ВСТУП

Автоматизована ідентифікація багатоатомних молекул за допомогою методів машинного розпізнавання інфрачервоних (ІЧ) спектрів є важливим напрямком досліджень і використання в різних галузях, таких як хімія, фармація, біологія та матеріалознавство. Застосування методів машинного розпізнавання дозволяє ефективно обробляти великі обсяги даних ІЧ спектрів, покращуючи швидкість і точність ідентифікації молекул. Автоматизована обробка даних також спрощує інтеграцію цих методів у виробничі та лабораторні процеси, роблячи їх більш доступними та ефективними.

Метод ІЧ спектроскопії дозволяє отримувати характеристичні вібраційні спектри для різних хімічних з'єднань. Автоматизована обробка цих спектрів за допомогою алгоритмів машинного навчання дозволяє точно ідентифікувати хімічні сполуки у зразках. Використовується для аналізу харчових продуктів, визначення їхнього хімічного складу та виявлення можливих забруднень. Автоматизована ідентифікація дозволяє забезпечити високу точність та швидкість аналізу продуктів. У фармацевтичній промисловості важливо контролювати якість вироблених лікарських препаратів. Автоматизована ідентифікація молекул за ІЧ спектрами дозволяє швидко та ефективно визначати наявність необхідних компонентів та контролювати їхні концентрації. В ІЧ області можна вивчати вібрації біомолекул, таких як білки, ДНК і РНК. Це важливо для дослідження структури та функцій біомолекул, що є важливим у біології та медицині. Автоматизована ідентифікація за ІЧ спектрами сприяє удосконаленню процесів синтезу та контролю якості матеріалів.

1. ОСНОВИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКРОСКОПІЇ

1.1 Призначення та принцип роботи інфрачервоної спектроскопії

Інфрачервона спектроскопія(ІЧ спектроскопія) — різновид молекулярної оптичної спектроскопії, оснований на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в ІЧ діапазоні: між червоним краєм видимого спектра (хвильове число 14000 см-1) і початком короткохвильового радіодіапазону (20 см-1).

ІЧ спектри виникають при поглинанні ІЧ випромінення на частотах, що збігаються з деякими власними коливальними і обертальними частотами молекул або з частотами коливань кристалічної ґратки. ІЧ спектри отримують за допомогою спектрометрів різних типів, робочий діапазон яких знаходиться в межах так званої фундаментальної ІЧ області (400 см-1 — 4000 см-1).

Інфрачервона спектроскопія належить до абсорбційних спектроскопічних методів. Базується на здатності молекул поглинати ІЧ-випромінювання із збільшенням коливальної і обертальної енергій ковалентного зв’язку.

ІЧ-ділянка спектра знаходиться приблизно від 0,8 до 200 мкм (довжини хвиль) або від 12 000 до 50,00 см-1 (хвильові числа). Цю ділянку можна розбити на декілька більш дрібних інтервалів відповідно до різних типів коливань, що мають місце, і відповідно до апаратури для їх спостереження.

Довжинам хвиль від 0,7 до 2,5 мкм відповідають валентні коливання між атомами Гідрогену та іншими атомами. Фундаментальні коливання відмічають між 2,5 і 50 мкм. Спектри поглинання у цій ділянці характерні для окремих часток, особливо інтенсивно використовують інтервал 2,5–15 мкм, де з’являється велика кількість піків поглинання функціональних груп. Смуги поглинання в інтервалі 15–50 мкм відповідають деформаційним коливанням важких атомів і груп атомів. Поглинання у далекій ІЧ-ділянці відповідає НЧ-коливанням та обертанням і аналітично широко не застосовуються.

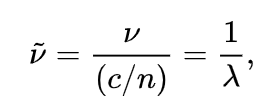
ІЧ-спектри представляють двома способами: по осі ординат відкладають пропускання у відсотках, а вісь абсцис може бути калібрована у мкм (довжини хвиль) або см-1 (хвильові числа) залежно від вибору апаратури для реєстрації спектрів. ІЧ-спектри служать джерелом інформації про структуру молекулярних сполук і широко застосовуються для ідентифікації органічних речовин.

Інфрачервона спектроскопія із хвильовими числами менше 100 см-1 при поглинанні органічною молекулою перетворюється на енергію обертання. Поглинання є квантованим, тому обертальний спектр молекул складається із дискретних ліній.

Випромінювання в інтервалі 10 000-100 см-1 при поглинанні перетворюється органічною молекулою на енергію коливань. Це поглинання також квантоване, але коливальний спектр складається не з ліній, а зі смуг, оскільки кожний коливальний перехід супроводжується змінами обертальних станів.

Поглинання смуг у спектрах позначається через хвильові числа �¯, які вимірюють у зворотних сантиметрах см-1; ця одиниця є прямо пропорційною енергії коливання, а шкали спектрометрів є лінійними відносно см-1. Хвильові числа також називають "частотами". Це неправильно, оскільки хвильові числа �¯ у см-1 дорівнюють 1⋅104/� у мкм, а частоти � у Гц дорівнюють �/� у см, де � - *c* швидкість світла.

