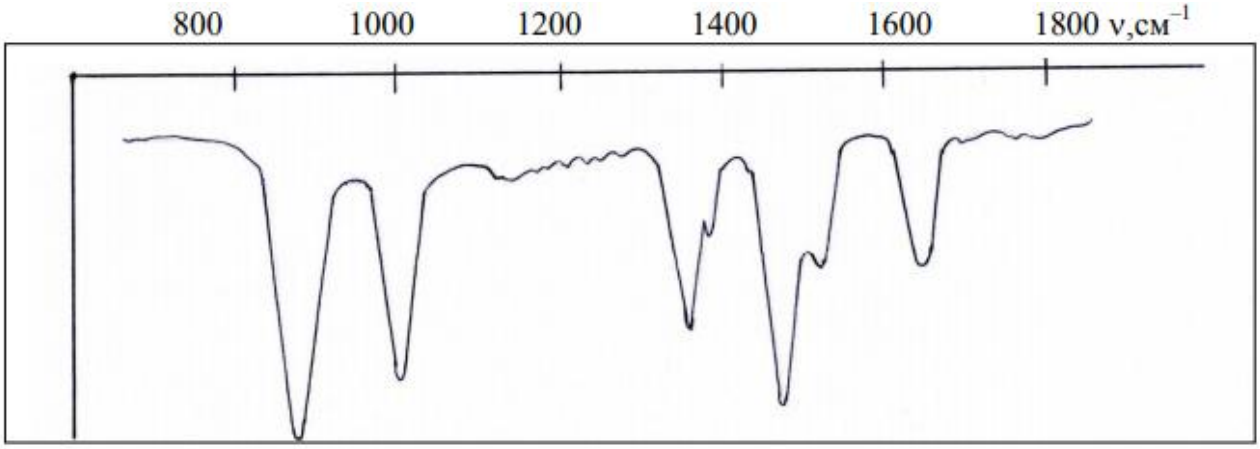


Рис. 15. ІЧ спектр алкена нормальної будови

Збільшення числа замісників поблизу C=C зв'язку підвищує частоту νC=C; для транс-ізомерів вона, як правило, вище, а інтенсивність менше, ніж для цис-ізомера (рис. 16).

Частота ν=CH спостерігається при 3095-3010 $см^{-1}$; її положення також залежить від ступеня заміщення. Для νRCH = характерне коливання при 3040-3010 $см^{-1}$, а для $\nu H_2C=$ при 3095-3075 $см^{-1}$ (Рис. 17).

Деформаційні коливання (δCH) малоінтенсивні і малоінформативні. Навпаки, смуги деформаційних коливань HC=CH є характеристичні і розташовані в області 1000-800 $см^{-1}$ (досить інтенсивні). За поглинанням в цьому інтервалі можна визначити положення C=C зв'язку в молекулі: кінцеву віцинальну ($RCH = CH_2$) або метиленову ($R_2C = CH_2$) групи. На коливання решти молекули алкена введення кратного зв'язку не чинить істотного впливу.

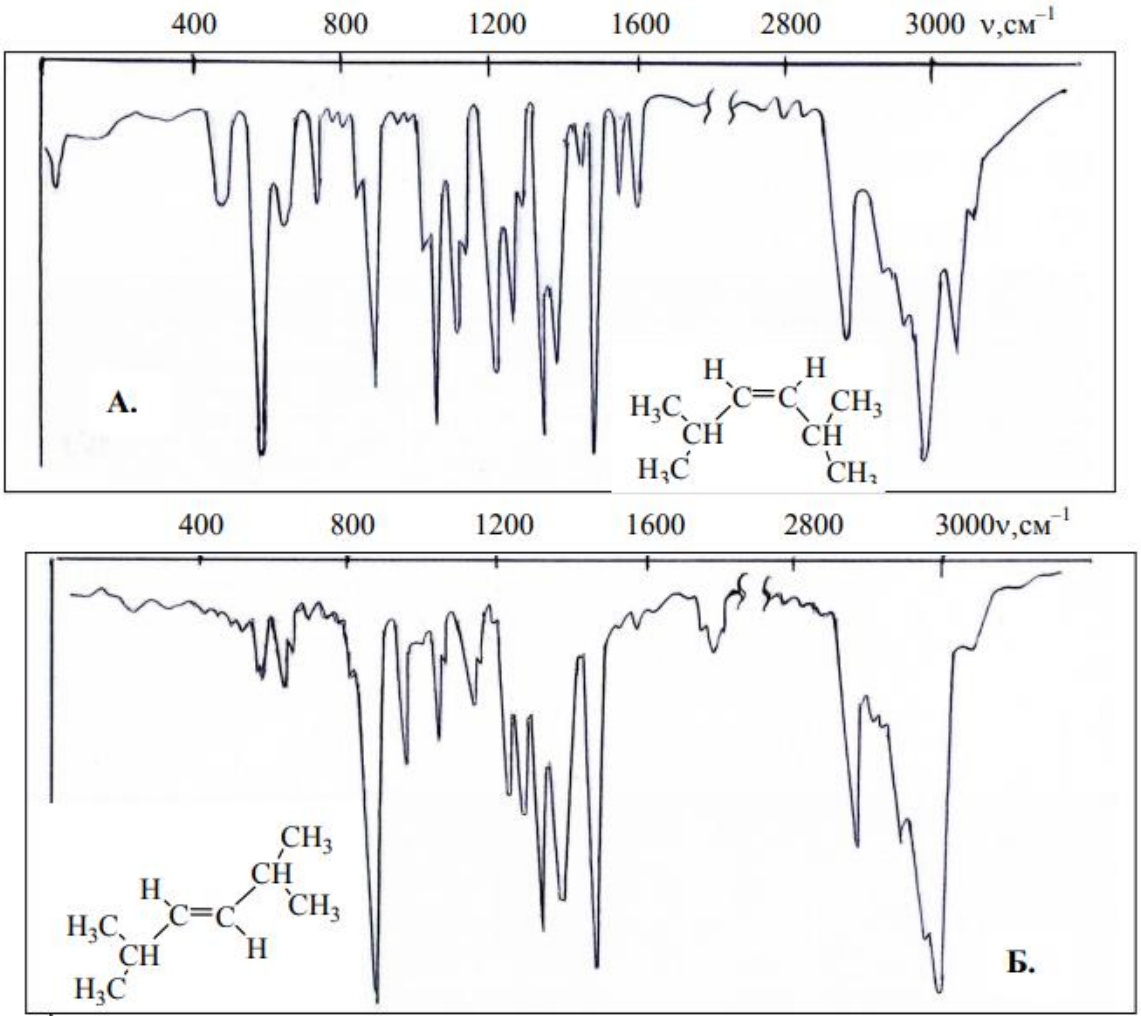


Рис. 16. ІЧ спектр А-цис- і Б-транс-ізомера 2,5-диметилгексена-3

Таблиця 1.

Вплив геометрії алкена на частоту поглинання

Структура алкена	Інтервал νC=C, $см^{-1}$	Приклад	νC=C, $см^{-1}$
$RCH=CH_2$	1648-1638	гексен-1	1642
$R_1R_2C=CH_2$	1658-1648	2-метилпентен-1	1653
$R_1CH=CHR_2$-цис	1662-1652	цис-пентен-2	1658
$R_1CH=CHR_2$-транс	1678-1668	транс-пентен-2	1670

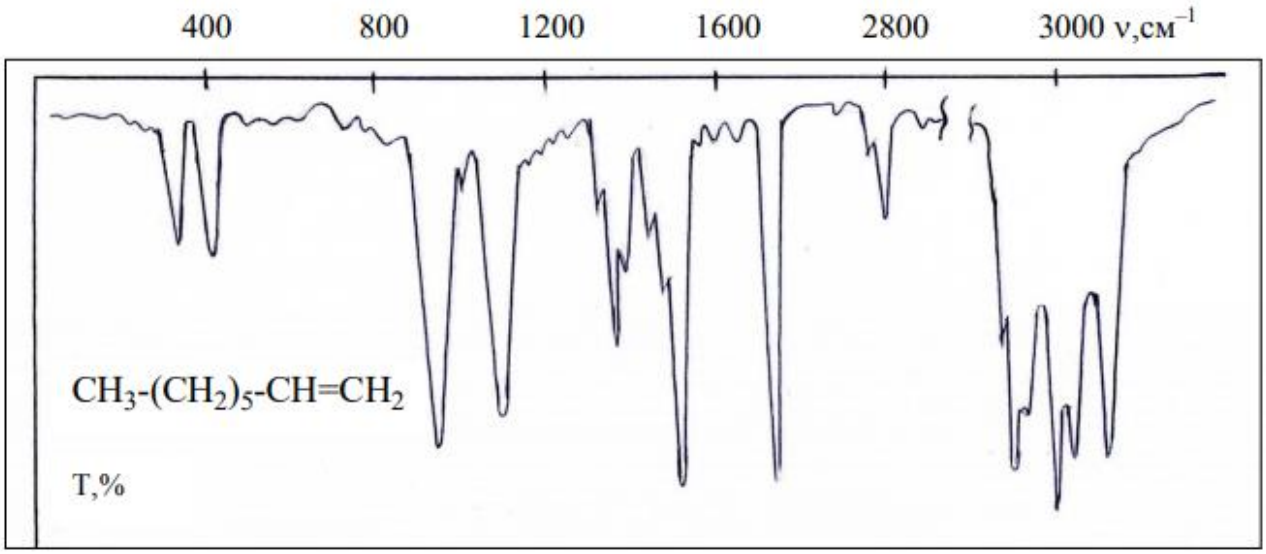


Рис. 17. ІЧ спектр н-октену-1

Дієни

Наявність двох С = С зв'язків у зв'язаному стані призводить до появи двох смуг поглинання в області 1650-1600 $см^{-1}$ і збільшення їх інтенсивності (рис. 18). Подальше накопичення С = С зв'язків призводить до кількох смуг в цій області, які іноді зливаються в одну широку смугу.

Кумульовані С = С зв'язки дають дві смуги поглинання: інтенсивну при 1950 $см^{-1}$ і слабку при 1050 $см^{-1}$.

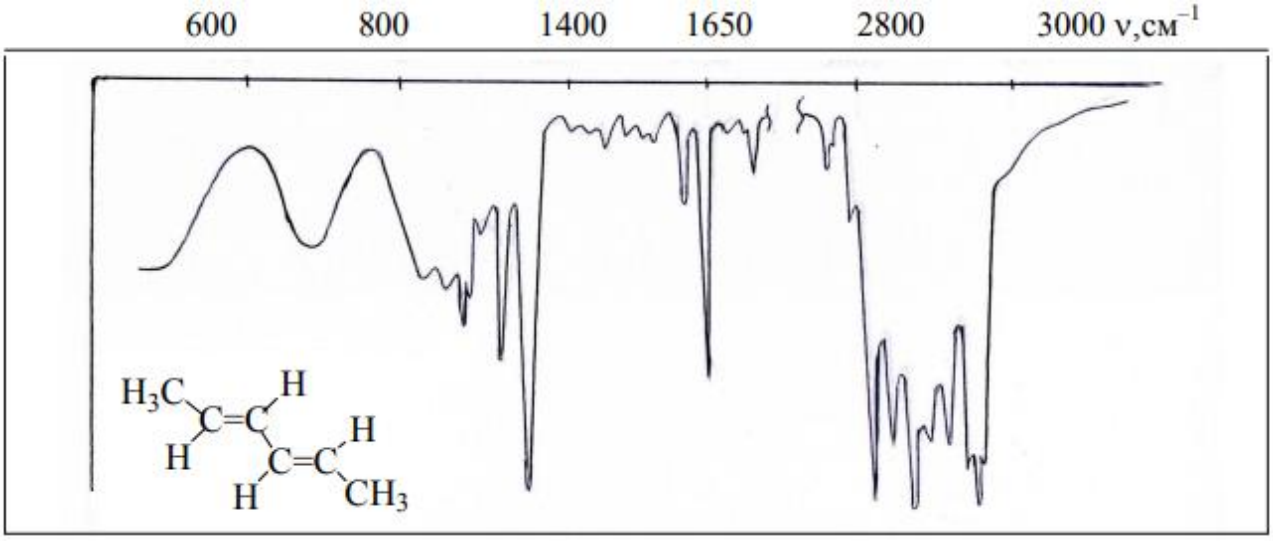


Рис. 18. ІЧ спектр дієну

Алкіни

Введення в молекулу вуглеводню потрійного зв'язку призводить до появи характерного поглинання в області 2300-2100 $см^{-1}$ з малою інтенсивністю (рис. 19). Максимальна інтенсивність цієї смуги спостерігається при розташуванні потрійного зв'язку на кінці молекули (рис. 19,20) і швидко зменшується при зміщенні її в середину (рис. 20) і зовсім зникає в разі симетрично заміщених алкінів. Положення цієї смуги в спектрі також залежить від ступеня заміщення: в моноалкільних похідних вона проявляється при 2140-2100 $см^{-1}$, в диалкільних між 2260-2190 $см^{-1}$. У спектрах сполук з кінцевим потрійним зв'язком спостерігається вузька смуга νC≡C в області 3300 $см^{-1}$ (рис. 19).

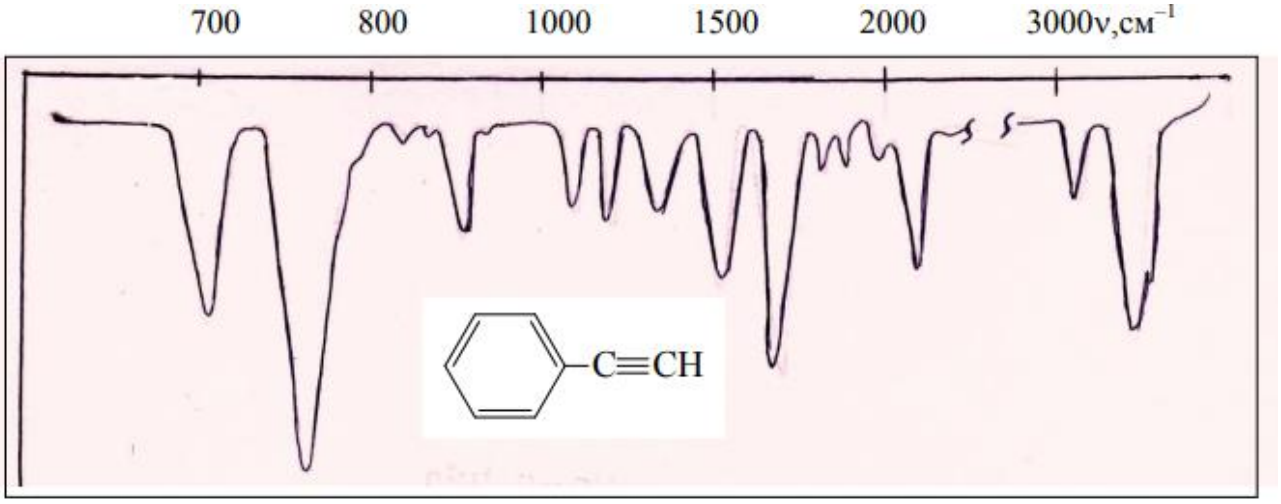


Рис. 19. ІЧ спектр фенілацетилена

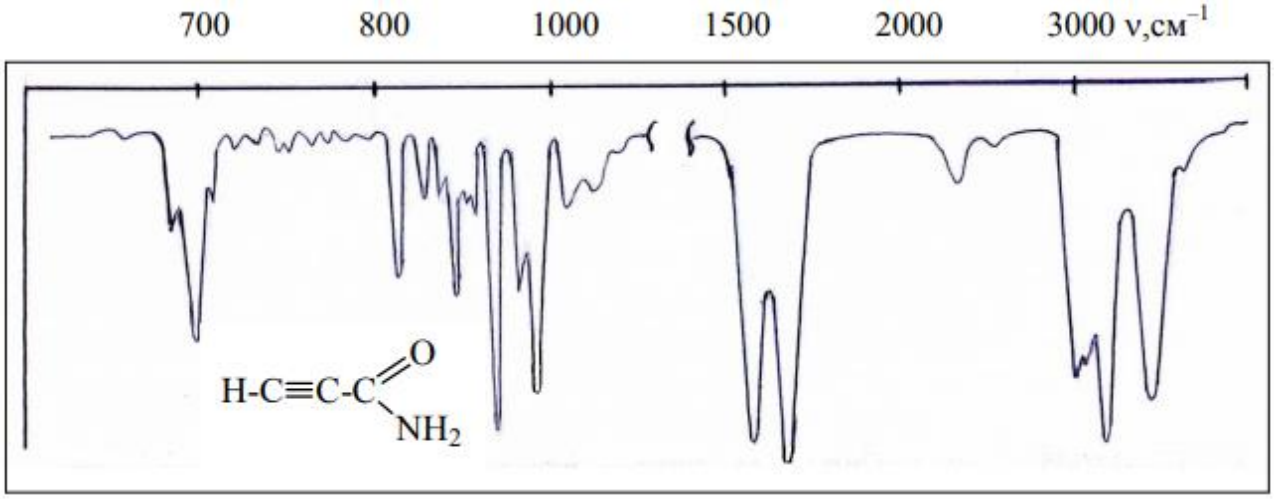


Рис.20. ІЧ спектр аміда ацетиленкарбонової кислоти

Функціонально заміщені органічні сполуки

Введення в молекулу функціональних груп призводить до зміни ІЧ спектрів вуглеводнів. Набір смуг в діапазоні 1500-700см$^{-1}$ є індивідуальною характеристикою кожної речовини. Крім того, в спектрі з'являються смуги, специфічні для кожної функціональної групи.

Гідроксилвмісні сполуки

Наявність гідроксильної групи в молекулі сприяє появі нових смуг поглинання, пов'язаних з коливанням зв'язків О-Н і С-О. Найбільш характерними є області: 3600-3000 см$^{-1}$ (валентні коливання ОН-групи) і 1400-1000 см$^{-1}$ (коливання С-ОН). Область 3600-3000 см$^{-1}$ є характерною, так як в ній проявляється рухливий атом Гідрогену ОН-групи. За характером смуг в цій області можна визначити наявність і характер водневих зв'язків в молекулах гідроксилвмісних сполук. Приклад ідентифікації ІЧ спектру октанола-2 наведено на рис. 21.

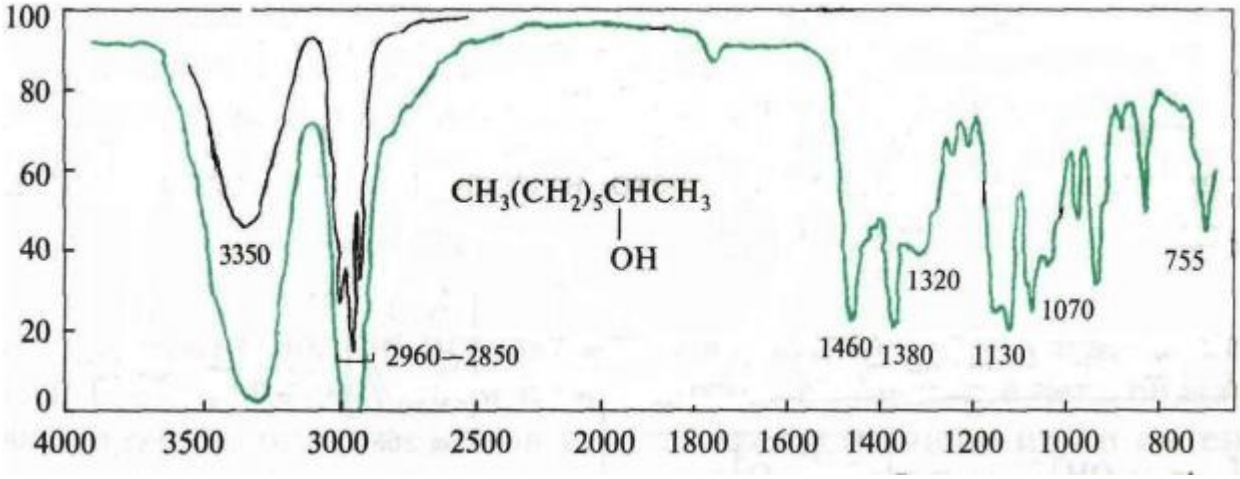


Рис. 21. ІЧ спектр октанола-2 (рідка плівка). Валентні коливання(ν, см$^{-1}$):
ОН, зв’язана міжмолекулярним водневим зв’язком 3350, С-Н 2960, 2920, 2850, С-О 1130,1070.
Деформаційні коливання (δ, см$^{-1}$): С-Н 1460, 1360, О-Н 1320, С-Н маятникові 755.

Наявність гідроксильної групи в складі простого спирту легко визначити

(рис. 22, 23) за широкою смугою νOH, обумовленою міжмолекулярною асоціацією, і смугою в області νCO, але ці смуги дають мало інформації про внутрішньо-молекулярне оточення гідроксильної групи.

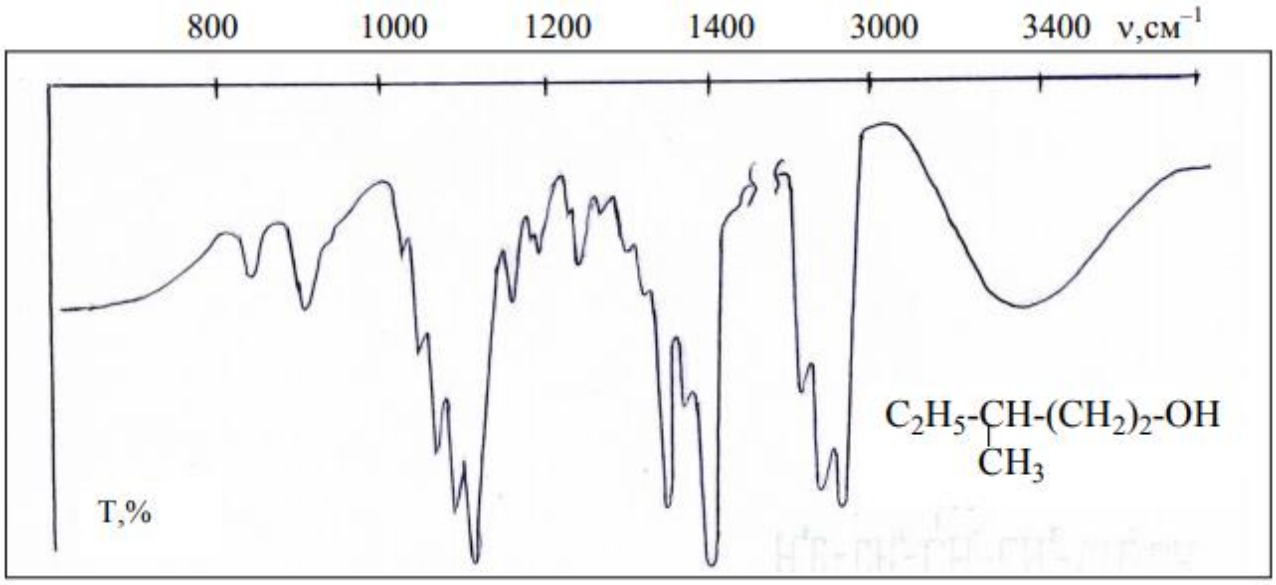


Рис. 22. ІЧ спектр 3-метилпентанола-1

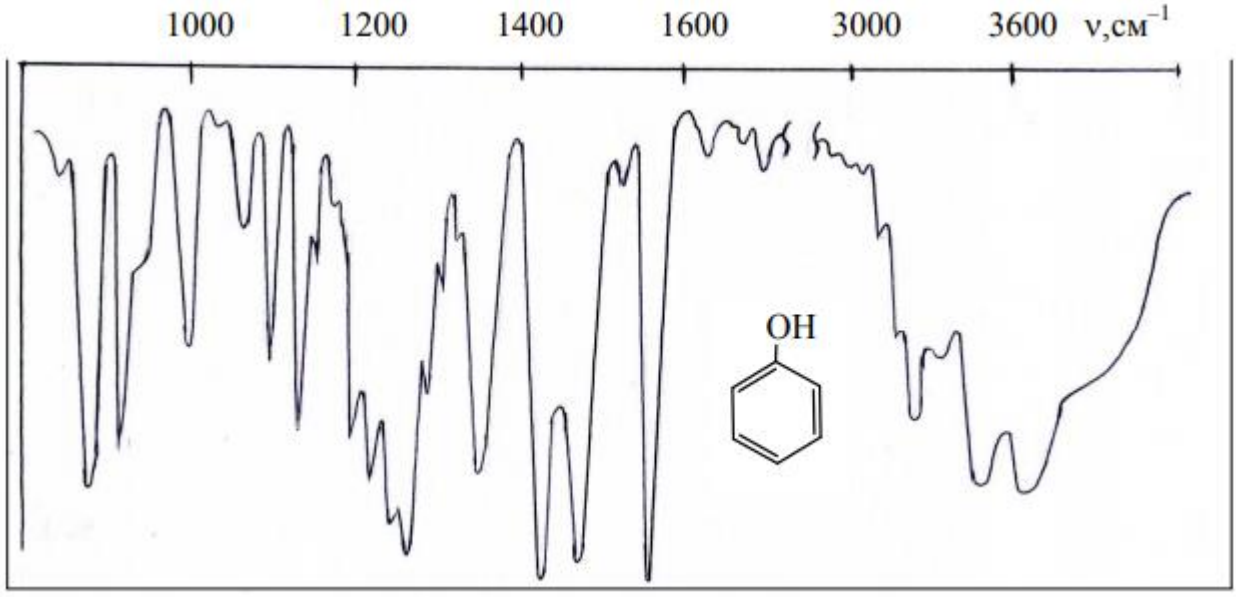


Рис 23. ІЧ спектр фенола

Вільна (не асоційована) ОН група спиртів і фенолів має вузьку смугу поглинання в області 3670-3580 $см^{-1}$ і спостерігається в розбавлених розчинах, в інертних розчинниках (рис. 24). Утворення міжмолекулярного водневого зв'язку між молекулами спирту сприяє

утворенню димерів і поліасоціатів. Для димерів характерне виникнення різкої інтенсивної смуги в області 3550-3450 $см^{-1}$, а в спектрах поліасоціатів спостерігається широка смуга в області 3400-3200 $см^{-1}$.

