

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ  
ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

**«ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПОСТОЯННЫХ И  
МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ ДВУХАТОМНЫХ  
МОЛЕКУЛ ПО ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРАМ»**

**«ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПО ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРАМ»**

Казань 2015

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Института физики

**УДК 535.3**

**Камалова Д.И., Салахов М.Х.** Методические указания к выполнению лабораторных работ по молекулярной спектроскопии. Учебно-методическое издание для студентов Института физики. Казань, 2015, 35 с.

Учебное издание содержит описание и методические указания к выполнению лабораторных работ по молекулярной спектроскопии. Работы «Определение вращательных постоянных и межатомных расстояний двухатомных молекул по ИК-Фурье спектрам» и «Идентификация органических соединений по ИК-Фурье спектрам» связаны с применением метода колебательной спектроскопии для определения геометрических параметров двухатомной молекулы, а также использования характеристичности частот колебаний молекулы при идентификации веществ по спектрам поглощения. Работы выполняются на современном фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

**Рецензент:** д.х.н., профессор КНИТУ Ремизов А.Б.

© Институт физики Казанского федерального университета, 2015.

## СОДЕРЖАНИЕ

### Лабораторная работа «Определение вращательных постоянных и межатомных расстояний двухатомных молекул по ИК-Фурье спектрам»

Введение .....	4
Теоретическая подготовка к работе .....	4
Принцип действия фурье-спектрометра .....	11
ИК-Фурье-спектрометр Frontier .....	15
Порядок выполнения работы .....	16
Контрольные вопросы .....	19

### Лабораторная работа «Идентификация органических соединений по ИК-Фурье спектрам»

Введение .....	20
Теоретические сведения к работе .....	20
Порядок выполнения работы .....	27
Контрольные вопросы .....	34

Список рекомендуемой литературы .....	35
---------------------------------------	----

# **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА**

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПОСТОЯННЫХ И МЕЖАТОМНЫХ РАССТОЯНИЙ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ПО ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ**

### **Введение**

Молекулярная спектроскопия является важнейшим инструментом исследования геометрии, структуры и параметров молекул как в стационарном, так и в возбужденных состояниях. Поскольку всякий спектр зависит от характера изучаемого объекта, от его строения и других свойств, связанных со структурой его молекул, то наиболее часто встречающимися задачами спектроскопии являются идентификация объекта, установление его строения, количественный анализ, оценка определенных параметров объекта и т.п.

Целью работы является ознакомление с ИК-спектрами поглощения и системой энергетических состояний, связанных с колебанием и вращением двухатомных молекул, изучение вращательной структуры ИК-полосы одного из газов, определение вращательных постоянных двухатомной молекулы, межъядерного расстояния, частоты колебаний. Выполнение работы предполагает освоение методики работы на современном ИК-фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

### **Теоретическая подготовка к работе**

В молекуле существует три вида движений – электронное, колебательное и вращательное. Колебанию атомов в молекуле соответствуют спектры в инфракрасной области, вращению молекулы как целого соответствуют спектры в дальней инфракрасной области и микроволновой области. В видимой и ультрафиолетовой областях проявляются электронные спектры молекул.

При теоретическом описании возникновения инфракрасного спектра исходят из определенной модели молекулы. Рассмотрим двухатомную молекулу с межатомным расстоянием  $r$ . Если вращательное движение молекулы как целого и колебательное движение атомов относительно

друг друга независимы, то двухатомную молекулу можно рассматривать в первом случае как жесткий ротатор, а во втором – как ангармонический осциллятор.

Вращение молекулы относительно оси, перпендикулярной к прямой, соединяющей ядра, можно свести к вращению материальной точки с массой  $\mu$ , находящейся на определенном расстоянии  $r$  от оси вращения. При этом так называемая приведенная масса  $\mu$  равна:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \quad (1)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  - массы атомов.

Решение уравнения Шредингера для такой системы дает следующие значения энергии для жесткого ротатора:

$$E = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu r^2} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{8\pi^2 I^2}, \quad (2)$$

где  $I = \mu r^2$  - момент инерции относительно оси вращения, а  $J$  - вращательное квантовое число, которое может принимать значения 0, 1, 2, ... . Таким образом, имеем серию дискретных энергетических уровней, энергия которых растет приблизительно пропорционально квадрату  $J$ .

Волновое число, соответствующее переходу между уровнями энергии, согласно правилу частот Бора равно

$$\nu = \frac{E'}{hc} - \frac{E''}{hc}. \quad (3)$$

(В дальнейшем величины, связанные с верхним состоянием, будем обозначать одним штрихом, а связанные с нижним – двумя штрихами).

$\frac{E}{hc} = F(J)$  представляет собой вращательный терм в  $\text{см}^{-1}$ , который согласно (2) определяется выражением

$$F(J) = \frac{\hbar}{8\pi^2 c I} J(J+1) = BJ(J+1), \quad (4)$$

где

$$B = \frac{\hbar}{8\pi^2 c I} \quad (5)$$

называется вращательной постоянной. Учитывая, что при переходах квантовое число может меняться только на единицу, т.е.  $\Delta J = 1$ , из (3) с учетом (4) будем иметь

$$v = 2B(J + 1). \quad (6)$$

Таким образом, спектр простого жесткого ротатора состоит из серии равноотстоящих линий, расположенных в дальней инфракрасной области. Первая из них ( $J=0$ ) лежит при  $2B$ , а расстояние между последующими линиями также равно  $2B$ .

Колебательное движение атомов в молекуле может быть описано моделью ангармонического осциллятора, потенциальную энергию которого можно представить в виде функции Морзе

$$U(r - r_e) = D_e \left[ 1 - e^{-\beta(r - r_e)} \right]^2, \quad (7)$$

где  $r_e$  - равновесное расстояние между атомами,  $D_e$  - теплота диссоциации,  $\beta$  - константа. (В дальнейшем индекс  $e$  означает, что соответствующая величина относится к равновесному состоянию молекулы). Вид этой функции для молекулы  $H_2$  в основном состоянии с колебательными уровнями и сплошным спектром термов представлен на рис. 1.

Значения энергии ангармонического осциллятора согласно квантовой теории даются выражением

$$E_V = hc\omega_e \left( V + \frac{1}{2} \right) - hc\omega_e x_e \left( V + \frac{1}{2} \right)^2, \quad (8)$$

а значения термов – выражением

$$G(V) = \omega_e \left( V + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( V + \frac{1}{2} \right)^2. \quad (9)$$

В этих формулах  $V$  – колебательное квантовое число ( $V=0, 1, 2, \dots$ ),  $\omega_e x_e$  - фактор ангармоничности,  $\omega_e$  представляет собой колебательную частоту, которую имел бы согласно классической теории ангармонический осциллятор для бесконечно малой амплитуды. Формула (8) показывает, что уровни энергии ангармонического осциллятора не являются равноотстоящими. Расстояние между ними медленно уменьшается с увеличением  $V$ .

Правило отбора для ангармонического осциллятора имеет вид:  $\Delta V = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Однако переходы  $\Delta V = \pm 1$  будут наиболее

интенсивными. Таким образом, колебательный инфракрасный спектр в поглощении будет состоять из полос, возникающих при переходах 0–1, 0–2, 0–3, ... . Эти полосы часто называют как основная полоса, первый обертон, второй обертон и т.д. Основная полоса будет наиболее интенсивной.

