

# Введение в специализацию.

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



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

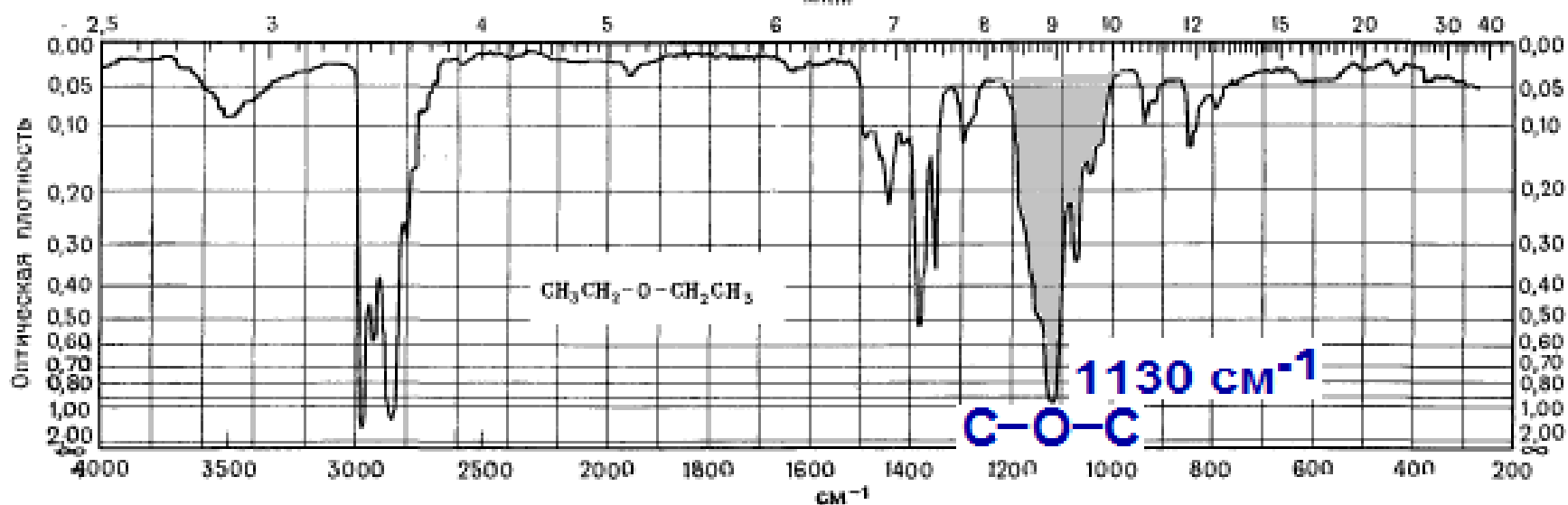
# Простые эфиры

1080-1300  $\text{cm}^{-1}$

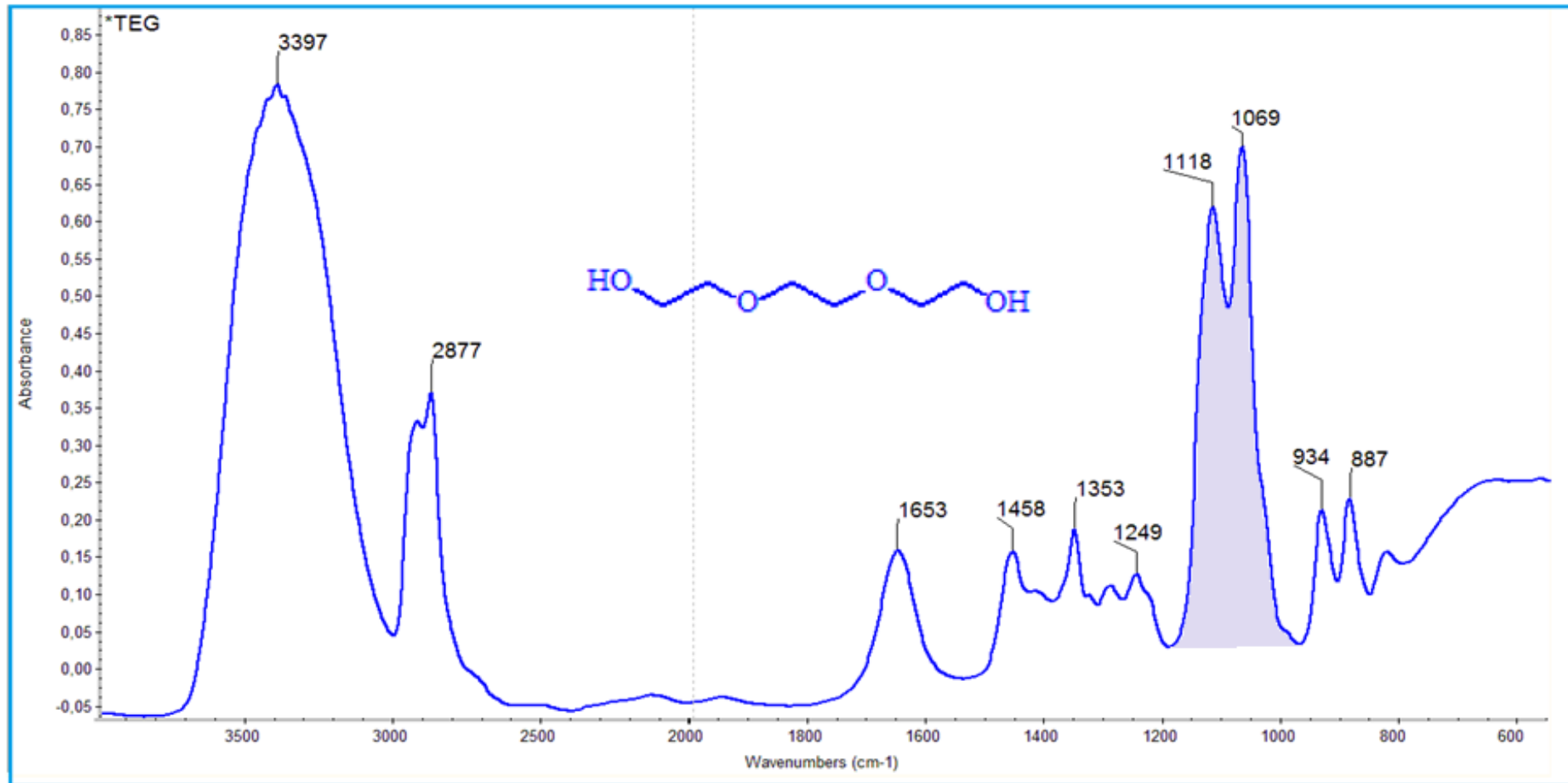
# Простые эфиры. ИК спектр диэтилового эфира.

СПЕКТР № 22

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



# ИК спектр триэтиленгликоля.



Введение в специализацию. ИК.  
Тарасевич Б.Н.

## Простые эфиры. ИК спектр анизола.

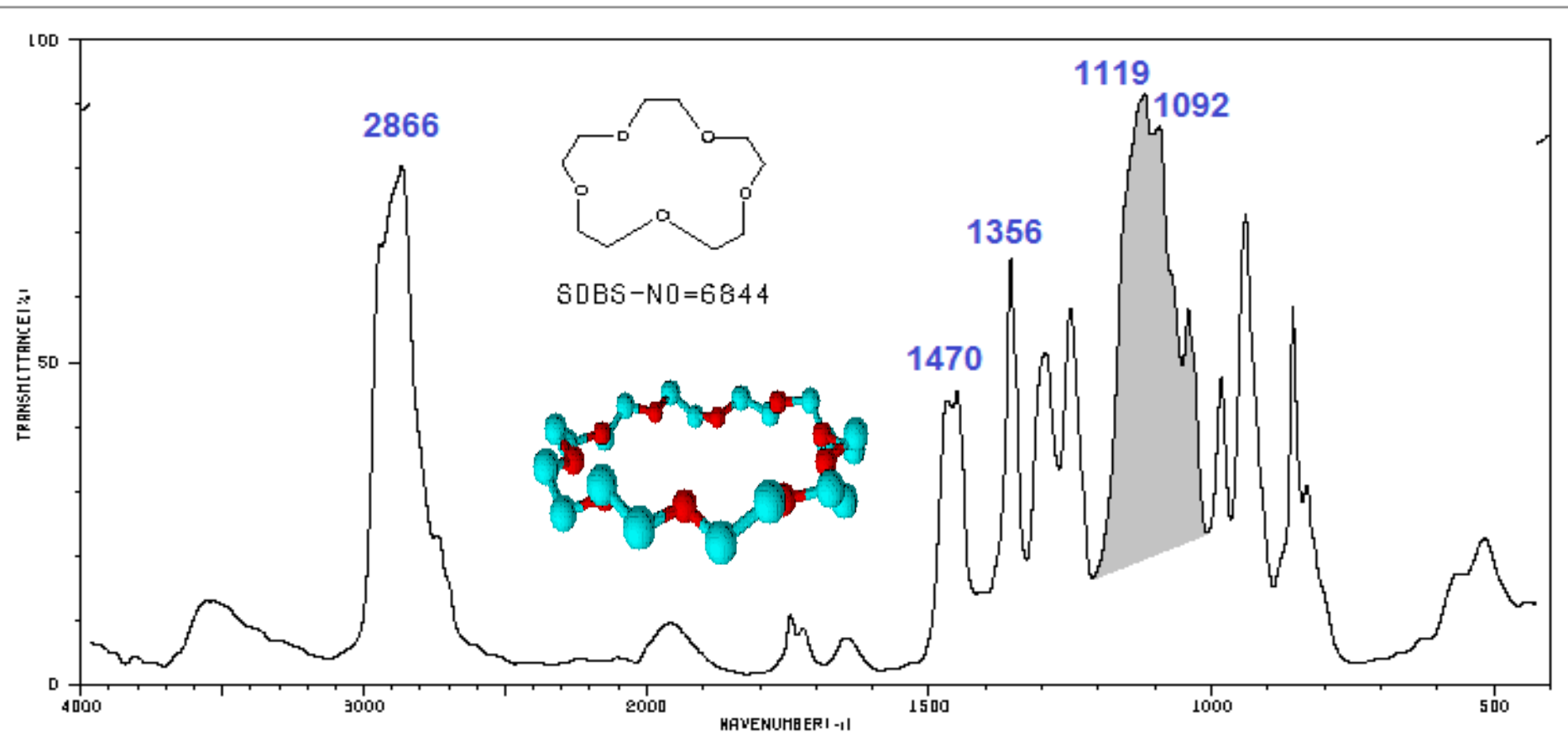


Рис. 2.19. ИК-Спектр анизола.

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

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

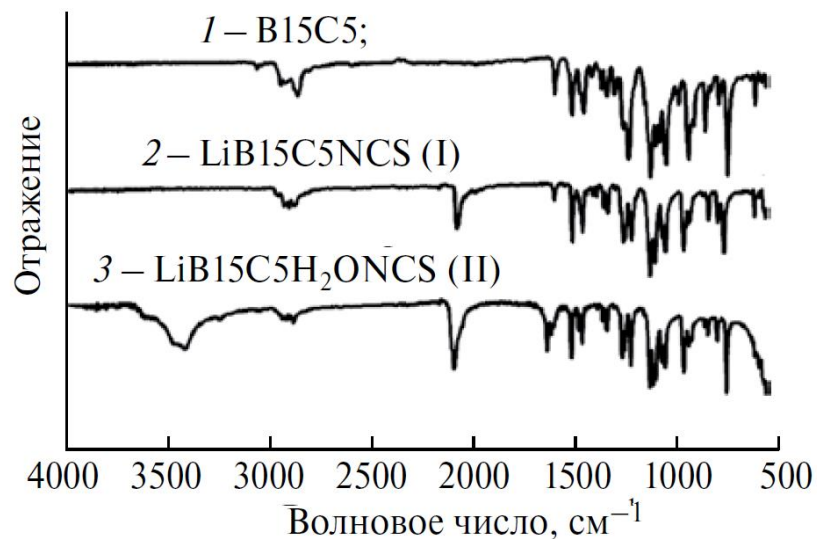
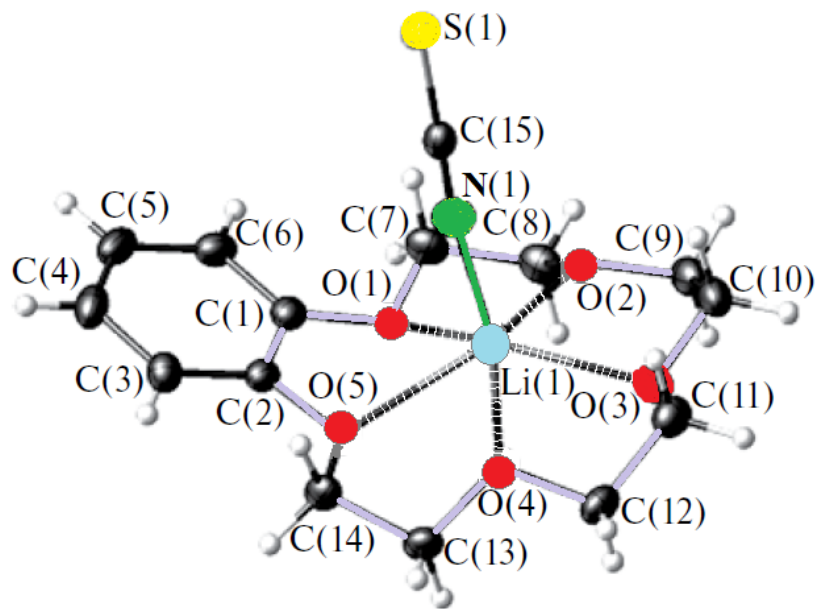
[http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)



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

Полоса  $\nu_s(\text{COC})$ , которую мы использовали ранее как наиболее характеристичную для описания комплексообразования [8], в спектре В15С5 проявляется при  $980 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах комплексов эта полоса, как и следовало ожидать, смещается в низкочастотную область на  $24 \text{ см}^{-1}$ . Менее интенсивная полоса  $850 \text{ см}^{-1}$  в спектрах В15С5, которую ряд авторов [9,10] тоже относят к валентному колебанию С–О, также смещается в низкочастотную область на  $15$  и  $12 \text{ см}^{-1}$  для комплексов I и II соответственно. **C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>LiNO<sub>5</sub>S**. Л. Г. Кузьмина и др.

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



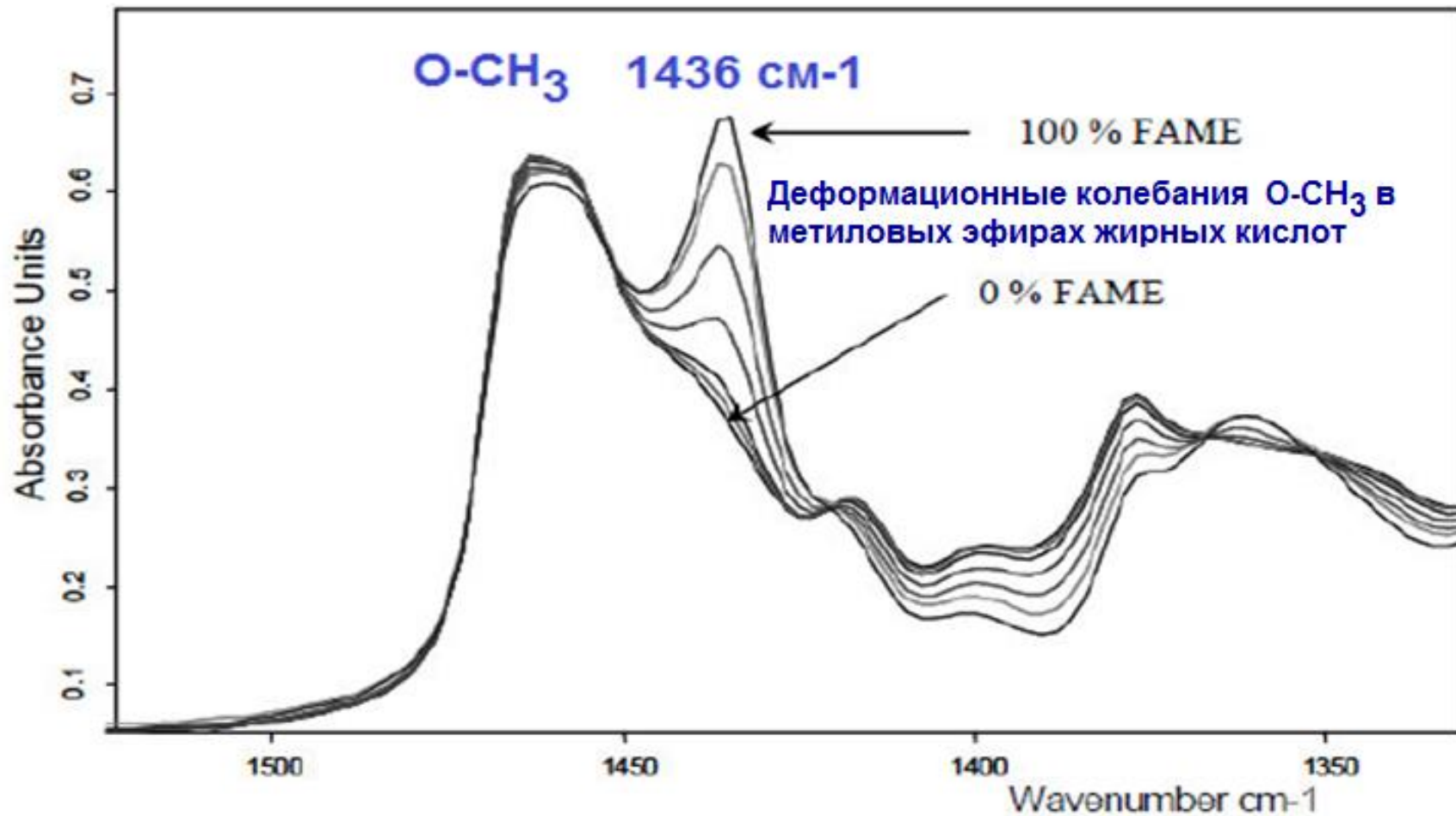
## ИК спектры дизельного топлива и биодизеля.







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

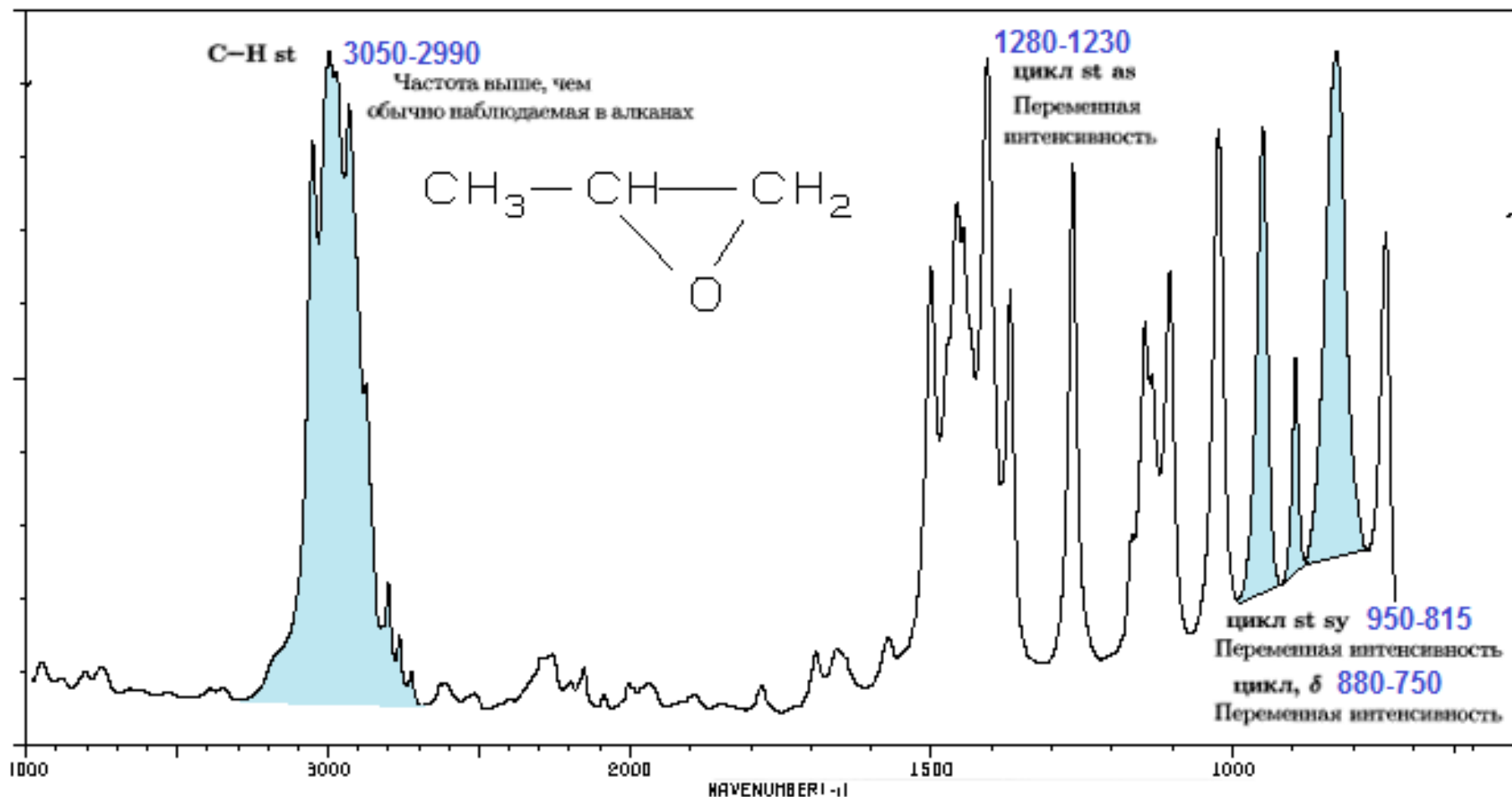


Введение в специализацию. ИК.  
Тарасевич Б.Н.

## Эпоксиды.

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

# Эпоксиды. ИК спектр пропиленоксида (из AIST).



# Карбонилсодержащие соединения

Введение в специализацию. ИК.  
Тарасевич Б.Н.

# Альдегиды. ИК спектр алифатического альдегида октанала.

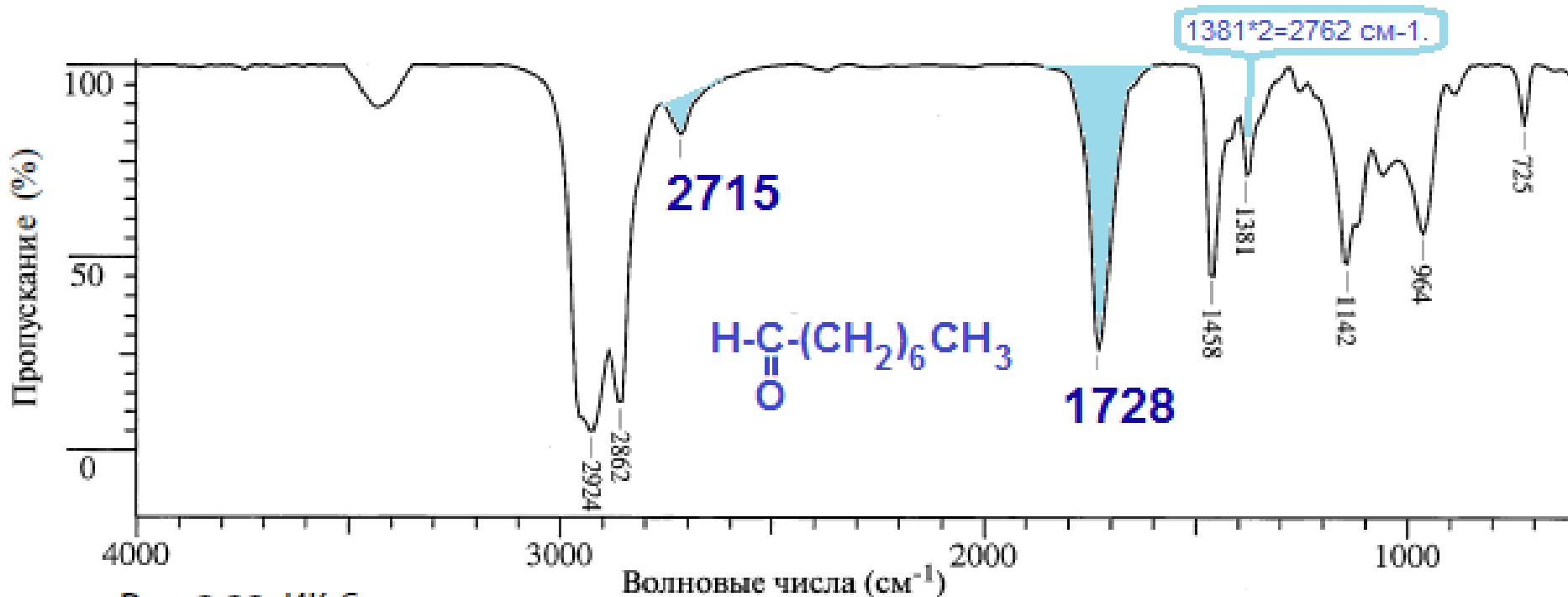


Рис. 2.22. ИК-Спектр октанала.

Валентные колебания С–Н в алифатической части:  $2980\text{--}2860\text{ см}^{-1}$

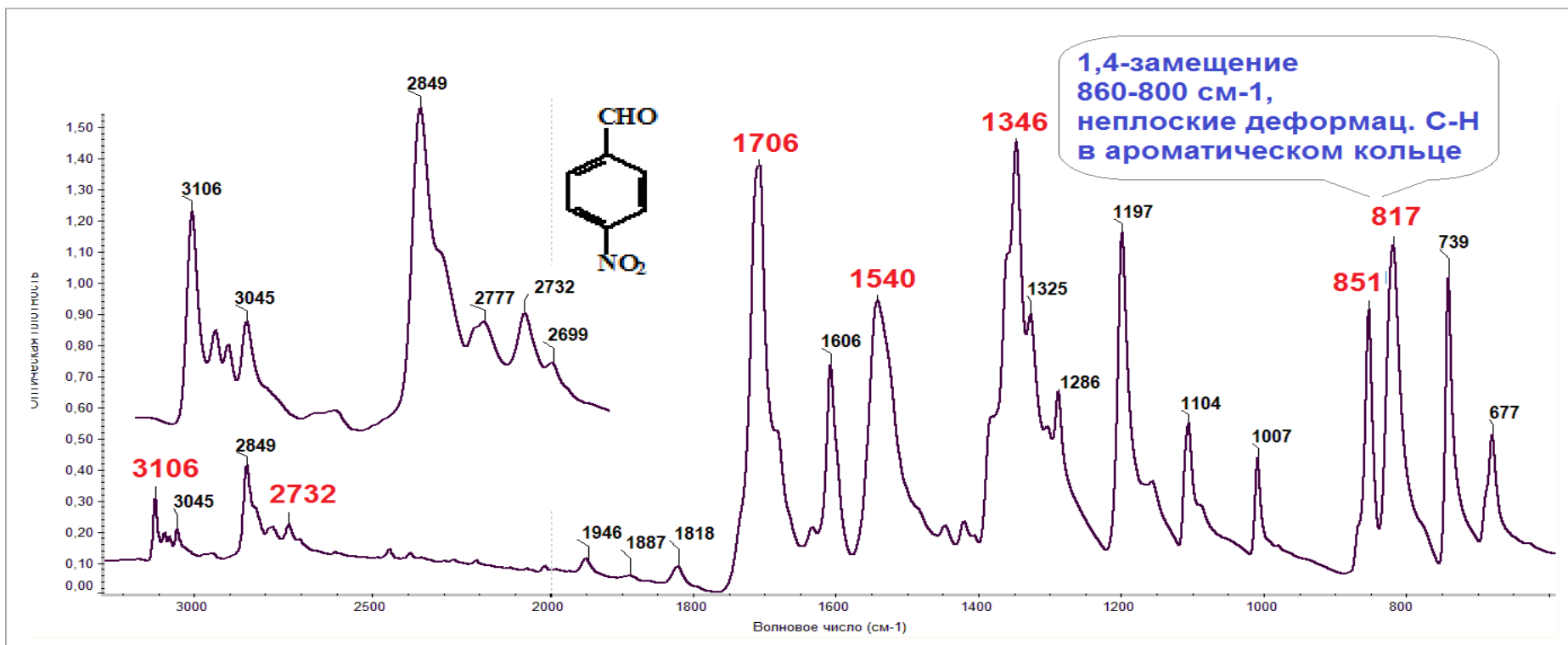
валентные колебания С–Н альдегидной группы:  $2715\text{ см}^{-1}$ ; обычная частота

валентного колебания С=О в альдегиде:  $1728\text{ см}^{-1}$ ; деформационное колебание

С–Н альдегидной группы:  $1381\text{ см}^{-1}$ .

Полоса  $2715\text{ см}^{-1}$  возникает из-за резонанса Ферми между полосой вал. колебаний С–Н альдегида и обертоном полосы деформационных колебаний С–Н  $1381 \times 2 = 2762\text{ см}^{-1}$ .

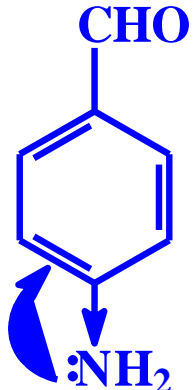
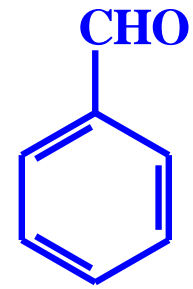
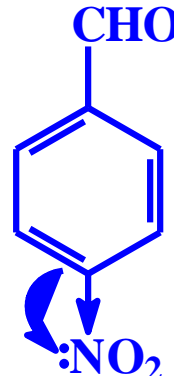
# ИК спектр *p*-нитробензальдегида.



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

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

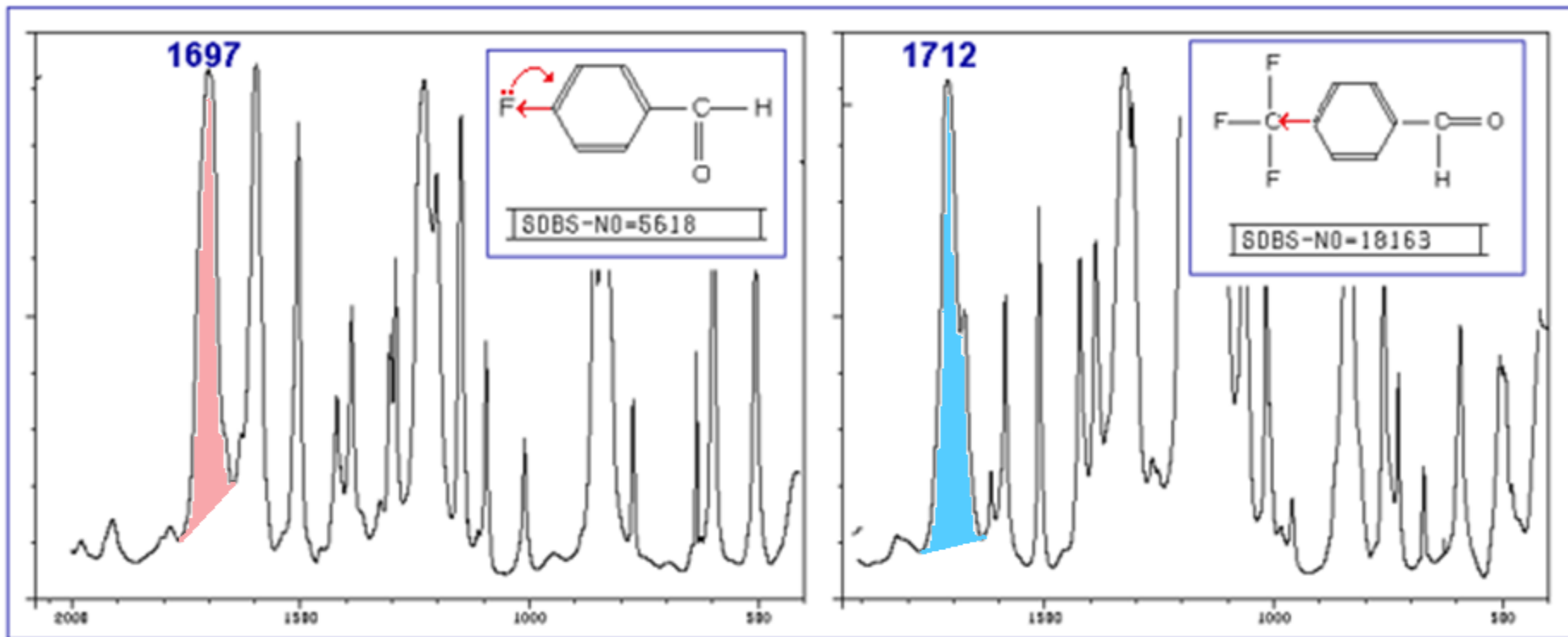
Донор увеличивает  $\pi$ -электронную плотность на кольце, что усиливает сопряжение с C=O группой (низкочастотное смещение), акцептор понижает  $\pi$ -электронную плотность, сопряжение ослабляется, и частота смещается к алифатическому альдегиду.

