

Л. А. КАЗИЦЫНА, Н. Б. КУПЛЕТСКАЯ

ПРИМЕНЕНИЕ
УФ-, ИК-, ЯМР-
И МАСС-
СПЕКТРОСКОПИИ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

Допущено Министерством высшего и среднего
специального образования СССР
в качестве учебного пособия для студентов химических
специальностей университетов

2-е издание,
переработанное и дополненное

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1979

Рецензенты:

кафедра органической химии Ленинградского
государственного университета;
докт. хим. наук, проф. Степанов Б. И.

Казицына Л. А., Куплетская Н. Б.

Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектро-
скопии в органической химии. М., Изд-во Моск.
ун-та, 1979, 240 с. с ил.

В пособии рассматривается совокупность четырех наиболее эффективных методов исследования органических веществ и содержатся задачи и упражнения по применению спектральных методов. Существенное место отведено примерам, в которых используется совокупность физических и химических методов определения структуры органических соединений; дано краткое теоретическое обоснование перечисленных методов исследования и большое количество задач.

К $\frac{20504-139}{077(02)-79}$ 91-79 350801511

© Издательство Московского университета, 1979 г.

Предисловие

Изучение строения и свойств соединений на современном этапе развития химии предполагает использование комплекса химических и физических методов, составляющих в исследовательской работе неразрывное целое.

Роль физических методов в решении задач органической химии непрерывно возрастает, причем эти методы не только сокращают время, необходимое для исследования, но дают принципиально новую информацию о строении соединений и их свойствах.

Среди физических методов при исследовании органических соединений наибольшее распространение получили спектральные методы. Важность и широта применения спектральных методов сделали необходимым введение в высших учебных заведениях химического профиля не только специальных курсов по молекулярной спектроскопии, но и включение ряда разделов молекулярной спектроскопии в общий курс и практикум по органической химии.

В основу настоящего руководства положены лекционные, семинарские и практические занятия, проводимые на химическом факультете МГУ для студентов III курса.

Выбор и изложение материала преследуют цель дать сведения, необходимые для применения спектральных методов при структурных исследованиях органических соединений. В связи с этим теоретические основы методов и сведения об аппаратуре изложены по возможности кратко, главное внимание уделено интерпретации спектров и умению выбрать соответствующий метод в конкретных условиях исследования структуры органических соединений.

Руководство содержит значительное количество задач по всем спектральным методам.

Объем приведенного фактического материала и полнота корреляционных таблиц позволяют надеяться, что настоящая книга будет полезна и для исследователей, которые соприкасаются

в своей работе со спектральными методами изучения органических соединений.

При подготовке руководства мы получили неоценимую помощь со стороны многих наших коллег и рады выразить им сердечную благодарность.

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, наибольшую информацию можно получить при изучении взаимодействия 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

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

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

Если энергия конечного состояния выше энергии начального состояния, происходит поглощение энергии, и, наоборот, при $E_{\text{к}} < E_{\text{н}}$ энергия излучается. Первый случай соответствует спектрам поглощения, второй — спектрам излучения.

Электромагнитный спектр. Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано волновыми и энергетическими параметрами. Волновой параметр выражается длиной волны λ (Å, нм (ммк), мкм, см, м) или частотой колебания ν с^{-1} , которые связаны между собой уравнением $\lambda = c/\nu$ (c — скорость света). Часто употребляют волновое число (также называемое частотой), имеющее размерность см^{-1} , $\nu = 1/\lambda$.

Связь между энергетическими и волновыми параметрами выражается следующими соотношениями:

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

$$\nu \text{ (см}^{-1}\text{)} = 0,349758 \cdot 10^3 E \text{ (ккал/моль)} =$$

$$= 8,06575 \cdot 10^3 E \text{ (эВ)} = 10^7/\lambda \text{ (нм)};$$

$$E \text{ (ккал/моль)} = 23,0609 \cdot E \text{ (эВ)} = 2,85912 \cdot 10^{-3} \cdot \nu \text{ (см}^{-1}\text{)} =$$

$$= 28591,2/\lambda \text{ (нм)};$$

$$E \text{ (эВ)} = 0,123981 \cdot 10^{-3} \cdot \nu \text{ (см}^{-1}\text{)} =$$

$$= 4,33634 \cdot 10^{-2} \cdot E \text{ (ккал/моль)} = 1239,81 \lambda \text{ (нм)}.$$

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

В таблице приведен полный спектр электромагнитных волн, который выражен как в энергетических единицах, так и в волновых параметрах.

Т а б л и ц а

Электромагнитный спектр

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	изменение энергетического состояния внешних электронов (электронные спектры)
Инфракрасное	10^{-4} — 10^{-2}	доли эВ	колебания атомов в молекуле (колебательные спектры)
Микроволновое	10^{-1} — 10	$\sim 10^{-3}$	колебание атомов в кристаллической решетке; изменения вращательного энергетического состояния
Радиоволны	> 100	$\sim 10^{-6}$	изменение энергетического состояния спинов ядер и электронов (спектроскопия ЯМР, ЭПР, ЯКР)

Поглощение γ -излучения ($\sim 10^7$ эВ, 10^{-11} — 10^{-8} см) вызывает изменения в энергетическом состоянии ядер. При поглощении рентгеновских лучей ($\sim 10^5$ эВ, 10^{-8} — 10^{-6} см) происходит изменение энергетического состояния внутренних электронов атомов. Изменение энергии валентных электронов происходит под действием излучения в ультрафиолетовой и видимой областях (10^2 — 10 эВ, 10^{-6} — 10^{-4} см). Поглощение инфракрасного излучения ($\sim 10^{-1}$ эВ, 10^{-4} — 10^{-2} см) вызывает изменение колебательных состояний молекулы. Изменение вращательной энергии молекулы происходит при поглощении микроволнового излучения ($\sim 10^{-3}$ эВ, 10^{-1} — 10 см). Поглощение излучения в области радиочастот ($\sim 10^{-6}$ эВ, более 100 см) вызывает изменение энергетических состояний ядер и электронов, связанных с их электрическими и магнитными свойствами (спектроскопия ядерного магнитного резонанса, ядерного квадрупольного резонанса, электронного парамагнитного резонанса).

При исследовании органических соединений в настоящее время наиболее широко применяются спектры поглощения в ультрафиолетовой, видимой, инфракрасной областях и спектроскопия ядерного магнитного резонанса.

В настоящее время наряду с перечисленными спектральными методами для исследования структуры органических соединений стала широко применяться масс-спектрометрия, основанная на превращениях вещества под действием электронного удара.

ГЛАВА 1

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Электронные спектры поглощения возникают в результате переходов электронов в возбужденные состояния и наблюдаются в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях (120—1000 нм). Энергии переходов составляют 1000—120 кДж/моль (240—30 ккал/моль). При поглощении такой энергии одновременно происходит изменение в колебательных и вращательных состояниях, вследствие чего электронные спектры состоят из широких полос. В разбавленных растворах и в парах некоторых соединений полосы электронных переходов имеют колебательную и вращательную структуры, последние характеризуют изменение колебательной и вращательной энергии в возбужденном электронном состоянии.

Практическое применение в органической химии нашли электронные спектры поглощения в области от 195 до 1000 нм. Ниже 195 нм поглощает кислород, что требует работы в атмосфере азота или в вакууме. Ниже 160 нм поглощает азот, и поэтому в этой области используются только вакуумные приборы.

Спектры поглощения в области 195—1000 нм исследуются при помощи приборов, основанных на оптическом методе разложения излучения. Эти приборы включают источник излучения, монохроматор, приемник излучения и регистрирующее устройство.

Источниками излучения служат водородная лампа (195—350 нм) и лампа накаливания (350—1000 нм). В качестве приемников излучения используются фотоэлементы или фотоумножители. Монохроматор снабжается кварцевой оптикой. В некоторых приборах кварцевая призма заменяется соответствующими дифракционными решетками. Растворы исследуемого вещества помещаются в кварцевые кюветы.

ЗАКОНЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА

Законы поглощения света дают соотношение между величиной поглощения и количеством поглощающего вещества. Все они справедливы для монохроматического излучения.

Первый закон, сформулированный Бугером в 1729 г., но обыкновенно приписываемый Ламберту, выражает зависимость между интенсивностью прошедшего излучения и толщиной слоя поглощающего вещества

$$I = I_0 e^{-k'l},$$

где I_0 — интенсивность падающего монохроматического излучения;

I — интенсивность прошедшего монохроматического излучения;

l — толщина поглощающего слоя;

k' — коэффициент поглощения, являющийся индивидуальной характеристикой вещества для каждой длины волны.

Обычно пользуются логарифмической формой записи

$$\lg I_0/I = kl,$$

где $k = 0,4343k'$; $\lg I_0/I$ называется оптической плотностью и обозначается D

$$D = kl.$$

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

$$I = I_0 e^{-k_1 C l}, \quad D = \lg I_0/I = k C l,$$

где $k = 0,4343k_1$; k_1 и k — коэффициенты поглощения, характеризующие вещество. Если концентрация выражена в молях на литр и толщина слоя в сантиметрах, то коэффициент поглощения называется молярным коэффициентом поглощения (или молярной экстинкцией) и обозначается ε

$$D = \varepsilon C l.$$

Линейная зависимость между оптической плотностью D и концентрацией имеется всегда при соблюдении условия монохроматического излучения и отсутствии превращений вещества в растворе (процессы ассоциации и диссоциации). Экспериментальная проверка подчинения растворов данного вещества закону Бера заключается в исследовании зависимости оптической плотности от концентрации при данной длине волны.

СПОСОБЫ ИЗОБРАЖЕНИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Электронные спектры поглощения записываются в виде зависимости величины поглощения от длины волны (ангстремы — \AA , нанометры — нм) или частоты (обратные сантиметры — см^{-1}).

Величина поглощения может быть выражена процентом поглощения $[(I_0 - I)/I_0 \cdot 100]$, процентом пропускания $(I/I_0 \cdot 100)$, оптической плотностью ($D = \lg I_0/I$), коэффициентом молярного поглощения (ϵ) или его логарифмом ($\lg \epsilon$).

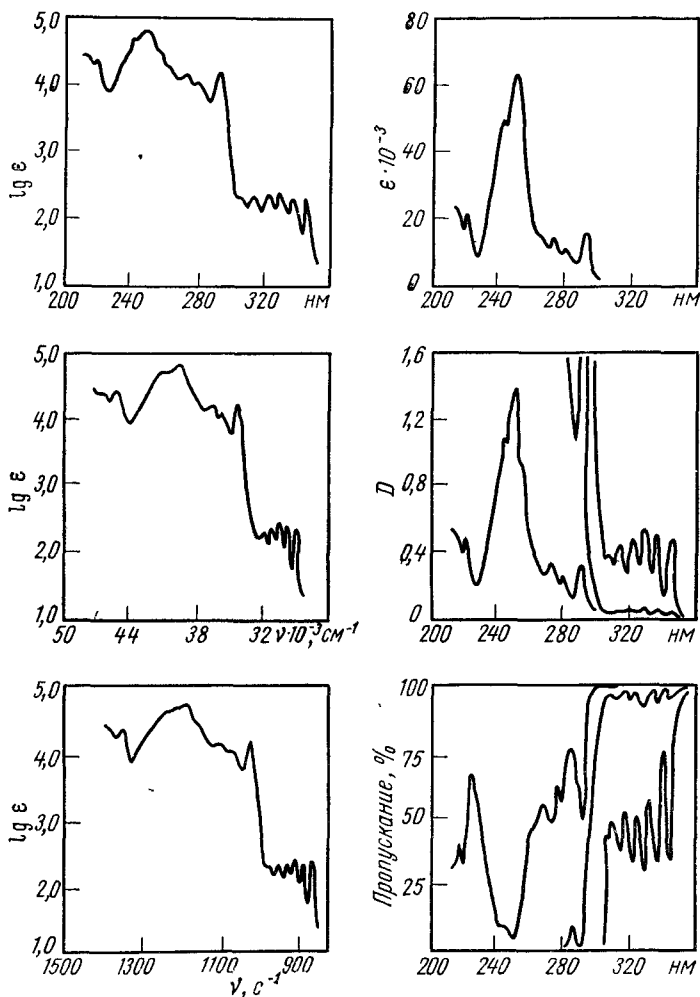


Рис. 1.1. Электронный спектр поглощения фенантрена в различных координатах

Вид спектра поглощения зависит от выбора координат. В качестве иллюстрации на рис. 1.1 приведен спектр фенантрена в различных координатах. Если спектр записан в процентах про-

пускания или поглощения или в оптической плотности, то вид кривой поглощения зависит от концентрации и толщины поглощающего слоя. При использовании в качестве параметра интенсивности $\lg \epsilon$ или $\lg D$ концентрация и толщина слоя не влияют на форму кривой.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Интенсивность поглощения органических соединений в области от 200 до 800 нм может быть высокой, и величина ϵ может достигать значения более 100 000. Это заставляет изучать электронные спектры в сильно разбавленных растворах (концентрации раствора от 10^{-2} до 10^{-5} моль/л). В качестве растворителей можно использовать предельные углеводороды, воду, спирты, галоидпроизводные, простые эфиры, кислоты и др.

В таблице 1.1 приведены некоторые растворители и границы их поглощения.

Растворитель не должен иметь собственных полос поглощения в измеряемой области. Если в измеряемую область попадает концевое поглощение растворителя, то оно должно быть компенсировано. При этом необходимо следить за тем, чтобы количество света было достаточным для нормальной работы прибора.

Иногда возникает необходимость измерить спектр поглощения твердых образцов. Для этой цели готовят пасту в вазелиновом масле или запрессовывают вещество в пластинки КС1.

СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ СО СТРОЕНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Еще в прошлом столетии окраску веществ связывали с их строением, считая, что цвет соединения обуславливается наличием ненасыщенных группировок. В 1876 г. Витт ввел для таких группировок термин «хромофоры». Тогда же было введено понятие «ауксохромы» для групп, не имеющих собственного поглощения в видимой области, но углубляющих окраску хромофоров. Впоследствии понятие «хромофоры» было распространено

Таблица 1.1

Пределы пропускания растворителей
в УФ-области

Растворитель	Коротковолновая граница прозрачности в слое 1 см, нм
Вода	250
Этанол	210
Эфир	215
Хлороформ	250
Четыреххлористый углерод	260
1,2-Дихлорэтан	260
Уксусная кислота	270
Бензол	280
Ацетон	320
Предельные углеводороды	210
Ацетонитрил	210

на группировки, поглощающие не только в видимой, но и в ультрафиолетовой области.

При описании электронных спектров были введены термины: гипсохромный сдвиг (синий сдвиг) — для смещения полос поглощения в коротковолновую сторону;

батохромный сдвиг (красный сдвиг) — для смещения полос поглощения в сторону длинных волн;

гиперхромный эффект — увеличение интенсивности поглощения;

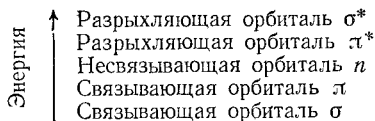
гипохромный эффект — уменьшение интенсивности поглощения.

Все приведенные термины используются и в настоящее время.

Для установления связи электронных спектров со строением органических соединений необходимо сделать отнесение полос поглощения к определенным электронным переходам. Теория электронных спектров основывается на квантовомеханических представлениях, однако полное решение задачи в настоящее время невозможно и поэтому пользуются различными степенями приближения.

Наиболее широко применяется в этом случае метод молекулярных орбиталей, при котором предполагается, что для атомов, входящих в состав молекулы, внутренние электроны и электроны, не участвующие в образовании связей, сохраняют ту же энергию, что и в индивидуальном атоме (находятся на атомных орбиталях). Валентные же электроны располагаются на новых энергетических уровнях, отличающихся от атомных. Эти уровни — молекулярные орбитали (МО) характеризуются своими волновыми функциями. Молекулярные орбитали образуются как линейные комбинации отдельных атомных орбиталей, и каждая молекула имеет набор МО со своими волновыми функциями. Квадрат волновой функции описывает вероятность нахождения электрона в данной точке пространства.

В органических соединениях поглощение в УФ и видимой областях связано с переходами валентных электронов одинарных и кратных связей (σ - и π -электроны) и электронов неподеленных пар гетероатомов (n -электроны)¹. Обычная последовательность энергетических уровней электронов в молекуле органического соединения следующая:



Электронные переходы при поглощении УФ и видимого излучения могут быть классифицированы с точки зрения их моле-

¹ Мы не будем касаться переходов d -электронов, которые характерны для металлов переходных периодов.

кулярных орбиталей, между которыми происходят переходы, или в соответствии с симметрией состояний.

Так, электронные переходы могут обозначаться как $\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ (классификация Каша). Переходы со связывающих орбиталей на соответствующие разрыхляющие могут обозначаться как $N \rightarrow V$ ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$), с несвязывающих орбиталей на соответствующие разрыхляющие — как $N \rightarrow Q$ ($n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$) (классификация Малликена).

Для определения симметрии состояния необходимо знать симметрию волновых функций каждой орбитали. Рассматривая преобразование волновой функции по отношению к элементам симметрии молекулы, можно по теории групп установить, к какому типу симметрии относится данная МО.

В основном состоянии на каждой молекулярной орбитали находится по два электрона и оно всегда является полносимметричным. При возбуждении происходит переход электрона с одной из орбиталей основного состояния на какую-либо орбиталь возбужденного. Зная симметрию этих орбиталей, можно определить симметрию возбужденного состояния.

Для обозначения типа симметрии состояния используются следующие символы:

A — симметрия относительно оси;

B — антисимметрия относительно оси;

g — симметрия относительно центра симметрии;

u — антисимметрия относительно центра симметрии.

Например, основное состояние бензола имеет симметрию A_{1g} , а одно из возбужденных — B_{2u} ; переход в возбужденное состояние обозначается $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$.

Если два или более состояний имеют одинаковую энергию, то они называются вырожденными и обозначаются: *E* — дважды вырожденные; *T* — трижды вырожденные.

Полосы поглощения в электронном спектре характеризуются положением по шкале длин волн и интенсивностью. Положение полосы поглощения определяется разностью энергий состояний, между которыми происходит переход, и может быть охарактеризовано длиной волны в максимуме полосы поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$). Таким образом, по положению полосы поглощения в электронных спектрах могут быть оценены только относительные энергии двух состояний. Смещение полос поглощения, происходящее под влиянием внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий, осуществляется в результате изменения разности между энергиями основного и возбужденного состояний, причем это может происходить за счет изменения энергии как одного из состояний, так и обоих. Если при изменении энергии основного и возбужденного состояний разность между ними не меняется, то соответствующая полоса в спектре не смещается, хотя в молекуле при этом могут произойти существенные изменения в распределении электронной плотности.

Интенсивность полосы поглощения обычно характеризуется величиной коэффициента молярного поглощения в точке максимума ($\epsilon_{\text{макс}}$ или $\lg \epsilon_{\text{макс}}$). Для определения интенсивности полосы поглощения Малликен ввел понятие силы осциллятора f , которая определяется по формуле

$$f_{mn} = 4,315 \cdot 10^{-9} \int \epsilon dv,$$

где $\int \epsilon dv$ — интегральная интенсивность, которая измеряется площадью полосы поглощения.

Сила осциллятора может быть вычислена по формуле

$$f_{mn} = \frac{8\pi^2 m c}{3h} \nu M_{mn}^2,$$

где M_{mn} — момент перехода, характеризующий изменение дипольного момента во время перехода; m — масса электрона; c — скорость света; h — постоянная Планка.

Момент перехода связан с волновыми функциями начального и конечного состояний соотношением

$$M_{mn} = \int \psi_m \hat{M} \psi_n d\tau,$$

где ψ_m — волновая функция начального состояния;

ψ_n — волновая функция конечного состояния;

\hat{M} — оператор момента перехода.

Интегрирование проводится по всем переменным элементам объема многомерного пространства. Момент перехода M_{mn} может быть разложен на составляющие по осям X , Y и Z и тогда рассматриваются три интеграла

$$\int \psi_m \hat{M}_x \psi_n d\tau, \quad \int \psi_m \hat{M}_y \psi_n d\tau, \quad \int \psi_m \hat{M}_z \psi_n d\tau.$$

Если хотя бы один из этих интегралов не равен 0, то $f_{mn} \neq 0$ и переход разрешен. Полосы поглощения, отвечающие разрешенным переходам, имеют $f_{mn} = 1-0,1$ и $\lg \epsilon \geq 4$. Если все интегралы равны 0, то $f_{mn} = 0$ и переход запрещен.

Для электронных переходов существуют правила отбора.

1. По мультиплетности: запрещены переходы между состояниями различной мультиплетности. Мультиплетность определяется суммарным спином электронов. В электронной спектроскопии имеют дело с синглетным (S) и триплетным (T) состояниями. Мультиплетность состояния указывается цифрой сверху слева символа, обозначающего состояние (например, ${}^1B_{2u}$, ${}^3B_{3u}$). В соответствии с правилом отбора по мультиплетности разрешены переходы $S \rightarrow S$ и запрещены $S \rightarrow T$ (основное состояние всегда синглетное).

2. По симметрии: разрешены переходы, для которых симметрия возбужденного состояния совпадает с симметрией одного из компонентов момента перехода. Частным случаем общего пра-

вила отбора по симметрии является правило отбора для центросимметричных молекул; разрешены переходы между состояниями различной симметрии по отношению к центру симметрии $g \rightarrow u$ и $u \rightarrow g$. Переходы $g \rightarrow g$ и $u \rightarrow u$ запрещены.

3. Запрещены переходы, при которых происходит возбуждение более чем одного электрона.

Перечисленные правила отбора выведены из рассмотрения только электронных волновых функций без учета колебательных и вращательных волновых функций, без учета спин-орбитального и спин-спинового взаимодействий. В реальных молекулах запрещенные переходы проявляются в спектрах в виде полос с малой интенсивностью ($f < 0,01$).

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Насыщенные соединения

В насыщенных углеводородах (парафинах и циклопарафинах), содержащих простые связи, возможны только $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы. Полосы, соответствующие этим переходам, лежат в области вакуумного ультрафиолета. Например, метан имеет полосу поглощения при 125 нм, этан — при 135 нм, октан — при 170 нм. В напряженных циклопарафинах поглощение несколько смещается в длинноволновую область, и, например, циклопропан поглощает при 190 нм, а напряженный кубан имеет полосу поглощения около 300 нм. В спектрах насыщенных молекул, содержащих гетероатомы с неподеленными электронными парами, длинноволновая полоса поглощения относится к $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу. Наряду с этим поглощением могут появиться полосы, возникающие в результате $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходов. В табл. 1.2 приведены полосы поглощения простых насыщенных соединений, содержащих гетероатомы.

Таблица 1.2

Поглощение простых насыщенных соединений, содержащих гетероатомы

Соединение	λ , нм (lg ϵ) $\sigma \rightarrow \sigma^*$	λ , нм (lg ϵ) $n \rightarrow \sigma^*$
CH ₃ OH	150	183 (2,18)
(CH ₃) ₂ O	150	184 (3,0)
C ₂ H ₅ SH	192 (3,9)	225 (2,2)
(CH ₃) ₂ S	210 (2,0)	229 (2,2)
R—S—S—R	200	250 (2,5)
CH ₃ NH ₂	173	213 (2,3)
(C ₂ H ₅) ₃ N	199	227 (2,90)
CH ₃ Cl	150	173 (2,30)
CH ₃ Br	—	204 (2,30)
CH ₃ I	150—210	258 (3,50)

Ненасыщенные соединения

Поглощение кратной связи C=C обусловлено переходом π -электронов в возбужденное состояние ($\pi \rightarrow \pi^*$). Схема энергетических уровней двойной связи приведена на рис. 1.2.