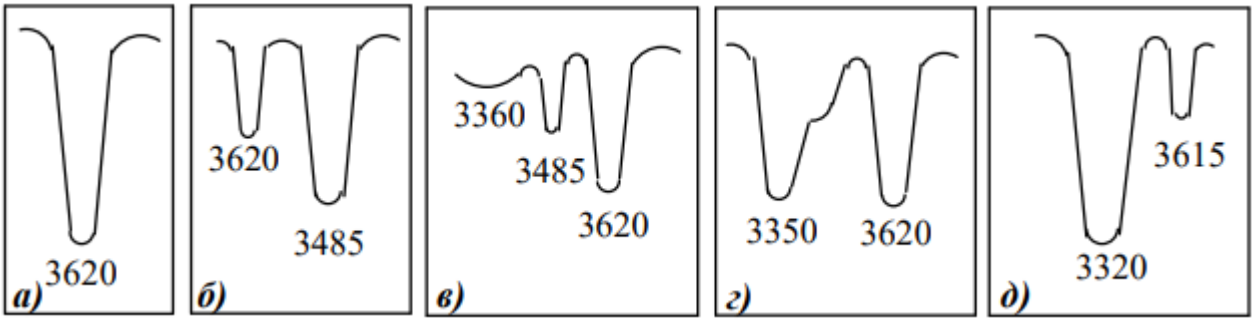


Рис. 24. Смуги поглинання валентного коливання -ОН групи циклогексанола при різних концентраціях його в $CC1_4$
а) 0.01 М, б)0.03 М, в)0.1 М, г)0.2 М, д)1.0 М.

Вивчення розбавлених і концентрованих розчинів в інертних розчинниках дозволяє визначити наявність і характер водневих зв'язків (рис. 24). У концентрованих розчинах присутні міжмолекулярні водневі зв'язки, які розриваються при розведенні розчину, а отже в розведених розчинах вони відсутні. Внутрішньомолекулярні водневі зв'язки цим методом визначити не можна. Внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, наприклад в 1,2-діолі, проявляється у вигляді вузької смуги при 3590-3420 $см^{-1}$. Водневий зв'язок хелатного типу, навпаки, проявляється у вигляді дуже широкої розмитої смуги в області 3500-3200 $см^{-1}$, внаслідок чого її іноді важко виявити.

Область 1400-1000 $см^{-1}$ є областю скелетних коливань молекули. Наявність полярного С-О зв'язку викликає появу інтенсивної смуги в інтервалі 1200-1000 $см^{-1}$. В області 1400-1250 $см^{-1}$ проявляється інтенсивна смуга поглинання, пов'язана з деформаційними коливаннями групи ОН. Таким чином, наявність гідроксильної групи характеризується смугами поглинання νОН в області 3600-3000 $см^{-1}$, δОН 1400-1000 $см^{-1}$.

Етери

В ІЧ спектрах простих ефірів з'являється інтенсивна смуга поглинання в області 1200-1000 $см^{-1}$, пов'язана з коливаннями зв'язку С-О. Положення цієї смуги залежить від структури ефіру: у аліциклічних

ефірів вона лежить в області 1150-1060 $см^{-1}$, у ароматичних і ненасичених в області 1270-1200 $см^{-1}$. Положення смуг поглинання метильної і метиленової груп, пов'язаних з Оксигеном, змінюється: νCH_3 алканів 2885-2860 $см^{-1}$, νCH_3-O ефіру аліфатичного 2830-2815 $см^{-1}$, νCH_3-O ароматичного ефіру 2850 $см^{-1}$. Приклад ідентифікації ІЧ спектра діетилового ефіру наведено на рис.25.

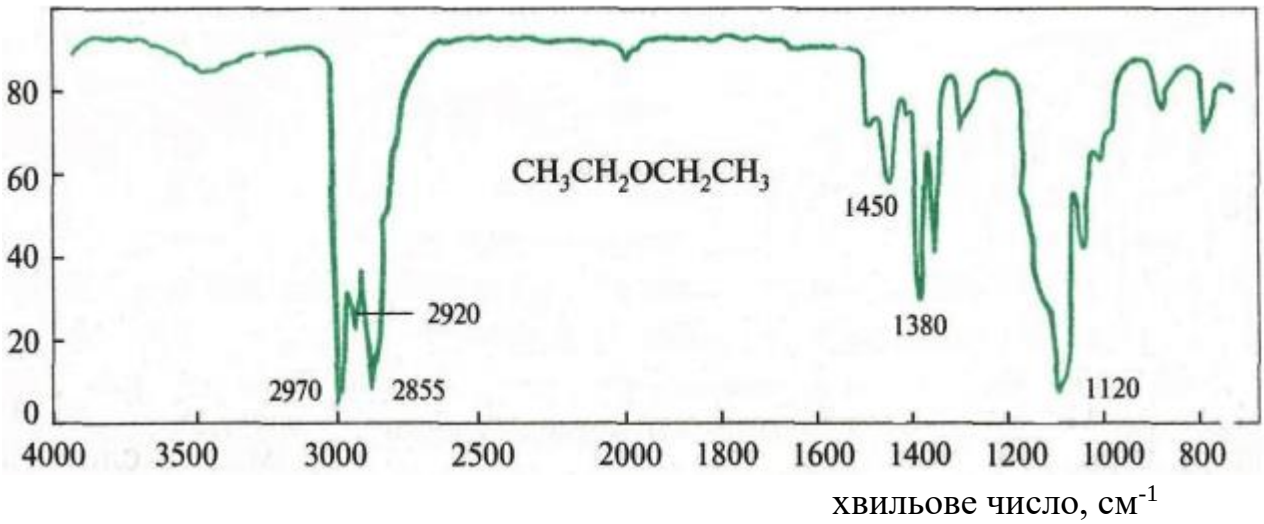


Рис. 25. ІЧ спектр діетилового етеру (рідка плівка).
Валентні коливання (ν, $см^{-1}$): C-H 2970, 2920, 2855, C-O-C 1120.
Деформаційні коливання (δ, $см^{-1}$): C-H 1450, 1380

Карбонільні сполуки

Спектри карбонільних сполук (альдегідів, кетонів, карбонових кислот і їх похідних) характеризуються інтенсивним поглинанням в області 1900-1580 $см^{-1}$, так званої смугою карбонільного поглинання. На положення і інтенсивність цієї смуги впливає структура молекули, агрегатний стан речовини і розчинник. Ізольованість і висока інтенсивність цієї смуги обумовлює особливе значення її в ІЧ спектрах. Для окремих класів карбонільних сполук частоти поглинання νC=O знаходяться у вузькому інтервалі, тому за положенням цієї смуги можна робити висновок про тип карбонільної сполуки.

У альдегідах поглинання C=O знаходиться в інтервалі 1750-1720. Приклад
ідентифікації ІЧ спектру фенілпропаналя наведено на рис. 26. У парах νC=O підвищується на 20 $см^{-1}$.

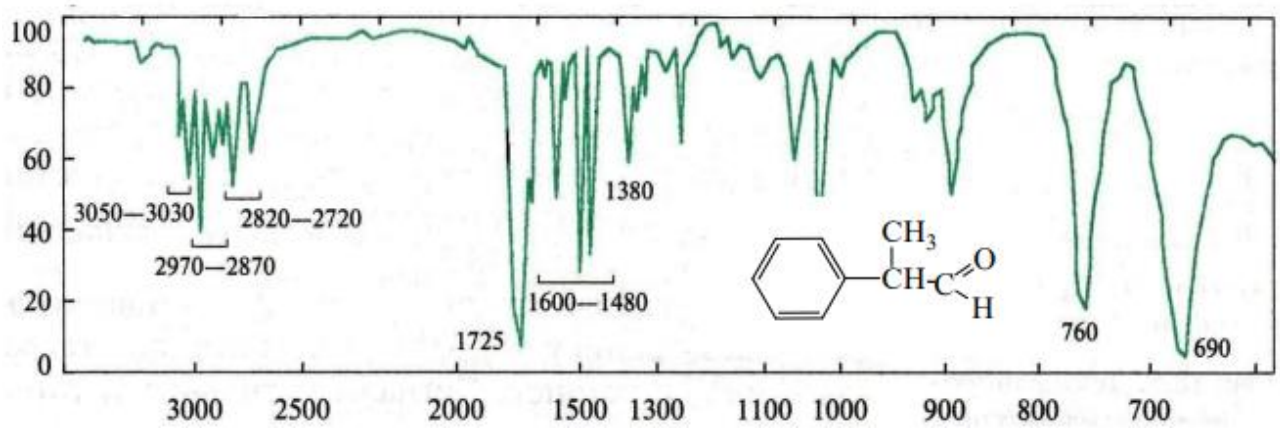
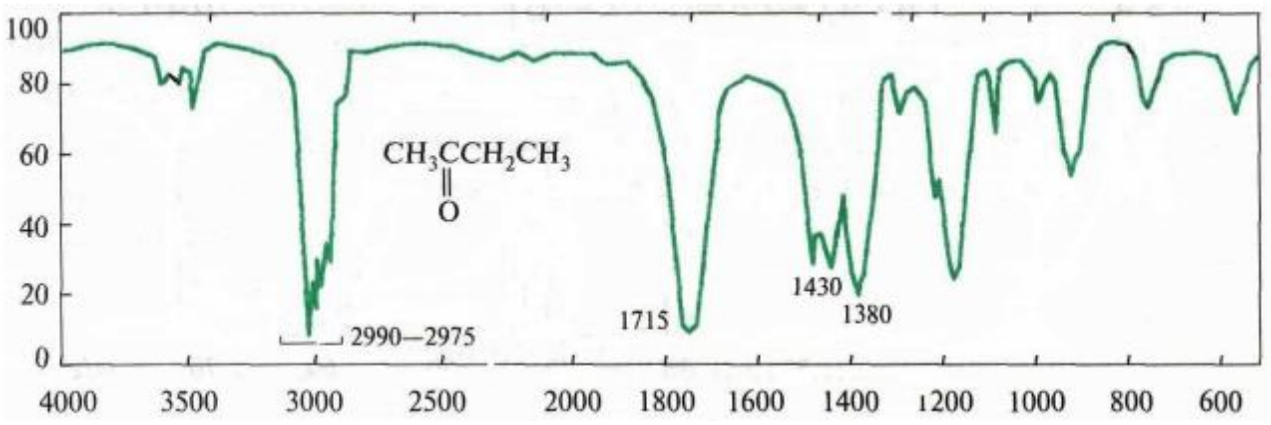


Рис. 26. ІЧ спектр фенілпропаналя (рідка плівка).

Валентні коливання (ν, $см^{-1}$): C-$H_{аром}$ 3050-3030, C-H 2970-2870, C-$H_{альд}$ 2820,2720, C=O 1725, C-$C_{аром}$ 1600,1580, 1500, 1480.

Деформаційні коливання (δ, $см^{-1}$): C-H 1380, C-$H_{аром}$ 760-690.

В насичених кетонах νC=O проявляється в інтервалі 1725-1705 $см^{-1}$. Ідентифікація ІЧ спектра бутанона наведена на рис. 27.



хвильове число, $см^{-1}$

Рис. 27. ІЧ спектр бутанона (рідка плівка).
Валентні коливання (ν, $см^{-1}$): С-Н 2990-2975, С=О 1715.
Деформаційні коливання (δ, $см^{-1}$): 1430 і 1380.

Смуги поглинання карбонільних груп деяких ацетильних похідних наведені в таблиці 2.

.Таблиця 2.

Смуги поглинання карбонільних груп деяких ацетильних похідних CH_3COX (в $CC1_4$)

Сполука	νC=O, $см^{-1}$	Сполука	νC=O, $см^{-1}$
CH_3-CO-$N(CH_3)_2$	1660	CH_3-CHO	1730
CH_3-CO-$NHCH_3$	1690	CH_3-COOAlk	1745
CH_3-CO-C_6H_5	1695	CH_3-$COOCH_3$	1750
CH_3-CO-NH_2	1715	CH_3-COOH	1760
CH_3-CO-CH_3	1720	CH_3-COC1	1810

Поглинання νC = O карбонових кислот лежить в тій же спектральній області, що і у альдегідів та кетонів. Однак кислоти можна ідентифікувати за більшою інтенсивністю смуги νC = O (ε ~ 1500) у кислот, замість (ε ~ 300-600) у кетонів і за поглинанням в іншій області спектра. У карбонових кислот νC = O підвищується для мономерів до 1790 $см^{-1}$ (розведений розчин), для димерів 1720-1700 $см^{-1}$.

Приклад ідентифікації ІЧ спектру гептанової кислоти наведено на рис. 28.

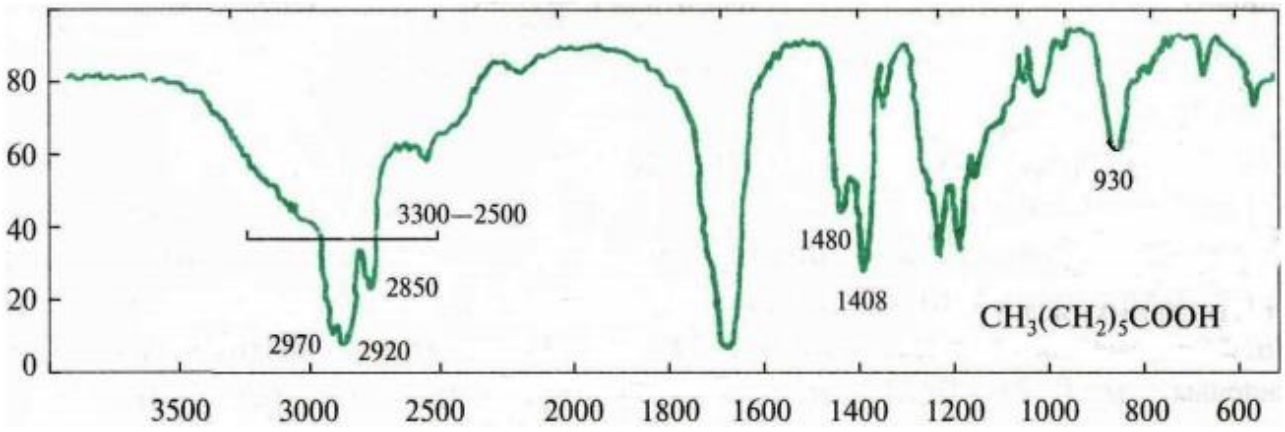


Рис. 28. ІЧ спектр гептанової кислоти (рідка плівка).

Валентні коливання (ν, см$^{-1}$): O-H 3000-2500, C-H 2950, 2920, 2850, C=O 1710, C-O 1480. Деформаційні коливання (δ, см$^{-1}$) C-O-H 1408, O-H 930.

У кристалічному стані νC = O зміщується в довгохвильову область на 30 см$^{-1}$. Для карбонових кислот характерні коливання νOH при 3550 для мономерів,

νOH = 3000-2500 - група смуг в димерах і асоціатах. У карбонових кислотах проявляється інтенсивне поглинання δOH і νC-O в області 1420-1200 см$^{-1}$ (рис.29). Міжмолекулярний водневий зв'язок знижує νC = O на 10-45 см$^{-1}$.

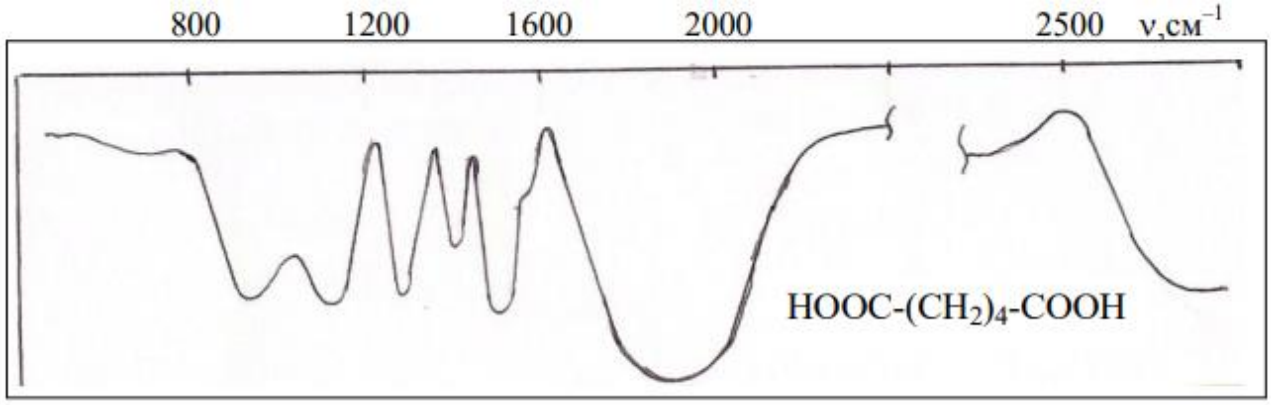


Рис. 29. ІЧ спектр адипінової кислоти

Похідні карбонових кислот

У естерах спостерігається зсув смуги νC=O в більш довгохвильову частину спектру в інтервалі 1750-1735 $см^{-1}$. В області 1300-1050 $см^{-1}$ з'являється інтенсивна смуга ефірного зв'язку -C-O-C- (рис. 30).

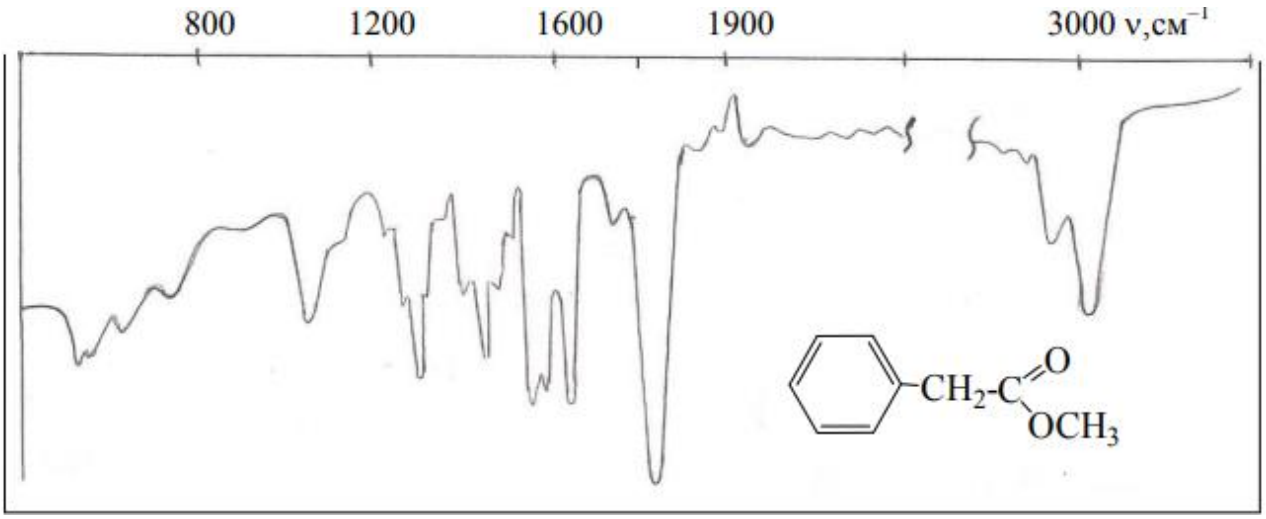


Рис. 30. ІЧ спектр метилового естеру фенілоцтової кислоти

Солі кислот характеризуються наявністю двох інтенсивних смуг при 1680-1610 і 1400-1300 $см^{-1}$ відповідають νC = O (рис. 31). Карбонільна група впливає на частоту коливань зв'язку C-H радикала. Так δCH_3 в кетонах зміщується до 1360-1355 $см^{-1}$, δCH_2-CO також зміщується до 1440-1400 см-1 (рис. 27)

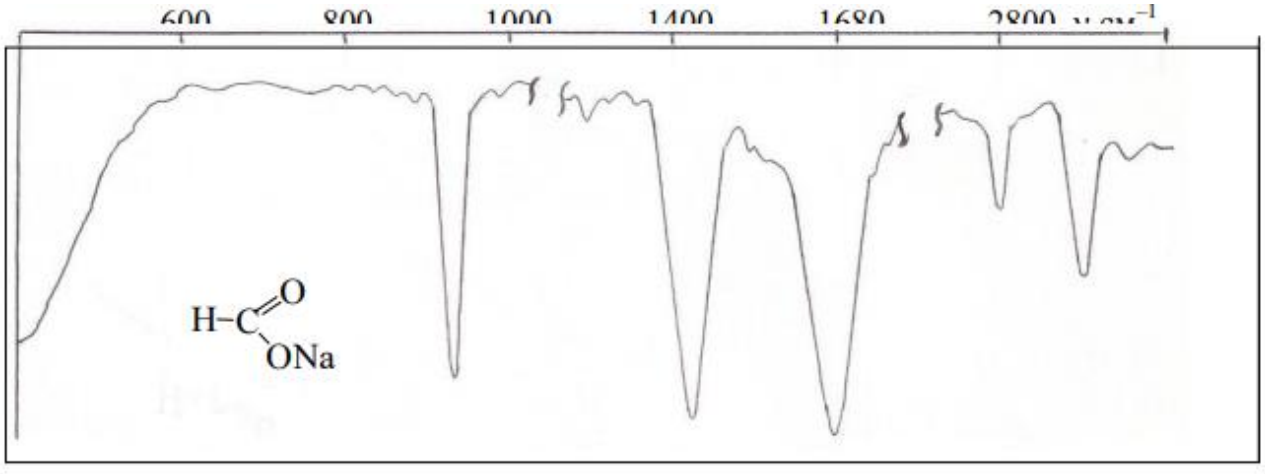


Рис. 31. ІЧ спектр Натрій форміату

Ненасичені карбонільні сполуки

Наявність спряження між C=O групою і C=C призводить до зниження частоты νC=O на 20-30 $см^{-1}$:

R-CH=CH-COOR νC=O 1730-1717 $см^{-1}$

R-CH=CH-CHO νC=O 1705-1680 $см^{-1}$

Аналогічний вплив має і бензенове кільце (рис. 32).