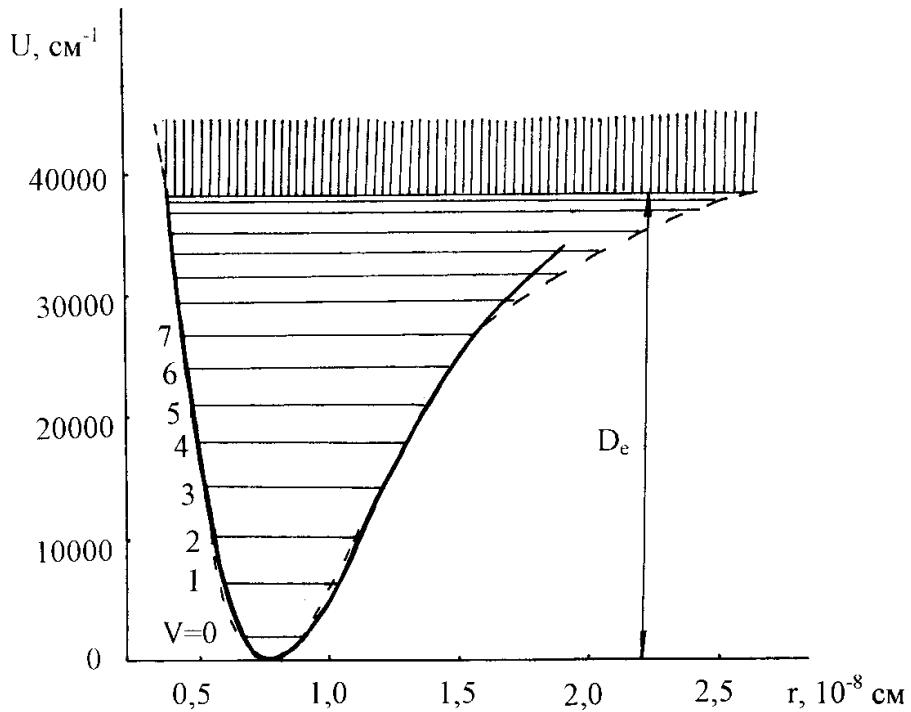


Рис.1. Потенциальная кривая основного состояния  $\text{H}_2$  с колебательными уровнями и сплошным спектром термов. Пунктирная кривая построена по функции Морзе

До сих пор мы рассматривали вращение и колебание молекулы независимо друг от друга. Естественно, однако, считать, что вращение и колебание происходят одновременно. Физической моделью в этом случае будет колеблющийся ротор. Если бы мы могли пренебречь взаимодействием между колебанием и вращением, то можно было бы считать, что энергия колеблющегося ротора является просто суммой колебательной ангармонического осциллятора (9) и вращательной энергии жесткого ротора (4). При этом для каждого колебательного уровня существует серия вращательных уровней. Однако при колебании меняется расстояние между ядрами, а поэтому изменяется и момент инерции, и вращательная постоянная. В результате этого вращательная постоянная  $B_V$  в данном колебательном состоянии  $V$  равна

$$B_V = B_e - \alpha_e (V + \frac{1}{2}). \quad (10)$$

Здесь  $\alpha_e$  - константа, которая мала по сравнению с  $B_e$ , так как изменение расстояния между ядрами в результате колебания мало по сравнению с самим межъядерным расстоянием.

Принимая во внимание взаимодействие колебания и вращения, для термов колеблющегося ротора получим

$$T = G(V) + F_V(J) = \omega_e (V + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e (V + \frac{1}{2})^2 + B_V J(J+1) \quad (11)$$

Если мы будем рассматривать колебательный переход от  $V''$  к  $V'$ , то согласно (11) для волновых чисел результирующих линий можно написать

$$\nu = \nu_0 + B_{V'} J'(J'+1) - B_{V''} J(J+1), \quad (12)$$

где  $\nu_0 = G(V') - G(V'')$  - частота чисто колебательного перехода. При  $\Delta J = +1$  и  $\Delta J = -1$ , соответственно, получим

$$\nu_R = \nu_0 + 2B_{V'} + (3B_{V'} - B_{V''})J + (B_{V'} - B_{V''})J^2, \quad J=0, 1, \dots \quad (13)$$

(ветвь R)

$$\nu_P = \nu_0 - (B_{V'} + B_{V''})J + (B_{V'} - B_{V''})J^2, \quad J=1, 2, \dots \quad (14)$$

(ветвь P)

Так как  $J$  может принимать целый ряд значений, то этими двумя формулами описываются две серии линий, которые называются ветвями R и P. Соответствующие переходы указаны на диаграмме уровней энергии (рис. 2), а образуемый ими спектр изображен на рис. 3. Ветви R и P можно также представить одной формулой:

$$\nu = \nu_0 + (B_{V'} + B_{V''})m + (B_{V'} - B_{V''})m^2, \quad (15)$$

где  $m=1, 2, 3, \dots$  для ветви R (т.е.  $m=J+1$ ) и  $m=-1, -2, \dots$  для ветви P (т.е.  $m=-J$ ). Таким образом, имеем одну серию линий, для которой отсутствует одна линия при  $m=0$ . Отсутствующая линия  $\nu_0$  называется началом полосы.

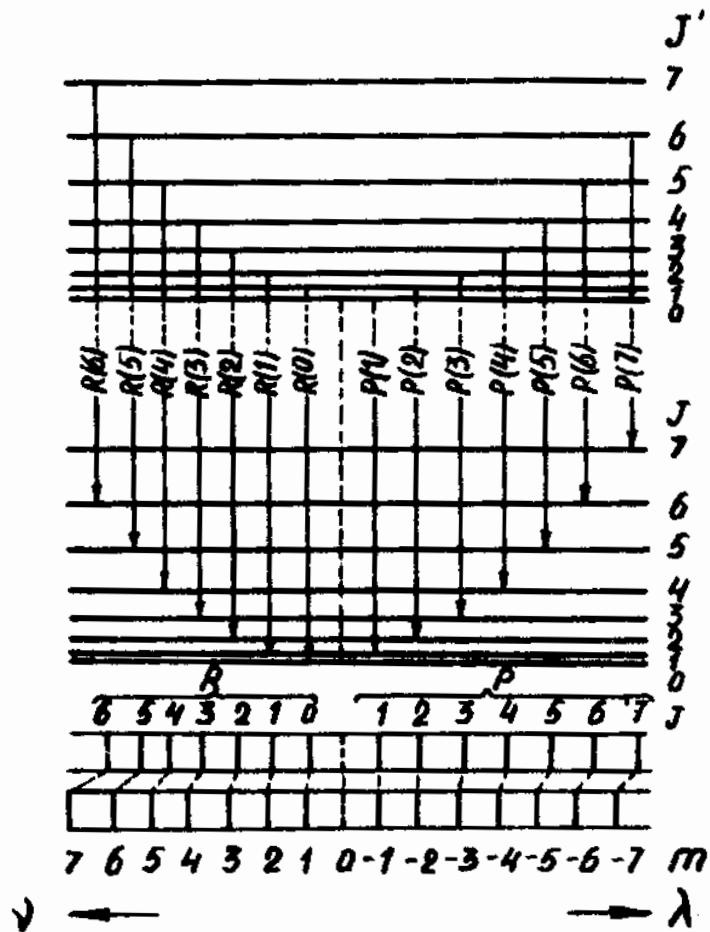


Рис.2. Диаграмма уровней энергии для вращательно-колебательной полосы

Для определения вращательных констант  $B_{V'}$  и  $B_{V''}$  можно воспользоваться зависимостью расстояния  $\Delta\nu$  между соседними линиями от  $m$ . Согласно (15)

$$\Delta\nu(m) = \nu(m+1) - \nu(m) = 2B_{V'} + 2(B_{V'} - B_{V''})m. \quad (16)$$

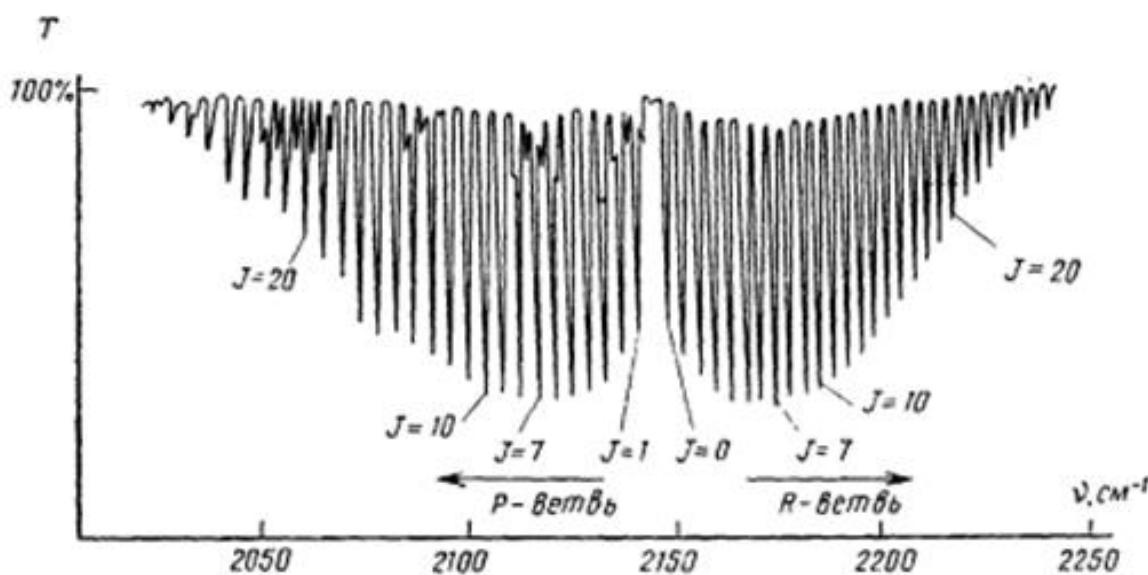


Рис. 3. Колебательно-вращательный спектр поглощения молекулы CO.