Полоса поглощения этилена, отвечающая переходу со связывающей орбитали ψ_1 на разрыхляющую ψ_2 (${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1u}$), находится при 165 нм и имеет высокую интенсивность, поскольку соответствующий переход разрешен. Алкильные заместители у этиленовых углеродных атомов приводят к смещению полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в длинноволновую сторону, и соответствующее поглощение наблюдается при 175—200 нм. Циклические непредельные углеводороды имеют спектры, аналогичные спектрам алкенов. Так, полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода циклогексена проявляется при 183 нм, триалкилциклопропена — при 195 нм. Интенсивность

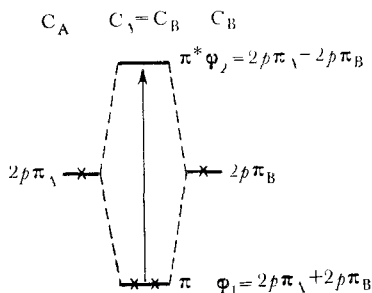


Рис. 1.2. Схема энергетических уровней двойной связи

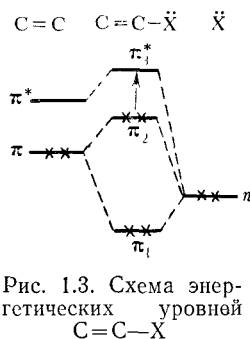


Рис. 1.3. Схема энергетических уровней $C=C-X$

поглощения в алкенах и циклоалкенах изменяется от $\epsilon=6500$ до $\epsilon=12000$.

Для ацетиленовых углеводородов с изолированной $C \equiv C$ связью наблюдается полоса поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. Ацетилен в парах имеет соответствующую полосу при 173 нм, алкилацетилены характеризуются полосой поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 187$ нм, и диалкилацетилены имеют полосу поглощения с максимумом около 190 нм.

Введение к двойной связи заместителя, содержащего гетероатом, приводит к взаимодействию его неподеленной пары электронов с π -электронами двойной связи и возникновению двух заполненных орбиталей (рис. 1.3). Переход с высшей заполненной орбитали на низшую вакантную $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ требует меньшей энергии, чем в незамещенном этилене, и полоса смещается в длинноволновую сторону. Так, например, в хлористом виниле полоса поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ находится при 185 нм, а в дивиниловом эфире при 202 нм.

Сопряжение кратных связей приводит к образованию новой системы энергетических уровней (рис. 1.4). Из приведенной схемы очевидно, что переход $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ требует меньшей энергии, чем $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход в несопряженной системе, и, следовательно, полоса поглощения сопряженного диена смещается в длинновол-

новую сторону. Увеличение длины сопряженной цепи вызывает дальнейшее bathochромное смещение полосы поглощения и увеличение ее интенсивности (табл. 1.3).

Спектры большинства полиенов характеризуются колебательной структурой на основной полосе поглощения (рис. 1.5).

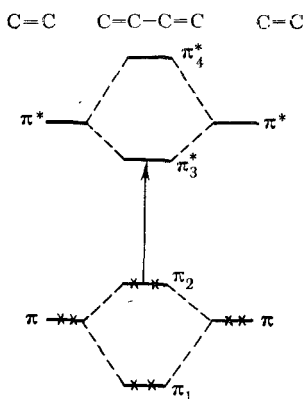


Рис. 1.4. Схема энергетических уровней сопряженного диена

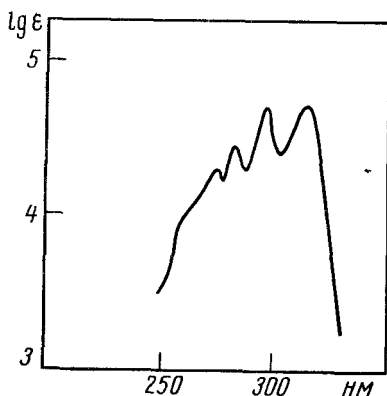


Рис. 1.5. Спектр поглощения 1,8-диметилтетраена $\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CH}_3$ в гексане

Расстояние между пиками колебательной структуры равно $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, что соответствует изменению колебательного состояния связи $\text{C}=\text{C}$ в возбужденном электронном состоянии.

Циклические диены поглощают при значительно более длинных волнах, чем линейные; интенсивность поглощения у них меньше (см. табл. 1.3). Замена в полиеновой цепи $\text{C}=\text{C}$ на $\text{C}\equiv\text{C}$ практически не меняет положения полос поглощения, но вызывает уменьшение интенсивности.

Таблица 1.3

Поглощение ненасыщенных соединений

Система	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$	$\epsilon_{\text{макс}}$
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$	1,3-бутадиен	217	21 000
	2,4-гексадиен	227	23 000
$\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$	гексатриен-1,3,5	256	22 400
$(-\text{C}=\text{C}-)_4$	декатетраен-2,4,6,8	310	76 500
$(-\text{C}=\text{C}-)_{11}$	ликопин	504	170 000
$\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}$	винилацетилен	219	6 500
$\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{C}$	окта-3,7-диен-5-ин-2-ол	237	17 000
	циклопентадиен	238	3 400
	циклогексадиен-1,3	256	8 000
	циклогептадиен-1,3	248	7 400

Сопряжение тройных связей также приводит к батохромному и гиперхромному смещению полос поглощения. Так, в спектрах диацетиленов наблюдается полоса средней интенсивности в области 210—250 нм; соответствующая полоса в спектрах полиинов смещается в область 340—390 нм, и, кроме того, появляются полосы высокой интенсивности ($\epsilon > 100\,000$) при 200—280 нм. Полосы поглощения полиинов также имеют колебательную струк-

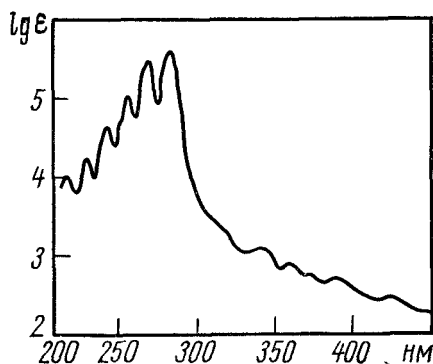


Рис. 1.6. Спектр поглощения диметилгексаацетилена $\text{CH}_3(\text{C}\equiv\text{C})_6\text{CH}_3$ в гексане

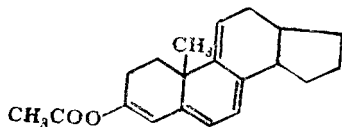
Таблица 1.4
Инкременты для системы $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$

Структурные фрагменты	Инкремент, нм
Диеновая система в одном кольце (гомоаннулярный диен)	36
Двойная связь, увеличивающая цепь сопряжения	30
Экзоциклическое положение двойной связи	5
Заместители: алкил	5
О-алкил	6
О-ацил	0
S-алкил	30
N (алкил) ₂	60
хлор, бром	5

туру с расстоянием между колебательными пиками около 2000 см^{-1} (рис. 1.6).

Зависимость положения полос поглощения сопряженных диенов от структуры соединения позволила вывести эмпирическое правило, с помощью которого можно вычислить $\lambda_{\text{макс}}$ диенового соединения. При этом за основу берется $\lambda_{\text{макс}}$ бутадиена (217 нм) и прибавляются соответствующие инкременты (табл. 1.4).

Например, соединение I — гомоаннулярный диен, содержит две двойные связи, увеличивающие цепь сопряжения, три экзоциклические двойные связи, пять алкильных заместителей у



двойных связей и ацетоксигруппу. Вычисленное положение полосы поглощения для него: $\lambda_{\text{макс}} = 217 + 36 + 2 \cdot 30 + 3 \cdot 5 + 5 \cdot 5 + 0 = 353$ нм. Экспериментально найденная величина $\lambda_{\text{макс}} = 356$ нм.

Карбонильные соединения

Поглощение карбонильной группы связано с переходами электронов кратной связи $\text{C}=\text{O}$ и переходами n -электронов неподеленных пар атома кислорода. π -Орбитали карбонильной

группы возникают при взаимодействии $2p_x$ -электрона углерода и $2p_x$ -электрона кислорода. Электроны кислорода p_y и sp при образовании карбонильной группы почти не изменяют своей энергии. Схема уровней карбонильной группы приведена на рис. 1.7.

Как видно из схемы уровней, в наиболее длинноволновой области будет наблюдаться поглощение, вызываемое $n_p \rightarrow \pi^*$ -переходом. Этот переход запрещен по симметрии, поэтому соответствующая полоса проявляется в спектре с малой интенсивностью ($\lg \epsilon < 2$). В более коротковолновой области проявляются полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов. Соответствующие переходы разрешены, и полосы имеют высокую интенсивность. В спектре формальдегида имеются три полосы поглощения, максимумы которых находятся при 295, 185, 155 нм. Эти полосы относятся к $n \rightarrow \pi^*$ -, $n \rightarrow \sigma^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам соответственно. Коротковолновая полоса ($\lambda_{\max} = 155$ нм) является наиболее интенсивной. Полоса перехода $n \rightarrow \pi^*$ запрещена и отличается невысокой интенсивностью ($\epsilon_{295} = 10$).

В спектрах насыщенных альдегидов и кетонов имеются две полосы поглощения в вакуумном ультрафиолете, одна в области 150—170 нм, вторая в области 170—200 нм. Более длинноволновая полоса принадлежит разрешенному $n \rightarrow \sigma^*$ -переходу (ацетальдегид $\lambda_{\max} = 182$ нм, $\lg \epsilon_{\max} = 4,01$; ацетон $\lambda_{\max} = 195$ нм, $\lg \epsilon_{\max} = 3,96$), коротковолновая полоса (ацетальдегид $\lambda_{\max} = 167$ нм, $\lg \epsilon_{\max} = 4,3$) относится к переходу $\pi \rightarrow \pi^*$.

Полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода в спектрах насыщенных альдегидов и кетонов находится в области 270—290 нм, причем при переходе от формальдегида к ацетальдегиду и ацетону наблюдается гипсохромное смещение полосы перехода $n \rightarrow \pi^*$ (табл. 1.5). Это явление объясняется тем, что алкильные группы, благодаря своему индуктивному влиянию, повышают энергию π^* -возбужденного уровня карбонильной группы, в то время как энергия несвязанных n -электронов при этом не изменяется.

Замещение водородов альдегидной группы на OR , NR_2 , Hal (т. е. переход к эфирам, амидам, галоидангидридам кислот) сопровождается сильными гипсохромными сдвигами $n \rightarrow \pi^*$ -полосы (см. табл. 1.5), что также объясняется повышением энергии π^* -возбужденного состояния и сохранением энергии n -электронов.

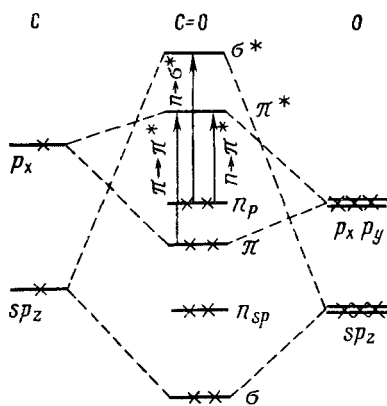


Рис. 1.7. Схема энергетических уровней карбонильной группы

Таблица 1.5

Переходы $n \rightarrow \pi^*$ карбонильной группы

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	Растворитель
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	295	10	пары
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{H} \end{array}$	290	16,6	гептан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	279	14,8	гексан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}-\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{OH} \end{array}$	204	41	спирт
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}-\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	235	53	гексан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	204	60	вода
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{O} \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	214	—	вода

С увеличением полярности растворителя максимум полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ -перехода смещается в коротковолновую сторону (синий сдвиг). Такой сдвиг вызван понижением энергии основного состояния и повышением энергии возбужденного. В кислых средах полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода исчезает вследствие блокирования неподеленной пары электронов гетероатома. На рис. 1.8 приведены примеры спектров поглощения некоторых карбонильных соединений.

При сопряжении карбонильной группы с кратной связью энергетические уровни π -электронов сильно изменяются, а неподеленные пары электронов кислорода не меняют своей энергии (рис. 1.9). Результатом сопряжения является смещение $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -полос в длинноволновую сторону. α, β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны характеризуются интенсивной полосой ($\epsilon \sim 10\,000$) перехода $\pi \rightarrow \pi^*$ в области 220—200 нм и низкоинтенсивной ($\epsilon < 100$) полосой $n \rightarrow \pi^*$ -перехода около 320 нм. С увеличением полярности растворителя $\pi \rightarrow \pi^*$ -полоса претерпевает «красный» сдвиг, а $n \rightarrow \pi^*$ — «синий» (табл. 1.6), так что малоинтенсивная длинноволновая полоса наблюдается иногда в виде плеча (рис. 1.10).

Для α, β -ненасыщенных альдегидов и кетонов также существует эмпирическое правило вычисления длины волны полосы по-

глощения в растворе этанола. За основу в этом случае берутся величины 215 нм для кетонов с открытой цепью или шестичленных, 202 нм для пятичленных кетонов, 207 нм для альдегидов. Соответствующие инкременты даны в табл. 1.7.

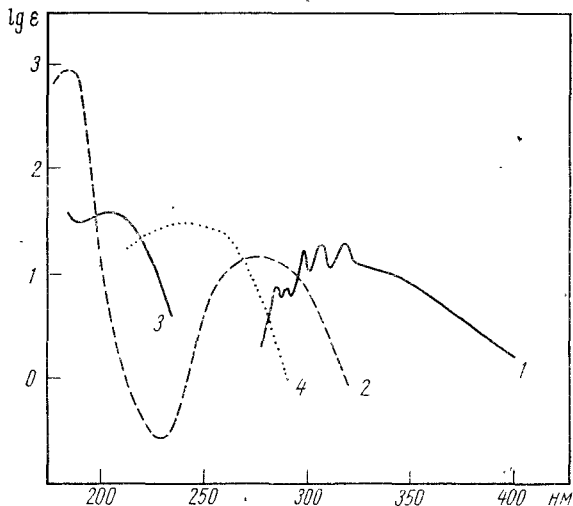


Рис. 1.8. Спектры поглощения карбонильных соединений: 1 — HCHO в спирте; 2 — CH_3COCH_3 в гексане; 3 — CH_3COOH в воде; 4 — CH_3COCl в гексане

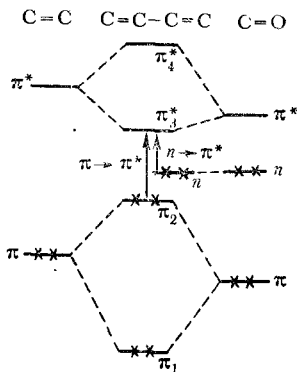


Рис. 1.9. Схема энергетических уровней $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$

Таблица 1.6
Влияние растворителя на положение полос поглощения окиси мезитила

Растворитель	$n \rightarrow \pi^*$ -переход $\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\pi \rightarrow \pi^*$ -переход $\lambda_{\text{макс}}$, нм
<i>n</i> -Гексан	327	230
Эфир	326	230
Этанол	315	237
Метанол	312	238
Вода	305	244

Рис. 1.10. Спектр поглощения окиси мезитила
 $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$:
1 — в гептане; 2 — в этаноле;
3 — в воде

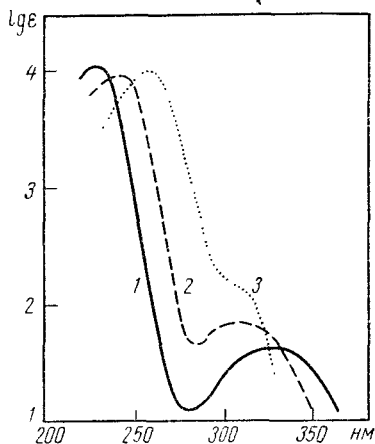


Таблица 1.7

Инкременты для системы C=C—C=O

Структурные фрагменты	Инкременты, нм
Диеновая система в одном кольце (гомоаннулярный диен)	39
Двойная связь, увеличивающая цепь сопряжения	30
Экзоциклическое положение двойной связи	5
Заместители: алкил в положении α	10
β	12
γ и далее	18
O-алкил в положении α	35
β	30
γ	17
δ	31
O-ацил в положении β	6
S-алкил в положении β	85
N(алкил) ₂ в положении β	95
Cl в положении α	15
β	12
Br в положении α	25
β	30
OH в положении α	35
β	30
γ	50

Азотсодержащие соединения

В спектрах соединений, содержащих C=N-группу, следует ожидать появления полос поглощения, обязанных переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$. Интенсивность $n \rightarrow \pi^*$ -полос в этом случае выше интенсивности $n_p \rightarrow \pi^*$ -полос карбонильной группы вследствие того, что неподеленная пара электронов азота гибридизована. Действительно, было показано, что жирные азометины типа $R_3C-CH=NR$ имеют полосу с интенсивностью $\lg \epsilon \sim 2$ в области 240—250 нм. Эта полоса обладает всеми свойствами полос

Таблица 1.8

Спектры поглощения кетонов и их производных

Соединение	Насыщенные		α, β -Ненасыщенные	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
Кетон	190	1 000	220—260	10 000
	275	100		
Оксим	220	5 000	235	15 000
Семикарбазон	225—230	11 000	265	25 000
Тиосемикарбазон		230	7 000	245
2,4-Динитрофенилгидразон	280	20 000	300	30 000
	360	20 000	380	25 000

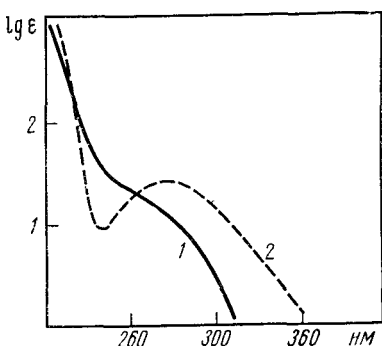
$n \rightarrow \pi^*$ -перехода: исчезает при подкислении, смещается в коротковолновую сторону при увеличении полярности растворителя.

Связь $C=N$ имеется в таких производных альдегидов и кетонов, как оксимы, семикарбазоны, тиосемикарбазоны и фенилгидразоны. В этих соединениях полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода $C=N$ -группы не проявляется. Спектры семикарбазонов, тиосемикарбазонов и фенилгидразонов содержат интенсивные полосы поглощения в области выше 230 нм, которые перекрывают полосы $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. По положению максимума длинноволновой

Таблица 1.9
Поглощение нитрозосоединений

Вещество	λ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$
1-Нитрозобутан	665	20
2-Нитрозо-2,4-диметилпентан	685	22
Диэтиленитрозоамин	366	105
Изобутилнитрит	355	76

Рис. 1.11. Спектры поглощения в этаноле: 1 — 2-бутилнитрат $C_4H_9ONO_2$; 2 — 2-нитробутан $C_4H_9NO_2$



полосы поглощения можно отличать насыщенные карбонильные соединения от α, β -ненасыщенных (табл. 1.8).

Для 2,4-динитрофенилгидразонов альдегидов и кетонов существует эмпирическое правило расчета максимума полосы поглощения в изооктане, причем за основу берется $\lambda_{\text{макс}}$ 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида (330 нм). Для алкильного заместителя, введенного к $C=O$ группе или в конец сопряженной цепи, вводится инкремент 7 нм, введение первой сопряженной двойной связи учитывается инкрементом 17 нм, для каждой последующей двойной связи вводится инкремент 9 нм.

Нитрогруппа входит в состав нитропарафинов ($R-NO_2$), алкилнитратов ($O-NO_2$) и нитраминнов ($N-NO_2$). В спектрах соединений, содержащих NO_2 -группу проявляется малоинтенсивная полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода, которая для $O-NO_2$ расположена в более коротковолновой области, чем для $C-NO_2$ (рис. 1.11). В спектрах нитраминнов полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода более интенсивна, например, $(CH_3)_2N-NO_2$ в диоксане имеет $\lambda_{\text{макс}}=240$ нм и $\epsilon=6300$.

Для всех соединений, содержащих нитрогруппу наблюдаются полосы $n \rightarrow \pi^*$ -переходов. Наиболее длинноволновую полосу имеют C-нитрозосоединения. Полосы N-нитрозо- и O-нитрозосоединений смещены в коротковолновую сторону (табл. 1.9) и характеризуются колебательной структурой.

Азосоединения имеют малоинтенсивные полосы поглощения в видимой области или на границе ультрафиолетовой, вызванные $n \rightarrow \pi^*$ -переходом в азогруппе ($\lambda_{\text{макс}} = 350\text{--}360$ нм, $\epsilon = 10\text{--}20$).

Полоса $n \rightarrow \pi^*$ -переходов *азидной* группы наблюдается в алифатических азидах при 285 нм ($\epsilon \sim 20$).

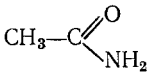
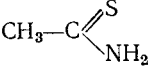
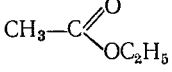
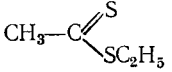
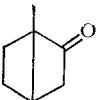
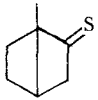
Сопряжение хромофорных групп NO_2 , NO , $\text{N}=\text{N}$, N_3 с кратными связями вызывает батохромное смещение всех полос поглощения и возрастание их интенсивности.

Алифатические соединения, содержащие связи $\text{S}=\text{X}$

Тиокарбонильная группа аналогично карбонильной имеет $n \rightarrow \pi^*$ -переход, но соответствующие ему полосы расположены в более длинноволновой области (табл. 1.10).

Таблица 1.10

Поглощение карбонильных и тиокарбонильных соединений

Соединение	$n \rightarrow \pi^*$ λ , нм	Другие полосы λ , нм
	214	
	358 ($\lg \epsilon = 1,25$)	268 ($\lg \epsilon = 4,05$)
	204 ($\lg \epsilon = 1,77$)	
	460 ($\lg \epsilon = 1,25$)	305 ($\lg \epsilon = 4,08$)
	290 ($\lg \epsilon = 1,25$)	!
	495	

Сульфоны алифатического ряда не имеют собственных полос поглощения выше 180 нм.

В спектре **сульфоксидов** наблюдается широкая полоса поглощения средней интенсивности при 210 нм ($\epsilon \sim 1500$).

