

Л.А. Казицина

Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Л11

Л11 **Л.А. Казицина**
Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицина – М.: Книга по Требованию, 2023. – 262 с.

ISBN 978-5-458-28149-2

ISBN 978-5-458-28149-2

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ся, что она будет полезна и для исследователей, которые соприкасаются в своей работе со спектральными методами изучения органических соединений; книга может быть использована ими и в качестве справочника, поскольку содержит достаточно полный корреляционный материал.

При подготовке руководства мы получали неоценимую помощь со стороны многих наших коллег, которые приняли активное участие в усовершенствовании курса. Мы рады выразить сердечную благодарность всем, кто в тот или иной период помогал созданию книги. Мы также приносим сердечную признательность всем товарищам, прочитавшим рукопись и сделавшим много ценных критических замечаний.

Мы будем признательны за предложения, направленные на улучшение книги в отношении фактического материала, интерпретации данных и способа изложения.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Среди многообразных физических методов, которые применяются при исследовании строения органических молекул, наибольший интерес представляет взаимодействие вещества с электромагнитным излучением в широком интервале частот, начиная с радиоволн и кончая γ -лучами, т. е. по всему электромагнитному спектру. При этом происходит изменение энергии молекул, которое определяется соотношением Бора

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{н}} = h\nu,$$

где ΔE — изменение энергии системы; $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{н}}$ — энергия системы в конечном и начальном состояниях; h — постоянная Планка; ν — частота излучения.

Если энергия конечного состояния выше энергии начального состояния ($E_{\text{к}} > E_{\text{н}}$), т. е. ΔE положительно, это соответствует поглощению излучения и, наоборот, при отрицательном значении ΔE , т. е. $E_{\text{к}} < E_{\text{н}}$, происходит излучение энергии. В первом случае мы имеем дело со спектрами поглощения, во втором — с эмиссионными спектрами.

Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано либо волновыми, либо энергетическими параметрами. Волновой параметр может быть выражен *длиной волны* λ (в $\text{\AA}$; нм; ммк; мк; см; м) или *частотой колебания*, $\bar{\nu}$ сек $^{-1}$, которые связаны между собой уравнением

$$\bar{\nu} = \frac{c}{\lambda},$$

где c — скорость света.

Часто употребляют *волновое число* (называемое также *частотой*), измеряемое в обратных сантиметрах см $^{-1}$:

$$\nu = \frac{1}{\lambda}.$$

Энергия переходов между двумя энергетическими уровнями может быть измерена в электрон-вольтах (эв) или калориях (кал).

Связь между энергетическими и волновыми параметрами выражается следующими соотношениями:

$$\lambda \text{ нм} = \frac{10^7}{\nu} \text{ см}^{-1} = \frac{28591,2}{E} \text{ ккал/моль} = \frac{1239,81}{E} \text{ эв};$$

$$\nu \text{ см}^{-1} = 0,349758 \cdot 10^3 \cdot E \text{ ккал/моль} = 8,06575 \cdot 10^3 \cdot E \text{ эв} = \frac{10^7}{\lambda} \text{ нм};$$

$$E \text{ ккал/моль} = 23,0609 \cdot E \text{ эв} = 2,85912 \cdot 10^{-3} \cdot \nu \text{ см}^{-1} = \frac{28591,2}{\lambda} \text{ нм};$$

$$E \text{ эв} = 0,123981 \cdot 10^{-3} \cdot \nu \text{ см}^{-1} = 4,33634 \cdot 10^{-2} \cdot E \text{ ккал/моль} = \frac{1239,81}{\lambda} \text{ нм}.$$

Например, длине волны 400 нм соответствует волновое число $25\,000 \text{ см}^{-1}$, энергия 3,100 эв/молекулу или 71,5 ккал/моль.

В табл. 1 приведен полный спектр электромагнитных волн, который выражен как в энергетических единицах (в электрон-вольтах), так и в волновых параметрах.

