

Эмпирический подход к интерпретации ИК-спектров

Сложная молекула имеет массу возможностей для колебаний, в которых принимает участие вся молекула в целом. Однако некоторые из этих колебаний могут быть в большей или меньшей степени локализованы на каких-то отдельных связях, структурных фрагментах или группах атомов, т.е. многие функциональные группы имеют спектральные полосы поглощения, относительно независимые от остальной части молекулы. Они всегда занимают одинаковое положение в спектре и имеют ту же форму, которая незначительно меняется при переходе от молекулы к молекуле. Такие группы получили название *характеристических групп*, а частота колебаний - *характеристической частотой* колебания данной группы.

Таким образом, ИК-спектр рассматривается как совокупность полос поглощения от различных частей молекулы. Этот подход, называемый *концепцией групповых колебаний*, возник на основании экспериментальных данных, и напоминает модель функциональных групп в органической химии.

Рассмотрим области характеристических частот, которые соответствуют строго определенным связям и атомным группировкам и которые мало меняются при изменении структуры молекулы.

В коротковолновой области спектра от 3700 до 2800 см^{-1} находятся валентные колебания атомов водорода, связанных с углеродом, азотом и кислородом (C-H, N-H, O-H). Колебания по связи X-H (X = Si, P, S) проявляются в области 2600 – 2000 см^{-1} . На участке от 2400 до 1900 см^{-1} к ним примыкает область валентных колебаний тройной связи (C \equiv C, C \equiv N). Далее следует область валентных колебаний двойных связей: 1900-1500 см^{-1} (C=C, C=O, C=N, N=N).

В области ниже 1500 см^{-1} проявляются валентные колебания простых связей (C-X) и многочисленные деформационные колебания. За исключением небольшого числа достаточно интенсивных полос поглощения, распознавание колебаний в этой области затруднено из-за большого разнообразия колебаний в многоатомных молекулах. Более того, не все частоты, присутствующие в

колебательном спектре молекулы, могут быть отнесены к совершенно определенным связям или атомным группам. Возникают и такие колебания, которые не локализованы на отдельных фрагментах, но охватывают все атомы в молекуле или большее их число. Такие колебания характерны для всей молекулы в целом. Это так называемые «скелетные» колебания, они чрезвычайно чувствительны к структурным изменениям. Поэтому все, *даже очень похожие молекулы имеют разные колебательные спектры.*

Интервалы характеристических частот для основных классов органических соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1. Диаграмма характеристических полос поглощения



Таким образом, инфракрасный спектр состоит из двух областей:

- выше 1500 cm^{-1} находятся спектральные полосы поглощения, которые могут быть отнесены к функциональным группам;
- область ниже 1500 cm^{-1} содержит множество спектральных полос, характеризующих молекулу как целое. Этот участок называют областью «отпечатков пальцев». Указанная область «отпечатков пальцев» используется для установления идентичности вещества с эталонным образцом.

Полные эмпирические данные по характеристическим частотам колебаний связей систематизированы в справочные таблицы и электронные

базы данных и широко используются при исследовании структуры и идентификации органических и неорганических соединений.

Факторы, влияющие на характеристические частоты. Строго локализованное, не связанное с остальной частью молекулы колебание, представляет собой идеализированный крайний случай, в реальности всегда имеет место взаимодействие между двумя частями молекулы, которое влияет на характеристические частоты. Поэтому положение этих частот изменяется в определенных границах. Это смещение характеристических частот весьма полезно для проведения структурных исследований, так как позволяет сделать выводы о строении остальной части молекулы.