Строя график зависимости  $\Delta v(m)$  от  $m$ , из пересечения прямой с осью  $m=0$  получим значение  $2B_{V'}$ , а из угла наклона определяем  $B_{V'} - B_{V''} = \Delta B_V$ .

В данной работе исследуется основная колебательная полоса, т.е. переход  $V''=0 \rightarrow V'=1$ . Согласно (10) при этом переходе имеем

$$\Delta B_V = \left[ B_e - \alpha_e \left( 0 + \frac{1}{2} \right) \right] - \left[ B_e - \alpha_e \left( 1 + \frac{1}{2} \right) \right] = \alpha_e. \quad (17)$$

Тогда вращательная постоянная  $B_e$  для состояния, соответствующего полному отсутствию колебаний, получается прибавлением  $\frac{1}{2}\alpha_e$  к  $B_0$  (см.(10)).

Зная  $B_0$  и  $B_e$ , по формуле (5) вычисляем момент инерции  $I$ , затем из  $I = \mu r^2$  определяем расстояние между ядрами в положении равновесия  $r_e$ , а также  $r_0$  - расстояние между ядрами ангармонического осциллятора с энергией, соответствующей нулевому уровню.

Значение нулевого промежутка  $v_0$  можно получить из (13), если из первой линии ветви R вычесть  $2B_1$ , т.е.

$$v_0 = v_R(0) - 2B_1. \quad (18)$$

Распределение интенсивностей линий вращательной структуры в колебательно-вращательных спектрах характерно тем, что с увеличением вращательного квантового числа  $J$  интенсивность линий вращательной структуры в P- и R-ветвях сначала возрастает, а затем постепенно падает. Такое распределение интенсивностей связано главным образом с различной заселенностью вращательных состояний нижнего колебательного состояния. Распределение молекул по состояниям определяется формулой Больцмана:

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{-\frac{E_i - E_0}{kT}}, \quad (19)$$

где  $N_i$  - число молекул в данном энергетическом состоянии с энергией  $E_i$ ,  $N_0$  - число молекул в основном состоянии,  $g_i$  - степень вырождения (или статистический вес) состояния с энергией  $E_i$ ,  $T$  – абсолютная температура,  $k$  - постоянная Больцмана. Степень вырождения

вращательного состояния с квантовым числом  $J$  равна  $g_i = 2J + 1$ . Тогда число молекул во вращательном состоянии  $J$  равно

$$N_J = N_0(2J+1)e^{-\frac{B_0 J(J+1)hc}{kT}}. \quad (20)$$

Эта функция представляется кривой с максимумом. Значение  $J_{max}$  для максимума интенсивности можно приближенно оценить из условия экстремума, продифференцировав и приравняв  $\frac{dN_J}{dJ}$  нулю:

$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2B_0hc}} - \frac{1}{2}. \quad (21)$$

### Принцип действия фурье-спектрометра

Фурье-спектроскопия – метод оптической спектроскопии, в котором получение спектров происходит в два приема: сначала регистрируется так называемая интерферограмма исследуемого излучения, а затем путем её фурье-преобразования вычисляется спектр. Интерферограмму получают с помощью интерферометра Майкельсона, который настраивается на получение в плоскости выходной диафрагмы интерференционных колец равного наклона.

Рассмотрим, что происходит в интерферометре Майкельсона при прохождении через него монохроматического светового пучка (рис. 4). Источник света 1 находится в фокусе внеосевого параболического зеркала 2, которое создает параллельный пучок лучей, падающий на светоделительное зеркало 3. Одна часть излучения источника, отражаясь от полупрозрачного зеркала светоделителя, направляется на зеркало 5, отражается от него и вновь через светоделитель попадает на вогнутое зеркало 6 и затем на приемник 7. Другая часть излучения проходит через светоделитель к зеркалу 4, отражающему его обратно к светоделителю, который частично отражает излучение на приемник.

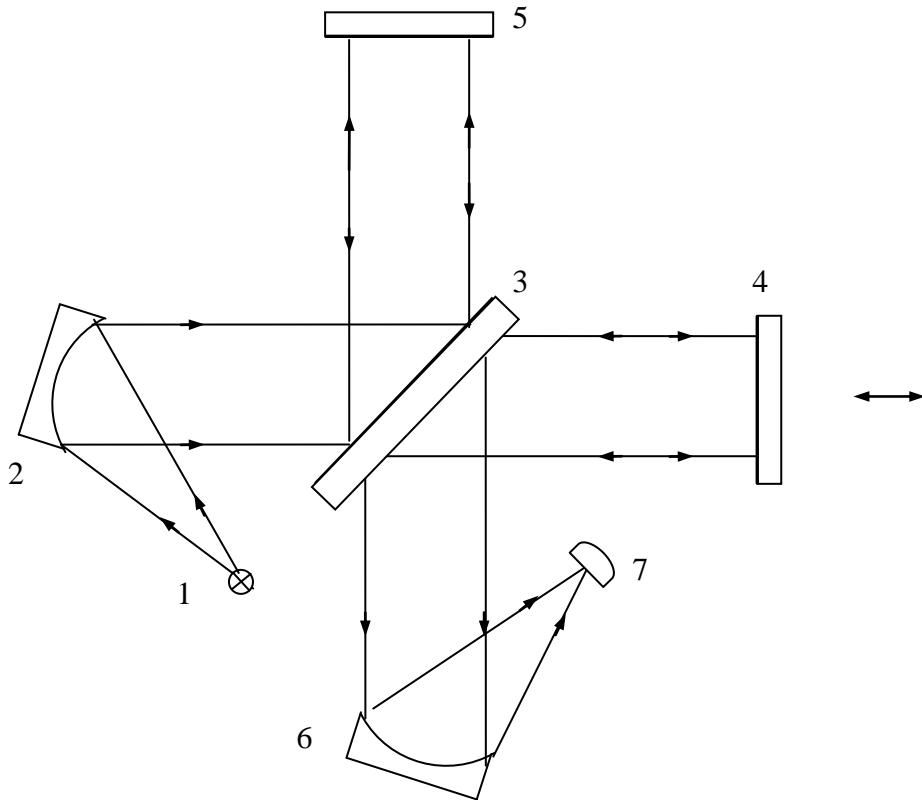


Рис. 4. Принципиальная схема интерферометра Майкельсона

Когда оптические пути обоих плеч интерферометра равны, два пучка интерферируют с усилением амплитуды. Если зеркало 4 смешено в каком-либо направлении на расстояние  $\lambda/4$ , то путь излучения в этом плече изменяется на  $2\lambda/4$  или  $\lambda/2$  и оба пучка, интерферируя, взаимно ослабляются. По мере движения зеркала 4 на расстояние  $\lambda/4$  периодически возникает интерференция с усилением и ослаблением излучения. На фотоприемнике прибора образуется интерференционная картина, соответствующая разности хода обоих пучков. Эта картина представляет собой систему колец с синусоидальным распределением интенсивностей. Максимумы и минимумы картины соответствуют разностям хода, равным целому и половинному числу длин волн. Разность длин оптических путей двух плеч интерферометра называется разностью хода. В ИК-интерферометрах максимальная разность хода лежит обычно в пределах от 2 до 21 см.