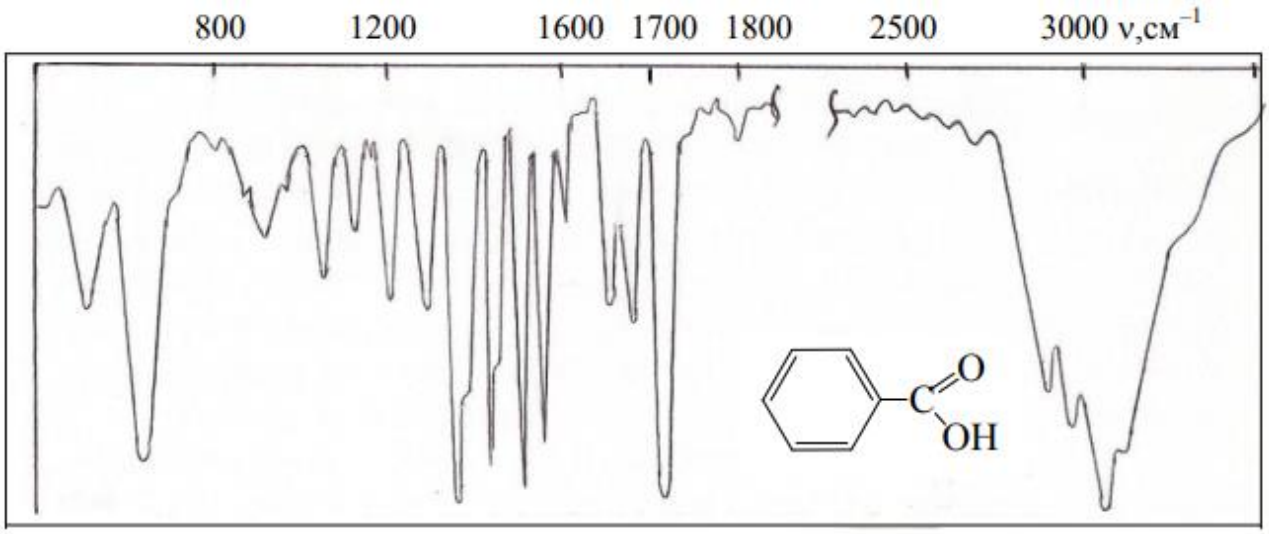


Рис. 32. ІЧ спектр бензойної кислоти

Збільшення числа HC=CH зв'язків в спряженому ланцюгу не має значного впливу на стан νC = O. Однак введення C=C зв'язку в ефірне угрупування істотно збільшує частоту νC = O для вінілових і феніловий ефірів до 1770-1745 $см^{-1}$:

R-CH=CH-COOHC=CH-R, R-CH=CH-$COOC_6H_5$

У свою чергу, під впливом C=O групи положення і інтенсивність смуг поглинання C=C змінюється: частота знижується до 1640-1600 $см^{-1}$, а інтенсивність зростає і стає порівняною з інтенсивністю смуги νC=O. В спектрі ненасичених карбонільних сполук розрізняють смуги коливань як C = O (більш висока частота), так і νC=C (більш низька).

Дикарбонільні сполуки

При введенні в молекулу другої C = O групи відбувається зміна в області карбонильного поглинання (рис.33). Якщо обидві C = O групи розташовані по сусідству (в α- і β-положенні), то зміна частоти коливання не перевищує 5-15 $см^{-1}$; в γ- і δ-дикарбонільних сполуках не відбувається істотної зміни смуги νC=O (рис. 29 адипінова кислота). У β-дикарбонільних сполуках спостерігається складна картина спектра з декількома смугами або з однією дуже широкою і інтенсивною смугою

в області 1650-1500 см$^{-1}$. Це обумовлено існуванням β-дикарбонільних сполук в енольной формі. В цьому випадку не можна виділити окремо частоти карбонільної групи і C = C подвійного зв'язку.

В області 3200-2700 см$^{-1}$ спостерігається смуга, що належить νOH. У дикарбонільних сполуках спостерігається дві смуги C=O, наприклад, у малонової кислоти є поглинання при 1740 і 1710 см$^{-1}$. Аналогічна картина характерна для ангідридів і перекисів кислот. Різниця в частотах цієї смуги, зазвичай, не перевищує 30 см$^{-1}$. Ангідриди і перекиси характеризуються високими значенням частот νC=O:

ангідриди: 1850-1800 і 1790-1740 см$^{-1}$ $\Delta\nu$=60 см$^{-1}$

перекиси: 1805-1780 і 1785-1755 см$^{-1}$ $\Delta\nu$=25см$^{-1}$

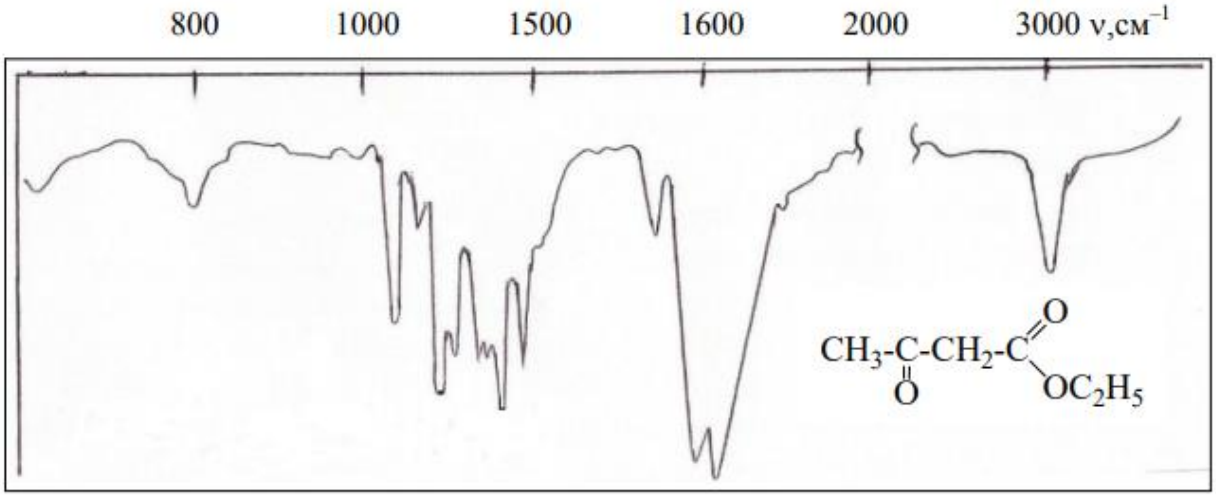


Рис. 33. ІЧ спектр етилового естеру β-кетомасляної кислоти

Розщеплення смуги карбонільного поглинання може спостерігатися не тільки у випадку присутності двох C = O груп (рис. 33) в одній молекулі, але і в випадку можливої конформаційної рівноваги, виникнення водневих зв'язків (Рис. 34).

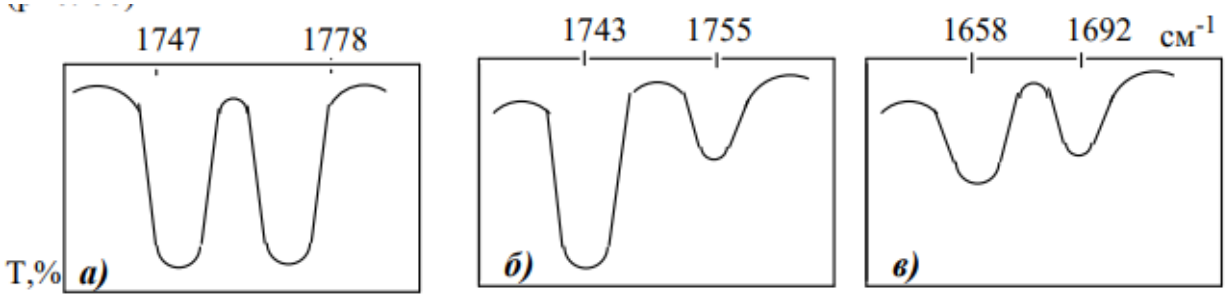


Рис. 34. Приклади подвійного карбонільного поглинання ($CC1_4$).
а) метиловий естер феноксиоцтової кислоти, б) кумарин,
в) 2-окси-3-нітроацетофенон

Нітрогенвмісні сполуки

Аміди карбонових кислот мають дві типові смуги «амід-I» і «амід-II». Смуга «амід-I» розташовується в інтервалі 1690-1630 $см^{-1}$ і відповідає коливанням зв'язків C-N і N-R; вона є характерною ознакою для первинних, вторинних і третинних амідів (для асоційованих форм вона зміщена на 30-40 $см^{-1}$ в високочастотну частину спектра). Смуга «амід-II», викликана δNH проявляється для первинних амідів в області 1620-1590 $см^{-1}$, для вторинних 1550-1510 $см^{-1}$ (асоційована форма сприяє підвищенню частоти коливання на 20-40 $см^{-1}$).

Для розбавлених розчинів первинних і вторинних амідів характерна наявність двох смуг вільної NH_2 групи при 3500 і 3400 $см^{-1}$. При асоціації з'являється дві або кілька смуг в області 3360-3180 $см^{-1}$.

Аміни

В органічних сполуках, що містять аміногрупу з'являються специфічні смуги поглинання, пов'язані з коливаннями зв'язків NH і CN, які проявляються в області 3500-3300 $см^{-1}$, 1650-1500 $см^{-1}$, 1360-1000$см^{-1}$. Поглинання в області 3500-3300 $см^{-1}$ обумовлене валентними коливаннями зв'язку NH (у теоретичних амінів відповідна смуга відсутня). Первинні аміни в розведених розчинах інертних розчинників мають дві смуги поглинання(рис. 35):

ν_{as} ~ 3500 см-1 (νNH2)

ν_{s} ~ 3400 см-1 (νNH2)

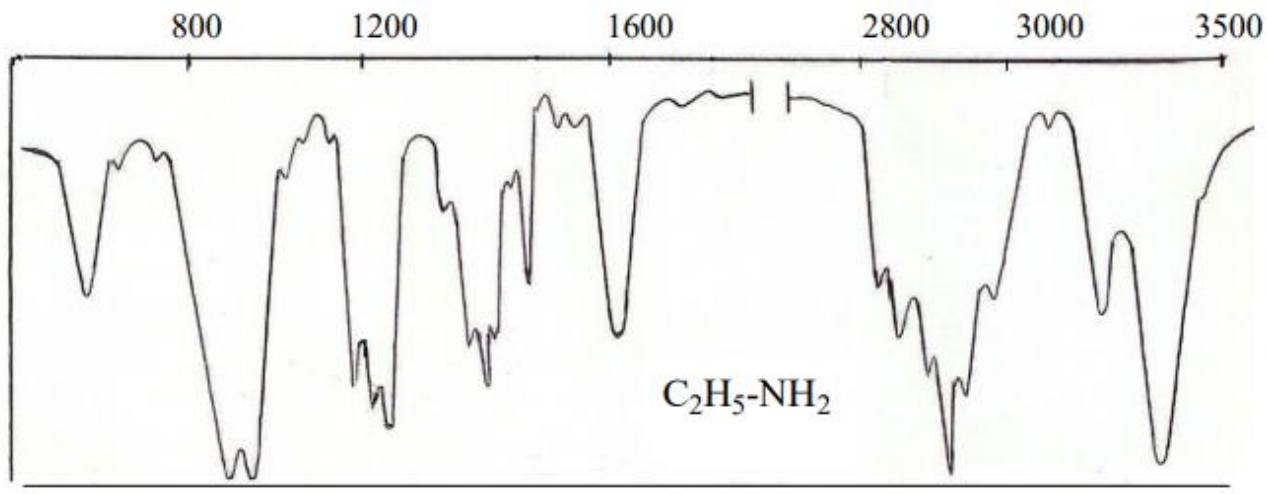


Рис. 35. ІЧ спектр етиламіна

Вторинні аміни мають одну смугу νNH в інтервалі 3500-3300 см$^{-1}$(рис. 36) Зміщення цієї смуги в низькочастотну сторону свідчить про участь аміногрупи в утворенні водневих зв'язків.

Одночасна присутність ОН груп в молекулах амінів ускладнює ідентифікацію смуг поглинання аміногрупи. Поглинання в області 1650-1500 см$^{-1}$ визначається δNH_2. У первинних амінів ця смуга інтенсивна (ν 1650-1580 см$^{-1}$) (рис. 35), а у вторинних (ν 16001500 см$^{-1}$) Вона зазвичай слабка (рис. 36). В ароматичних амінах ця смуга часто зливається з поглинанням ароматичного кільця (рис. 37)

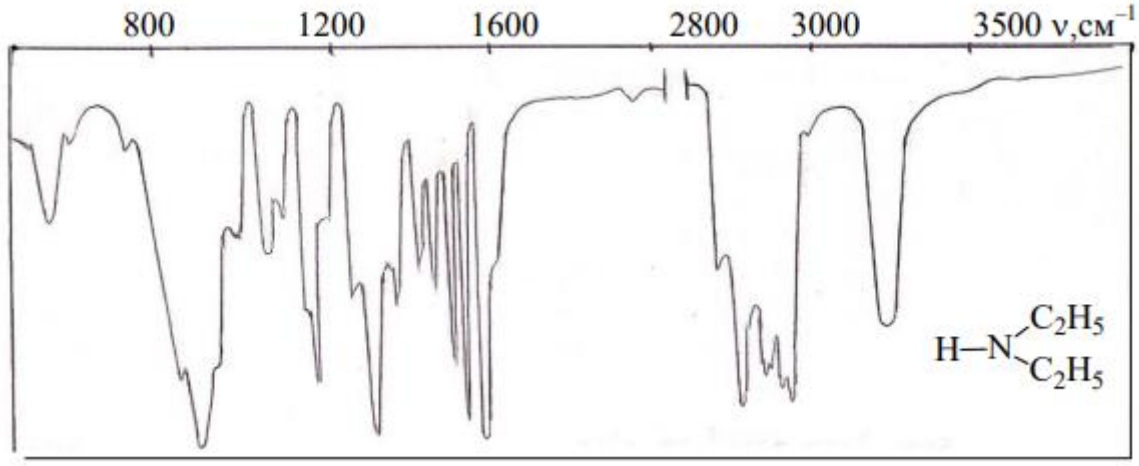


Рис. 36. ІЧ спектр диетиламіну

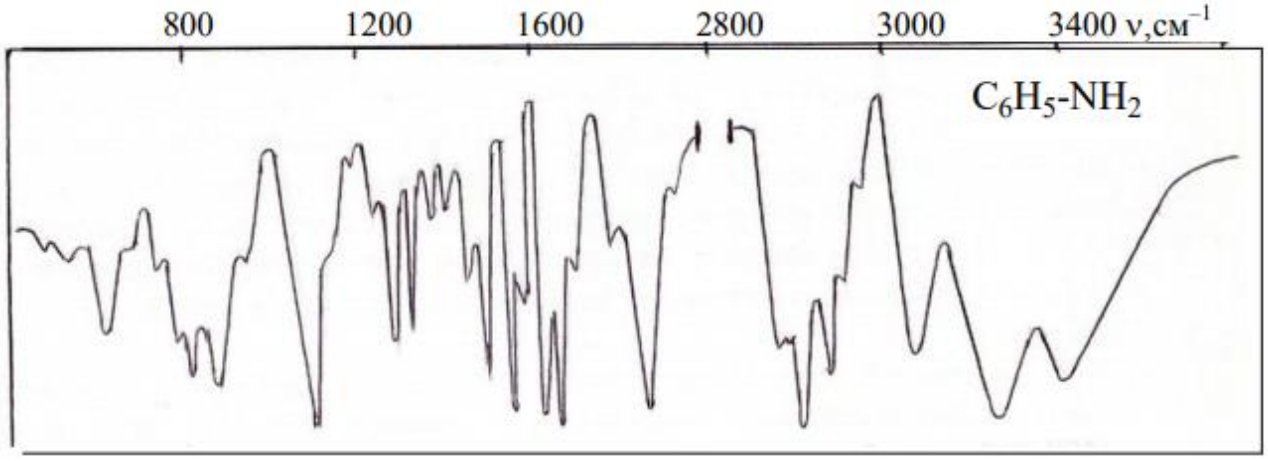


Рис. 37. ІЧ спектр аніліна

Поглинання в області 1360-1000 см$^{-1}$ характерне для всіх типів амінів. У третинних амінів в цій області спостерігається дві смуги.

Аліфатичні аміни мають смугу в інтервалі 1230-1020 см$^{-1}$, а ароматичні в області 1360-1250 см-1

.

Нітрили

Коливання нітрильної групи обумовлюють характерну смугу поглинання в інтервалі 2260-2215 $см^{-1}$. Частоти коливань її у насичених моно- і динітрілів лежать між 2260-2240 $см^{-1}$. Наявність спряження нітрильної групи з C=C зв'язком і ароматичним кільцем знижує частоту нітрильної групи на 20-30 $см^{-1}$. Положення смуги νC≡N змінюється в невеликому інтервалі частот при зміні структури молекули. Смуга поглинання цієї групи у аліфатичних нітрилів малоінтенсивна, спряження підвищує її інтенсивність.

Азосполуки

Смугу поглинання азогрупи νN = N в інтервалі 1510-1400 $см^{-1}$ не завжди можна виділити в ІЧ спектрах, тому що ця смуга малоінтенсивна. Ідентифікувати смугу азогрупи в спектрах ароматичних азосполук дуже важко, тому що вона потрапляє в ту область, де є поглинання ароматичного кільця.

Діазосполуки

ІЧ спектри всіх диазосполук мають досить характерне поглинання в області потрійних зв'язків (2300-2000 $см^{-1}$). Положення цієї смуги залежить від структури діазосполуки: диазометан має різку смугу при 2105 $см^{-1}$, в диазоалканах вона проявляється в інтервалі 2049-2012 $см^{-1}$, в диазокарбонільних при 2188-2110 $см^{-1}$, а у ароматичних при 2330-2160 $см^{-1}$.

Нітросполуки.

Сполуки, що мають в своєму складі нітрогрупу мають дві сильні смуги поглинання ν_{as} в інтервалі 1650-1500 $см^{-1}$ і ν_s 1390-1250 $см^{-1}$ (рис. 38, 39).

Нітрометан поглинає при 1580 і 1375 $см^{-1}$. Алкільні похідні нітрометану мають смуги ν_{as} 1567-1550 $см^{-1}$ і ν_s 1379-1368 $см^{-1}$ (рис. 38, 39). Для третинних нітросполук (і в разі спряження нітрогрупи з C = C зв'язком) спостерігається помітне зменшення обох частот до 1545-1530 $см^{-1}$ і 1358-1342 $см^{-1}$. Накопичення нітрогрупп в сполуці відбивається на спектрах по-різному залежно від відносного розташування їх у молекулі.

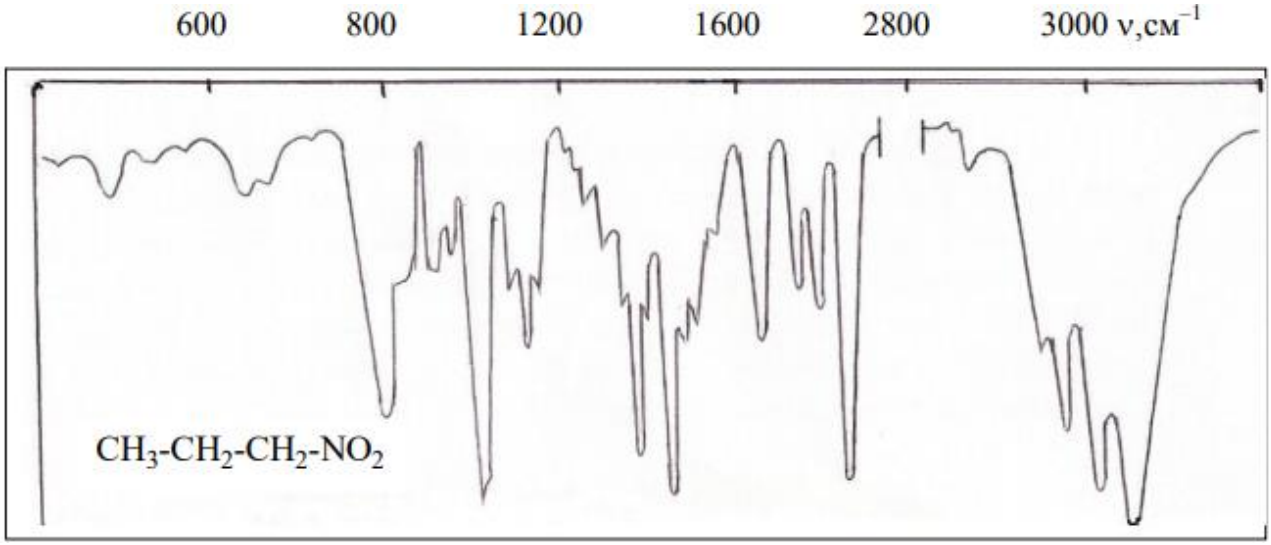


Рис. 38. ІЧ спектр 1-нітропропану

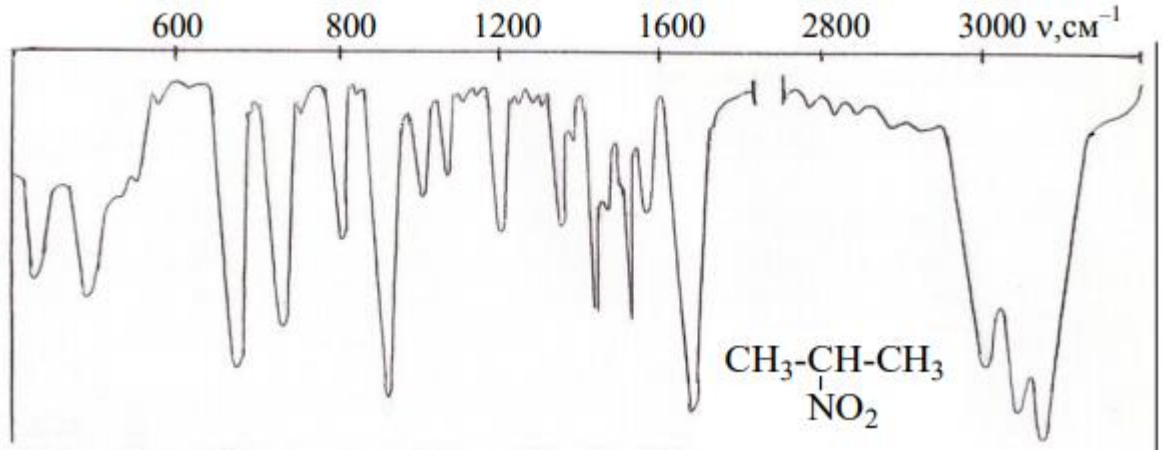


Рис. 39. ІЧ спектр 2-нітропропану

Зміна смуги νNO_2 відбувається для гем-динітро і -тринітроалканів. Зсув смуги νNO_2 для гем-динітро становить 248 $см^{-1}$, для гем-тринітро 298 $см^{-1}$. В ароматичних нітросполук частоти νNO_2 розташовані в області 1548-1520 $см^{-1}$ і 1360-1344 $см^{-1}$. Для первинних нітросполук характерна поява δCH_2 при 1349 $см^{-1}$.

Ароматичні сполуки

Молекули ароматичних сполук мають смуги поглинання в трьох областях: ν_{CH}~3000 $см^{-1}$; скелетні коливання С-С зв'язку при 1600-1500 $см^{-1}$, δ_{CH} нижче 900 $см^{-1}$ (рис. 40).

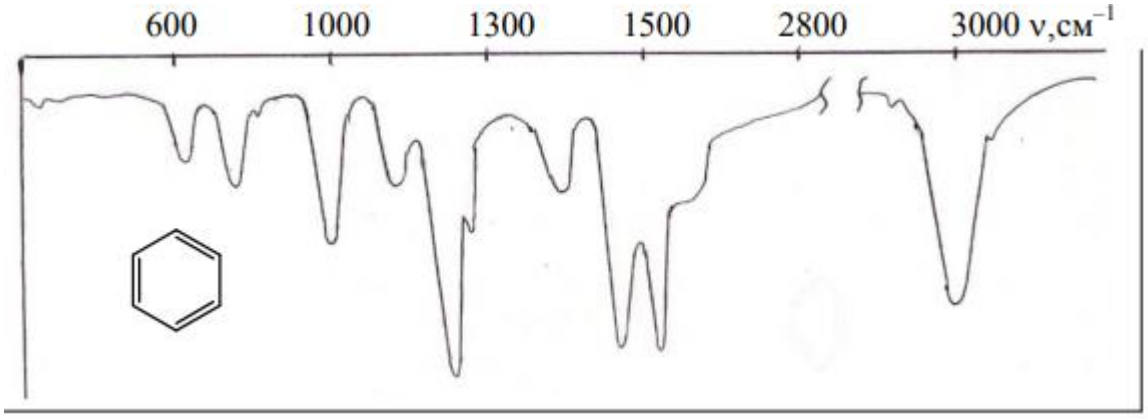


Рис. 40. ІЧ спектр бензену

В області 3000 $см^{-1}$ виявляється група смуг середньої інтенсивності. Якщо в молекулі арена з'являється алкільний замісник (рис. 41, 42), то смуги поглинання зв'язків $C\text{-}H_{аром}$ з'являються як плечі на основній аліфатичній смузі ν_{CH}. Поглинання в області 1600-1500 $см^{-1}$ проявляється у вигляді трьох смуг: при 1600 $см^{-1}$, при 1500 $см^{-1}$ і 1450 $см^{-1}$. Інтенсивність цих смуг змінюється в широких межах. Якщо

бензенове кільце зв'язане з ненасиченою групою, стає характерною поява смуги при 1580 см$^{-1}$.