			
Электронные эффекты заместителей	<b>-I, +M</b>	Заместителя нет	<b>-I, -M</b>
Волновое число $\nu$ C=O	<b>1696</b>	<b>1700</b>	<b>1710</b>



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

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



## Кетоны. ИК спектр ацетона.

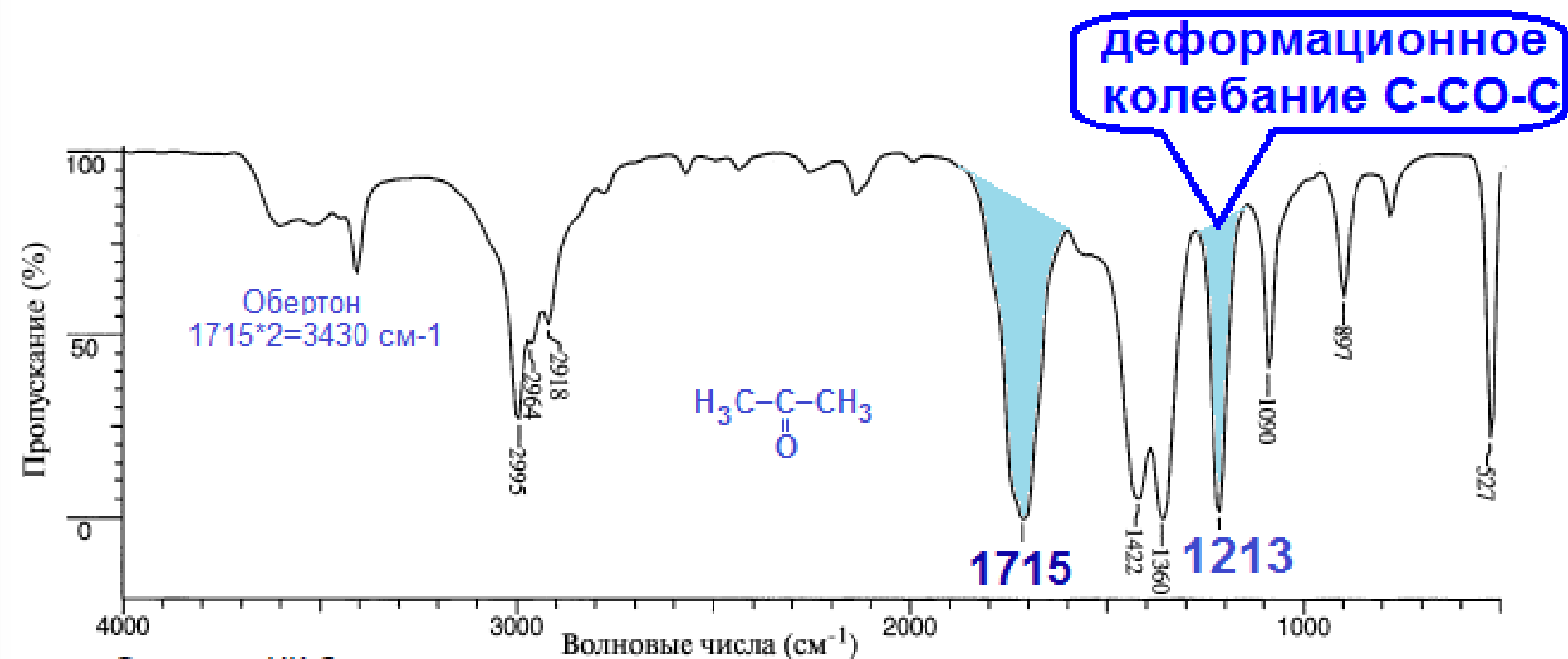


Рис. 2.20. ИК-Спектр ацетона.

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

## Кетоны. ИК спектр ароматического кетона – ацетофенона.

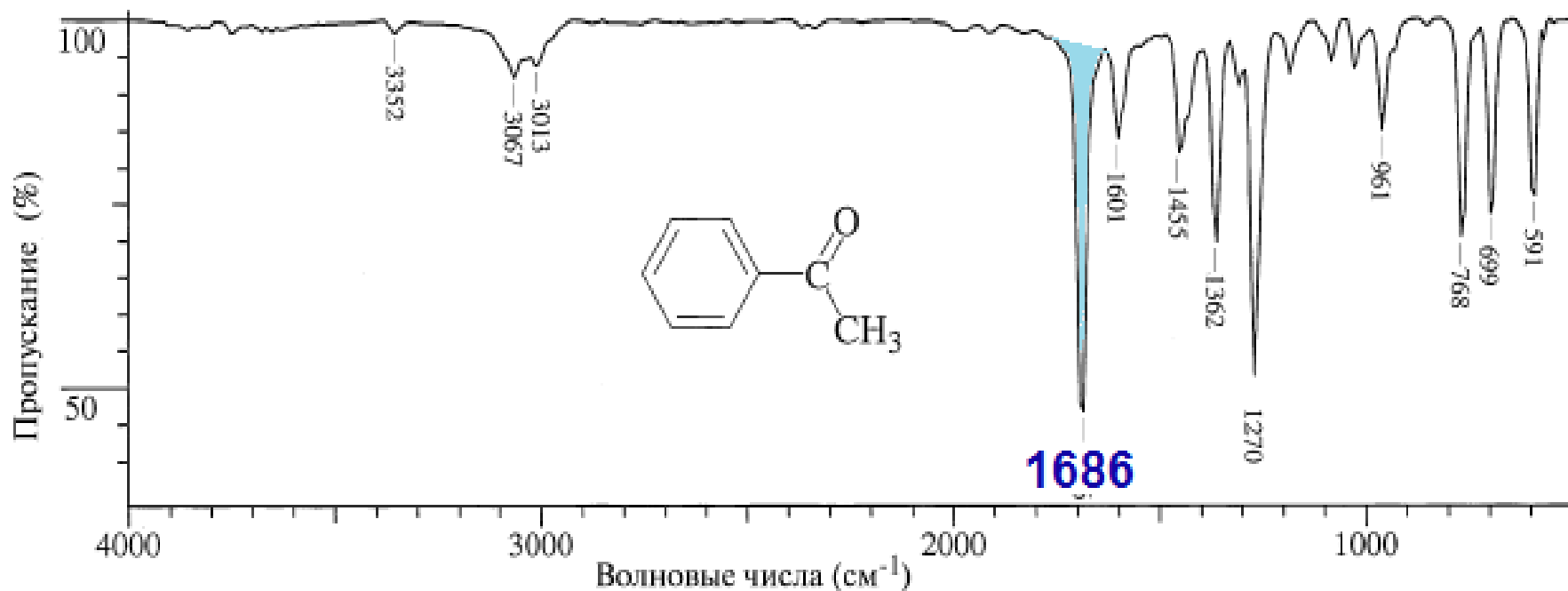


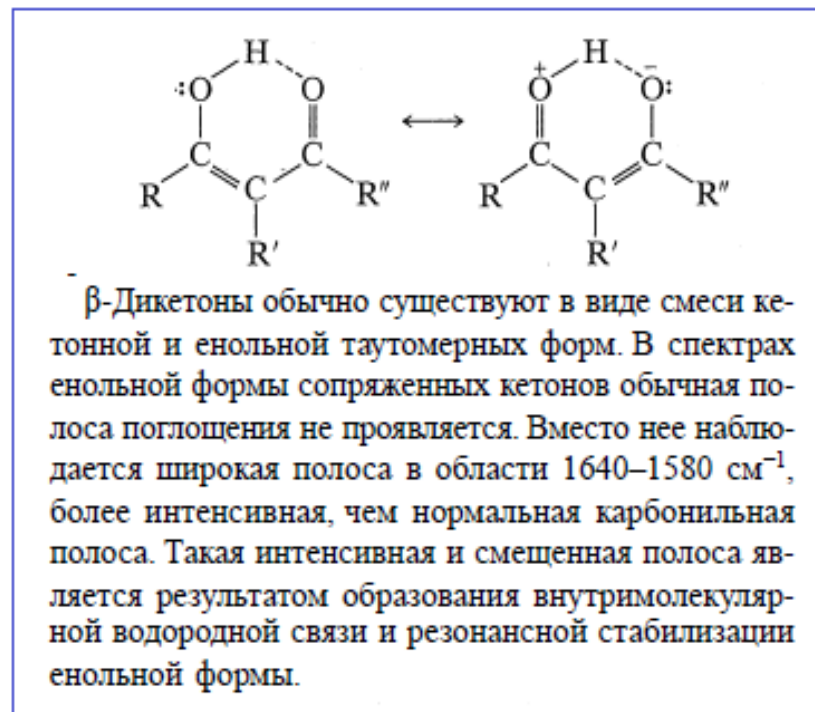
Рис. 2.21. ИК-Спектр ацетофенона.

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

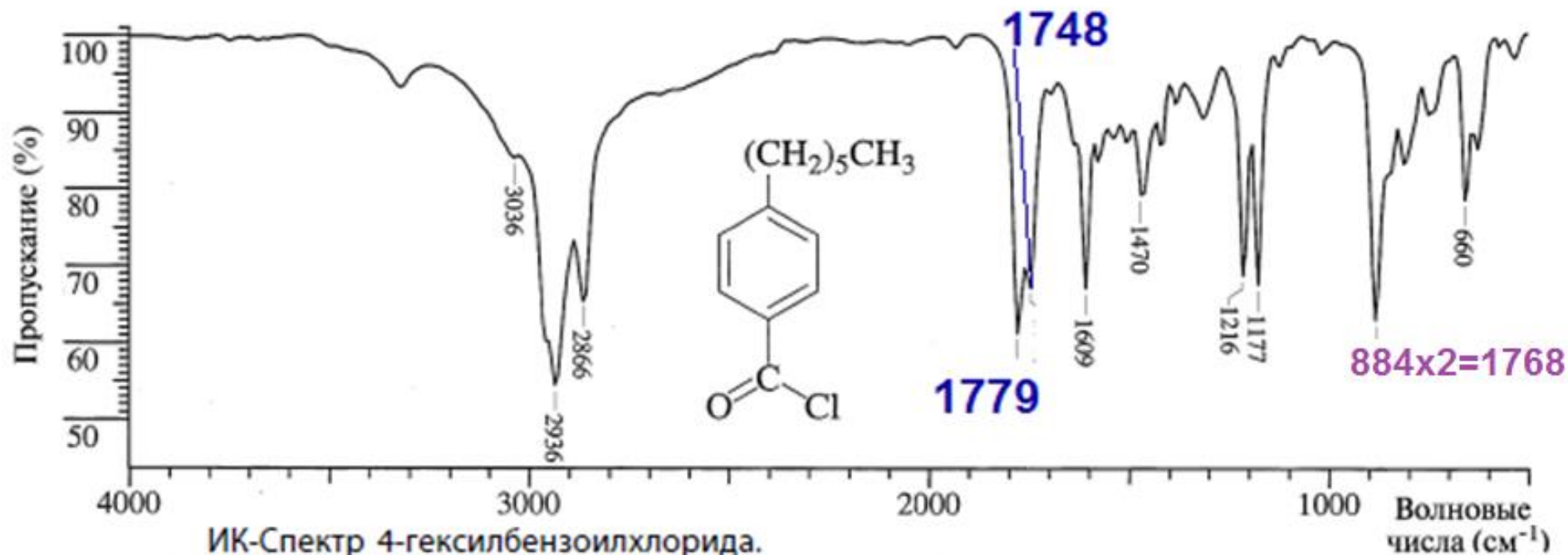
# Кетоны. Влияние электронных свойств соседних групп на частоту валентных колебаний C=O в кетонах.

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

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

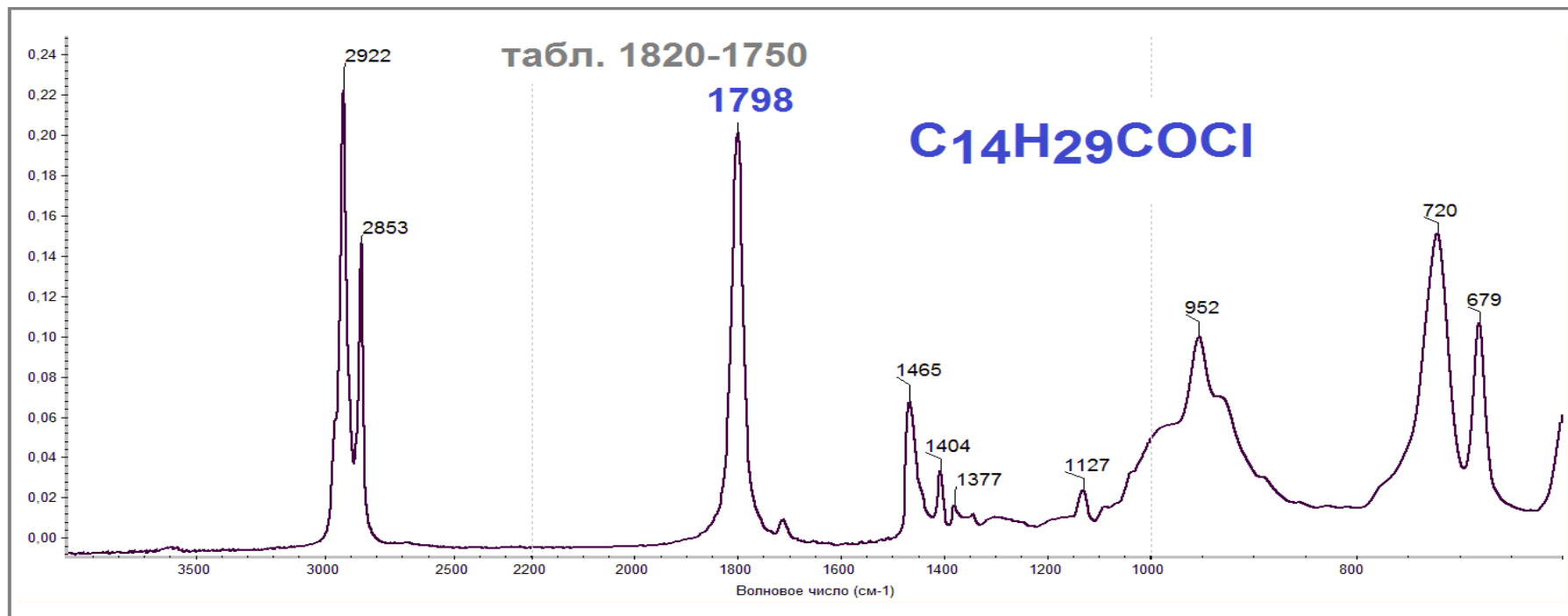


## Галогенангидриды кислот. ИК спектр 4-гексилбензоилхлорида. (Резонанс Ферми).



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

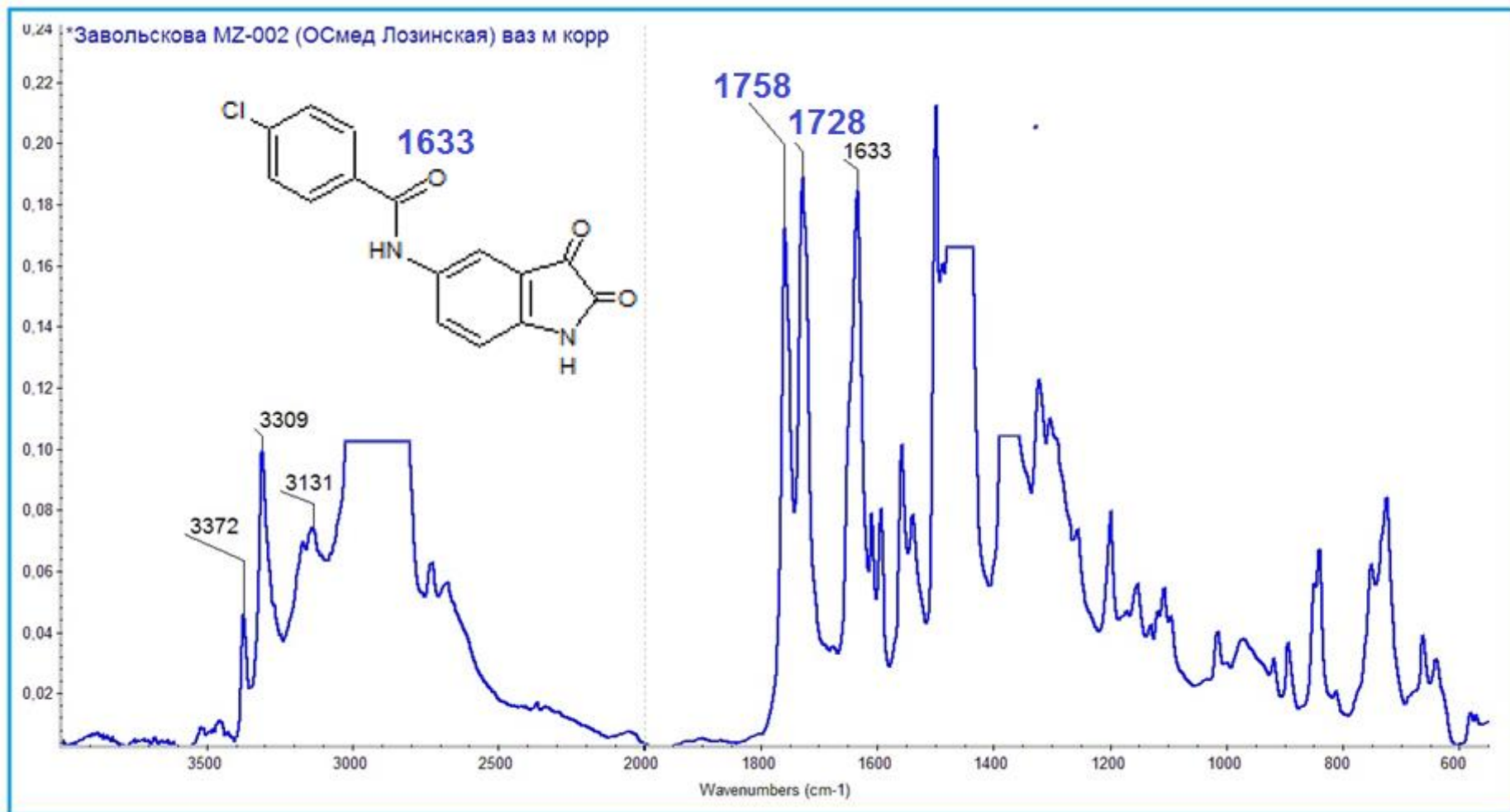
# Полоса карбонильной группы в ИК спектре длинноцепочечного галогенангидрида. (Резонанса Ферми нет).



Введение в специализацию. ИК. Тарасевич Б.Н.

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

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

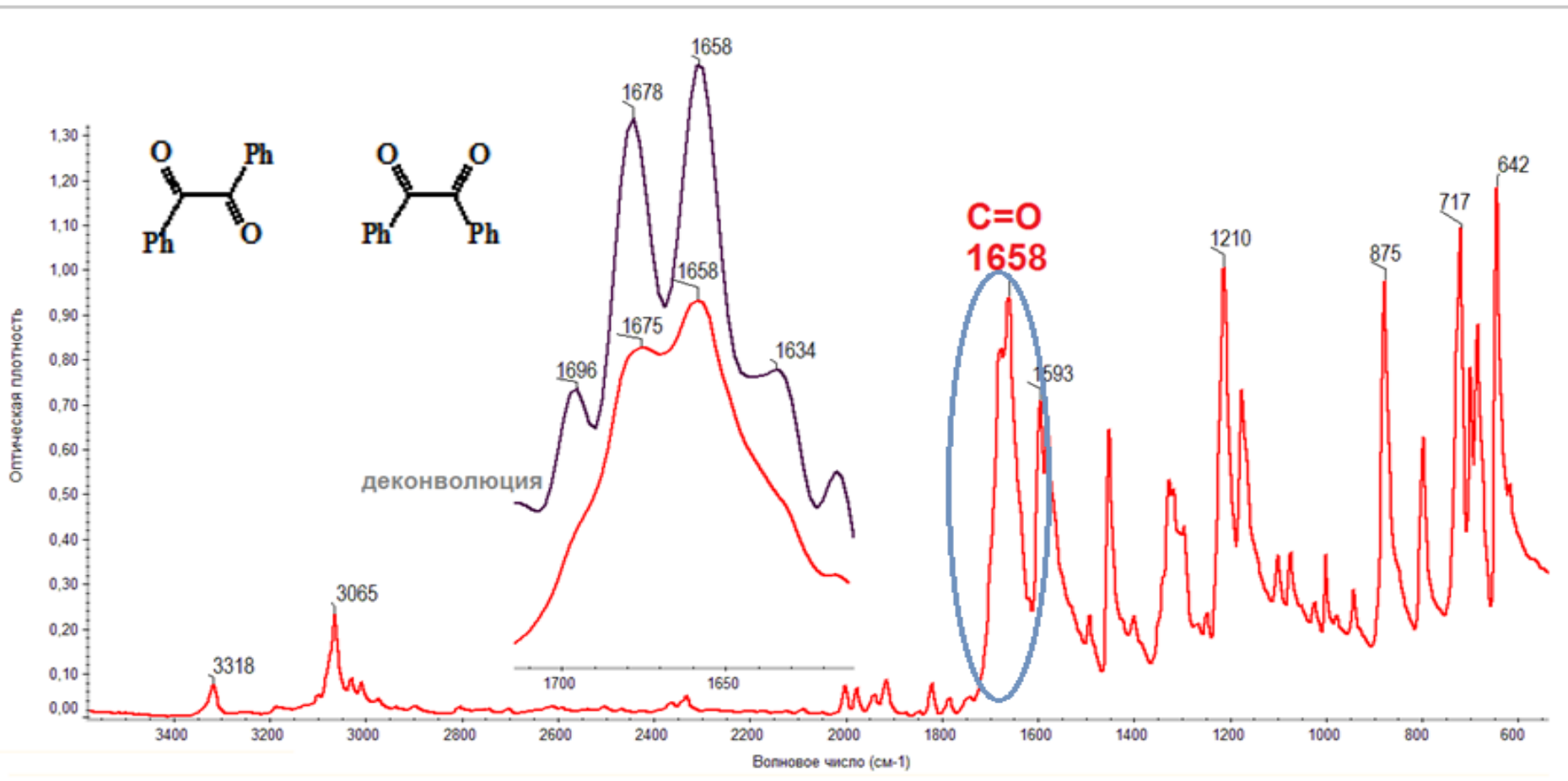


Введение в специализацию. ИК. Тарасевич Б.Н.

теория и практика, книга «Методы», 2017. – 200 с. – ISBN 978-5-91251-111-1.

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

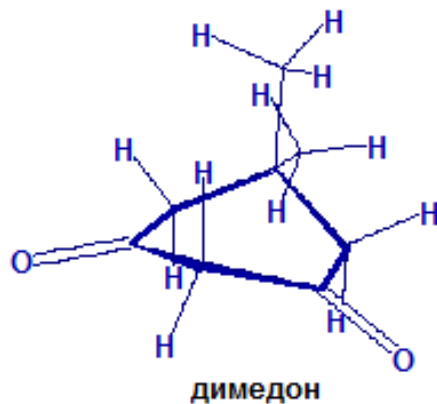
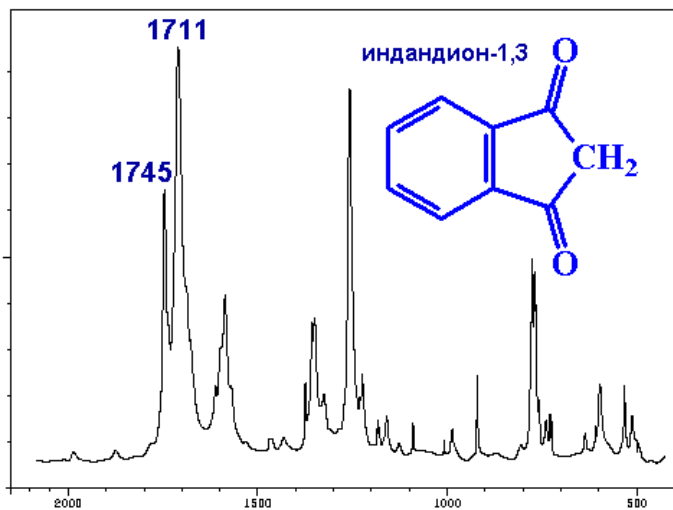
ИК спектр  $\alpha$ -дикарбонильного соединения. (деконволюция).





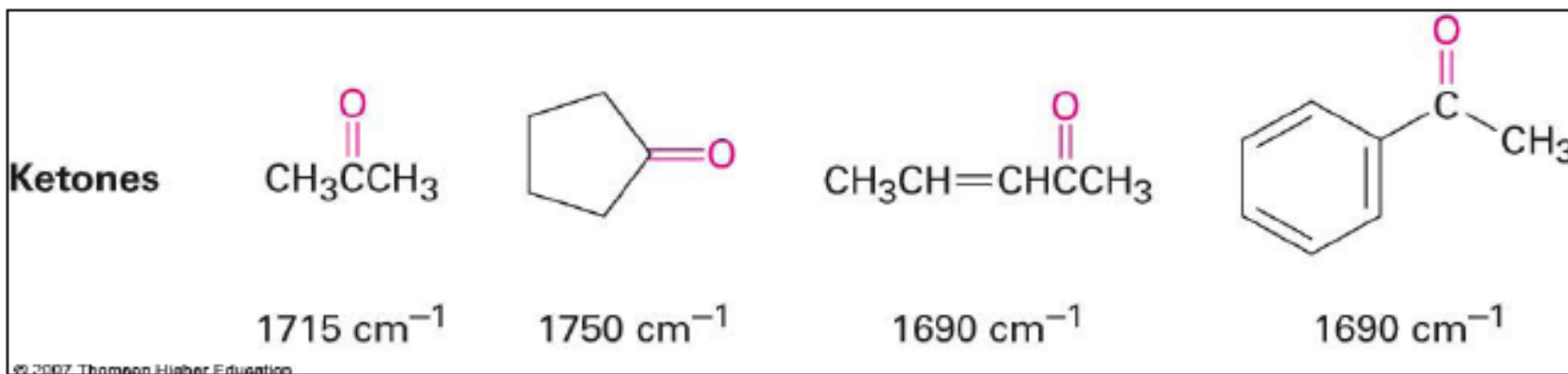
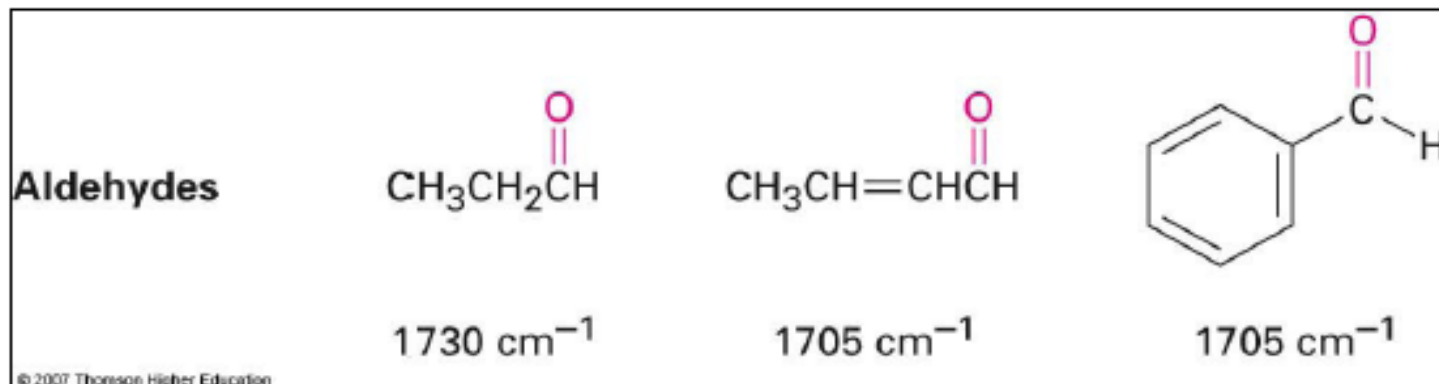
# Валентные колебания двух карбонильных групп в дикетонах. В случае 1,3-дикетонов ситуацию осложняет кето-енольная таутомерия (см. далее).

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

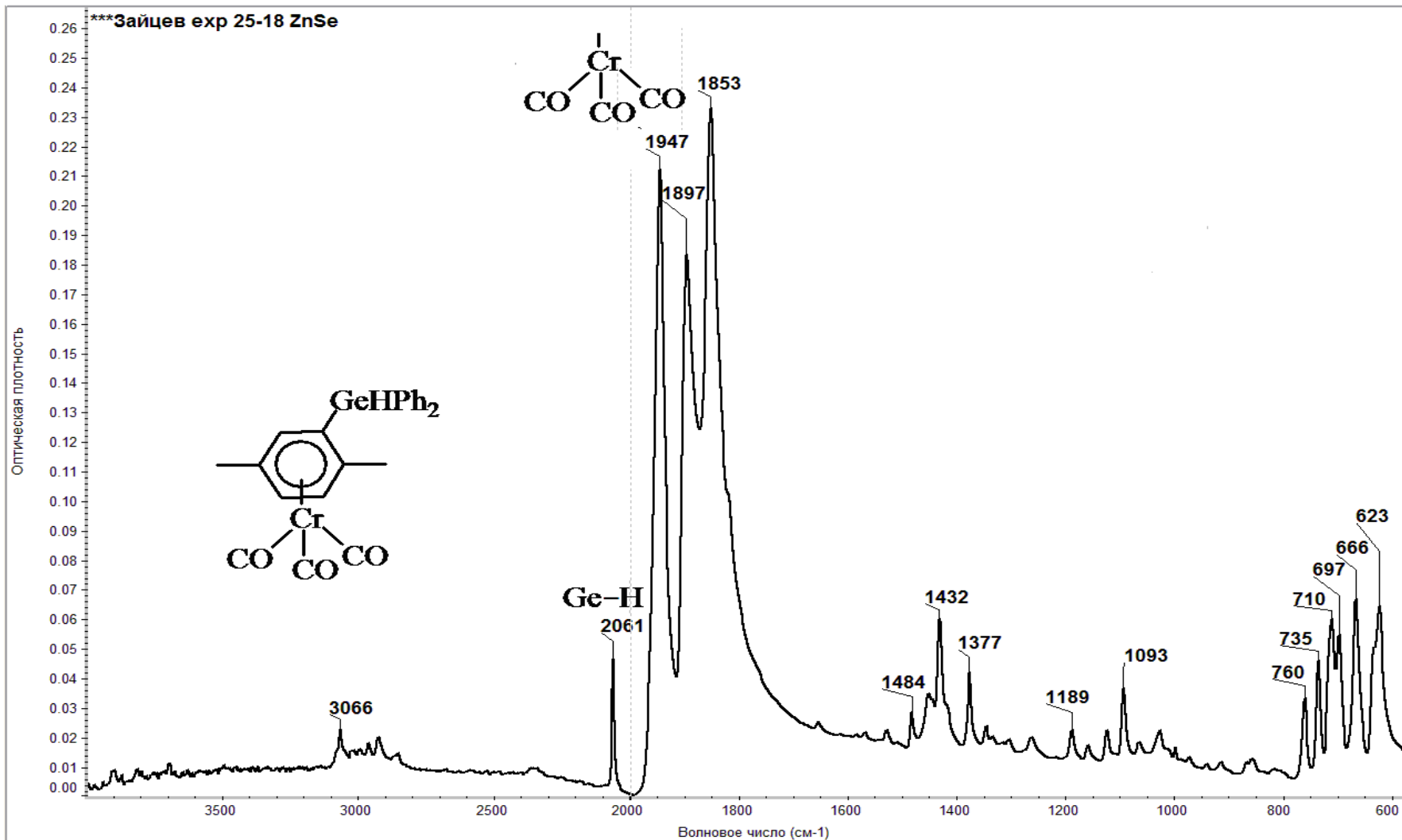


# Поглощение карбонильных соединений различных типов.

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



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



Введение в специализацию.  
ИК. Тарасевич Б.Н.

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
СТАНДАРТ

ГОСТ  
ISO 4263-4-  
2013

## НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Определение характеристик старения  
ингибированных масел и жидкостей

Метод TOST

Часть 4

Промышленные трансмиссионные масла

(ISO 4263-4:2006, IDT)

### Е.5 Вычисление и протокол испытания

Вычисляют окисление по инфракрасному спектру  $O_{IR}$  по формуле

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

где  $D$  – длина оптического пути, см;

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

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

$( )_1$  – относится к свежему маслу;

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

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

ГОСТ ISO 4263-4-2013

Приложение Е  
(справочное)

Определение окисления в инфракрасной области

#### Е.1 Область применения

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

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

#### Е.2 Сущность метода

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

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

#### Е.3 Оборудование

Е.3.1 ИК-спектрометр любого типа.