Световые колебания в пучках, прошедших разные ветви интерферометра, могут быть описаны уравнениями:

$$y_1 = a \sin \frac{2\pi t}{T}, \quad y_2 = a \sin 2\pi \left[ \frac{t}{T} + \frac{\Delta}{\lambda} \right].$$

Здесь  $a$  и  $T$  – амплитуда и период световых колебаний,  $t$  – время,  $\frac{2\pi\Delta}{\lambda}$  – сдвиг фазы колебаний. Суммарное колебание, получившиеся в результате интерференции обоих световых пучков, может быть записано в виде

$$\begin{aligned} y = y_1 + y_2 &= a \left\{ \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} \right) + \sin 2\pi \left[ \frac{t}{T} + \frac{\Delta}{\lambda} \right] \right\} = \\ &= 2a \cos \pi \frac{\Delta}{\lambda} \sin 2\pi \left[ \frac{t}{T} + \frac{\Delta}{2\lambda} \right] = A \sin 2\pi \left( \frac{t}{T} + \frac{\Delta}{2\lambda} \right) \end{aligned}$$

Световой поток пропорционален квадрату амплитуды  $A$ , то есть интенсивности  $I$  световых колебаний,

$$I = A^2 = 4a^2 \cos^2 \frac{\pi\Delta}{\lambda} = 2a^2 \left[ 1 + \cos 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} \right] = I_0 \left[ 1 + \cos 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} \right].$$

Величина светового потока, выходящего из интерферометра, будет меняться по закону

$$\Phi = \Phi_0 \left[ 1 + \cos 2\pi \frac{\Delta}{\lambda} \right],$$

где  $\Delta = vt$  ( $v$  – скорость перемещения подвижного зеркала). Световой поток модулирован с частотой, равной  $v/\lambda$ .

Величина светового потока  $\Phi_\lambda$  на выходе интерферометра пропорциональна яркости  $B_\lambda$  источника света; поэтому, введя коэффициент пропорциональности  $q$ , можем написать для светового потока на выходе из интерферометра

$$\Phi_\lambda = qB_\lambda \left[ 1 + \cos \frac{2\pi\Delta}{\lambda} \right],$$

или, переходя от длин волн  $\lambda$  к частотам световых колебаний  $\nu$ , имеем

$$\Phi_\nu = qB_\nu \left[ 1 + \cos 2\pi\nu \frac{\Delta}{c} \right],$$

где  $c$  – скорость света,  $\frac{\Delta}{c}$  равно времени, в течение которого луч проходит разность хода  $\Delta$ .

При поступлении в интерферометр излучения со сложным спектральным составом зависимость светового потока на выходе прибора от разности хода  $\Delta$  примет следующий вид:

$$\Phi_{\Sigma} = \int_0^{\infty} qB_{\nu} \left(1 + \cos 2\pi\nu \frac{\Delta}{c}\right) d\nu = \int_0^{\infty} qB_{\nu} d\nu + \int_0^{\infty} qB_{\nu} \cos(2\pi\nu \frac{\Delta}{c}) d\nu.$$

Первое слагаемое является величиной постоянной и не будет регистрироваться приёмно-усилительным устройством с усилителем переменного тока, которое запишет только второе слагаемое. Эта функция симметрична относительно оси  $\frac{\Delta}{c} = 0$ , поэтому её можно представить в виде:

$$\Phi\left(\frac{\Delta}{c}\right) = \frac{q}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} B_{\nu} \cos(2\pi\nu \frac{\Delta}{c}) d\nu.$$

Из этого выражения видно, что монохроматическая яркость, описывающая спектральное распределение исследуемого излучения, может быть получена путём косинусного фурье-преобразования функции

$$B_{\nu} = \frac{2}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi\left(\frac{\Delta}{c}\right) \cos(2\pi\nu \frac{\Delta}{c}) d\left(\frac{\Delta}{c}\right).$$

Эту операцию выполняет компьютер.

Преимущества фурье-спектрометров, по существу, вытекают из двух основных понятий, известных как выигрыш Фелжета и выигрыш Жакино. В интерферометре за каждый малый интервал времени сканирования получается информация сразу обо всём спектральном диапазоне, в то время как в обычном дифракционном спектрометре за то же время получается информация только об узком спектральном интервале, который попадает на выходную щель прибора. Таким образом, в интерферометре используется свет всех частот излучения одновременно, а не последовательно, как в сканирующих приборах. За счёт этого наблюдается выигрыш в энергии – так называемый выигрыш Фелжета.

В фурье-спектрометре повсюду используются параллельные пучки света, и нет необходимости фокусировать свет; не требуется никаких щелей и вся энергия от источника проходит через прибор. В результате

нет необходимости в больших коэффициентах усиления, а разрешающая способность определяется исключительно длиной хода зеркала и ёмкостью памяти компьютера. Таким образом, вторым достоинством фурье-спектроскопии является более высокая чувствительность, чем у дисперсионных методов, потому что в бесщелевую систему попадает больше излучения. Это так называемый выигрыш Жакино.

### ИК-фурье-спектрометр Frontier

Работа выполняется на фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer (рис.5). Оптическая система позволяет получать данные во всем диапазоне от 8300 до 350 см<sup>-1</sup> с наилучшим разрешением в 0,4 см<sup>-1</sup>. Прибор может работать в режиме измерения отношений (ratio) интенсивностей, в режиме однолучевого сканирования (single-beam) или в режиме интерферограммы (interferogram). Прибор соединен с компьютером (ПК), либо непосредственно, либо через компьютерную сеть. Пакет программного обеспечения Spectrum позволяет управлять прибором и обрабатывать получаемые спектры.



Рис. 5. Внешний вид фурье-спектрометра.

Принципиальная оптическая схема прибора приведена на рис. 6. Содержит источник сплошного спектра, зеркала подвижное и неподвижное, светоделитель, поворотные зеркала, светофильтры,

встроенный детектор DTGS (дейтерированый триглицинсульфат) для средней ИК-области. Кюветное отделение снабжено окошками из KBr.

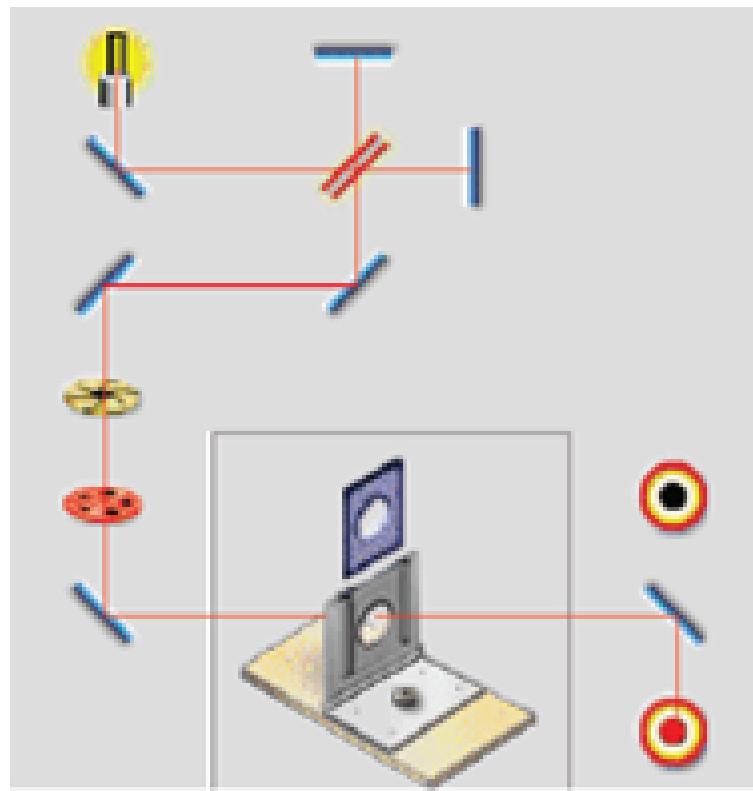


Рис. 6. Принципиальная оптическая схема фурье-спектрометра Frontier.