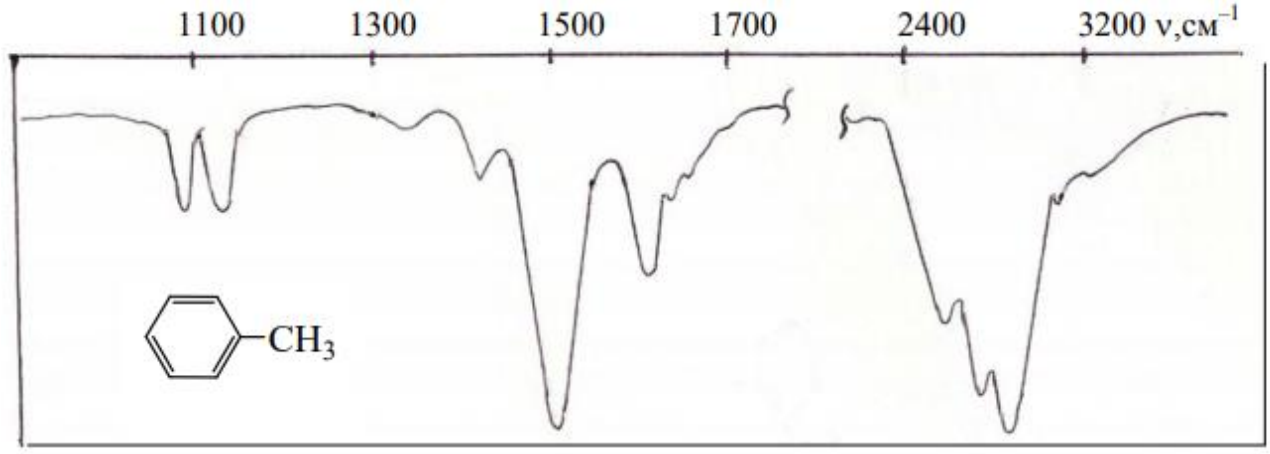


Рис. 41. ІЧ спектр толуену

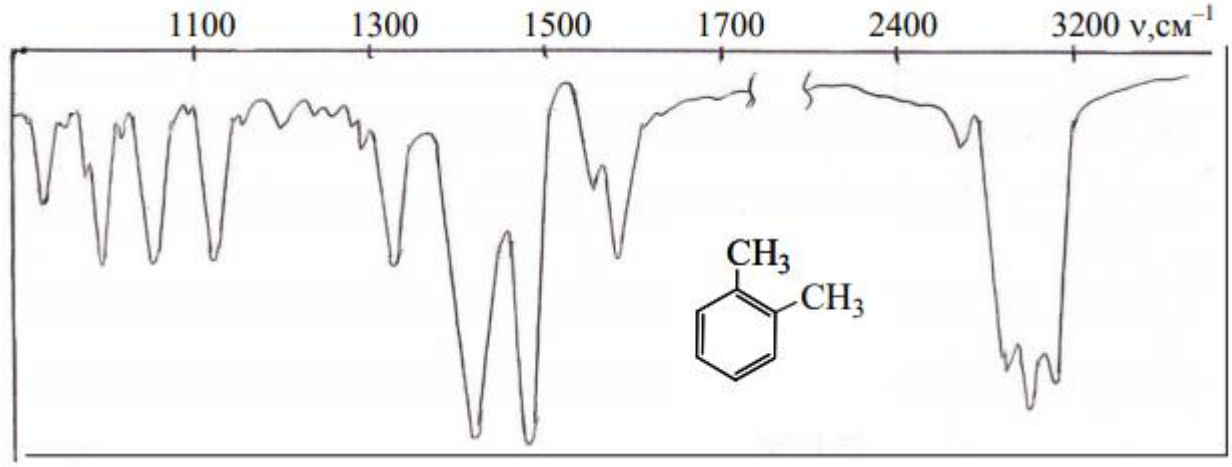


Рис. 42. ІЧ спектр о-ксилолу

Положення смуги в області нижче 900 см$^{-1}$ визначається наявністю і характером замісників біля бензенового кільця. За кількістю і положенням смуг в цій області спектра визначається тип заміщення бензенового кільця. Для самого бензену цьому коливанню відповідає смуга при 671 см$^{-1}$. Введення замісників в бензенове кільце призводить до появи більш довгохвильових частот (ІЧ спектри фенолу рис. 23, аніліну рис. 37, бензальдегіду рис.43).

Число і положення замісників в бензеновому кільці можна визначити і за характером поєднання смуг в області 2000-1650 см$^{-1}$ (рис. 44).

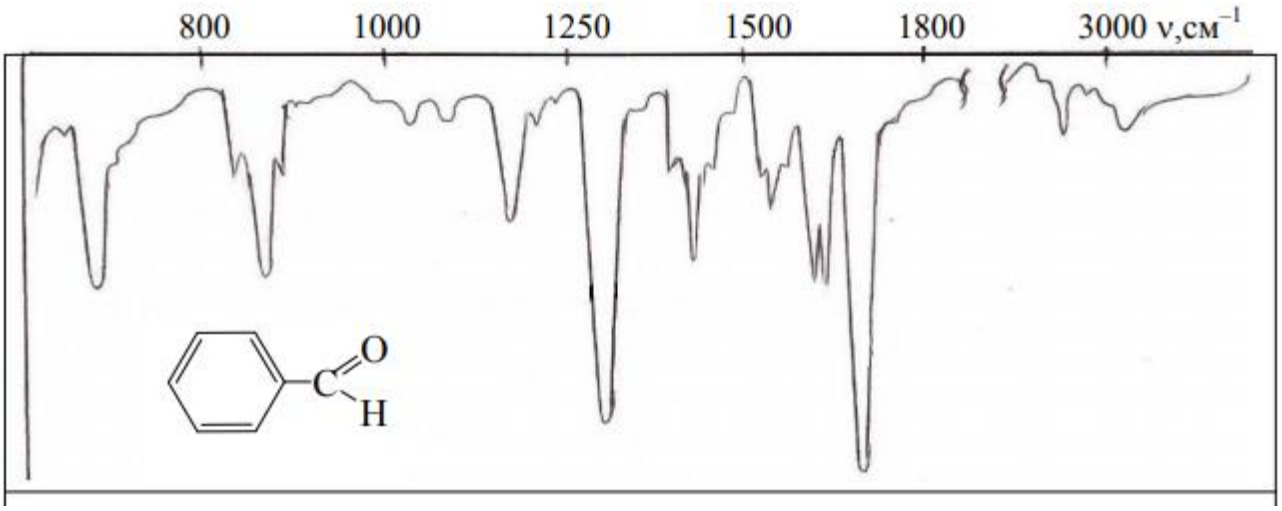


Рис. 43. ІЧ спектр бензальдегіду

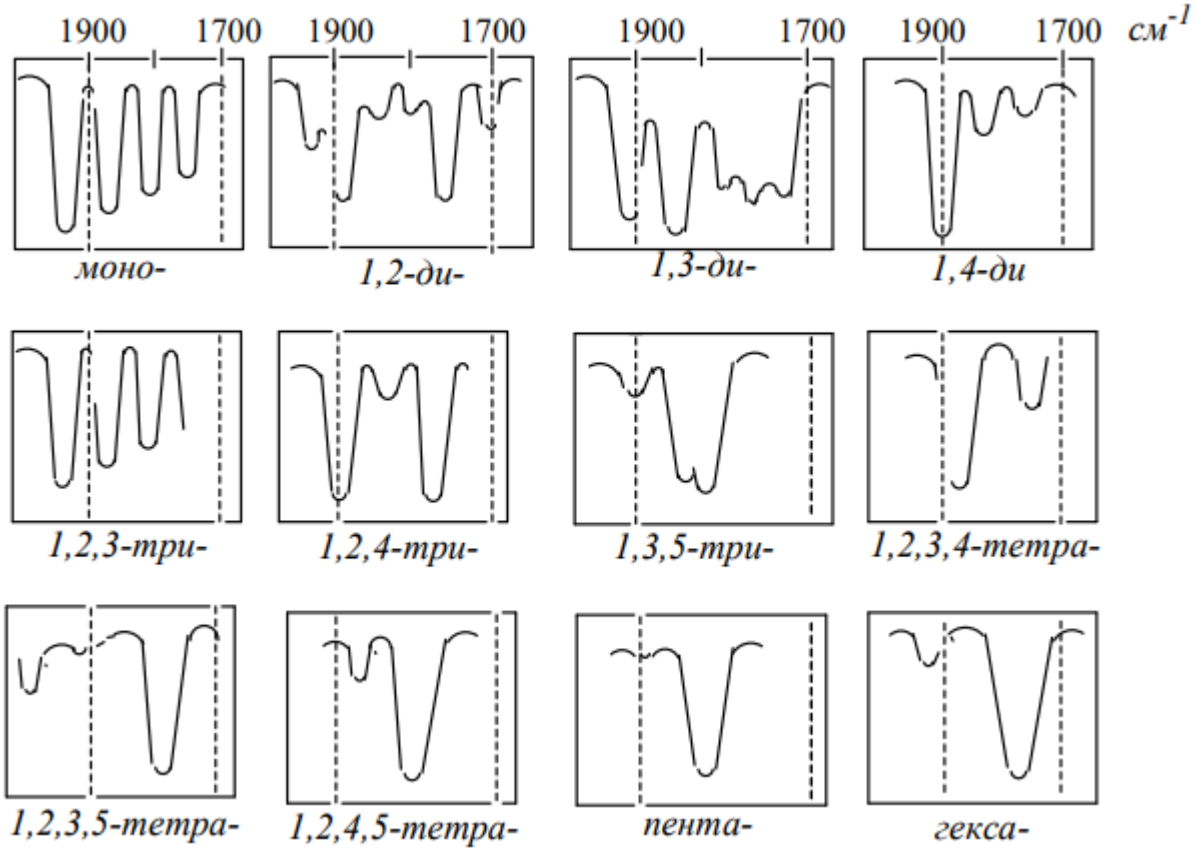


Рис. 44. Характерні смуги поглинання для заміщених бензенів в області 1650-2000 см$^{-1}$

ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ ТА КОНТРОЛЮ ЗНАНЬ

Завдання з теми «Загальна характеристика ІЧ спектроскопії»

1. Що є предметом спектроскопії? Чим зумовлена поява ІЧ спектру?
2. Які одиниці виміру ІЧ спектрів.
3. Значення ІЧ спектроскопії.
4. Які розчинники використовують в ІЧ спектроскопії?
5. Охарактеризуйте методику одержання спектрів твердих, рідких і газуватих речовин.
6. Які спектральні ділянки виділяють в ІЧ спектрах?
7. Опишіть коливання двохатомних молекул у наближенні гармонічного та ангармонічного осцилятора.
8. Яке співвідношення між силовими сталими та енергіями дисоціації хімічних зв'язків?
9. Від чого залежить імовірність переходів в ІЧС?
10. Назвіть правила відбору, пов'язані з симетрією коливань.
11. Як описують коливання багатоатомних молекул.
12. Які коливання називають нормальними? Яка кількість нормальних коливань для багатоатомних молекул?
13. Опишіть коливальні спектри трьохатомних лінійних та нелінійних молекул.
14. Які коливання називаються виродженими? Наведіть приклад.
15. Як класифікують коливання?
16. В чому суть використання концепції групових (характеристичних) коливань для аналізу ІЧ спектрів?
17. Які коливання називають характеристичними?
18. Які фактори впливають на значення характеристичних частот?
19. Дайте характеристику окремих областей ІЧ спектрів.
20. Охарактеризуйте ІЧ спектри основних класів органічних сполук:

а) аліфатичних, ненасичених, спряжених вуглеводнів;

б) оксигенвмісних сполук: спиртів та фенолів;

в)альдегідів, кетонів та карбонових кислот;

г) нітрогенвмісних сполук: аліфатичних та ароматичних амінів, нітрилів, нітросполук;

д) амідів карбонових кислот;

е) ароматичних вуглеводнів.

Завдання з теми «Алкани»

1. Розгляньте ІЧ спектр пропану (рис.11) і зробіть віднесення основних смуг поглинання.

2. Порівняйте ІЧ спектри бутану й ізобутану (рис.13). Виокремити смуги поглинання відповідні групам CH_3, CH_2, CH. Чому смуга поглинання при 3000-2800 $см^{-1}$ для ізобутана найбільш розщеплена, а смуга при 1400-1300 $см^{-1}$ бутану є більш інтенсивною, ніж в ізобутану? Чим можна пояснити появу смуги при 1300-1200 $см^{-1}$ в ізобутану?

3. Проведіть порівняльну характеристику ІЧ спектрів гексана і ізогексана (рис.9). Поясніть більшу інтенсивність смуги при 800-700 $см^{-1}$ для ізогексана. З чим пов'язана поява смуги в області 1200-1100 $см^{-1}$ для ізогексана? Чому смуга при 1400-1300 $см^{-1}$ для гексана є найбільш інтенсивною?

4. Проведіть ідентифікацію основних смуг поглинання н-октану.

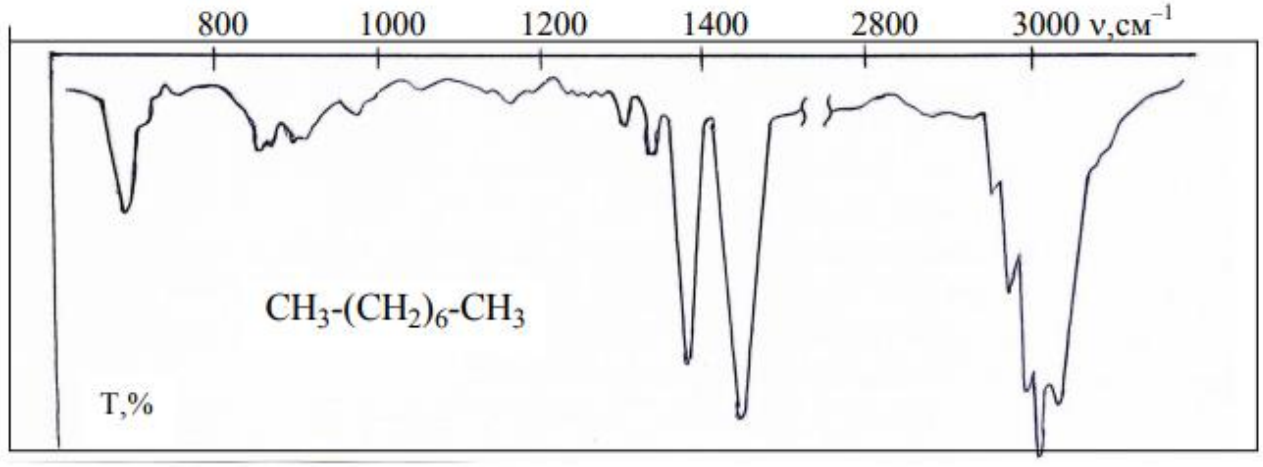


Рис. 45. ІЧ спектр н-октану

Завдання з теми «Алкени, дієни і алкіни»

1. Розгляньте ІЧ спектри н-октану (рис.45) і октена-1 (рис.17), зробіть порівняльну характеристику цих спектрів.

2. Розгляньте ІЧ спектри ізомерних 2,5-диметілциклогексенів (рис.16). Поясніть причину низької інтенсивності характеристичної смуги C=C при 1680-1650 $см^{-1}$. Чому ця смуга в ізомерних циклогексанів відрізняється за інтенсивностями і за значенням?

3. Ідентифікуйте ІЧ спектр симм-диізопропілетилена (рис.15 А); відзначте найбільш характерні області поглинання ненасичених сполук.

4. Порівняйте характеристичні смуги для октена-1 (рис.17) і 2,5-диметилгексена-3 (в області 3100-2800 $см^{-1}$, 1700-1600 $см^{-1}$) (рис.16) за

інтенсивностю і положенням. Рисунки спектрів замалюйте і вкажіть точне значення характеристичних смуг поглинання νC = C, νHC =, νH_2C =. На підставі спектрів зробіть висновок про положення в сполуках C = C за характеристичною смугою δHC = в області 1000-800 $см^{-1}$.

5. Здійсніть порівняльну характеристику ІЧ спектрів н-октена (рис.17), 2,5-диметилгексена (рис.16), гексадієна-2,4 (рис.18). Вкажіть появу нових смуг (їх положення, інтенсивність). Чому смуга при 1680-1640 $см^{-1}$ (νC = C) для гексадієна-2,4 є малоінтенсивною?

6. Розгляньте ІЧ спектри ацетиленових похідних (рис. 19, 20). Вкажіть смугу, зумовлену появою потрійного зв'язку; поясніть інтенсивність і місце розташування цієї смуги в спектрах. Як можна відрізнити за ІЧ спектрами різне розташування потрійного зв'язку?

7. Ненасичений вуглеводень C_8H_{14} при повному гідруванні утворює октан. ІЧ спектр цього вуглеводню наведено на рис. 17. Напишіть структурну формулу цього вуглеводню.

Завдання з теми «Спирти і ефіри»

1. Замалюйте ІЧ спектр спирту і зробіть віднесення основних смуг поглинання:

а) алілового спирту (рис.46). Чим викликана поява смуги при 1700-1600 $см^{-1}$ і відсутність смуги при 3000-2800 $см^{-1}$?

б) третбутанола (рис.47). Чим викликана поява плеча на смузі при νC-O 1200 $см^{-1}$?

в) 3-метилпентанола-1 (рис.22),

д) гліцерину (рис.48). Як можна пояснить наявність смуги в інтервалі 800-600 $см^{-1}$? Про що свідчить розширена смуга в інтервалі 3400-3000 $см^{-1}$?

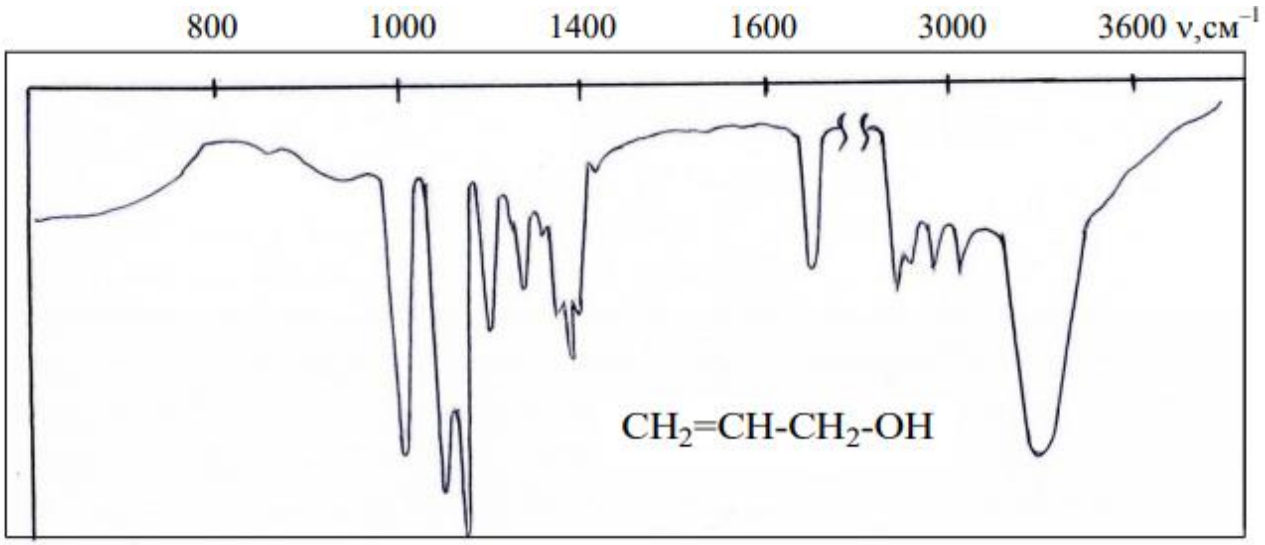


Рис.46. ІЧ спектр алілового спирту

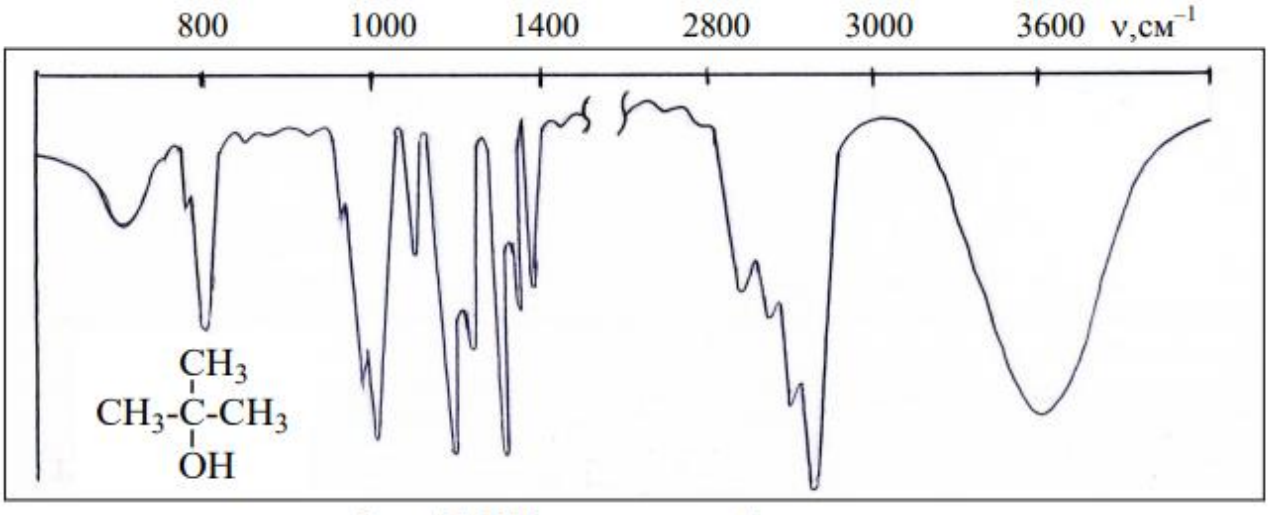


Рис. 47. ІЧ спектр третбутилового спирту

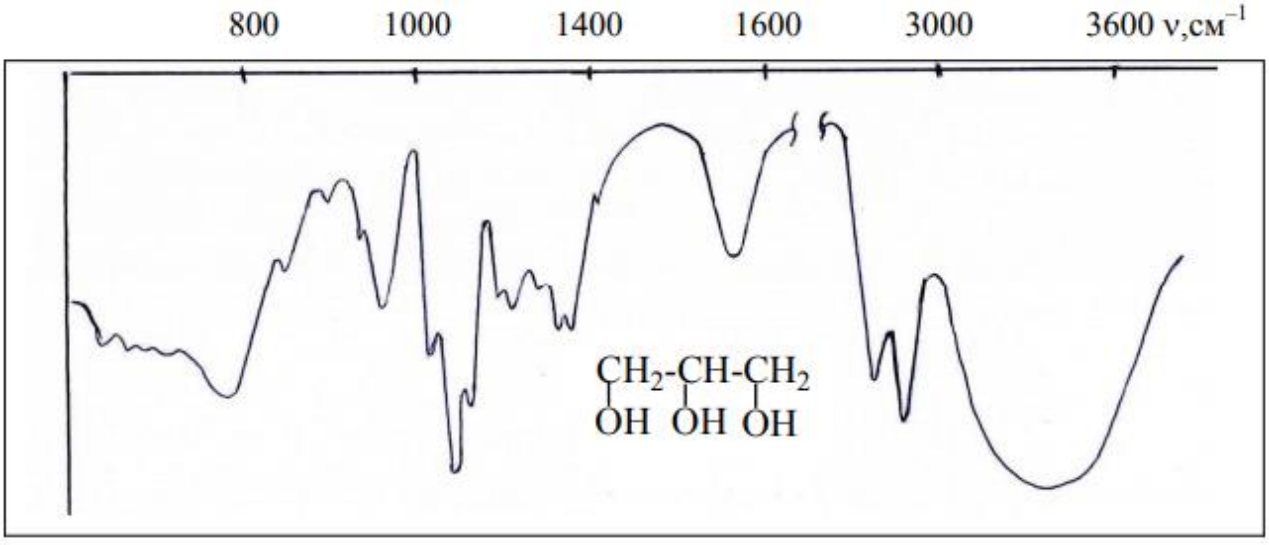


Рис.48. ІЧ спектр гліцеролу

2. Порівняйте спектри алілового і третбутилового спиртів (рис.46,47). Чим можна пояснити наявність розщеплених смуг при 1200 $см^{-1}$ і 3000-2800 $см^{-1}$ в спектрі третбутилового спирту і відсутність таких у ІЧ спектрі алілового спирту?