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

#### Е.4 Проведение испытаний

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

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

#### Е.5 Вычисление и протокол испытания

Вычисляют окисление по инфракрасному спектру  $O_{IR}$  по формуле

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

где  $D$  – длина оптического пути, см;

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

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

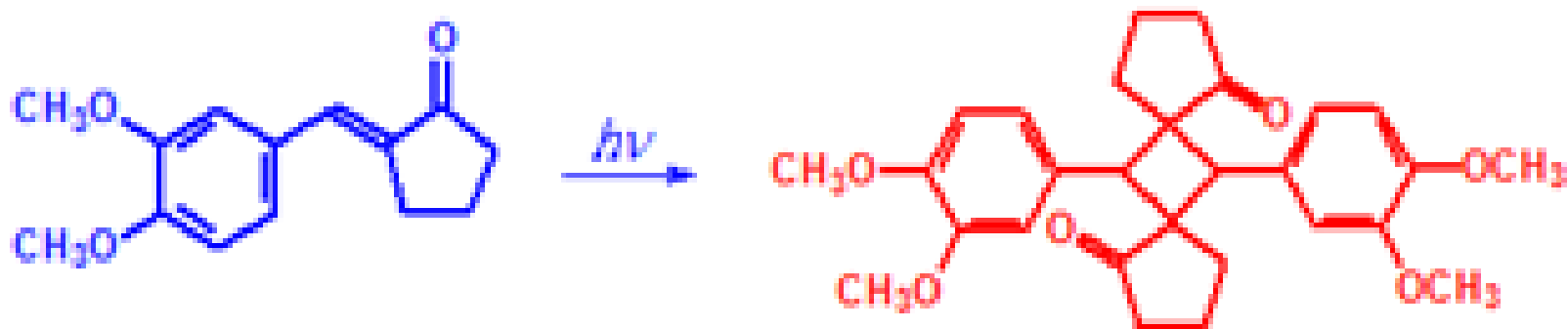
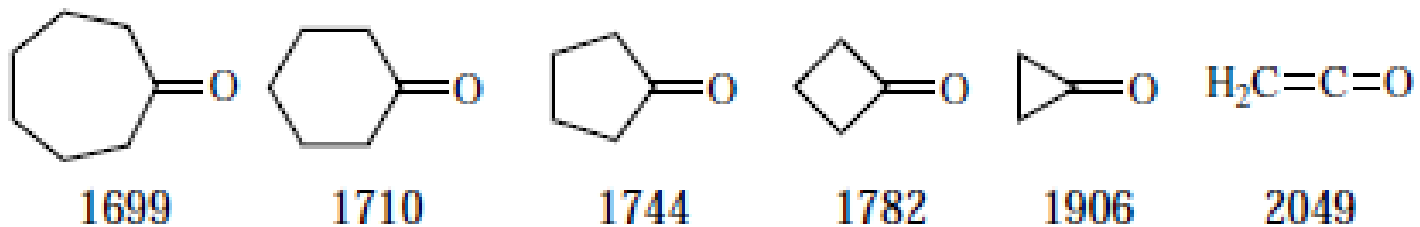
$( )_1$  – относится к свежему маслу;

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

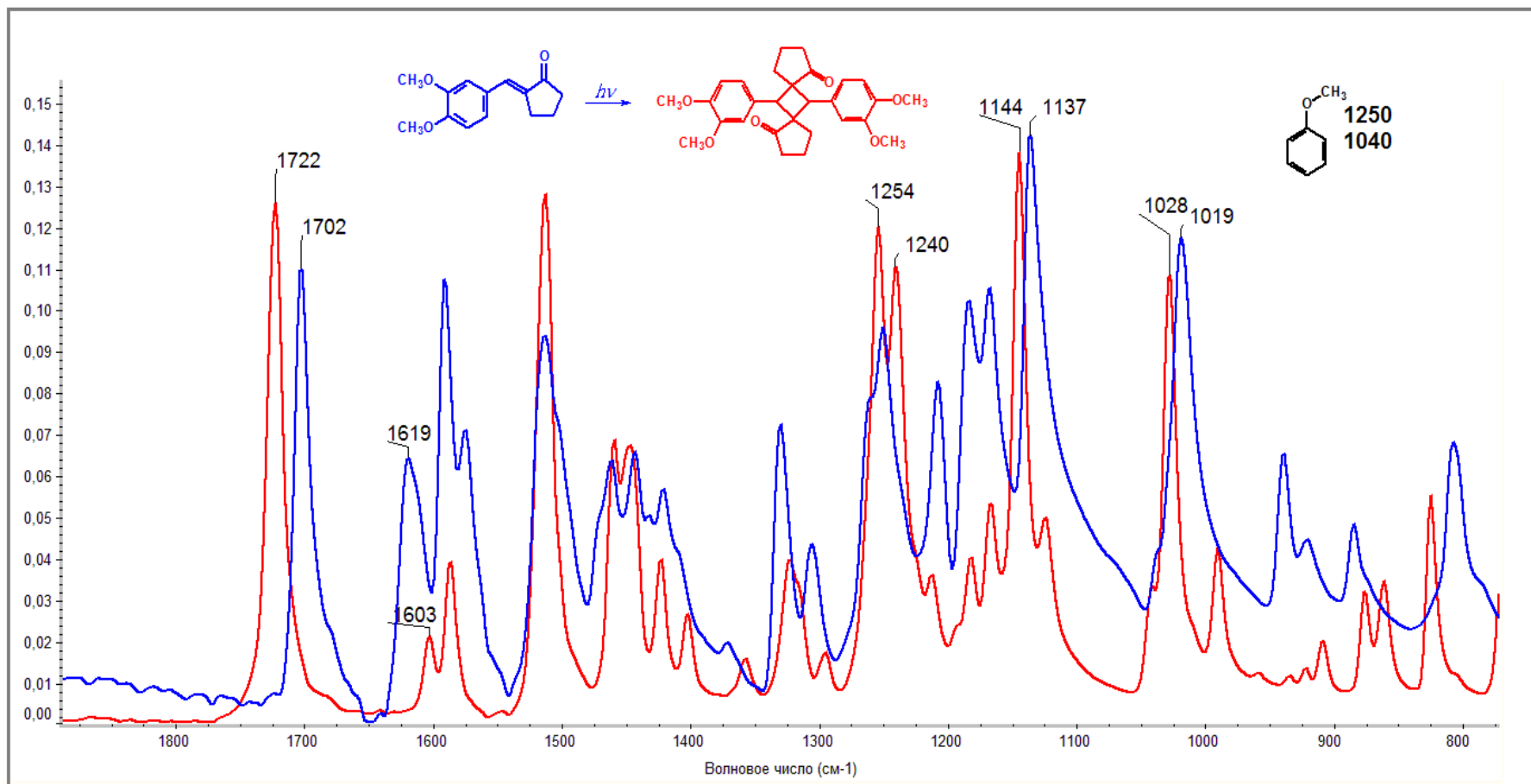
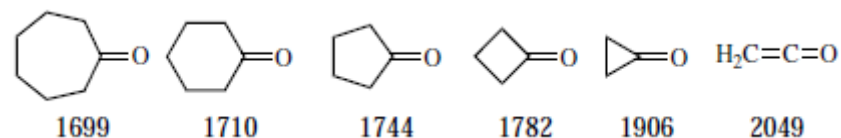
Введение в специализацию. ИК. Тарасевич Б.Н.

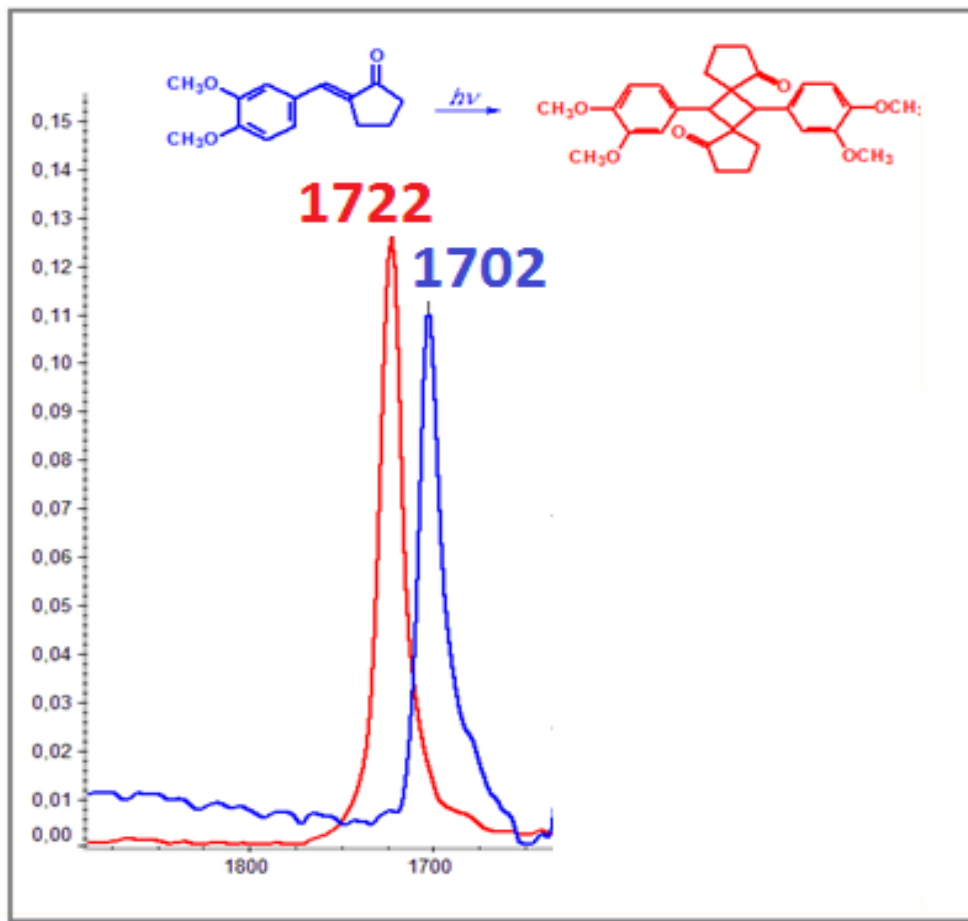
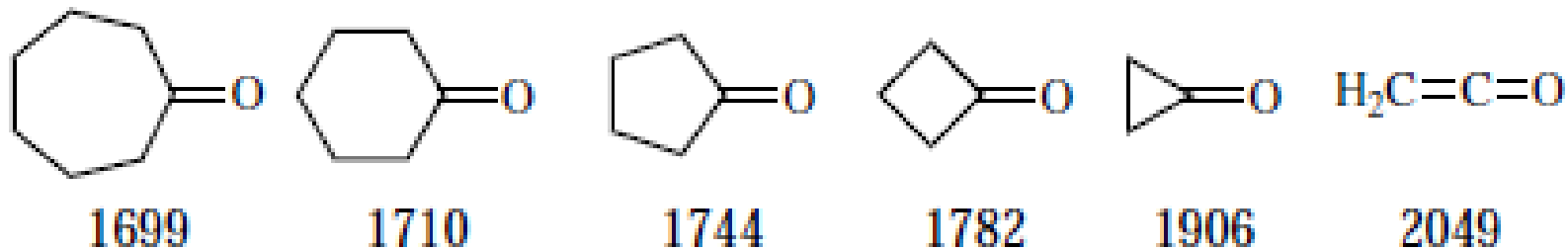
Серия «Практика, опыт применения», 2017. 2018. 2020 г.

Пример. Наблюдение фотодимеризации непредельного карбонильного соединения.



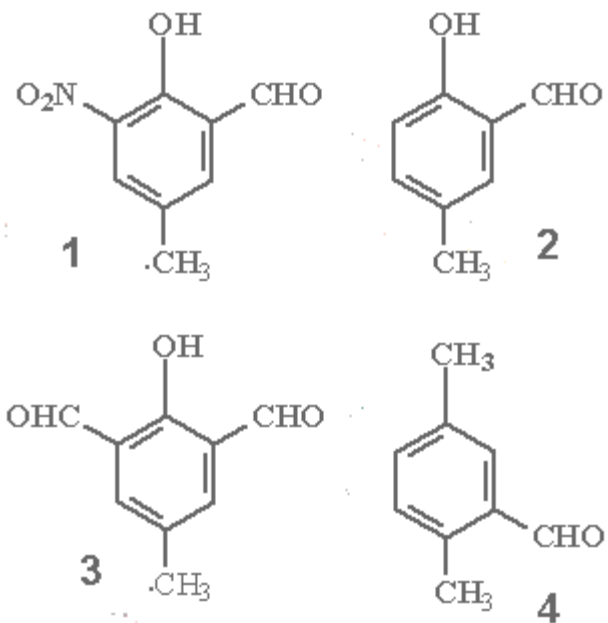
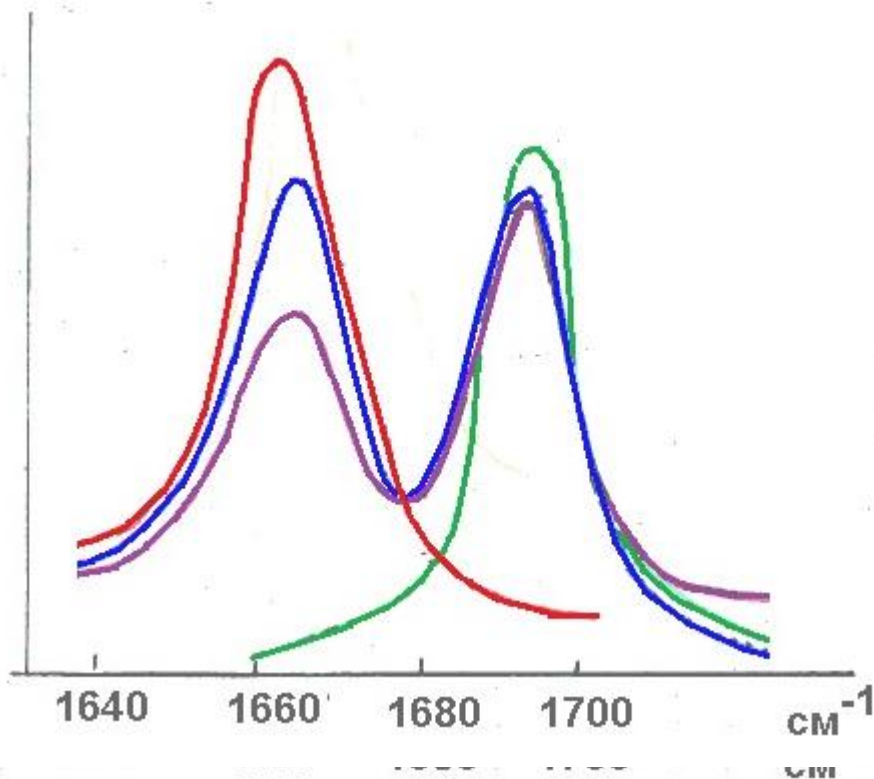
# Пример. Наблюдение фотодимеризации непредельного карбонильного соединения.





*Пример.*  
 Наблюдение  
 фотодимеризации  
 непредельного  
 карбонильного  
 соединения.

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





## Карбоновые кислоты. ИК спектр гексановой кислоты.

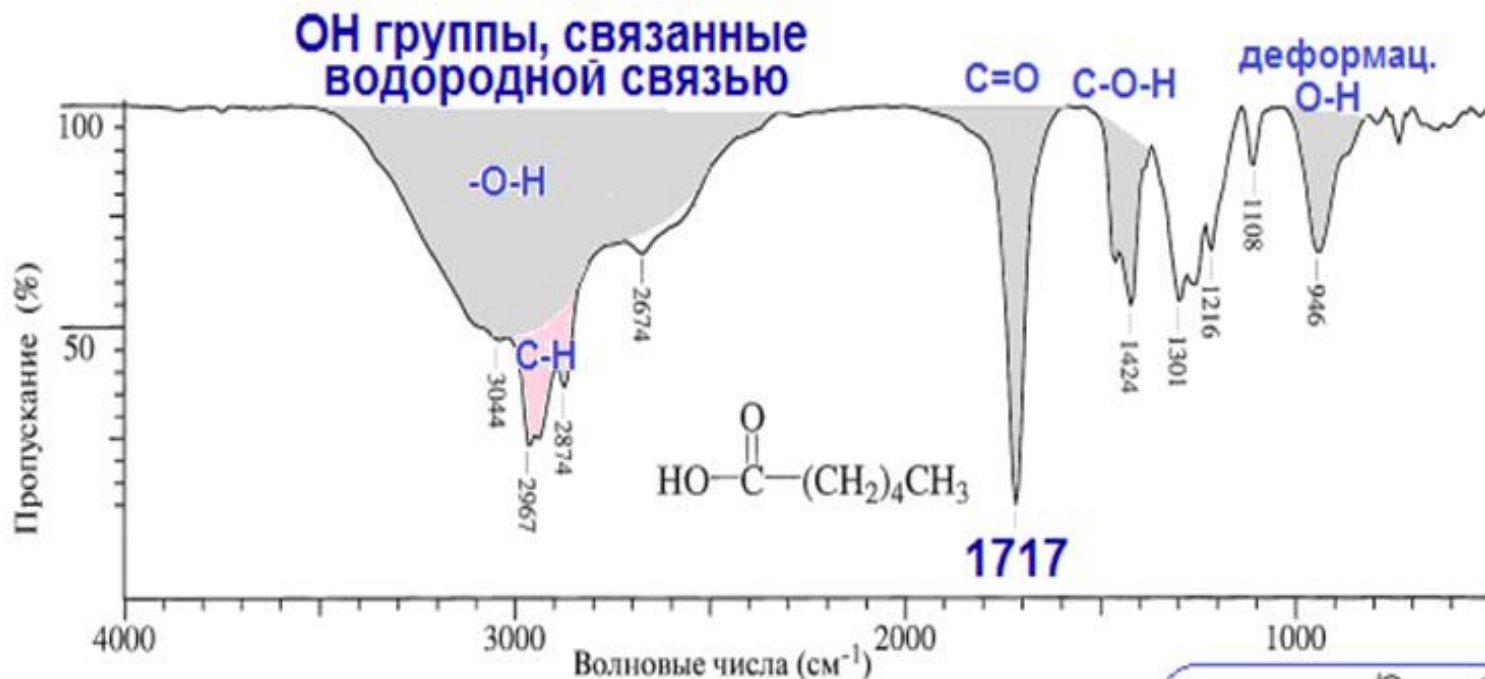
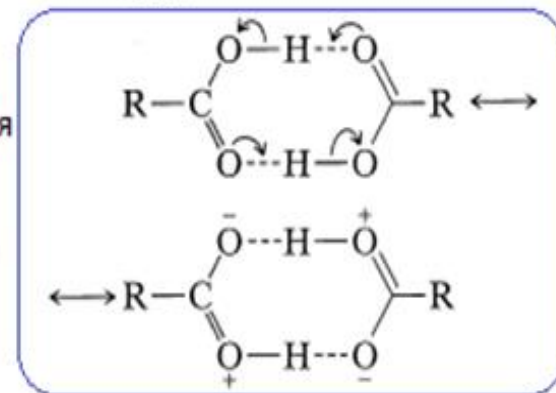
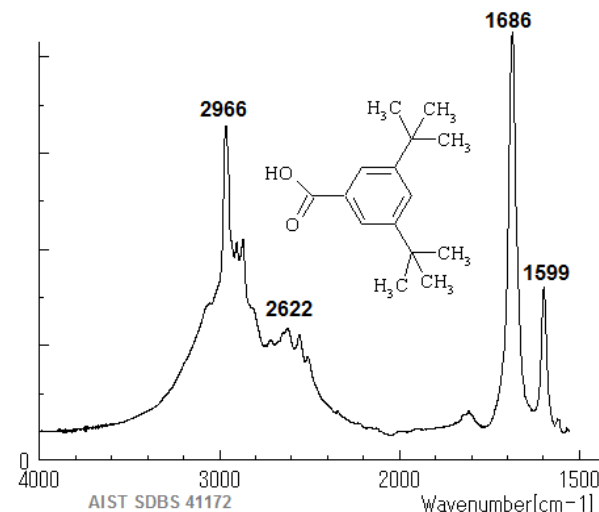
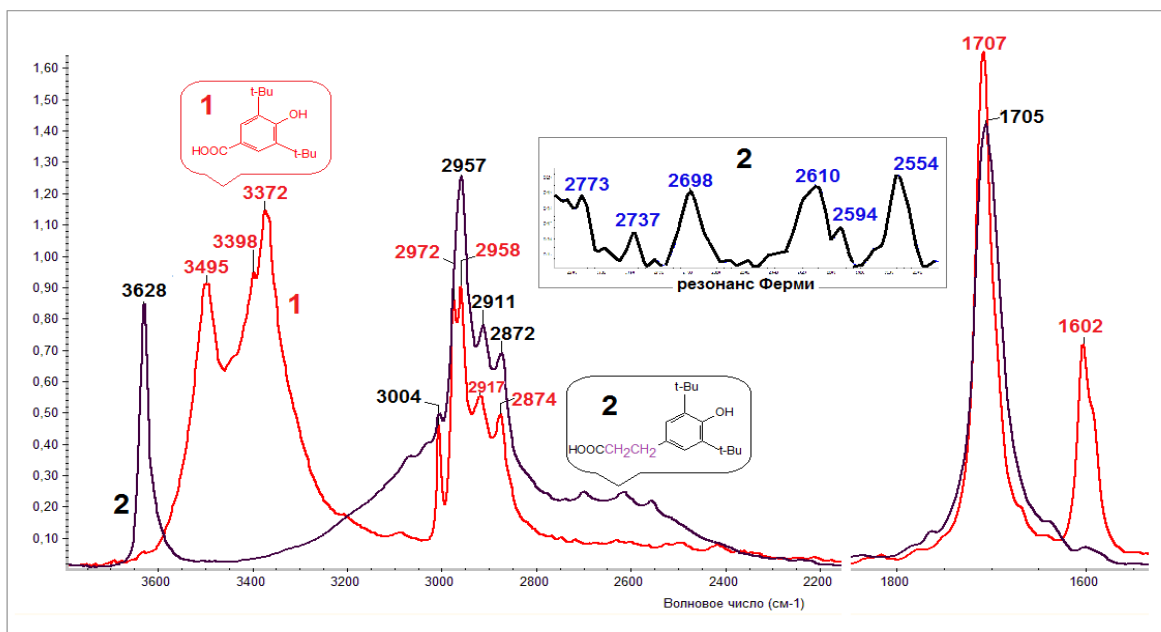


Рис. 2.23. ИК-Спектр гексановой кислоты.

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



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

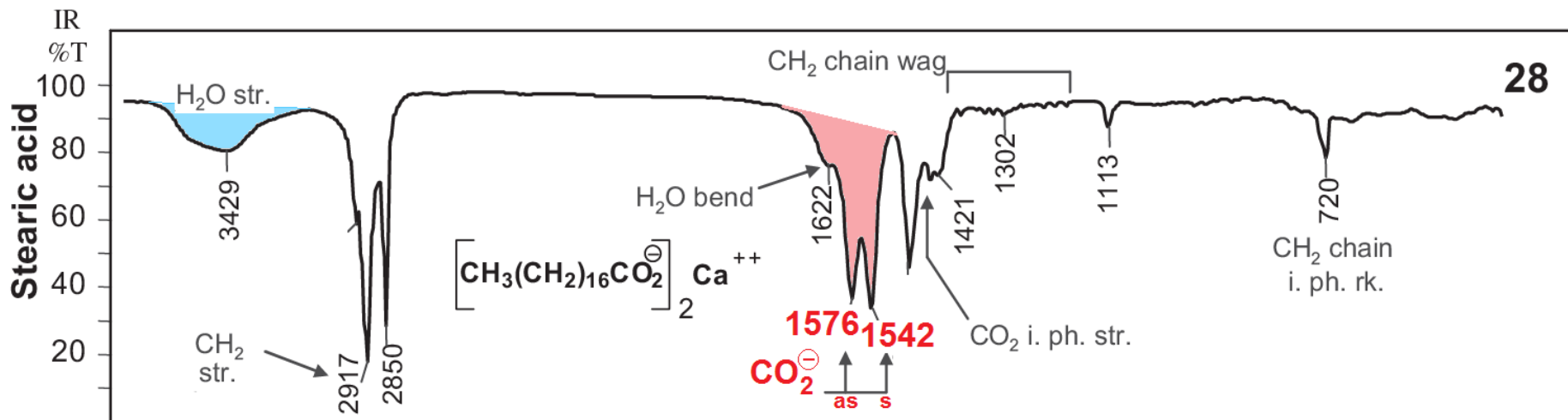
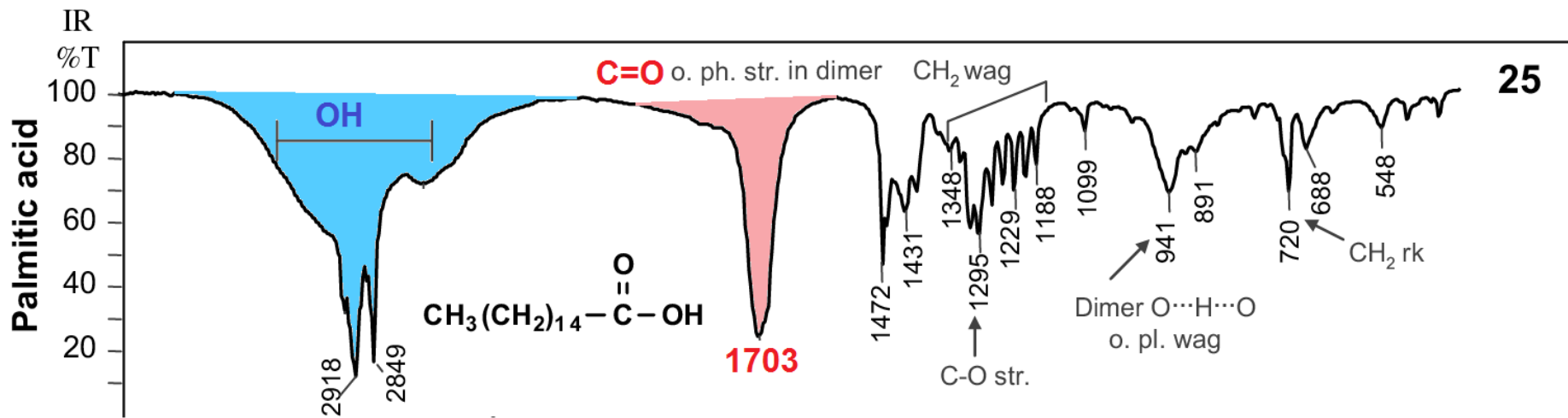


Электронные свойства заместителей: для -ОН +M > -I, для -COOH -M и -I эффекты.

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

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

# Соли карбоновых кислот. Пальмитиновая кислота, стеарат кальция.



# Соли карбоновых кислот. Бензоат аммония.

## Добавление триэтиламина для идентификации кислот.

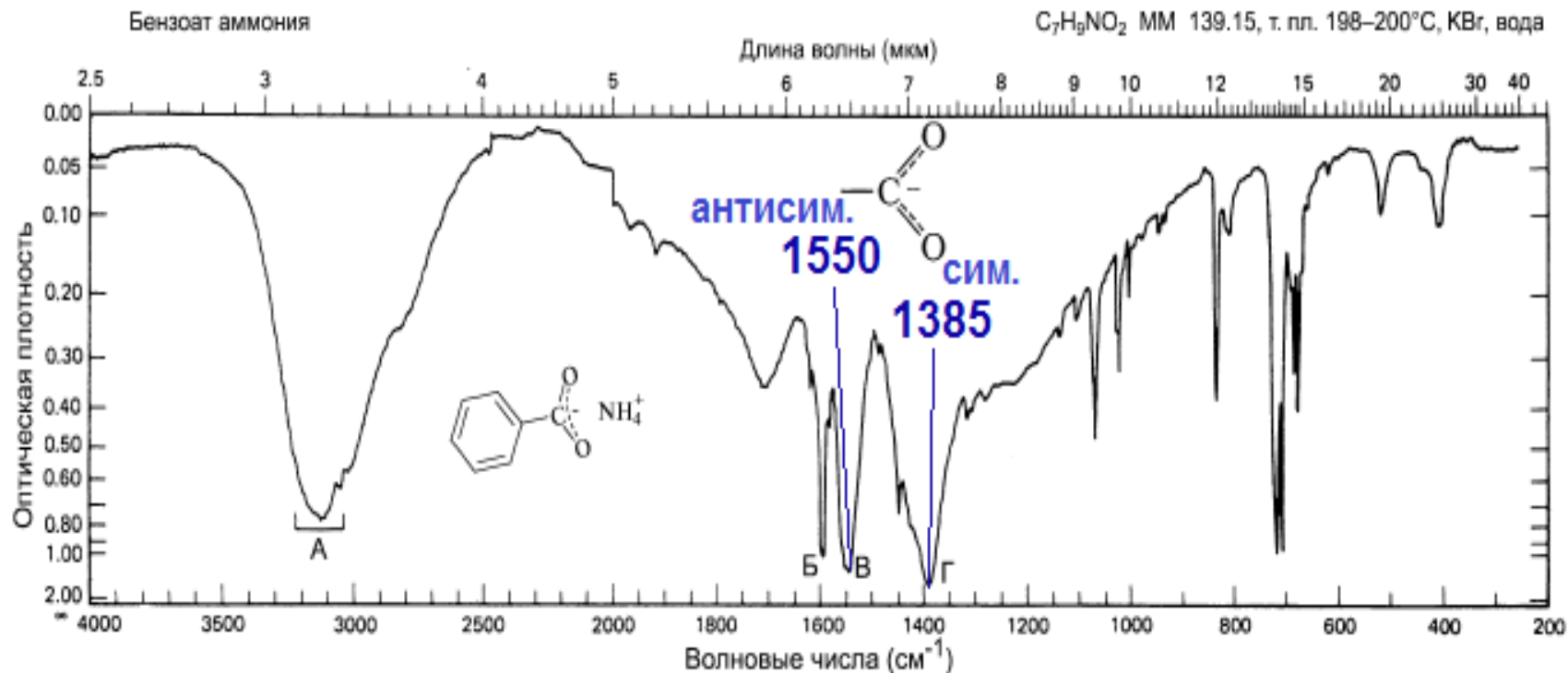
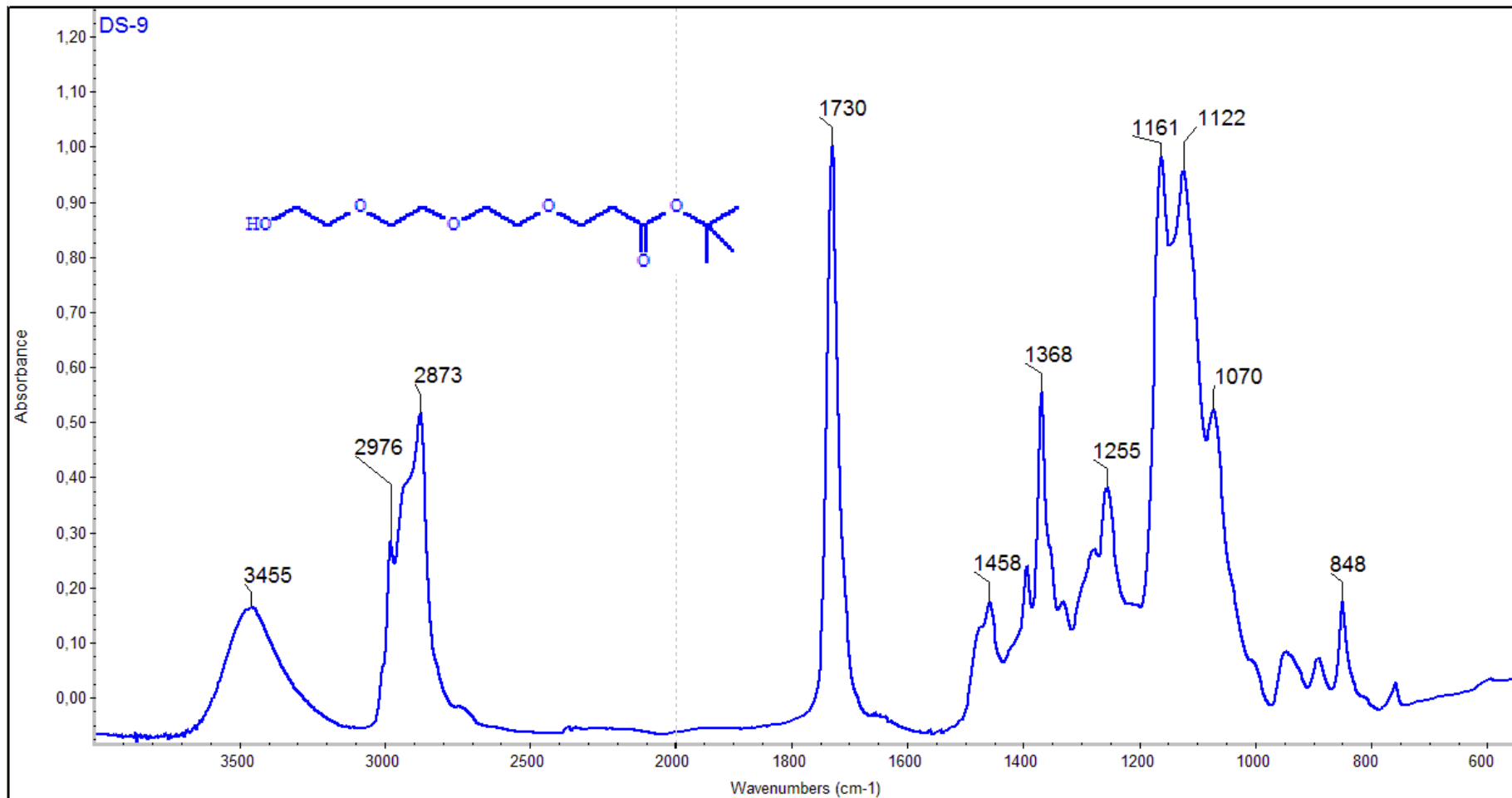