ІЧ-спектроскопія базується на явищі поглинання хімічними речовинами інфрачервоного випромінювання з одночасним збудженням коливань молекул. Інфрачервоне випромінювання є [електромагнітною хвилею](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%95%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B0%D0%B3%D0%BD%D1%96%D1%82%D0%BD%D0%B5_%D0%B2%D0%B8%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%BC%D1%96%D0%BD%D1%8E%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%BD%D1%8F) та характеризується [довжиною хвилі](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%BE%D0%B2%D0%B6%D0%B8%D0%BD%D0%B0_%D1%85%D0%B2%D0%B8%D0%BB%D1%96) λ, [частотою](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A7%D0%B0%D1%81%D1%82%D0%BE%D1%82%D0%B0) ν і хвильовим числом �, які пов'язані такою залежністю:



де c — швидкість світла, а *n* — показник заломлення середовища.

У спектроскопії поглинання, частковим випадком якої є ІЧ-спектроскопія, відбувається поглинання молекулами фотонів певної енергії, яка пов'язана з частотою електромагнітної хвилі через сталу Планка:



При поглинанні фотона відбувається збудження — збільшення енергії молекули: вона переходить із основного коливального стану  в деякий збуджений коливальний стан  так, що енергетична різниця між цими рівнями дорівнює енергії фотона.



Енергія поглинутого інфрачервоного випромінювання витрачається на збудження коливальних переходів для речовин у конденсованому стані. Для газів поглинання кванта ІЧ-випромінювання викликає коливальні й обертальні переходи.

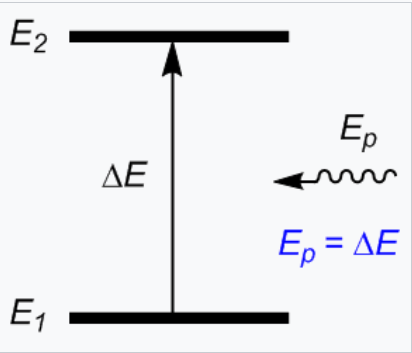


Рис. 1.1. Поглинання електромагнітного випромінювання

Інфрачервона спектроскопія займається головним чином вивченням молекулярних спектрів, оскільки в ИК-області розташована більшість коливальних і обертальних спектрів молекул. Дослідження будови молекул і інших об'єктів методами інфрачервоної спектроскопії має на увазі отримання відомостей про параметри молекулярних моделей і математично зводиться до рішення зворотних спектральних задач. Рішення таких задач здійснюється послідовним наближенням шуканих параметрів, розрахованих за допомогою спеціальної теорії спектральних кривих до експериментальних.

Інфрачервона спектроскопія дозволяє ідентифікувати просторові ізомери, вивчати всередині- і міжмолекулярні взаємодії, характер хімічних зв'язків, розподіл зарядів в молекулах, реєструвати короткоживучі (час життя до 106с) частинки, отримувати дані для обчислення термодинамічних функцій, встановлення форми нормальних коливань, розподіл коливальної енергії по мірах свободи, положення смуг в спектрах і їх інтенсивності. Розрахунки спектрів молекул, що містять до 100 атомів, в тому числі полімерів, виконуються з допомогою ЕОМ. При цьому необхідно знати характеристики молекулярних моделей, які знаходять рішенням відповідних зворотних спектральних задач або квантово-хімічними розрахунками. Тому інфрачервона спектроскопія як метод вивчення будови молекул набув найбільшого поширення в органічній хімії. У окремих випадках для газів в інфрачервоній області вдається спостерігати обертальну структуру коливальних смуг. Це дозволяє розраховувати дипольні моменти і геометричні параметри молекул, уточнювати силові постійні і т. д.

Інфрачервона спектроскопія має ряд переваг перед спектроскопією у видимій і ультрафіолетовій областях, оскільки дозволяє прослідити зміну всіх основних типів зв'язків в молекулах досліджуваних речовин. При використанні інфрачервоної спектроскопії для визначення якісного і кількісного складу природних сумішей не відбувається руйнування речовин, що дозволяє застосовувати їх для подальших досліджень.

1.2. Загальна характеристика методів інфрачервоної спектроскопії

Інфрачервона область відкрита в 1800 г англійським астрономом У. Гершелем, а в 1905 р американський фізик Кобленц опублікував великий огляд ІЧ спектрів багатьох класів органічних і неорганічних сполук.

В основі отримання ІЧ спектрів лежить пряме поглинання світла при проходженні через шар речовини. Знімають ІЧ спектри розчинів речовин, тонких плівок, паст, твердих речовин. Кожен спосіб має свою методику зняття ІЧ спектру.

Кювети для зняття ІЧ спектрів виготовляються з кристалічних галогенідів лужних металів, які не дозволяють працювати з водними, кислими і лужними розчинами. Для цієї мети існують кювети зі спеціальних матеріалів, наприклад з Ge, Si, - [CH2-CH2]n- і ін. Якщо досліджувана речовина добре розчиняється в органічних розчинниках, то його ІЧ спектр знімають у вигляді розчину. При дослідженні ІЧ спектрів розчинів речовин розчинник повинен бути, по можливості, інертний, не мати власних інтенсивних смуг в досліджуваній області. Сполуки, які погано розчинні (нерозчинні), вивчають у вигляді суспензії у вазеліновій олії або запресовують у пластинки з КBr.