Бензол и его замещенные

Поглощение бензола связано с переходами π -электронов. Схема энергетических уровней представлена на рис. 1.12. В основном состоянии шесть π -электронов бензольного кольца нахо-

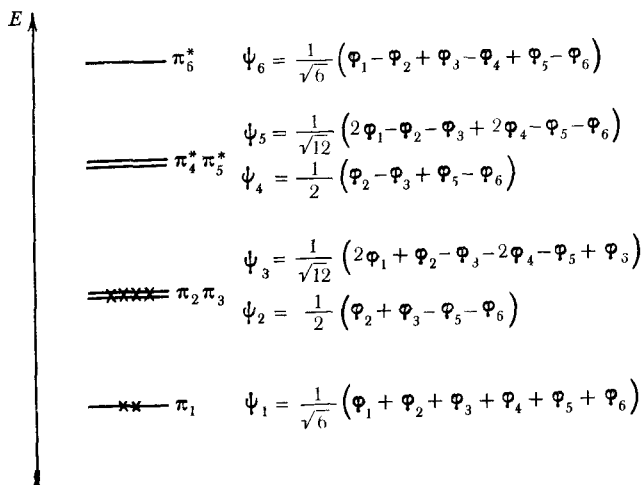


Рис. 1.12. Схема энергетических уровней бензола

дятся на уровнях π_1, π_2, π_3 , два из которых вырождены. При возбуждении электроны с орбиталей π_2 и π_3 переходят на орбитали π_4^*, π_5^* , что приводит к трем различным возбужденным состояниям, которым соответствуют три полосы поглощения в спектре бензола (рис. 1.13). Наиболее коротковолновая полоса, принадлежащая разрешенному переходу, имеет максимум при 180 нм, $\epsilon = 50\,000$. Полоса при 200 нм соответствует запрещенному переходу, и ее интенсивность ниже ($\epsilon = 7000$). Наиболее характерным поглощением для бензола является полоса при 230—260 нм с ярко выраженной колебательной структурой (так называемая «бензольная полоса»). Интенсивность ее мала ($\epsilon = 200$), поскольку соответствующий переход запрещен по симметрии. Существует несколько способов обозначения полос поглощения бензола (табл. 1.11).

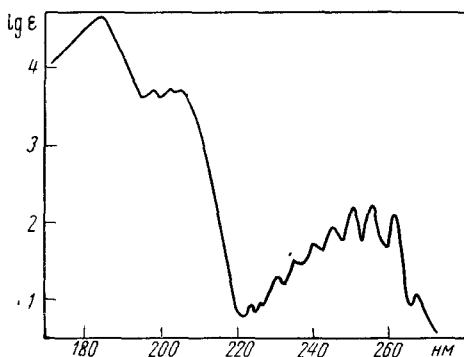


Рис. 1.13. Спектр поглощения бензола в гептане

Обозначение полос в спектре бензола

λ , нм	ϵ	По симметрии состояний	Клар	Добб и Ванденбельт	Платт	Буровой
183	46 000	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{1u}$	β	вторая первичная	1B	—
203*	7 400	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1u}$	p (пара)	первичная	1L_a	K
255*	220	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$	α	вторичная	1L_b	B

* Полосы с колебательной структурой.

Монозамещенные бензола как с донорными, так и с акцепторными группами имеют полосы поглощения в более длинноволновой области спектра, чем бензол. Интенсивность их увеличена и колебательная структура выражена менее отчетливо или отсутствует (табл. 1.12; рис. 1.14). Если заместитель обладает только индуктивным эффектом ($-\overset{+}{NR}_3$), то изменения в спектре бензола незначительны. Изменения связаны в основном с эффектом сопряжения и определяются силой взаимодействия заместителя с π -электронами кольца.

Таблица 1.12

Положение полос поглощения некоторых монозамещенных бензола

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}^*$	$\epsilon_{\text{макс}}$
Бензол	203	7 400	254	204
Анилиний (катион)	203	7 500	254	160
Толуол	206	7 000	261	225
Хлорбензол	209	7 400	263	190
Бромбензол	210	7 900	261	192
Фенол	210	6 200	270	1450
Анизол	217	6 400	269	1480
Бензосульфамид	217	9 700	264	140
Бензонитрил	224	13 000	271	1000
Бензойная кислота (анион)	224	8 700	268	560
Бензойная кислота	230	11 600	273	970
Анилин	230	8 600	280	1430
Фенолят анион	235	9 400	287	2600
Ацетофенон**	245	9 800	—	—
Бензальдегид**	249	11 400	—	—
Нитробензол**	268	7 800	—	—
Фенил diaзоний хлорид	260	6 450	305	1250

* Для полос поглощения с колебательной структурой дано среднее значение.

** Эти соединения имеют, кроме того, длинноволновые слабые полосы $n \rightarrow \pi^*$ -перехода.

Алкильные и галогенидные заместители приводят к незначительному изменению в спектре бензола (см. рис. 1.14, 1.15).

При введении в бензольное кольцо полярных групп, содержащих атомы с неподеленными электронными парами (ОН, ОР, NH₂, NR₂), происходит значительное изменение спектра (см. рис. 1.14).

При блокировании неподеленных электронов, например, в случае солеобразования по аминогруппе, спектр поглощения приближается к спектру алкильных гомологов бензола (рис. 1.16).

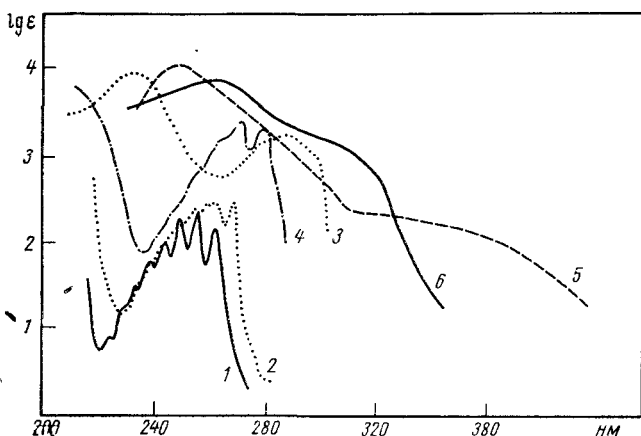


Рис. 1.14. Спектры поглощения монозамещенных бензола

Заместители, содержащие кратные связи, также сильно изменяют спектр поглощения бензола (рис. 1.17).

Если заместителем является карбонильная группа, то в спектре кроме полос ароматической системы наблюдаются полосы $n \rightarrow \pi^*$ -перехода. Они хорошо видны в спектрах самого бенальдегида и ацетофенона в неполярных растворителях; в полярных растворителях слабые полосы $n \rightarrow \pi^*$ -перехода частично перекрываются полосой бензольного поглощения (рис. 1.18).

Полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода также отчетливо проявляется в спектрах ароматических нитрозосоединений (рис. 1.19). Поглощение низкой интенсивности в спектре нитробензола относят к $n \rightarrow \pi^*$ -переходу в нитрогруппе. В спектрах бензойной кислоты и ее производных полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода не обнаруживается.

При увеличении числа сопряженных кратных связей в заместителе в спектре появляется широкая интенсивная полоса поглощения, характеризующая общую сопряженную систему молекулы (рис. 1.20).

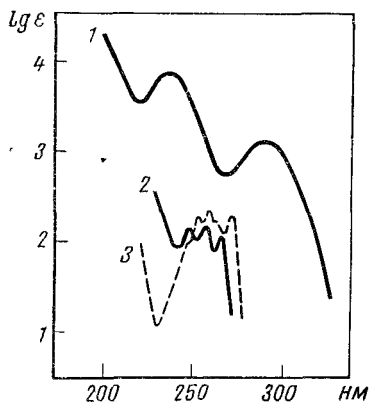
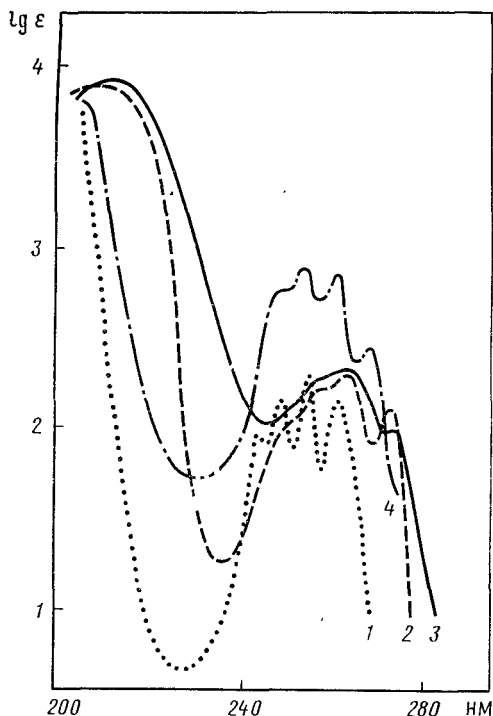


Рис. 1.16. Спектры поглощения: 1 — $C_6H_5NH_2$ в метаноле; 2 — $C_6H_5NH_2$ в водном растворе HCl ; 3 — $C_6H_5CH_3$ в гексане

Рис. 1.15. Спектры поглощения моногалогенных производных бензола в гексане: 1 — бензол; 2 — хлорбензол; 3 — бромбензол; 4 — фторбензол

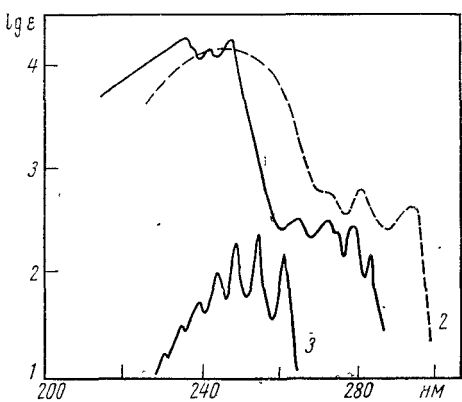


Рис. 1.17. Спектры поглощения: 1 — $C_6H_5C \equiv CH$ в гептане; 2 — $C_6H_5CH=CH_2$ в метаноле; 3 — C_6H_6 в гептане

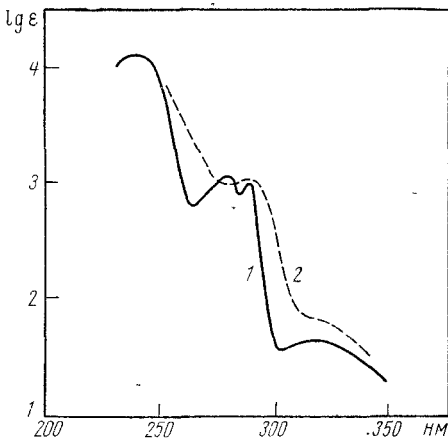


Рис. 1.18. Спектр поглощения ацетофенона: 1 — в гептане; 2 — в метаноле

Как показали квантово-химические расчеты, полосы поглощения в спектрах монозамещенных бензола можно рассматривать как полосы локального возбуждения бензольного кольца, измененные под влиянием заместителя. Однако, кроме того, существуют переходы, при которых происходит преимущественное уменьшение электронной плотности на одном фрагменте молекулы с соответствующим увеличением на другом. Это так называемые переходы с внутримолекулярным переносом заряда. В спектре нитробензола полосой поглощения, отвечающей такому переходу, является полоса с $\lambda_{\text{макс}}^{\text{гексан}} = 250 \text{ нм}$. Для менее сильных акцепторов и для донорных заместителей полосы переноса заряда в спектре выделить не удастся, однако перенос заряда дает значительный вклад в полосы локального возбуждения бензольного кольца.

Для дизамещенных бензолов электронный спектр зависит от характера заместителей и их взаимного расположения. В случае двух донорных заместителей полосы поглощения в спектре смещены bathochромно по сравнению с монозамещенным бензолом, причем наиболее сильный сдвиг имеет параизомер (рис. 1.21).

Введение в кольцо двух одинаковых акцепторных заместителей приводит к небольшому изменению спектра соответствующего монозамещенного (рис. 1.22). Спектр соединения с различными электроноакцепторными заместителями подобен спектру монозамещенного с акцепторным заместителем большей силы (рис. 1.23).

В том случае, когда заместителями являются сильный донор и сильный акцептор, спектр изменен по сравнению со спектром

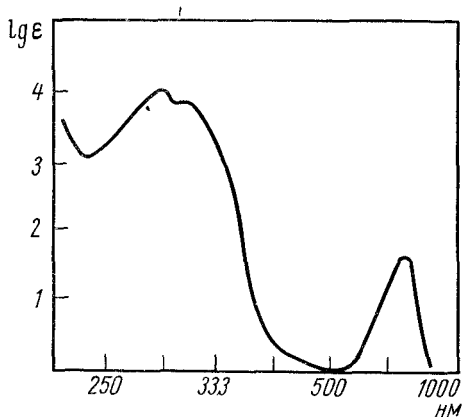


Рис. 1.19. Спектр поглощения нитробензола

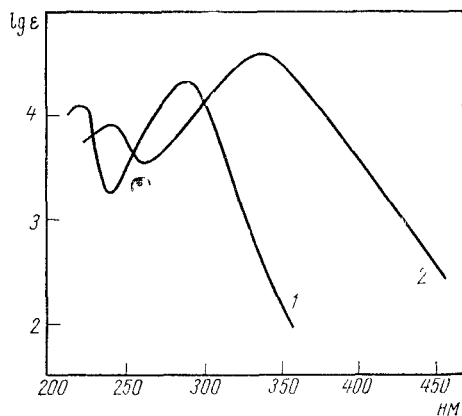


Рис. 1.20. Спектры поглощения сопряженных ароматических соединений: 1 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ в спирте; 2 — $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$ в спирте

монозамещенного бензола, причем спектры *орто*- и *мета*-изомеров близки между собой и существенно отличаются от спектра *пара*-изомера (рис. 1.24). Квантовохимические расчеты спектров таких замещенных позволяют выделить полосы поглощения,

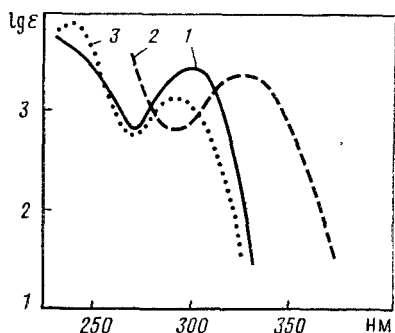


Рис. 1.21. Спектры поглощения фенилендиаминов: 1 — *о*-фенилендиамина; 2 — *п*-фенилендиамина; 3 — анилина

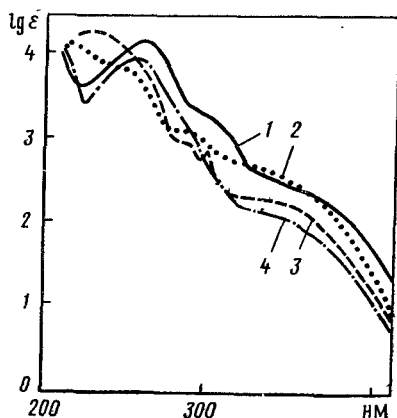


Рис. 1.22. Спектры поглощения динитробензолов: 1 — *орто*; 2 — *мета*; 3 — *пара*; 4 — нитробензол

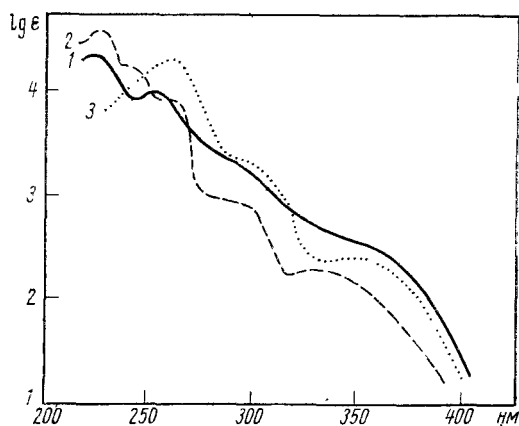
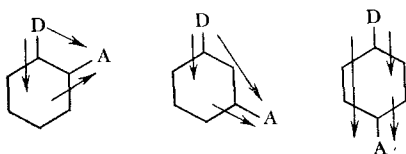


Рис. 1.23. Спектры поглощения нитробензальдегидов в гептане: 1 — *орто*; 2 — *мета*; 3 — *пара*

относящиеся к переносу заряда из донора в акцептор (ПЗ_D^A), из кольца в акцептор (ПЗ_K^A) и из донора в кольцо (ПЗ_D^K) и, кроме того, полосы локального возбуждения кольца. Так, наиболее длинноволновая полоса в спектрах *орто*- и *мета*-нитроанилинов вызвана переносом заряда из донора в акцептор, следующая полоса — из кольца в акцептор и полоса в области 246 нм принадлежат локальному возбуждению бензольного кольца со значительным вкладом переноса заряда из донора в кольцо.

Para-изомер имеет те же переходы, однако вследствие того, что направление переноса заряда из донора в акцептор, из донора в кольцо и из кольца в акцептор совпадает, то в спектре появляется одна интенсивная полоса поглощения при 320 нм.



Спектры поглощения три-, тетра- и пентазамещенных бензолов с донорными и акцепторными заместителями сложны для интерпретации и отнесения полос поглощения. Одним из подходов выяснения природы полос поглощения был подход проф. В. А. Измаильского, который рассматривал эти соединения как

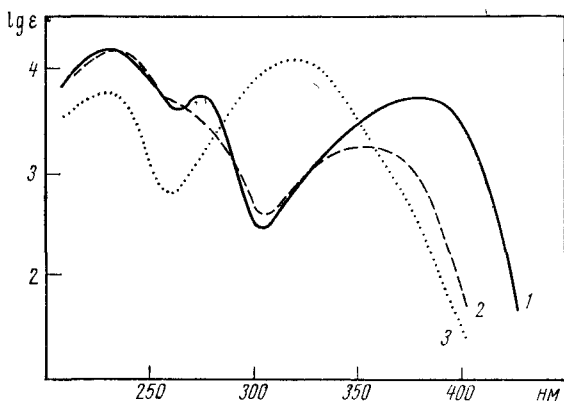


Рис. 1.24. Спектры поглощения нитроанилинов в гептане: 1 — *орто*; 2 — *мета*; 3 — *пара*

наложение отдельных *орто*- и *пара*-донорно-акцепторных систем (квазиавтономные системы по Измаильскому). Тогда спектр исследуемого соединения рассматривается как наложение спектров этих систем. Изучение спектров полизамещенных бензолов позволило Е. Е. Миллиареси вывести эмпирическое правило определения числа полос и их происхождения в УФ-спектрах три-, тетра- и пентазамещенных бензола.

Это правило заключается в следующем.

1. Структура молекулы разлагается на составные *орто*-, *мета*- и *пара*-системы донорно-акцепторного типа, а *мета*-двудонорные и *м*-двуакцепторные системы не учитываются. Если донорная группа (ОН, SH, NHAlk) расположена между двумя группами

o-NO₂, учитывается лишь одна *орто*-система с внутримолекулярной водородной связью.

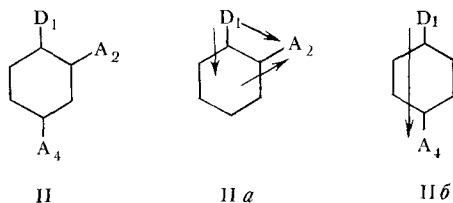
2. Для каждой составной *орто*-, *мета*- и *пара*-системы устанавливаются возможные полосы переноса заряда и их направление.

3. Полосы переноса заряда составных систем суммируются. Полосы, являющиеся частью более сложного перехода с тем же направлением, не учитываются.

4. Энергии полос переноса заряда увеличиваются в следующем порядке:

$$ПЗ_{Д}^{o-A} < ПЗ_{Д}^{m-A} < ПЗ_{Д}^{n-A} < ПЗ_{К}^A < ПЗ_{Д}^K.$$

5. Остальные коротковолновые полосы, обнаруживаемые в спектре, относятся к полосам локального возбуждения бензольного кольца. Так, в соединениях с тремя заместителями выделяются



две системы донорно-акцепторного типа II,a и II,б. Система II,a имеет три полосы переноса заряда $ПЗ_{Д1}^{A_2}$, $ПЗ_{К}^{A_2}$ и $ПЗ_{Д1}^K$.

Система II,б имеет одну полосу переноса заряда $ПЗ_{Д1}^{A_4}$. При суммировании переход $ПЗ_{Д1}^K$ системы II,a не учитывается, так как он является составной частью перехода $ПЗ_{Д1}^{A_4}$ системы II,б. Следовательно, в спектре соединения II должны наблюдаться три полосы переноса заряда: наиболее длинноволновая $ПЗ_{Д1}^{A_2}$ (*орто*-полоса), затем $ПЗ_{Д1}^{A_4}$ (*пара*-полоса) и $ПЗ_{К}^{A_2}$.

Такие полосы обнаружены в спектрах 2,4-динитроанилина, 2,4-динитрофенола (рис. 1,25). Дополнительные полосы с $\lambda = 222-227$ нм относятся к полосам локального возбуждения кольца.

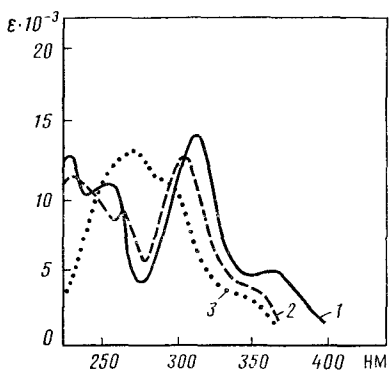
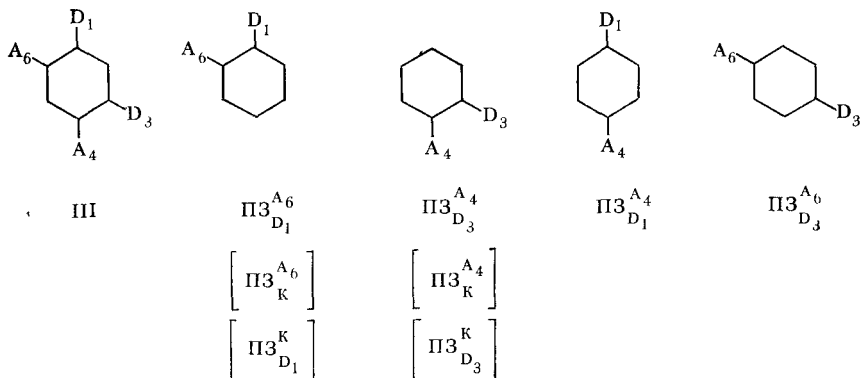


Рис. 1.25. Спектры поглощения:
1 — 2,4-динитроанилина в гексане;
2 — 2,4-динитрофенола в гексане;
3 — 2,4-динитрофенола в диоксане

Молекулу типа III с четырьмя заместителями можно разложить на две *орто*- и две *пара*-системы



Для каждой системы приведены полосы переноса заряда, причем в квадратных скобках заключены переходы, которые не учитываются при суммировании. В общем случае подобная молекула должна иметь две *орто*- и две *пара*-полосы. В спектрах 4,6-динитро-1,3-диамино- и 4,6-динитро-1,3-диоксибензолов вследствие равноценности заместителей проявляются две полосы повышенной интенсивности (*орто*-полоса и *пара*-полоса) (рис. 1.26). Дополнительные полосы при 235 нм относятся к полосам локального возбуждения кольца.

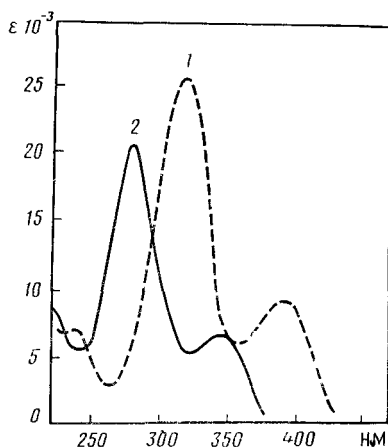


Рис. 1.26. Спектры поглощения: 1 — 4,6-динитро-1,3-диаминобензола; 2 — 4,6-динитро-1,3-диоксибензола

Конденсированные ароматические соединения

Конденсированные углеводороды, у которых ни один из углеродных атомов не принадлежит более чем двум циклам, называются катаконденсированными. Они подразделяются на ацены (углеводороды с линейным расположением колец, имеющие плоскости симметрии вдоль короткой и длинной осей молекулы) и фены (углеводороды с кольцами, расположенными под углом). К аценам относятся нафталин, антрацен, тетрацен и т. д., к фенам — фенантрен, тетрафен, пентафен и т. д.