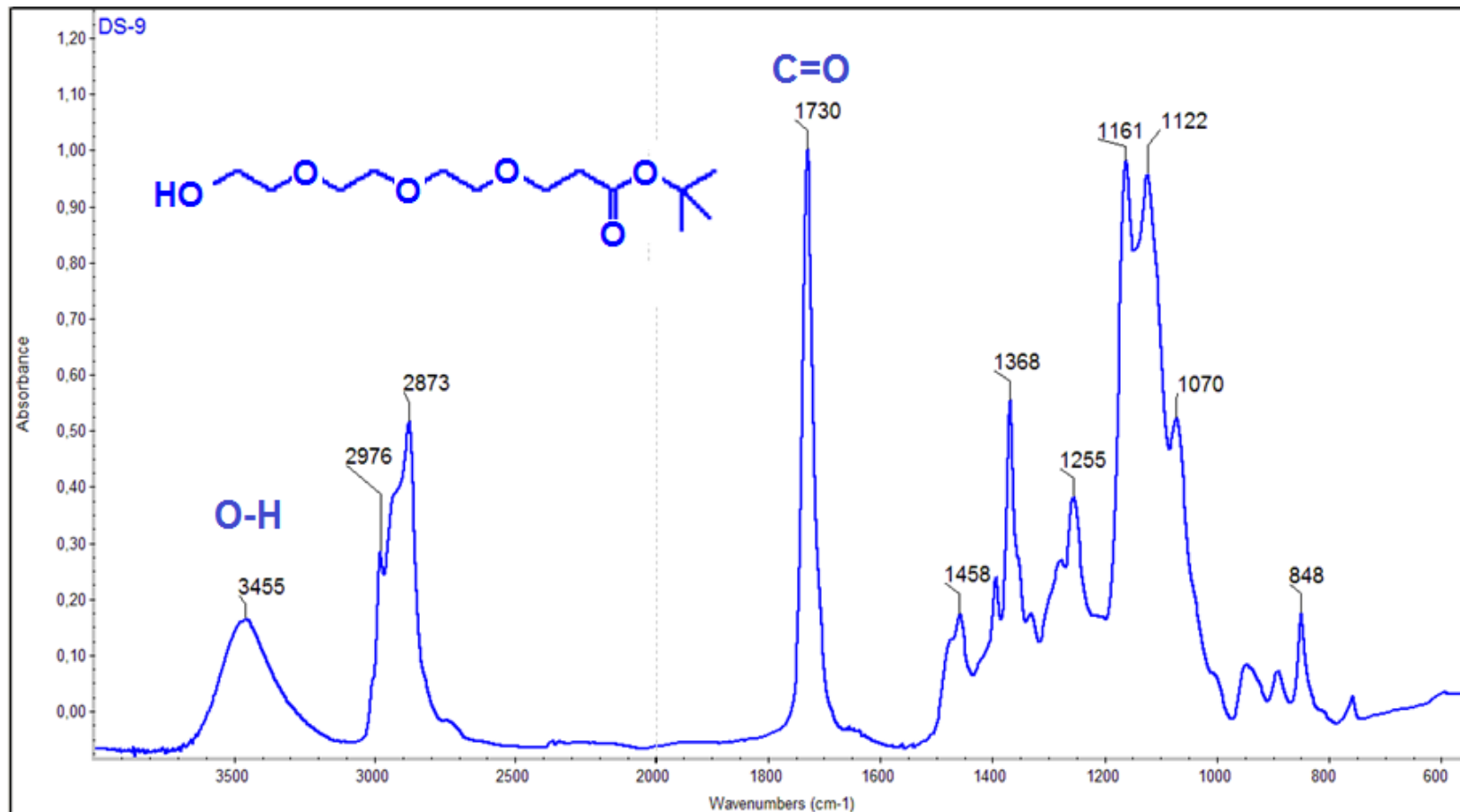
Рис. 2.24. ИК-Спектр бензоата аммония.

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

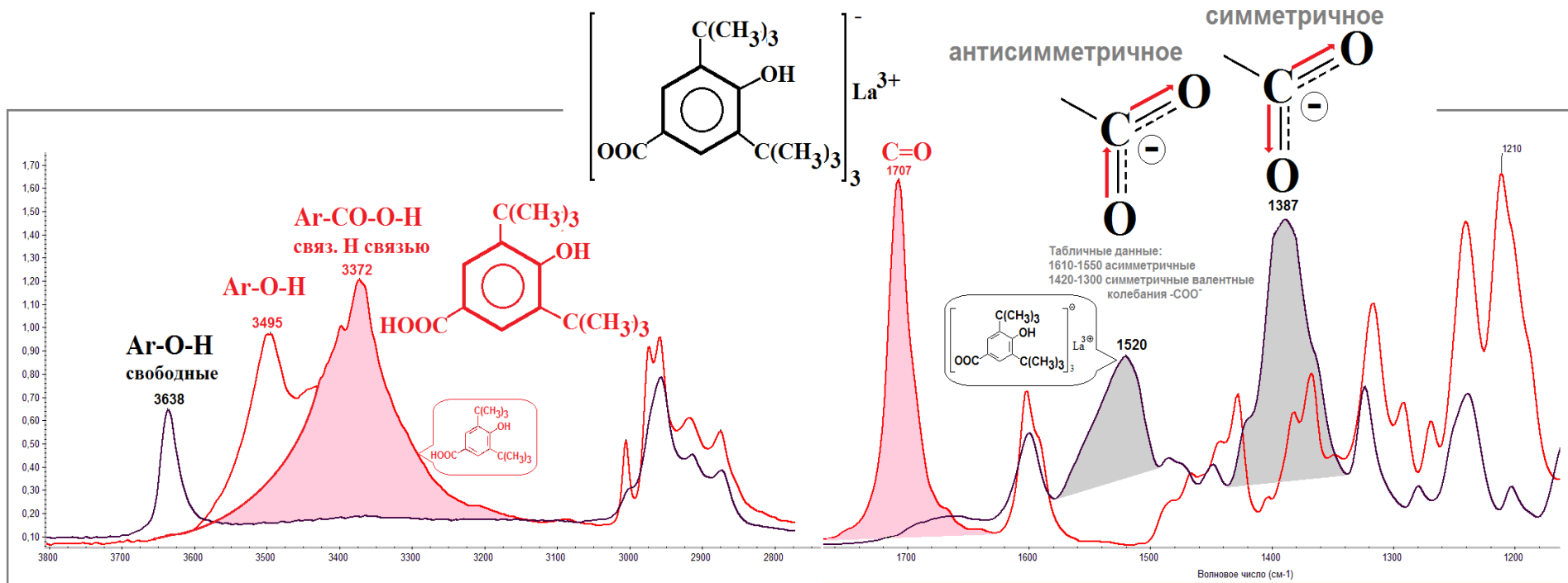
Что бы отличить от кислоты нужно попытаться сделать соль данного соединения с триэтиламино. (См предыдущий слайд).



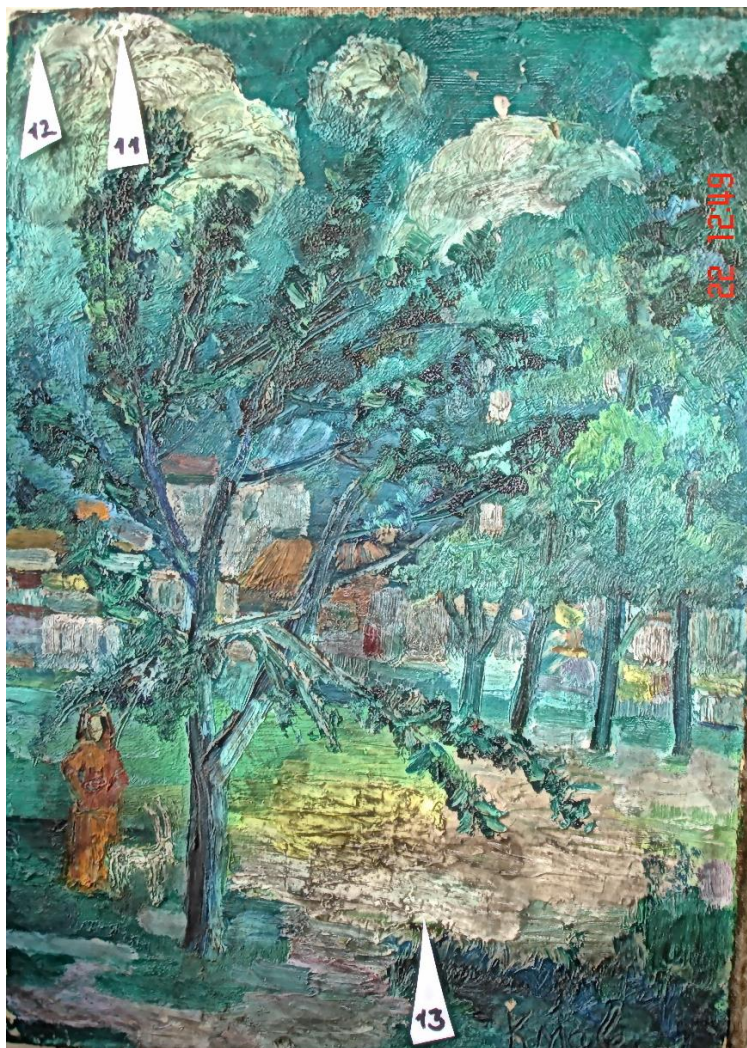
Что бы отличить от кислоты нужно попытаться сделать соль данного соединения с триэтиламиноном. (См предыдущий слайд).



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



## Анализ белил неизвестной работы художника М.



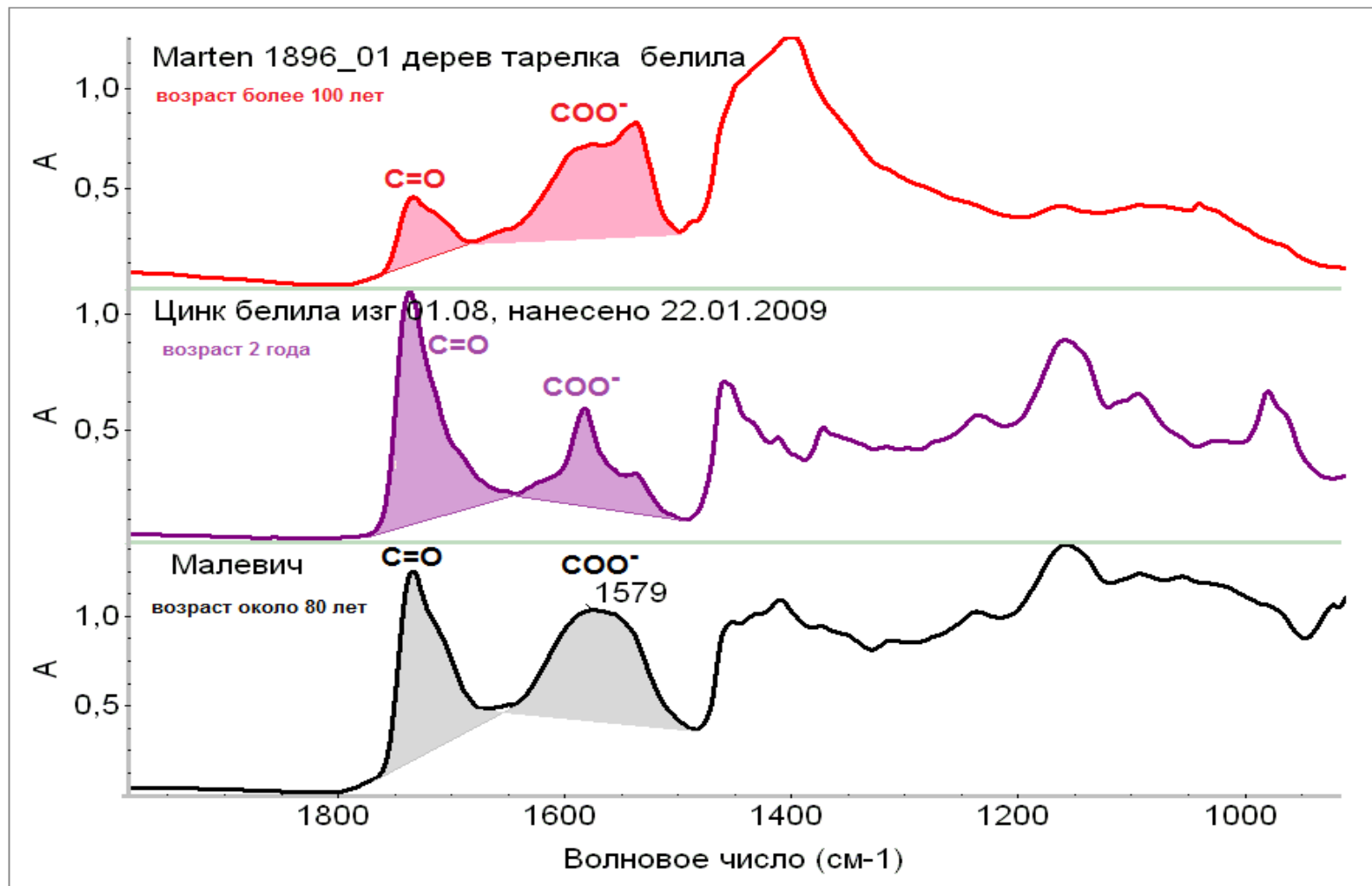
- В процессе высыхания и дальнейшего отверждения масел входящие в их состав органические кислоты реагируют с оксидом цинка или др. металлов с образованием солей. Со временем в затвердевшем слое постепенно уменьшается содержание кислот и увеличивается количество кабоксилат-анионов, что, возможно должно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



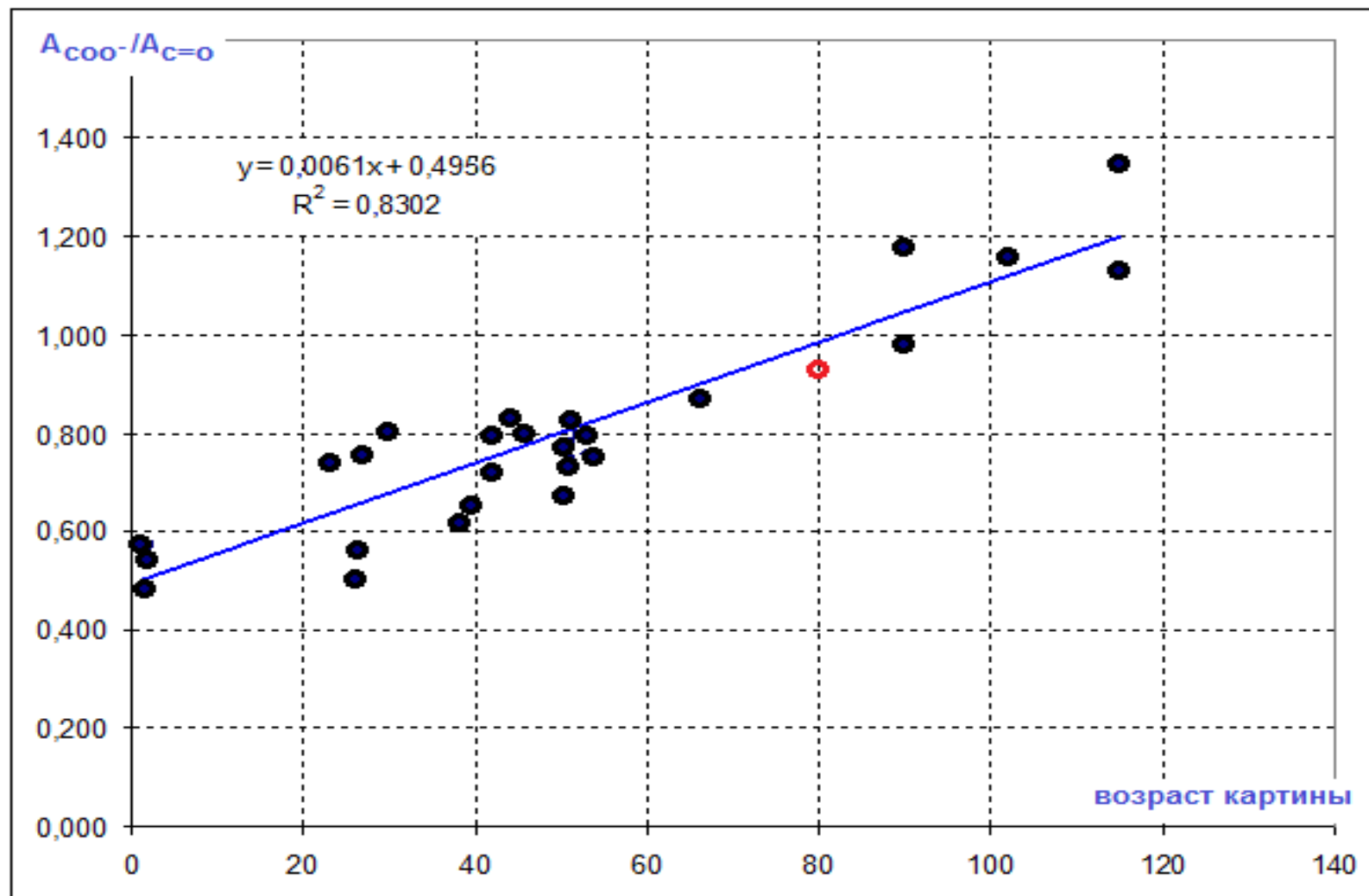
Введение в специализацию. ИК.  
Тарасевич Б.Н.



# ИК спектры белил разного происхождения.



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



## Сложные эфиры. ИК спектр фенолацетата.

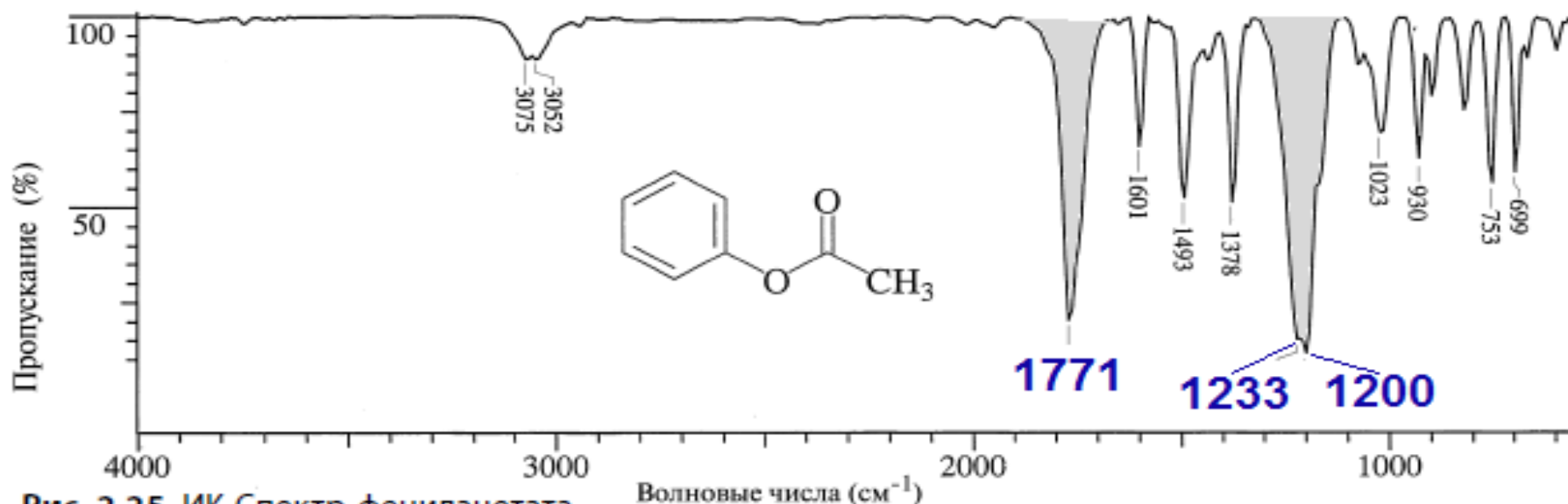


Рис. 2.25. ИК-Спектр фенолацетата.

Валентные колебания ароматических C–H: 3075, 3052  $\text{cm}^{-1}$ ; валентное колебание C=O: 1771  $\text{cm}^{-1}$ , эта частота выше, чем частота валентных колебаний нормальной сложноэфирной группы (1740  $\text{cm}^{-1}$ , см. табл. 2.6) из-за сопряжения фенильной группы с атомом кислорода фенольного фрагмента, сопряжение арильной или другой ненасыщенной группы с карбонильной группой понижает частоту валентных колебаний C=O по сравнению с нормальной (например, бензоаты поглощают около 1724  $\text{cm}^{-1}$ ); валентное колебание C–C кольца: 1601  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{as}}$  CH<sub>3</sub> 1493  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\delta_{\text{s}}$  CH<sub>3</sub> 1378  $\text{cm}^{-1}$ ; валентное колебание ацетатной группы C(=O)–O: 1233  $\text{cm}^{-1}$ ; антисимметричное валентное колебание O–C–C: 1200  $\text{cm}^{-1}$

# Ангидриды кислот. ИК спектр ангидрида бензойной кислоты.

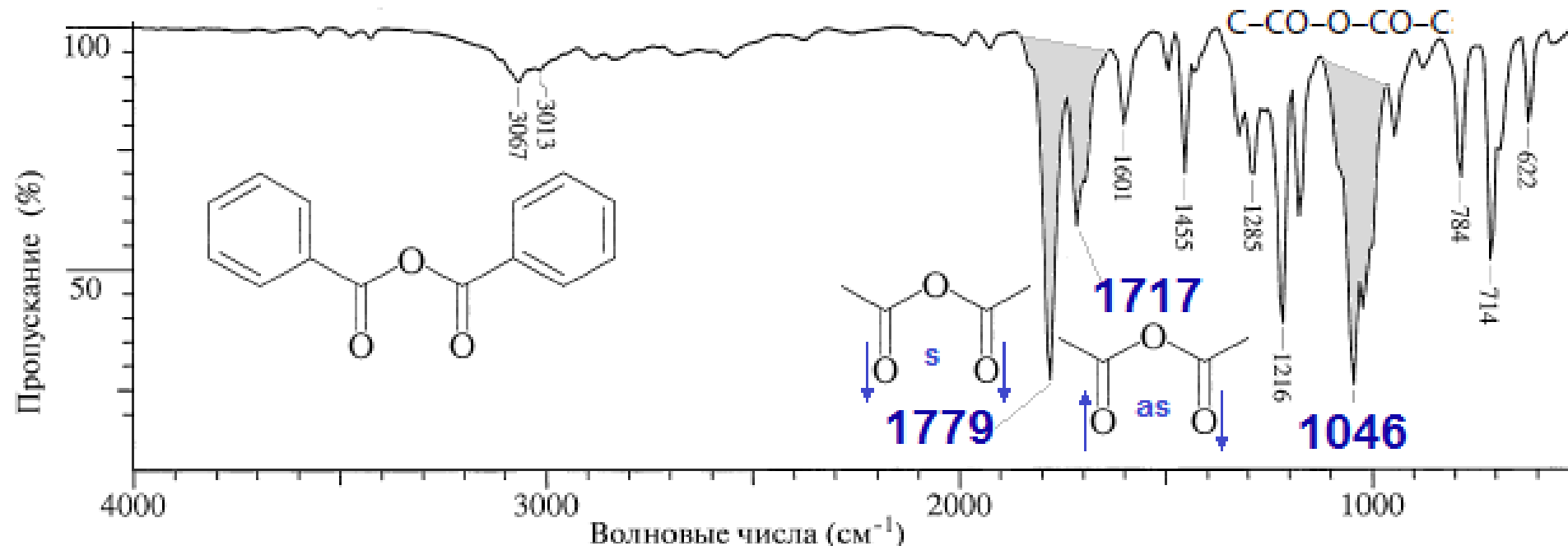
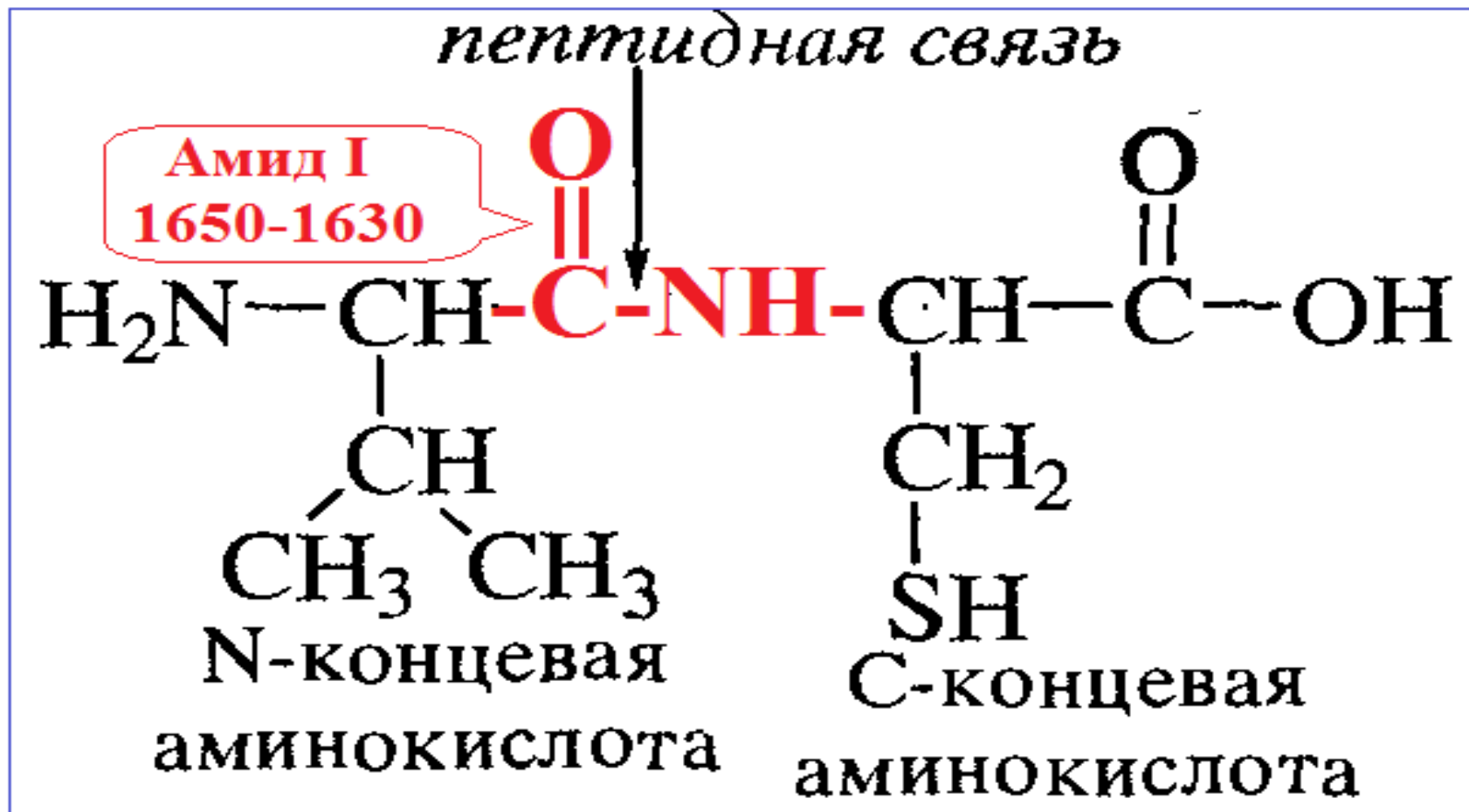


Рис. 2.27. ИК-Спектр ангидрида бензойной кислоты.

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

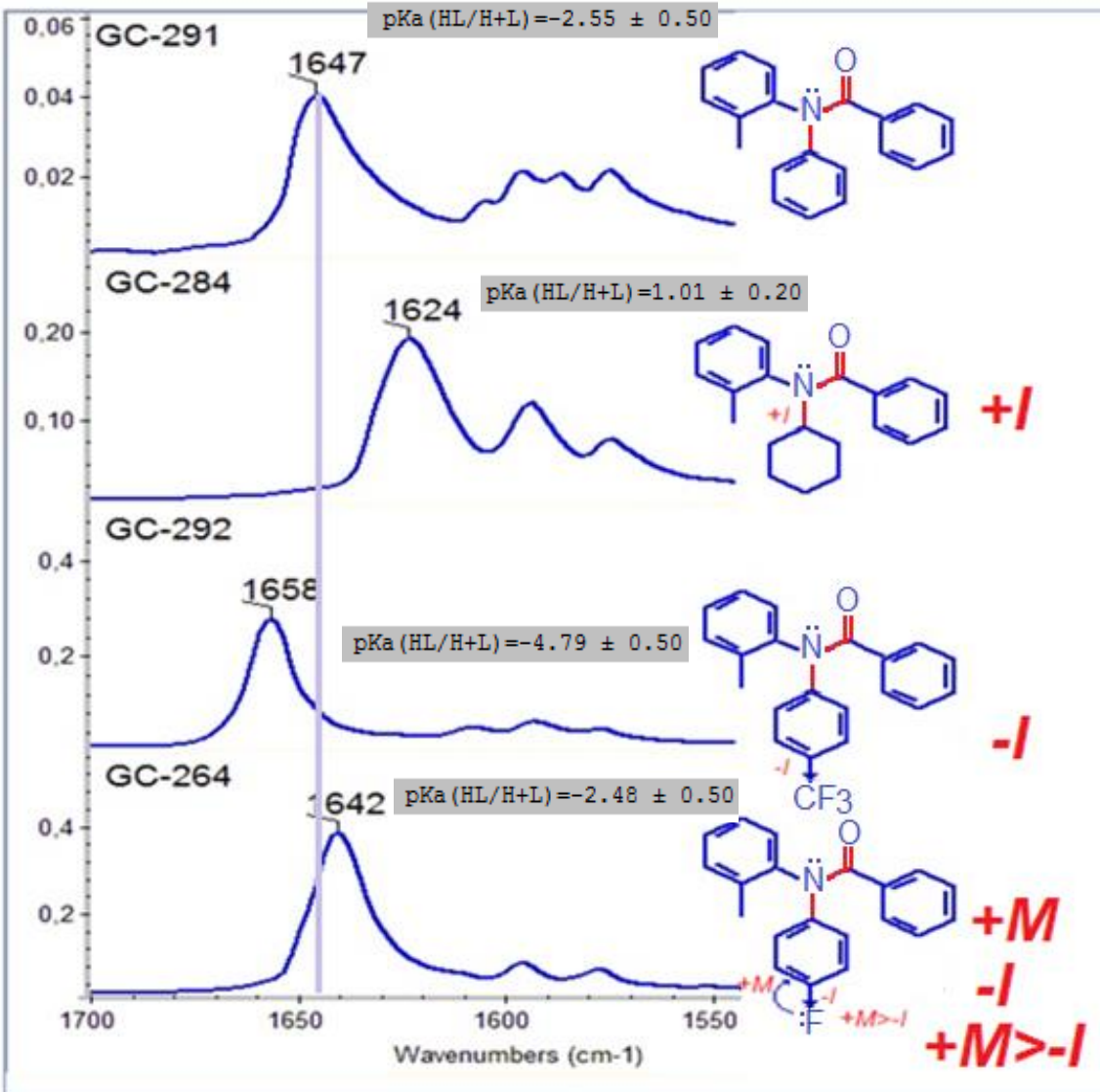
1779 и 1717  $\text{cm}^{-1}$  соответственно (см. табл. 2.6); валентное колебание C-CO-O-CO-C: 1046  $\text{cm}^{-1}$

# Амиды кислот



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

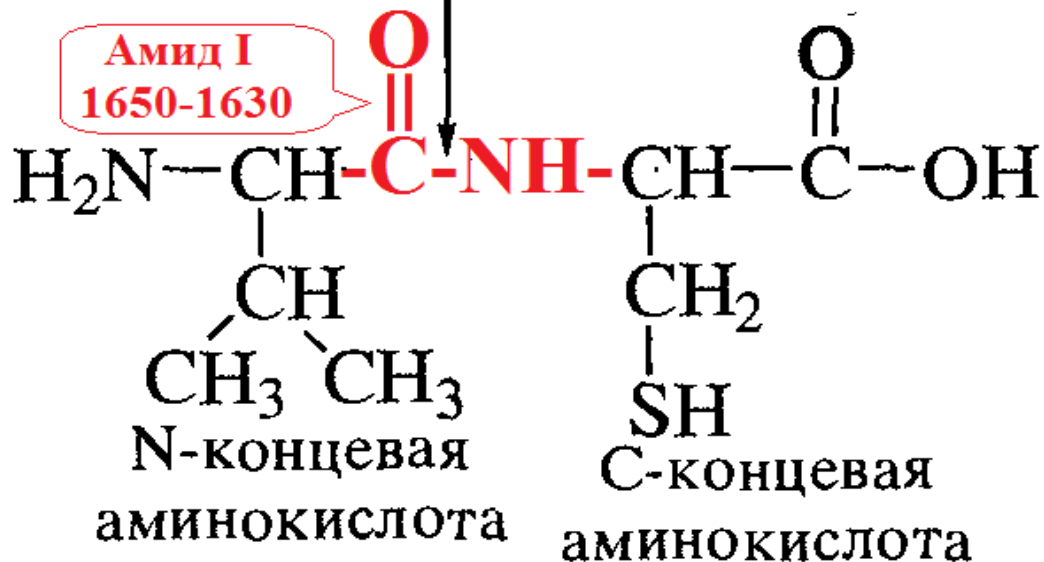
- Соединение 284. За счёт положительного индуктивного эффекта циклогексила основность атома азота увеличивается, сопряжение с C=O усиливается, частота вал. колебаний C=O понижается до 1624 см-1.
- Соединение 292. За счёт отрицательного индуктивного эффекта трифторметильной группы основность атома азота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



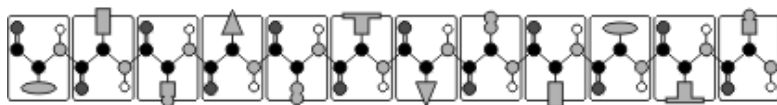
# Уровни структурной организации макромолекул белка (напоминание).