3. На рис. 49а наведено ділянку спектра в області 4000-3000 $см^{-1}$ 2М розчину в $CC1_4$ висококиплячої, нерозчинної у воді маслоподібної сполуки. Визначте, до якого класу органічних речовин відноситься ця сполука, якщо відомо, що форма спектральної кривої в цій області змінюється. На рис. 49б наведено спектр 0.01М розчину цієї речовини.

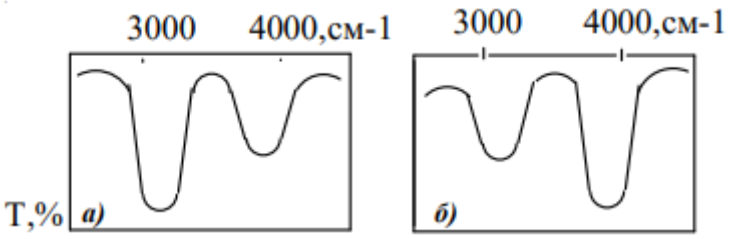


Рис.49. ІЧ спектр органічної сполуки: а) 2М в $CC1_4$, б) 0.01М в $CC1_4$

4. Ідентифікуйте ІЧ спектр дибутилового ефіру (рис.50). Вкажіть в ньому характеристичні смуги

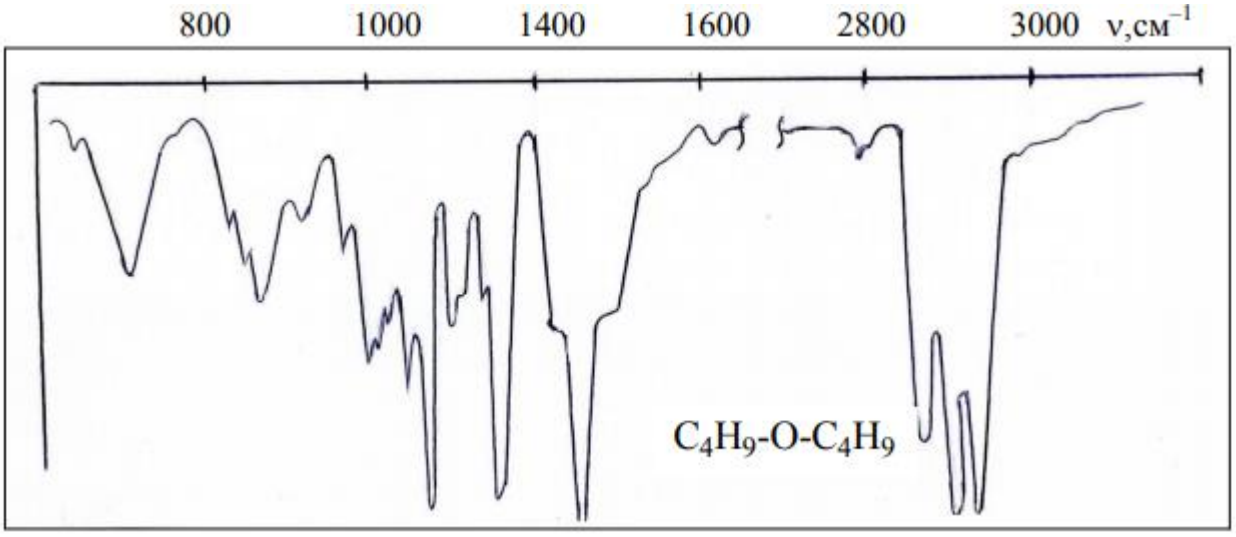


Рис. 50. ІЧ спектр дибутилового етеру

Завдання з теми "Карбонільні сполуки"

1. Поясніть походження смуг поглинання при 1750 і 3000 $см^{-1}$ в ІЧ спектрах карбонільних сполук.

2. Яка особливість смуги карбонільного поглинання? Чому цю смугу вважають надійним фактором, що підтверджує наявність зв'язку C=O в молекулі досліджуваної сполуки?

3. Які особливості мають ІЧ спектри карбонових кислот та їх похідних?

4. Які чинники впливають на збільшення і зменшення смуги карбонільного поглинання?

5. Проаналізуйте ІЧ спектр ацетону (рис.8).

6. Ідентифікуйте ІЧ спектр сполуки, зображеної на рис. 33. Чому на цьому рисунку спостерігається розщеплення смуги карбонільного поглиння? Якому карбонілу належить більш довгохвильова смуга?

7. Ідентифікуйте ІЧ спектр ацилбензену (рис.51).

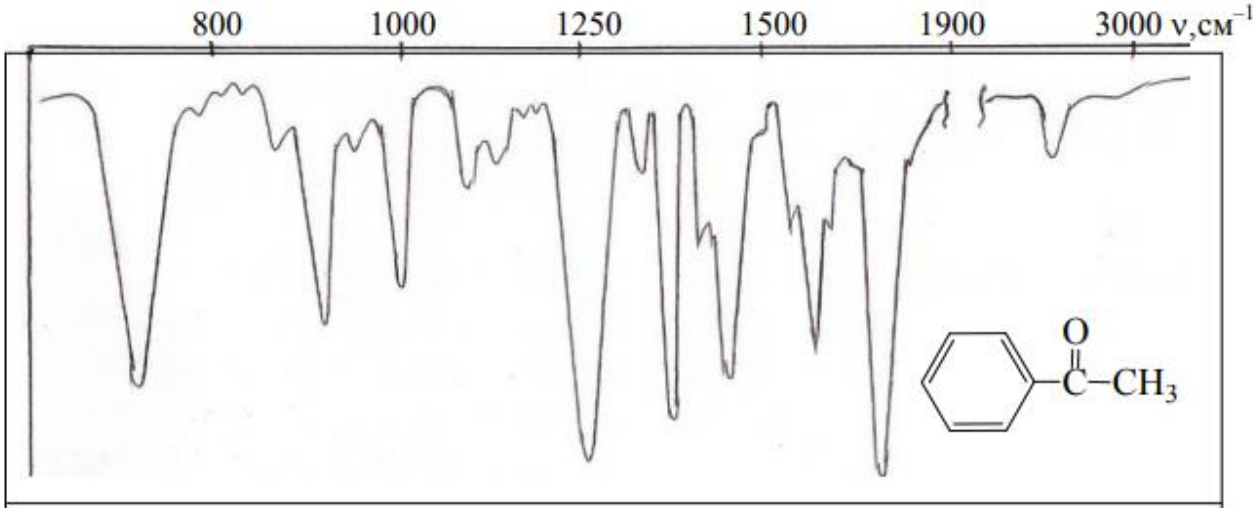


Рис.51. ІЧ спектр ацилбензену

8. На рис.31 зображено ІЧ спектр натрієвої солі мурашиної кислоти. Поясніть наявність в цьому спектрі смуг в інтервалі 1400-1700 $см^{-1}$.

9. Проведіть порівняльний аналіз спектрів бензальдегіда (рис.43) і бензойної кислоти (рис.32). Чим можна пояснити наявність смуги поглинання при 3000 $см^{-1}$ в спектрі бензойної кислоти і відсутність такої у бензальдегіді?

10. Розгляньте ІЧ спектр бетаїну (рис.52), відзначте його характерні риси. Проведіть порівняння ІЧ спектрів бетаїна і метилового ефіру фенілоцтової кислоти (рис.30).

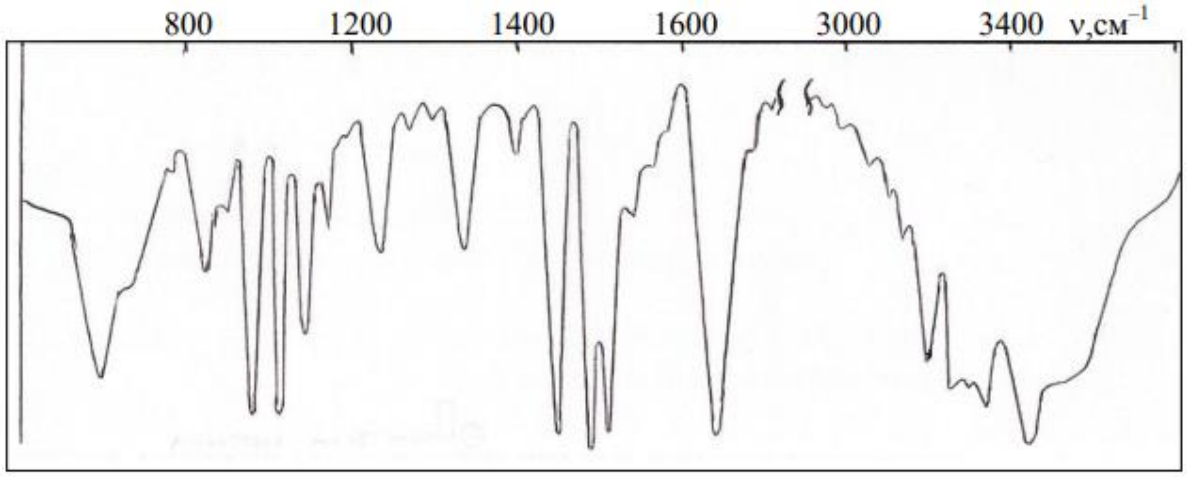


Рис. 52. ІЧ спектр бетаїну

11. Кристалічна органічна речовина з брутто-формулою $C_7H_5O_2Na$ практично нерозчинна в $CC1_4$. Її ІЧ спектр, знятий в таблетці з KBr, приведений на рис. 53. Проведіть віднесення характеристичних смуг і визначте будову речовини.

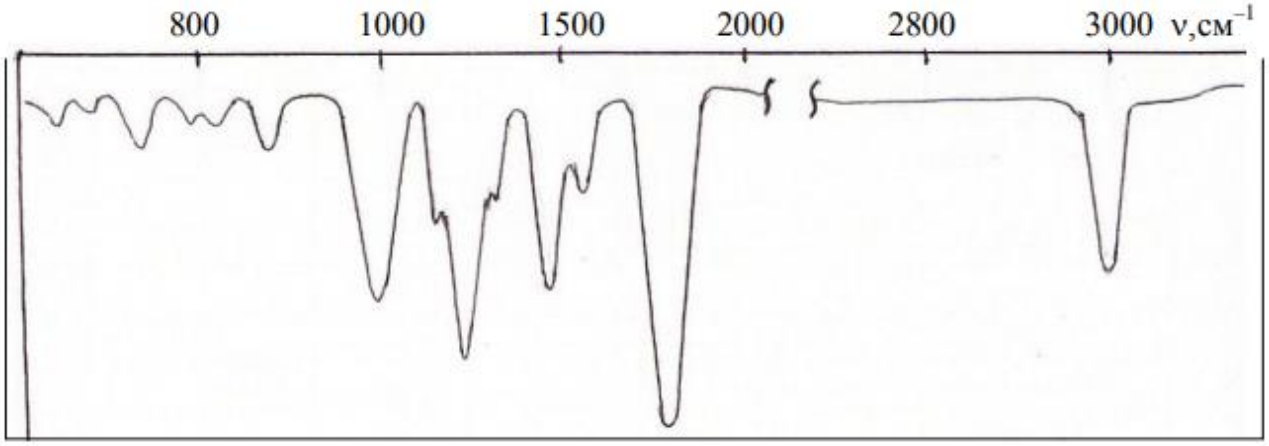


Рис.53. ІЧ спектр $C_7H_5O_2Na$ в KBr

12. Передбачте структурну формулу речовини $C_4H_6O_2$, ІЧ спектр якої зображено на рис. 54.

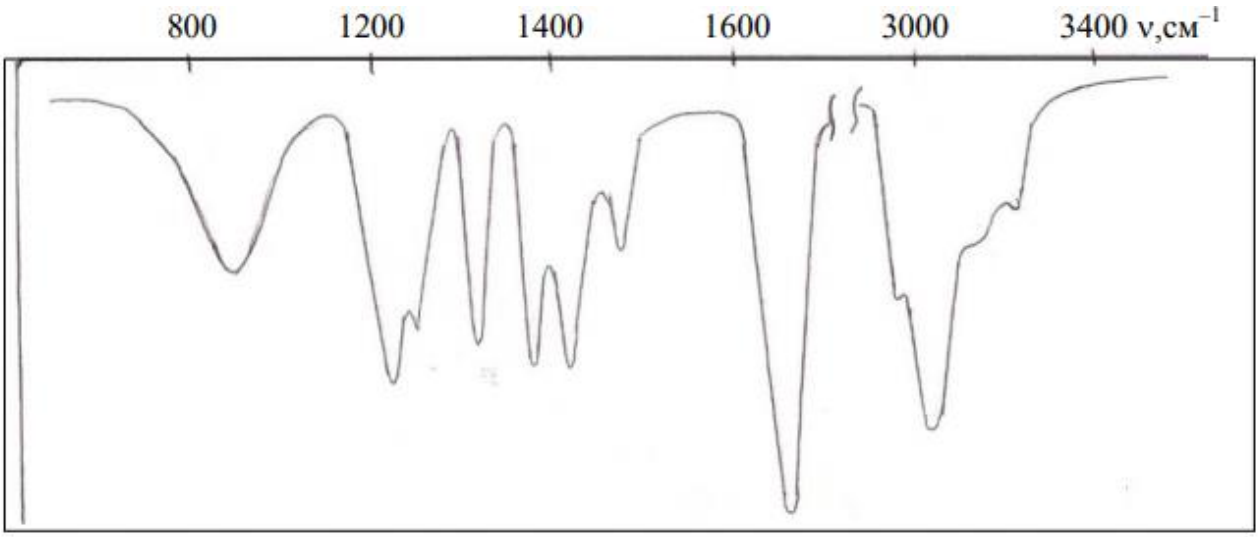


Рис.54. ІЧ спектр $C_4H_6O_2$

Завдання з теми "Аміни і нітросполуки "

1. На прикладі ІЧ спектру

а) метиламіну (рис. 55),

б) етиламіну (рис. 56),

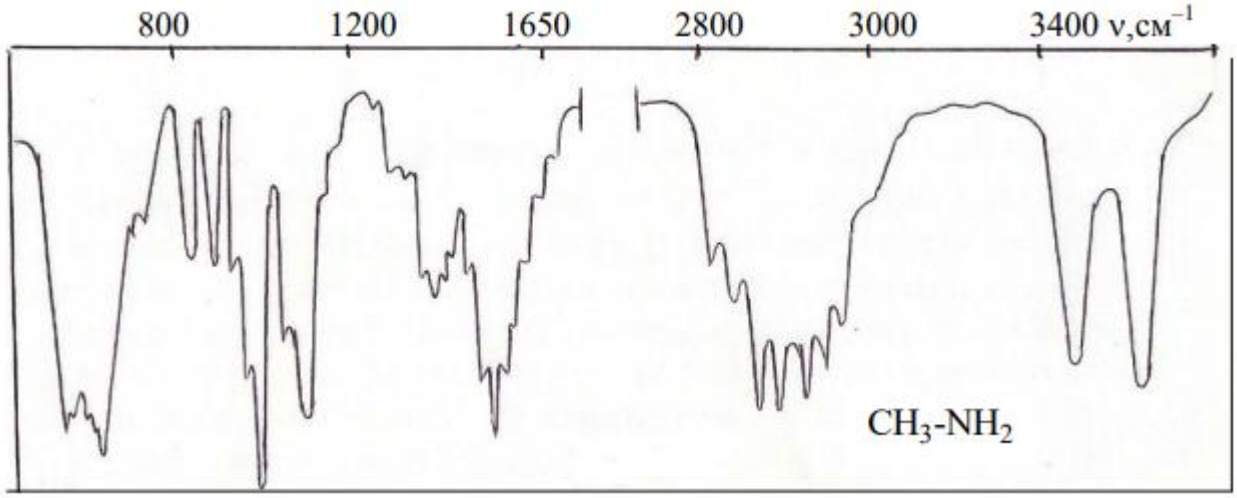


Рис.55. ІЧ спектр метиламіну

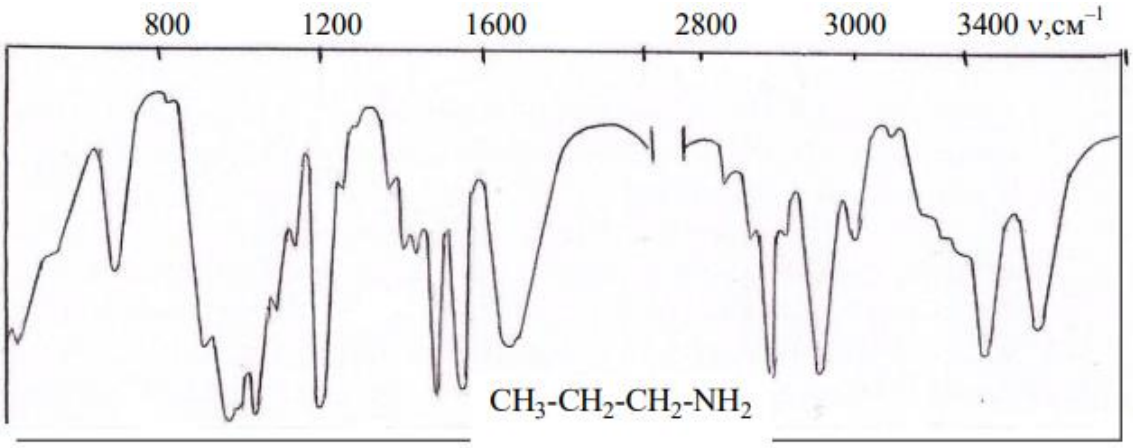


Рис.56. ІЧ спектр пропіламіну

2. Проаналізуйте ІЧ спектр вторинних амінів диметиламіну (Рис. 57) і диетиламіну (Рис. 36). Чому спектри цих сполук, на відміну від первинних амінів, мають тільки одну смугу поглинання в області 3400 - 3200 $см^{-1}$?

3. Поясніть причину відсутності характерної смуги в області 3500 - 3400 $см^{-1}$ для третинних амінів.

4. Сформулюйте характерні ознаки ІЧ спектрів

а) первинних амінів,

б) вторинних амінів,

в) третинних амінів.

5. Проведіть порівняльну характеристику ІЧ спектрів:

а) етиламіну і диетиламіну (рис. 35, 36),

б) пропіламіну і диетиламіну (рис. 56, 36).

Поясніть причину відміченої схожості і відмінностей в спектрах цих сполук.

6. Порівняйте ІЧ спектри

а) 1-нітропропану (рис. 38) і пропіламіну (рис. 56),

б) 2-нітропропану (рис. 39) і диметиламіну (рис. 57).

Поясніть причину появи смуг поглинання в області 3400-3000 $см^{-1}$ і 1800-1600 $см^{-1}$ в спектрах цих сполук. Чому смуга нітросполук при 3200-3000 $см^{-1}$ має розщеплений характер, а у вторинних амінів має цілісний характер?

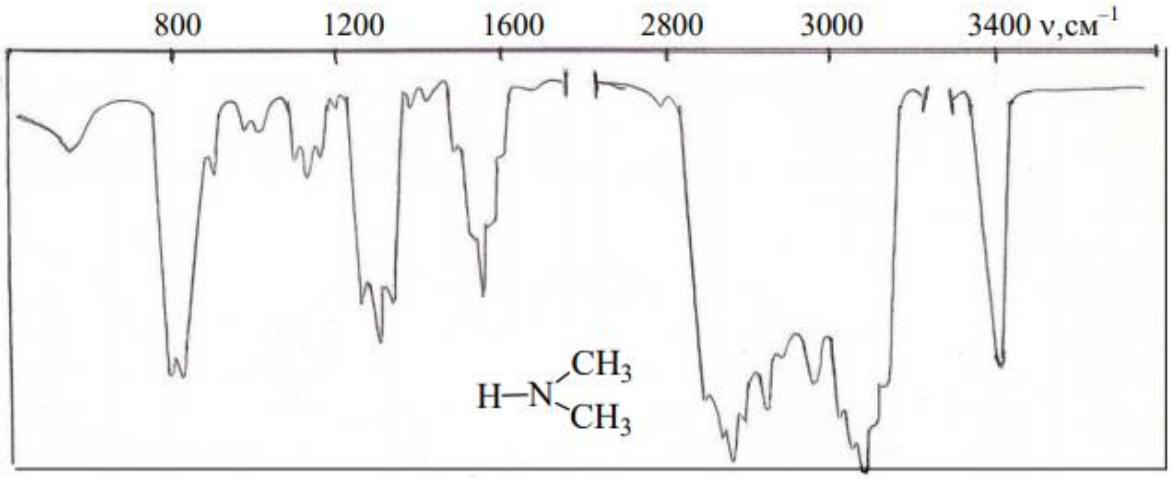


Рис.57. ІЧ спектру диметиламіну

7. Ідентифікуйте ІЧ спектру аланіну (рис.58).

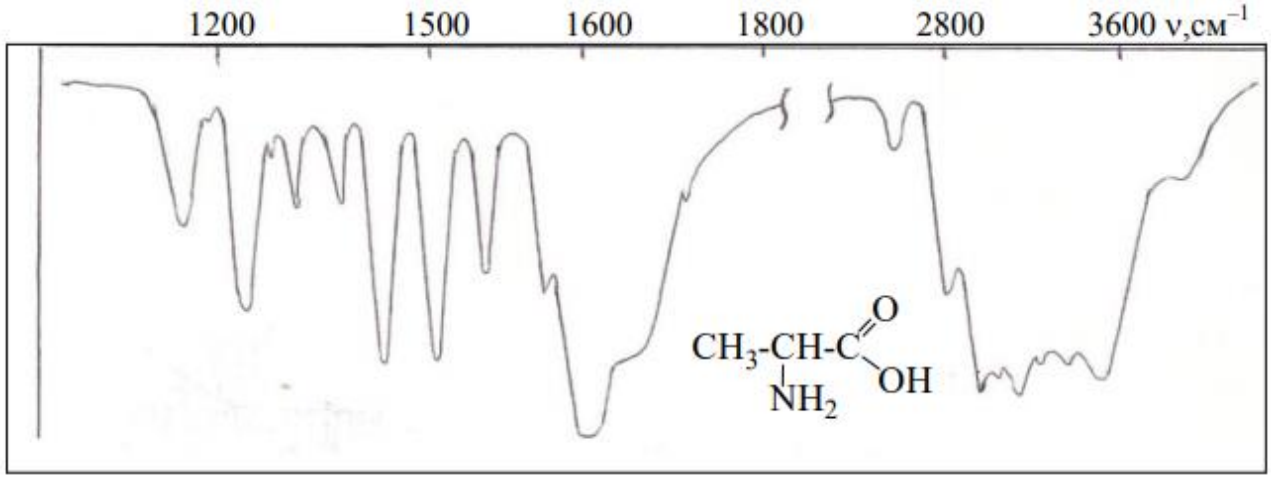


Рис.58. ІЧ спектру аланіну

Завдання з теми «Ароматичні вуглеводні»

1. Розглянете ІЧ спектри:

   а) бензену (рис. 40),

   б) толуену (рис. 41),

   в) ксилолу (рис. 43). Відзначте характер смуг в області характеристичних частот аренів.

2. Проаналізуйте ІЧ спектр трьох ізомерів ксилолу (рис. 44). Вкажіть, появу яких нових смуг (в порівнянні з толуеном) Ви відмітили. Чим відрізняється ІЧ спектр ксилолу?

3. Замалюйте ІЧ спектри бензену (рис. 40), толуенуу (рис. 41) і ксилолу (рис. 43) з включенням області 1700-1900 $см^{-1}$. Покажіть, як і за рахунок чого ускладнюються ІЧ спектри цих сполук в області характеристичних частот.
4. Порівняєте ІЧ спектри

   а) бензену (рис. 40) і бензальдегіду (рис. 43),

   б) бензену (рис. 40) і бензойної кислоти (рис. 32),

   в) бензену (рис. 40) і фенолу (рис. 23),

   г) бензену (рис. 40) і аніліну (рис. 37).

   Поясніть причину ускладнення картини ІЧ спектру похідних бензолу.
5. Чому ІЧ спектри ароматичних сполук складно ідентифікувати?

Задачі на ідентифікацію сполук

1. Із суміші галогенованих вуглеводнів, виділено речовину, яка має спектр, наведений на рис. 59 а. Визначити, що це за речовина, якщо відомо, що в суміші наявні сполуки, спектри яких наведені на рис. 59 б, в, г.