Повний ІЧ спектр органічної сполуки лежить в діапазоні 400- 4000 см-1 . Діапазон лабораторних ІК спектрометрів від 100-3500см1; саме в цьому діапазоні поглинають більшість органічних молекул. Поглинання молекулою енергії в цьому діапазоні викликає зміну коливальних станів атомів, що входять до складу молекули, і обертальних станів молекул.

ІЧ спектроскопія грунтується на вивченні коливань одних атомів щодо інших. Важливу роль відіграють відносні коливання двох атомів, пов'язаних між собою хімічним зв'язком. Коливання великих частин молекули не відіграють важливої ролі.

Число і положення смуг у спектрі залежать від природи та кількості атомів у молекулі, її геометричної будови, симетрії, а також від потенціального поля внутрішньомолекулярних сил.

Інтенсивності смуг визначаються електронними властивостями молекул: дипольним моментом (μ), поляризованістю (α), а також їх змінами в процесі коливань.

Молекула може поглинати квант ІЧ випромінювання лише в тому випадку, якщо це приводить до зміни її дипольного моменту. ІЧ спектри здебільшого представляють в координатах , хвильове число зменшується зліва направо (рис. 1.2).

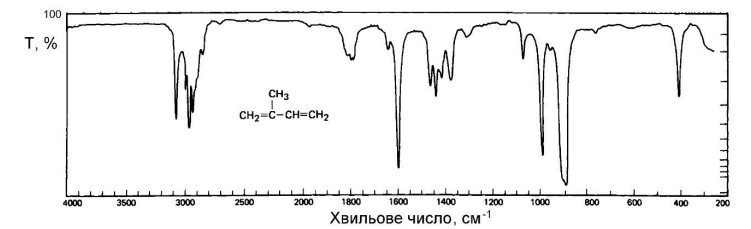


Рис. 1.2. ІЧ спектр ізопрену

2. МЕТОДИ МАШИННОГО РОЗПІЗНАВАННЯ

2.1. Машинне навчання та його типи

Машинне навчання (Machine learning, ML) – група методів в області штучного інтелекту, набір алгоритмів, які застосовують для створення машини, яка вчиться на власному досвіді. В якості навчання машина обробляє величезні масиви вхідних даних і знаходить в них закономірності. За вже звичним словом «алгоритм» ховається складна робота з його налаштування та навчання. Алгоритми адаптивно покращують свою ефективність, оскільки збільшуються дані, доступні для навчання. Тобто чим більше даних, тим точнішою буде наша модель і ефективнішим навчання.

Мета машинного навчання – частково або навіть повністю автоматизувати рішення різних складних аналітичних задач.

Тому в першу чергу машинне навчання покликане давати максимально точні прогнози на підставі вхідних даних, щоб людина могла приймати правильні рішення в своїй роботі. В результаті навчання машина може передбачати результат, запам'ятовувати його, при необхідності відтворювати, вибирати кращий з декількох варіантів.

Машинне навчання має три основні складові (Рис. 2.1):

а) дані – базова інформація, в яку входять будь-які вибірки даних, роботі з якими потрібно навчити систему;

б) ознаки – які саме характеристики і властивості повинна відстежувати система в результаті навчання;

в) алгоритм – вибір методу для вирішення поставленого завдання.

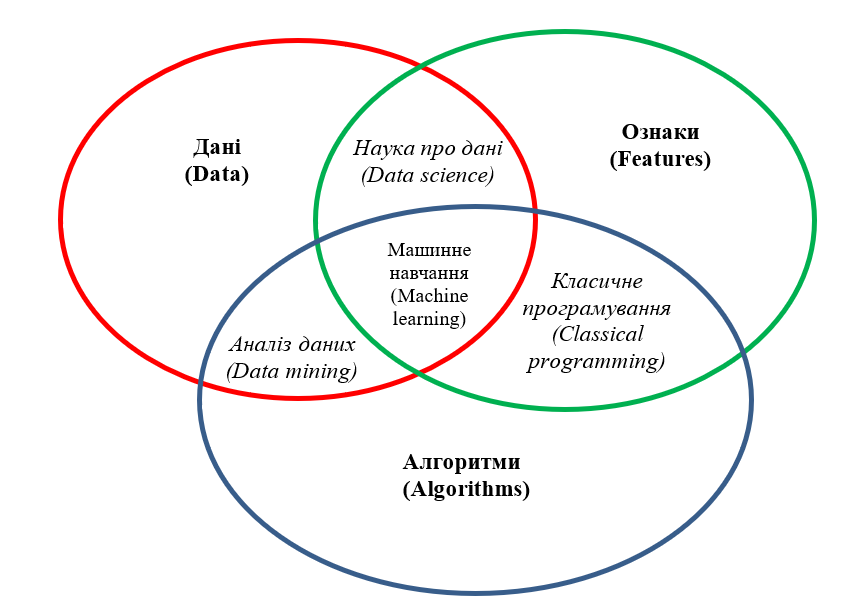


Рис. 2.1. Складові машинного навчання

У найзагальнішому випадку розрізняють два типи машинного навчання: навчання по прецедентах (або індуктивне навчання) і дедуктивне навчання. Оскільки останнє прийнято відносити до області експертних систем, то терміни «машинне навчання» і «навчання по прецедентах» можна вважати синонімами. Бази знань, що лежать в основі експертних систем, важко узгоджувати з реляційною моделлю даних, тому промислові СУБД неможливо ефективно використовувати для наповнення баз знань експертних систем.