пептидная связь

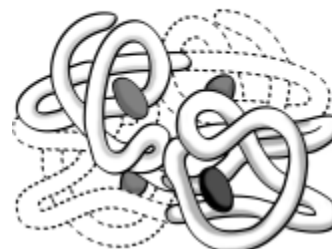
Амид I  
1650-1630



Первичная структура белка



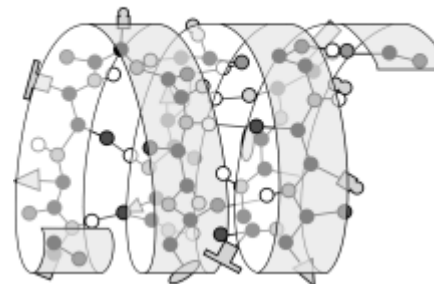
Четвертичная структура белка



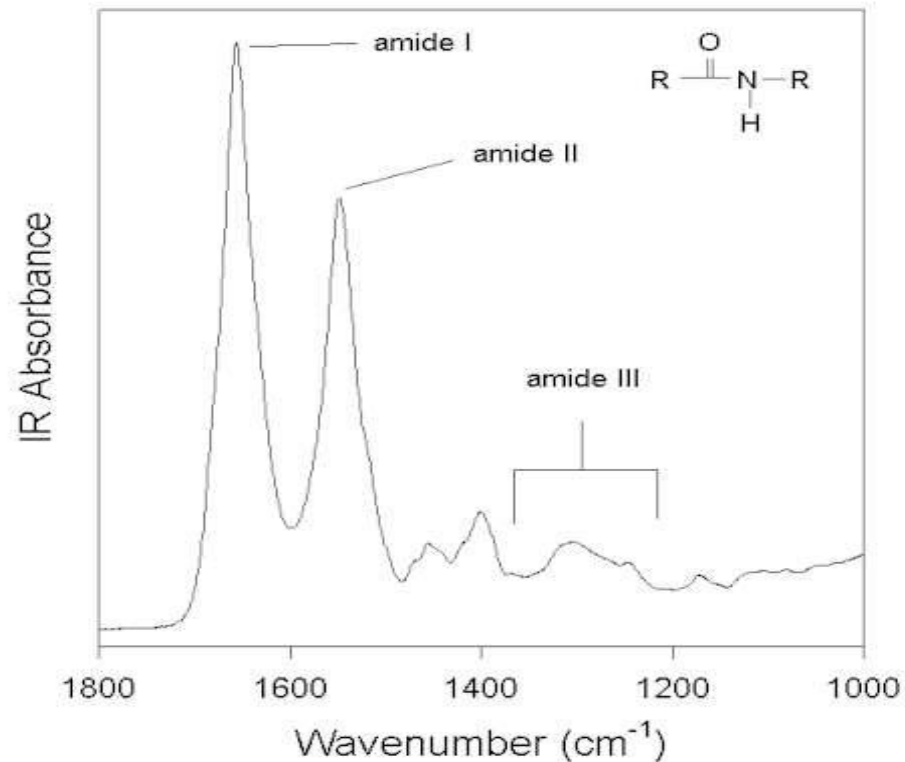
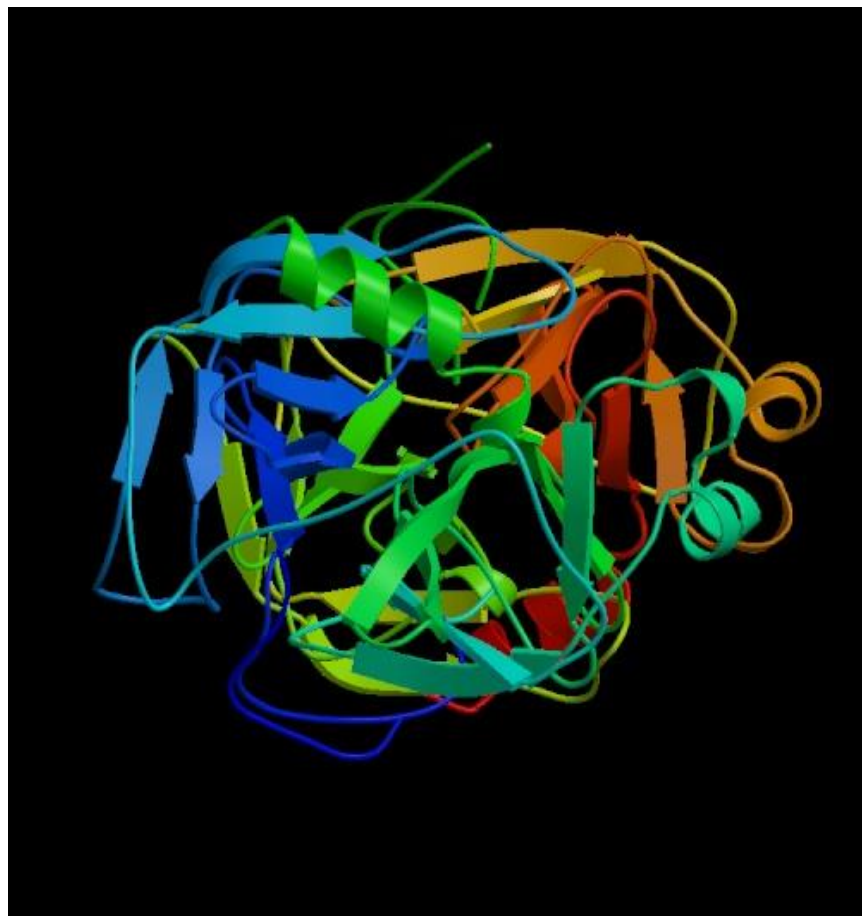
Третичная структура белка



Вторичная структура белка

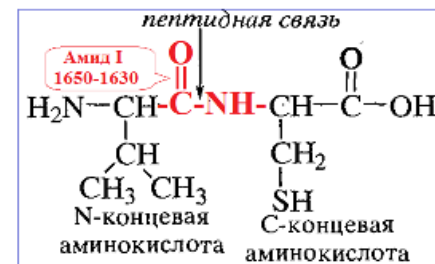


# Исследование вторичной структуры глобулярных белков в адсорбционных слоях методом ИК спектроскопии. Третичная структура альфа-химотрипсина.

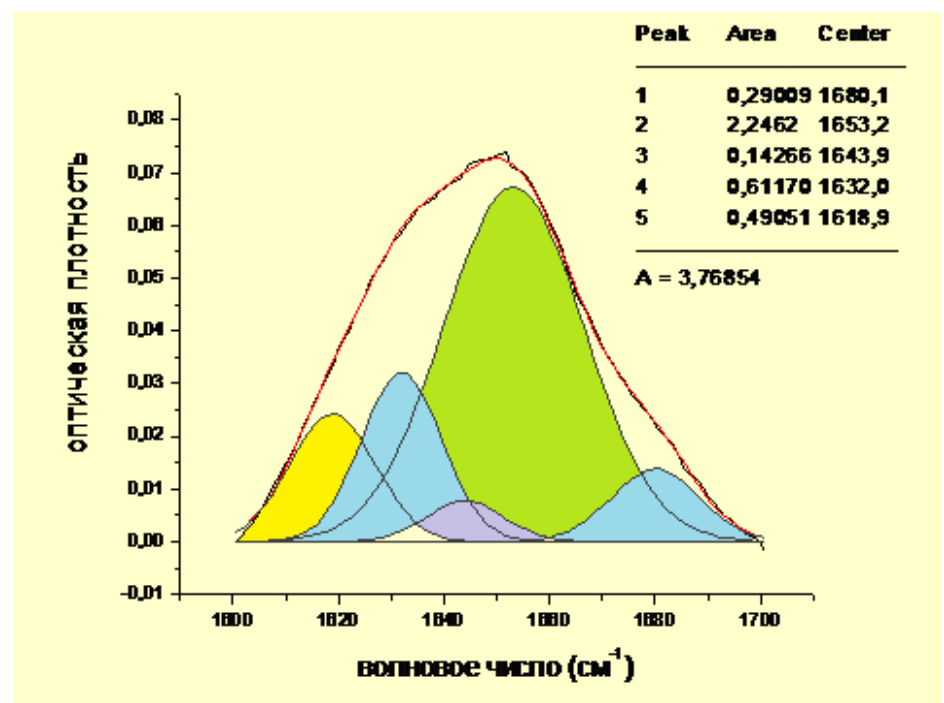




Характерные интервалы частот поглощения в области полосы амид I и разложение сложного контура этой полосы на гауссовы составляющие в ИК спектре лизоцима.

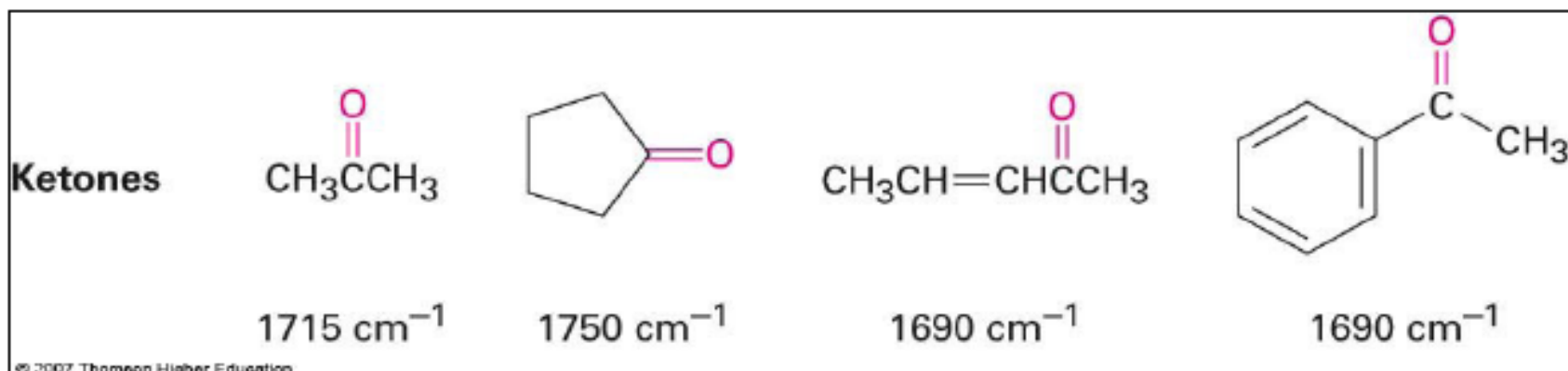
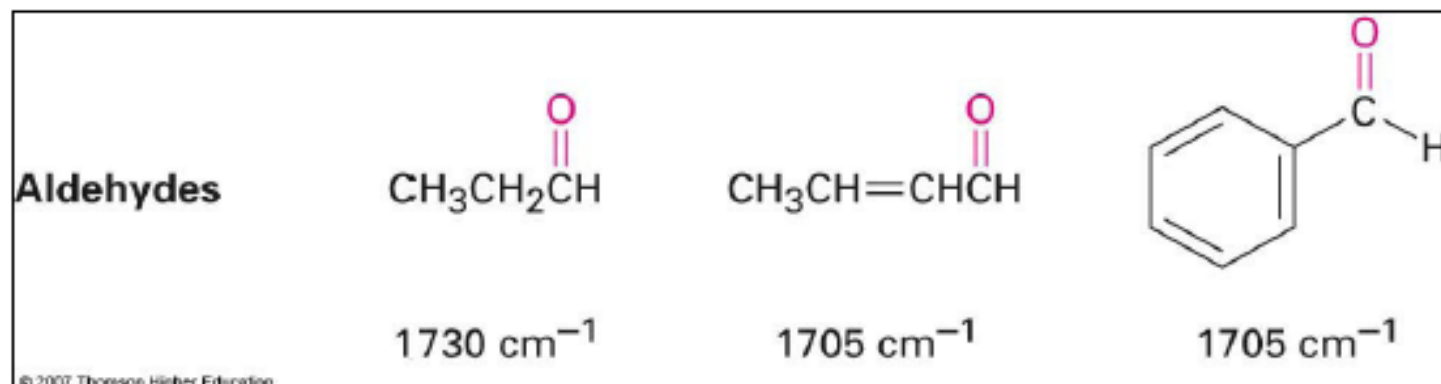


Типы структур	Частоты (см <sup>-1</sup> )
α-спирали	1645-1662
β-слои антипараллельные	1682-1689
	1613-1637
β-слои параллельные	1613 - 1628
повороты	1662-1682
Неупорядоченные	1637-1645



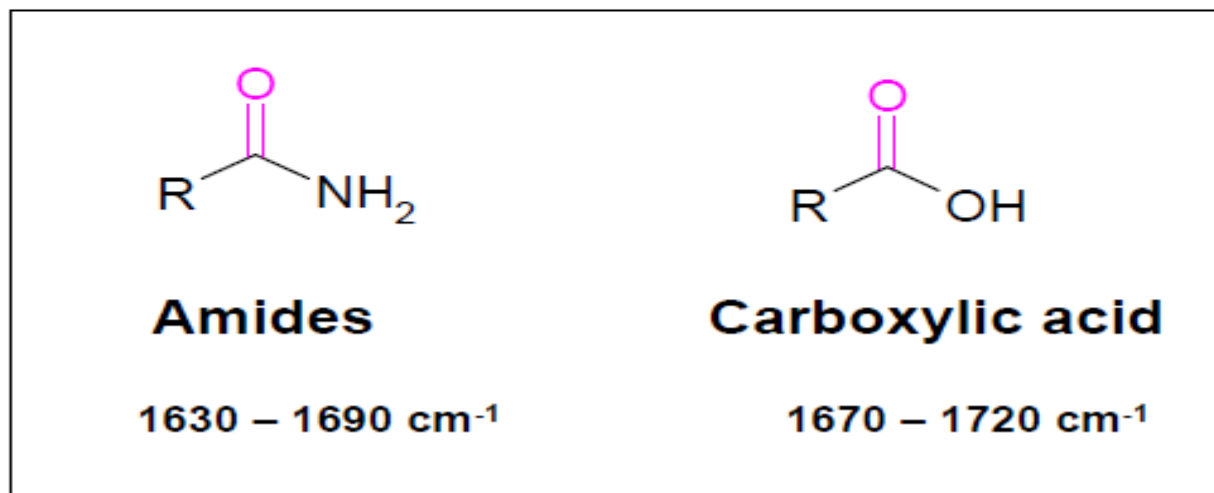
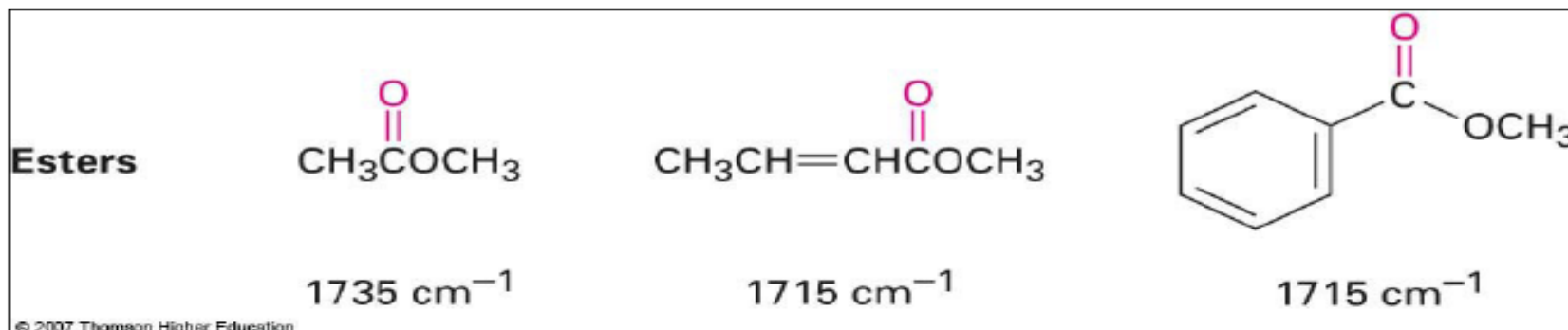
# Поглощение карбонильных соединений разных типов

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



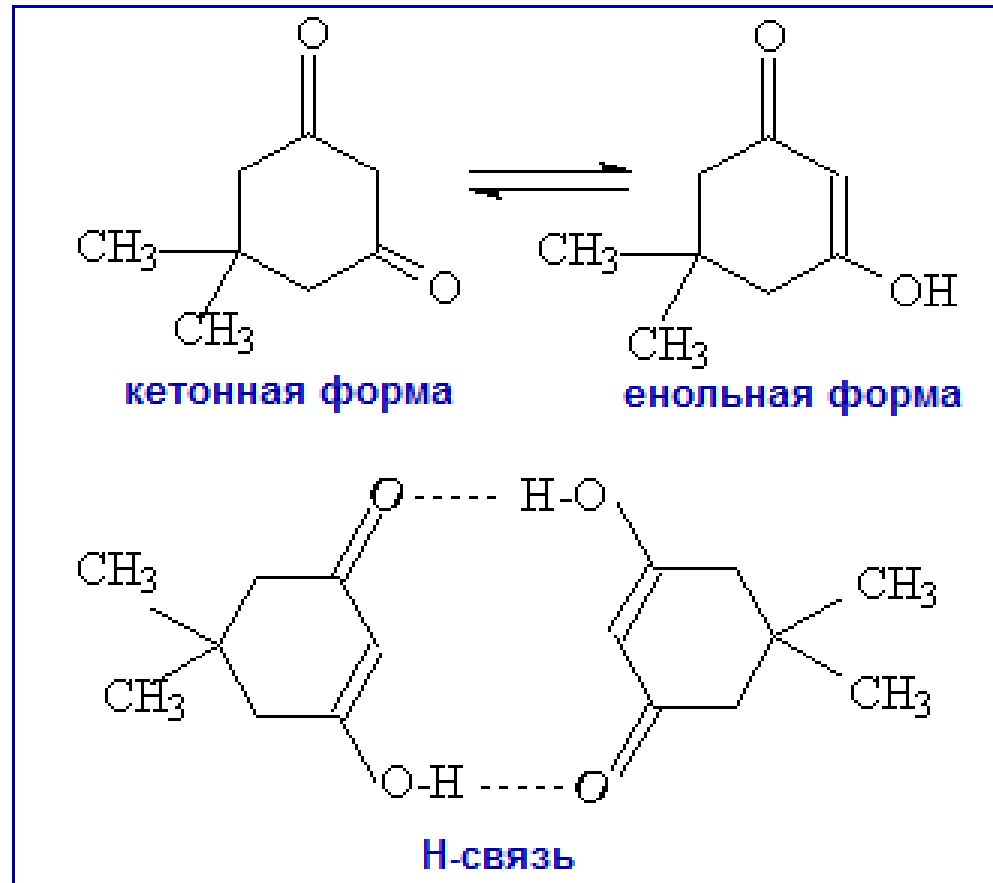
# Carbonyls

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

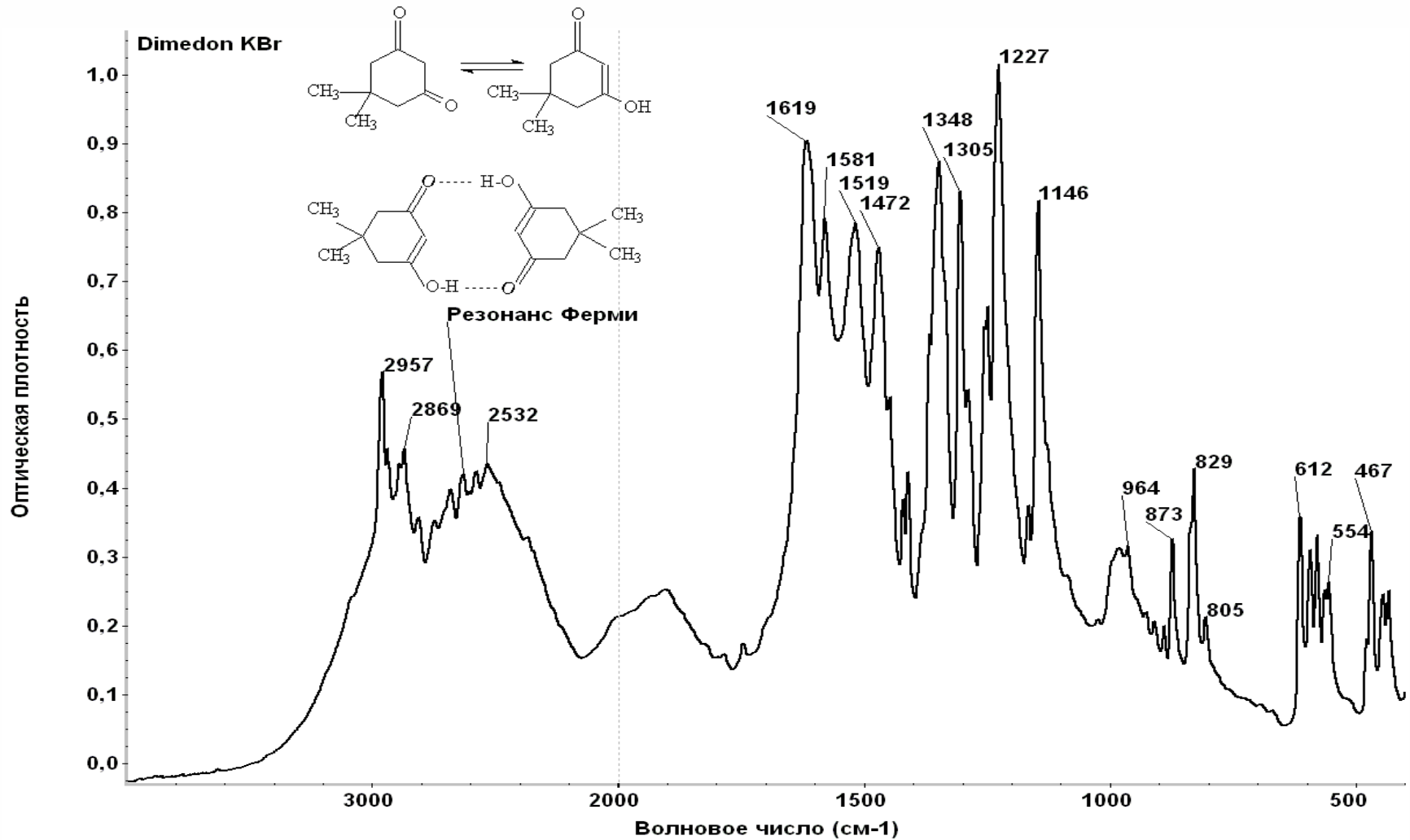


# Влияние метода пробоподготовки на ИК спектры (димедон).

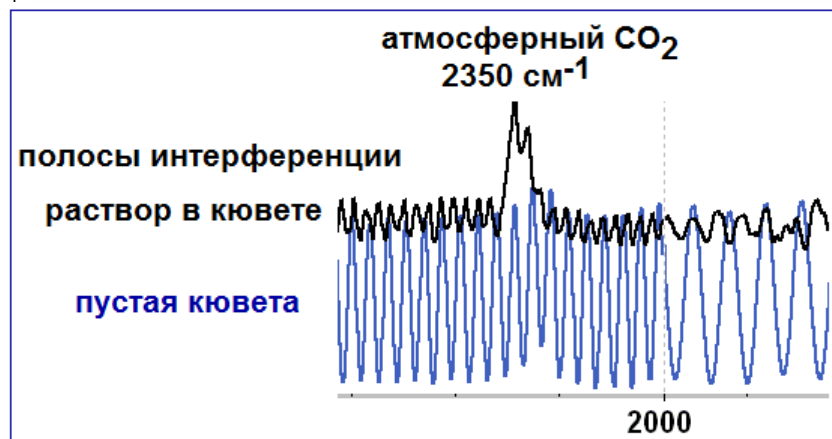
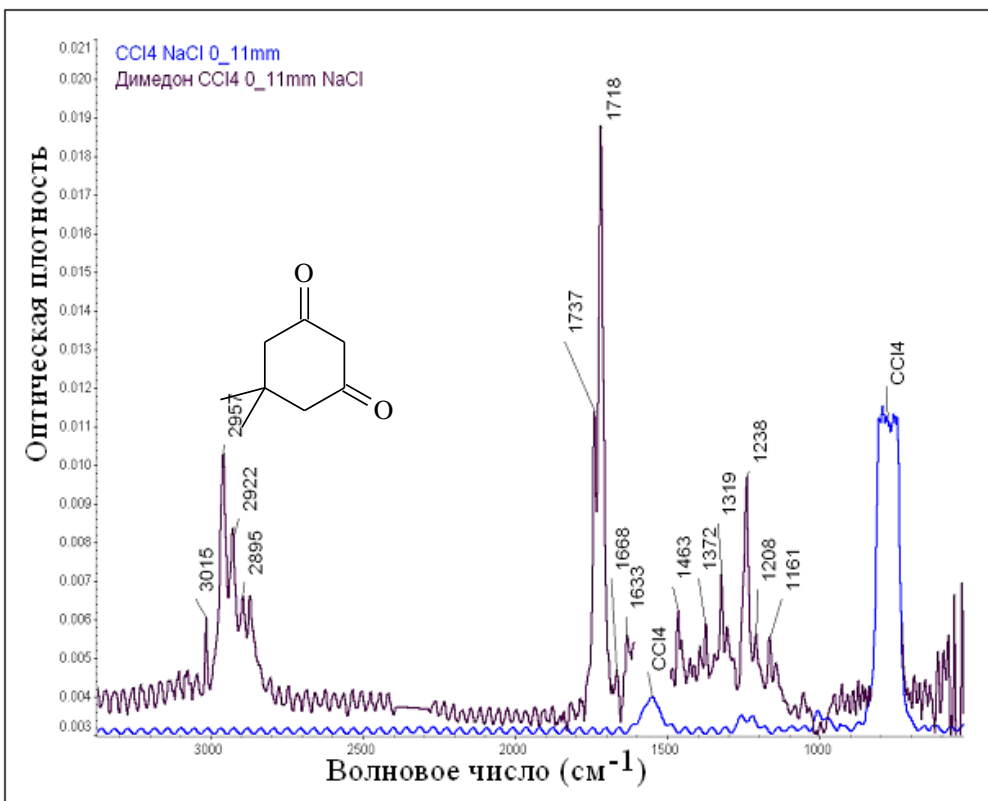
Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры  
5,5-диметилциклогександиона-1,3 (димедона).  
 $pK_a=5,2$ , соотношение между кетонной и енольной формами  
в хлороформе составляет 2:1.