Все эти соединения имеют три типа полос, различающихся по интенсивности и колебательной структуре. Они называются α -, p - и β -полосами. Наименее интенсивной является α -полоса ($\epsilon=10^2-10^3$), она обладает ярко выраженной колебательной структурой. p -Полоса более интенсивна ($\epsilon\sim 10^4$) и также имеет колебательную структуру. β -Полоса является самой интенсивной ($\epsilon=10^5$), и колебательная структура у нее выражена слабо¹.

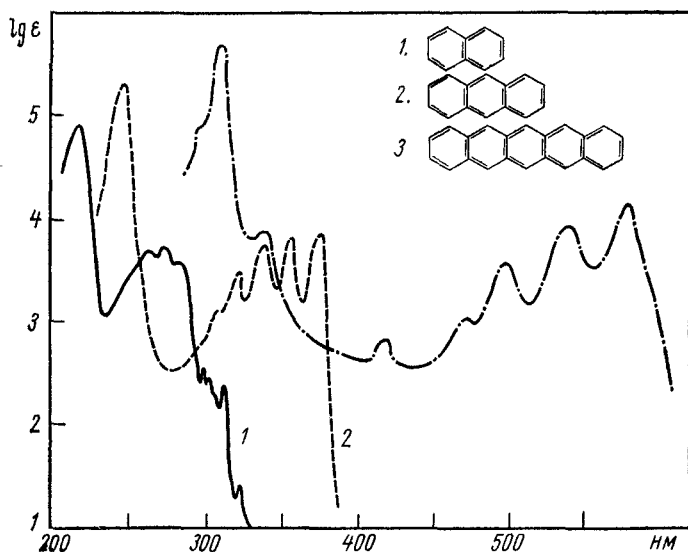


Рис. 1.27. Спектры поглощения аценовых соединений в спирте: 1 — нафталин; 2 — антрацен; 3 — пентацен

Увеличение числа колец в катаконденсированных углеводородах приводит к батохромному смещению всех полос поглощения.

В аценовой серии при увеличении числа конденсированных колец p -полоса смещается батохромно сильнее, чем α -полоса. В нафталине α -полоса еще является более длинноволновой, в антраcene она уже перекрывается p -полосой, в пентаcene наиболее длинноволновая p -полоса (рис. 1.27). Для фенов α -полоса всегда самая длинноволновая, и для них сохраняется соотношение $\lambda_\alpha > \lambda_p > \lambda_\beta$ (рис. 1.28). Для всех катаконденсированных углеводородов отношение $\lambda_\alpha/\lambda_\beta$ почти постоянно и равно 1.35.

При большом числе конденсированных колец в спектре может появиться интенсивная полоса в более коротковолновой области, чем β -полоса (β' -полоса).

¹ По классификации Плагга α -, p - и β -полосы обозначаются $'L_\beta$, $'L_\alpha$ и $'B_\beta$ соответственно.

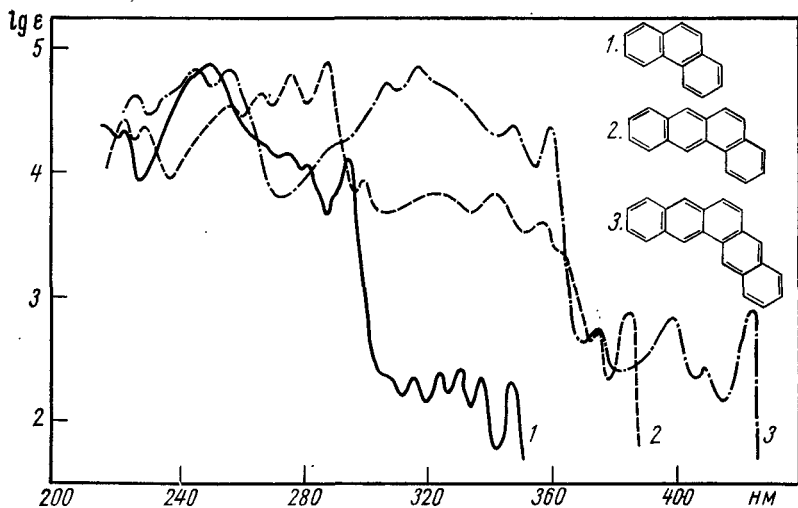


Рис. 1.28. Спектры поглощения феновых углеводородов в спирте: 1 — фенантрен; 2 — 1,2-бензантрацен; 3 — пентафен

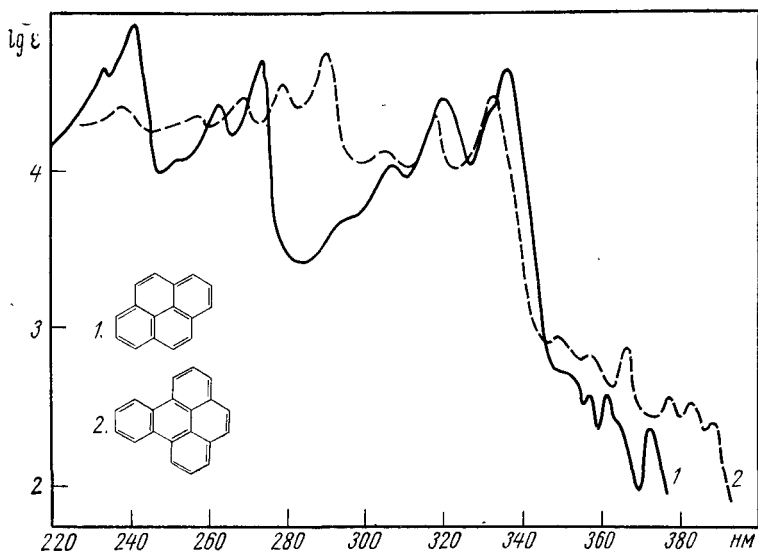


Рис. 1.29. Спектры поглощения поликонденсированных углеводородов в спирте: 1 — пирен; 2 — 1,2-бензпирен

Спектры конденсированных углеводородов, не относящихся к катаконденсированным, также обладают ярко выраженной колебательной структурой и специфичны для отдельных соединений (рис. 1.29).

Введение алкильных заместителей в конденсированные ароматические углеводороды вызывает незначительные изменения в спектрах. Сильнее влияют на спектры заместители, имеющие

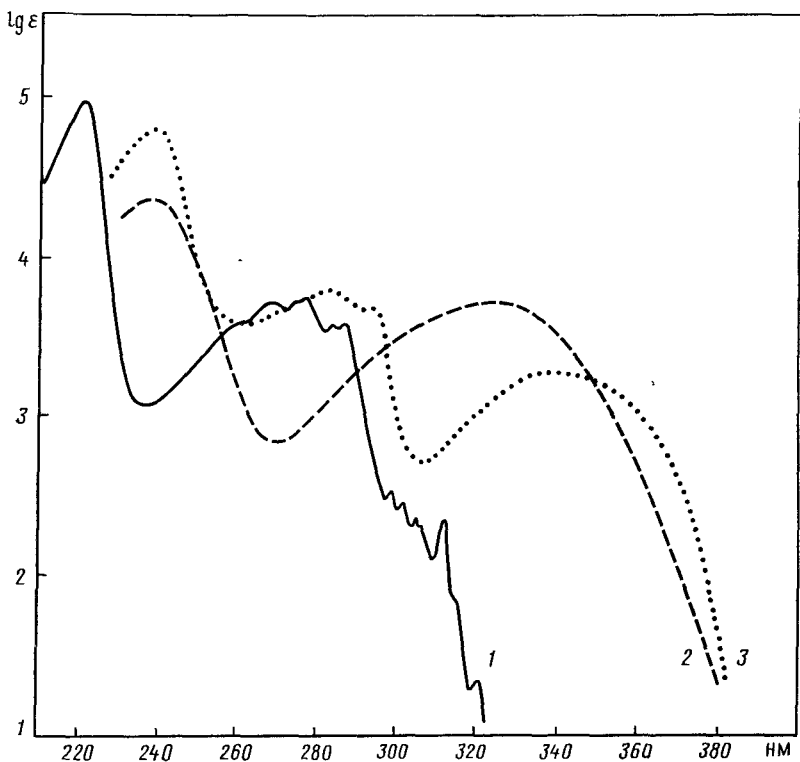


Рис. 1.30. Спектры поглощения замещенных нафталинов: 1 — нафталин; 2 — α -нафтиламин; 3 — β -нафтиламин

кратные связи или неподеленные электронные пары. Полосы поглощения конденсированных углеводородов «поляризованы», т. е. принадлежат переходам с различным направлением переноса заряда. Поэтому характер изменения спектра при введении заместителя зависит от его положения. Так, например, в нафталине α -полоса поляризована вдоль длинной оси молекулы, а p -полоса — вдоль короткой. Поэтому введение аминогрупп в α -положение влияет на p -полосу и в результате p - и

α -полосы сливаются, введение аминогруппы в β -положение сильнее смещает α -полосу (рис. 1.30).

Высокая индивидуальность спектров конденсированных ароматических соединений позволяет широко использовать их при исследовании этих систем.

Гетероциклические соединения

Насыщенные гетероциклические соединения, содержащие один или несколько гетероатомов с неподеленными электронными парами, имеют в спектре поглощения полосы, соответствующие $n \rightarrow \sigma^*$ -переходам. Полосы поглощения кислород- и азотсодержащих соединений лежат в области вакуумного ультрафиолета или на границе ультрафиолетовой части спектра (табл. 1.13). $\lg \epsilon$ Серосодержащие соединения имеют соответствующие полосы поглощения в ультрафиолетовой области.

Пятичленные ненасыщенные гетероциклические соединения имеют две полосы поглощения: интенсивную коротковолновую полосу в области 200—210 нм и малоинтенсивную полосу в более длинноволновой области спектра. Наименьшую интенсивность длинноволновой полосы ($\epsilon \sim 1$) имеет фуран, наибольшую ($\epsilon \sim 4500$) — тиофен (табл. 1.14). Для фурана и пиррола в полярных растворителях наблюдается колебательная структура длинноволновой полосы. Введение заместителей, особенно содержащих атомы с неподеленными электронами или кратными связями, батохромно смещает интенсивную полосу поглощения, и она может перекрывать малоинтенсивную полосу (табл. 1.15).

Соединения, содержащие бензольное кольцо, конденсированное с пятичленными гетероциклическими, также имеют в спектре полосы поглощения с колебательной структурой (рис. 1.31, 1.32).

Шестичленные ароматические гетероциклические соединения. Спектры ароматических моноазациклических соединений (пиридин, хинолин, акридин) отличаются от спектров соответствующих углеводородов тем, что в спектрах гетероциклических соединений наблюдается повышение интенсивности длинноволновой полосы поглощения и сглаживание ее колебательной структуры (табл. 1.16; рис. 1.33, 1.34, 1.35).

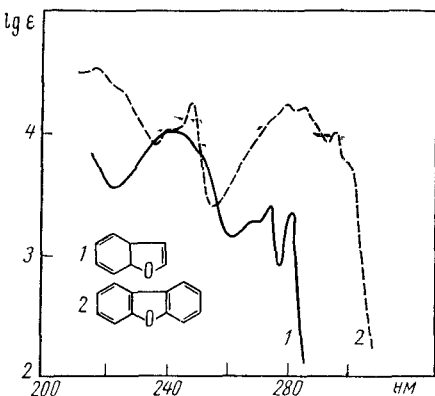
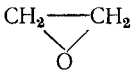
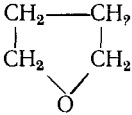
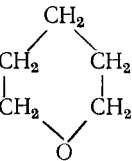
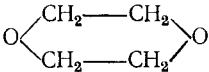
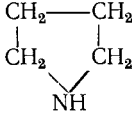
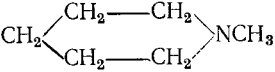
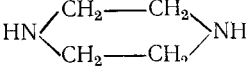
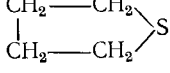
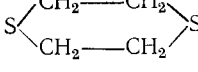


Рис. 1.31. Спектры поглощения в гептане: 1 — бензофурана; 2 — дибензофурана

Поглощение насыщенных гетероциклических соединений

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, Å	$\epsilon_{\text{макс}}$	Растворитель
	1713	5600	газ
	1897 1721	600 2500	газ
	1890 1760	600 2500	газ
	1800	6000	газ
	1960	2000	газ
	2130	1600	эфир
	1960	5000	газ
	2400 2190	50 800	изооктан
	2250	350	этанол

Замена в ароматическом цикле группы =CH на =N приводит к появлению $n \rightarrow \pi^*$ -перехода. В спектрах растворов пиридина $n \rightarrow \pi^*$ -полоса не наблюдается, она проявляется в виде плеча в спектре его паров. По мере увеличения числа атомов азота в цикле $n \rightarrow \pi^*$ -полоса сдвигается в длинноволновую сторону, и для диазациклических соединений она отчетливо различима (рис. 1.36), а в симметричном тетразине наблюдается в видимой области.

Таблица 1.14

Поглощение ненасыщенных пятичленных гетероциклических соединений

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	Растворитель
Фуран	200	10 000	252*	1	гексан
Тиофен	—	—	235	4500	»
Пиррол	210*	15 000	350*	300	»
Имидазол	210	5 000	250	60.	спирт
Пиразол	210	5 000	250	60	»
1,2,3-Триазол	210	3 980	—	—	»
Тиазол	—	—	240	4000	»

* Приблизительный центр группы полос.

Таблица 1.15

Поглощение фурановых соединений

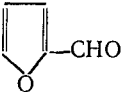
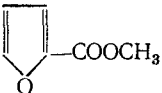
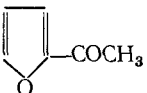
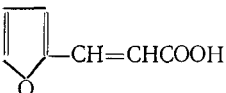
Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	Растворитель
Фуран	200	10 000	252	1	гексан
	278	15 000	—	—	вода
	245	17 000	—	—	спирт
	275	13 900	—	—	вода
	303	50 000	—	—	гексан

Таблица 1.16

Поглощение ароматических моноазациклических соединений

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	Растворитель
Пиридин	195	7 500	250	2000	гексан
Хинолин	275	4 500	311	6300	»
Акридин	252	170 000	347	8000	спирт

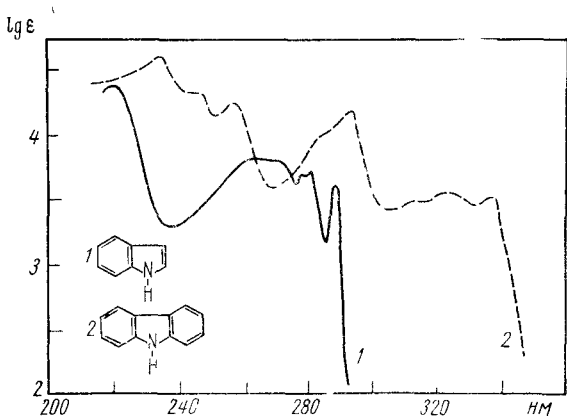


Рис. 1.32. Спектры поглощения в гептане: 1 — индола; 2 — карбазола

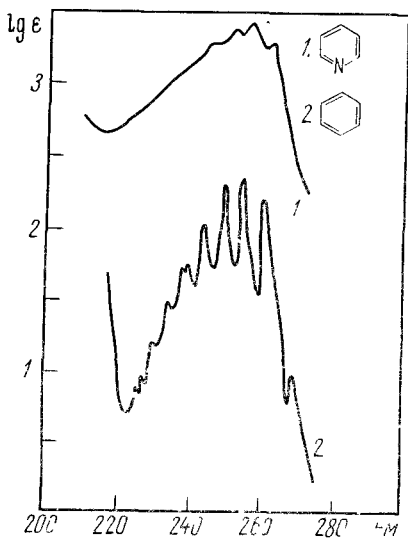


Рис. 1.33. Спектры поглощения в спирте: 1 — пиридина; 2 — бензола

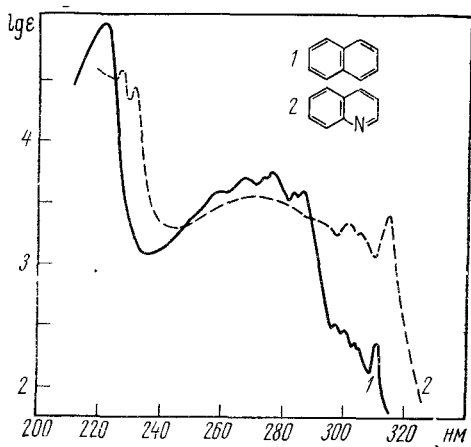


Рис. 1.34. Спектры поглощения в циклогексане: 1 — нафталина; 2 — хинолина

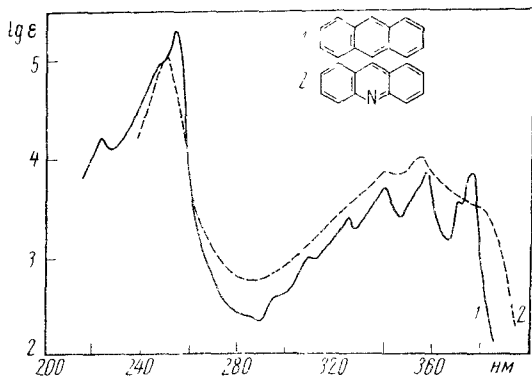


Рис. 1.35. Спектры поглощения в спирте: 1 — антрацена; 2 — акридина

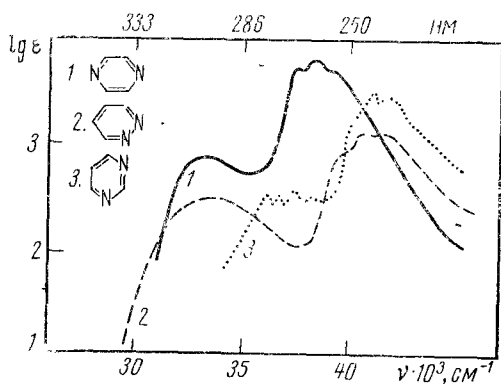


Рис. 1.36. Спектры поглощения в водном растворе: 1 — пиразина; 2 — пиридазина; 3 — пиримидина

Использование электронных спектров при исследовании органических соединений

Электронные спектры поглощения в интервале 800—200 нм широко используются для идентификации и определения структуры органических соединений. В этой области не поглощают алканы и циклоалканы, спирты, эфиры и амины предельного ряда. В область 200—250 нм попадает край полосы поглощения хлористых алкилов, карбоновых кислот предельного ряда и их производных. Характерное поглощение выше 200 нм имеют соединения, содержащие сопряженные кратные связи, ароматиче-

ские соединения, соединения, имеющие полосы $n \rightarrow \pi^*$ -переходов и некоторые галогенпроизводные.

При рассмотрении спектров поглощения руководствуются величиной коэффициента молярного поглощения и длиной волны максимума поглощения. Полосы поглощения низкой интенсивности ($\lg \epsilon \leq 2$) обуславливаются группами, имеющими $n \rightarrow \pi^*$ -переходы ($C=O$, $C=S$, NO_2 , NO , $N=N$, $C=N$). Полосы поглощения в области 250—300 нм с $\lg \epsilon = 2-3$ могут быть связаны с простыми бензольными соединениями и часто имеют колебательную структуру. Интенсивные полосы поглощения с λ_{\max} более 200 нм и $\lg \epsilon \geq 4$ характеризуют соединения с сопряженными связями.

Электронные спектры позволяют изучать изменения в сопряженных системах, вызванные любыми причинами.

Характер спектра поглощения зависит от взаимного расположения хромофорных групп.

Если хромофорные группы соединены непосредственно, то в спектре наблюдается сильное изменение по сравнению со спектрами соединений, содержащих отдельные хромофоры.

Разделение хромофоров одной метиленовой группой существенно уменьшает взаимодействие между ними и изменение в спектре небольшое. Это справедливо только в том случае, когда

в молекуле не происходит внутримолекулярных превращений (например кетоенольная таутомерия).

Если две хромофорные группы разделены двумя или более метиленовыми группами, то спектр является суммой спектров соединений, содержащих отдельные хромофоры.

Изменение спектров от взаимного расположения хромофорных групп показано на рис. 1.37.

В некоторых случаях может наблюдаться взаимодействие хромофоров через пространство вследствие близкого расположения и возможности перекрывания их π электронных облаков. Взаимодействия такого типа часто встречаются у карбонильных соединений. Например, для кетона IV полоса поглощения карбо-

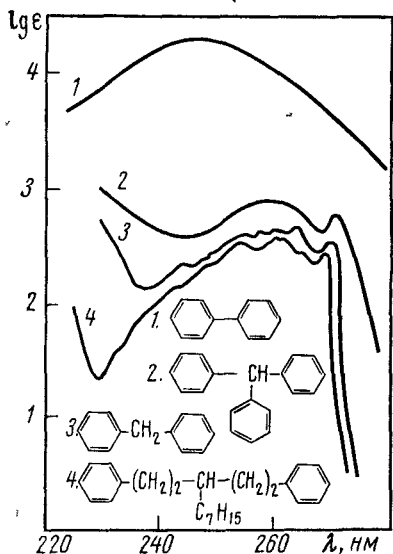
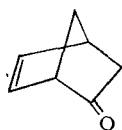


Рис. 1.37. Влияние взаимного расположения хромофорных групп на спектры поглощения: 1 — дифенил; 2 — трифенилметан; 3 — дифенилметан; 4 — 1,5-дифенил-3-гептилпентан

нильной группы находится при 302 нм ($\epsilon=73$)



IV

Относительное расположение хромофорных групп у кратных связей влияет на спектры поглощения, что позволяет различать *цис*- и *транс*-изомеры. Длинноволновая полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода *транс*-изомера смещена bathochромно и имеет большую интенсивность по сравнению с *цис*-изомером (рис. 1.38, 1.39).

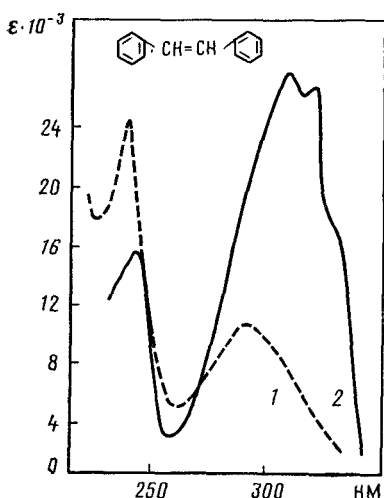


Рис. 1.38. Спектры поглощения в этаноле: 1 — *цис*-стильбен; 2 — *транс*-стильбен

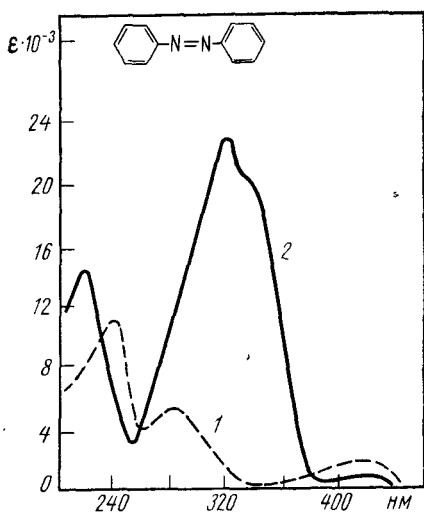


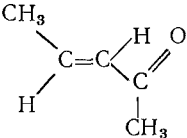
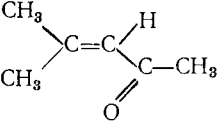
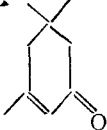
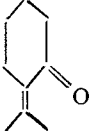


Рис. 1.39. Спектры поглощения в этаноле: 1 — *цис*-азобензол; 2 — *транс*-азобензол

По спектрам поглощения различаются *s-цис*- и *s-транс*-расположения кратных связей. В спектрах *s-цис*-соединений наблюдается более длинноволновая и менее интенсивная полоса поглощения, чем для *s-транс*-соединений (табл. 1.17).