### Порядок выполнения работы

1. Подключить электропитание к прибору с помощью переключателя на задней панели прибора. Прибор будет инициализироваться, что займет около 2 минут. Индикатор на передней части прибора отображает информацию об инициализации прибора.
2. Включить компьютер кнопками на системном блоке и мониторе.
3. Нажать «Frontier».
4. Загрузить программу, введя «Spectrum», затем «Analyst».
5. Ввести параметры регистрации спектра в верхнем меню:
  - область спектра: начало ( $\text{см}^{-1}$ ): «4000»; конец ( $\text{см}^{-1}$ ) «450»;
  - накопление: «4 скана»;
  - ID образца: «имя файла»;
  - описание: «описание образца»;

Выбрать «Установки», «Прибор» и установить «Разрешение» -  $1 \text{ см}^{-1}$ .

6. Убедиться, что в кюветном отделении на пути луча ничего нет и нажать «Спектр фона» для того, чтобы сканировать спектр фона (без образца).
7. Поместить кювету с газом в кюветное отделение.
8. Ввести ID образца «Имя файла» и «Описание» образца.
9. Нажать «Сканировать». На экране монитора появится изображение спектра в координатах «Т, %» и «Волновое число,  $\text{см}^{-1}$ ».
10. Убрать кювету. Закрыть кюветное отделение. Приступить к обработке спектра с помощью программного обеспечения Spectrum10.
11. Использовать вкладку «Установки детектирования пиков», чтобы изменить (редактировать) критерии для идентификации и маркировки пиков с помощью команды «Метки пиков». Для этого выбрать «Детектирование пиков» из меню «Установки». Пороговые значения для алгоритма «Интерполяция пика» даются в %T, A и A.U. в зависимости от типа исследуемого спектра. Подобрать пороговое значение «Чувствительность» для пиков так, чтобы были учтены все линии вращательной структуры колебательной полосы. Использовать команду «Метки пиков», чтобы пометить пики в спектре в соответствии с критериями, установленными в разделе «Установка детектирования пиков».
12. Выбрать команды «Обработка» и «Таблица Пиков», результаты отображаются на вкладке «Таблица Пиков». Вы можете выбрать, какие столбцы показывать в таблице, используя селектор (средство для выбора) столбца в верхнем левом углу. Если «растянуть» границы между секторами, это поможет рассмотреть таблицу в подробностях. Список пиков каждого спектра находится в виде таблицы в верхнем правом секторе вкладки «Таблица Пиков».
13. Использовать команду «Копировать», чтобы копировать таблицу пиков в буфер обмена, или использовать команду «Переслать», чтобы копировать содержимое «Области просмотра» в документ Word.
14. Определить нумерацию линий ветвей R и P в спектре (см. рис.2).
15. Определить из спектра волновые числа (в  $\text{см}^{-1}$ ) линий ветвей R и P.

16. Составить разности  $\Delta v(m)$ , по формуле (16) построить зависимость  $\Delta v(m)$  от  $m$  и найти  $B_1$  и  $B_0$ .
17. Определить  $\alpha_e$ ,  $B_e$ ,  $I_0$ ,  $I_e$ ,  $r_0$ ,  $r_e$  и  $v_0$ .
18. Для более точного определения  $B_1$  и  $B_0$  использовать метод наименьших квадратов, согласно которому тангенс угла наклона зависимости  $\Delta v(m)$  определяется выражением

$$2(B_1 - B_0) = \frac{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})(\Delta v_i - \bar{\Delta v})}{\sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}$$

19. Подсчитав  $2(B_1 - B_0)$ , можно найти  $2B_1$  :  
 $2B_1 = \bar{\Delta v} - 2(B_1 - B_0)m$ . Здесь  $\bar{\Delta v}$  и  $\bar{m}$  - средние значения  $\Delta v$  и  $m$ ,  $n$  - число измерений.
20. Используя полученное значение  $B_0$ , определить для комнатной температуры  $T = 300$  К наиболее заселенное состояние

$$J_{max} = \sqrt{\frac{kT}{2B_0hc}} - \frac{1}{2}.$$

Для значения  $J_{max}$ , а также для значений  $J = 1$  и  $J = J_{max} + 10$  рассчитайте относительную заселенность вращательных состояний

$$\frac{N_i}{N_0} = (2J+1)e^{-\frac{hcB_0J(J+1)}{kT}}.$$

Результаты расчетов сравните с характером распределением интенсивностей во вращательной структуре полученного спектра.

## Контрольные вопросы

1. Каким выражением определяются уровни энергии жесткого ротатора?
2. Что такое вращательная постоянная молекулы?
3. Запишите правила отбора для спектра жесткого ротатора?
4. Как записывается энергия ангармонического осциллятора?
5. Каково выражение для функции Морзе?
6. Какие значения принимает колебательное квантовое число?
7. Как изменяются расстояния между колебательными термами молекулы с увеличением колебательного квантового числа?
8. Каковы правила отбора для переходов между колебательными состояниями в случае ангармонического осциллятора?
9. В каких областях спектра проявляются переходы между колебательными состояниями молекулы?
10. Что такое вращательная структура колебательной полосы?
11. Что отражает нулевой промежуток?
12. Каково распределение интенсивностей в колебательно-вращательном спектре двухатомной молекулы?

# **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА**

## **ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРАМ**

### **Введение**

Колебательные спектры веществ позволяют получить ценную информацию о строении молекул и характере внутри- и межмолекулярных связей. Они находят широкое применение в аналитических целях для идентификации молекул или молекулярных фрагментов. При этом используется характеристичность частот колебаний молекулярных фрагментов, которая позволяет подтверждать строение молекулы даже при анализе колебательных спектров веществ в конденсированных состояниях.

Целью работы является ознакомление с колебательными спектрами многоатомных молекул, получение ИК-фурье-спектров поглощения органических соединений и их идентификация по основным структурным (функциональным) группам, освоение техники ИК-фурье-спектроскопии и методики работы на ИК-фурье-спектрометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

### **Теоретические сведения к работе**

В отличие от двухатомных молекул, имеющих только одну колебательную степень свободы, многоатомные молекулы, как состоящие более чем из двух атомов, имеют не менее трех колебательных степеней свободы. Уже одно это определяет сложность колебательного движения таких молекул. С увеличением числа атомов в молекуле увеличивается и число колебательных степеней свободы, равное  $r = 3N - 6$ , где  $N$  – число атомов в молекуле. В случае линейных молекул  $r = 3N - 5$ .

Подобно колебаниям двухатомной молекулы, колебания многоатомной молекулы при малых амплитудах можно считать гармоническими. Для системы с  $r$  колебательными степенями свободы, совершающей малые колебания около положений равновесия,

получается  $r$  колебаний, называемых нормальными. Каждое нормальное колебание происходит с определенной частотой  $\nu_i$  ( $i=1, 2, 3, \dots r$ ). Колебательное состояние системы частиц, какой является молекула, характеризуется в соответствии с числом колебательных степеней свободы  $r$  независимыми координатами  $x_\lambda$ , определяющими смещения частиц из положений равновесия. При определенном нормальном колебании с частотой  $\nu_i$  эти координаты изменяются по закону

$$x_\lambda^{(i)} = x_{\lambda 0}^{(i)} \sin 2\pi\nu_i t \quad (\lambda = 1, 2, \dots, r; \quad i = 1, 2, \dots, r),$$

где  $x_{\lambda 0}^{(i)}$  - амплитуда, с которой изменяется при  $i$ -ом нормальном колебании координата  $x_\lambda^{(i)}$ . В каждом нормальном колебании будут, вообще говоря, участвовать все частицы.