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

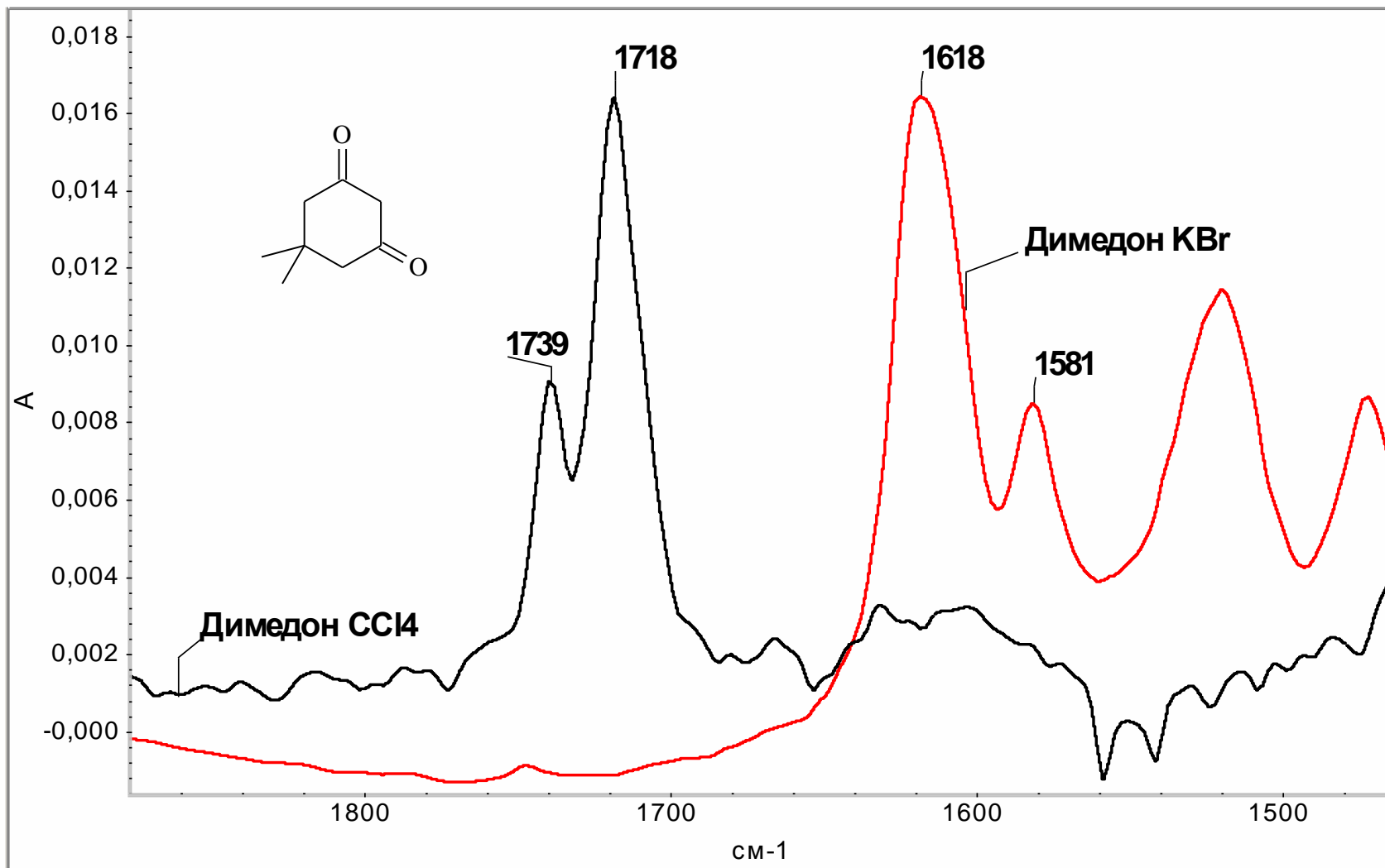


# Задача №1. Влияние метода приготовления образца на ИК спектр.



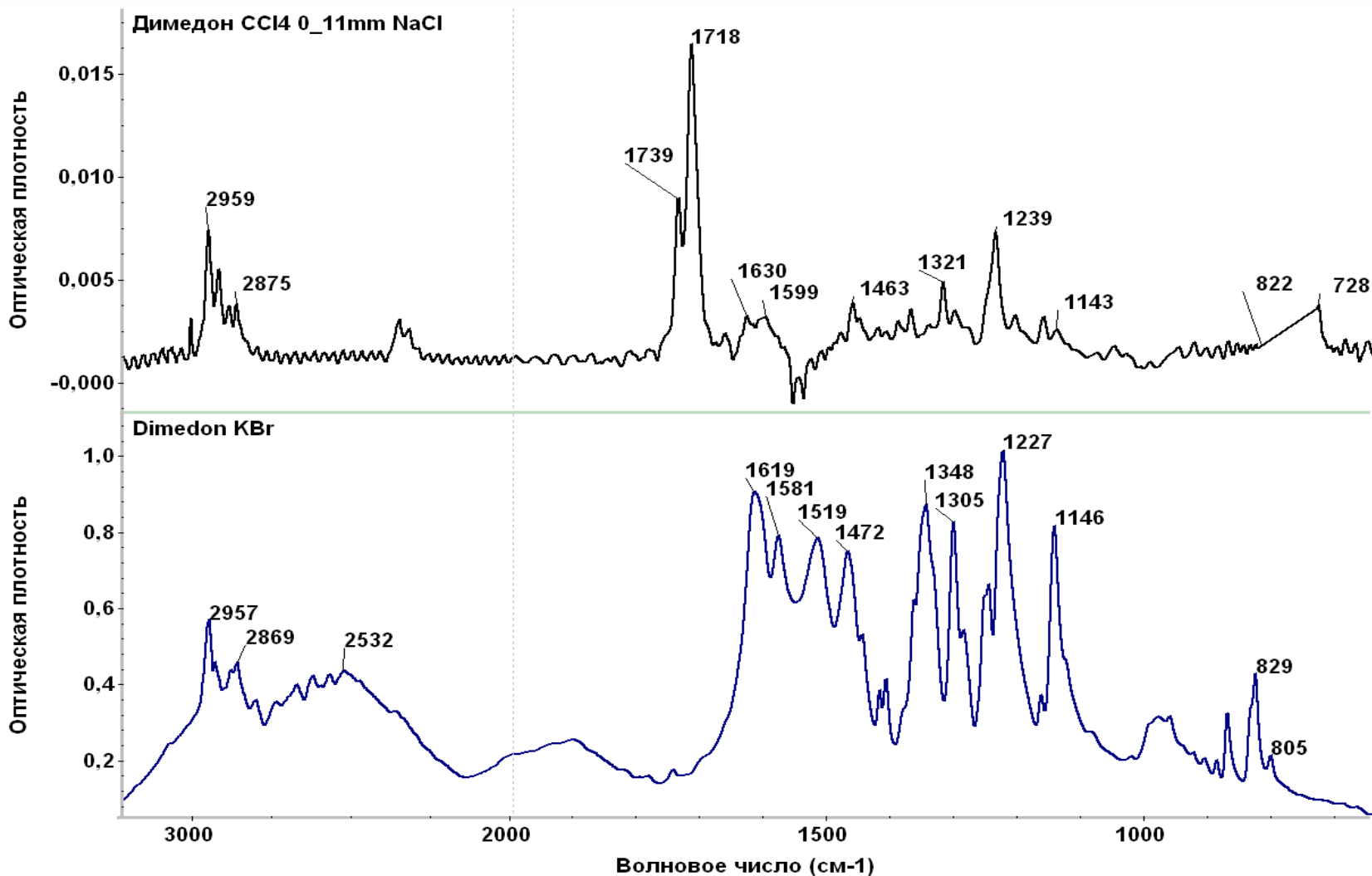
Спектр раствора димедона в неполярном четырёххлористом углероде. Кювета с окнами из NaCl.

# Задача №1. Участок ИК спектра димедона в KBr и в CCl<sub>4</sub>.





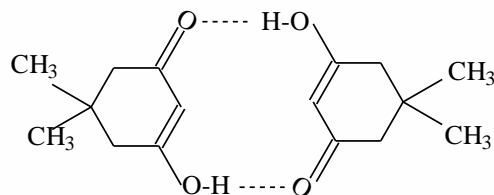
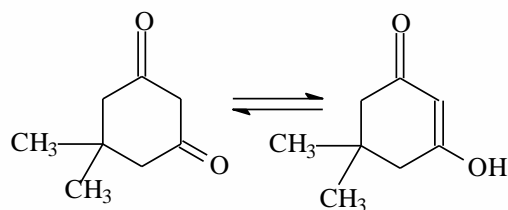
# Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры 5,5-диметилциклогександиона-1,3.



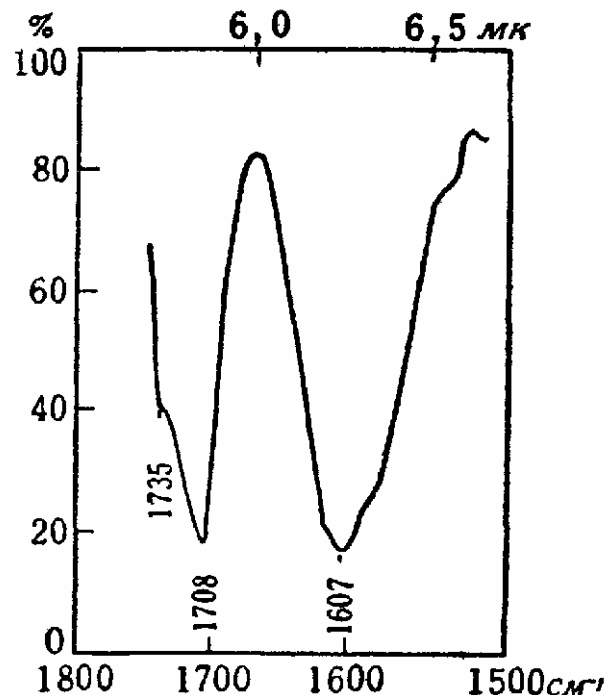
# Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры 5,5-диметилциклогександиона-1,3.

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

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



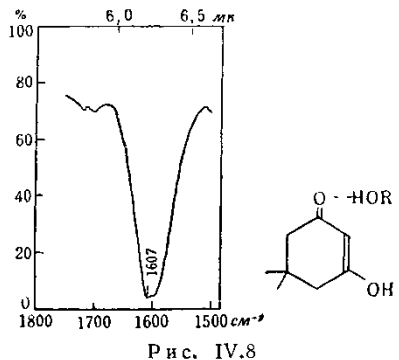
Полосы  $1735$  и  $1708 \text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\text{C}=\text{O}$  в кетонной форме,  $1607$  перекрывающаяся полосы  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}=\text{C}$  димерного енола.



Р и с. IV.3.

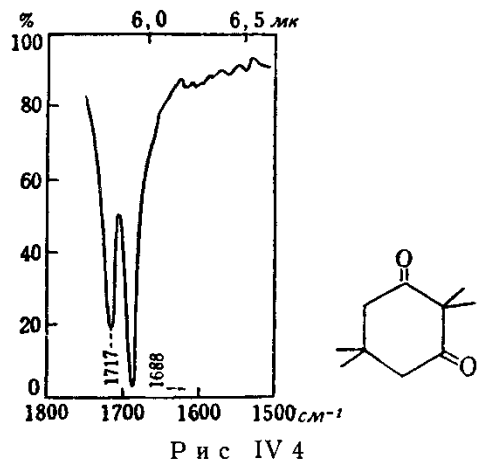
# Задача №1. Влияние способа подготовки пробы на ИК спектры 5,5-диметилциклогександиона-1,3.

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



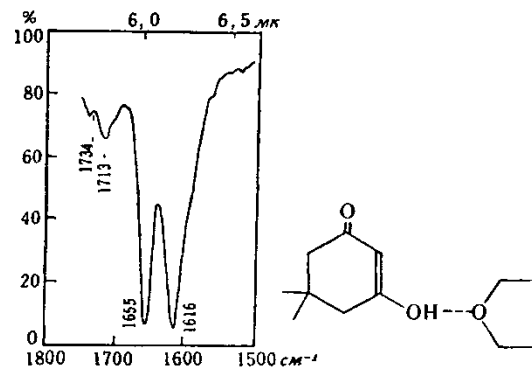
1607  $cm^{-1}$ :  $\nu C=O$  и  $\nu C=C$  так же, как в ассоциированной описанной в разделе (б).

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



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

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



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

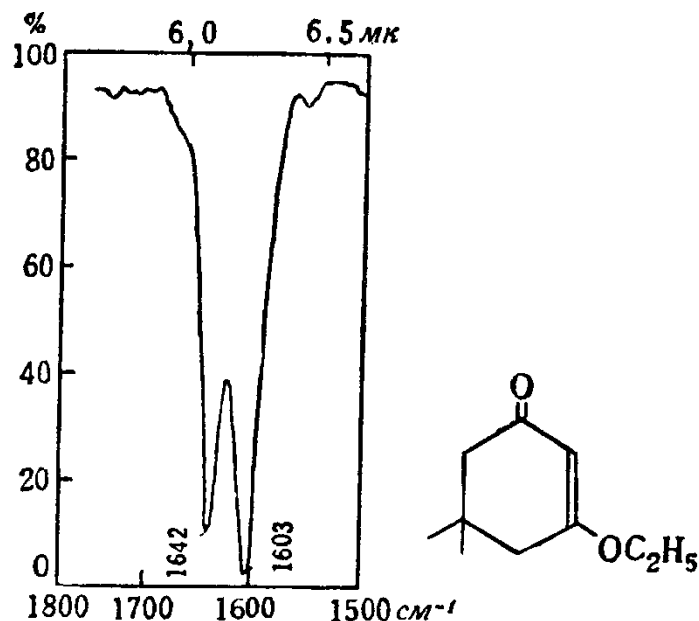
ж) Спирт стабилизирует енольную форму, 1607  $cm^{-1}$ . Положение осложняется деформационными кол. ОН спирта.

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

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

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

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



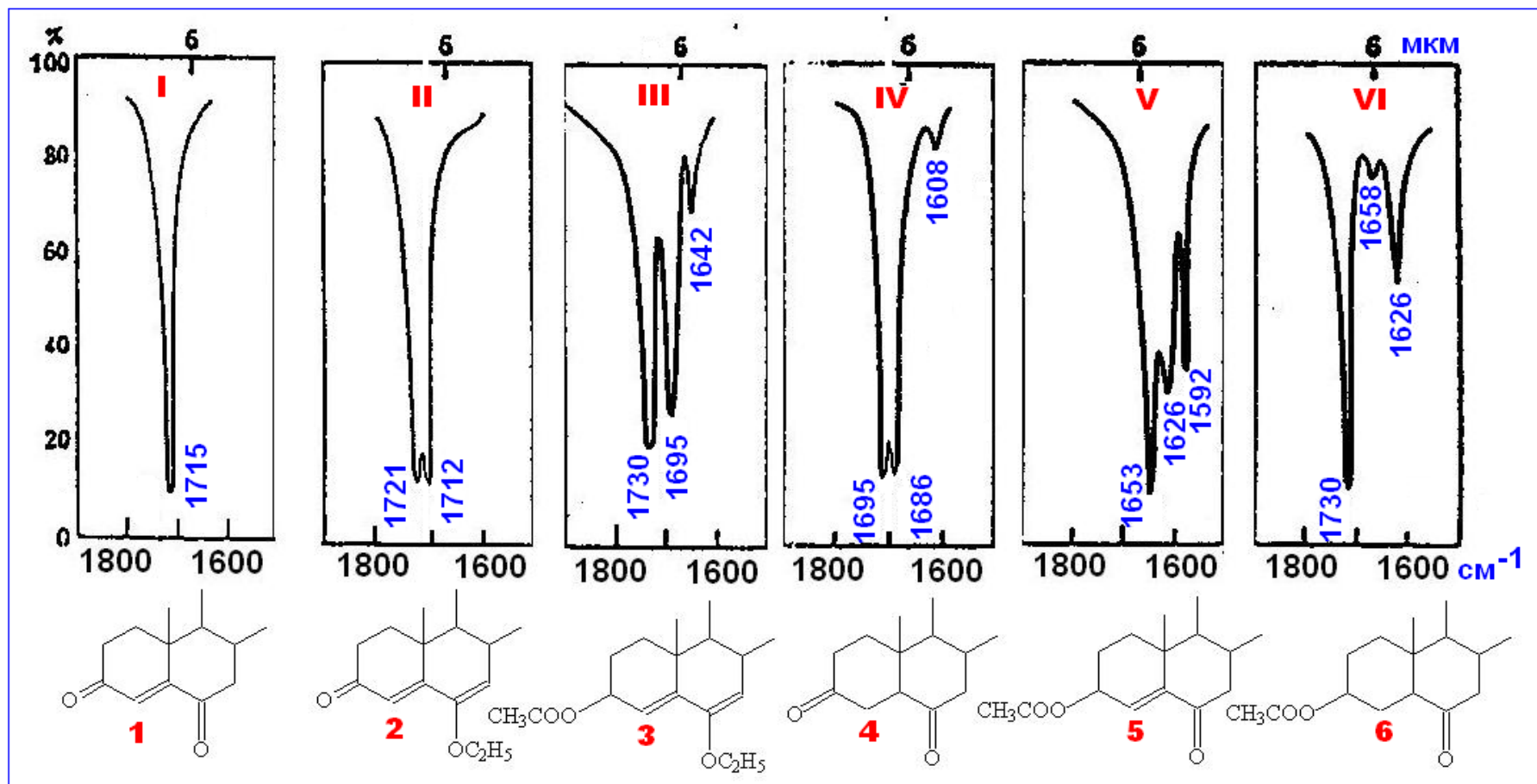
**Наблюдается полоса валентных колебаний сопряжённого кетона 1642  $\text{cm}^{-1}$  и двойных связей 1603  $\text{cm}^{-1}$ .**

## **Задача №2.**

*(Задача из Наканиси)*

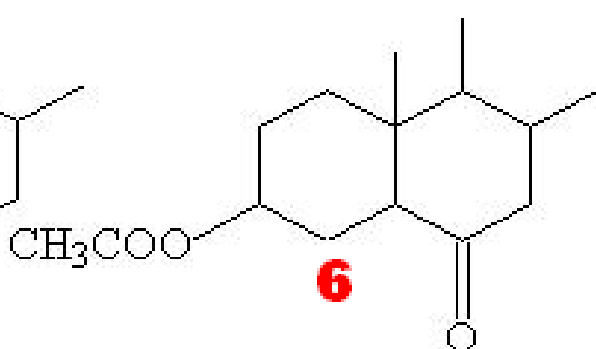
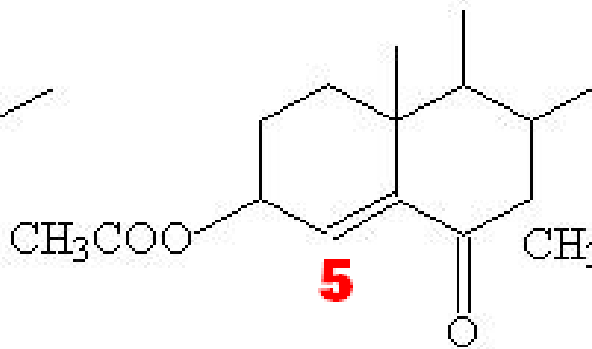
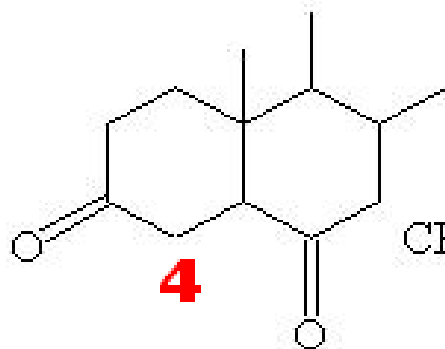
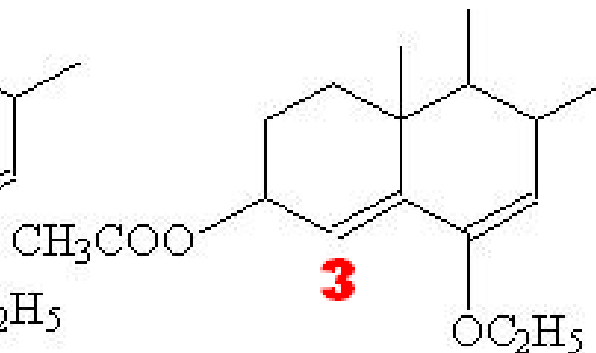
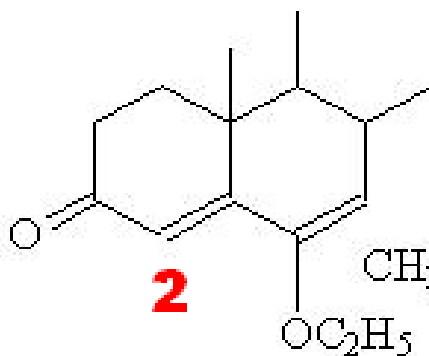
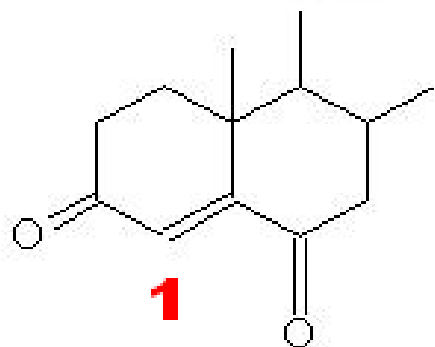
### Задача. (Идентификация стероидов, Наканиси)

Каким из перечисленных стероидов принадлежат приведённые на рисунке спектры?



## Задача. (Идентификация стероидов, Наканиси)

Каким из перечисленных стероидов принадлежат приведённые на рисунке спектры?



**Задача. (Идентификация стероидов, Наканиси)**

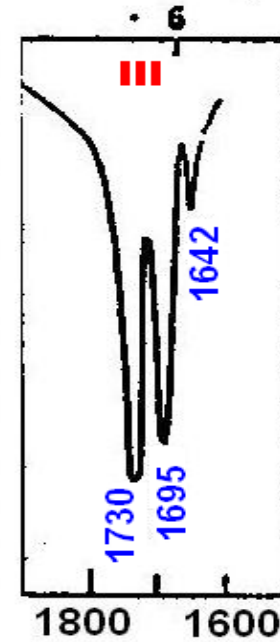
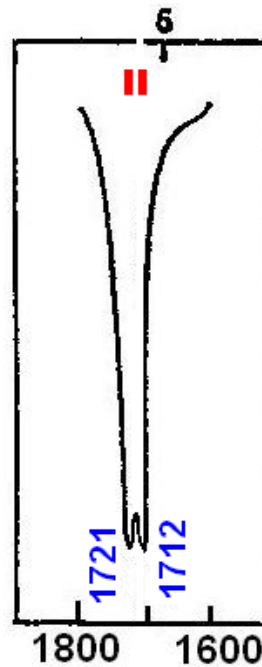
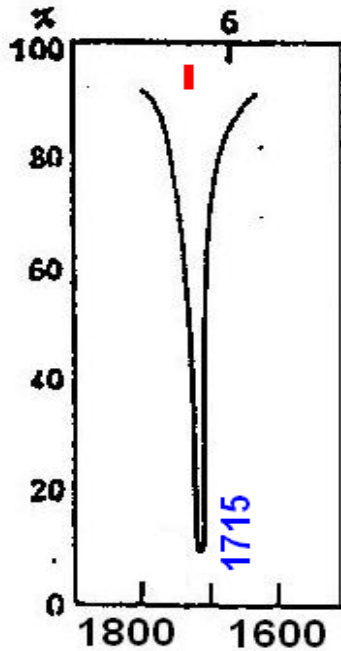
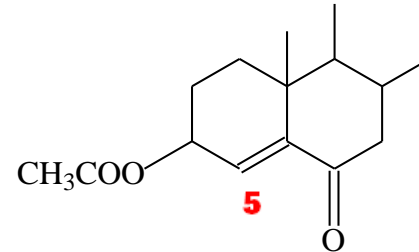
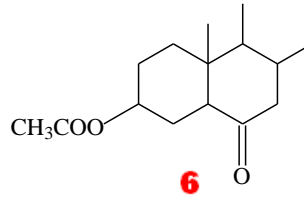
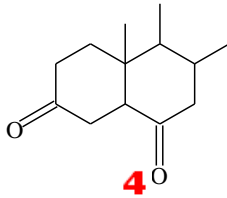
**Каким из перечисленных стероидов принадлежат приведённые на рисунке спектры?**

Циклогексаноны 1720-1700 (Преч, с.294)

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

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

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

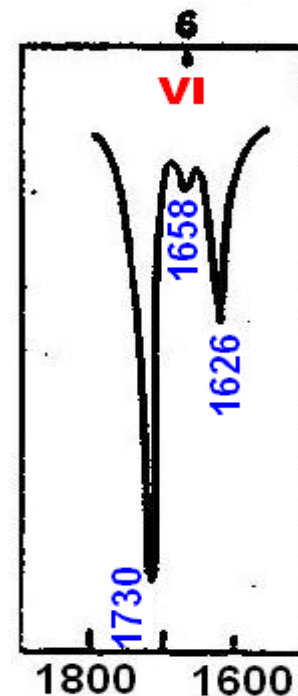
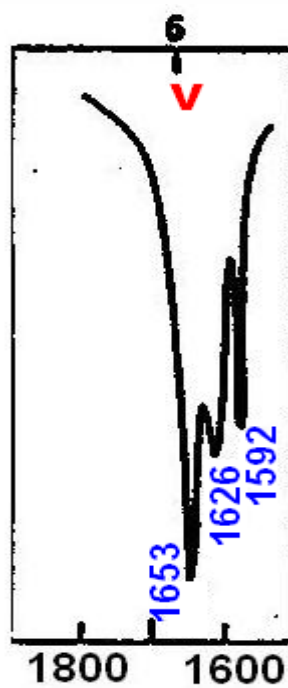
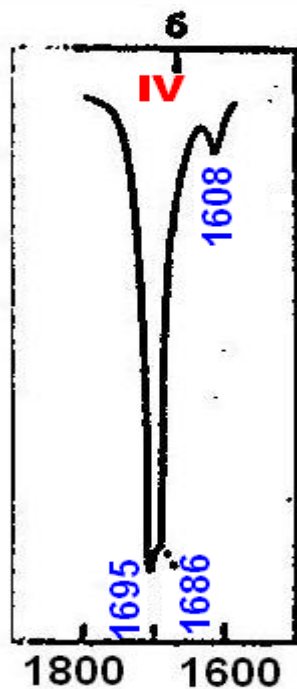
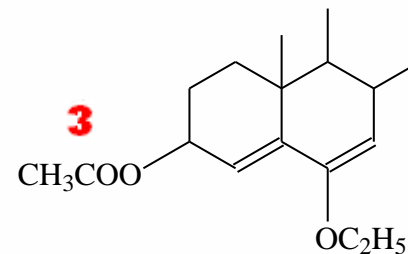
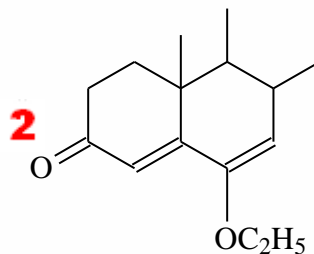
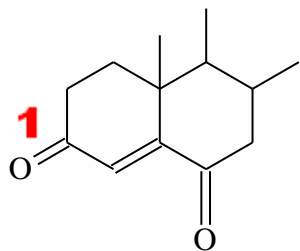




## Задача №2. Каким из перечисленных стероидов принадлежат приведённые на рисунке спектры?

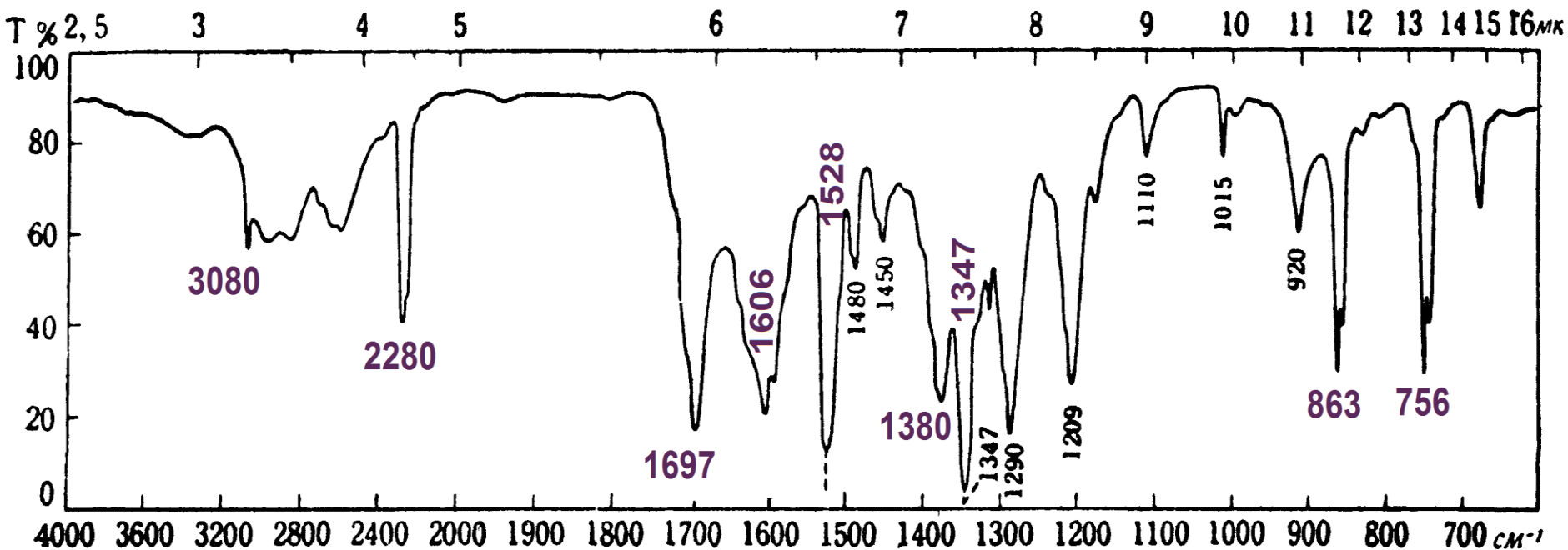
В сопряжённых диенах две полосы около 1650 и около 1600 $\text{см}^{-1}$ , на частоты влияет длина цепи сопряжения (Преч, с. 257).

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



## Задача №3

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



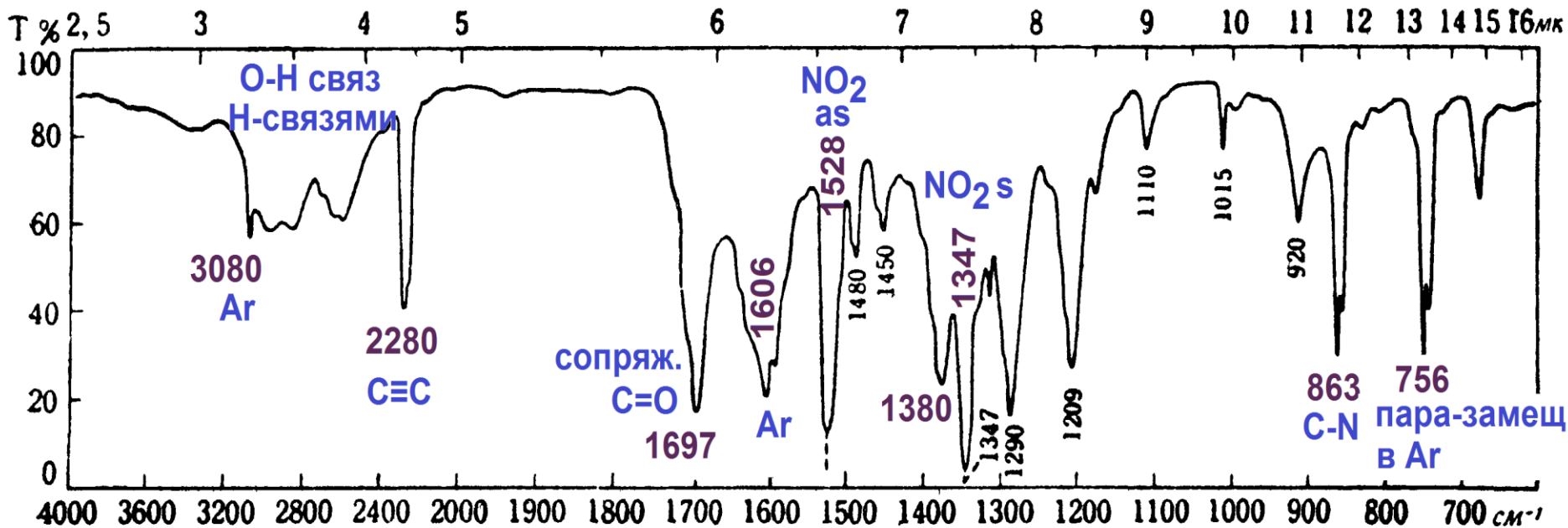
Р и с. 58 1,5 мг/600 мг КВr.

## Степень ненасыщенности по водороду.

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

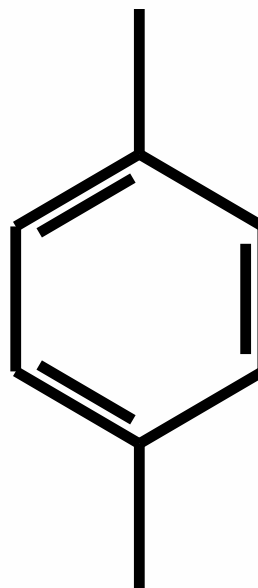
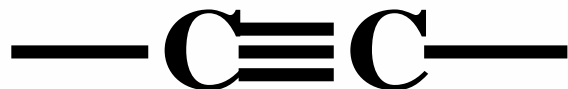
для  $C_9H_5NO_4$  остаётся  $C_{10}H_6$  степень ненасыщенности равна  $(20+2-6)/2 = 8$ .