Стерические эффекты могут нарушать сопряжение в молекуле, что приводит к изменению положения и интенсивности полос поглощения. Хорошей иллюстрацией этого являются соединения ряда дифенила: введение объемистых заместителей в *орто*-положения уменьшает сопряжение между бензольными кольцами, вследствие чего спектры поглощения приближаются к спектрам соответствующих замещенных бензола (рис. 1.40).

Спектры поглощения *s*-*цис*- и *s*-*транс*-соединений

Соединение		λ , нм	ϵ
	(<i>s</i> - <i>транс</i>)	217	20 000
	(<i>s</i> - <i>цис</i>)	256	8 000
	(<i>s</i> - <i>транс</i>)	220	13 100
	(<i>s</i> - <i>цис</i>)	237	12 600
	(<i>s</i> - <i>транс</i>)	235	13 250
	(<i>s</i> - <i>цис</i>)	252	7 370

В *орто*-замещенных ароматических соединениях с заместителями, сильно взаимодействующими с π -электронами ароматического кольца, наблюдается зависимость интенсивности полос поглощения от угла поворота этих групп относительно плоскости кольца. Эта зависимость выражается соотношением

$$\cos^2 \theta = \epsilon / \epsilon_0,$$

где θ — угол поворота; ϵ — интенсивность поглощения исследуемого соединения; ϵ_0 — интенсивность поглощения соединения с копланарным расположением групп.

При использовании этой зависимости выбирают изменение интенсивности той полосы, которая характеризует взаимодействие заместителя с кольцом. Так, например, в случае *орто*-за-

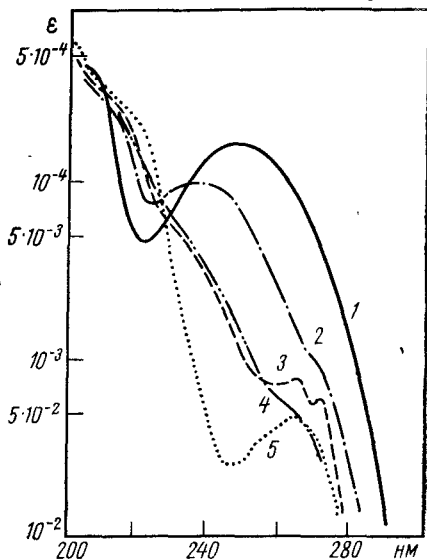
ценных N,N-диметиланилинов угол поворота определяется по полосе поглощения в области 250—260 нм (табл. 1.18).

При практическом использовании спектров поглощения для структурных исследований органических соединений необходимо сравнивать спектры изучаемых объектов со спектрами веществ с

Таблица 1.18
Спектры поглощения N, N-диметиланилинов
(в изооктане)

Заместитель	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\varepsilon_{\text{макс}}$	θ°
H	251	15 500	0
2-CH ₃	248	6 360	50
2-C ₂ H ₅	245	4 950	56
2-изо-C ₃ H ₇	248	4 300	58
2,6-(CH ₃) ₂	262	2 240	68
2,4,6-(CH ₃) ₃	257	2 500	66

Рис. 1.40. Влияние стерических факторов на спектры поглощения: 1 — дифенил; 2 — 2-метилдифенил; 3 — 2,6-диметилдифенил; 4 — 2,2'-диметилдифенил; 5 — 2,2',6,6'-тетраметилдифенил (растворитель — циклогексан)



заведомыми структурами. Вследствие того что в УФ-спектрах в области 800—200 нм проявляется в основном система сопряженных кратных связей, в качестве модельных соединений могут быть использованы спектры веществ, имеющих такую же систему кратных связей. При сравнении поглощения исследуемого и модельного соединений недостаточно пользоваться только значениями длин волн максимумов и интенсивностью в них, но необходимо проводить сравнение всей кривой поглощения.

ЗАДАЧИ

1.1. Вычертить спектры в координатах $\lg \varepsilon - \lambda$ нм по кривым поглощения, полученным на автоматическом спектрофотометре:

А. Окись мезитила в спирте (рис. 1.41А). $l = 1$ см, концентрации: а — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; б — $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; в — $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

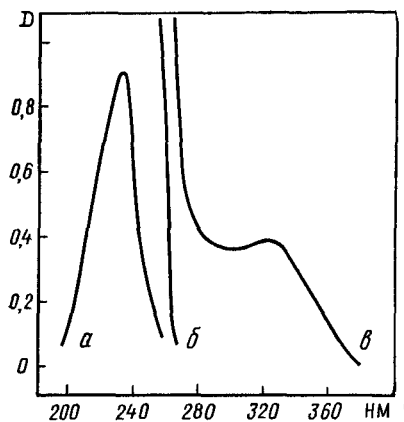


Рис 1 41А

Б. *p*-Толуидин в спирте (рис. 1.41Б). Концентрация $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; а — $l=0,1$ см; б — $l=1$ см.

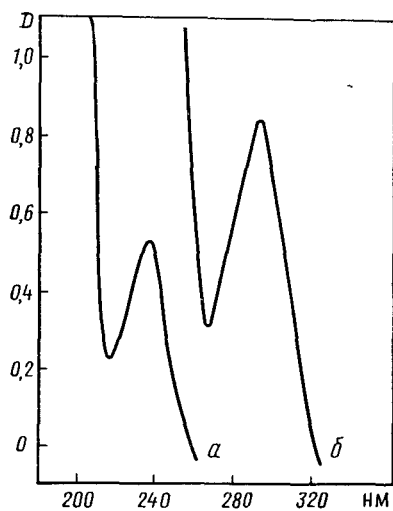


Рис. 1 41Б

В. Азобензол в спирте (рис. 1.41В).

$a-C=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l=0,1$ см; $b-C=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л,
 $l=0,1$ см; $в-C=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $l=0,1$ см; $г-C=$
 $=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $l=1$ см.

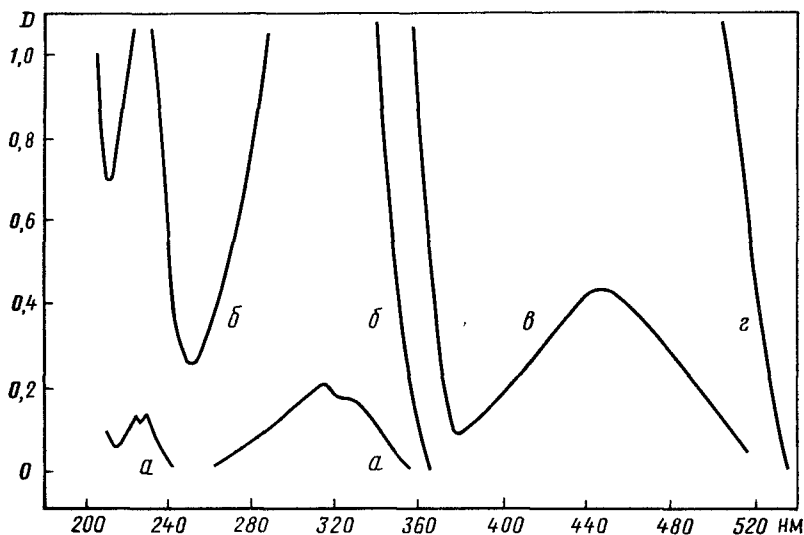


Рис. 1.41В

- 1.2 К какому типу переходов относятся полосы поглощения ацетофенона с максимумами при 240, 280 и 320 нм (в гексане), если известно, что $D_{240}=0,63$ ($l=0,5$ см; $C=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л); $D_{280}=0,85$ ($l=1$ см; $C=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л); $D_{320}=0,42$ ($l=1$ см; $C=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л).
- 1.3. К какому типу переходов относятся полосы поглощения форона $((CH_3)_2C=CHCO-CH=C(CH_3)_2)$ при $\lambda_{\text{макс}}=380$ и 260 нм, если известно, что $D_{380}=0,80$ ($l=1$ см; $C=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л); $D_{260}=0,24$ ($l=0,01$ см; $C=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

1.4. Какая из кривых поглощения, приведенных на рис. 1.42, принадлежит *m*-толуидину и бензиламину?

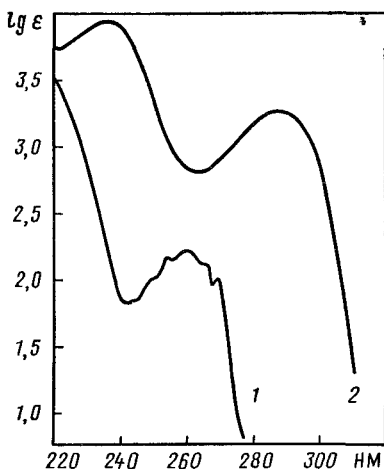


Рис. 1.42

1.5. На рис. 1.43 приведены спектры фенилуксусной кислоты и метилбензоата. Какая кривая принадлежит фенилуксусной кислоте?

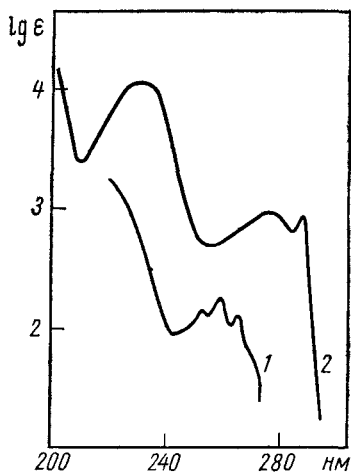


Рис. 1.43

1.6. Объясните разницу в спектрах поглощения β -нафтола и 2-нафтилкарбинола (рис. 1.44).

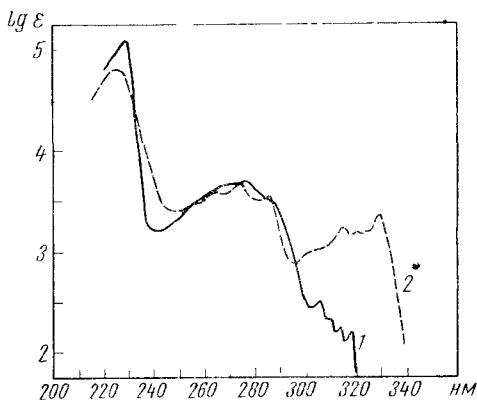


Рис. 1.44. Спектры поглощения: 1 — 2-нафтилкарбинола, 2 — β -нафтола

1.7. На рис. 1.45 приведены спектры поглощения пропенилбензола ($C_6H_5CH=CHCH_3$), аллилбензола ($C_6H_5CH_2CH=CH_2$) и 1-фенилпентадиена-1,3, ($C_6H_5CH=CH-CH=CHCH_3$). Какому соединению принадлежит каждая кривая поглощения?

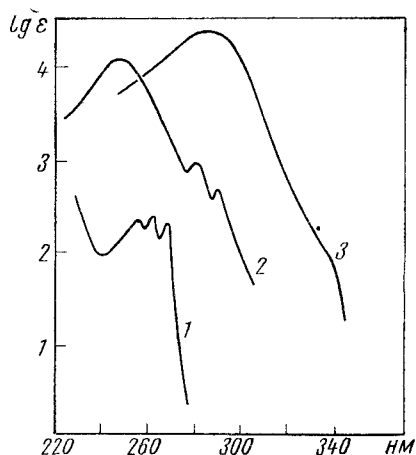


Рис. 1.45

1.8. Какая из кривых, приведенных на рис. 1.46, принадлежит α -иону (I) и β -иону (II)?

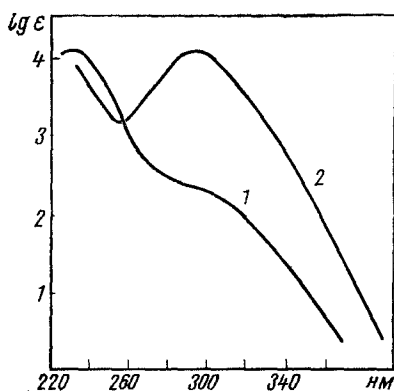
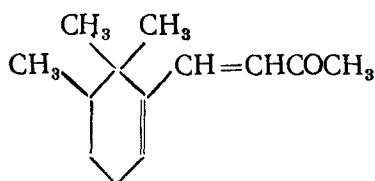
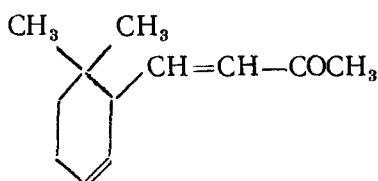


Рис. 1.46

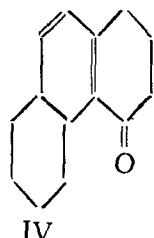
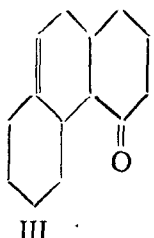
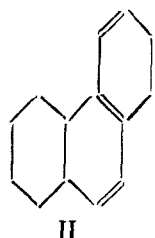
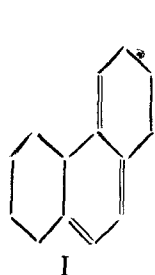


I

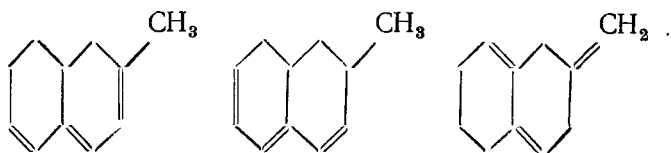


II

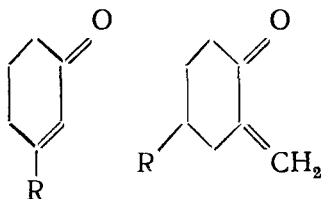
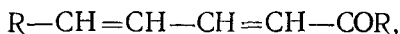
1.9. Используя правила аддитивности для вычисления максимума полосы поглощения сопряженных углеводородов и карбонильных соединений, определить, можно ли различить по спектрам соединения: а) I и II; б) III и IV



- 1.10. Какой из структур принадлежит спектр с полосой поглощения $\lambda_{\text{макс}}^{\text{гексан}} = 249 \text{ нм}$



- 1.11. Какой из структур принадлежит спектр с полосой поглощения $\lambda_{\text{макс}}^{\text{этанол}} = 229 \text{ нм}$



- 1.12. На рис. 1.47 приведены спектры 2,2-дихлордифенила и 4,4-дихлордифенила. Какому соединению соответствует каждая кривая?

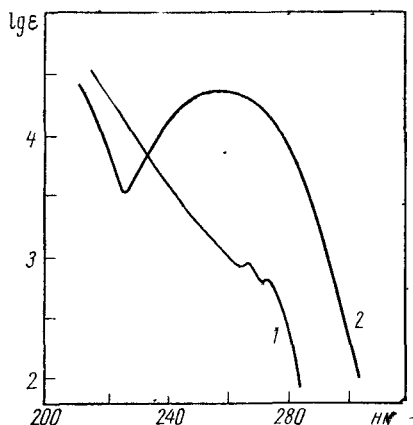


Рис. 1.47

- 1.13. На рис. 1.48 приведены спектры поглощения фенола в растворе гексана, спирта и в щелочном растворе. Определите, какому растворителю соответствует каждая кривая.

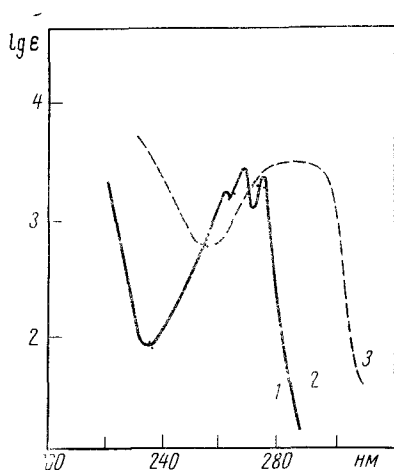


Рис. 1.48

- 1.14. Спектр ацетона (рис. 1.49) снят в растворе гексана, этанола и воды. Какому растворителю соответствует каждая кривая?

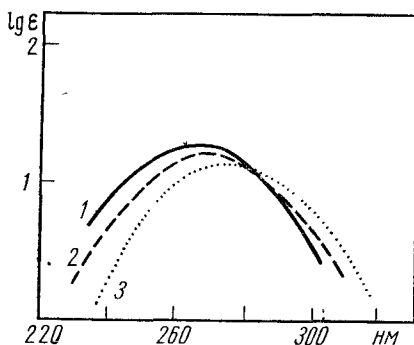


Рис. 1.49

- 1.15. Спектр пиразина изменяется при изменении полярности растворителя, как это показано на рис. 1.50. Определите, какой спектр соответствует раствору в воде и в циклогексане и объясните происходящие изменения.

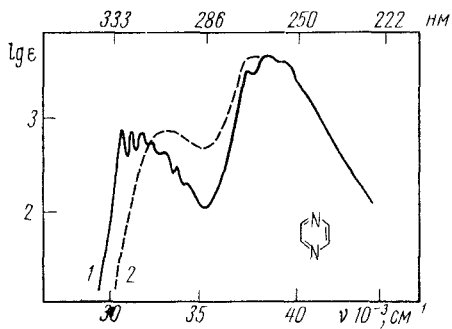


Рис. 1.50

- 1.16. Определите, какому из растворителей: гексану, спирту или воде — соответствует каждая кривая поглощения окиси мезитила, представленная на рис. 1.51. Объясните происходящие в спектре изменения.

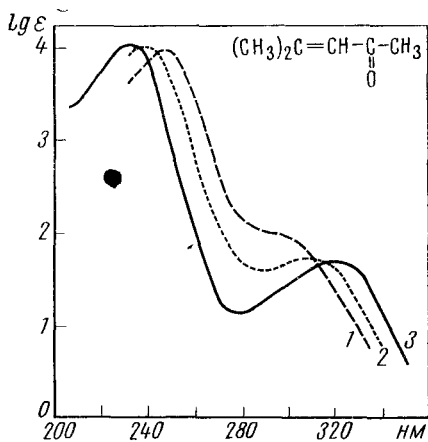


Рис. 1.51

1.17. На рис. 1.52 приведены спектры α -нафтиламина в спиртовом растворе и в кислом водно-спиртовом растворе. Какому растворителю соответствует каждая кривая?

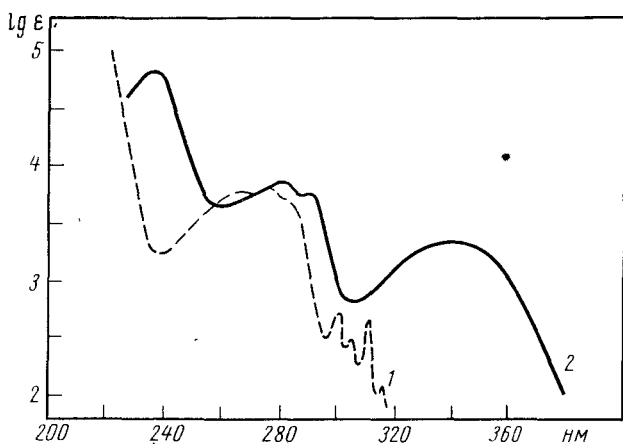


Рис. 1.52

1.18. *o*-Аминофенол в спиртовых растворах имеет спектр, приведенный на рис. 1.53. На том же рисунке даны спектры *o*-аминофенола в кислом и щелочном растворах. Определите, какому растворителю соответствует каждая кривая поглощения.

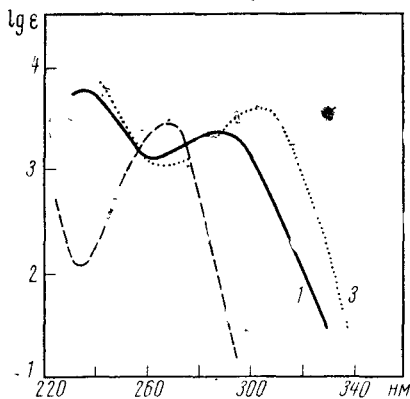


Рис. 1.53

- 1.19. 2-Аминоантрацен в спиртовом растворе имеет спектр, представленный на рис. 1.54-1. В каком растворителе следует снять спектр аминоантрацена, чтобы получить кривую 2?

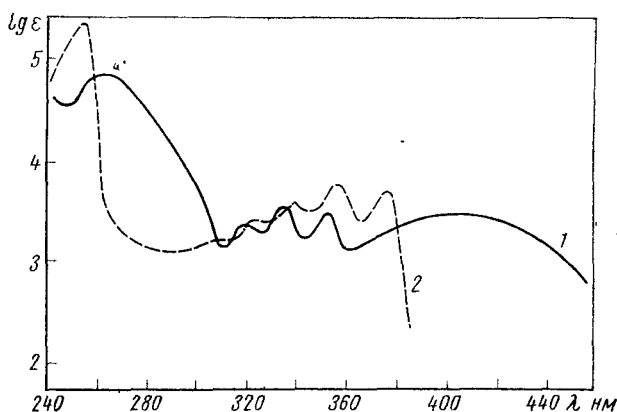
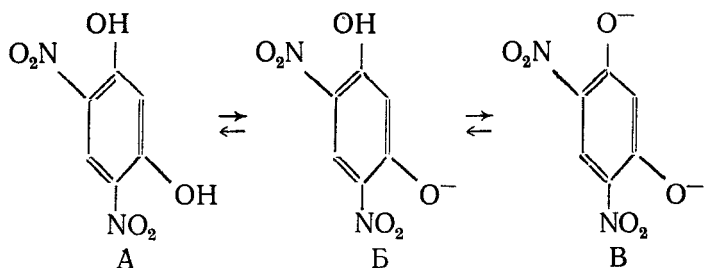


Рис. 1.54

- 1.20. На рис. 1.55 приведен спектр 4,6-динитрорезорцина (А) и его моно- (Б) и дионизированных форм (В)



На основе эмпирического метода проведите отнесение полос поглощения в спектрах этих соединений.