Простейшим примером нормальных колебаний могут служить симметричные и антисимметричные линейные колебания молекулы CO<sub>2</sub> – симметричной линейной трехатомной молекулы, в которой атомы кислорода для равновесной конфигурации расположены на одинаковых расстояниях  $\rho_0$  от атома углерода. Полагая  $\rho_1 = \rho_0 + q_1$ ,  $\rho_2 = \rho_0 + q_2$ , где  $q_1$  и  $q_2$  – изменения длин связей C-O, имеем для симметричного колебания, происходящего с определенной частотой ( $\nu_s = 1337 \text{ см}^{-1}$ )

$$\begin{aligned} q_1^{(s)} &= q_{10}^{(s)} \sin 2\pi\nu_s t, \\ q_2^{(s)} &= q_{20}^{(s)} \sin 2\pi\nu_s t \\ (q_{10}^{(s)} &= q_{20}^{(s)} = q_0^{(s)}). \end{aligned}$$

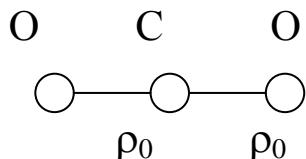
При этом колебании  $q_1^{(s)} = q_2^{(s)}$  и  $\rho_1 = \rho_2$ , т.е. обе связи одновременно удлиняются и одновременно укорачиваются. Форма колебаний определяется тем, что амплитуды  $q_{10}^{(s)}$  и  $q_{20}^{(s)}$ , с которыми изменяются обе связи, и фазы колебаний одинаковы.

Для антисимметричного колебания, происходящего с другой частотой ( $\nu_a = 2350 \text{ см}^{-1}$ ), имеем

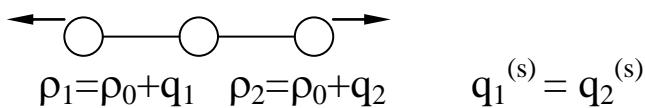
$$\begin{aligned} q_1^{(a)} &= q_{10}^{(a)} \sin 2\pi\nu_a t, \\ q_2^{(a)} &= q_{20}^{(a)} \sin 2\pi\nu_a t \end{aligned}$$

$$(q_{10}^{(a)} = -q_{20}^{(a)} = q_0^{(a)}).$$

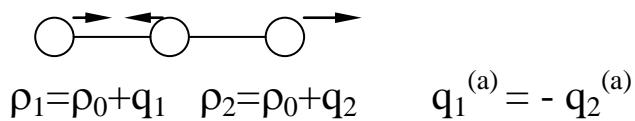
При этом колебании  $q_1^{(a)} = -q_2^{(a)}$  и  $\rho_1 \neq \rho_2$ , в то время как одна связь удлиняется, другая укорачивается, и наоборот. Форма колебаний определяется тем, что амплитуды  $q_{10}^{(a)}$  и  $q_{20}^{(a)}$ , с которыми изменяются обе связи, по-прежнему одинаковы по величине, но фазы колебаний этих связей противоположны.



равновесная конфигурация



симметричное колебание



антисимметричное колебание

Рассмотрение формы колебаний позволяет произвести классификацию колебаний по их форме. Прежде всего колебания можно разделить на валентные и деформационные. Валентными называют колебания, при которых в основном изменяются длины связей, а углы между связями приближенно остаются неизменными. Например, для молекулы воды форма колебаний будет характеризоваться соотношением амплитуд, с которыми будут изменяться две связи O-H и угол H-O-H. Если положить  $\rho_1 = \rho_0 + q_1$ ,  $\rho_2 = \rho_0 + q_2$ ,  $\phi = \phi_0 + \alpha$ , где  $q_1$ ,  $q_2$  и  $\alpha$  - колебательные координаты, равные изменениям длин связей O-H и угла H-O-H, то форма колебаний определяется соотношением амплитуд  $q_{10}$ ,  $q_{20}$ ,  $\alpha_0$  при данном нормальном колебании. Для валентных колебаний  $q_\lambda^{(i)} \neq 0$ ,  $\alpha_\mu^{(i)} \approx 0$ . Деформационными называют колебания, при которых в основном изменяются углы между связями, а длины связей приближенно остаются неизменными. Для деформационных колебаний  $q_\lambda^{(i)} \approx 0$ ,  $\alpha_\mu^{(i)} \neq 0$ .

Для самой грубой оценки частот различных колебаний можно пользоваться формулами, аналогичными для двухатомных молекул, т.е.

$$v_\lambda = \frac{1}{2\pi} \sqrt{K_\lambda / M_\lambda},$$

где  $K_\lambda$  - силовая постоянная связи,  $M_\lambda$  - приведенная масса атомов (ядер), образующих связь. Обычно  $K_{\text{деф}}$  примерно в десять раз меньше  $K_{\text{вал}}$ , поэтому частоты деформационных колебаний оказываются значительно меньше частот валентных колебаний связей, образующих эти углы. При  $K_{\text{деф}} = 0,1 K_{\text{вал}}$  и том же значении приведенной массы отношение частот  $v_{\text{деф}}/v_{\text{вал}} \approx 1/3$ . В важном случае молекул углеводородов частоты деформационных колебаний углов Н-С-Н, образованных двумя связями С-Н, примерно вдвое меньше, а частоты деформационных колебаний углов С-С-Н, образованных связью С-Н со связью С-С, примерно втрое меньше частот валентных колебаний С-Н.

Для полной характеристики  $r$  нормальных колебаний молекулы нужно знать частоты этих колебаний и соответствующие этим частотам формы колебаний. В рассматриваемом приближении малых колебаний, имеющем широкую область применимости, энергия квантуется независимо для каждого нормального колебания и равна

$$E_{V_i} = h v_i (V_i + \frac{1}{2}), \quad (1)$$

где  $v_i$  - частота данного нормального колебания, а  $V_i$  - соответствующее колебательное квантовое число, в полной аналогии с квантованием малых колебаний двухатомной молекулы, определяемым формулой  $E_V = h v (V + \frac{1}{2})$ . Полная колебательная энергия многоатомной молекулы равна сумме энергий нормальных колебаний

$$E_{V_1, V_2, \dots, V_r} = \sum_{i=1}^r h v_i (V_i + \frac{1}{2}), \quad (2)$$

а соответствующая нулевая энергия колебаний

$$E_0 = E_{0,0,\dots,0} = \sum_{i=1}^r \frac{1}{2} h v_i. \quad (3)$$

Простейшие возбужденные колебательные состояния молекулы получаются, когда  $V_j = 1$ , а  $V_i = 0$  ( $i \neq j$ ). Энергия такого состояния

$$E_{0,0,\dots,1,\dots,0} = \sum_{i=1}^r \frac{1}{2} h\nu_i + h\nu_j = E_0 + h\nu_j. \quad (4)$$

В этом случае часто говорят, что возбужден один квант  $j$ -го нормального колебания. При переходе между уровнями энергии (4) и (3) испускается или поглощается фотон частоты  $\nu_j$  (если не учитывать возможного одновременного малого изменения вращательной энергии). Совокупность частот  $\nu_i$  колебательных переходов  $V_i = 0 \rightarrow V_i = 1$  ( $i = 1, 2, \dots, r$ ) и является основной характеристикой нормальных колебаний многоатомных молекул.

При чисто гармонических колебаниях для каждого нормального колебания справедливо правило отбора  $\Delta V = \pm 1$ . Возможны переходы, для которых  $\Delta V_i = \pm 1$ ,  $\Delta V_j = 0$ ,  $i \neq j$ , т.е. энергия данного  $i$ -го нормального колебания изменяется на величину одного колебательного кванта при неизменной энергии всех других нормальных колебаний. В действительности колебания в многоатомной молекуле происходят по ангармоническому закону. Ставятся возможными переходы, для которых либо одно из колебательных квантовых чисел изменяется больше, чем на 1, либо одновременно изменяются несколько квантовых чисел на 1 или более:

$$\begin{aligned} \Delta V_i &= \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots & \Delta V_j &= 0, \\ \Delta V_i &= 1, 2, 3, \dots & \Delta V_j &\neq 0 \end{aligned}$$

В результате кроме основных частот получаются обертоны и составные частоты.