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



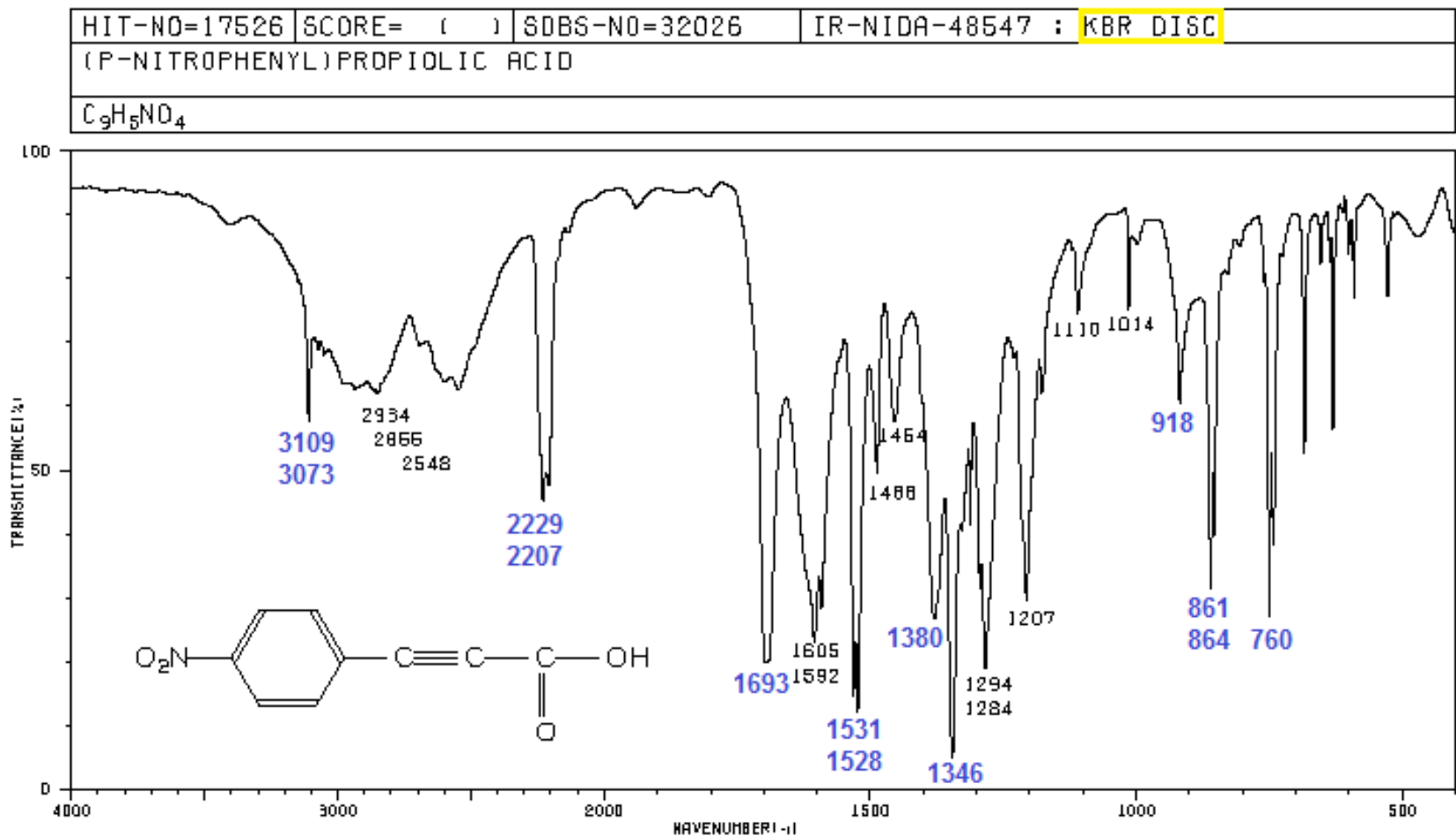
Определите структуру соединения  $C_9H_5NO_4$ , Р и с. 58

Обнаружены следующие структурные фрагменты для  $C_9H_5NO_4$ :



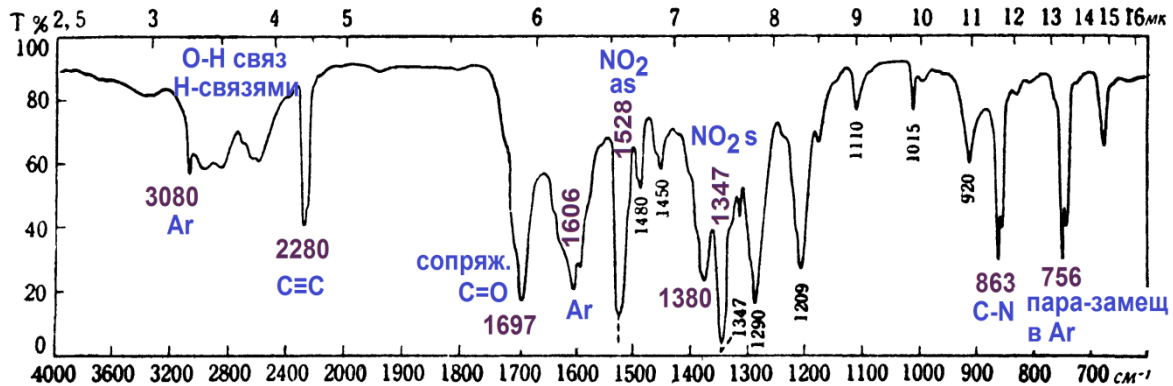
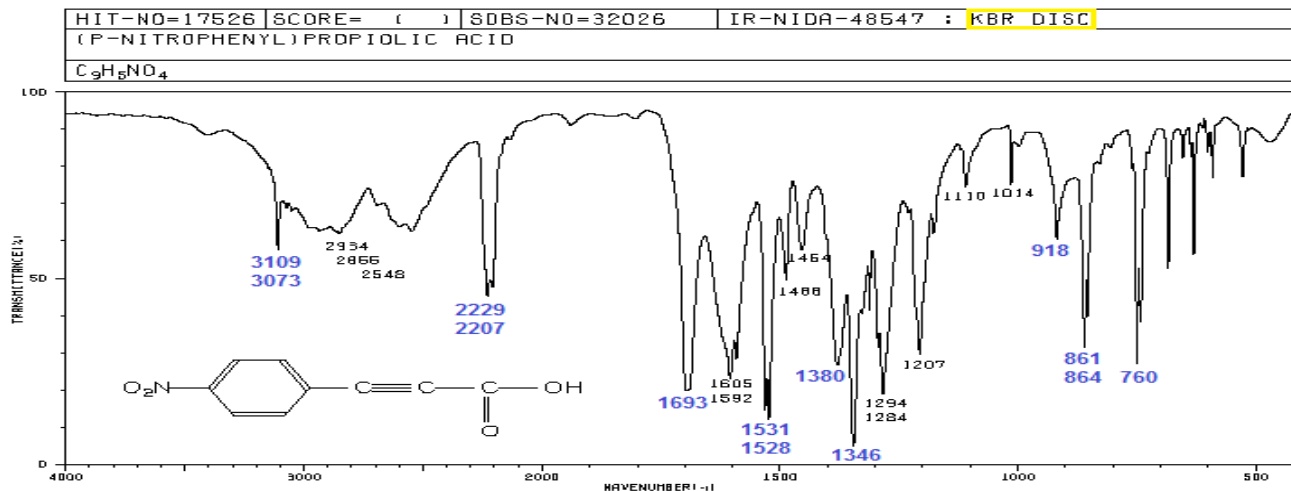
# ИК спектр из базы

[http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi)



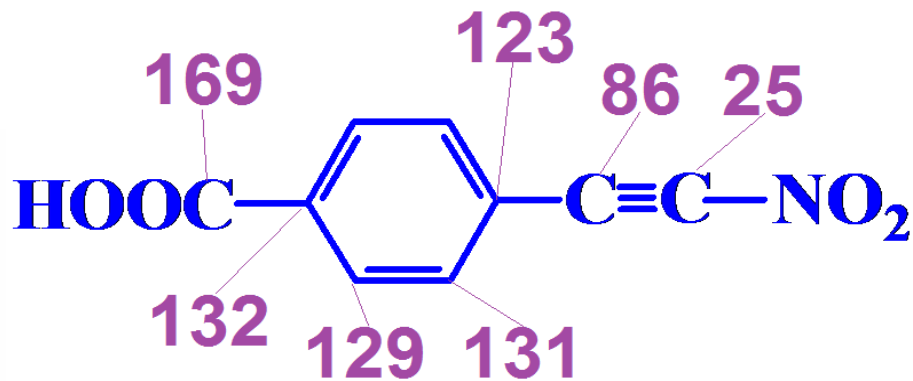
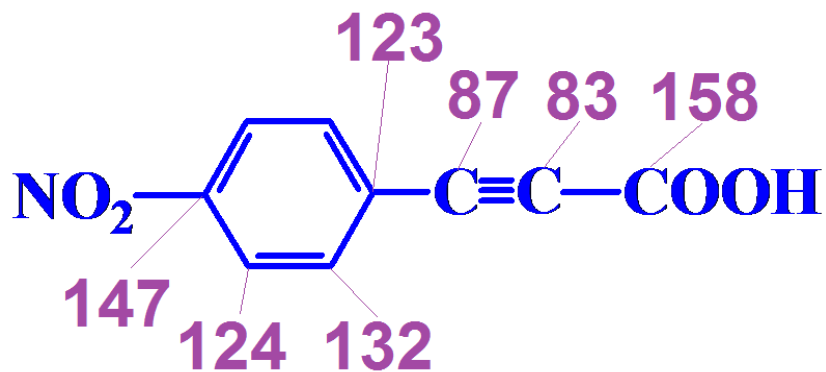
# Сравнение ИК спектров

Рис.58 и [sdb.sdb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre\\_index.cgi](https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi)

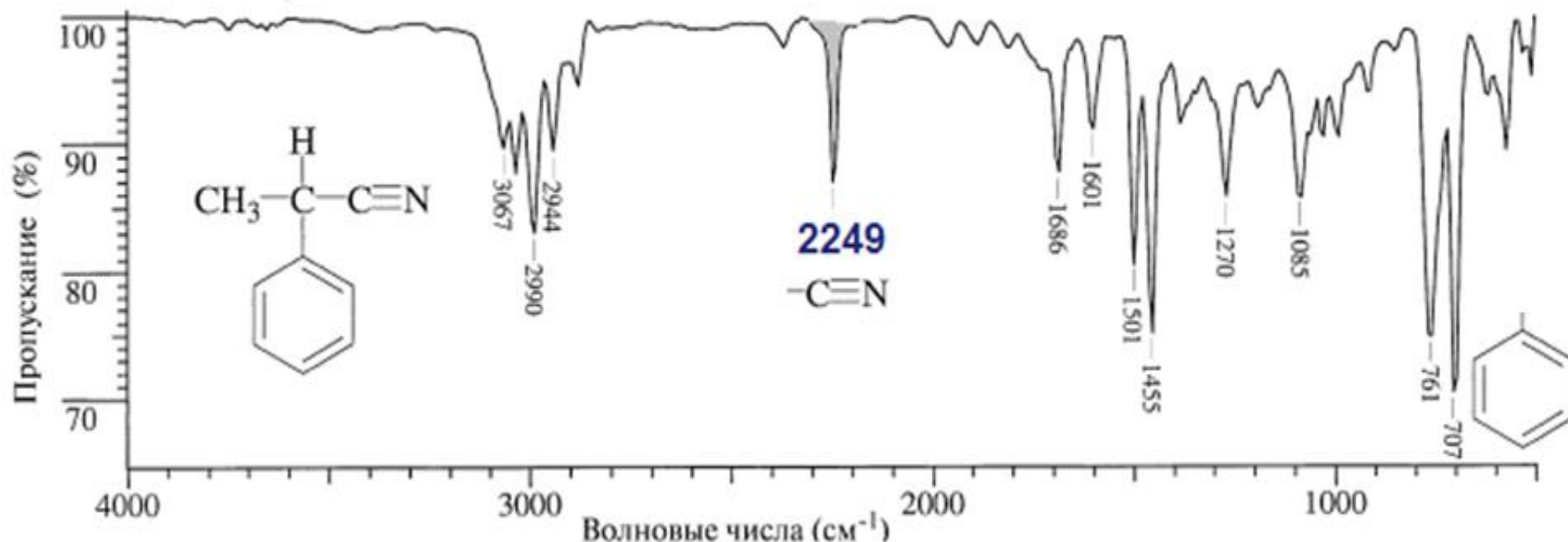


Определите структуру соединения C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>, Р и с. 58

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



## Нитрилы. ИК спектр альфа-метилбензилцианида.



ИК-Спектр  $\alpha$ -метилбензилцианида.

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



### Замечание по поводу характеристичности (пример).

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

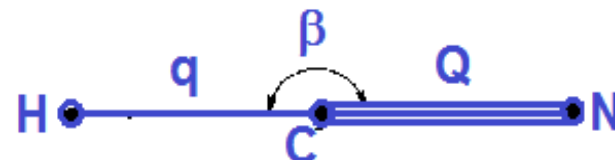


Рис. 90. Строение и колебательные координаты молекулы синильной кислоты.

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

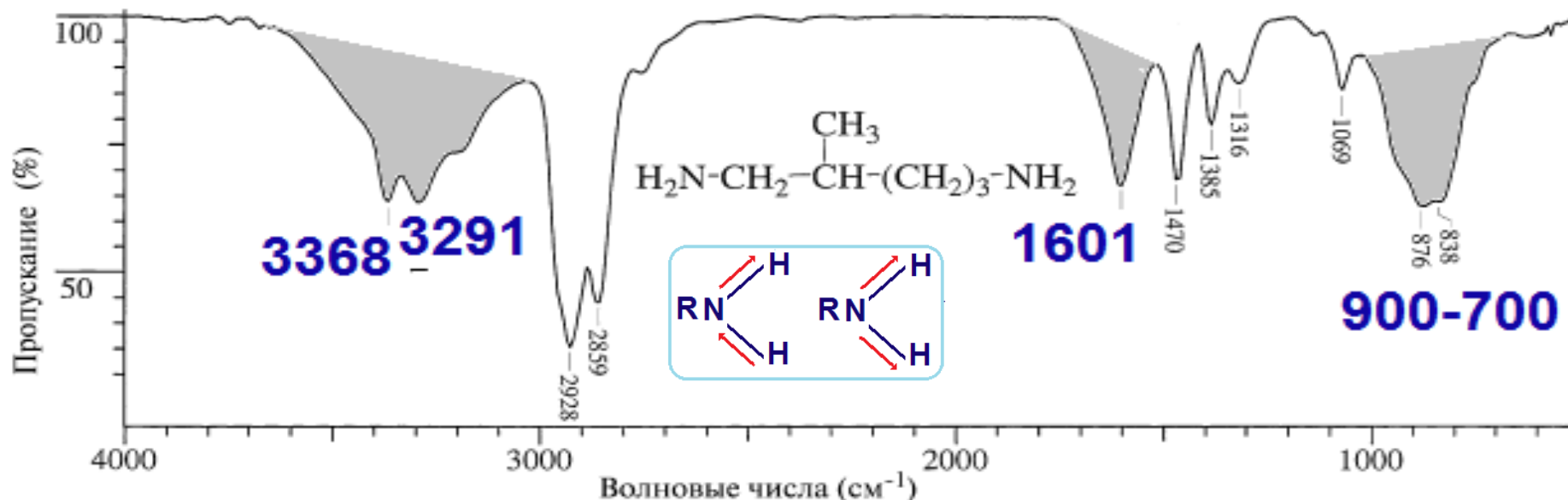
Таблица 241

### Интерпретация колебательных спектров молекул синильной кислоты и синильной кислоты-d<sub>1</sub>

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

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

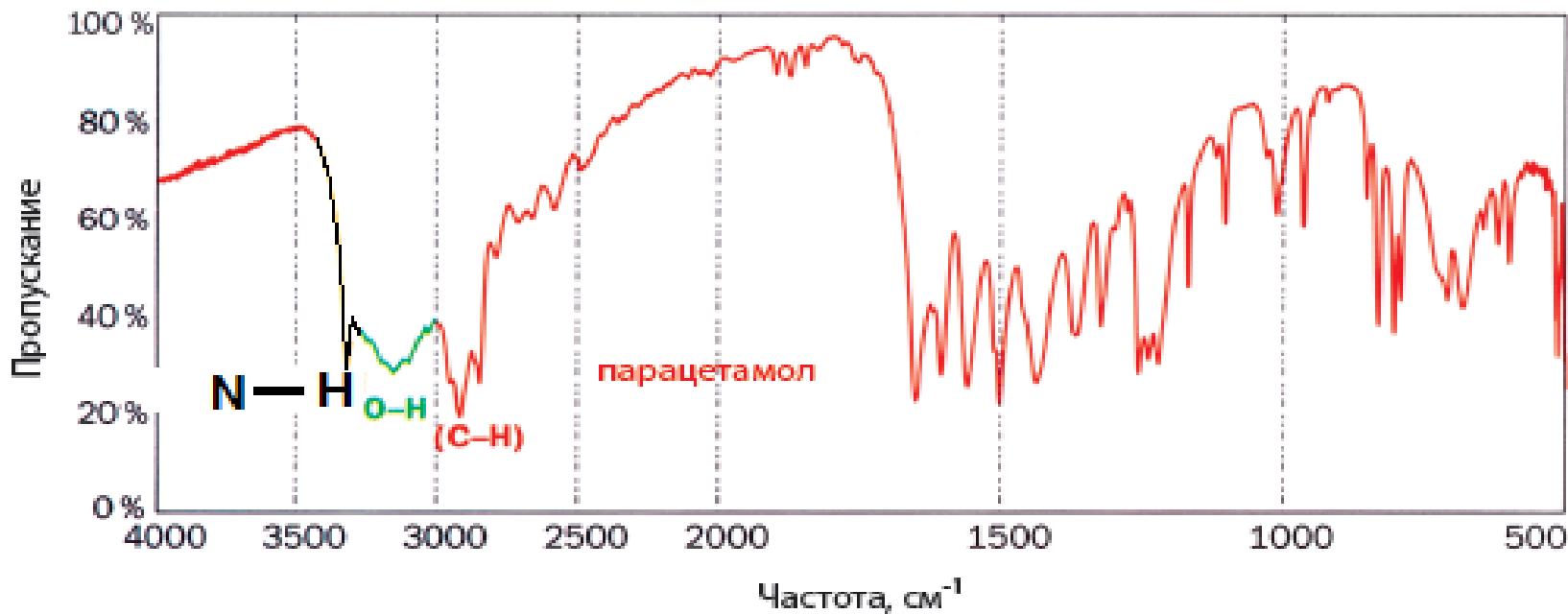
## Амины. ИК спектр 2-метилпентандиамина-1,5.



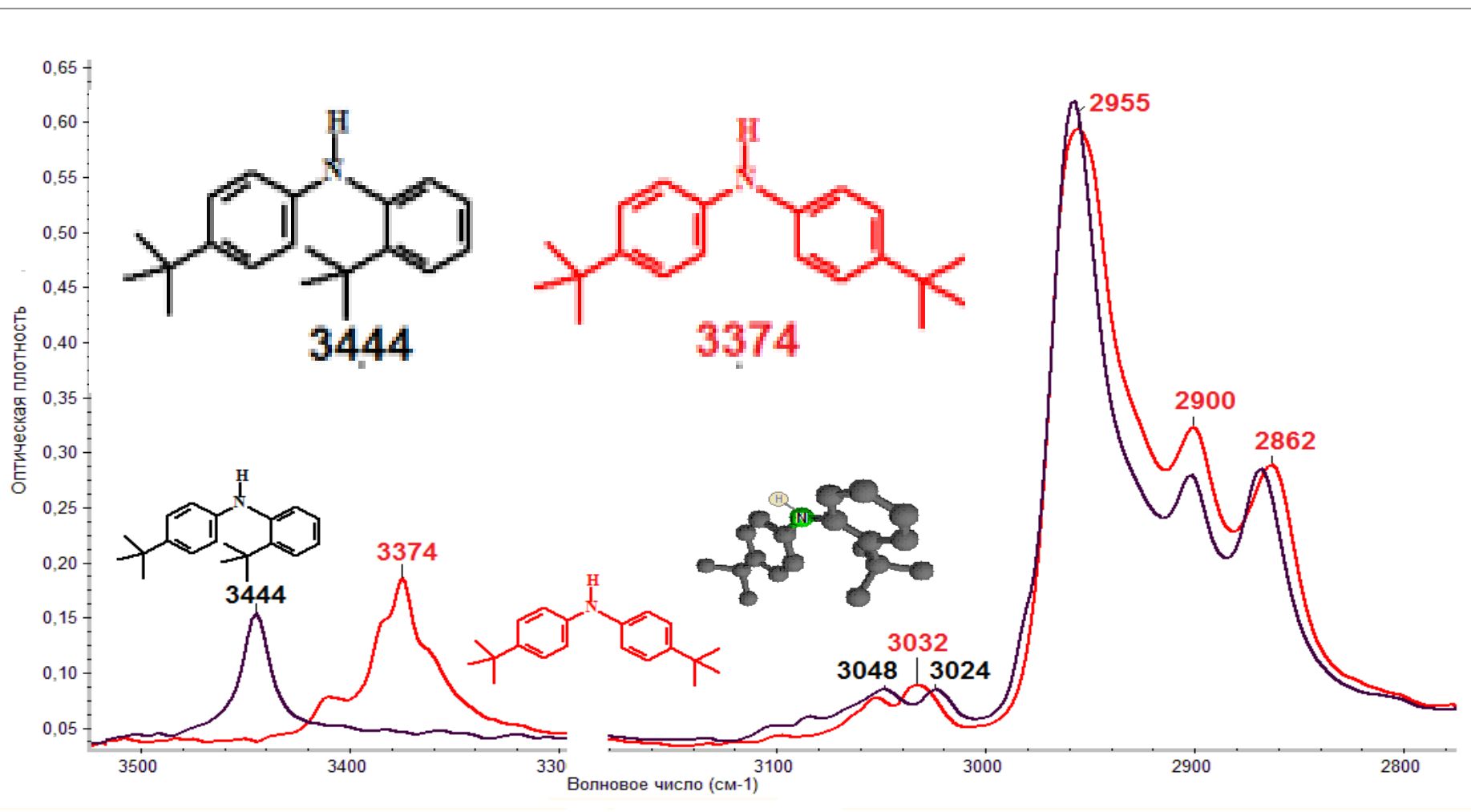
**Рис. 2.29.** ИК-Спектр 2-метилпентандиамина-1,5.

Две полосы взаимодействующих валентных колебаний групп N–H, участвующих в водородных связях в первичном амине: антисимметричное 3368 см<sup>-1</sup>, симметричное 3291 см<sup>-1</sup> (плечо около 3200 см<sup>-1</sup> обусловлено резонансом Ферми с обертоном полосы 1601 см<sup>-1</sup>); валентные колебания C–H: 2928, 2859 см<sup>-1</sup>; деформационное колебание N–H (ножничное): 1601 см<sup>-1</sup>; δ<sub>s</sub> CH<sub>2</sub> (ножничное): 1470 см<sup>-1</sup>; валентные колебания связей C–N: 1069 см<sup>-1</sup>; веерное колебание N–H (чистый образец): ~900–700 см<sup>-1</sup>

## Проявление валентных колебаний N-H в парацетамоле.



# ИК спектр вторичного пространственно затруднённого амина.



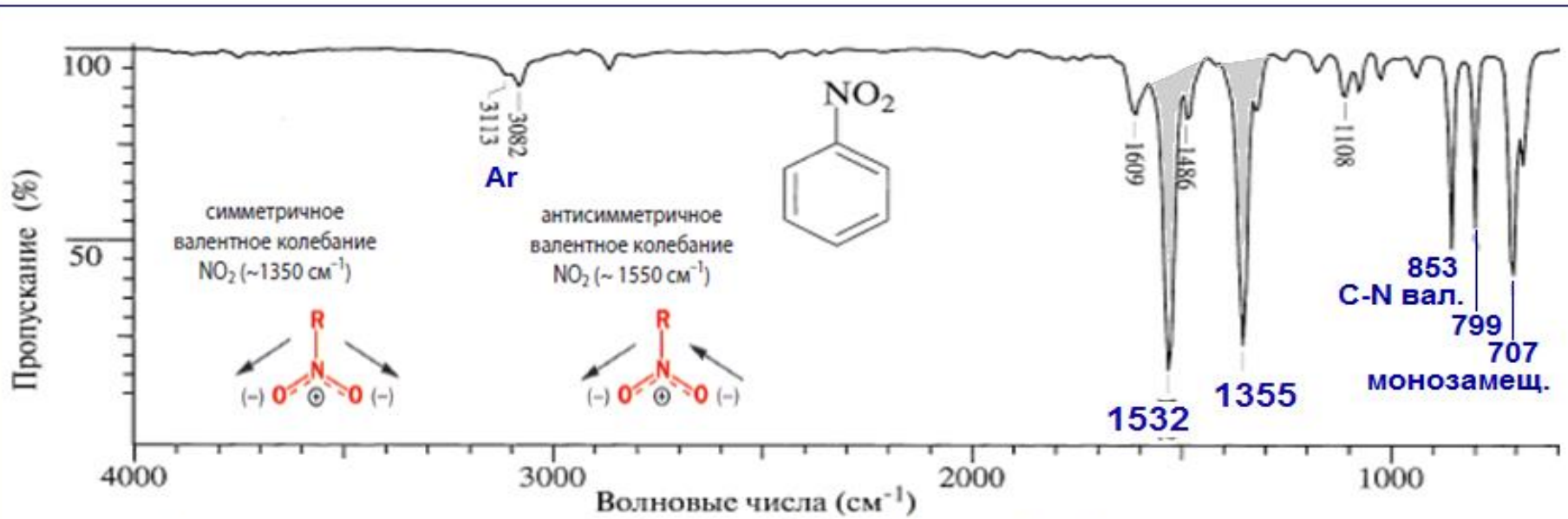
## Амиды кислот.

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



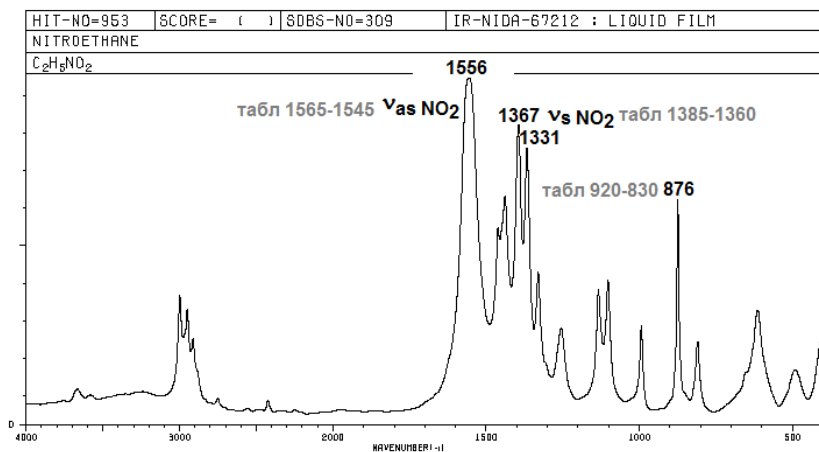
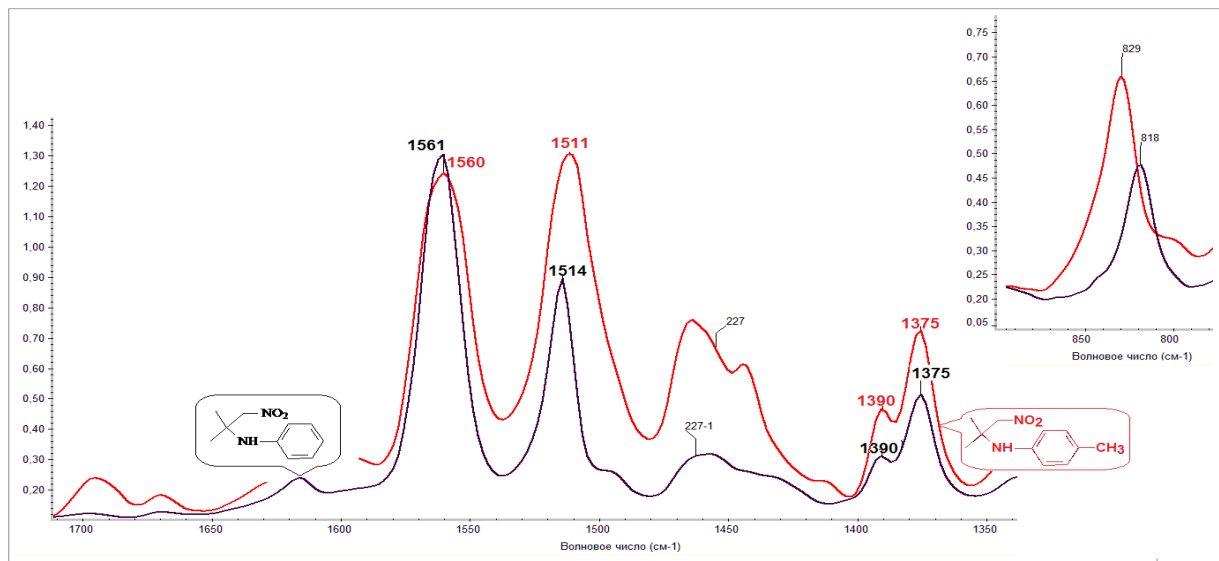
Валентные колебания N-H первичного амида, связанной водородными связями: антисимметричные  $3352 \text{ см}^{-1}$ , симметричные  $3198 \text{ см}^{-1}$ ; перекрывание валентного колебания C=O и полосы Амид I:  $1679 \text{ см}^{-1}$  (см. табл. 2.6); деформационное колебание N-H (полоса Амид II):  $1617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

# ИК спектр нитробензола.



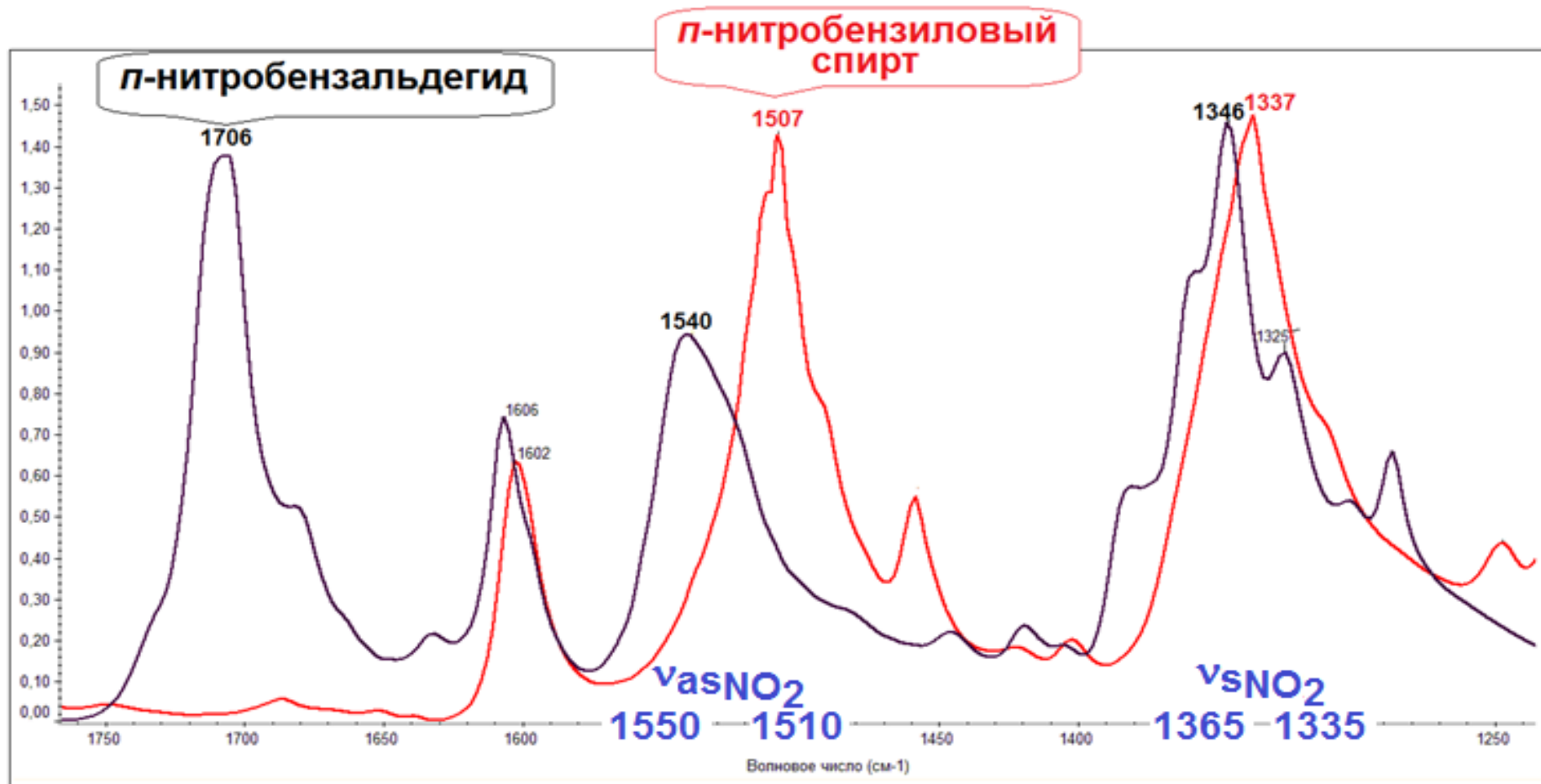
Валентные колебания ароматических C-H: 3113, 3082 см<sup>-1</sup>; антисимметричное валентное колебание группы NO<sub>2</sub> в ArNO<sub>2</sub>: 1532 см<sup>-1</sup>; симметричное валентное колебание группы NO<sub>2</sub> в ArNO<sub>2</sub>: 1355 см<sup>-1</sup>; валентное колебание группы C-N в ArNO<sub>2</sub>: 853 см<sup>-1</sup>. Низкочастотные полосы играют незначительную роль при определении характера замещения в кольце, так как поглощение в этой области обусловлено взаимодействием внеплоскостных деформационных колебаний NO<sub>2</sub> и C-H.

# Симметричные и антисимметричные валентные колебания нитрогруппы в алифатическом нитросоединении.



Симметричное колебание -NO<sub>2</sub>  $\nu_s$  нехарактерично по форме (участие других колебаний), что может приводить к появлению нескольких полос в этой области.