Электромагнитный спектр

Таблица 1

Излучение	λ , см	E , эв	Процессы, происходящие при поглощении или излучении
γ -Лучи	10^{-11} — 10^{-8}	$\sim 10^7$	Изменения в энергетическом состоянии ядер (спектроскопия γ -резонанса)
Рентгеновские лучи	10^{-8} — 10^{-6}	$\sim 10^5$	Изменения в энергетическом состоянии внутренних электронов атомов (рентгеноспектроскопия)
Ультрафиолетовое и видимое	10^{-6} — 10^{-4}	~ 10	Изменения энергетического состояния внешних электронов (электронные спектры)
Инфракрасное	10^{-4} — 10^{-2}	$\sim 10^{-1}$	Колебания атомов в молекуле (колебательные спектры)
Микроволновое	10^{-1} — 10^1	$\sim 10^{-3}$	Колебания атомов в кристаллической решетке; изменения вращательного энергетического состояния
Радиоволны	>100	$<10^{-6}$	Изменения энергетического состояния спинов ядер и электронов (спектроскопия ЯМР, ЭПР)

Электромагнитный спектр простирается от γ -лучей с длиной волны 10^{-10} см до радиоволн с длиной волны порядка 10^5 см ; таким образом, длины волн изменяются по электромагнитному спектру на 15 порядков. Энергия по спектру также отличается на 15 порядков и изменяется от 10^7 эв и более для жестких лучей до 10^{-8} эв для радиоволн.

Высокоэнергетическая область спектра начинается γ -лучами с энергией 10^7 эв и более и длиной волны порядка 10^{-11} см . Это излучение вызывает изменение в энергетическом состоянии ядер, и излучение его дает возможность получить сведения о ядерных силах и взаимодействиях (область спектроскопии гамма-резонанса).

Энергия порядка сотен тысяч электрон-вольт (длина волны 10^{-8} см) соответствует рентгеновским лучам, при действии которых происходит изменение энергетического состояния внутренних электронов атома, расположенных вблизи ядра. Изучение этого взаимодействия дает возможность определить энергию связи внутренних электронов (область рентгеноспектральных исследований).

Энергия порядка десятков электрон-вольт (длина волны более 10^{-8} см) отвечает ультрафиолетовой и видимой областям спектра и соответствует изменению энергии валентных электронов (область электронной спектроскопии).

Следующая, инфракрасная, область простирается от 10^{-4} до 10^{-2} см. Энергия в этой области соответствует энергии переходов между колебательными уровнями атомов в молекулах и составляет доли электрон-вольта (область колебательной спектроскопии).

К инфракрасной области примыкает микроволновая область. Микроволновое поглощение связано с изменением энергии вращения атомов в молекуле и с колебаниями атомов в кристаллической решетке (область микроволновой спектроскопии).

Далее идет область радиоспектроскопии (область спектроскопии ядерного магнитного резонанса, ядерного квадрупольного резонанса и электронного парамагнитного резонанса).

Вся область электромагнитного спектра не может быть исследована при помощи одного типа приборов. Экспериментальные методы, используемые в спектроскопии, значительно изменяются при переходе от одной области к другой, однако основные принципы остаются теми же.

Для наблюдения спектров поглощения при любых длинах волн необходимы следующие основные элементы:

- 1) источник света (излучения);
- 2) кювета с образцом;
- 3) приспособление, позволяющее выделять монохроматическое излучение;
- 4) приемник, с помощью которого измеряется интенсивность излучения, прошедшего через образец;
- 5) регистрирующее устройство.

Область электромагнитного спектра, которая изучается при помощи спектральных приборов, основанных на оптическом методе разложения излучения, называется областью оптических спектров.

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ

Оптические спектры простираются от далекой инфракрасной области, граничащей с микроволновой областью, до рентгеновских лучей (табл. 2).

Принципиальная схема прибора для исследования оптических спектров приведена на рис. 1.1.

Однако не существует одного и того же источника, приемника излучения и оптического материала для измерения спектров поглощения в диапазоне $100—100\,000\text{ см}^{-1}$. В зависимости от используемых материалов весь диапазон электронных спектров делится на четыре области.

1. Область $50—1200\text{ Å}$ (область Лаймана). Исследуется при помощи дифракционных решеток, поскольку для нее не существует

Область оптических спектров

Таблица 2

в см ⁻¹ 10 100 500 1000 2000 5000 10000 50000 100000										
СПЕКТРАЛЬ- НАЯ ОБЛАСТЬ	И Н Ф А К Р А С Н А Я						ВИДИМАЯ	УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ		
	ДАЛЕКАЯ	ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ			БЛИЗКАЯ	СРЕДНЯЯ		ОБЛАСТЬ ШУМАНА	ОБЛАСТЬ ЛАЙМАНА	
МАТЕРИАЛ ОПТИКИ	Дифракционные решетки									
	КBr CaF ₂									
	Стекло									
	NaCl									
	К в а р ц									
	CsI LiF CaF ₂									
λ 1000 100 20 10 μ 5 2 10000 Å 4000 2000 1000										

прозрачного материала. Эта область не имеет практического значения для исследования органических соединений.

