



Месечно списание за

Култура, Образование, Стопанство, Наука, Общество, Семейство

<http://www.kosnos.com>

проф. дхн Михаил Арnaudов

Редуциращо-диференциална процедура за обработване
на неполяризирани ИЧ-спектри

Процедурата се състои в следното:

Посредством програма за обработка на ИЧ-спектри се изваждат два спектъра, съдържащи различни концентрации на структурните единици от определена бинерна система. Условиата на фотометриране (разтворител, техники в твърдо състояние) трябва да бъдат унифицирани. Изваждането се извършва по принадлежаща на единия от компонентите ивица до пълното ѝ елиминиране в получения редуциран спектър. В сила са следните зависимости:

$$A_{11} - \kappa^{(1)}A_{12} = \varepsilon_1 b_1 c_1 - \kappa^{(1)}\varepsilon_1 b_2 c_2 = 0, \quad (1)$$

от което следва:

$$\kappa^{(1)} = (c_1/c_2) \cdot (b_1/b_2) \quad (2)$$

В уравнения (1) и (2) A_{11} и A_{12} са абсорбциите на третираната ивица в двата спектъра с честота ν_1 и абсорбируемост ε_1 ; $c_{1,2}$ и $b_{1,2}$ са съответните концентрации и дебелини на слоя; $\kappa^{(1)}$ е *редуциращият параметър*, който определя елиминирането на ивицата в получения редуциран спектър.

Аналогично уравнение може да се запише и за друга абсорбционна ивица (ν_2 , ϵ_2), принадлежаща на същия компонент:

$$A_{21} - \kappa^{(2)} A_{22} = \epsilon_2 b_1 c_1 - \kappa^{(2)} \epsilon_2 b_2 c_2 = 0$$

или

$$\kappa^{(2)} = (c_1/c_2) \cdot (b_1/b_2) \quad (3)$$

Съгласно зависимости (2) и (3):

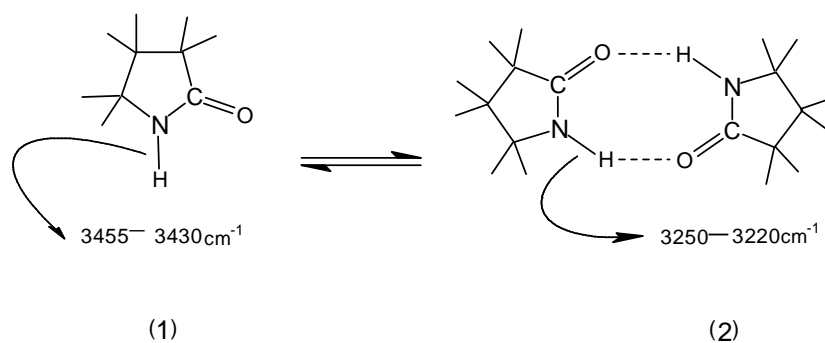
$$\kappa^{(1)} = \kappa^{(2)} \quad (4)$$

Равенство (4) означава, че елиминирането на избран абсорбционен максимум, принадлежащ на една от формите (компонент от смес, структурен фрагмент), трябва да предизвика изчезването на всички нейни ивици. Другояче казано, редуцираният спектър съответства на индивидуалния ИЧ-спектър на втората форма. За частния случай на фиксирана дебелина на слоя ($b_1 = b_2$), редуцираният коефициент отговаря на съотношението на концентрациите на двата компонента.

Пример:

Анализ на ИЧ-спектъра на 2-Пиролидон (2-Pyrrolidone) в NH-валентната област
(3500-3100 cm^{-1})