Навчання по прецедентах, в свою чергу, поділяють на три основних типи: контрольоване навчання, або навчання з учителем (supervised learning), неконтрольоване навчання (unsupervised learning), або навчання без учителя, і навчання з підкріпленням (reinforcement learning).

Крім названих, розробляються і інші методи навчання: активне, багатозадачне, різноманітне, трансферне і т.д. Особливо успішно розвивається в останні роки «глибоке навчання», при використанні якого можуть успішно поєднуватися алгоритми навчання з вчителем і без вчителя.

2.3 Застосування машинного розпізнавання в хімії

За допомогою алгоритмів машинного навчання вчені знайшли хімічні сполуки, що знищують клітини, які старіють. Дослідження опубліковано у журналі Nature Communications.

Вчені з Единбурзького університету розробили алгоритм машинного навчання для пошуку сенолітиків — сполук, які безпечно та ефективно знищують дефектні клітини. ШІ проаналізував 4 000 різних хімічних сполук і вибрав із них 20 кандидатів, які потенційно мають потрібний ефект. Тестування підтвердило можливість безпечного використання трьох з них.

Зазвичай клітини, що старіють, видаляються з організму імунною системою. Але з віком її ефективність зменшується і кількість клітин із дефектами починає зростати. Це може призвести до розвитку різних захворювань, у тому числі раку та хвороби Альцгеймера.

Щоб прискорити процес пошуку ефективних та безпечних сполук, шотландські дослідники розробили модель машинного навчання та навчили її розпізнавати ключові характеристики хімічних речовин із сенолітичними властивостями. Тестуючи кандидатів від штучного інтелекту, вчені підтвердили, що три хімічні речовини — гінкгетин, периплоцин та олеандрин — видаляють клітини, що старіють, не пошкоджуючи здорові.

Усі три речовини є натуральними продуктами, що входять до складу традиційних рослинних лікарських засобів. При цьому найбільш ефективним є олеандрин, що міститься в соку олеандра.

Вчені зауважили, що результати дослідження демонструють, що ці сполуки мають високу ефективність. Але найважливішим, за їхніми словами, є те, що метод пошуку, заснований на машинному навчанні, виявився надзвичайно ефективним, скоротивши кількість з'єднань, які необхідно було перевірити, більш ніж у 200 разів.

3. ІЧ-СПЕКТРИ ТА ЇХ РЕЄСТРАЦІЯ

3.1. ІЧ-спектри

Інфрачервоне випромінювання – електромагнітне випромінювання, що

займає спектральну область між червоним кінцем видимого випромінювання

(з довжиною хвилі λ ≈ 0,74 мкм) і короткохвильовим радіовипромінюванням

(λ ~ 1-2 мм).

При проходженні ІЧ-випромінювання через речовину відбувається

його поглинання на частотах, що збігаються з деякими коливальними і обертальними частотами молекул або з частотами коливань кристалічної

решітки. В результаті інтенсивність ІЧ-випромінювання на цих частотах

падає – утворюються смуги поглинання (рис. 3.1).

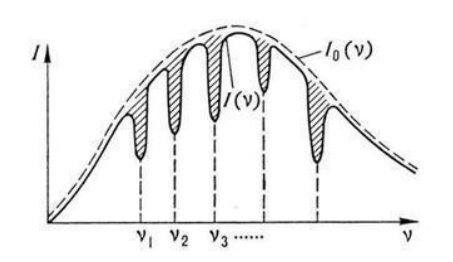


Рис. 3.1. Залежність інтенсивності вихідного випромінювання I0(ν) і того, що пройшло через речовину I(ν). ν1, ν2, ν3,... — власні частоти речовини; заштриховані області - смуги поглинання

Це поглинання має селективний характер і відбувається, як уже говорилося раніше, на тих частотах, які збігаються з деякими власними частотами коливань атомів в молекулах речовини і з частотами обертання молекул як цілого, а в разі кристалічного речовини — з частотами коливань кристалічної решітки.

Інфрачервоні спектри поглинання виникають в результаті переходів між коливальними рівнями молекули, які є в основному електронному стані. Коливальні спектри проявляються в ІЧ-діапазоні електромагнітного випромінювання, яку поділяють на три ділянки:

близька: 0,750 – 2,5 мкм 13000 – 4000 см-1

середня (основна): 2,5 – 50 мкм 4000 – 200 см-1

далека: 50 – 1000 мкм 200 – 10 см-1

В середньому ІЧ-діапазоні розташовані довжини хвиль більшості нормальних коливань (групові частоти та «відбитки пальців»).

В ближньому ІЧ-діапазоні розташовані обертони нормальних коливань, які використовуються для рутинного аналізу харчових продуктів та технологічних сумішей.