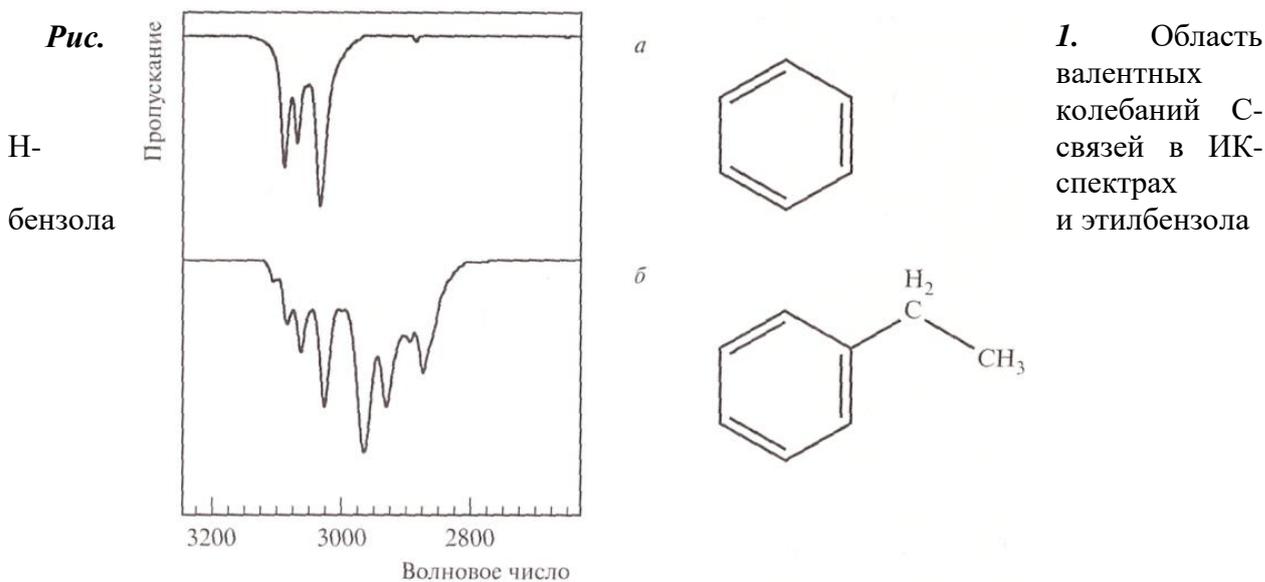
В разных *агрегатных состояниях* существуют различные межмолекулярные взаимодействия, которые оказывают влияние на структуру и положение полос в спектре, а также их интенсивность. Как уже упоминалась ранее, особенностью спектров газообразных проб является наличие тонкой вращательной структуры полос поглощения. Так, в газообразном ацетоне можно обнаружить полосу поглощения C=O при 1742 см^{-1} , в то время как в жидком ацетоне из-за ассоциации диполей эта частота равна 1718 см^{-1} . Переход в твердое состояние обусловлен ростом межмолекулярных взаимодействий и сдвигом частот, который обычно составляет около 10 см^{-1} по сравнению с жидким состоянием.

Влияние растворителя. Полярные растворители, в которых существует активное взаимодействие растворенного вещества с растворителем, способны вызывать заметное смещение полос в спектре. Такое смещение происходит только в случае колебаний полярных связей.

Электронные эффекты заместителей. Положение характеристической полосы поглощения может значительно изменяться под воздействием *электронных эффектов* соседних атомов и групп. Например, полосы поглощения при 3000 см^{-1} относятся к валентным колебаниям C-H связей. Однако положение полосы поглощения существенным образом зависит от типа гибридизации углеродного атома. Это связано с тем, что

полярность (прочность) связи C-H уменьшается в ряду: $C_{sp} - H > C_{sp^2} - H > C_{sp^3} - H$. В этом же порядке уменьшается частота поглощаемого излучения: $\equiv C-H - 3300$; $=C-H - (3100 - 3010)$; $-C-H - (2950 - 2850)$.

На рис. 1 показаны фрагменты ИК-спектров бензола и этилбензола. Плоская молекула бензола содержит только sp^2 -гибридизованные атомы углерода, поэтому полосы поглощения связей C-H находятся в интервале $3120-3000 \text{ см}^{-1}$. В спектре этилбензола наблюдаются полосы поглощения, соответствующие как связям $C_{sp^2} - H$, так и связям $C_{sp^3} - H$.