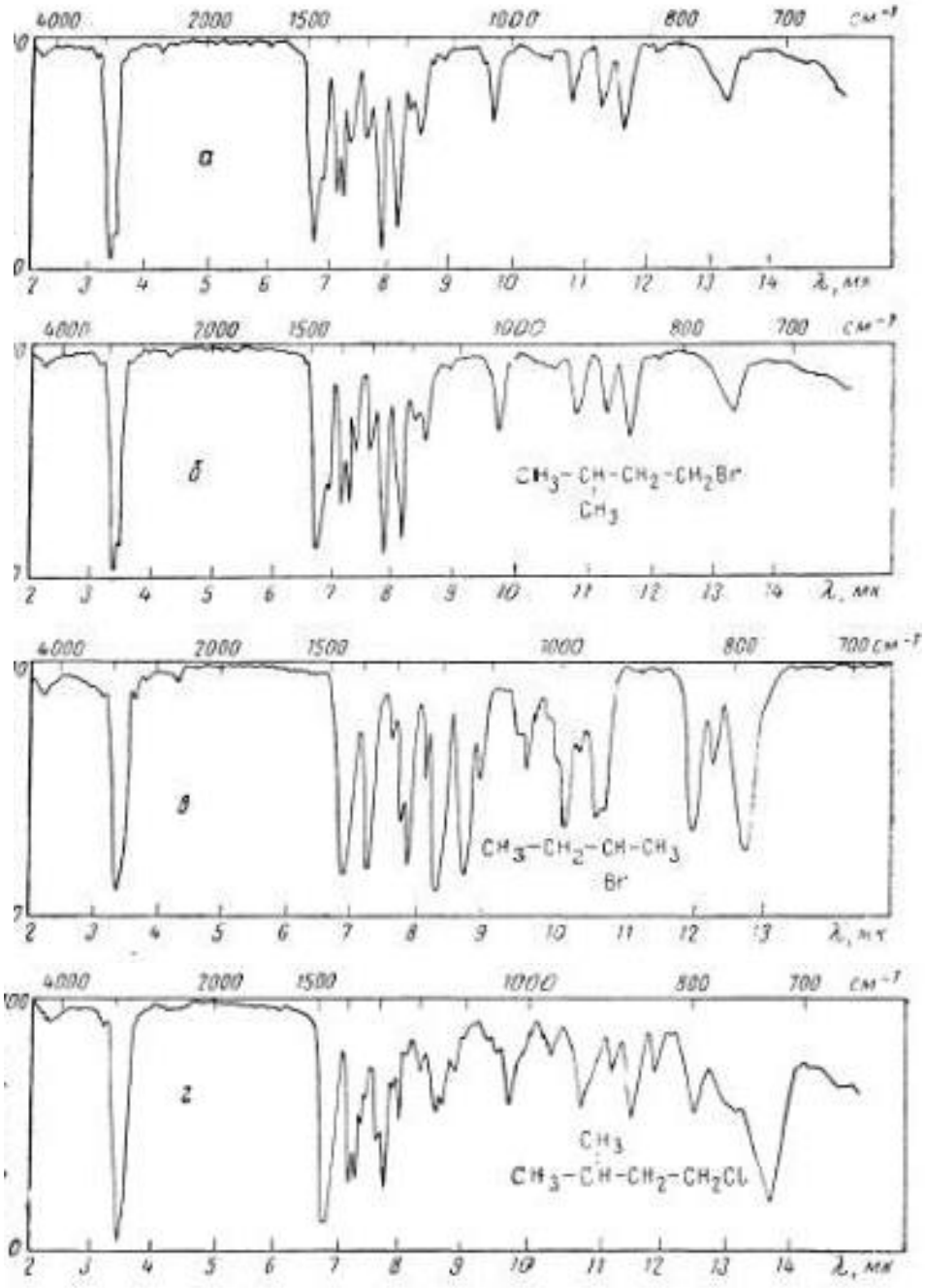


Рис.59.

2. Отриманий в результаті реакції нітрофенол має спектр, наведений на рисунку 60 а. На основі відомих спектрів о-, м- і п-нітрофенолів і 2,4-динітрофенолу (на рис.60 б, в, г, д відповідно) визначити, яку сполуку отримано.

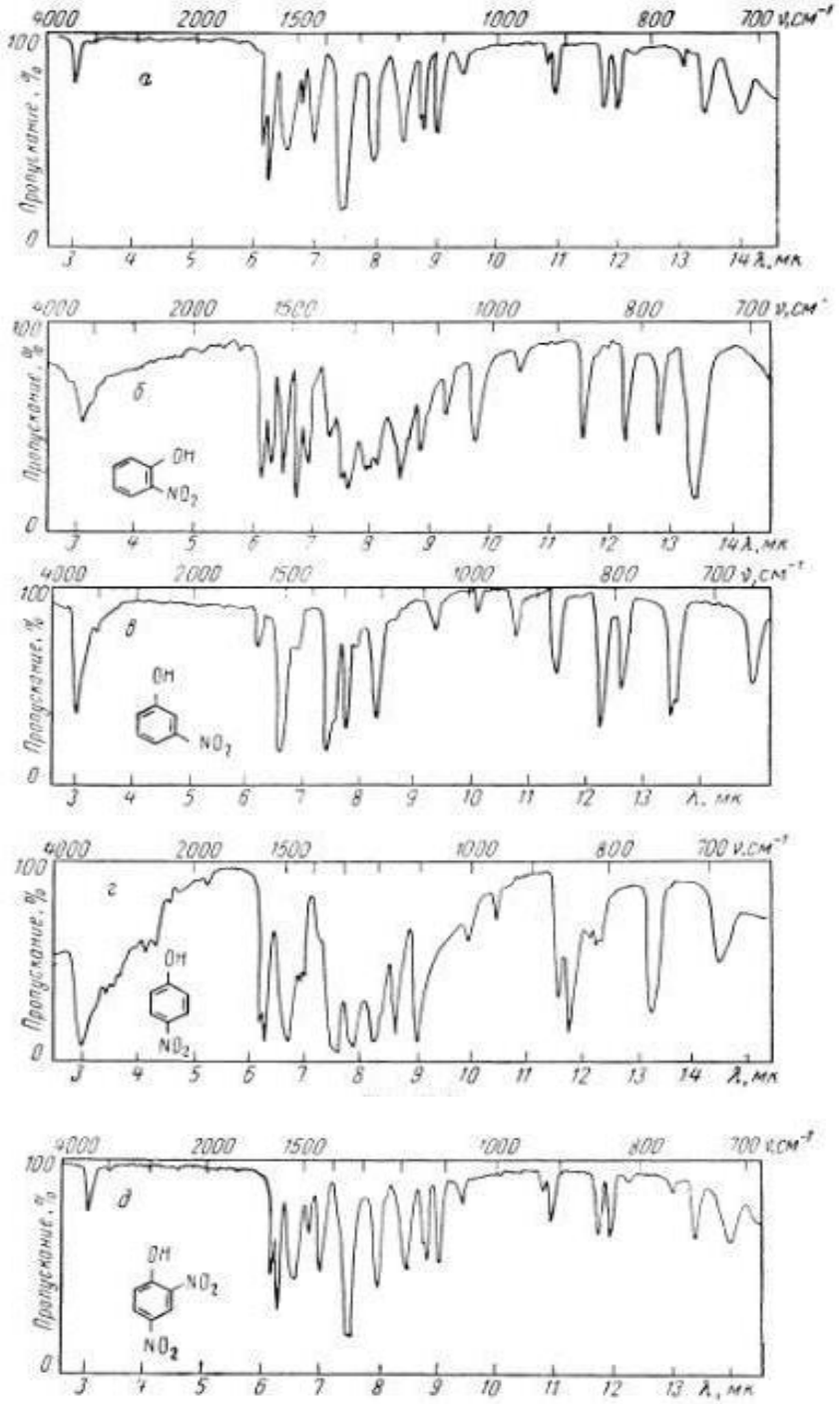


Рис.60

3. Визначити за ІЧ-спектром, наведеним на рисунку (рідка плівка), в які функціональні групи входять Оксиген і Сульфур в сполуці із брутто-формулою $C_6H_{14}O_2S$ (рис. 61).

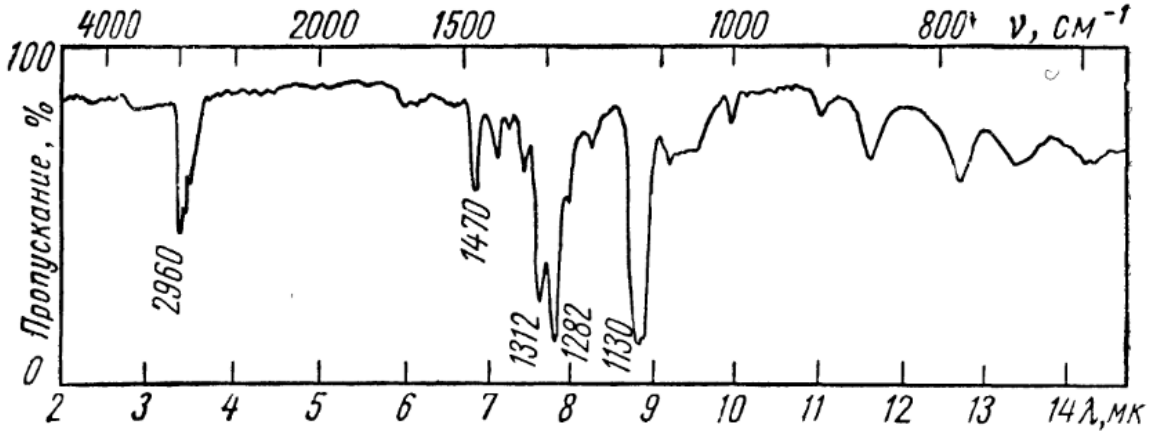


Рис.61.

4. Сполука з брутто-формулою $C_6H_4Cl_2N_2O_2$ має спектр, наведений на рис. 62 (в пластинці KBr). Визначити, в які функціональні групи входять атоми Оксигену і Нітрогену.

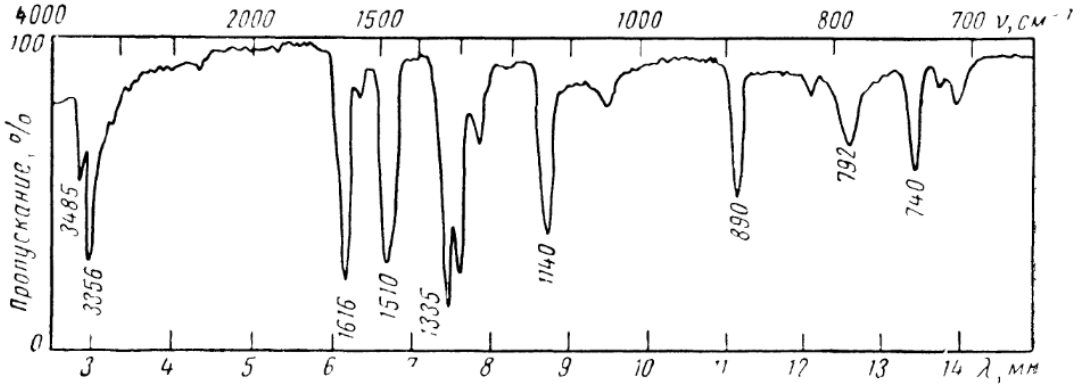


Рис.62.

5. Які Оксиген- та Нітрогенвмісні групи входять в сполуку $C_3H_7O_2N$ (рис. 63, рідка плівка)?

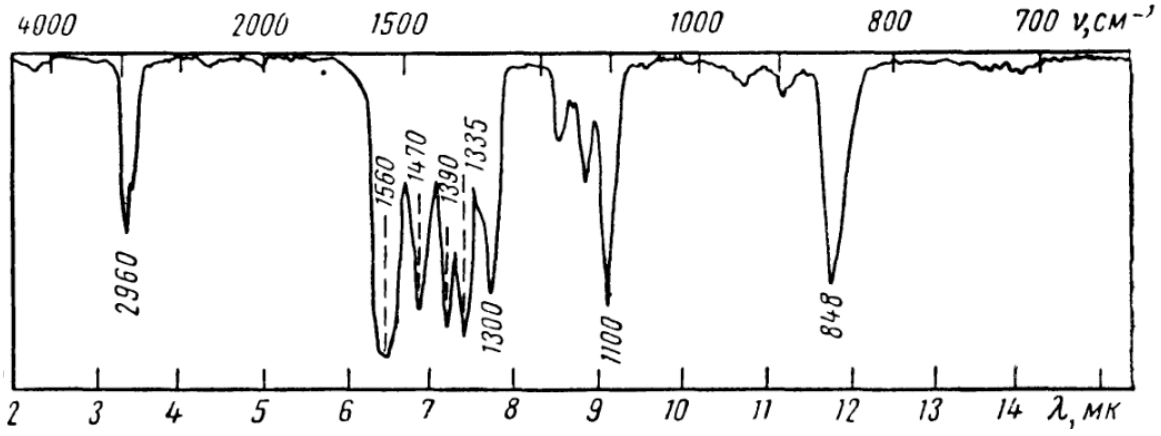


Рис.63

6. Спектр сполуки $C_7H_{13}ON$ представлений на рис 64 (в пластинці KBr). Які структурні елементи можна визначити за спектром?

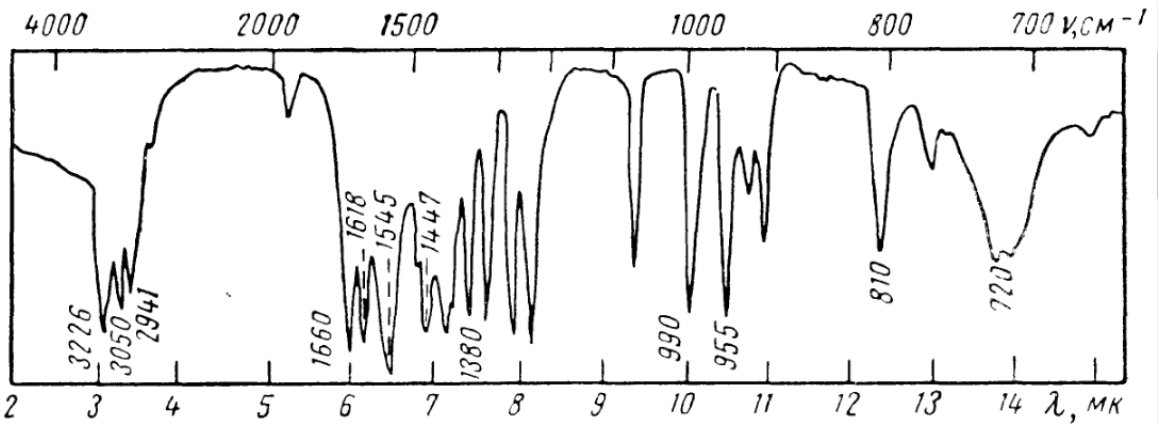


Рис.64

8. В які функціональні групи входять атоми Оксигену в сполуці з брутто-формулою $C_8H_{16}O_2$ (рис. 65, рідка плівка)?

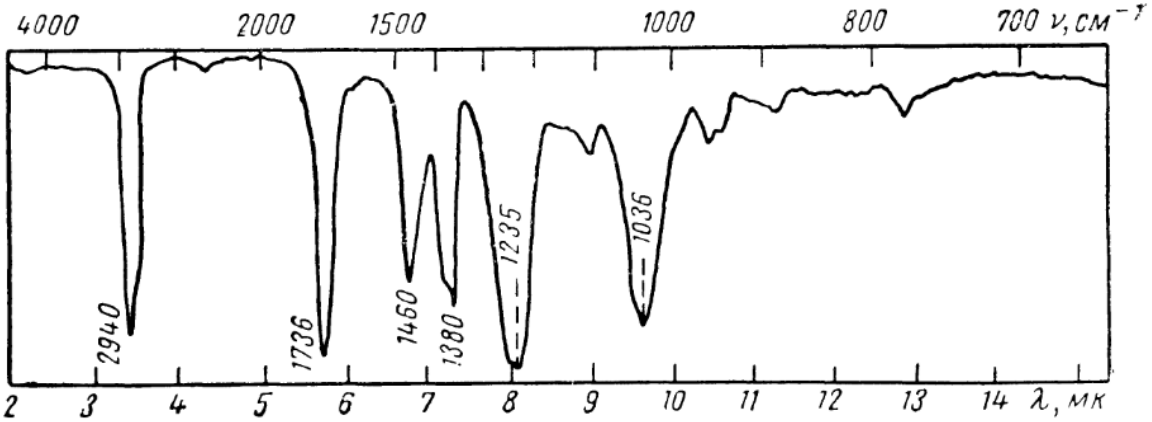


Рис.65

9. В які функціональні групи входять атоми Нітрогену в сполуці з брутто-формулою $C_6H_9N_3$, спектр якої наведений на рис.66 (рідка плівка)

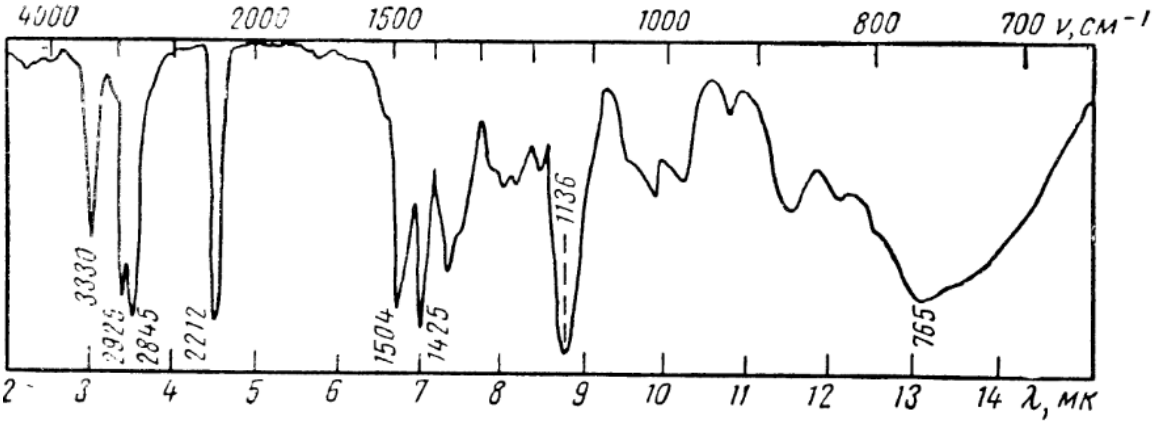


Рис.66

10. Які структурні елементи можна визначити в сполуці C_8H_9ON, спектр якої наведений на рис.67 (в пластинці KBr)?

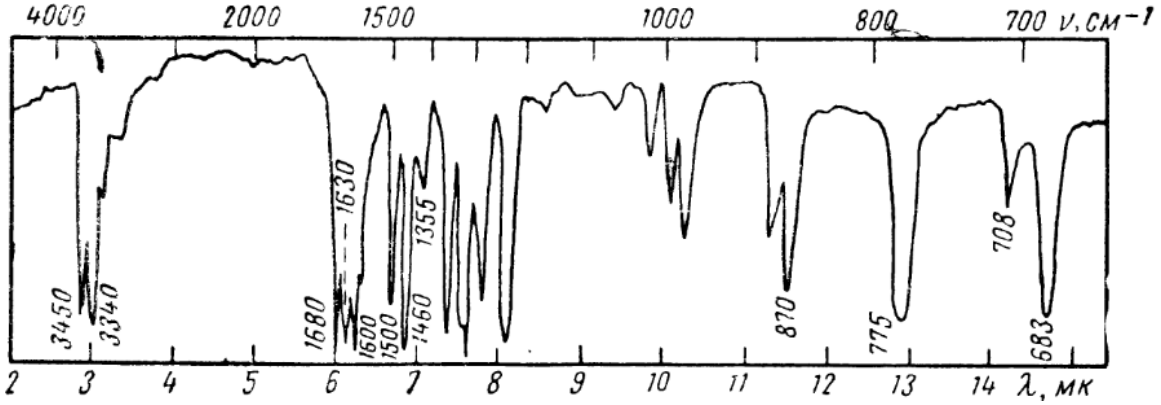


Рис.67

11. Провести співставлення смуг поглинання в ІЧ-спектрі, наведеному на рис. 68 (в пластинці KBr), зі структурою сполуки $(C_6H_5CH_2)_2SO$.

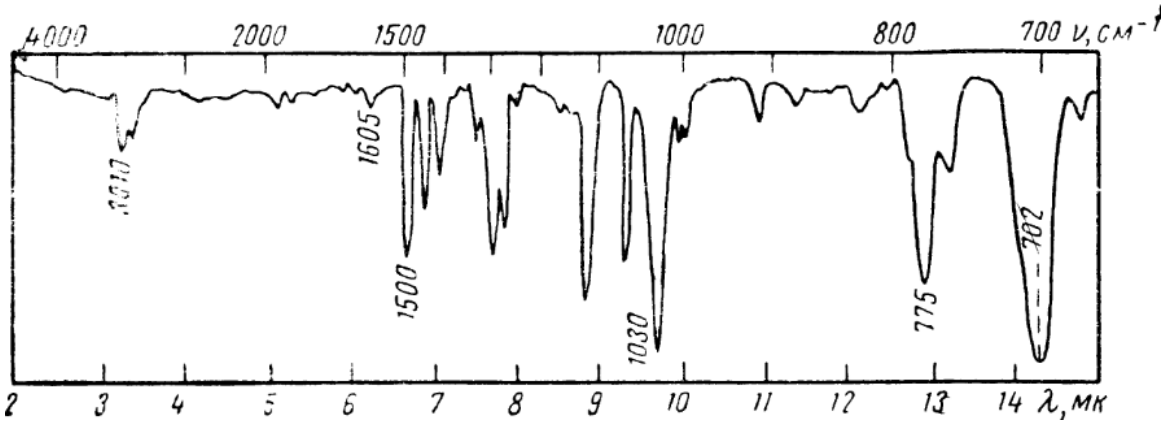


Рис.68

12. За ІЧ-спектром (рис. 69, рідка плівка) і брутто-формулою $C_9H_{13}O_2N$ визначити структурні елементи сполуки.

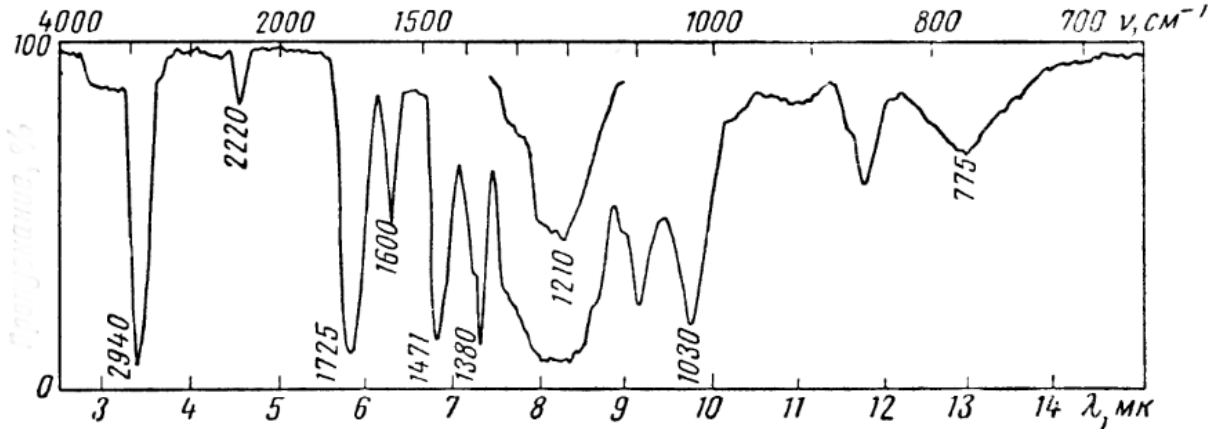


Рис.69

13. . В які функціональні групи входять атоми Сульфуру в сполуці з брутто-формулою $C_2H_6S_2$ (рис. 70, рідка плівка)?

