

## ЛЕКЦІЯ №7

### КОЛИВАЛЬНА СПЕКТРОСКОПІЯ. ЧАСТИНА 3

#### Структурно-груповий аналіз коливальних спектрів

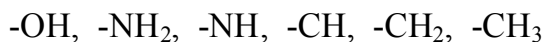
Інтерпретація коливальних спектрів завдяки аналізу нормальних коливань за симетрією (див. попередню лекцію) доцільна лише для відносно простих молекул. В практиці досліджень частіше користуються іншою концепцією – *структурно-груповим аналізом*.

Ця концепція виникла в результаті опрацювання великої кількості коливальних спектрів. Було помічено, що 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  $\approx 1700 \text{ см}^{-1}$ . Для всієї сукупності сполук з цією групою інтервал частот, що відповідає валентному коливанню  $C=O$ , є досить широким:  $1850\text{-}1650 \text{ см}^{-1}$ , однак в межах класів сполук цей інтервал досить вузький:

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

Запис " $\nu_{C=O}$ " означає, що йдеться про валентне коливання угруповання  $C=O$ . Слід пам'ятати, що 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.

В яких випадках проявляється така характеристичність? Групові частоти проявляються для фрагментів (зв'язків), які містять порівняно легкі атоми (H):



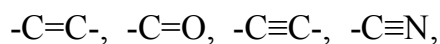
чи, навпаки, відносно важкі атоми (Cl, Br, I):



Тобто характеристичність проявляється для фрагментів молекули, які суттєво відрізняються від інших за *приведеною масою* ( $\mu$ ):

В наближенні гарм. осцилятора  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$ , де  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  – приведена маса.

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



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 їхніх відхилень при коливаннях відрізняються незначно. Виділити групові частоти неможливо, і для таких систем є поняття "скелетні коливання".

Отже,

**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  $cm^{-1}$ ) та відносну інтенсивність (сильна, середня, слабка, змінна).

**Необхідно чітко пам'ятати обмеженість концепції групових частот!**

Відсутність у коливальному спектрі смуг з характеристичними частотами певної групи майже гарантовано вказує і на відсутність цієї групи в молекулі:

**немає смуги – немає групи !**

Однак протилежний випадок не такий однозначний. 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  $\nu = 1450\text{ cm}^{-1}$  може відповідати одному з таких коливань:

$\delta_{N-H}$  (аміни, іони амонію, аміді і т.п.)  
 $\nu_{N=N}$  (з несиметричними замісниками)  
 $\delta_{C-H}$  (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  $C=C$  ( $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ ) інтенсивне в КР спектрі, а в ІЧ досить слабе, а при симетричному розташуванні замісників – взагалі відсутнє. І навпаки, валентне коливання  $>C=O$  дуже інтенсивне в ІЧ і слабе в КР спектрі.

Розглянемо детальніше інтерпретацію ІЧ спектрів.

## Структурний аналіз на основі ІЧ спектрів

Переважно аналізують ділянку 4000-700  $\text{cm}^{-1}$ . Найбільш характеристичні смуги (які легко ідентифікувати) розташовуються на ділянці 4000-1500  $\text{cm}^{-1}$ . В діапазоні 1500-700  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  часто називають "ділянка відбитків пальців". Цю ділянку 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 ( $\mu$ ) їх коливанням відповідають відносно високі частоти:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad 4000-2000 \text{ cm}^{-1}$$

група -ОН

$$\nu_{\text{OH}} = 3650-3500 \text{ cm}^{-1}$$

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

групи -NH<sub>2</sub>, -NH

$$\nu_{\text{NH}} = 3520-3250 \text{ cm}^{-1}$$

Для первинних амінів ця смуга розщеплюється і дає два близькорозташовані піки, які відповідають симетричному і асиметричному валентному коливанню -NH<sub>2</sub>. Деформаційні коливання аміногруп:

$$\delta_{\text{NH}} = 1650-1590 \text{ cm}^{-1} \quad \delta_{\text{NH}_2} = 1570-1510 \text{ cm}^{-1}$$

групи -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>, -CH

$$\nu_{\text{CH}} = 3000-2800 \text{ cm}^{-1} \quad \text{C(sp}^3\text{)-H (парафінові вуглеводні)}$$

$$\nu_{=\text{CH}_2} = 3100-3050 \text{ cm}^{-1} \quad \text{C(sp}^2\text{)H}_2 \text{ (етиленові вуглеводні, кінцева =CH}_2 \text{ група)}$$