Рассмотрим в качестве примера карбонильную группу, которая содержится в ряде соединений: альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, ацилхлориды, сложные эфиры, карбоксилат-анионы. Валентное колебание $C=O$ - связи дает интенсивную полосу поглощения в области $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$, но точное значение частоты зависит от прочности связи, на которую в свою очередь влияют другие группы. При переходе от альдегида к кетону атом H заменяется на электронодонорную алкильную группу и атом C в $C=O$ - группе кетона имеет меньший частичный заряд δ^+ . Следовательно, полярность карбонильной связи в кетоне меньше, а, значит, и растяжение связи $C=O$ происходит легче и при меньшей частоте, чем в альдегиде. Теперь сравним альдегид с ацилхлоридом - $RCOCl$. Хлор является акцептором электронов, и атом углерода в $C=O$ группе имеет больший частичный заряд

$\delta+$, чем в альдегиде. Это означает, что связь $C=O$ имеет более ионный характер, и ее растяжение происходит труднее, соответственно повышается частота валентного колебания.

В случае сложного эфира действуют два эффекта. Атом кислорода OR-группы за счет своей электроотрицательности повышает частичный заряд $\delta+$ на атоме углерода в $C=O$ -группе. В то же время, неподеленная электронная пара кислорода OR-группы делокализована, что приводит к ослаблению связи $C=O$. Суммарное действие этих эффектов приводит к тому, что полоса поглощения в сложном эфире мало чем отличается от альдегидной (табл. 2).

Таблица 2. Смещение полосы $\nu(C=O)$ при варьировании заместителя

соединение	интервал частот, cm^{-1}	соединение	интервал частот, cm^{-1}
Альдегид	1740-1720	Ацилхлорид	1815-1790
Кетон	1725-1705	Карбоновая к-та	1725-1700
Сложный эфир	1750-1735	Карбоксилат-ион	1610-1550

Водородная связь. Существенным фактором, влияющим на положение полосы поглощения, является наличие *водородной связи*. Смещение части связывающей электронной плотности с O-H-связи на межмолекулярную водородную связь приводит к ослаблению ковалентной связи и уменьшению ее силовой постоянной, причем на неопределенную величину. Соответственно происходит уменьшение частоты колебаний O-H-связи, причем существенное, т.к. энергия водородной связи достаточно велика. При этом наблюдается уширение и увеличение интенсивности полосы (рис. 2).

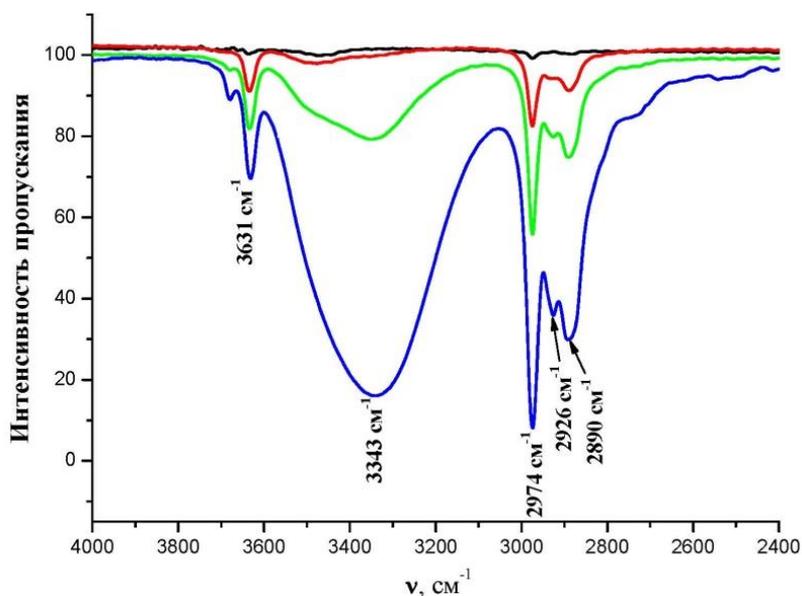


Рис. 2. ИК-спектры растворов C_2H_5OH в CCl_4 с концентрациями **0.01, 0.1** и **1.0 М**

Важно отметить, что величина смещения этой полосы характеризует силу водородной связи. *Чем прочнее водородная связь, тем ниже частота колебаний.* Полоса колебаний свободной О-Н-связи находится в области 3600 см^{-1} . В случае очень сильных водородных связей, например, в карбоновых кислотах, полоса О-Н связи может сместиться до $2600 - 2500\text{ см}^{-1}$.