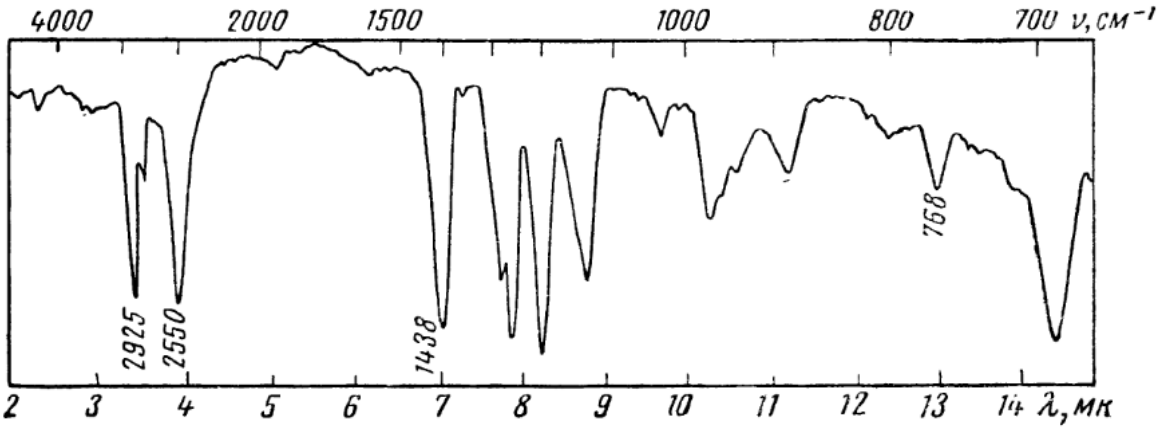
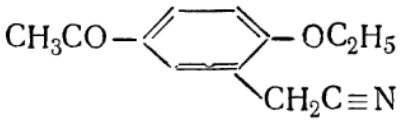


Рис.70

14. Співставити основні смуги поглинання в ІЧ-спектрі , наведеному на рис. 71, з відповідними коливаннями груп



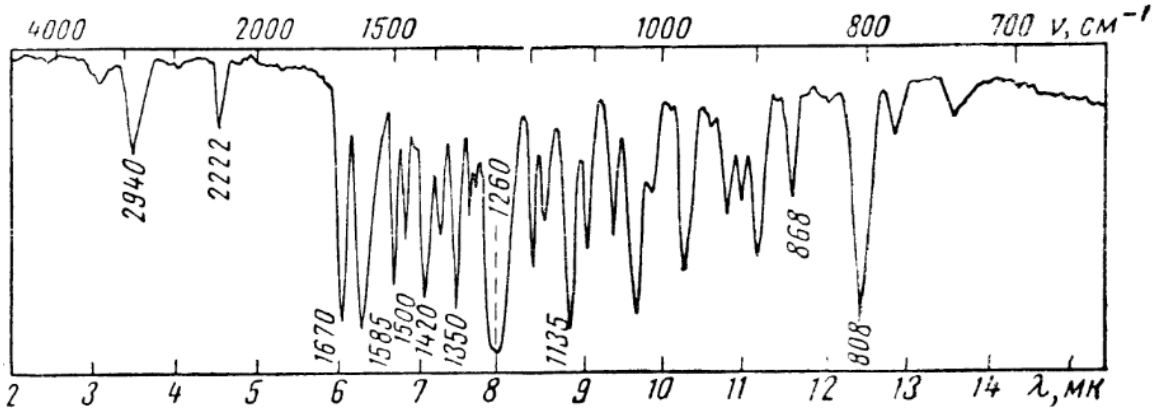


Рис.71

15. Які структурні елементи сполуки можна визначити за спектром (рис. 72, в пластинці KBr) і брутто-формулою C_7H_7ClO?

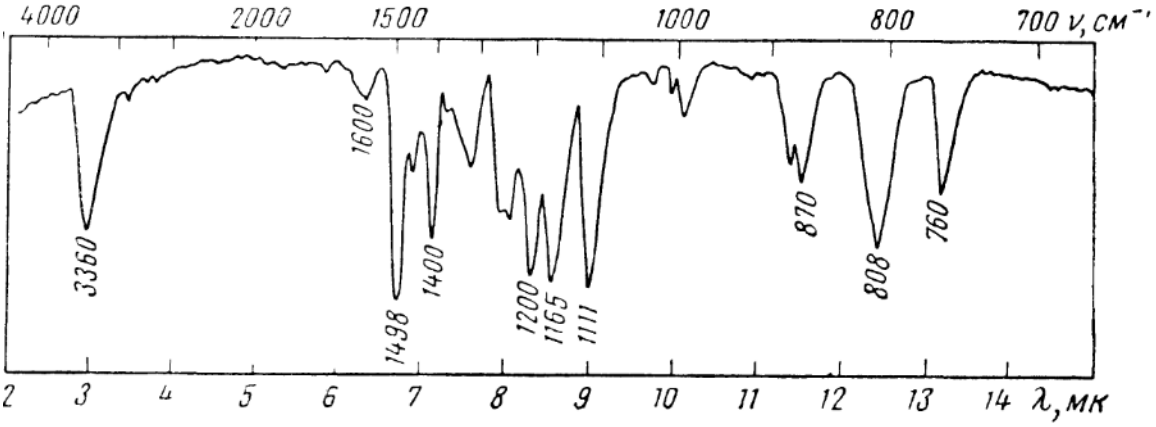


Рис.72

16. За ІЧ-спектром (рис. 73, рідка плівка) і брутто-формулою $C_4H_{10}O$ розказати припущення про структуру сполуки.

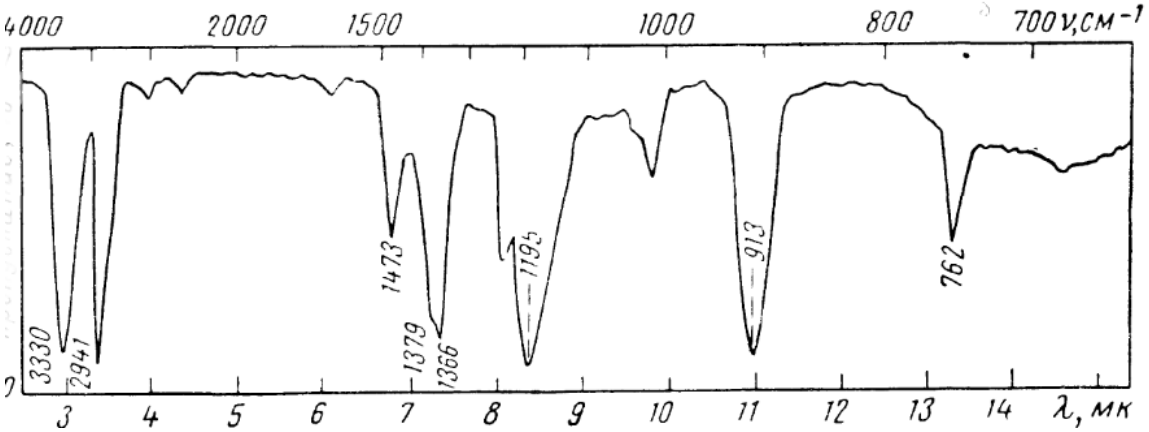


Рис.73

17. Які Оксиген-, Нітроген- і Сульфурвмісні групи наявні в сполуці із брутто-формулою $C_{12}H_{10}ClO_2NS$ (рис. 74, рідка плівка)?

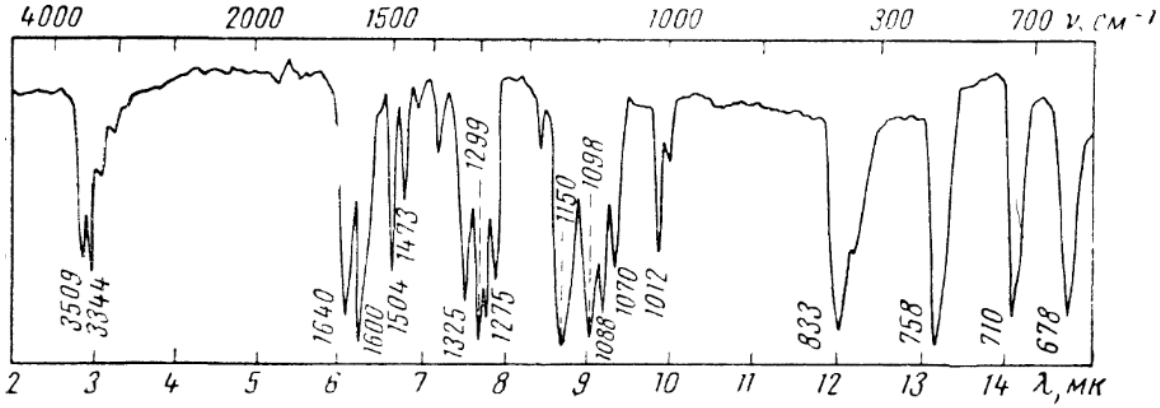


Рис. 74

18. Які структурні елементи сполуки можна визначити за ІЧ-спектром сполуки $C_8H_8O_2$ (рис 75)?

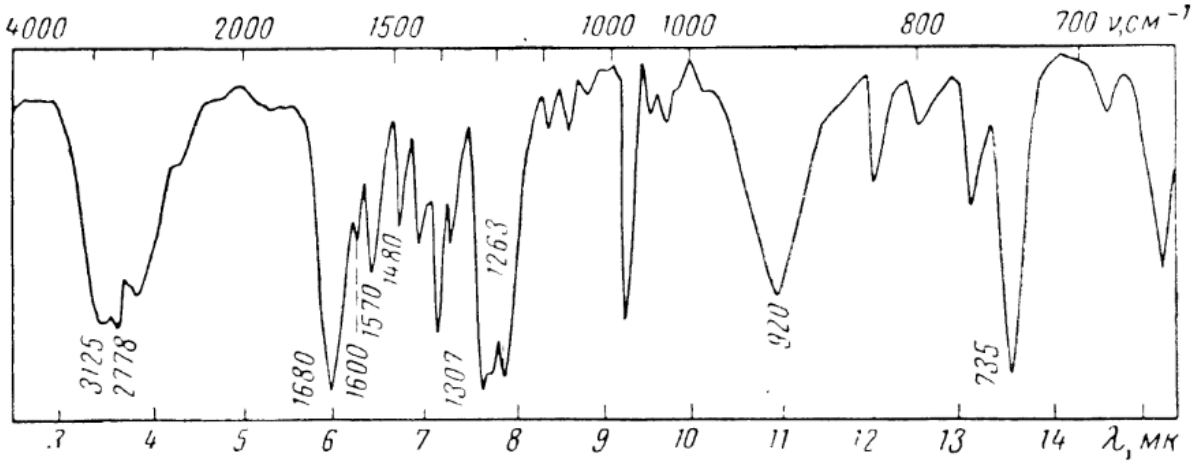


Рис.75

19. Співставити смуги поглинання ІЧ-спектра (рис. 76) зі структурою сполуки $ClCH_2CH_2CN$.

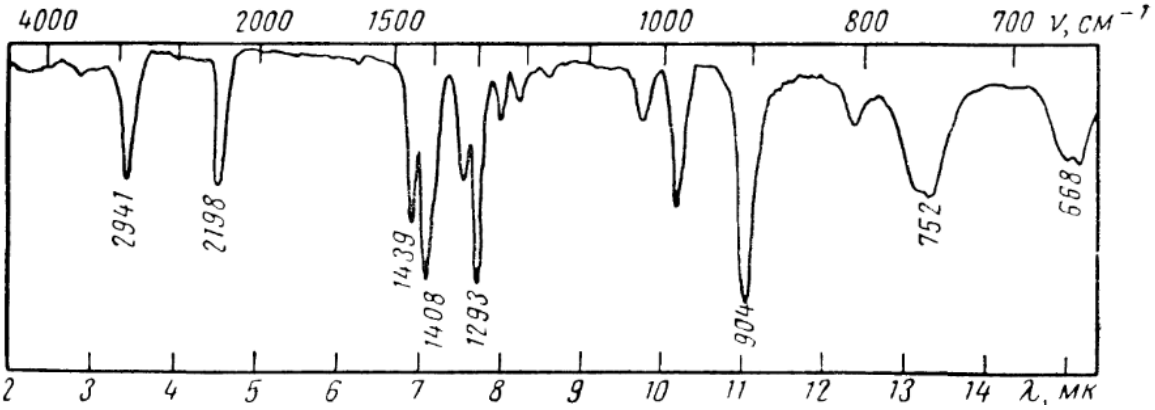
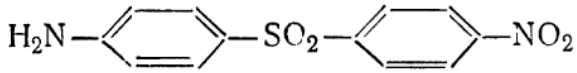


Рис.76

20. Співставити смуги поглинання ІЧ-спектра (рис. 77, в пластинці KBr) зі структурою сполуки



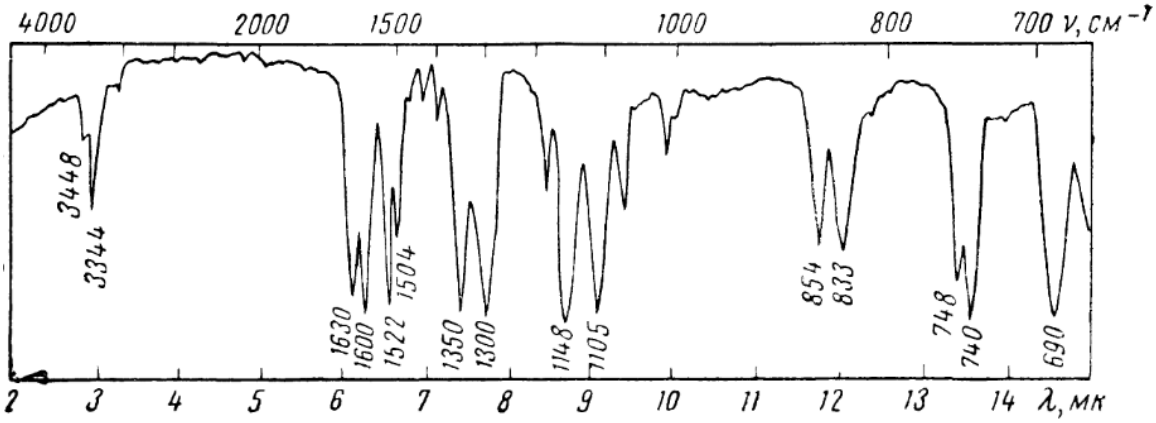


Рис.77

21. Які структурні елементи можна визначити за ІЧ-спектром сполуки $C_8H_6O_2N_2$ (рис. 78 в пластинці KBr)

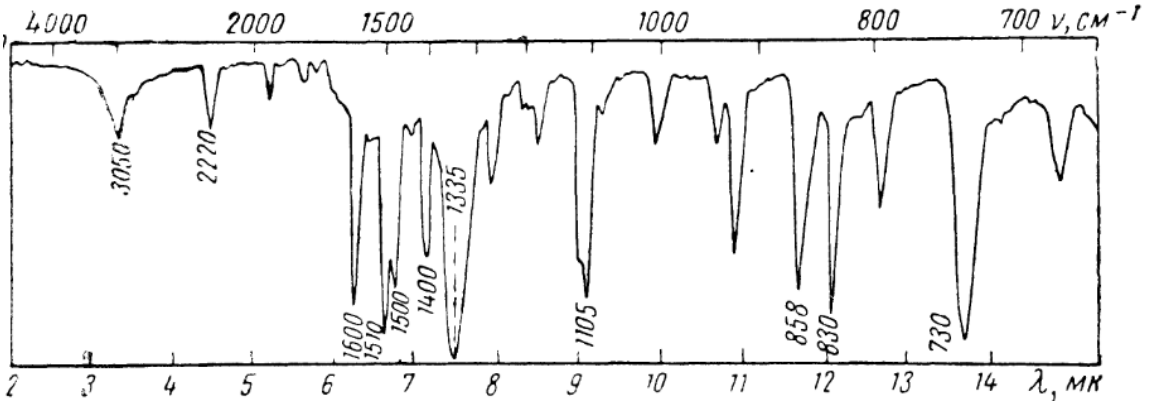


Рис.78

22. Виразіть пропозицію про структуру сполуки по запропонованому ІЧ-спектрі і брутто-формулі $C_5H_8O_2$ (Рис. 79, рідка плівка)

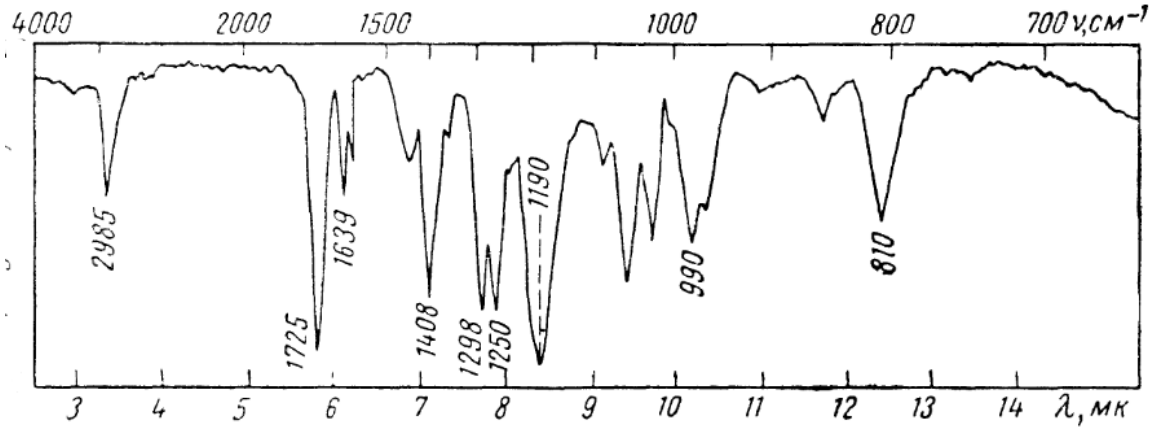


Рис.79

23. Поясніть спектр стеаринової кислоти $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ (Рис.80), знятий для твердої сполуки. Які зміни будуть спостерігатись у спектрах рідкої кислоти або її розчину в CCl_4?

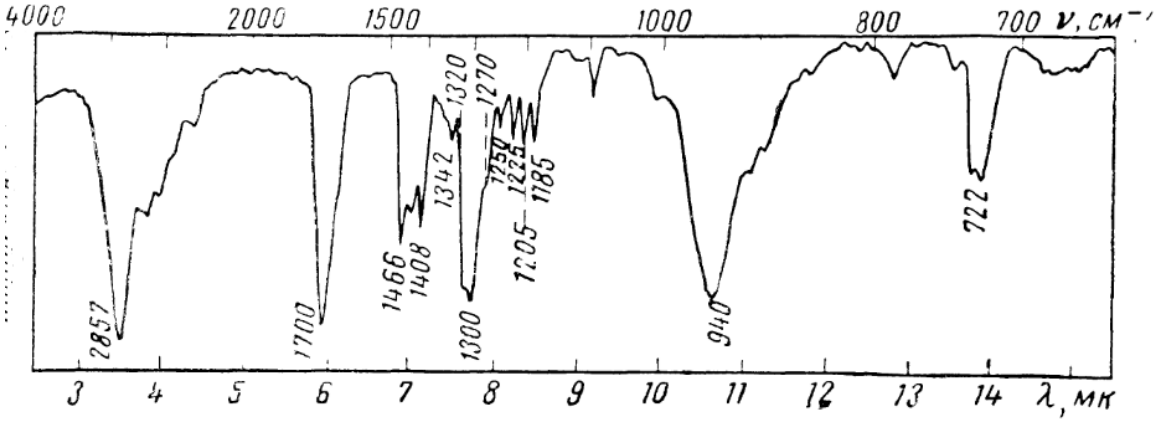


Рис.80

24. До якого типу сполук відноситься речовина C_7H_5OCl, спектр якої показаний на рис.81 (рідка плівка)?

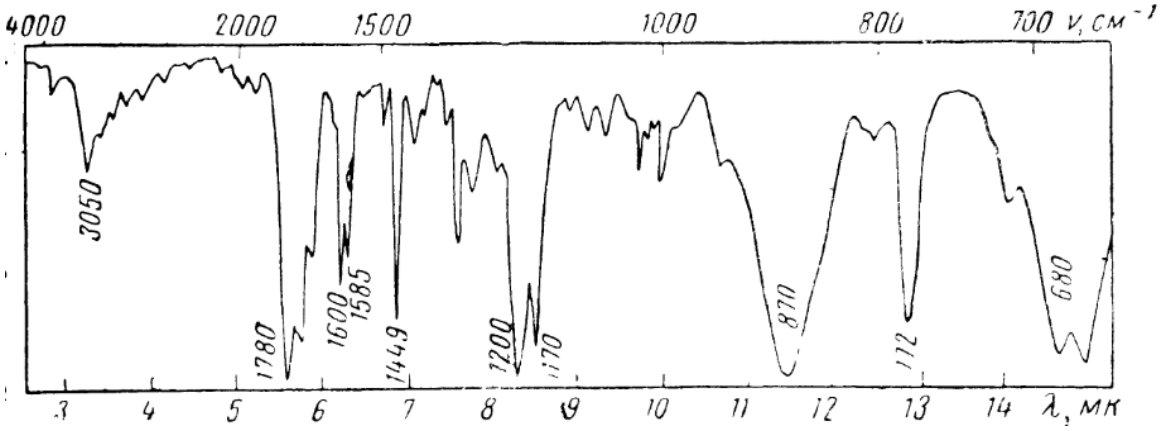


Рис.81

25.Які структурні елементи можна визначити за допомогою ІЧ-спектру сполуки $C_9H_{11}O_2N$ (рис.82, рідка плівка)?

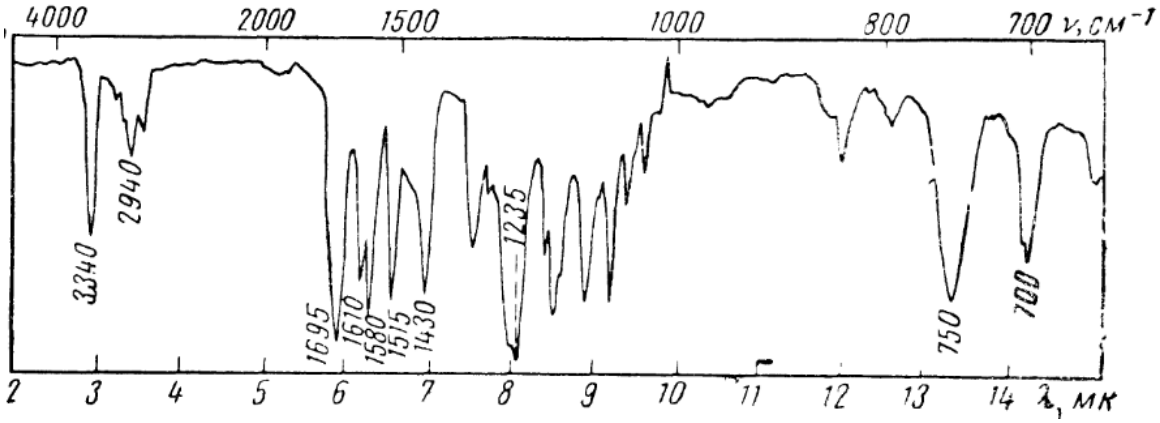


Рис.82

26.Порівняйте основні смуги поглинання в ІЧ-спектрі (рис.83, в пластинці KBr) зі структурою сполуки$(C_6H_5CH_2)_2SO_2$

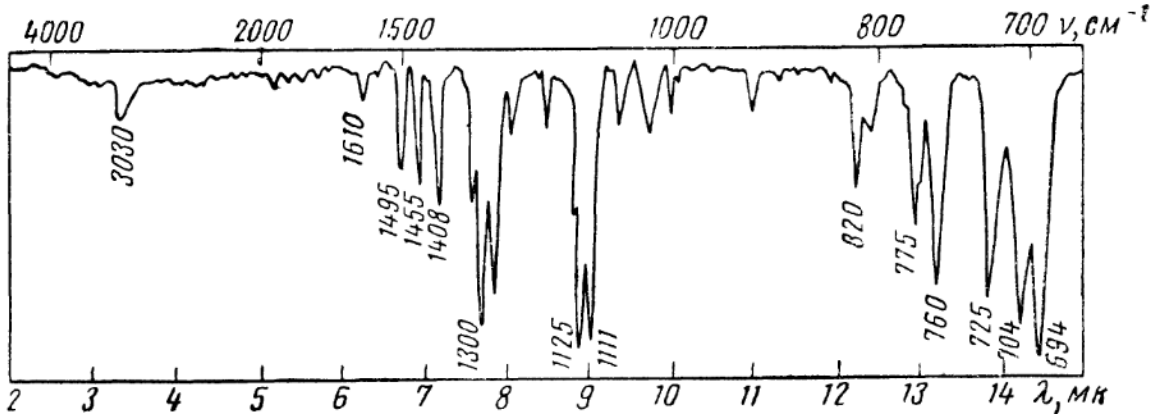


Рис.83

27.Визначте структурні елементи сполуки $C_9H_8O_2$ (рис.84, в розчині $CHCl_3$ і CS_2).

