

Глава 3

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Для использования ИК-спектров при определении структуры новых органических соединений надо уметь их интерпретировать. Сделать точное отнесение полос поглощения сложной органической молекулы практически невозможно. На практике ИК-спектры обычно используют для определения наличия в молекуле определенных связей путем нахождения полосы поглощения в области характеристических волновых чисел (см. табл. 1.1).

Редко бывает, что о строении соединения ничего не известно. Возможные направления реакции предполагают образование нескольких конкретных структур. ИК-спектр продукта реакции помогает подтвердить одну из них с учетом отличий в их строении.

Использование в структурных исследованиях, наряду с ИК-спектроскопией, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрии и других методов позволяет более точно определить структуру соединения.

3.1. КОРРЕЛЯЦИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ СО СТРУКТУРОЙ МОЛЕКУЛ

Корреляцию ИК-спектров со структурой молекул проводят с учетом смещения и изменения формы полос поглощения, которые обуславливаются сопряжением, индуктивным эффектом, водородными связями, стерическими эффектами, т.е. окружением конкретной связи. Более тонкие корреляции возможны при сравнении ИК-спектров ряда близких по структуре соединений. Совпадение ИК-спектра неизвестного соединения с ИК-спектром соединения с известной

структурой свидетельствует об идентичности их строения, кроме энантиомеров (*d*- и *l*-изомеров).

Присутствие в молекуле какой-либо связи подтверждается наличием полосы поглощения в области характеристических волновых чисел. Например, валентные колебания О-Н-связи спиртов поглощают в области $3700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. Конечно, в этой области поглощают и другие связи (например, N-H), но если в структуре они не ожидаются, полоса поглощения в данной области подтверждает наличие спиртового гидроксила. При этом в ИК-спектре должна быть и полоса поглощения валентных колебаний С-О-связи спиртов. Например, в ИК-спектре этанола (рис. 3.1) наблюдаются полосы поглощения при 1050 см^{-1} и 3350 см^{-1} , обусловленные поглощением валентных колебаний связей С-О и О-Н соответственно. Отсутствие полос поглощения в ожидаемых областях свидетельствует об отсутствии данной связи в структуре соединения. Однако иногда структурные особенности могут сильно уменьшить интенсивность и уширить полосу поглощения так, что она может оказаться незаметной.

Эффект сопряжения вызывают ароматические и гетероароматические циклы, кратные связи, а также атомы, имеющие неподеленные электронные пары, расположенные через одну одинарную связь.

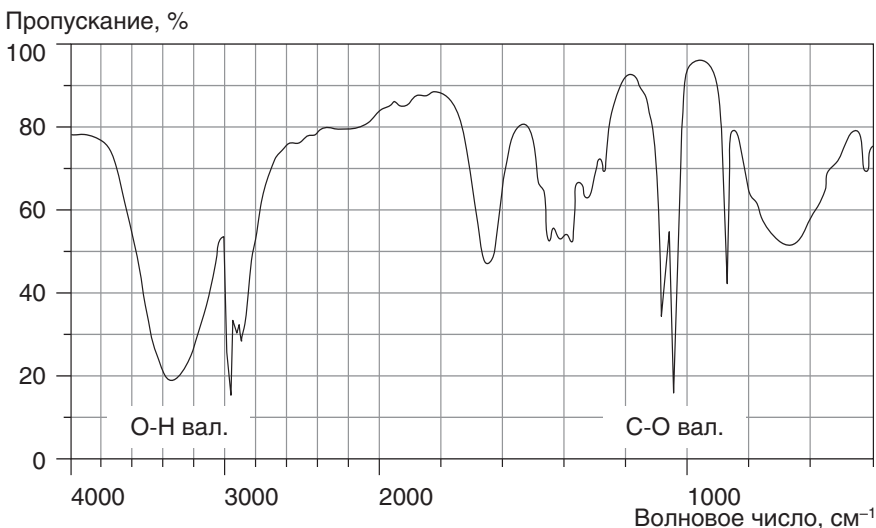
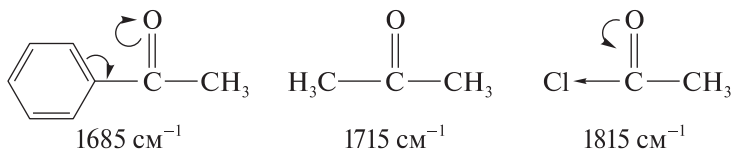