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

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

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

$$\delta_{\text{s,CH}_3} = 1380-1370 \text{ cm}^{-1} \quad \delta_{\text{as,CH}_3} = 1470-1430 \text{ cm}^{-1}$$

Також ножицеве деформаційне коливання метиленової групи (-CH<sub>2</sub>-):

$$\delta_{\text{CH}_2} = 1485-1445 \text{ cm}^{-1}$$

## ВАЛЕНТНІ КОЛИВАННЯ КРАТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

В угрупованнях типу  $A=B$  та  $A\equiv B$ , 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 угруповання 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  $\text{cm}^{-1}$ ) 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

$C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $N=N$  – 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  $\text{cm}^{-1}$ .

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

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

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

Карбонільні сполуки ( **$C=O$** ):

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

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

$$\begin{aligned} \nu_{C=N} &= 1690-1630 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{N=O} &= 1680-1500 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

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

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

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

$$\nu_{C\equiv CH} = 2140-2100 \text{ cm}^{-1}$$

### **Порядок виконання структурного аналізу ІЧ спектрів**

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \nu_{\text{C-H}} &\approx 3300 \text{ cm}^{-1} && \text{(алкіни з кінцевим потрійним зв'язком)} \\ \nu_{\text{O-H}} &\approx 3650\text{-}3500 \text{ cm}^{-1} && \text{(викликає появу іншої широкої смуги, яка} \\ &&& \text{може простягатись аж до } 2500 \text{ cm}^{-1}\text{)} \\ \nu_{\text{NH}} &= 3520\text{-}3250 \text{ cm}^{-1} && \text{(для первинних амінів ця смуга розщеплюється} \\ &&& \text{і дає два близькорозташовані піки)} \end{aligned}$$

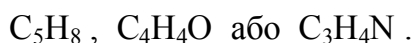
5. Далі розглядають ділянку 2800-2500  $\text{cm}^{-1}$ . Тут проявляються валентні коливання метоксильної групи O-CH<sub>3</sub>, метил- і диметиламіногруп -NH-CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, альдегідного C-H зв'язку і S-H меркаптосполук.

6. Наступна ділянка – 2500-2000  $\text{cm}^{-1}$  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 тїоціанатів.

7. В області 2000-1500  $\text{cm}^{-1}$  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, аміді, гідразиди, ангідриди, галогенангідриди і т.д.), гетероциклічні сполуки. Тут також є інтенсивні смуги асиметричних валентних коливань групи -NO<sub>2</sub>.

8. "Ділянка відбитків пальців" сама малоінформативна, бо важко піддається інтерпретації. Деколи тут знаходять високоінтенсивні смуги валентних коливань груп -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>, S=O, C-O, N-O, але майже завжди наявність цих груп потрібно ще підтверджувати смугами основної ділянки (4000-1500  $\text{cm}^{-1}$ ).

Як вже зазначалось, слід бути дуже обережним при віднесенні певної смуги до тої чи іншої функціональної групи – завжди потрібно шукати додаткових підтверджень. Також потрібно якнайповніше використовувати інформацію, одержану іншими методами досліджень, і, звичайно, результати елементного аналізу. Якщо відома молярна маса, то непарне її значення вказує на присутність в молекулі непарного числа атомів нітрогену. Причина полягає в тому, що нітроген – це єдиний елемент органічних сполук, який при парній атомній масі має непарну валентність. Взагалі з молярної маси можна "витягнути" багато цінної інформації про молекулу. Наприклад, якщо Mr = 68, то можливі лише три брутто-формули:



Це значно полегшує тлумачення спектральних даних. Адже брутто-формула дає можливість визначити **формальну ненасиченість** (ФН) сполуки – число пар водневих атомів, який не вистачає до насиченого складу:

$$\text{ФН} = n^{\text{IV}} + \frac{n^{\text{III}}}{2} - \frac{n^{\text{I}}}{2} + 1$$

$n^{\text{IV}}$  – число 4-валентних атомів (C)  
 $n^{\text{III}}$  – число 3-валентних атомів (N)  
 $n^{\text{I}}$  – число 1-валентних атомів (H)

Наприклад для сполуки C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> ФН = 10 – 16/2 + 1 = 3.

Взагалі ФН – це сума кілець, подвійний зв'язків C=C і подвоєне число потрійних C≡C.

**Інтерпретація ІЧ спектрів – справа складна і вимагає багатого досвіду!**