Чисто колебательных спектров многоатомных молекул не существует. Из-за большой заселенности нижних вращательных состояний всегда наблюдаются колебательно-вращательные спектры. Как и в двухатомных молекулах, каждое колебательное состояние имеет свой собственный набор вращательных состояний, поэтому колебательно-вращательные спектры многоатомных молекул имеют весьма сложную структуру. При недостаточно высокой разрешающей

способности спектральных приборов вращательную структуру многоатомных молекул в газовой фазе разрешить не удается, и в спектре наблюдается только ее общий контур в виде широкой полосы. В конденсированной фазе из-за межмолекулярного взаимодействия, приводящего к смещению и уширению линий, вращательная структура вообще отсутствует, а многочисленные колебательные полосы имеют ширину порядка нескольких  $\text{см}^{-1}$ .

Любая молекула имеет свой только ей присущий колебательный спектр, состоящий из набора полос разной частоты и интенсивности. Это свойство широко используется для идентификации различных соединений. Имеются атласы и автоматизированные базы данных для спектров, с помощью которых можно отождествить любое соединение, если оно было раньше известно и если для него получен колебательный спектр. Таким образом, колебательные спектры являются как бы паспортом химических соединений.

Если рассматривать колебательные спектры родственных соединений, содержащих одинаковые структурные элементы, то в спектрах можно выделить частоты нормальных колебаний, которые характерны только для той или иной группировки атомов. Иными словами, частоты этих групп практически не зависят от их окружения в молекуле. Такие колебательные частоты называются характеристическими. Например, для гидроксильной группы OH в спиртах характерны широкие полосы поглощения в области 3100-3500  $\text{см}^{-1}$ , для карбонильной C=O группы характерны полосы в области 1600-1800  $\text{см}^{-1}$ , для ароматических соединений и соединений с сопряженной связью характерны полосы в области 1500-1600  $\text{см}^{-1}$  и т.д. Отсутствие в спектре какого-либо поглощения в области характеристической полосы говорит о том, что исследуемое соединение не может относиться к данному классу. Например, отсутствие поглощения в области 1600-1800  $\text{см}^{-1}$  говорит о том, что в молекуле нет карбонильной группы C=O.

Данному структурному элементу в молекуле, например группам CH<sub>2</sub> или CH<sub>3</sub> или определенным типам разветвления углеродных цепей, может соответствовать не одна определенная полоса или линия, а устойчивая характеристическая совокупность линий и полос, и можно ввести понятие о характеристических структурных элементах молекулы, проявляющихся в колебательных спектрах. С физической точки зрения выделение таких структурных элементов основано на том, что им

соответствуют определенные совокупности колебаний, обнаруживающиеся в колебательных спектрах по наличию характеристической совокупности линий или полос.

Как указывалось, в самом грубом приближении частота колебания зависит от силовой постоянной и от приведенной массы. Если рассматривать одну и ту же группировку, присутствующую в разных молекулах, то приведенная масса одна, а силовая постоянная будет несколько меняться из-за связи с остальной частью молекулы. Если считать, что взаимодействия между атомными группами примерно сохраняются, то и частота колебаний данной группы будет сохраняться.

Приведем некоторые качественные соображения. Прежде всего ясно, что частоты какой-либо группы будут характеристичны лишь в том случае, когда они сильно отличаются от собственных частот оставшейся части молекул. Если это условие не выполняется, то вследствие резонанса колебания двух частей молекулы будут перемешиваться и, следовательно, колебания данной группы будут сильно зависеть от окружения.

Рассмотрим группу C-X в углеводородной молекуле (X – атом С или Н). Ее колебания будут характеристичными, если их частоты сильно отличаются от всевозможных частот углеводородного скелета. Частоты валентных колебаний C-C, а также всевозможных деформационных колебаний C-C-C, C-C-H, H-C-H углеводородной цепочки расположены в довольно узком интервале  $\sim 800\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ . Для того, чтобы собственная частота группы C-X не попала в этот интервал, нужно, чтобы группа C-X сильно отличалась от фрагмента C-C либо по приведенной массе, либо по силовой постоянной. Первый случай реализуется для валентных колебаний группы C-H или N-H. Приведенная масса таких осцилляторов

$$\mu = \frac{m_H m_C}{m_H + m_C} \approx m_H$$

и значительно меньше приведенной массы осцилляторов C-C. Вследствие этого частоты валентных колебаний с участием атома водорода сильно отличаются от частот углеводородного скелета и располагаются вблизи  $3000 \text{ см}^{-1}$ . Так как окружение группировок может меняться, то и частоты могут немного варьироваться, поэтому указываются диапазоны из изменения.

На характеристические частоты влияет кратность связи. При увеличении кратности связи взаимодействие между атомами увеличивается. Например, имеет место пропорциональная корреляция силовой постоянной и кратности связи. Например, силовые постоянные C-C, C=C и C≡C имеют значения  $4,6 \cdot 10^5$ ,  $10 \cdot 10^5$ ,  $15 \cdot 10^5$  дин/см, т.е.  $K_{C-C}:K_{C=C}:K_{C\equiv C}=1:2:3$ .

Еще одним фактором, влияющим на характеристические частоты, является колебательное взаимодействие при совпадении основной частоты одного колебания с обертоном другого колебания. Частоты колебаний многоатомных молекул, принадлежащих основному, составному тону или обертону, случайно могут оказаться близкими. Вследствие взаимодействий указанных колебаний соответствующие уровни энергии смещаются в противоположных направлениях. Между компонентами образовавшегося дублета наблюдается перераспределение интенсивностей. Это явление называют резонансом Ферми.

## Порядок выполнения работы

Работа выполняется на ИК-фурье-спектрометре Frontier (см. стр. 15).

1. Получить у преподавателя или лаборанта образцы двух соединений для их идентификации по спектрам поглощения. При этом указывается их состав (структурная формула), но неизвестно, к какому из образцов они относятся.
2. Подготовить образцы к работе. В случае жидкого образца нанести 1-2 капли на кристаллическую пластинку NaCl или KBr, закрыть его второй пластинкой и осторожно, чтобы не раздавить пластинку из NaCl или KBr, соберите кювету. В случае летучих жидкостей следует использовать неразборные герметические кюветы постоянной толщины. Для твердых образцов, когда они анализируются в виде взвеси в вазелиновом масле, сначала обычно записывают спектр вазелинового масла, чтобы в дальнейшем исключить его полосы поглощения из спектра взвеси. Для этого зажимают 1-2 капли вазелинового масла между кристаллическими пластинками и записывают спектр. Затем приготавливается взвесь исследуемого образца в вазелиновом масле и регистрируется спектр.

3. Подключить электропитание к прибору с помощью переключателя на задней панели прибора. Прибор будет инициализироваться, что займет около 2 минут. Индикатор на передней части прибора отображает информацию об инициализации прибора.
4. Включить компьютер кнопками на системном блоке и мониторе.
5. Нажать «Frontier».
6. Загрузить программу, введя «Spectrum», затем «Analyst».
7. Ввести параметры регистрации спектра в верхнем меню:
  - область спектра: начало ( $\text{см}^{-1}$ ): «4000»; конец ( $\text{см}^{-1}$ ) «450»;
  - накопление: «4 скана»;
  - ID образца: «имя файла»;
  - описание: «описание образца»;Выбрать «Установки», «Прибор» и установить «Разрешение» -  $4 \text{ см}^{-1}$
8. Убедиться, что в кюветном отделении на пути луча ничего нет и нажать «Спектр фона» для того, чтобы сканировать спектр фона (без образца).
9. Поместить кювету с исследуемым веществом в кюветное отделение.
10. Ввести ID образца «Имя файла» и «Описание» образца.
11. Нажать «Сканировать». На экране монитора появиться изображение спектра в координатах «T, %» и «Волновое число,  $\text{см}^{-1}$ ».
12. Отметить пики, выбрав «Вид» и «Отметить пики».
13. В меню «Обработка», «Таблица пиков» отображаются пики в координатах: X ( $\text{см}^{-1}$ ) и Y (%T).
14. Убрать кювету. Закрыть кюветное отделение.
15. Соотнести характеристические частоты и функциональные группы исследуемых соединений, используя прилагаемые таблицы характеристических частот, и идентифицировать образцы.
16. Для подтверждения правильности идентификации использовать процесс «Поиск», чтобы провести его во включенных библиотеках спектров. Для этого следует отобразить и выбрать папку «Просмотр образца», выбрать «Поиск» из меню «Обработка». Процесс поиска осуществляется, и результаты отображаются на вкладке «Поиск» в «Области просмотра». Результаты поиска исходных спектров (то есть наилучшие совпадения для каждого спектра по очереди)

сведены в таблицу в верхнем левом секторе вкладки «Поиск». «Список спектров» с наилучшими результатами (совпадения) приведен в виде таблице в верхнем правом секторе вкладки «Поиск».