В дальньому ІЧ-діапазоні розташовані частоти, які відповідають

коливанням кристалічної решітки та нормальним коливанням слабких

зв’язків і зв’язків з важкими атомами. В цю область ІЧ-випромінювання

потрапляють практично тільки коливання зв’язків метал-карбон.

Реально чисто коливальні спектри проявляються в області від 10000-

100 см-1.

Молекула може поглинати квант ІЧ-випромінювання лише в тому

випадку, якщо це приводить до зміни її дипольного моменту. Не можуть

поглинати ІЧ спектри молекули з ковалентним зв’язком, це Н2, N2, галогени,

молекула СО2 з симетрично валентими коливаннями атомів.

ІЧ-спектри здебільшого представляють в координатах , см-1, хвильове число зменшується зліва направо, або в координатах , нм,

довжина хвилі збільшується зліва направо (Рис.3.2).

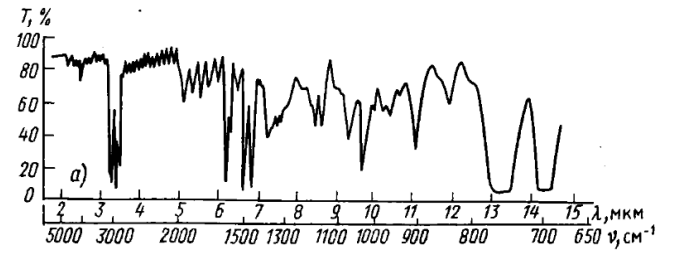


Рис. 3.2. ІЧ-спектр полістиролу

У деяких молекулах дипольний момент з’являється при зміні типа

коливань атомів.

Коливальні переходи обов’язково супроводжуються обертальними, тому коливальна спектральна лінія перетворюється в смугу, що складається з безлічі ліній, а ІЧ-спектр являє собою набір смуг поглинання (ширина коливальних смуг менше електронних, оскільки різниця енергій обертових підрівнів менше, ніж коливальних).

З усіх коливальних переходів найбільш імовірними є перехід на найближчий коливальний підрівень. Йому відповідає спектральна лінія, яка називається основною. Менш імовірними переходами на більш високі коливальні підрівні відповідають спектральні лінії, що називаються обертонами. Їх частота у 2,3 рази більше, ніж частота основної лінії, а інтенсивність набагато менше. Основну лінію позначають буквою ν, а обертони 2ν, 3ν.

У спектрах існують смуги двох типів: характеристичні і нехарактеристичні. Характеристичні – смуги, які відповідають валентним коливанням певних груп атомів, зв’язків і майже не залежить від впливу всієї молекули, тобто, кожна група атомів має свою індивідуальну частоту поглинання. До характеристичних відносять смуги коливань таких груп атомів, як С–Н, О–Н, =N–H, C=O, C=C, –C≡N– тощо.

Нехарактеристичними називають смуги валентних і деформаційних коливань, що не можуть бути віднесені до конкретних груп атомів або зв’язків. До них належать смуги коливання зв’язків С–С, C–N усієї молекули, а не окремих фрагментів. Тому, незначні зміни в структурі молекули приводять до істотних змін вигляду спектра. Цю ділянку спектра ще називають ділянкою «відбитків пальців», тобто, це набір смуг в інтервалі 600-1500 см–1 , який важко інтерпретується і містить характерні максимуми для даної речовини ( використовується для ідентифікації речовини).



Рис. 3.3. Класифікація коливань ІЧ-спектрів

3.2. Прилади та методика реєстрації ІЧ-спектрів

Спектрофотометри, які використовують для реєстрації ІЧ-спектрів, мають таку ж принципову схему, як і спектрофотометри для видимої і УФ-області, але відрізняються конструкцією окремих блоків.

Спектрофотометри для ІЧ-спектроскопії мають особливу конструкцію окремих блоків:

Джерела випромінювання. У ближній ІЧ-області до 3 мкм можна використовувати лампу розжарювання. В області 1-15 мкм застосовують штифт Нернста, який являє собою стержень довжиною 2 см і діаметром 1 мм, виготовлений із суміші оксидів рідкісноземельних елементів (церій, цирконій, торій, ітрій). Для отримання ІЧ-випромінювання стержень нагрівають до 1500°С. В області до 30 мкм використовують глобар. Це стержень, виконаний з силіцій карбіду, що нагрівається до 1300°С. Щоб уникнути перегріву в конструкції глобару передбачена система охолодження.

Монохроматори. Для монохроматизації потоку використовують призми з монокристалів речовин, прозорих в досліджуваній області, а також дифракційні решітки (300 штрихів на 1 мм для області 2-5 мкм і 100 штрихів на 1 мм для області 5-16 мкм) і інтерферометри Майкельсона (в спектрофотометрах з Фур'є-перетворенням).

Кювети. Для роботи з органічними рідинами або органічними розчинами в якості кювети використовують дві пластинки з хлориду натрію, закріплені в металевому кожусі.