Два типа водородных связей легко различить, исследуя растворы вещества разных концентраций. Зависимость от концентрации наблюдается только в случае *межмолекулярной* водородной связи, т.к. при разбавлении уменьшается степень ассоциации молекул. Как показано на рис. 2, в спектре 1.0 М раствора этанола в CCl_4 наблюдается широкая полоса в области 3343 см^{-1} . По мере разбавления эта полоса исчезает и для 0.01 М раствора зарегистрирована узкая полоса с $\bar{\nu} = 3631\text{ см}^{-1}$. Аналогичное влияние на полосы групп, связанных водородной связью, оказывает температура: при повышении температуры полосы ассоциатов исчезают, а интенсивность полос свободной группы увеличивается.

В случае групп N-H наблюдается меньшее смещение. Первичные амины – $3500 - 3300$, а ассоциированные – $3400 - 3100\text{ см}^{-1}$. Группы S-H и P-H образуют слабые водородные связи, что выражается в малом смещении полосы колебаний. Полосы, соответствующие деформационным колебаниям, менее чувствительны к образованию водородных связей.

Влияние напряжения в циклах проявляется в том, что кратные связи искажены тем сильнее, чем меньше размер цикла. Искажение кратных связей приводит к уменьшению силовых постоянных и частот колебаний. Так, в циклогексене, циклопентене и циклобутене колебания С=C-связей наблюдаются при $1646, 1611$ и 1566 см^{-1} , соответственно.

Конформационные эффекты обусловлены различным взаимным расположением атомов и атомных групп в различных конформациях

молекулы. Установлено, что для заместителя в экваториальном положении частоты колебаний соответствующей связи выше, чем в аксиальном. Это можно объяснить тем, что для экваториального положения колебания связи С-Х накладывается на колебание всего остова, для аксиальной связи этого не происходит.

Изомерия алкенов и ароматических соединений. Частоты веерных деформационных колебаний различны. Транс-изомер - $\text{RHC}=\text{CHR}$ – 960 – 970; цис-изомер - $\text{RHC}=\text{CRH}$ – 690 см^{-1} . Дизамещенные алкилбензолы: орто – 755 – 770; мета – 750 – 870; пара – 800 – 860 см^{-1} .

Изотопное замещение. Влияние массы атома на положение характеристических частот наблюдается при замещении атома его более тяжелым изотопом, например, водорода (протия) дейтерием и тритием. Изотопный сдвиг для молекулы HCl приведен в табл. 3. Как видим, наибольший эффект при изотопном замещении наблюдается для водорода, т.к. массы его изотопов отличаются в разы. Для остальных элементов величина сдвига на порядки меньше.

Таблица 3. Изменение частоты колебаний в зависимости от μ

Молекула	$^1\text{H}^{35}\text{Cl}$	D^{35}Cl	T^{35}Cl	$^1\text{H}^{37}\text{Cl}$
$\bar{\nu}$ (см^{-1})	2886	2091	1739	2884

Резонанс Ферми. Если частота основного колебания оказывается близкой к частоте какого-либо обертона или составной частоте, т.е. имеет место случайное вырождение соответствующих энергетических уровней, то обе частоты смещаются в разные стороны одна от другой. При этом менее интенсивная полоса (обертон или составная) «заимствует» интенсивность из более сильной основной полосы, так что компоненты дублета оказываются сравнимыми по интенсивности.

Например, у молекулы CO_2 частота 1332 см^{-1} полносимметричного валентного колебания проявляется в КР спектре в виде дублета с компонентами

равной интенсивности: 1278 и 1385. Частота 1332 см^{-1} близка к первому обертому деформационного колебания - $2 \cdot 669 = 1338\text{ см}^{-1}$.

В альдегидах валентное колебание C-H-связи в ИК-спектре проявляется в виде двух полос равной интенсивности в области $2690\text{-}2840\text{ см}^{-1}$, что является результатом резонанса Ферми валентного колебания и первого обертона деформационного колебания $\alpha\text{-CH}_2$ -группы.