2. *Область 1200—1850 Å (область Шумана).* Для этой области используется флуоритовая оптика, источником излучения служат разрядные трубки высокого напряжения, наполненные водородом или гелием. Приемником излучения являются специальные фотопластины. Для измерения спектров поглощения в области Шумана необходима вакуумная техника или работа в атмосфере азота (до 1450 Å азот прозрачен). Область Шумана в настоящее время имеет ограниченное применение для исследования органических соединений.

3. *Область 1850—4000 Å — средняя ультрафиолетовая область.* Материал оптики — кварц, источник излучения — водородная лампа, приемник излучения — фотоэлементы. Широко используется при изучении строения и свойств органических соединений.

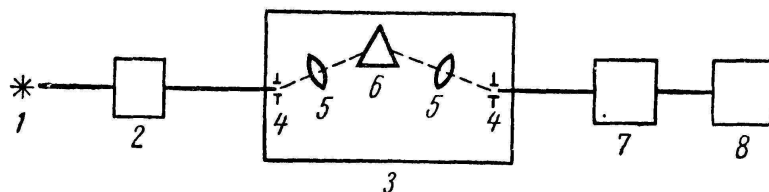


Рис. I.1. Схема спектрального прибора:

1 — источник излучения; 2 — кювета с образцом; 3 — монохроматор; 4 — входная и выходная щели монохроматора; 5 — фокусирующая оптика; 6 — диспергирующая оптика — призма или дифракционная решетка; 7 — приемник излучения; 8 — регистрирующее устройство

4. *Область 4000—8000 Å — видимая область.* В качестве материала оптики используется стекло (кварц также прозрачен в этой области, но имеет меньшую дисперсию). В качестве источника излучения применяется вольфрамовая лампа, приемником излучения служит фотоэлемент. Обычно измерение спектров поглощения органических соединений в пределах 1850—10 000 Å (в средней ультрафиолетовой и видимой областях) проводится на одном приборе, снабженном кварцевой оптикой, сменными источниками и приемниками излучения.

Отечественные приборы для исследования электронных спектров выпускаются под марками СФ-4А, СФ-Д2 (неавтоматические спектрофотометры для ультрафиолетовой и видимой областей), СФ-8 и СФ-10 (автоматические спектрофотометры; первый — для ультрафиолетовой и видимой областей, второй — для видимой).

Инфракрасная область спектра также подразделяется на несколько диапазонов согласно применяемым оптическим материалам.

1. *Область 0,8—2 мк — ближняя инфракрасная область.* Материалом оптики могут служить стекло и кварц, источником излучения — лампа накаливания и тепловые источники, приемниками — фотосоппротивления, термоэлементы и болометры.

2. Область 2—40 мк — фундаментальная инфракрасная область. Используется солевая оптика — LiF (до 6 мк), CaF₂ (до 9 мк), NaCl (до 15 мк), KBr (до 27 мк), CsI (до 40 мк). Источником излучения служат силитовые стержни, приемником излучения — термоэлементы, болометры, оптико-акустические приемники. Имеет чрезвычайно большое практическое значение при исследовании органических соединений.

3. Область до 200 мк — далекая инфракрасная область. Исследуется при помощи дифракционных решеток. Для исследования строения органических соединений находит применение только в последние годы.

Дифракционные решетки могут быть использованы по всему диапазону оптических спектров, но для разных областей применяются решетки с различным количеством штрихов на 1 см (например, для области 2000 Å — 12 000 штр/см, для видимой области — 1000 штр/см, для далекой инфракрасной области — 80—300 штр/см).

Молекула имеет квантованные энергетические уровни, и ее энергия состоит из энергий электронного, колебательного и вращательного состояний:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}.$$

Поглощение излучения вызывает изменение в энергии этих состояний, в результате чего возникают электронные, колебательные и вращательные спектры.

На рис. 1.2 представлена схема энергетических уровней двухатомной молекулы. E_0 и E' — электронные энергетические уровни, соответствующие основному и первому возбужденному электронному состоянию. Каждый электронный уровень имеет набор колебательных (v) и вращательных (j) уровней.

Вращательным спектрам соответствует энергия перехода порядка 10^{-2} — 10^{-3} ккал/моль, и они находятся в далекой инфракрасной и микроволновой областях.