Рис. 3.1. Инфракрасный спектр этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

Например, сопряжение C=O-связи с фенильной группой в ацетофеноне приводит к делокализации π -электронов, что уменьшает ее двоевязанность (уменьшает энергию связи). По закону Гука это приводит к смещению полосы поглощения в сторону меньших значений волновых чисел по сравнению с ацетоном.



Индуктивный эффект также влияет на силовую постоянную связи и может вызвать смещение полосы поглощения. Например, в хлорангидриде уксусной кислоты полоса поглощения C=O-связи смещена в сторону больших значений волновых чисел по сравнению с ацетоном, поскольку индуктивный эффект атома хлора значительно превалирует над эффектом сопряжения, увеличивая двоевязанность и энергию связи.

Образование водородной связи также влияет на силовые постоянные связей. Например, при образовании водородной связи O—H...O=C происходит уменьшение силовых постоянных обеих связей. Поэтому полоса поглощения валентных колебаний O—H-связи смещается в сторону меньших значений волновых чисел, в ту же сторону (хоть и в меньшей степени) смещается полоса поглощения C=O-связи. Чем сильнее водородная связь, тем больше смещение. При этом происходит также увеличение интенсивности полосы поглощения O—H-связи, поскольку увеличивается дипольный момент.

Стерические эффекты обычно заключаются в невозможности образования водородной связи или сопряжения. Например, ИК-спектр 2,6-ди-трет-бутилфенола содержит поглощение только свободной O—H-связи, поскольку объемные трет-бутильные группы не дают возможности образования водородной связи. При образовании внутримолекулярной водородной связи наибольшее смещение в сторону меньших значений волновых чисел наблюдается при стерической возможности образования 6-членной структуры, как в *o*-гидроксиацетофеноне. Полосы поглощения O—H-связей с внутримолекулярной водородной связью не изменяются при разбавлении растворов, а с межмолекулярной водородной связью уменьшаются и могут при сильном разбавлении перейти в полосы поглощения свободной связи.