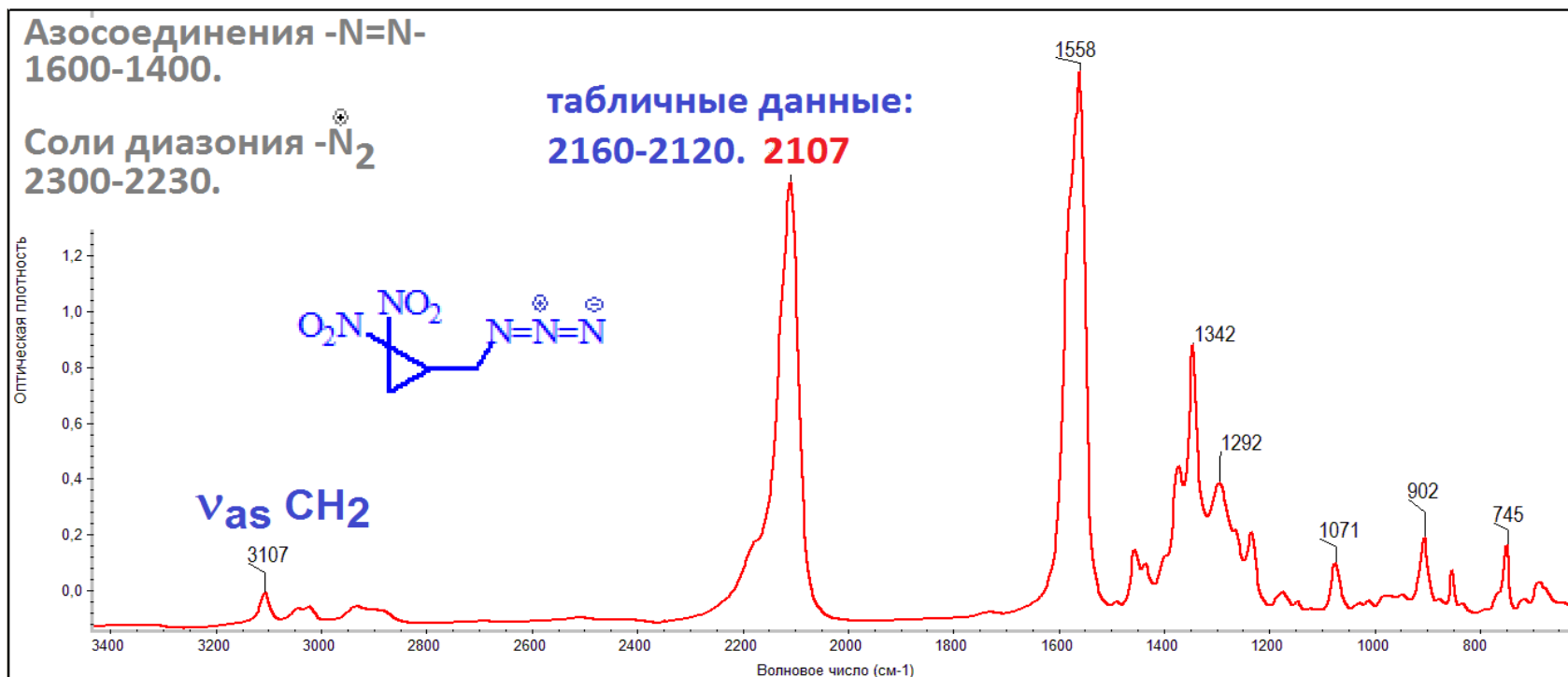
# Симметричные и антисимметричные валентные колебания нитрогруппы в ароматических соединениях.



Табличные данные для ароматич. нитросоединений

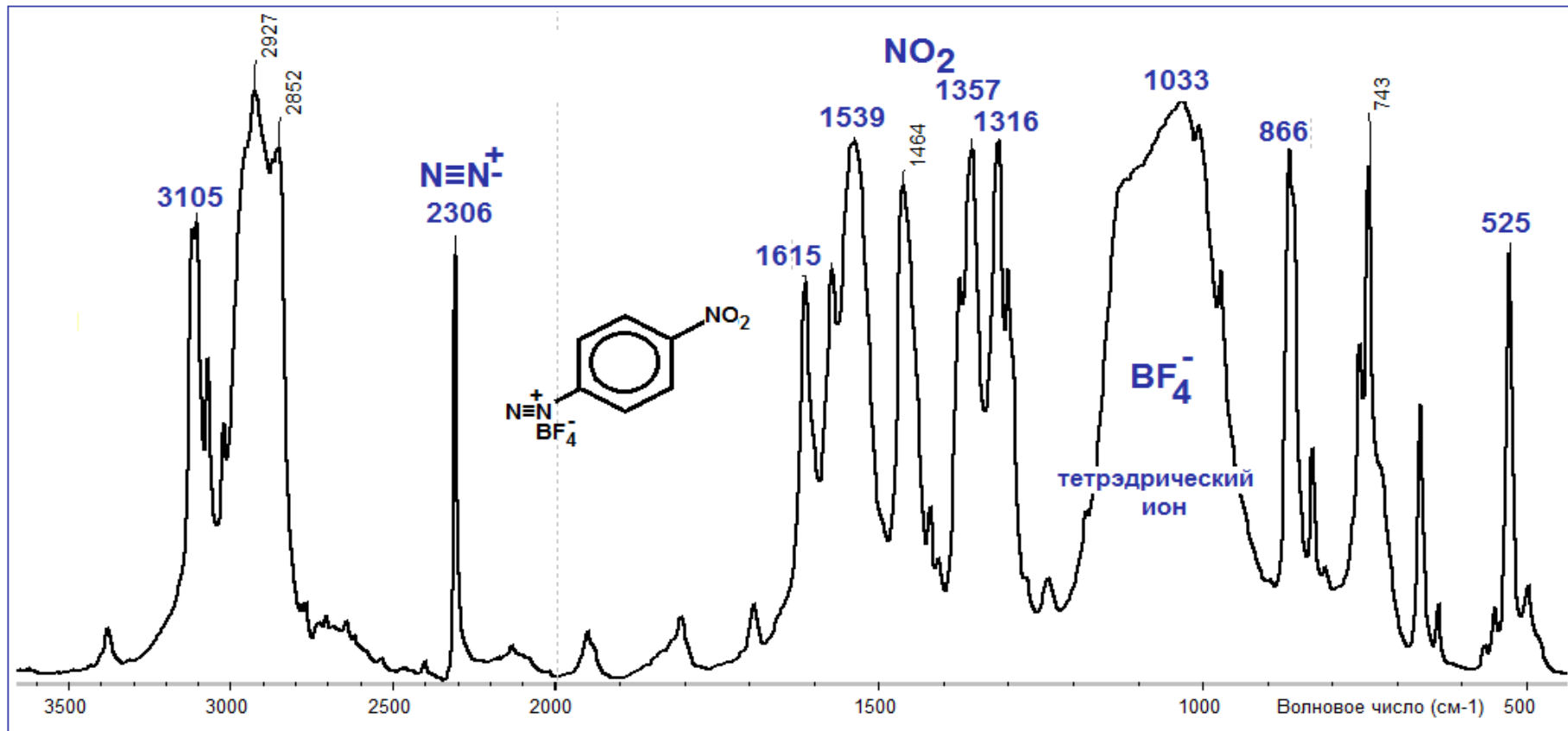


Для органических азидов  $N_3$  характерно интенсивное поглощение  $2160-2120\text{ см}^{-1}$ .



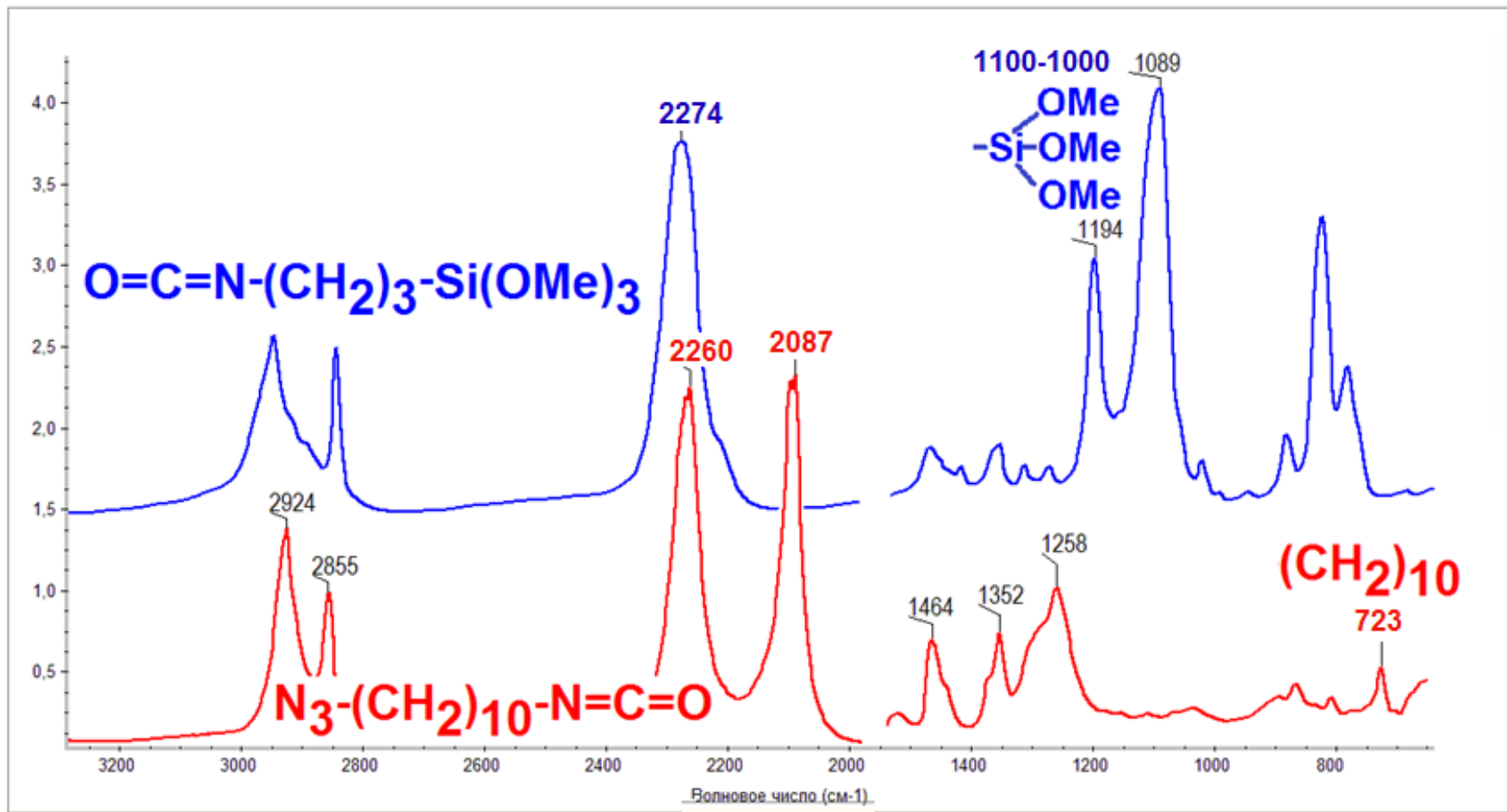
Для ароматических солей диазония  $N_2^+$  характерно поглощение  $2300-2230\text{ см}^{-1}$ . (Необходимо помнить о налагающихся на спектр основного вещества полосах поглощения аниона).

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



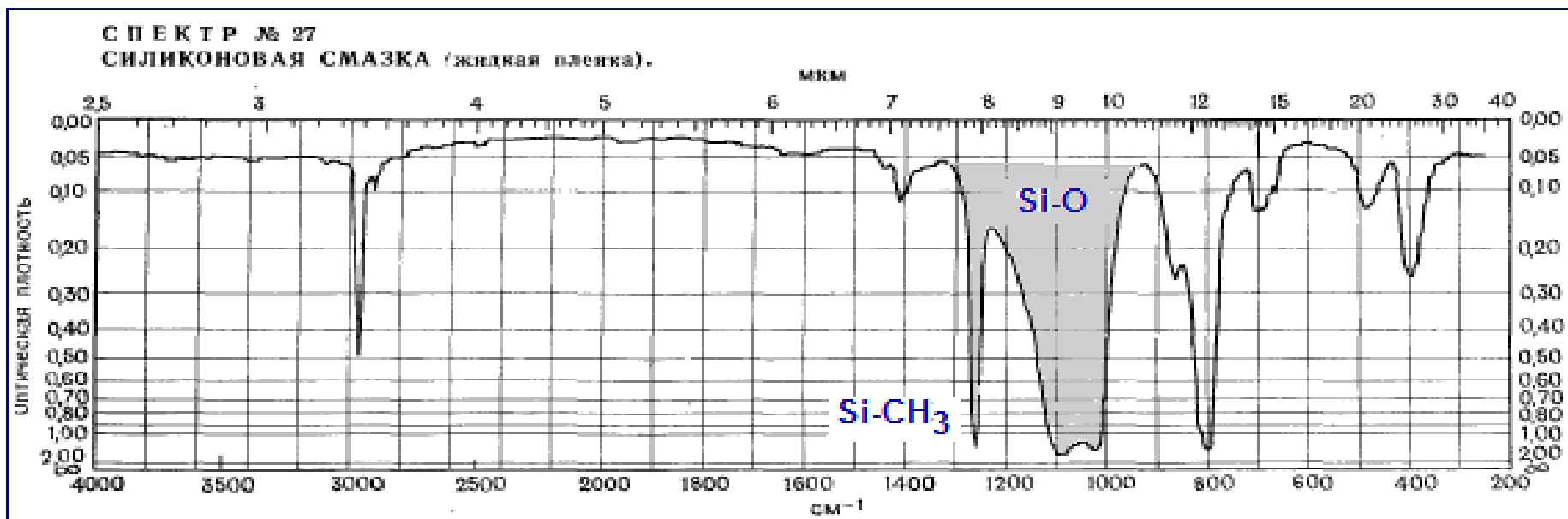
ИК спектр изоцианата  $\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_3$ , табл. данные 2275-2240.

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



# Кремнийорганические соединения.

Силиконовая смазка может загрязнять продукты реакций.



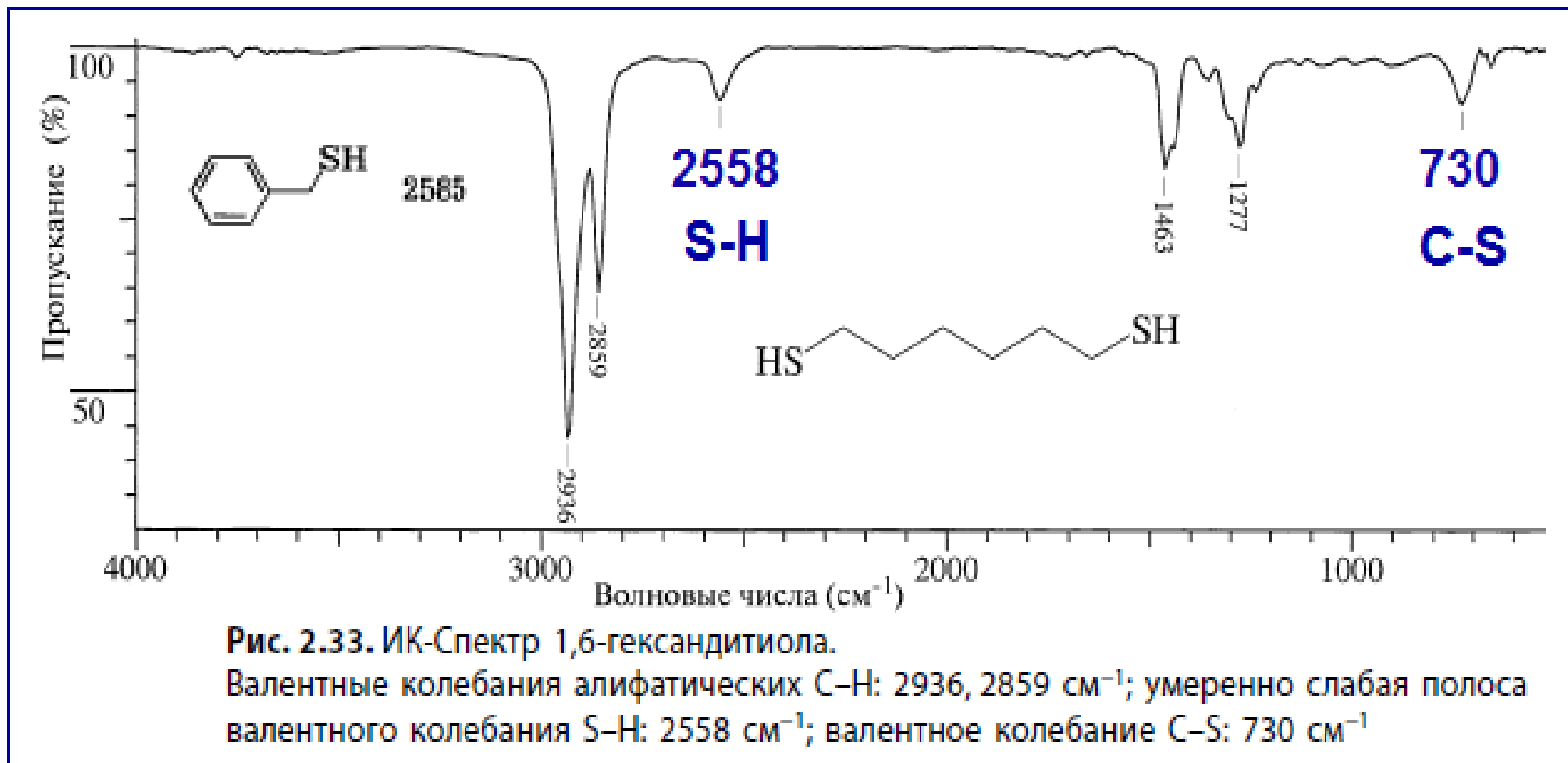
## *Колебания связей Si-H*

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

## *Колебания связей SiO-H и Si-O*

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

# Соединения серы. ИК спектр 1,6-гександитиола.



## Сульфогруппа.

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

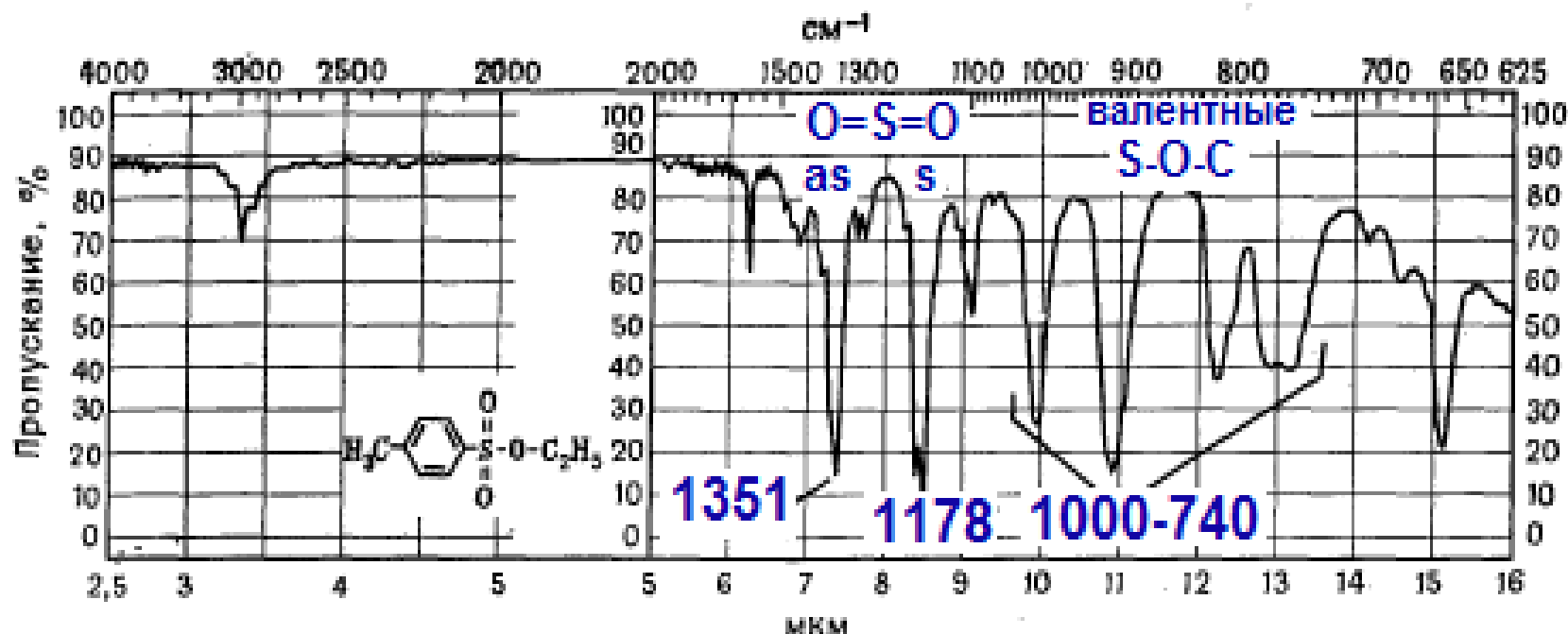
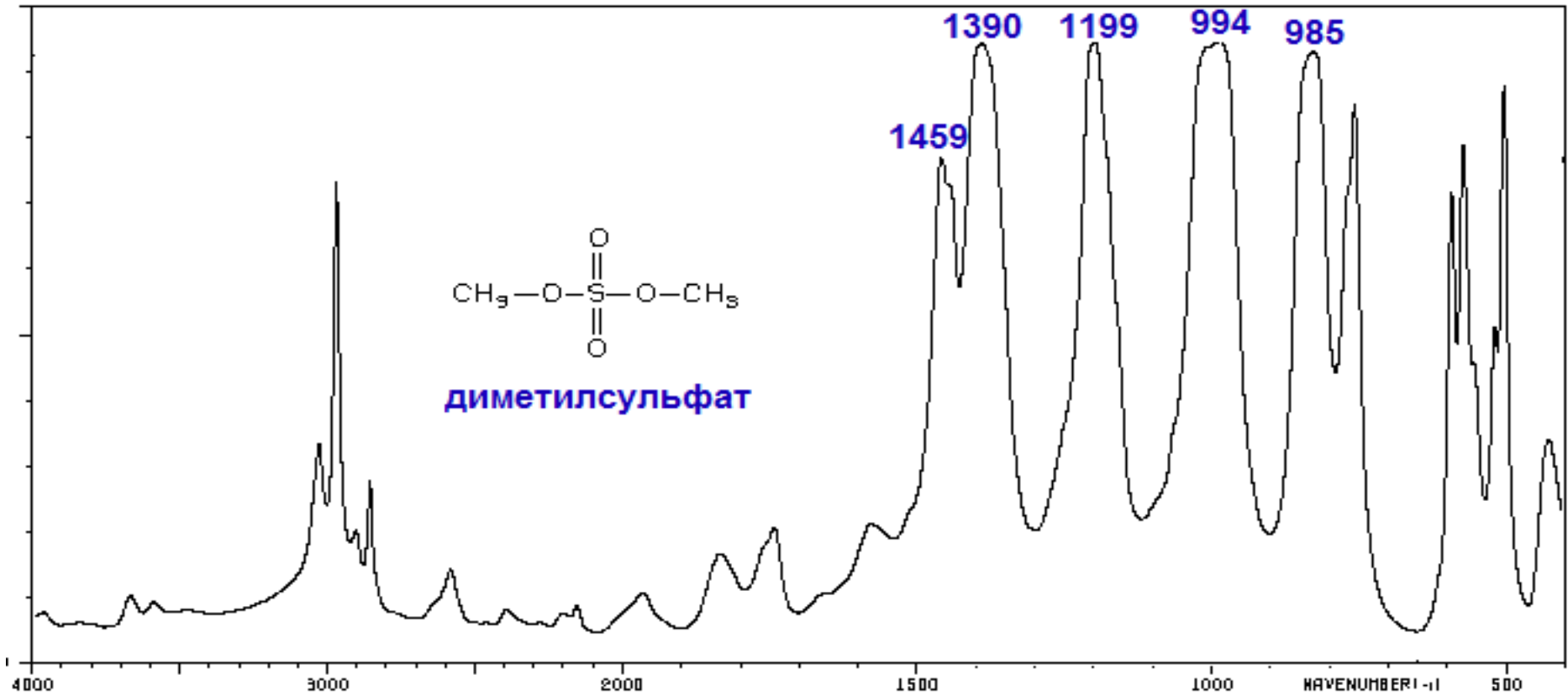


Рис. 34. Этиловый эфир *p*-толуолсульфокислоты,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ , технический (м. в. 200,26, жидкая пленка).

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

## Сульфогруппа. ИК спектр диметилсульфата.

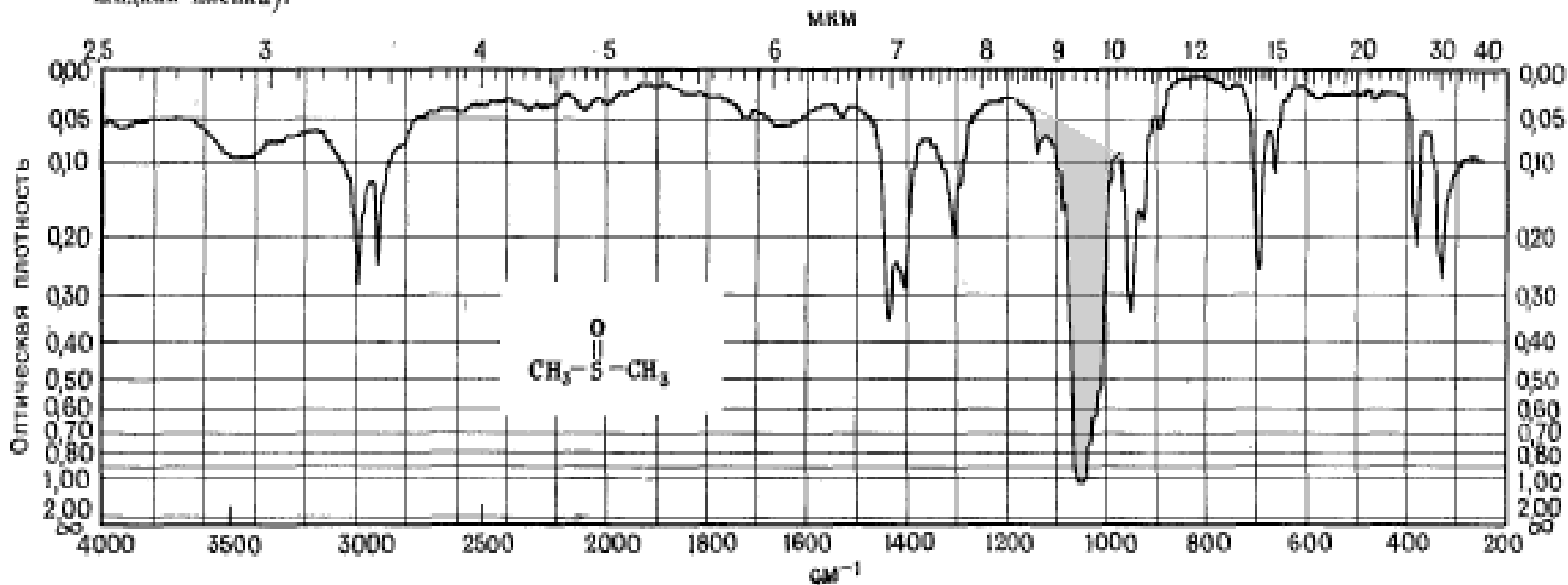


# Диметилсульфоксид.

# S

СПЕКТР № 26

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





## Галогенпроизводные.

Проявление кинематического фактора в колебательных спектрах  $\text{CH}_3\text{Hal}$  в газовой фазе на примере валентных колебаний C-Hal и C-H.

C-Hal	$\text{CH}_3\text{Hal}$	$\text{CD}_3\text{Hal}$ . Влияние кинематического фактора.
C-F	1048	992
C-Cl	732	695
C-Br	611	578
C-I	533	501

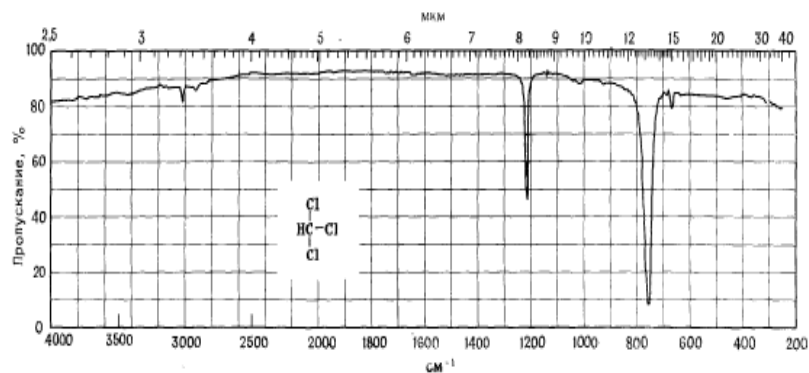
$\text{CH}_3\text{Hal}$	Частоты валентных колебаний C-H, $\text{см}^{-1}$ . Силовые постоянные связей C-H во всех случаях равны 8,53 ед.
$\text{CH}_3\text{F}$	$A_1$ 2964, $E$ 3006
$\text{CH}_3\text{Cl}$	$A_1$ 2966, $E$ 3042
$\text{CH}_3\text{Br}$	$A_1$ 2972, $E$ 3057
$\text{CH}_3\text{I}$	$A_1$ 2969, $E$ 3062

# Галогенпроизводные.

См. ИК спектры растворителей.

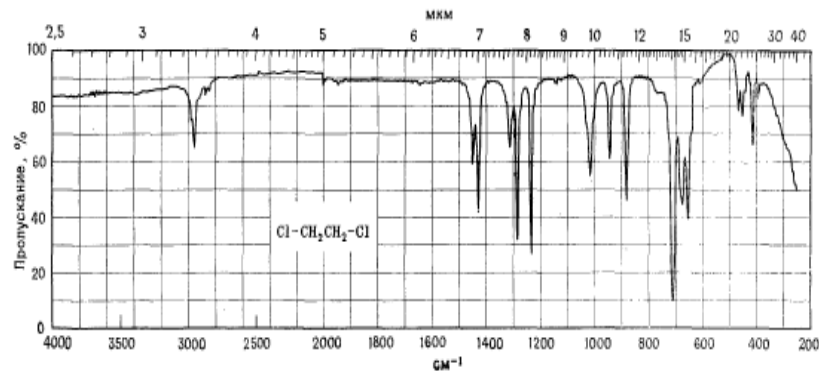
СПЕКТР № 9

ХЛОРОФОРМ,  $\text{CHCl}_3$  [м. в. 119,38, т. кип. 61–62°C,  $n_D^{20}$  1,4476,  $d_4^{20}$  1,484 (лит.), жидкая пленка].



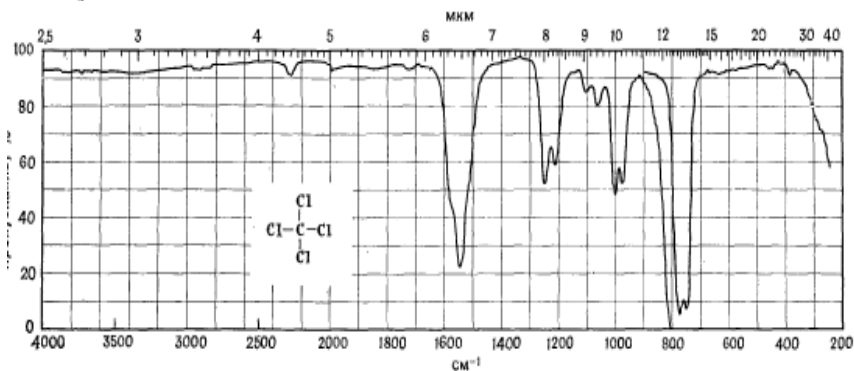
СПЕКТР № 11

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



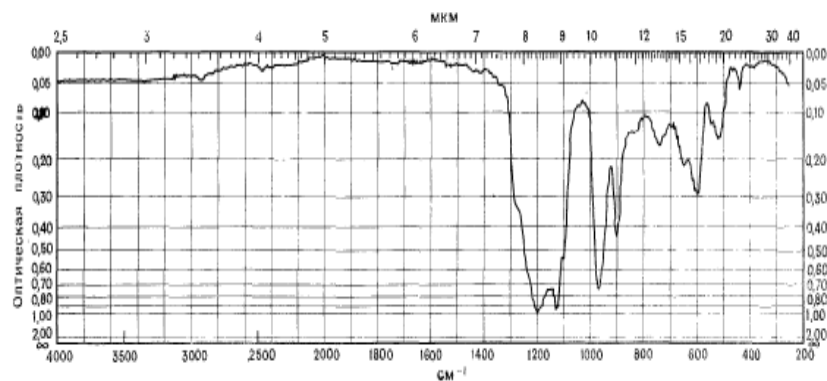
СПЕКТР № 10

ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ УГЛЕРОД,  $\text{CCl}_4$  [м. в. 153,82, т. кип. 76,7°C,  $n_D^{20}$  1,4607,  $d_{25}^{25}$  1,589 (лит.), жидкая пленка].



СПЕКТР № 14

ФЛУОРОЛУБ (жидкая пленка).



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

*Конец*

Обзор ИК спектров основных классов органических соединений.

*Тарасевич*