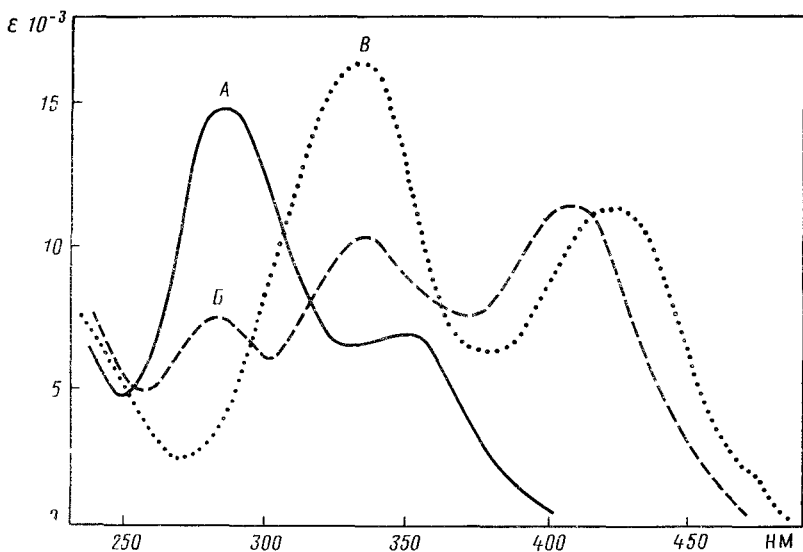


Рис. 1.55

1.21. Спектр поглощения стифниновой кислоты (2,4,6-тринитро-резорцина) (рис. 1.56 А) аналогичен спектру 4,6-динитро-резорцина (рис. 1.56 В). На этом основании сделайте заключение о конформации стифниновой кислоты. Дайте отнесение полос поглощения в спектрах.

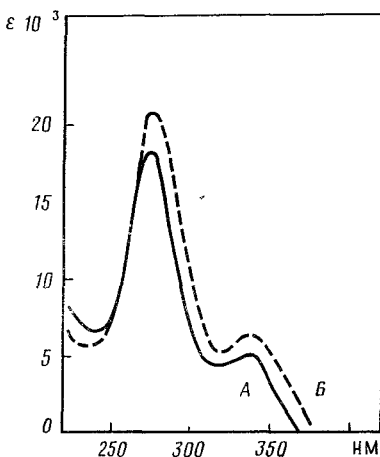


Рис. 1.56

1.22. Объясните изменения в спектре 3-окси-4-нитроанизола, происходящие при его ионизации, с помощью отнесения полос поглощения в спектре неионизированной (рис. 1.57 А) и ионизированной (рис. 1.57 Б) форм.

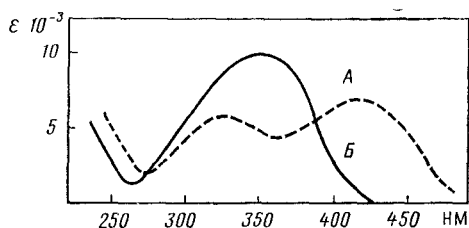


Рис. 1.57

1.23. Объясните изменения, происходящие в спектрах 1-ацетил-индолина (а); 1-ацетил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (б); N-ацетил-о-толуидина (в) и N-метил-N-ацетил-о-толуидина (г) (рис. 1.58).

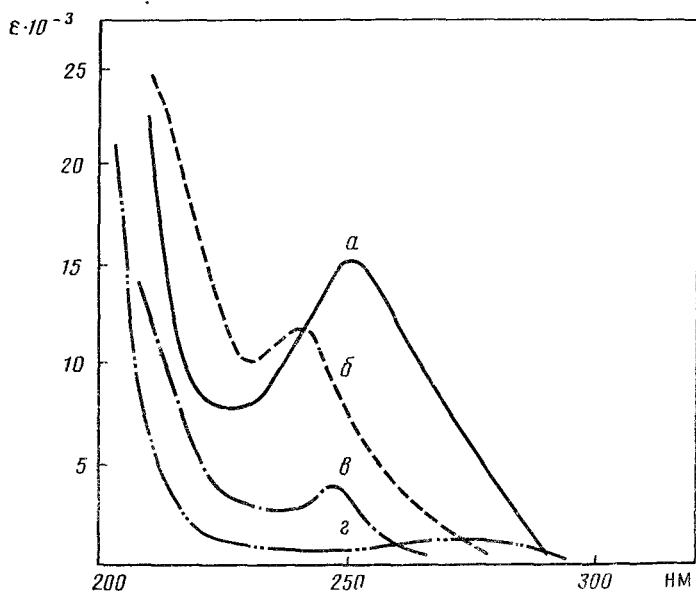


Рис. 1.58

- 1.24. Спектры поглощения *n*-нитро-*N*-этиланилина (*a*) и его *N*-ацетильного производного (*б*) имеют вид, приведенный на рис. 1.59. Объясните происходящие в спектре изменения.

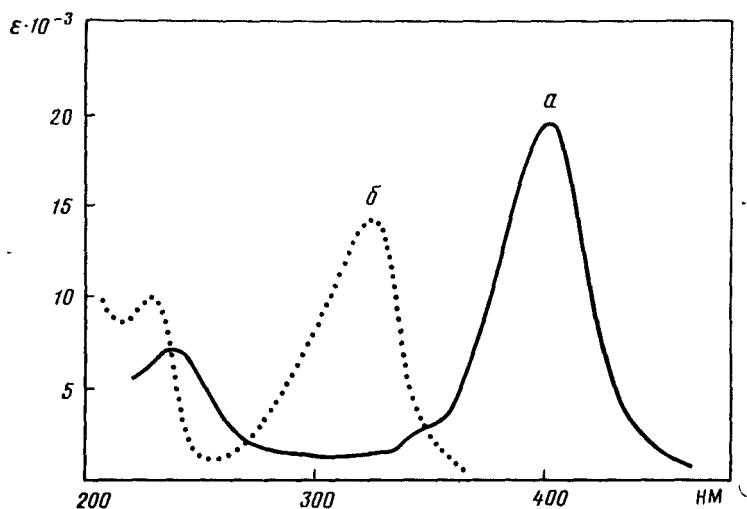


Рис. 1.59

- 1.25. На рис. 1.60 приведены спектры поглощения 2,4-динитро-*N*-метиланилина (*a*); 2,4-динитро-*N,N*-диметиланилина (*б*); 6,8-динитро-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (*в*) и 6,8-динитро-1-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (*г*). Пользуясь эмпирическим правилом отнесения полос поглощения в спектрах замещенных бензола, высказать предположение о конформации соединений *б* и *г*.

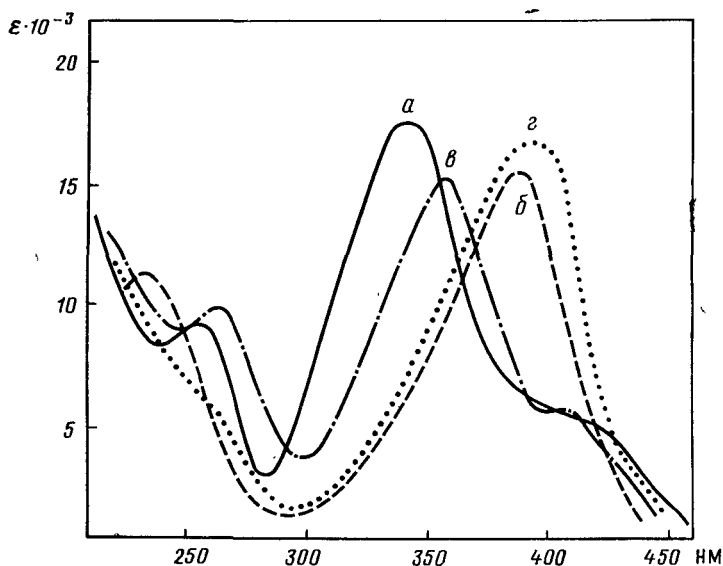


Рис. 1.60

1.26. На рис. 1.61 приведены спектры 8-нитро-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (*a*) и 8-нитро-1-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина (*б*). Дайте отнесение полос поглощения и определите угол поворота нитрогруппы в соединении *б*.

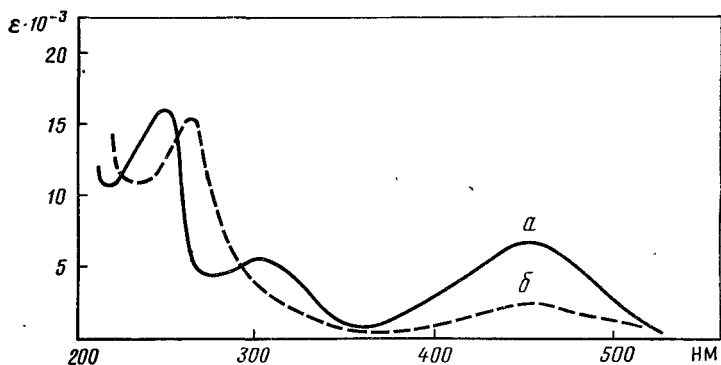


Рис. 1.61

ГЛАВА 2

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Поглощение веществом инфракрасного излучения вызывает переходы между колебательными уровнями основного электронного состояния. При этом изменяются также и вращательные уровни энергии и ИК-спектры являются колебательно-вращательными.

Изменения в колебательных состояниях могут изучаться также с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света. В конце главы даны краткие сведения об этом методе.

Нелинейная молекула, содержащая N атомов, имеет $3N-6$ основных (фундаментальных) колебаний (линейная молекула $3N-5$). Кроме полос, отвечающих нормальным колебаниям, в спектре проявляются полосы с частотами, кратными частотам основного колебания (обертоны), и частотами, являющимися суммой и разностью частот основных колебаний. И те и другие полосы имеют невысокую интенсивность. Если обертона частоты $\nu_1 (2\nu_1)$ и основная частота ν_2 имеют близкие значения, то они могут взаимодействовать и в спектре появляются интенсивные полосы поглощения (резонанс Ферми).

При рассмотрении колебаний пользуются методами классической механики. Тогда частота колебаний двухатомной молекулы дается уравнением

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

где k — силовая постоянная связи; μ — приведенная масса,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

В многоатомной молекуле сохраняется симбатность частоты и величины k/μ для отдельных атомных группировок.

Если в такой атомной группировке силовые постоянные связи или массы сильно отличаются от параметров остальной части молекулы, то колебания наблюдаются в узком интервале частот

и проявляются в спектрах всех соединений, содержащих эту группировку. Такие колебания получили название характеристических, или групповых. Так, характеристическими будут колебания групп, содержащих легкий атом водорода (C—H, O—H, N—H и др.), и колебания групп с кратными связями (C=C, C≡C, C=N, C=O, N=N и т. д.).

Если атомы близки по массе и соединены связями, имеющими близкие силовые постоянные, то невозможно выделить колебания, относящиеся к отдельным группам, все колебания являются сложными, поскольку в них принимает участие большое число атомов.

В ряде случаев можно выделить такие колебания, при которых изменяются преимущественно длины связей или углы между связями. Согласно этому первое колебание называется валентным, а второе — деформационным. Однако всегда следует помнить, что в каждом колебании принимают большее или меньшее участие соседние связи и прилежащие углы, т. е. не существует, строго говоря, чисто валентных или чисто деформационных колебаний (за исключением колебаний линейных и плоских циклических молекул).

Расчеты колебаний позволяют установить степень участия углов и связей молекулы в данном колебании, т. е. форму колебаний.

В ИК-спектрах проявляются (активны) те колебания, которые происходят с изменением дипольного момента. Так, для centrosymmetричных молекул активны колебания антисимметричные относительно центра симметрии, а колебания, симметричные относительно центра симметрии, в спектре не проявляются. Кроме того, число полос в спектрах высоко симметричных молекул уменьшается вследствие вырождения некоторых колебаний. Зная число атомов и симметрию молекул, можно определить число колебаний, активных в ИК-спектре.

По характеристическим частотам накоплен большой экспериментальный материал, который широко используется при исследовании структуры органических соединений.

ИК-СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

При исследовании органических соединений обычно используют поглощение инфракрасного излучения в области 2—50 мкм (5000—200 см⁻¹).

Для получения ИК-спектров используются оптические приборы, в которых применяются тепловые источники и приемники излучения, а материалом призм служат галоидные соли (LiF, CaF₂, NaCl, KBr, CsI). В современных приборах солевая оптика заменена дифракционными решетками.

При записи ИК-спектров поглощения параметром длины волны являются микроны (мкм) или частоты в обратных сантиметрах (см^{-1}). Интенсивность выражается в процентах пропускания или поглощения и лишь в некоторых случаях в оптической плотности.

Инфракрасные спектры можно измерить для газообразных, жидких и твердых соединений. Для измерения спектров газообразных соединений используются специальные газовые кюветы. Жидкие соединения наносят в виде пленки на пластинки из материала, прозрачного в исследуемой области (например, KBr , NaCl , CsI , KCl). Из твердых веществ готовят суспензию в вазелиновом масле, которую помещают между солевыми пластинками. Нужно иметь в виду, что само вазелиновое масло сильно поглощает при $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$, 1460 и 1380 см^{-1} . Поэтому для исследования поглощения веществ в этой области вместо вазелинового масла используют пергаллоидные углеводороды. Можно получить спектры твердых веществ, запрессовывая их с бромистым калием и снимая спектр полученной пластинки. Однако иногда вещество взаимодействует с бромистым калием, что приводит к искажению спектра. Инфракрасные спектры могут быть измерены и для растворов. Поскольку не имеется растворителей, прозрачных по всей области спектра, то обычно измерения ИК-спектров растворов делаются только для узких областей. На рис. 2.1 приведены области поглощения наиболее часто употребляемых растворителей.

В зависимости от интенсивности поглощения концентрации растворов составляют от 10^{-2} моль/л до молярной. Для исследования водных, кислых и щелочных растворов используют кюветы из водонерастворимых материалов (флюорит, кремний, германий и другие материалы, прозрачные в ИК-области).

Зависимость частоты колебаний от силовой постоянной и массы атомов позволяет оценить положение полос поглощения отдельных групп.

В наиболее высокочастотной области располагаются колебания групп X—H , поскольку приведенные массы этих групп малы. Увеличение приведенной массы приводит к появлению полос поглощения в более низкочастотной области. Так, частоты колебаний C—H -группы находятся около 3000 см^{-1} , колебания C—C в области $1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$, а C—Br — около 600 см^{-1} . Увеличение кратности связи (при сохранении массы) вызывает повышение частот, так как силовые постоянные тройных связей больше силовых постоянных двойных и одинарных связей.

Силовые постоянные деформационных колебаний существенно меньше силовых постоянных валентных колебаний, поэтому полосы деформационных колебаний располагаются в области меньших частот.

На рисунке 2.2 приведены области поглощения структурных элементов органических соединений.

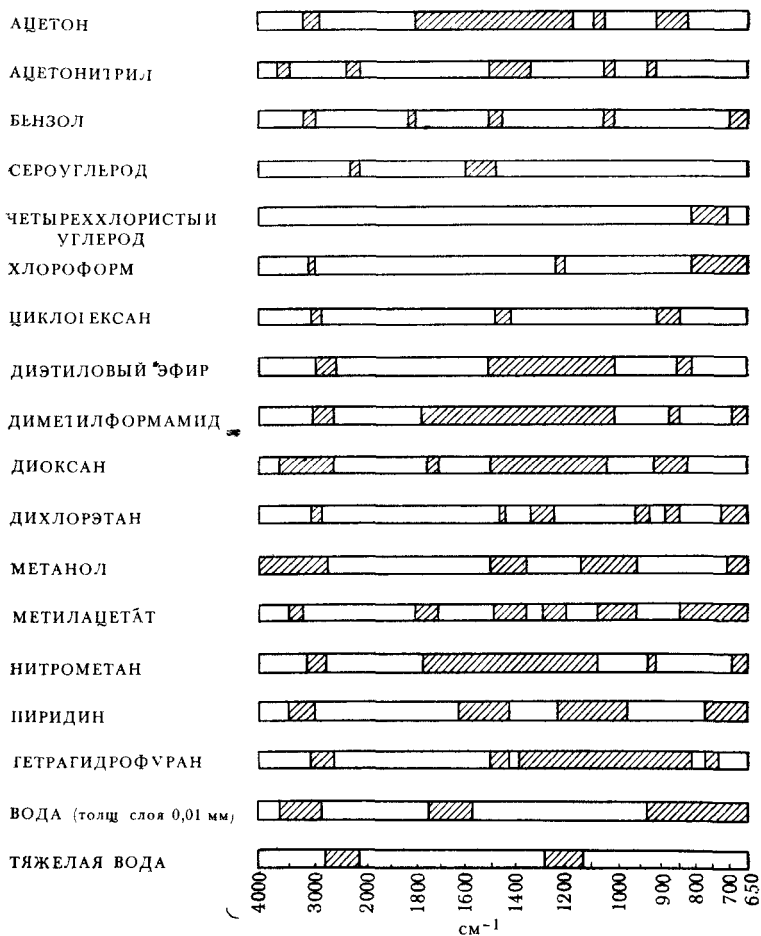


Рис. 2.1. Поглощение некоторых растворителей при толщине слоя 0,1 мм

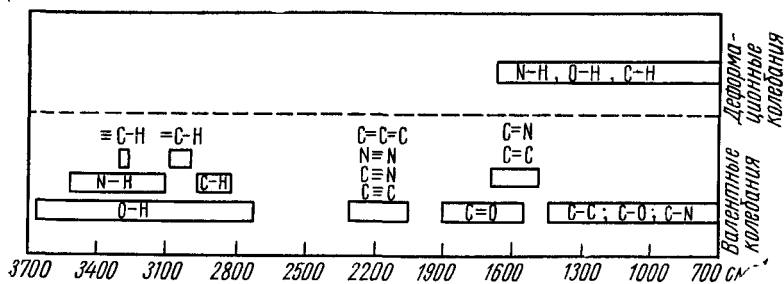


Рис. 2.2. Области поглощения некоторых структурных элементов

В область 1400—900 см^{-1} попадают полосы поглощения, отвечающие колебаниям групп С—С, С—О, С—N, а также многие деформационные колебания. В результате сильного взаимодействия этих колебаний отнесения полос поглощения к отдельным связям невозможны, однако весь набор полос поглощения

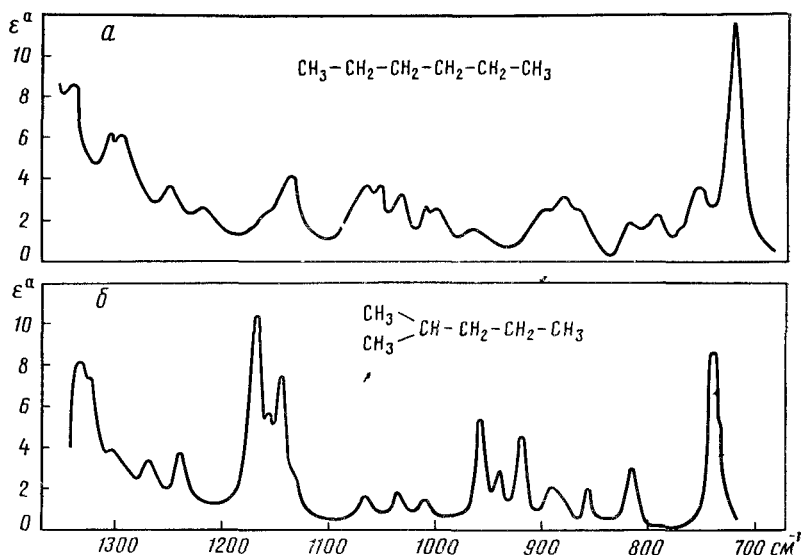


Рис. 2.3. ИК-спектры поглощения изомерных гексанов: а — *n*-гексан; б — 2-метилпентан

в этой области является индивидуальной характеристикой соединений. Эта область поэтому получила название области «отпечатков пальцев» («finger prints»).

По ИК-спектрам в области «отпечатков пальцев» можно идентифицировать даже изомерные углеводороды, определение которых другими путями вызывает большие затруднения. Примером могут служить спектры двух изомеров гексана, приведенные на рис. 2.3.

УГЛЕВОДОРОДЫ

Предельные углеводороды

ИК-спектры углеводородов характеризуются появлением полос поглощения, обязанных колебаниям связей С—С и С—Н.

Полосы углеводородов, связанные с характеристическими частотами С—Н (метильные, метиленовые и метиновые группы),

находятся в трех областях: 3000—2800, 1400—1300 и около 700 см^{-1} .

Поглощение в области 3000—2800 см^{-1} обусловлено валентными колебаниями С—Н. Оно проявляется в виде сложной полосы поглощения, в которой пики при 2962 и 2872 см^{-1} принадлежат колебаниям метильной группы (асимметричные ν_{as} и симметричные — ν_s), а пики при 2926 и 2853 см^{-1} относятся к валент-

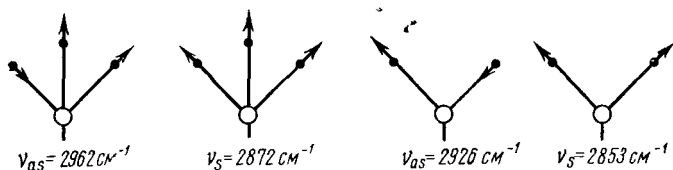


Рис. 2.4. Валентные колебания С—Н-метильной и метиленовой групп



Рис. 2.5. Деформационные колебания метильной группы

ным колебаниям метиленовой группы (ν_{as} и ν_s) (рис. 2.4). Положение этих полос поглощения хорошо сохраняется у всех типов алифатических углеводородов. Интенсивности полос зависят от числа метиленовых и метильных групп в молекуле углеводорода. Метиновая группа С—Н имеет относительно слабую полосу поглощения $\nu_{\text{СН}}$ около 2890 см^{-1} , которая перекрывается интенсивными полосами поглощения групп СН_2 и СН_3 .

Поглощение в области 1400—1300 см^{-1} и около 700 см^{-1} обусловлено деформационными колебаниями С—Н-связей.

Метильная группа имеет как симметричные, так и асимметричные деформационные колебания (рис. 2.5). Полоса при 1460 см^{-1} отвечает асимметричному деформационному колебанию метильных групп (δ_{as}), полоса 1380 см^{-1} — симметричному колебанию (δ_s). Расщепление этой полосы в дублет может служить признаком *гем*-диметильной группы.

Для метиленовых групп характерны четыре типа деформационных колебаний: ножничные (*scissoring*), веерные (*wagging*), крутильные (*twisting*) и маятниковые (*rocking*) (рис. 2.6).

Полоса поглощения, отвечающая ножничным колебаниям метиленовых групп, находится при 1467 см^{-1} . Полосы 1467 см^{-1}

метиленовой и 1460 см^{-1} метильной групп накладываются, и в спектрах разветвленных углеводородов трудно различимы. В нормальных углеводородах при $n > 5$ полоса метильной группы при 1460 см^{-1} проявляется в виде плеча на полосе 1467 см^{-1} .

Маятниковые колебания метиленовых групп находятся в области $790\text{—}720\text{ см}^{-1}$. Положение их определяется длиной углеродной цепи. Так, для C_2H_5 частота маятниковых колебаний — $790\text{—}770\text{ см}^{-1}$, для C_3H_7 она имеет значение $743\text{—}734\text{ см}^{-1}$. Для $n=4$ соответствующая полоса наблюдается при $725\text{—}720\text{ см}^{-1}$ (для твердых образцов иногда в виде дублета). Маятниковые

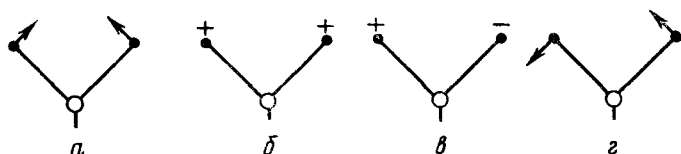


Рис. 2.6. Деформационные колебания метильной группы
а — ножничные; *б* — веерные; *в* — крутильные; *г* — маятниковые

колебания CH_2 -групп могут быть использованы для обнаружения полиметиленовых цепочек.