Колебательные спектры связаны с изменением колебательной энергии и для большинства молекул проявляются в средней и ближней инфракрасной областях (1—40 мк). Соответствующая энергия переходов составляет 1—10 ккал/моль. Колебательные уровни,

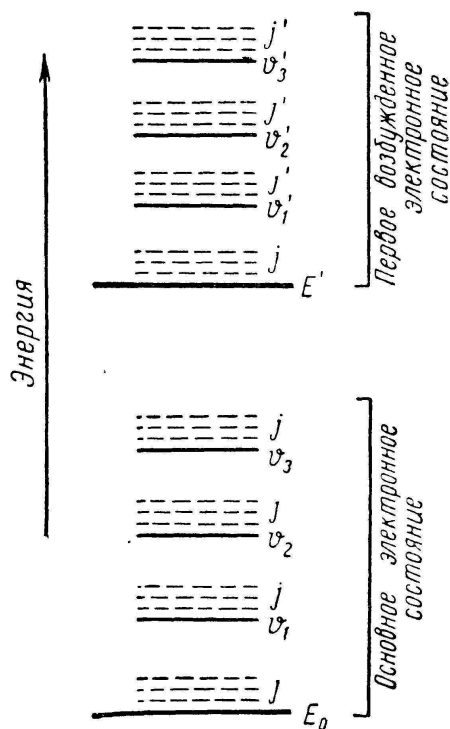


Рис. 1.2. Схема энергетических уровней двухатомной молекулы:

E — электронные уровни; v — колебательные уровни; j — вращательные уровни

между которыми происходят переходы, принадлежат основному электронному состоянию.

Электронные спектры возникают в результате переходов между электронными состояниями и наблюдаются в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях (120—1000 нм). Энергии переходов составляют более 100 ккал/моль. При поглощении такой энергии одновременно происходит изменение в колебательных и вращательных состояниях. Поэтому электронные спектры состоят из широких полос, на которых иногда видна колебательная структура. Последняя принадлежит колебательным переходам в возбужденном электронном состоянии.

ЗАКОНЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА

Для оптических спектров имеются общие законы поглощения излучения, дающие соотношение между величиной поглощения и количеством поглощающего вещества.

Первый из них, обычно приписываемый Ламберту, сформулирован Бугером в 1729 г. Этот закон выражает зависимость между поглощательной способностью и толщиной слоя вещества.

Поток параллельных лучей монохроматического света при прохождении через гомогенную поглощающую среду ослабляется по экспоненциальному закону

$$I = I_0 e^{-kd},$$

где I_0 — интенсивность падающего монохроматического излучения; I — интенсивность прошедшего монохроматического излучения; d — толщина поглощающего слоя; k — коэффициент поглощения, является индивидуальной характеристикой вещества для каждой длины волны.

Обычно пользуются логарифмической формой записи закона Бугера — Ламберта

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = k_1 d,$$

где $k_1 = 0,4343 k$, т. е. поглощающая способность вещества D (оптическая плотность) пропорциональна толщине поглощающего слоя d .

Закону Бугера подчиняются все вещества.

Второй закон, сформулированный Бером в 1862 г., выражает связь между поглощающей способностью и концентрацией поглощающего вещества в растворе: поток параллельных лучей монохроматического излучения при прохождении через раствор поглощающего вещества концентрации c ослабляется по закону

$$I = I_0 e^{-kcd},$$

или, в логарифмической форме

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = k_2 cd; \quad k_2 = 0,4343 k,$$

где k и k_2 — коэффициенты поглощения, характеризующие вещество.

В отличие от закона Бугера — Ламберта закон Бера не универсален. Отклонения от закона Бера связаны с межмолекулярными взаимодействиями в растворах.

Экспериментальное определение выполнения закона Бера для данного вещества заключается в исследовании зависимости оптической плотности от концентрации. В случае подчинения раствора закону Бера эта зависимость для различных длин волн изображается прямой линией. На рис. 1.3 приведен пример проверки закона Бера для раствора фенола в гексане.