Пробу вводять в простір між пластинками шприцом. Для роботи з водними розчинами використовують пластини з арґентум(І) хлориду. Якщо проба - рідка органічна сполука, її зазвичай не розбавляють. Тверді сполуки розчиняють в органічному розчиннику, який не поглинає електромагнітне випромінювання в досліджуваній області спектра. Таким розчинником найчастіше служить суміш: ССl4 – тетрахлорметан (чотирьоххлористий вуглець), СНСl3– трихлорметан (хлороформ) і СS2– карбон дисульфід.

Якщо тверда проба не розчинна у звичайних розчинниках, її суспендують у вазеліні, нуйолі і інших оліях або змішують з порошком калій броміду і пресують у вигляді пігулки . Суспензію вводять в проміжок між пластинами з натрій хлориду, а пігулку поміщають прямо в кюветне відділення.

Детектори. Детектування сигналу в ІЧ-області ґрунтується на виділенні теплоти при поверненні молекул зі збудженого коливального стану в основний. Для цього теплову енергію перетворюють в електричний сигнал, частіше за допомогою термопари, болометра і термістора.

4. ІНДЕТИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ЗА ДОПОПМОГОЮ ІЧ-СПЕКТРІВ

При реєстрації ІЧ-спектрів органічних сполук у розчині чи суспензі необ-хідно враховувати та віднімати пікі поглинання розчинника або суспендую-чого середовища. Якщо ІЧ-спектри були отримані в розчинах HCl3 і CCl4, то необхідно врахувати той факт, що в зонах власного поглинання цих розчинни-ків результати спекстроскопії можуть бути неоднозначні. Наприклад, хлороформ CHCl3 має інтенсивне поглинання в діапазонах: 3100–3000, 1250–1200, 800–650 см–1 (рис. 9 а,б); тетрахлорметан CCl4 – 1560–1540, 800–700 см–1 (рис.9 в, г). У цих межах поглинання розчинник може маскувати пікі поглинання досліджуваних речовин. Пікі поглинання калій бромідом починаються нижче 450 см–1 і тому він не маскує пікі поглинання органічних сполук (рис. 9 д).

При реєстрації ІЧ-спектрів органічних сполук слід враховувати наявність домішок у зразках, оскільки їх лінії поглинання можуть маскувати досліджувані речовини. Наприклад, вода має смуги поглинання біля 3450 см– 1 , а коливання карбон (IV) окисиду (домішка з атмосфери) – 2360–2325 см–1 . Іноді зра-зки забруднені силіконовими мастилами з полосами поглинання 1625 см–1 і 1100–1000 см–1 , або фталатами – 1725 см–1 . Крім того, необхідно враховути, що кювети для ІЧ-спектроскопії, які виготовлені з KBr і NaCl, чутливі до дії вологи і, з часом, виходять з ладу (рис. 9).

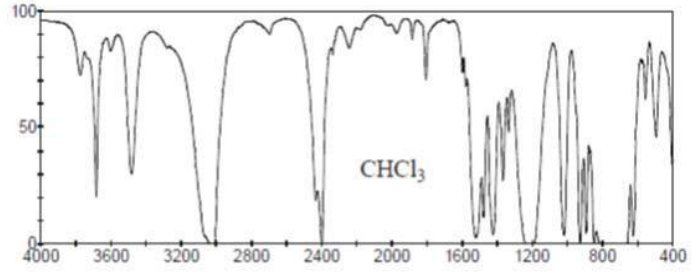


Рис. 4.1.

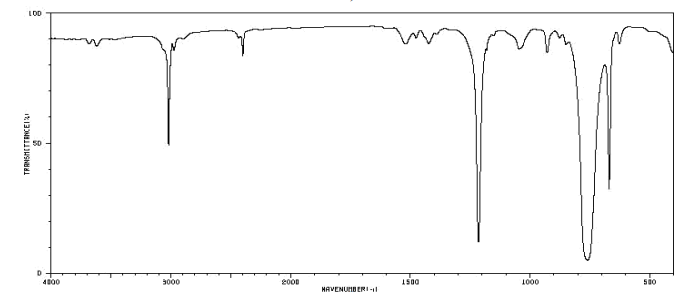


Рис. 4.2.

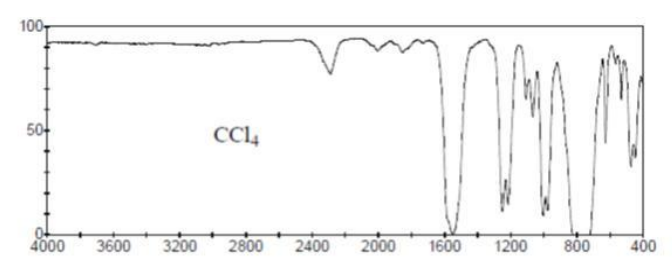


Рис. 4.3.

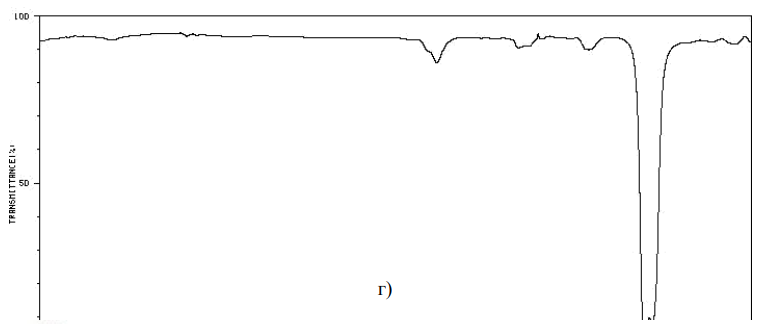


Рис. 4.4.