Полосы, отвечающие крутильным и веерным колебаниям метиленовых групп и деформационным колебаниям метиновых групп, располагаются в области 1300 см^{-1} ; для идентификации используются редко вследствие своей недостаточной характеристичности и малой интенсивности.

Интенсивности полос поглощения деформационных колебаний метиленовой группы возрастают линейно с увеличением числа групп CH_2 .

Полосы поглощения, отвечающие колебаниям скелета, относительно мало интенсивны, проявляются в двух областях: $1100\text{—}700\text{ см}^{-1}$ и ниже 500 см^{-1} . Первая область связана с валентными колебаниями углеродного скелета, вторая — с деформационными.

Экспериментальные исследования большого числа углеводородов показали, что при наличии в молекуле изопропильной группы в спектре появляются полосы при 1170 и 1145 см^{-1} , трет-бутильной — при 1255 и 1210 см^{-1} , в присутствии четвертичного атома углерода наблюдается поглощение при 1215 и 1195 см^{-1} . Эти данные могут быть приведены только как свидетельство в пользу присутствия указанных групп, но не как однозначное доказательство.

Деформационные колебания углеродного скелета, находящиеся в области ниже 500 см^{-1} , в ИК-спектрах практически не исследованы.

Циклоалканы

Замыкание полиметиленовой цепи с образованием ненапряженного кольца не сказывается существенным образом на валентных колебаниях метиленовых групп. Частота растет с увеличением напряженности колец, и, например, у циклопропана полосы валентных колебаний С—Н наблюдаются приблизительно при 3040 см⁻¹.

Замыкание метиленовой цепи в ненапряженные циклы приводит к небольшому смещению ножничного колебания СН₂-группы от 1462 до 1452 см⁻¹.

Алкены

Введение кратной связи в молекулу органического соединения приводит к появлению полос поглощения, характеризующих эту связь, и изменяет положение полос поглощения групп, непосредственно связанных с ней. В моноолефинах с валентными колебаниями С=С связана полоса поглощения в области 1680—1640 см⁻¹. Это колебание не является строго валентным, поскольку наряду с растяжением связи С=С происходит изменение валентных углов Н—С=С.

В центросимметричных этиленовых соединениях колебание $\nu_{C=C}$ неактивно вследствие запрета по симметрии (так как симметричные колебания происходят без изменения дипольного момента), в несимметричных молекулах интенсивность полосы поглощения увеличивается по мере смещения двойной связи на конец цепи (табл. 2.1). Положение полосы валентного колебания

Таблица 2.1

Колебания $\nu_{C=C}$ алкенов

Структура алкена	ν , см ⁻¹	Соединение	ν , см ⁻¹	ϵ
CH=CH ₂	1648—1638	гексен-1	1642	42
		пентадиен-1,4	1642	40
		3,3-диметилбутен-1	1645	46
R ₁ R ₂ C=CH ₂	1658—1648	2-метилпентен-1	1653	33
R ₁ CH=CHR ₂ - <i>цис</i>	1662—1652	<i>цис</i> -пентен-2	1658	10
R ₁ CH=CHR ₂ - <i>транс</i>	1678—1668	<i>транс</i> -пентен-2	1670	2
R ₁ R ₂ C=CHR ₃ } R ₁ R ₂ C=CR ₃ R ₄ }	1675—1665			

С=С внутри интервала 1680—1640 см⁻¹ зависит от степени замещения у связи С=С и геометрии молекулы (см. табл. 2.1).

Как видно из табл. 2.1, увеличение числа заместителей повышает частоту $\nu_{C=C}$; для *транс*-изомера частота $\nu_{C=C}$, как правило, выше, а интенсивность меньше, чем для *цис*-изомера.

Положение полосы поглощения связи $C=C$ в циклоалкенах зависит от того, является она эндо- или экзоциклической. Для эндоциклической частота $\nu_{C=C}$ несколько возрастает по мере увеличения угла в цикле, для экзоциклической связи $C=C$ частота $\nu_{C=C}$ возрастает с увеличением напряженности циклов.

Частота валентных колебаний $=C-N$ наблюдается при $3010-3095 \text{ см}^{-1}$, причем значение ν_{C-N} определяется степенью замещения: для $=CHR$ характерно колебание с $\nu=3040-3010 \text{ см}^{-1}$, для группы $=GN_2$ появляется колебание с частотой $3095-3075 \text{ см}^{-1}$.

Полосы плоских деформационных колебаний связей $=C-N$ мало интенсивны, расположены в области деформационных колебаний метиленовых и метильных групп и для целей структурного анализа обычно не используются. Напротив, полосы неплоских деформационных колебаний $H-C=C-H$ в спектрах алкенов являются весьма характерными, располагаются в области $1000-800 \text{ см}^{-1}$ и достаточно интенсивны. Поглощение при $970-965 \text{ см}^{-1}$ характерно для *транс*-изомера.

По поглощению в области $1000-800 \text{ см}^{-1}$ можно с хорошей степенью достоверности определить концевые винильную $R-CH=CH_2$ и метиленовую группы $R_2C=CH_2$.

На колебание остальной части молекулы алкена кратная связь не оказывает существенного влияния.

Сопряженные углеводороды

Сопряжение двух связей $C=C$ приводит к появлению двух полос поглощения в области $1650-1600 \text{ см}^{-1}$. Расщепление объясняется механическим взаимодействием и изменением форм нормальных колебаний. Интенсивность полос повышена по сравнению с интенсивностью поглощения соответствующего несопряженного соединения. У полиенов в этой области появляется несколько полос, иногда сливающихся в одну широкую, причем с увеличением числа сопряженных связей полосы поглощения смещаются в сторону меньших частот.

При сопряжении двойных связей с ароматическим кольцом смещение полосы $C=C$ обычно меньше, чем при сопряжении алифатических связей. Интенсивность полосы сильно увеличивается наряду с увеличением интенсивности полос поглощения скелетных колебаний ароматического кольца в области $1600-1500 \text{ см}^{-1}$.

Особенно сильное взаимодействие колебаний происходит в случае кумулированных связей; в колебании участвуют все три атома углерода алленовой группировки, давая две полосы поглощения: интенсивную около 1950 см^{-1} (ν_{as}) и слабую вблизи 1050 см^{-1} (ν_s).

С введением в молекулу углеводорода тройной связи в колебательных спектрах появляется характерное поглощение в области $2300\text{—}2100\text{ см}^{-1}$. В ИК-спектрах полоса валентного колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ слаба. В ацетилене и его симметричных гомологах она запрещена по симметрии. Как и в олефиновых соединениях, интенсивность полосы наибольшая при расположении $\text{C}\equiv\text{C}$ на краю молекулы и быстро уменьшается при перемещении ее в середину. Полоса $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ расположена в моноалкильных производных при $2140\text{—}2100\text{ см}^{-1}$, в диалкильных — между $2260\text{—}2190\text{ см}^{-1}$.

Для концевой ацетиленовой группы наблюдается узкая полоса поглощения $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ в области 3300 см^{-1} .

Ароматические углеводороды

Ароматические соединения могут быть обнаружены по поглощению в трех областях: по валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ ($\nu_{\text{CH}} > 3000\text{ см}^{-1}$), скелетным колебаниям ароматических углерод-углеродных связей и по интенсивному поглощению ниже 900 см^{-1} , обусловленному деформационными колебаниями $\text{C}-\text{H}$.

Полосы валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ имеют среднюю интенсивность и обычно представляют собой группу полос. В присутствии алкильных групп полосы поглощения ароматических $\text{C}-\text{H}$ появляются как плечи на основной полосе алифатических $\nu_{\text{C}-\text{H}}$.

Поглощение в области $1600\text{—}1500\text{ см}^{-1}$ в спектрах ароматических соединений может проявиться в виде четырех полос: при $1600, 1580, 1500, 1450\text{ см}^{-1}$; интенсивность этих полос меняется в очень широких пределах. Как правило, полоса в области 1500 см^{-1} интенсивнее полосы при 1600 см^{-1} . Поглощение при 1580 см^{-1} появляется только в том случае, когда бензольное кольцо сопряжено с ненасыщенной группировкой. Сопряжение повышает интенсивность всех полос и мало влияет на их положение.

Интенсивное поглощение в спектрах бензольных углеводородов, находящееся в области ниже 900 см^{-1} , относится к неплоским деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ ароматического кольца. Для самого бензола этому колебанию соответствует полоса при 671 см^{-1} . Для замещенных бензола частоты деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ зависят от числа и положения заместителей. По количеству и положению полос в этой области спектра определяется тип замещения бензольного кольца.

Тип замещения бензольных соединений можно определить и по поглощению в области $2000\text{—}1600\text{ см}^{-1}$, где проявляются обертоны деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$. Эти полосы мало интенсивны (ϵ около 5) и могут быть зафиксированы в спектре

при концентрации образца в десять раз больше обычной. Характер поглощения в этой области для различного типа замещения приведен на рисунке (с. 211).

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

Введение функциональных групп приводит к существенному изменению ИК-спектра соответствующего углеводорода. Так же как и для углеводородов, набор полос в области $1400\text{--}700\text{ см}^{-1}$ является индивидуальной характеристикой каждого вещества. Кроме того, в спектре появляются полосы, специфичные для каждой функциональной группы.

Органические соединения, содержащие кислород

Гидроксилсодержащие соединения. Введение гидроксильной группы в молекулу органического соединения приводит к появлению полос поглощения, связанных с колебаниями связей O—H и C—O .

Наиболее характерные полосы поглощения появляются в областях $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания O—H -группы) и $1400\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (колебания, связанные с группировкой C—O—H).

Валентные колебания O—H являются характеристическими, поскольку в них принимает участие легкий атом водорода. Они наблюдаются в широком интервале частот ($3600\text{--}2500\text{ см}^{-1}$), что связано со способностью гидроксильной группы образовывать водородные связи. Образование водородной связи влияет на положение и форму полос валентных колебаний OH .

Свободная, неассоциированная гидроксильная группа спиртов и фенолов имеет узкую полосу поглощения в области $3670\text{--}3580\text{ см}^{-1}$. Эта полоса обычно наблюдается в разбавленных растворах гидроксилсодержащих соединений в инертных растворителях. Идентификация полос свободной OH -группы не вызывает затруднений, так как другие основные колебания не дают полос в этой области, а интенсивность обертонов намного ниже.

Участие гидроксильной группы в образовании межмолекулярных водородных связей проявляется в смещении полосы поглощения в сторону меньших частот и значительном увеличении ее интенсивности. Образование водородных связей между молекулами спирта приводит к появлению димеров и полиассоциатов. Для димеров характерно возникновение резкой полосы поглощения в области $3550\text{--}3450\text{ см}^{-1}$, в спектре полиассоциатов наблюдается широкая полоса в области $3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$. Характерным признаком межмолекулярных водородных связей является изменение характера спектра в области $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ при измене-

нии концентрации гидроксилсодержащего соединения в инертном растворителе (рис. 2.7): при малых концентрациях вещества в спектре имеется узкая полоса поглощения, отвечающая свободной гидроксильной группе (рис. 2.7, а). Увеличение концентрации приводит к появлению димеров и полиассоциатов и в спектре, наряду с полосой свободной ОН-группы появляется поглощение в более длинноволновой области (рис. 2.7, б). Дальнейшее увеличение концентрации сопровождается возрастанием интенсивно-

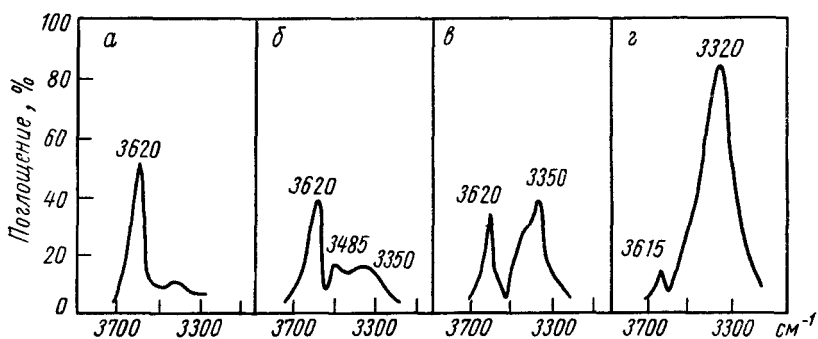


Рис. 2.7. ИК-спектры поглощения гидроксилсодержащего соединения при концентрации спирта в CCl_4 : а — 0,01 М; б — 0,1 М; в — 0,2 М; г — 1,0 М

сти поглощения полосы связанной ОН-группы и уменьшением интенсивности полосы свободной гидроксильной группы (рис. 2.7, в, г).

Образование межмолекулярных водородных связей с полярными соединениями, такими, как эфиры, кетоны, амины и др., сопровождается смещением полосы ν_{OH} в область $3550\text{—}3450\text{ см}^{-1}$. Одновременно наблюдается и небольшое смещение полос поглощения группы донора электронов ($10\text{—}20\text{ см}^{-1}$) в низкочастотную область.

Участие ОН-группы во внутримолекулярной водородной связи приводит к появлению узкой полосы поглощения в области $3590\text{—}3420\text{ см}^{-1}$. Водородная связь хелатного типа проявляется в виде очень широкой размытой полосы поглощения в области $3200\text{—}2500\text{ см}^{-1}$. В отличие от межмолекулярных водородных связей характер поглощения соединений с внутримолекулярной водородной связью в инертных растворителях не зависит от концентрации.

Таким образом, ИК-спектры в области $3600\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ дают возможность исследовать водородные связи в органических соединениях. Исследование зависимости положения и интенсив-

ности полос поглощения в этой области от концентрации гидроксилсодержащего соединения позволяет определить характер водородной связи.

Наличие полярной связи С—О вызывает появление интенсивной полосы поглощения в интервале 1200—1000 см⁻¹, обусловленной участием этой группы в скелетных колебаниях. Кроме того, в области 1400—1250 см⁻¹ появляются интенсивные полосы поглощения, связанные с плоскими деформационными колебаниями ОН-группы.

В литературе имеются работы, согласно которым можно различать первичные, вторичные, третичные спирты и фенолы по положению полос поглощения в области 1400—1000 см⁻¹. Однако для целей структурного анализа эти данные надо использовать осторожно.

Простые эфиры. Колебания группы С—О—С простых эфиров не характеристичны. Однако в области 1200—1000 см⁻¹ у простых эфиров появляется интенсивная полоса поглощения, связанная с участием в колебании полярной связи С—О—С. Положение этой полосы непостоянно, зависит от структуры эфира: так, в алициклических эфирах эта полоса расположена в области 1150—1060 см⁻¹, а у ароматических и непредельных эфиров она наблюдается в области 1270—1200 см⁻¹.

Простая эфирная связь не может быть однозначно доказана по ИК-спектрам поглощения.

Введение кислорода сказывается на положении полос поглощения метильных и метиленовых групп, непосредственно соединенных с атомами кислорода. Так, полоса симметричных валентных колебаний метильной группы алифатических эфиров (ROCH₃) смещается до 2830—2815 см⁻¹. В ароматических эфирах (ArOCH₃) полосы поглощения СН₃-группы наблюдаются при 2850 см⁻¹. Валентные колебания С—Н-связей при эпоксидном кольце проявляются при 3050—2990 см⁻¹, колебания СН в α,β-непредельных эфирах — при 3150—3050 см⁻¹.

Органические соединения, содержащие карбонильную группу

Спектры всех типов карбонильных соединений характеризуются интенсивным поглощением ($\epsilon=300-2000$) в области 1900—1580 см⁻¹, обусловленным характеристическими колебаниями с участием группы С=О. На положение и интенсивность полос поглощения С=О влияет в первую очередь структура молекулы (геометрия молекулы, массы атомов, связанных с карбонильной группой; индукционные и мезомерные эффекты, стерические факторы). Кроме того, на частоту С=О влияют агрегатное состояние и растворитель (образование водородных связей

или электростатическое взаимодействие). Смещения, происходящие при этом, обычно меньше сдвигов, наблюдаемых под влиянием структурных факторов.

Высокая чувствительность карбонильного поглощения к изменению ближайшего окружения связана с тем, что это групповое колебание, в котором наряду с колебанием связи $C=O$ принимают весьма существенное участие прилежащие углы и связи.

Для отдельных классов карбонильных соединений частоты поглощения $\nu_{C=O}$ находятся в узком интервале, вследствие чего по положению полосы поглощения $\nu_{C=O}$ можно делать заключение о типе карбонильного соединения.

Для простейшего карбонилсодержащего органического соединения — **муравьиного альдегида** — колебание, связанное с $C=O$ -группой, проявляется при 1745 см^{-1} .

В **алифатических альдегидах** поглощение карбонильной группы находится в интервале $1740\text{—}1720\text{ см}^{-1}$. В газообразном состоянии частота $\nu_{C=O}$ повышается; например, $\nu_{C=O}$ ацетальдегида в парах равно 1752 см^{-1} , а пропионового альдегида — 1757 см^{-1} .

В **насыщенных кетонах** с открытой цепью частота карбонильной группы наблюдается в интервале $1725\text{—}1705\text{ см}^{-1}$. Как и для альдегидов, $\nu_{C=O}$ в парах повышается \sim на 20 см^{-1} . Для ацетона, например, $\nu_{C=O}$ в парах 1742 см^{-1} , а в растворах — $1728\text{—}1718\text{ см}^{-1}$ в зависимости от растворителя.

В **карбоновых кислотах** частота колебаний $\nu_{C=O}$ увеличивается. В парообразном состоянии или в разбавленных растворах в неполярных растворителях $\nu_{C=O}$ наблюдается в области $1790\text{—}1770\text{ см}^{-1}$. Обычно наблюдаемое поглощение жидких карбоновых кислот в области $1720\text{—}1700\text{ см}^{-1}$ принадлежит колебаниям карбонильной группы димера. В твердом состоянии, когда ассоциация еще сильнее, полоса поглощения карбонильной группы смещена \sim на 30 см^{-1} в длинноволновую сторону.

Поглощение $\nu_{C=O}$ карбоновых кислот в жидком и твердом состоянии лежит почти в той же спектральной области, что у кетонов и альдегидов. Кислоты могут быть идентифицированы по значительно большей интенсивности полосы $C=O$ ($\epsilon=1500$ вместо $\epsilon=300\text{—}600$ у кетонов) и по поглощению в других областях спектра. Так, для карбоновых кислот характерно поглощение, вызванное валентными колебаниями гидроксильной группы. В мономерах оно проявляется при 3550 см^{-1} , в димерах благодаря сильной межмолекулярной водородной связи наблюдается группа перекрывающихся полос в области $3000\text{—}2500\text{ см}^{-1}$.

В карбоновых кислотах также проявляется интенсивное поглощение в области $1420\text{—}1200\text{ см}^{-1}$, вызванное деформационными колебаниями $O-H$ и валентными колебаниями $C-O$. Положение этих полос меняется, но может быть определено по высокой интенсивности поглощения.

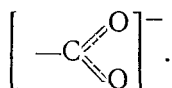
Для **сложных эфиров** поглощение карбонильной группы наблюдается при $1750\text{—}1735\text{ см}^{-1}$. Это значение $\nu_{C=O}$ выше наблю-

даемых величин $\nu_{C=O}$ соответствующих асоциированных карбоновых кислот, но ниже $\nu_{C=O}$ мономерных кислот.

Так же как и для кислот, в спектрах эфиров в области $1300-1050\text{ см}^{-1}$ появляется одна или несколько интенсивных полос, вызванных колебаниями с участием $C-O-C$ эфирной связи (так называемая «эфирная полоса»). Идентифицируется это поглощение по высокой интенсивности, и, как правило, «эфирная полоса» сильнее карбонильной, она более широкая и иногда расщепляется.

Галоидангидриды кислот и хлоркарбонаты имеют очень высокие значения частот колебаний карбонильной группы ($1815-1770\text{ см}^{-1}$ для галоидангидридов кислот и $1790-1770\text{ см}^{-1}$ для хлоркарбонатов).

Анионы карбоновых кислот характеризуются двумя интенсивными полосами поглощения при $1680-1610\text{ см}^{-1}$ и $1400-1300\text{ см}^{-1}$, отвечающих антисимметричному и симметричному колебаниям группы



Частота колебаний карбонильной группы данного типа соединений практически не зависит от строения алкильного радикала. Заместители в углеводородном радикале также не оказывают существенного влияния на частоту $\nu_{C=O}$, если они не находятся в α -положении к карбонильной группе.

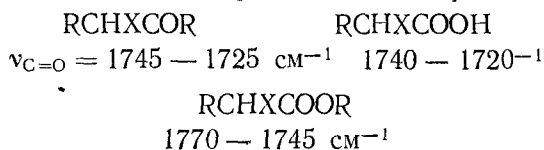
Карбонильная группа меняет частоты колебаний соседних алкильных групп. Так, частота деформационных колебаний метильной группы в кетонах смещена до $1360-1355\text{ см}^{-1}$, в метиловых эфирах карбоновых кислот она находится при $1440-1435\text{ см}^{-1}$ (δ_{as}) и $1365-1356\text{ см}^{-1}$ (δ_s), деформационные колебания метиленовой группы $-CH_2-CO-$ также смещаются до $1440-1400\text{ см}^{-1}$.

Если кратная связь не сопряжена с карбонильной группой, то взаимное влияние отсутствует, однако нужно иметь в виду, что интенсивная карбонильная полоса может маскировать более слабую полосу двойной связи.

В ненапряженных циклах частота карбонильной группы сохраняет значение, характерное для соответствующих насыщенных соединений с открытой цепью. **Напряжение цикла** вызывает повышение частоты $\nu_{C=O}$. Например, для циклогексанонов она находится при $1720-1700\text{ см}^{-1}$, для циклопентанонов — при $1750-1740\text{ см}^{-1}$, а для циклобутанона $\sim 1775\text{ см}^{-1}$. Аналогичная картина наблюдается в сложных эфирах: для δ -лактонов частоты колебаний $C=O$ находятся между 1750 и 1735 см^{-1} , для γ -лактонов — в пределах $1780-1760\text{ см}^{-1}$; в β, γ -ненасыщенных лактонах частота карбонильной группы имеет значение 1800 см^{-1} ;

в β -лактонах, имеющих сильно напряженный четырехчленный цикл, ее значение достигает величины 1880 см^{-1} .

Введение в карбонильные соединения галоида к α -углеродному атому повышает частоту колебаний карбонильной группы:



Сопряжение карбонильной группы с кратными связями снижает частоту колебания $\nu_{\text{C=O}}$ для всех типов карбонильных соединений на $20-30 \text{ см}^{-1}$. Так, для α, β -ненасыщенных альдегидов $\nu_{\text{C=O}}$ находится в пределах $1705-1680 \text{ см}^{-1}$, для α, β -ненасыщенных кетонов — $1685-1665 \text{ см}^{-1}$, для сложных эфиров α, β -предельных кислот — $1730-1717 \text{ см}^{-1}$, для α, β -ненасыщенных γ -лактонов — между 1760 и 1740 см^{-1} . Аналогичное влияние оказывает и бензольное кольцо.

Увеличение числа звеньев $\text{CH}=\text{CH}$ в сопряженной цепи оказывает лишь незначительное влияние на положение полосы поглощения карбонильной группы.

Под влиянием карбонильной группы положение и интенсивность полос поглощения двойной связи изменяются: частоты снижаются ($1640-1600 \text{ см}^{-1}$), интенсивность растет и становится сравнимой с интенсивностью полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}}$. Несмотря на то что взаимодействие колебаний $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$, несомненно, существует, величина его такова, что в спектре различаются как полосы $\text{C}=\text{O}$ колебаний, так и $\text{C}=\text{C}$. Более высокая частота приписывается $\text{C}=\text{O}$ -связи, более низкая — $\text{C}=\text{C}$ -связи.