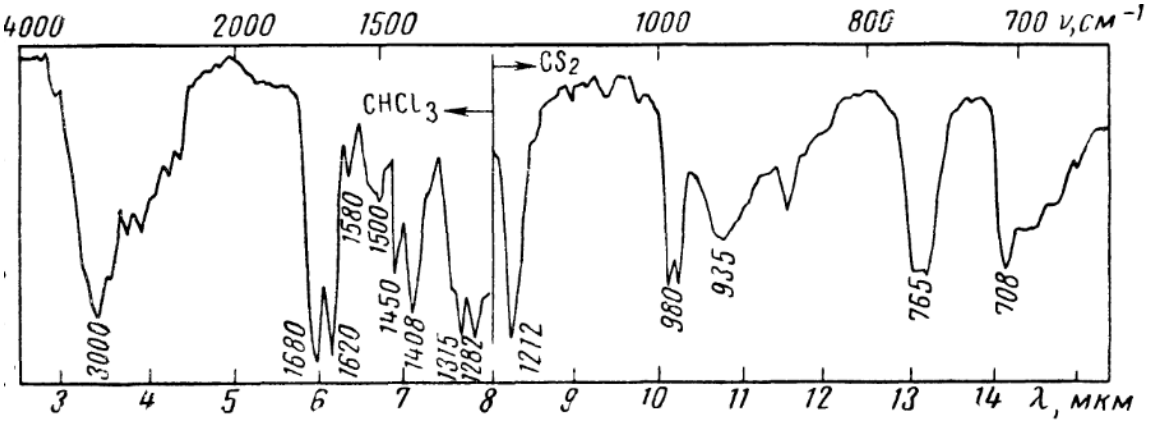
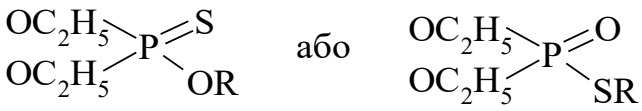
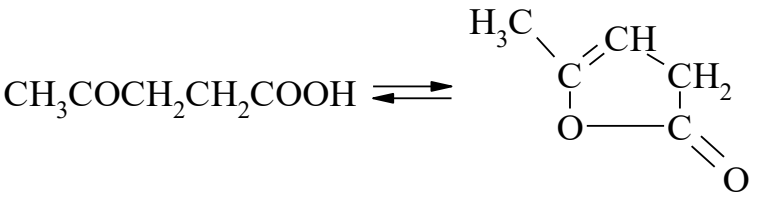


Рис.84

28.Якій формулі відповідає сполука, якщо в ІЧ-спектрі знайдена частота1280 $см^{-1}$ і відсутнє поглинання в області 600-800 $см^{-1}$:



29. В якій формі – відкритій чи лактонній існує левулінова кислота, якщо в ІЧ-спектрі знайдено смуги 3260, 2970, 2930, 2870 ,2850, 1720, 1705, 900 $см^{-1}$



30. Яка формула речовини: $CH_3COOC_2H_5$ або C_2H_5COOH, якщо в ІЧ-спектрі поряд з іншими смугами містяться широка смуга в області 3250-2600 $см^{-1}$ і смуги при 1725 і 900 $см^{-1}$?

31. Яку формулу має сполука: $(CH_3)_2CHCH_2NO_2$ або $(CH_3)_2CHCH_2O-N=O$, якщо в нього в спектрі найдені частоти 2970, 2930, 2870, 2850, 1653, 1613 $см^{-1}$ і дублет 1383 і 1370 $см^{-1}$?

32. Який продукт утворився при окисненні диметилсульфіда $(CH_3)_2S$: сульфооксид $(CH_3)_2SO$ або сильфон $(CH_3)_2SO_2$, якщо в ІЧ-спектрі знайдено смуги 1320 і 1150 $см^{-1}$ і відсутнє поглинання в області 1070-1030 $см^{-1}$?

33. Яку структуру має сполука: $CH_3CH(OH)NO_2$ або $CH_3CH_2ONO_2$, якщо в ІЧ-спектрі знайдені частоти 3600, 1550, 1370 $см^{-1}$?

34. Якій формулі відповідає сполука

якщо в ІЧ-спектрі знайдено частоти 2136 і 1591 $см^{-1}$?

35. В ІЧ-спектрі розчину речовини найдені смуги 3450, 3370, 1630 $см^{-1}$. Якій сполуці відповідає спектр: $CH_3CON(CH_3)_2$, CH_3CONCH_3 абоCH_3CONH_2 ?

36. В ІЧ-спектрі речовини знайдено широку смугу в області 3000 $см^{-1}$ і смуги при 2970, 2930, 2895, 2870,2850, 1705 $см^{-1}$. Якій сполуці відповідає спектр: $CH_3CH(OH)CH_2COCH_3$ або $CH_3CH_2CH_2COOCH_3$?

37. В ІЧ-спектрі речовини спостерігаються смуги 3300, 2950, 2860, 2870,2120, 1465, 1382 $см^{-1}$. Якій сполуці відповідає спектр:

$CHCH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_3$, $HC=CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$,

$CH_3C=CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ або $CH_3CH_2CH=CHCH=CHCH_2CH_3$?

38. В ІЧ-спектрі сполуки спостерігаються смуги поглинання при 970, 1380, 1640, 2850, 2860, 3030 і 3400 (широка) $см^{-1}$. В розчині чотирихлористого вуглецю проявляється вузька смуга при 3600 $см^{-1}$. Якій із речовин належить спектр:

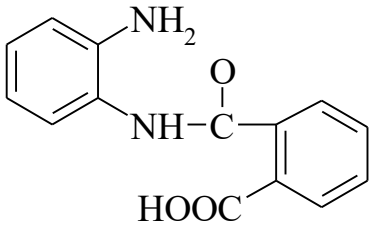
$CH_3CH=CHCH_2OH$ або $CH_3COCH_2CH_3$?

39. Яка з двох речовин: $CH_3COCH_2CH_2CH=CH_2$ або $CH_3COCH=CHCH_2CH_3$ буде мати в спектрі смуги поглинання при 1715, 1640, 995 і 915 $см^{-1}$?

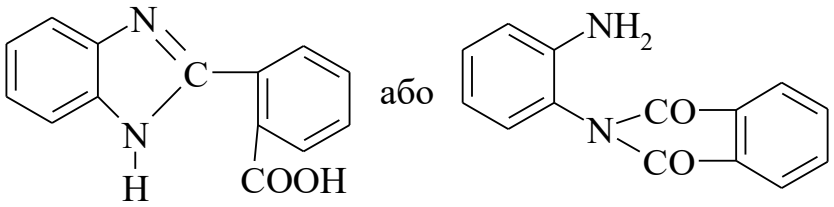
40. В спектрі о-нітротулуолу містяться смуги поглинання 2960, 2870, 1520, 1465, 1380, 1330, 850,750 $см^{-1}$. Після проведення реакції в спектрі зникають смуги 1520, 1330, 850, 750 $см^{-1}$ і з'являються нові смуги при 3420, 3340, 1644 $см^{-1}$ і широка смуга при 680 $см^{-1}$. Яка проведена реакція?

В результаті другої реакції з о-нітротулуолом в спектрі зникають смуги поглинання при 2960, 2870, 1465, 1380 $см^{-1}$ і проявляється широка смуга в області 2700-2600 $см^{-1}$ та інтенсивна смуга при 1680 $см^{-1}$. Яка проведена реакція на цей раз?

41. При циклізації аміда



можливе утворення двох продуктів реакції:



На рис 85 приведено спектр отриманої речовини. Визначте, який із продуктів реакції утворився.

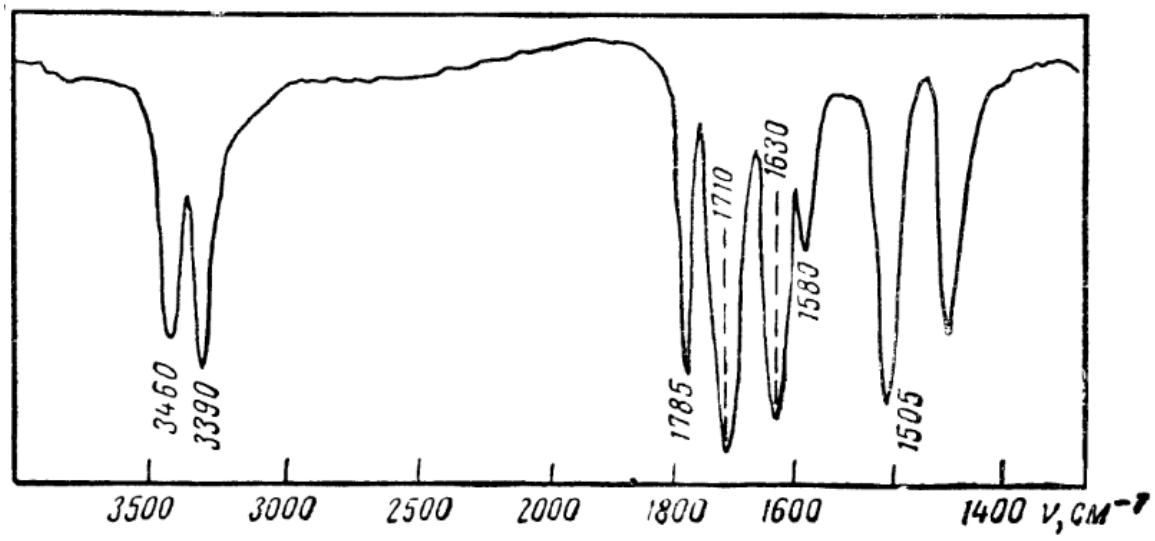


Рис.85

42. При реакції гексаметилдиамонію з метакриловою кислотою виділені продукти:

1) $H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CONH-(CH_2)_6-CONH-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2$

2) $\left(H_2C=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CO\right)_2-N-(CH_2)_6-N-\left(CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2\right)_2$

Якому із цих продуктів відповідає приведений на рис 86 ІЧ- спектр?

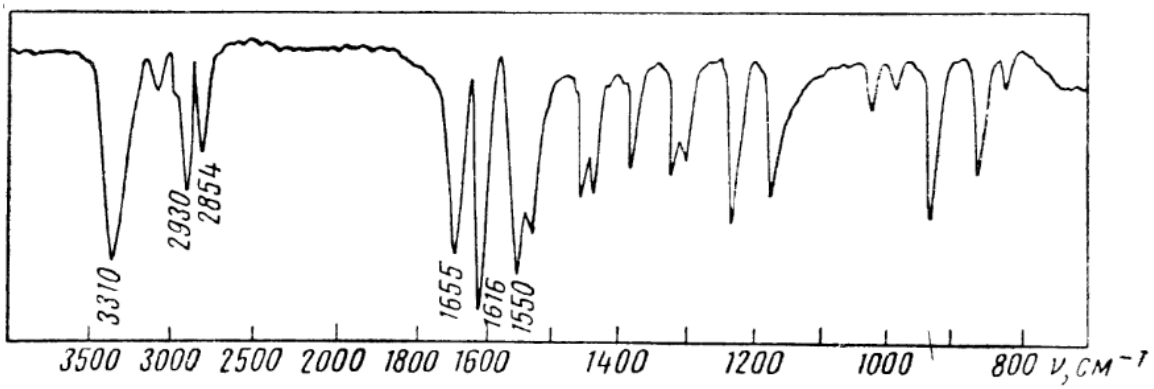
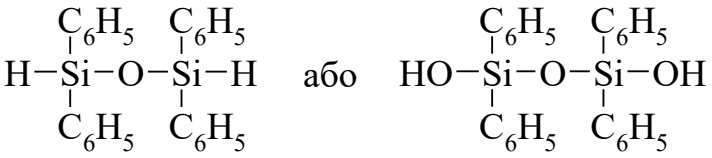


Рис.86

43. Яку структуру має сіліційорганічна сполука:



або

якщо їй відповідає ІЧ-спектр, поданий на рис. 87?

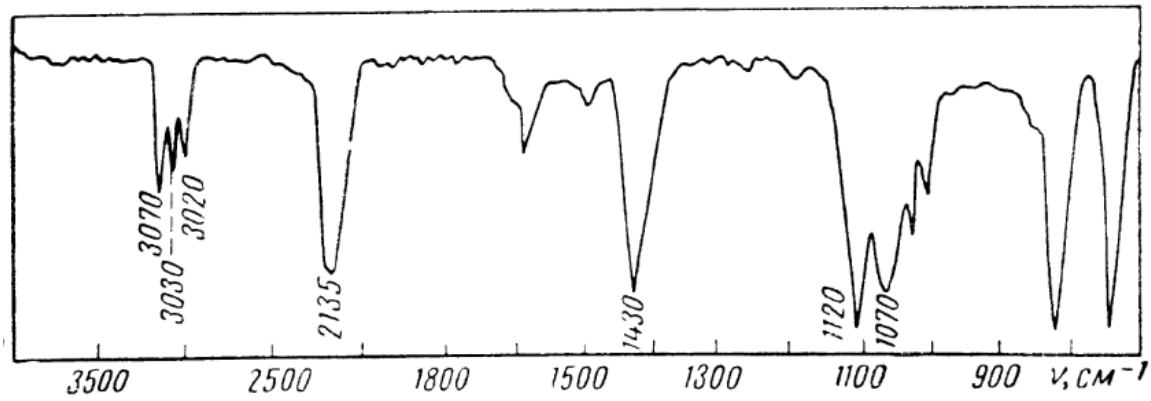


Рис.87

44. Який із двох поданих на рис. 88 спектрів належить дитрет-бутилферроцену із замісниками в різних кільцях? Одному кільці?

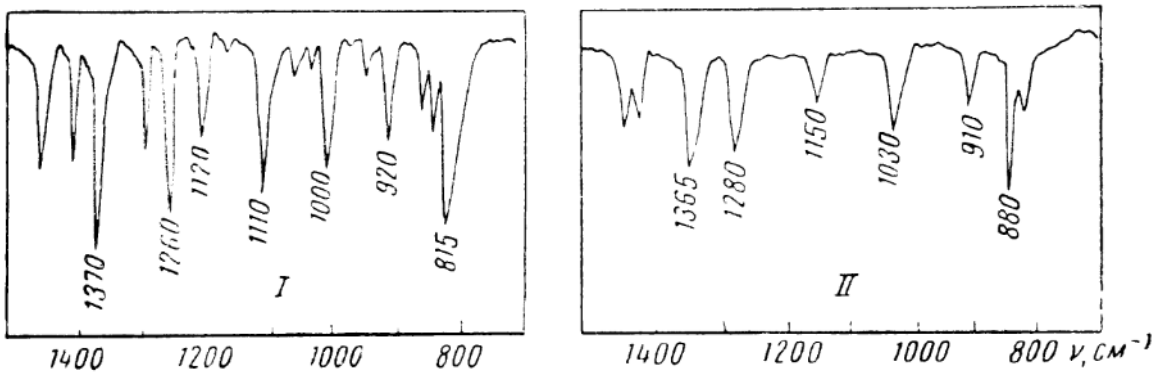
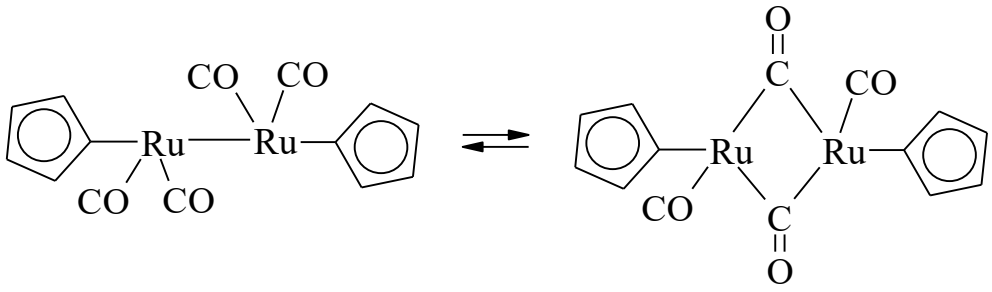


Рис.88

45. В розчині димер циклопентадиенілрутеніій дикарбонілу існує у вигляді рівномірної суміші двох форм:



В твердому стані речовина існує лише в одній формі, спектр якої в області валентних коливань подано на рис. 89. Визначте, яка це форма.

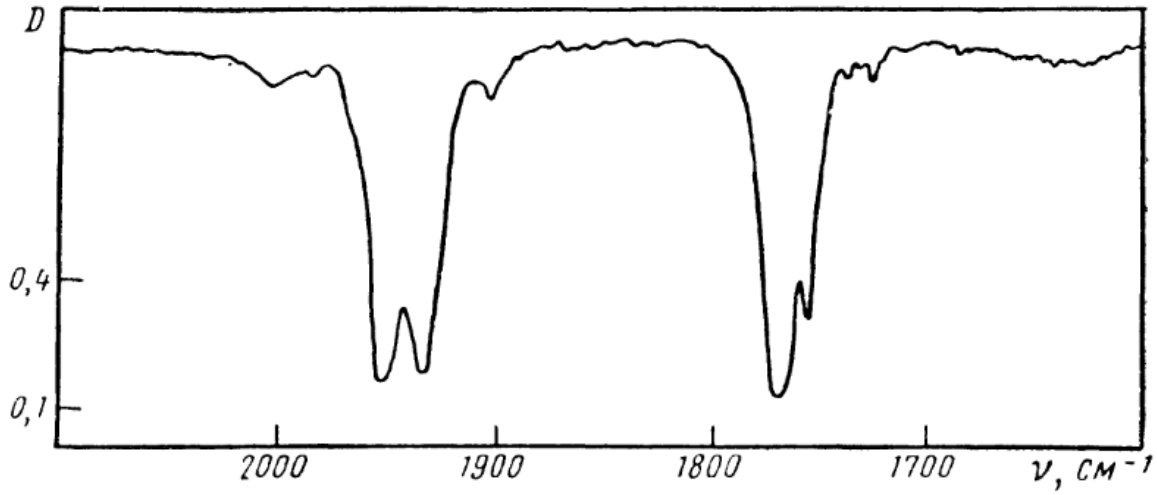


Рис.88

Додаток

ХАРАКТЕРИСТИЧНІ ЧАСТОТИ В ІЧ СПЕКТРОСКОПІЇ

ν, см$^{-1}$	**Тип коливань**	**Інтенсивність**	**Сполуки**
СПИРТИ, КИСЛОТИ, ЕФІРИ, КЕТОНИ			
~3620	$\nu_{он}$ (вільн.)	ср.	Спирти, феноли (розведені розчини)
3500-3200	$\nu_{он}$ (зв`яз.)	с., шир	Спирти (вища конц. – міжмол. водневі зв'язки)
3250 - 3200	$\nu_{он}$ (зв`яз.)	зм.	Феноли (вища конц. – міжмол. водневі зв'язки)
2878 - 2835	$^{s}\nu_{CH_2}$	зм.	Прості ефіри (CH_2 біля О)
3580 - 3500	$\nu_{он}$ (вільн.)	сл.	Карбонові кислоти (мономери)
1800 - 1740	$\nu_{C=O}$	с.	
1650 - 1540	$^{as}\nu_{CO_2}$	с.	Солі кислот
1450 - 1360	$^{s}\nu_{CO_2}$	ср.	
3100 - 2500	$\nu_{он}$ (зв`яз.)	с., шир.	Карбонові кислоти (димери або з міжм. водн. зв'язк.)
1720 - 1700	$\nu_{C=O}$	с.	
1850 - 1730	$\nu_{C=O}$	с., сл.	Ангідриди кислот
1810 - 1795	$\nu_{C=O}$	с.	Галогенангідриди кислот
1750 - 1735	$\nu_{C=O}$	с.	Складні ефіри
1725 - 1705	$\nu_{C=O}$	с.	Кетони
1710 - 1685	$\nu_{C=O}$	с.	Ароматичні альдегіди

2900 - 2800	$\nu_{C(O)-H}$	ср.	Альдегіди
ν, см$^{-1}$	**Тип коливань**	**Інтенсивність**	**Сполуки**
АМІНИ			
3520-3420	$^{as}\nu_{NH_2}$	ср.	Первинні ароматичні аміни
3420-3325	$^{s}\nu_{NH_2}$	ср.	
~3400	ν_{NH}	ср.	Вторинні ароматичні аміни
3450-3200	$^{s}\nu_{NH_2}$	ср.	Первинні аліфатичні аміни
3350-3330	$^{as}\nu_{NH_2}$	ср.	
~ 3300	ν_{NH}	сл.	Вторинні аліфатичні аміни
3200 - 2800	ν_{NH_3}	с.	Солі первинних амінів
3000 - 2700	ν_{NH_2}	с.	Солі вторинних амінів
2700 - 2330	ν_{NH}	с.	Солі третинних амінів
3100 - 2600	ν_{NH_3}	с.	Амінокислоти (тверді)
1605 - 1555	$^{as}\nu_{CO_2}$	с.	
1430 - 1390	$^{s}\nu_{CO_2}$	с.	
НЕНАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ			
3340 - 3270	ν_{CH}	с.	Алкіни
2240 - 2100	$\nu_{C\equiv C}$	сл.	Алкіни (некінц.)
2140 - 2100	$\nu_{C\equiv C}$	сл.	Алкіни (кінц.)
3110 - 3010	ν_{CH}	ср.	Арени (3 або 4 піки), алкени

1690 - 1630	$\nu_{C=C}$	ср., сл.	Алкени
ν, см$^{-1}$	**Тип коливань**	**Інтенсивність**	**Сполуки**
1648 - 1638	$\nu_{C=C}$	ср.	$RCH=CH_2$
~ 1600, 1580, 1490, 1450	$\nu_{C=C}$ (аром)	ср., зм.	Арени
НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ			
2930 - 2920	$^{as}\nu_{CH_3}$	ср	$ArCH_3$
2870 - 2860	$^{s}\nu_{CH_3}$	ср.	
2972 - 2952	$^{as}\nu_{CH_3}$	с.	Вуглеводні
2882 - 2862	$^{s}\nu_{CH_3}$	с	
2936 - 2916	$^{as}\nu_{CH_2}$	с.	
2863 - 2843	$^{s}\nu_{CH_2}$	ср.	
~ 2890	ν_{CH}	сл.	
НІТРИЛИ			
2260 - 2220	$\nu_{C\equiv N}$	ср.	Нітрили

ЛІТЕРАТУРА

1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Фиазические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М.: Высш.шк., 1987. 367 с.
2. Драго Р. Физические методы в химии В 2 т., М.:Мир, 1981. Т.1. 424 е.; Т.2. 466 с.
3. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и массспектроскопии в органической химии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
5. Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. 271 о.
6. Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Равны В.В, Физические методы определения строения органических соединений. Мл Высш.шк., 1964. 36 с.
8. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 1965. 384 с.
9. Сайдов Г.В., Свердлова О.В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1960. 136 с.

ЗМІСТ

1.	ПЕРЕДМОВА	3
2.	ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ	4
3.	Загальна характеристика методів інфрачервоної спектроскопії	4
4.	Деякі особливості коливальних спектрів	5
5.	Коливання молекул в наближеннях гармонійного і ангармонійного осциляторів	6
6.	Правила відбору в ІЧ спектроскопії	8
7.	Нормальні коливання	9
8.	Типи нормальних коливань	10
9.	Позначення різних типів коливань	11
10.	Характеристика ІЧ спектрів	13
11.	Структурно-груповий аналіз коливальних спектрів	17
12.	Структурний аналіз на основі ІЧ спектрів	19
13.	Порядок виконання структурного аналізу ІЧ спектрів	23
14.	ІЧ СПЕКТРИ ОСНОВНИХ КЛАСІВ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	24
15.	Алкани	24
16.	Циклоалкани	26
17.	Алкени	27
18.	Дієни	29
19.	Алкіни	30
20.	Функціонально заміщені органічні сполуки	31
21.	Гідроксилвмісні сполуки	31
22.	Етери	34
23.	Карбонільні сполуки	35
24.	Похідні карбонових кислот	38
25.	Ненасичені карбонільні сполуки	39
26.	Дикарбонільні сполуки	39
27.	Нітрогенвмісні сполуки	41
28.	Аміни	41
29.	Нітрили	43
30.	Азосполуки	43
31.	Діазосполуки	44
32.	Нітросполуки	44

33. Ароматичні сполуки 45
34. ПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОПІДГОТОВКИ ТА КОНТРОЛЮ ЗНАНЬ 48
35. ДОДАТОК 73
36. ЛІТЕРАТУРА 76

Для нотаток

Для нотаток

Навчально-методичне видання

Автори: **Юрченко** Оксана Миколаївна
Кормош Жолт Олександрович
Савчук Тетяна Іванівна
Корольчук Світлана Іванівна

Методичні рекомендації до вивчення теми «Інфрачервона спектроскопія» з дисципліни «Фізичні методи дослідження речовини»

для студентів спеціальностей 102 «Хімія», 014 «Середня освіта (Хімія)»