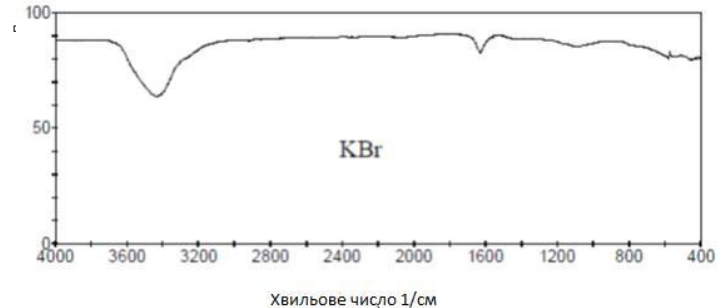


Рис. 4.5.

Рис. 9. ІЧ-спектри CHCl3 (а, б), CCl4 ( в, г), які зареєстровані в кюветі

товщиною 1мм, та ІЧ-спектр таблетки KBr (д). Спектири а, в – зняті відносно

повітря, а б, г – спектрри за ідеальних умов.

На ІЧ-спектри сильно впливають міжмолекулярні зв'язки та наявність сольватної оболонки. Кожна функціональна група характеризується наявністю смуг в інфрачервоній області, завдяки яким можна встановити структурну формулу органічної сполуки.

Наприклад, в ІЧ-спектрах алкенів проявляються смуги поглинання, обумовлені коливаннями зв'язків =С–Н і С=С. Положення смуг, відповідають даним коливань, визначається ступенем заміщення. При наявності групи = СН2, = С–Н частота дорівнює 3060 – 3095 см–1 , при наявності радикала = СН–R 3010– 3040 см–1 , а при наявності С = С – від 1640 до1680 см–1.

У симетрично двозаміщених алкенів коливання С=С в ІЧ-діапазоні не проявляється. Заміщення Гідрогену на Флуор викликає зміщення смуги поглинання у бік більших частот. Хлор, Бром і Йод обумовлюють протилежний ефект. Смуги позаплощинних деформаційних коливань 1000 – 650 см–1 є характеристичними і інтенсивними.

В ІЧ-спектрі алкінів наявність потрійного зв'язку ідентифікується за появою смуги поглинання від 3200 до 3300 см–1 і від 2100 до 2300 см –1 . У ацетилені і його симетричних гомологах коливання потрійного зв'язку не виявляються. Інтенсивність смуги потрійного зв'язку найбільша при її кінцевому розташуванні і слабка у дизаміщених алкінах (рис. 10, 11).

В ІЧ-спектрах ароматичних сполук спостерігаються смуги поглинання в чотирьох спектральних областях. Валентні коливання С–Н зв'язків проявляються у вигляді двох трьох смуг середньої інтенсивності в області від 3100 до 3000 см–1. Коливанням С–С зв'язків ароматичного кільця відповідають чотири смуги поглинання 1600, 1580 1500 1450 см–1 . Характеристична смуга на 1580 см–1 проявляється в спектрах похідних бензену, що мають замісник, пов’заний з ароматичним кільцем. Позаплощинні деформаційні коливання зумовлюють появу смуг поглинання в діапазоні від 900 до 670 см–1 . Це найбільш інтенсивні смуги поглинання. За кількістю і положенням смуг в цій області можна визначити тип заміщення бензольного кільця (рис. 12).

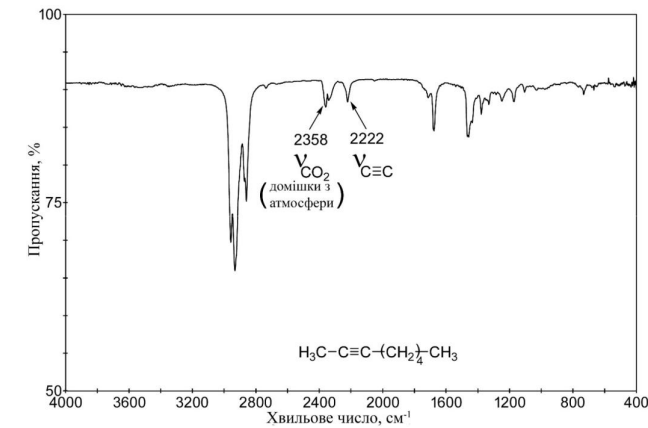


Рис. 4.6. ІЧ-спектри потрійного зв’язку в дизаміщених алкінах.