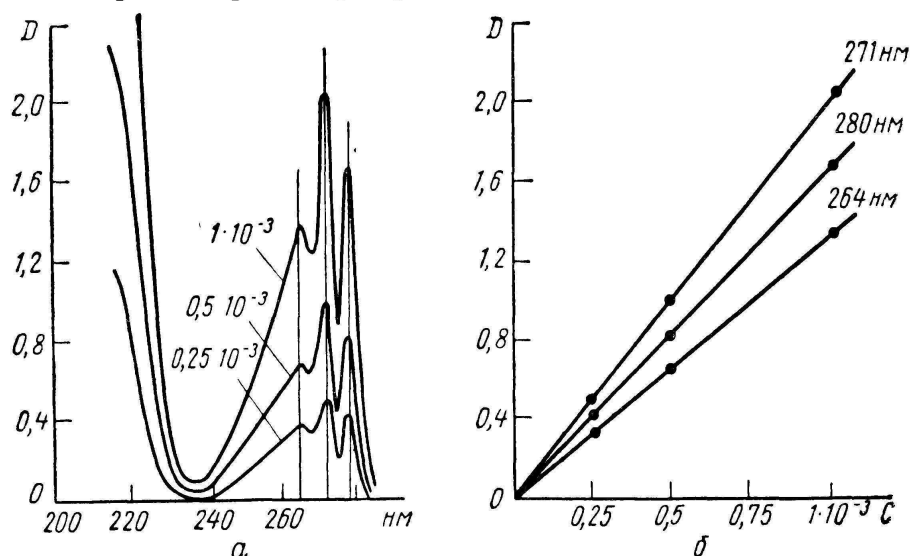


Рис. 1.3. Проверка закона Бера для раствора фенола в гексане:

a — спектры поглощения при различных концентрациях; b — зависимость оптической плотности от концентрации для длин волн 264, 271 и 280 нм

Для инфракрасной области спектра отклонения от закона Бера встречаются чаще. Это вызвано тем, что при измерении спектров поглощения веществ в инфракрасной области используются концентрированные растворы, межмолекулярные взаимодействия в которых достаточно сильны.

СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Спектральные данные записываются как зависимость коэффициента поглощения от длины волны, т. е. выражаются с помощью двух переменных величин — фактора интенсивности и фактора длины волны. Выбор наиболее подходящих выражений для этих двух факторов зависит от условий работы, области исследования, а также от дальнейшего применения полученных величин.

Параметр длин волн может быть выражен по всей области оптических спектров в обратных сантиметрах (см^{-1}) или, в зависимости

от области исследования, в ангстремах (Å), нанометрах (нм) или миллимикронах (ммк) для видимой и ультрафиолетовой областей, в микронах (мк) для инфракрасной. Относительно редко используется частота, выраженная в обратных секундах (сек⁻¹).

Фактор интенсивности может быть выражен следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} & \text{— пропускание, доля пропущенного излучения;} \\ \frac{I}{I_0} \cdot 100 & \text{— пропускание, \%;} \\ \frac{I_0 - I}{I_0} & \text{— поглощение, доля поглощенного излучения;} \\ \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100 & \text{— поглощение, \%;} \\ D = \lg \frac{I_0}{I} & \text{— оптическая плотность.} \end{aligned}$$

В инфракрасной области в ряде случаев применяют величину $\ln \frac{I_0}{I}$. Она используется при вычислении интегральной интенсивности поглощения, которая измеряется площадью под кривой, вычерченной в координатах $\ln \frac{I_0}{I}$ — ν см⁻¹.

При указанных способах выражения фактора интенсивности толщина слоя и концентрация могут быть измерены в любых единицах: толщина в мм, см; концентрация в весовых и объемных процентах, в г/л, мг/л, г/мл, мг/мл, моль/л и т. д. Если концентрация вещества выражена в молях на литр и толщина слоя в сантиметрах, то фактор интенсивности называется *молярным коэффициентом поглощения* ϵ или *экстинкцией*, и тогда закон Бера записывается в виде:

$$D = \epsilon cd, \quad \text{или} \quad \epsilon = \frac{D}{cd}.$$

В этом случае фактор интенсивности может быть отложен по оси ординат как ϵ или как $\lg \epsilon$. Последний способ используется преимущественно в ультрафиолетовой области, где интенсивность поглощения для одного вещества может изменяться на несколько порядков.

Если ширина полосы поглощения соизмерима со спектральной шириной щели прибора, то форма полосы поглощения искажается, величина молярного коэффициента поглощения не соответствует истинному значению и называется *кажущимся коэффициентом поглощения* ϵ^a .

На рис. 1.4 приведен электронный спектр фенантрена в различных координатах. Как видно из рисунка, форма кривой зависит от выбора координат, в которых проведена запись.