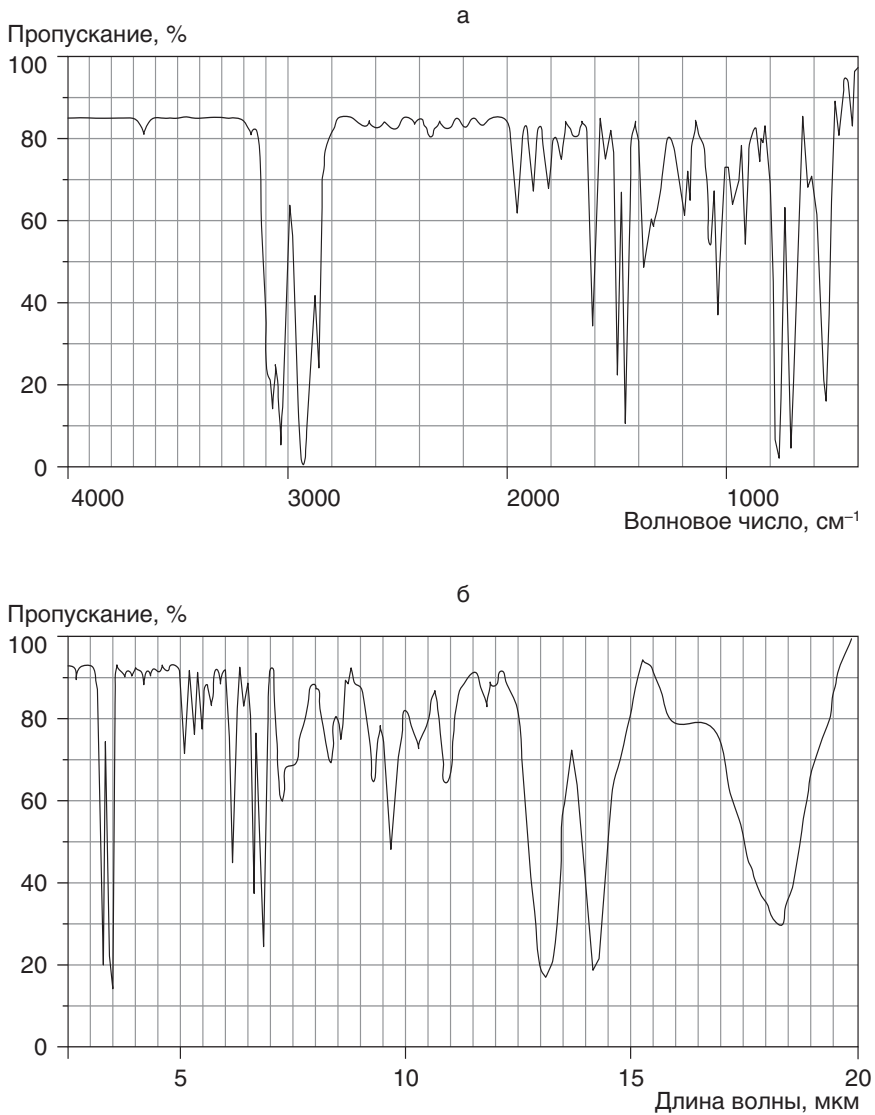
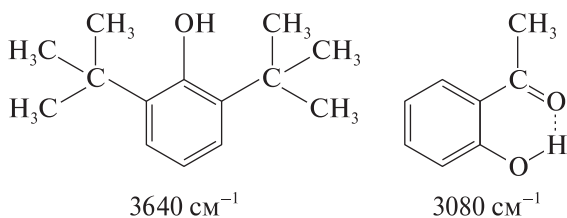


Рис. 3.2. Инфракрасный спектр полистирола: а) — по осям координат: пропускание, %; волновое число (см^{-1}); б) — по осям координат: пропускание, %; длина волны, $\mu\text{м}$



В структурных исследованиях более желательное использование ИК-спектров твердых образцов, поскольку в ИК-спектрах растворов проявляются поглощение самого растворителя, таутомерные превращения и сольватационные эффекты.

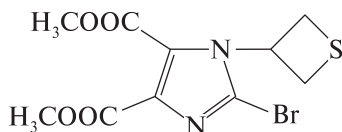
ИК-спектры могут быть записаны как зависимость пропускания или поглощения от волновых чисел или длин волн. Поэтому сравниваемые ИК-спектры должны быть в одинаковых координатах. Записанные в разных координатах ИК-спектры отличаются, например, ИК-спектры полистирола, часто применяемого в качестве иммерсионной жидкости вместо вазелинового масла (рис. 3.2).

Волновые числа прямо пропорциональны частоте колебаний и обратно пропорциональны длинам волн. Поэтому в структурных исследованиях наряду с выражением «смещение в сторону больших значений волновых чисел» возможно использование выражения «смещение в сторону больших частот» или «смещение в высокочастотную область», что соответствует также выражениям «смещение в сторону меньших длин волн» или «смещение в коротковолновую область».

3.2. ТИПОВЫЕ СИТУАЦИОННЫЕ ЗАДАЧИ С ОТВЕТАМИ

1. Нахождение полос поглощения колебаний связей в ИК-спектрах.

Пример 1. В ИК-спектре диметилового эфира 2-бром-1-(тиетанил-3)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (рис. 3.3) найдите полосы поглощения валентных колебаний связей C-O, C=O и C-H. Опишите их.



Ответ. ИК-спектр, $\bar{\nu}$, cm^{-1} : 2950 (C-H вал.), 1729 (C=O вал.) и 1224 (C-O вал.).

Пример 2. В ИК-спектре ди(фенилэтилиденгидразида) 2-бром-1-(тиетанил-3)имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты (рис. 3.4) найдите