17. В отчет о проделанной работе включить полученные спектры исследуемых соединений, их структурные формулы и характеристические частоты функциональных групп, по которым проводилась идентификация соединений.

Таблица. Характеристические частоты колебаний

№ п/п	Связи	Молекулы и группы	Частоты, см <sup>-1</sup>
		<b>Связи с водородом</b>	
1	C—H	Алифатические соединения R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> CH	2 890 ± 10
2		Алифатические соединения R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2 926 ± 10 2 853 ± 10 1 465 ± 20
3		Алифатические соединения RCH <sub>3</sub>	2 962 ± 10 2 872 ± 10 1 450 ± 20 1 375 ± 5
4	C—H	Алкены —CH=CH— (транс)	3 040÷3 010 970÷960 1 310÷1 295
5	C—H	Алкены —CH=CH— (цис)	3 040÷3 010 ~ 690
6	C—H	Алкены —CH=CH <sub>2</sub> (винил)	3 040÷3 010 3 095÷3 075 995÷985 915÷905 1 420÷1 410 1 300÷1 290
7	C—H	Алкены CR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	3 095÷3 075 895÷885 1 420÷1 410
8	C—H	Алкены CR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> =CHR <sub>3</sub>	3 040÷3 010 840÷790
9	C—H	≡C—H C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , HCN	3 300
10	C—H	Ароматические соединения а) пять соседних незамещенных атомов водорода б) четыре незамещенных атома водорода в) три незамещенных атома водорода г) два незамещенных атома водорода д) один незамещенный атом водорода	~ 3 030 770÷730 710÷690 770÷735 810÷750 860÷800 900÷860
11	N—H	Вторичные амины R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> NH	3 500÷3 300 1 650÷1 550
12		Первичные амины RNH <sub>2</sub>	3 500÷3 400 3 400÷3 300 1 650÷1 590
13	O—H	Спирты: 1. Свободная группа OH 2. Группа OH, связанная водородной связью	3 650÷3 590 3 570÷2 500
14	P—H	Фосфорорганические соединения	2 440÷2 350
15	S—H	Органические соединения, содержащие серу	2 600÷2 550
16	Si—H	Кремнеорганические соединения	2 300÷2 100

Продолжение таблицы

№ п/п	Связи	Молекулы и группы	Частоты, см <sup>-1</sup>
<b>Простые связи</b>			
17	C—F	Фторпроизводные органических соединений	1 400÷1 000
18	C—Cl	Хлорпроизводные органических соединений	800÷600
19	C—Br	Бромпроизводные органических соединений	600÷500
20	C—I	Иодопроизводные органических соединений	~ 500
21	C—S	Органические соединения, содержащие серу	700÷570
22	C—N	Первичные ароматические амины	1 340÷1 250
23	C—N	Вторичные ароматические амины	1 350÷1 280
24	C—N	Третичные ароматические амины	1 360÷1 310
25	C—O	CH <sub>3</sub> OH	1 034
26	O—O	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	877
27	N—N	H <sub>2</sub> N · NH <sub>2</sub>	876
28	C—C	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1 250 ± 5 1 250÷1 200
29	C—C	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1 170 ± 5 1 170÷1 140
30	C—C	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	~ 950 ~ 1 140 ~ 1 170
31	C—C	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	~ 925 1 250÷1 200
<b>Двойные связи</b>			
32	C=C	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}_1 \quad \text{H} \end{array}$	1 648÷1 638
33	C=C	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}_1 \quad \text{H} \end{array}$	1 658÷1 648
34	C=C	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{R}_1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{R}_1 \end{array}$	1 678÷1 668
35	C=C	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{R}_1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}_1 \quad \text{H} \end{array}$	1 662÷1 652
36	C=C	$\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	1 675÷1 665
37	C=C	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_1 \quad \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_3 \end{array}$	1 675÷1 665
38	C=C	Связь, сопряженная с фенилом	~ 1 625
39	C=C	Связь, сопряженная с C=O или C=C	~ 1 600

Продолжение таблицы

№ п/п	Связи	Молекулы и группы	Частоты, см <sup>-1</sup>
40	C=C	Насыщенные алифатические альдегиды $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	1 740÷1 720
41	C=O	Ненасыщенные альдегиды	1 705÷1 660
42	C=O	Замещенные кетоны с открытой цепью $\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{R} \end{array}$	1 725÷1 705
43	C=O	Ненасыщенные кетоны	1 685÷1 663
44	C=O	Арилкетоны $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{O}$   R	1 700÷1 680
45	C=O	$\alpha$ -дикетоны $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{C}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	1 730÷1 710
46	C=O	$\beta$ -дикетоны (фенольные) $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}_2-\text{C}- \\    \quad    \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$	1 640÷1 540
47	C=O	Насыщенные алифатические кислоты $\begin{array}{c} \text{HO} \\   \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	1 725÷1 700
48	C=O	Ароматические карбоновые кислоты	1 700÷1 680
49	C=O	Нормальные насыщенные сложные эфиры $\begin{array}{c} \text{RO} \\   \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	1 750÷1 735
50	C≡N	Соединения с открытой цепью	1 690÷1 640
51	C≡N	$\alpha, \beta$ -ненасыщенные соединения с открытой цепью	1 680÷1 630
52	C≡N	Сопряженные циклические соединения	1 660÷1 480
53	N=N	—N=N—	1 630÷1 575
54	N=O	Нитриты —O—N=O а) трансформа б) цисформа	1 681÷1 655 1 625÷1 613
55	$-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	Нитраты R—O—NO <sub>2</sub>	1 650÷1 610 1 300÷1 250
56	$\text{N}=\text{O}$	R—NO <sub>2</sub>	1 560÷1 500 1 370÷1 300
57	S=O	Сульфооксиды —S=O	1 060÷1 020
58	S=O	Сульфоны —SO <sub>2</sub> —	1 160÷1 140 1 350÷1 300

Продолжение таблицы

№ п/п	Связи	Молекулы и группы	Частоты, см <sup>-1</sup>
		<b>Тройные связи</b>	
59	C≡C	R—C≡C—H	2 140÷2 100
60	C≡C	R—C≡C—R	2 260÷2 190
61	C≡N	Нитрилы —C≡N	2 300÷2 210
62	N≡N	Азиды	2 160÷2 120
		<b>Циклические системы</b>	
63		Производные циклопропана $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$	865 1 020÷1 000
64		Производные циклобутана	1 000÷866
65		Производные циклогексана	1 005÷925 1 055÷1 000

## Контрольные вопросы

1. Какие колебания молекулы называются нормальными?
2. Какие колебания молекулы называются валентными, а какие – деформационными? Привести примеры.
3. Чему равна колебательная энергия многоатомной молекулы?
4. Сколько колебательных степеней свободы у молекулы, содержащей  $N$  атомов?
5. Запишите правила отбора для колебательных переходов многоатомной молекулы.
6. Что такоe характеристичность колебаний?
7. Что называется резонансом Ферми?
8. На чём основываются аналитические применения колебательных спектров?
9. В чём основные преимущества фурье-спектрометров?
10. Нарисуйте принципиальную схему фурье-спектрометра.

## Список рекомендуемой литературы

1. М.А. Ельяшевич Атомная и молекулярная спектроскопия: Молекулярная спектроскопия. Издательство: Либроком, 2014.
2. Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 2008.
3. Л.В. Левшин, А.М. Салецкий Оптические методы исследования молекулярных систем. М.: Изд-во МГУ, 1994.
4. Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2012.
5. Молекулярная спектроскопия: основы теории и практика, под ред. Ф.Ф. Литвина, М.: НИЦ Инфра-М, 2013.