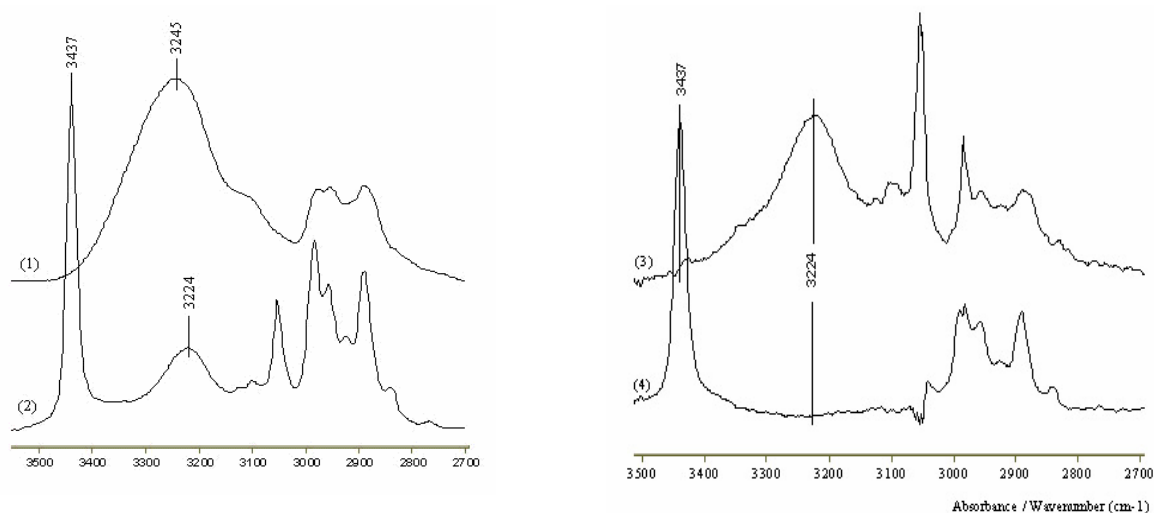
Петчленният аза-2-циклопентанон (тривиални названия 2-пиролидон или γ -бутиролактam) се характеризира с типичните за лактами NH- и C=O-валентни трептения. Поради съществуващото в 5-членния пръстен циклично напрежение NH-валентният максимум е частично отместен към високите честоти и в зависимост от разтворителя варира между 3455 cm^{-1} и 3430 cm^{-1} (фиг. 1.1).



Фиг.1

2-Pyrr формира циклични димери, свързани чрез NH...O=C междумолекулни водородни връзки (фиг. 1.2). Това води до разширение и понижаване на честотата на NH-валентната ивица. Най-ясно ефектът е изразен в течно състояние, където съществуват само цикличните структури (фиг. 1.2) и NH-валентният максимум се стабилизира около $3250-3220\text{ cm}^{-1}$

Фиг. 2.1, където е представен ИЧ-спектърът на *2-Pyrr* като течен филм между плочки от KBr, потвърждава горното твърдение. На свързаните във водородни връзки NH-групи съответствува широката ивица с максимум при 3243 cm^{-1} . Устойчивите междумолекулни водородни връзки не позволяват пълното изтегляне на показаното на фиг. 1 равновесие към свободните (несвързани) *2-Pyrr*-молекули, включително и при силно разреждени разтвори. Този факт се констатира от фиг. 2.2, където е даден ИЧ-спектърът на *2-Pyrr* в разтворител дихлорметан (CH_2Cl_2). NH-ивлицата за асоциираните амидни групи (фиг. 1.2) е при 2224 cm^{-1} , а на “свободните” NH-връзки отговаря абсорбционният максимум при 3437 cm^{-1} .



Фиг. 2.

ИЧ-спектър на 2-пиролидон, снет като течен филм (1) и 1.10^{-2} М разтвор в дихлорметан (2); редуциран спектър след елиминирание на пиковете при 3437 cm^{-1} (3) и 3224 cm^{-1} (4).

Като се има предвид, че ивицата при $3250\text{--}3220\text{ cm}^{-1}$ характеризира димерната структура (фиг. 1.2), ИЧ-спектърът на мономерния 2-Pyrr (фиг. 1.1) може да се получи изкуствено чрез прилагане на редуциращо-диференциалната процедура. За целта, от спектъра за разтвор в дихлорметан (фиг. 2.2) изваждаме съответния спектър от фиг. 2.1 докато се нулира абсорбционният максимум около 3224 cm^{-1} . При тази операция трябва да изчезнат всички ивици за димерната форма. Редукцията е представена на фиг. 2.4, при което е получен ИЧ-спектърът на неасоциирания 2-Pyrr. Ако извършим обратната процедура – елиминираме абсорбционния максимум за несвързаните във водородни връзки NH-групи при 3437 cm^{-1} (фиг. 2.3), трябва да остане спектърът на димерния 2-Pyrr. Това предположение се потвърждава от съпоставянето на спектралните криви от фиг. 2.1 и фиг. 2.3. Те са идентични с изключение на тесните абсорбционни максимуми около 3150 cm^{-1} и 2950 cm^{-1} , които се дължат на разтворителя дихлорметан.