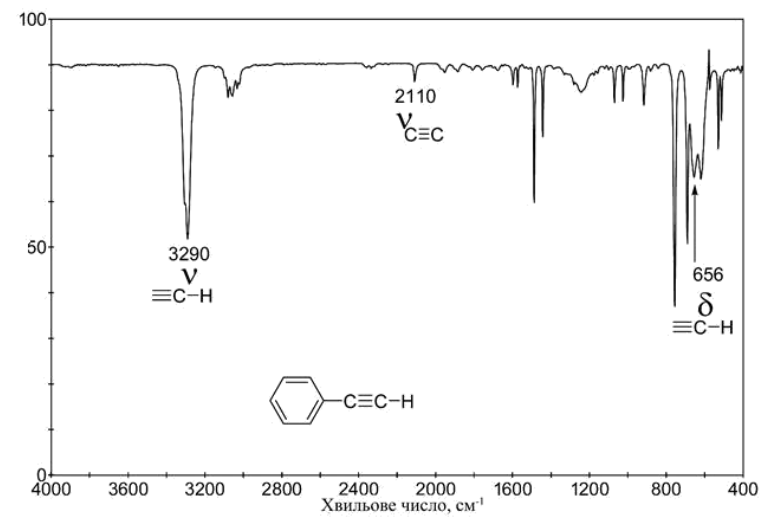


Рис. 4.7. ІЧ-спектри потрійного зв’язку при кінцевому розташуванні.

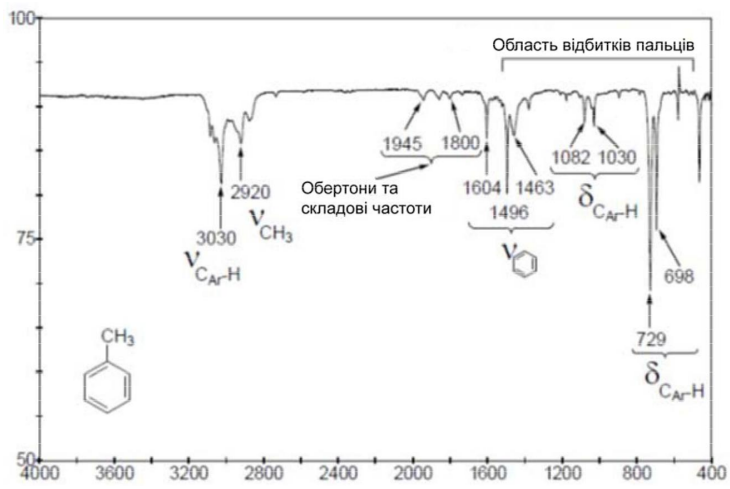


Рис. 4.8. ІЧ-спектри ароматичних сполук

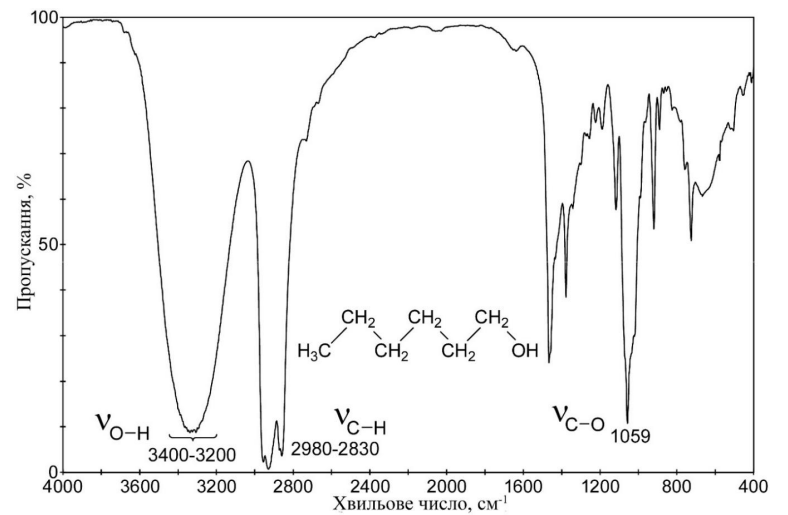


Рис. 4.9. ІЧ-спектр аліфатичного спирту

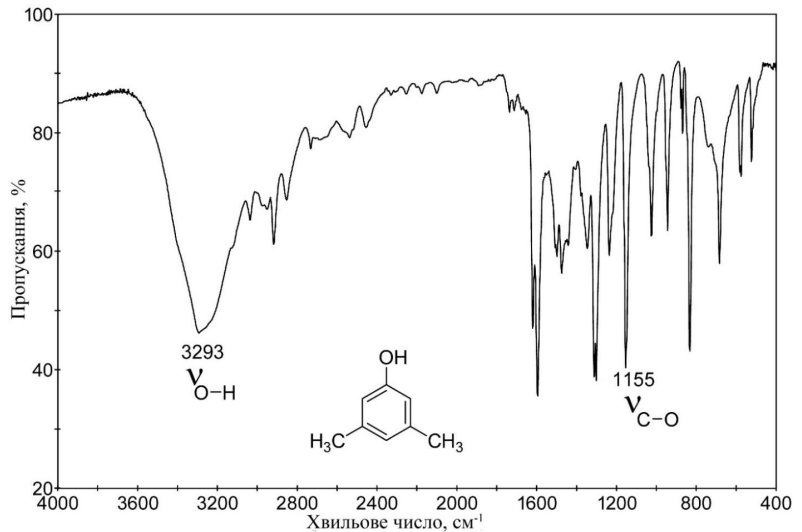


Рис. 4.10. ІЧ-спектри фенолу