Следует отметить, что для эфиров карбоновых кислот введение двойной связи в эфирную группировку существенно увеличивает частоту колебаний $\nu_{\text{C=O}}$, и для феноловых и виниловых эфиров карбоновых кислот $\nu_{\text{C=O}}$ находится в области $1770-1745 \text{ см}^{-1}$.

Изменения, происходящие в области поглощения $\text{C}=\text{O}$ групп при введении в молекулу **второй карбонильной группы**, зависят от взаимного их расположения. В α -дикарбонильных соединениях взаимодействие между соседними карбонильными группами очень слабое, изменение частоты колебаний не превышает $5-15 \text{ см}^{-1}$.

В γ - и δ -дикарбонильных соединениях не происходит существенного изменения в положении полос поглощения $\text{C}=\text{O}$ -групп.

Для соединений, содержащих $\text{C}=\text{O}$ -группы в β -положении, ИК-спектр определяется теми структурными превращениями, которые претерпевают данные соединения. Как известно, β -дикетоны и альдегиды могут существовать в енольной форме с сильной внутримолекулярной водородной связью. В хелатном кольце взаимодействие колебаний столь сильно, что не представляется

возможным выделить отдельно частоты карбонильной группы и двойной связи. В области 1650—1500 см⁻¹ наблюдается сложная картина спектра с несколькими полосами или одной очень широкой и интенсивной. В области 3200—2700 см⁻¹ наблюдается широкая размытая полоса, принадлежащая валентным колебаниям ОН.

Аналогичная картина наблюдается для *o*-оксикарбонильных соединений ароматического ряда.

Соединения, содержащие хелатное кольцо, легко образуют внутрикомплексные соединения с ионами металлов. Спектры этих соединений в области 1560—1500 см⁻¹ имеют обычно две полосы поглощения, которые принадлежат колебаниям всей системы хелатного кольца.

В β -дикарбонновых кислотах наблюдаются две полосы поглощения С=О-групп. Так, малоновая кислота имеет поглощение при 1740 и 1710 см⁻¹.

Две полосы поглощения $\nu_{\text{C=O}}$ появляются также у ангидридов и перекисей кислот. Значения частот полос поглощения для них выше, чем для других карбонилсодержащих соединений. Разница в положении двух полос поглощения зависит от типа соединений:

ангидриды 1850 — 1800 см⁻¹, 1790 — 1740 см⁻¹,

$$\Delta\nu = 60 \text{ см}^{-1};$$

перекиси 1805 — 1780 см⁻¹, 1785 — 1755 см⁻¹,

$$\Delta\nu = 25 \text{ см}^{-1}.$$

Полоса валентных колебаний карбонильной группы очень чувствительна к изменению физического состояния соединения. Обычно наибольшее значение частот $\nu_{\text{C=O}}$ наблюдается для соединений в парах, затем для растворов карбонильных соединений в неполярных или малополярных растворителях (CS₂, CCl₄) и, наконец, еще меньшее значение частот $\nu_{\text{C=O}}$ бывает в растворах полярных растворителей (CHCl₃, C₂H₅Br). Наиболее низкие значения частот карбонильной группы наблюдаются в твердом состоянии, где существенную роль играют межмолекулярные взаимодействия. Если карбонильная группа участвует в образовании межмолекулярных водородных связей, то частота $\nu_{\text{C=O}}$ снижается на 15—45 см⁻¹.

Амиды кислот. Для первичных и вторичных амидов характерно поглощение в области N—H-валентных колебаний. В разбавленных растворах в неполярных растворителях первичные амиды имеют две полосы свободной аминогруппы около 3500 и 3400 см⁻¹. При ассоциации появляются две или несколько полос в области 3360—3180 см⁻¹. Вторичные амиды имеют одну полосу поглощения свободной NH-группы в области 3440—3420 см⁻¹ для *цис*-соединений и 3460—3440 см⁻¹ для *транс*-соединений. В ассоциированных молекулах вторичных амидов имеются две

полосы, одна из которых (3100—3070 см⁻¹) присутствует и в *цис*- и в *транс*-изомере, другая характерна для каждого из изомеров (для *цис*- 3180—3140 см⁻¹, для *транс*- 3330—3270 см⁻¹).

В области карбонильного поглощения амиды имеют две полосы, так называемые «Амид I» и «Амид II». Первая из них находится в интервале 1690—1630 см⁻¹ в спектрах разбавленных растворов первичных, вторичных и третичных амидов. Первичные и вторичные амиды бывают ассоциированы, вследствие чего в твердом состоянии первая амидная полоса может быть смещена на 30—40 см⁻¹ в низкочастотную сторону. Эта полоса обусловлена сложным колебанием, в котором, кроме карбонильной группы, принимают большое участие связь C—N и углы C—C—O и C—N—C.

Вторая амидная полоса проявляется в первичных и вторичных амидах и связана с деформационными колебаниями N—H. Расположена она в области 1620—1590 см⁻¹ для первичных амидов и 1550—1510 см⁻¹ для вторичных (разбавленные растворы). При ассоциации частота второй амидной полосы повышается на 20—40 см⁻¹.

Органические соединения азота

Амины. Появление специфических полос поглощения в ИК-спектрах аминов связано с колебаниями связей N—H и C—N, которые проявляются в областях 3500—3300, 1650—1500, 1360—1000 см⁻¹.

Поглощение в области 3500—3300 см⁻¹ вызвано валентными колебаниями связей N—H. У третичных аминов соответствующих полос поглощения нет.

Первичные амины в разбавленных растворах в инертных растворителях имеют две полосы поглощения. Более высокочастотная полоса (~3500 см⁻¹) соответствует асимметричным валентным колебаниям, вторая полоса (~3400 см⁻¹) — симметричным валентным колебаниям группы NH₂. Взаимное расположение этих полос может быть определено с точностью до 5 см⁻¹ по соотношению

$$\nu_{sNH} = 345,53 + 0,875\nu_{asNH}.$$

Вторичные амины в растворах имеют в этой области лишь одну полосу валентных колебаний NH.

Подобно гидроксильной группе аминогруппа склонна к образованию меж- и внутримолекулярных водородных связей. При этом полосы поглощения валентных колебаний NH смещаются в низкочастотную сторону. Эти смещения меньше, чем в случае гидроксильной группы.

При неполной ассоциации аминов, наряду с полосами ассоциированной аминогруппы, можно наблюдать полосы свободной.

Присутствие гидроксильной группы затрудняет идентификацию полос поглощения аминогруппы.

Поглощение в областях 1650—1500 и 960—650 см^{-1} определяется деформационными колебаниями аминогруппы. Первичные амины имеют интенсивную полосу антисимметричных плоских деформационных колебаний в интервале 1650—1580 см^{-1} . В первичных ароматических аминах эта полоса часто сливается с поглощением ароматического кольца.

Полоса деформационных колебаний группы NH вторичных аминов, расположенная в области 1600—1500 см^{-1} , обычно слабая и определяется трудно. В ароматических аминах она маскируется скелетными колебаниями кольца.

В области 900—650 см^{-1} первичные амины имеют широкую полосу деформационных колебаний NH_2 -группы.

Образование водородных связей повышает частоты полос деформационных колебаний N—H.

В области 1360—1000 см^{-1} у всех типов аминов появляются полосы поглощения, вызванные участием C—N-связи в скелетных колебаниях молекулы. Алифатические амины имеют полосу средней интенсивности в интервале 1230—1020 см^{-1} . У третичных аминов в этой области спектра наблюдаются две полосы поглощения. Соответствующая полоса ароматических аминов расположена в области 1360—1250 см^{-1} .

Соли аминов. Валентные колебания группы NH_3^+ проявляются в виде широкой интенсивной полосы поглощения в области ~ 3000 см^{-1} . Обычно эта полоса перекрывается полосой валентных колебаний CH. Соли вторичных аминов имеют соответствующую полосу поглощения (широкую и интенсивную) в интервале 2700—2250 см^{-1} . Аналогичные полосы имеют и соли третичных аминов $\equiv \text{NH}^+$. Иногда поглощение солей аминов проявляется в виде узких полос. Полосы деформационных колебаний аминогруппы в солях смещены в низкочастотную сторону по сравнению с соответствующими полосами свободных аминов. Так, соли первичных аминов имеют две интенсивные полосы деформационных колебаний при 1600—1575 и 1300 см^{-1} . Соли вторичных аминов имеют одну полосу средней интенсивности при 1600—1575 см^{-1} . Полоса δ_{NH^+} солей третичных аминов слабая и не имеет практического значения. Четвертичные аммониевые соли не имеют характерных полос поглощения.

Аминогруппа влияет на валентные и деформационные колебания углеводородного радикала. Например, интенсивность полос симметричных валентных колебаний метильной группы в N—CH₃ сильно снижена ($\epsilon=15-21$ вместо 30 в углеводородах). Деформационные колебания метиленовой группы при солеобразном азоте находятся в области 1440—1400 см^{-1} , т. е. существенно снижены. Появление новых полос поглощения в области 1450—1400 см^{-1} при переходе от амина к его соли может служить указанием на наличие группировки —CH₂—N<.

О сильном влиянии аминогруппы на характер колебаний карбонильной группы в амидах сообщалось выше.

Азотетинная группа. В данном разделе не рассматриваются ИК-спектры соединений, в которых группировка $C=N$ входит в ароматический цикл. В таких циклических системах связи $C=N$ сопряжены со связями $C=C$ и нет колебаний, присущих каждой группе в отдельности.

Полосы поглощения $C=N$ систем типа $R-CH=N-R^1$ ($R^1 = Alk, Ar, OH$) находятся в интервале $1690-1625\text{ см}^{-1}$, и положение их зависит от характера присоединенных групп.

Для несопряженных алифатических азотетинных соединений частота полос поглощения группы $-C=N-$ расположена в области $1690-1640\text{ см}^{-1}$. Для оксимов и иминов эта полоса лежит в области $1680-1660\text{ см}^{-1}$.

На полосы поглощения $-C=N-$ группы оказывает существенное влияние агрегатное состояние: твердые образцы имеют полосы поглощения, сниженные на $20-30\text{ см}^{-1}$. Сопряжение с ароматическими радикалами снижает частоту колебаний $C=N$ -связи до $1657-1641\text{ см}^{-1}$ для $ArCH=N-Alk$ и до $1630-1615\text{ см}^{-1}$ для $ArCH=N-Ar$.

В описанных системах полосу поглощения, относящуюся к колебаниям группировки $C=N$, можно идентифицировать благодаря ее высокой интенсивности, хотя нужно иметь в виду, что интенсивность полос поглощения $C=N$ сильно меняется в зависимости от характера присоединенной группы (так, в оксиме циклогексана $\epsilon=20$, в $ArCH=NAr$ $\epsilon=180$).

Нитрилы имеют характеристическую полосу поглощения в интервале $2260-2215\text{ см}^{-1}$, обусловленную колебаниями нитрильной группы. В этих колебаниях значительное участие (до 50%) принимает связь $C-C$. Частоты колебаний $C\equiv N$ -группы у насыщенных моно- и динитрилов лежат между $2260-2240\text{ см}^{-1}$. Сопряжение с двойной связью и ароматическим кольцом снижает частоту $\nu_{C\equiv N}$ на $20-30\text{ см}^{-1}$.

Положение полосы нитрильной группы меняется в небольшом интервале частот. Напротив, интенсивность ее меняется в широких пределах. Полоса поглощения $C\equiv N$ у алифатических нитрилов мало интенсивна, сопряжение повышает ее интенсивность; так, в бензонитриле интенсивность полосы $C\equiv N$ вдвое больше, чем в несопряженных нитрилах.

Введение в молекулу кислородсодержащих функциональных групп приводит к значительному уменьшению интенсивности $\nu_{C\equiv N}$. Полоса $\nu_{C\equiv N}$ не наблюдается в хлоргидратах α -аминонитрилов, хотя в самих α -аминонитрилах она отчетливо видна.

Таким образом, отсутствие интенсивной полосы поглощения $\nu_{C\equiv N}$ не может служить окончательным доказательством отсутствия в соединении нитрильной группы.

Изонитрильная группа имеет интенсивную полосу поглощения в интервале $2185-2120\text{ см}^{-1}$.

Азогруппа. Полосу поглощения, вызванную колебаниями азогруппы, не всегда можно видеть в ИК-спектре поглощения, так как эта полоса мало интенсивна; в случае centrosymmetричных молекул, таких, как азометан, *транс*-азобензол, появление полосы $\nu_{N=N}$ в ИК-спектре запрещено по симметрии.

Исследование ИК-спектров целого ряда ароматических азосоединений с введенным в азогруппу азотом ^{15}N позволило установить, что полоса $\nu_{N=N}$ *цис*-азобензола расположена при 1511 см^{-1} , а у несимметрично замещенных *транс*-азобензолов в области $1418\text{--}1410\text{ см}^{-1}$. Идентифицировать полосу азогруппы в спектрах ароматических азосоединений очень трудно, так как она попадает в ту область, где имеется поглощение ароматических колец.

Диазогруппа CN_2 . Спектры всех диазосоединений обладают весьма характерным поглощением в области тройных связей ($2300\text{--}2000\text{ см}^{-1}$), относящимся к колебаниям группы CN_2 , причем положение этой полосы поглощения зависит от структуры диазосоединений.

Диазометан имеет резкую полосу поглощения при 2105 см^{-1} , в диазоалканах поглощение, вызванное CN_2 -группой, находится в интервале $2049\text{--}2012\text{ см}^{-1}$, в диазокарбонильных соединениях оно смещается до $2188\text{--}2110\text{ см}^{-1}$. Групповая частота CN_2 ароматических

диазониевых солей наблюдается в области от 2330 до 2160 см^{-1} . В спектрах растворов положение ν_{CN_2} диазониевых солей определяется заместителем в бензольном кольце, причем электроноакцепторные заместители повышают, электронодонорные, напротив, понижают частоту колебаний группы CN_2 (табл. 2.2).

Для твердых диазониевых солей ν_{CN_2} зависит и

от аниона.

Интенсивность полосы поглощения группы CN_2 диазониевых солей меняется в широких пределах и возрастает по мере увеличения электронодонорной силы заместителя (см. табл. 2.2).

Нитрогруппа входит в состав нитросоединений, ковалентных нитратов и нитраминов. Соединения каждого из этих трех классов дают по две чрезвычайно сильные полосы поглощения в интервалах $1650\text{--}1500$ и $1390\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, соответствующие антисимметричным и симметричным колебаниям группы NO_2 .

Первичные и вторичные алифатические нитросоединения имеют ν_{as} в интервале $1567\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ и ν_s — $1379\text{--}1368\text{ см}^{-1}$.

Таблица 2.2

Частота и интегральная интенсивность полосы ν_{CN_2} солей диазония в растворе метилового спирта

Катион диазония	$\nu_{\text{CN}_2}, \text{ см}^{-1}$	$A_{\text{CN}_2} \cdot 10^{-4},$ моль·см $^{-2}$ ·л
$n\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	2309	0,71
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+$	2290	1,26
$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	2251	3,85
$n\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$	2160	13,5

Для третичных нитросоединений наблюдается заметное уменьшение обеих частот колебаний до 1545—1530 и 1360—1340 см^{-1} . Обычно полоса поглощения, соответствующая антисимметричным колебаниям, заметно интенсивнее, чем полоса, соответствующая симметричным колебаниям.

Сопряжение нитрогруппы с двойной связью приводит к уменьшению частот обеих полос поглощения.

При введении галоида в α -положение частота антисимметричного колебания нитрогруппы значительно увеличивается, а частота симметричного уменьшается, так хлорпикрин поглощает при 1625 и 1311 см^{-1} .

Накопление нитрогрупп в соединении отражается в спектрах различным образом в зависимости от относительного расположения их в молекуле. Для нитроалканов, в которых нитрогруппы находятся у различных атомов углерода, существенных изменений в полосах поглощения, отвечающих симметричным и антисимметричным валентным колебаниям, не наблюдается; для гем-динитро- и тринитроалканов происходят сдвиги полос поглощения как симметричных, так и антисимметричных валентных колебаний группы NO_2 , причем для каждого типа соединений характерна своя разница в частотах $\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$: для мононитросоединений — 182 см^{-1} , гем-динитросоединений — 248 см^{-1} и гем-тринитроалканов — 298 см^{-1} .

В ароматических нитросоединениях частоты антисимметричных и симметричных валентных колебаний нитрогруппы расположены при 1550—1520 и 1360—1345 см^{-1} соответственно.

Нитрогруппа, в свою очередь, оказывает влияние на колебания соседних групп, так по появлению полосы деформационных колебаний CH_2 -группы при 1349 см^{-1} можно идентифицировать первичные нитросоединения.

В спектрах щелочных солей нитросоединений не наблюдается поглощения в области 1500—1300 см^{-1} .

Для нитроаминов полосы антисимметричных и симметричных валентных колебаний находятся соответственно при 1587—1530 и 1292—1200 см^{-1} .

Нитрозогруппа. Валентные колебания нитрозогруппы наблюдаются в области 1680—1430 см^{-1} .

O-Нитрозосоединения (нитриты) имеют две полосы поглощения в интервалах 1680—1650 и 1625—1615 см^{-1} , которые приписываются *транс*- и *цис*-формам нитрита.

C-нитрозосоединения поглощают в области 1550—1500 см^{-1} .

N-нитрозосоединения имеют полосу поглощения, связанную с колебаниями нитрозогруппы в интервале 1500—1430 см^{-1} .

Галоидсодержащие органические соединения

Для фторпроизводных выделить колебания, отвечающие связи C—F, не представляется возможным вследствие сильного взаимодействия их с другими колебаниями. Колебания с участием

связи С—F имеют очень сложную форму и находятся в широком интервале частот — от 1400 до 1000 см⁻¹. Эти полосы имеют высокую интенсивность поглощения, что и может быть использовано для идентификации фторпроизводных.

Введение фтора приводит к значительному повышению частот групповых колебаний соседних групп.

В случае **хлорпроизводных** также не всегда удается выделить колебание, характеристичное для связи С—Cl, хотя вследствие меньших эффектов взаимодействия колебания с участием связи —С—Cl проявляются в более узком интервале (750—700 см⁻¹). Наличие нескольких атомов хлора у одного и того же атома углерода приводит к повышению групповой частоты колебаний С—Cl, например, ССl₄ поглощает при 797 см⁻¹.

В спектрах жидких хлорпроизводных и их растворов, кроме полосы поглощения в области 750—700 см⁻¹, наблюдается вторая в области 690—650 см⁻¹. Это обуславливается наличием поворотных изомеров: *транс*- и *гаиш*- для простых галоидных алкилов, аксиальных и экваториальных в случае циклических соединений. Например, в жидких хлористых алкилах, кроме полосы *транс*-формы в области 750—700 см⁻¹, наблюдается полоса *гаиш*-изомера при 650 см⁻¹; у хлорциклогексана полосы С—Cl находятся при 742 см⁻¹ для экваториального изомера и при 688 см⁻¹ для аксиального.

У ди- и полигалоидных соединений число возможных изомеров возрастает, соответственно этому в спектре имеется сложная картина в области поглощения группового колебания С—Cl.

Полоса поглощения **бромпроизводных** находится в области 600—500 см⁻¹ и имеет относительно постоянную величину. В спектрах жидких бромистых алкилов также наблюдаются две полосы. Для циклических бромпроизводных полоса в области 750—700 см⁻¹ характеризует экваториальное замещение, а в области 690—590 см⁻¹ — аксиальное.

В спектрах **йодосодержащих** молекул обнаружена полоса С—J *транс*-формы около 600 см⁻¹. Полоса *гаиш*-формы у жидких йодопроизводных наблюдается около 500 см⁻¹.

Кремнийорганические соединения

В ИК-спектрах кремнийорганических соединений появляются полосы, обусловленные колебаниями, в которых принимают участие атомы кремния. Интенсивность этих полос в несколько раз выше интенсивности соответствующих углеродных полос.

Полосы поглощения, отвечающие групповым колебаниям Si—C, проявляются в области 900—700 см⁻¹, и положение их зависит от природы замещающих групп.

Поглощение, связанное с колебаниями групп Si—O, проявляется в интервале 1076—1056 см⁻¹. Положение полосы

Si—O—Si мало меняется в зависимости от природы заместителя ($1020\text{--}1010\text{ см}^{-1}$).

С валентными колебаниями Si—H в ИК-спектре связывают появление полосы поглощения в области $2190\text{--}2180\text{ см}^{-1}$.

Фосфорорганические соединения

В спектрах фосфинов наблюдаются резкие полосы поглощения средней интенсивности в области $2440\text{--}2350\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями связи P—H. Сам фосфин поглощает при 2327 и 2421 см^{-1} . Группа P—H не участвует заметно в образовании водородных связей.

Группа P—Ag характеризуется полосами поглощения в интервалах $1450\text{--}1435$ и $1005\text{--}995\text{ см}^{-1}$.

Колебание, связанное с группой P=O, появляется в области $1350\text{--}1175\text{ см}^{-1}$. Эта частота понижается на $50\text{--}80\text{ см}^{-1}$, если группа P=O участвует в образовании водородных связей.

В фосфорных соединениях, содержащих группу POOH, полоса поглощения ν_{OH} проявляется в области $2700\text{--}2560\text{ см}^{-1}$ (широкая и нерезкая).

С группировкой P—O—Ag связывают полосы поглощения в области $1240\text{--}1190\text{ см}^{-1}$ и менее интенсивную полосу около 1030 см^{-1} .

Группировка P—O—Alk вызывает поглощение в интервале $1050\text{--}995\text{ см}^{-1}$.

В области $970\text{--}930\text{ см}^{-1}$ может проявиться полоса, обязанная колебанию группы P—O—P.

Связи P=S вызывают поглощение в области $800\text{--}600\text{ см}^{-1}$.

Для фосфорных соединений характерно появление интенсивного поглощения при 980 см^{-1} , природа которого не выяснена.

Серосодержащие органические соединения

С помощью ИК-спектров могут быть исследованы органические соединения, содержащие группировки S—H, S=O, SO₂.

Полосы поглощения, связанные с колебаниями групп C—S и S—S, мало интенсивны, положение их зависит от структуры остальной части молекулы. Для идентификации практического значения не имеют.

Группа S—H. Меркаптаны и тиофенолы имеют характерную полосу поглощения валентных колебаний S—H в области $2600\text{--}2550\text{ см}^{-1}$. Интенсивность этой полосы невысокая. Группа S—H неспособна к образованию сильных водородных связей, и поэтому полосы поглощения S—H мало изменяются при изменении концентрации раствора.

Группа SO. Сульфоксиды имеют характерное поглощение высокой интенсивности валентных колебаний S=O в области $1060\text{--}1040\text{ см}^{-1}$. Для твердых образцов частота ν_{SO} снижена на

10—20 см^{-1} . Сопряжение не оказывает существенного влияния на частоту ν_{SO} . Частота ν_{SO} повышается в случае галоидных тио-нилов и ковалентных сульфитов. Для сульфоновых кислот RSO_3H ν_{SO} находится около 1090 см^{-1} , в соответствующих сложных эфирах она несколько выше (1130—1126 см^{-1}), а в диалкилсульфитах проявляется около 1200 см^{-1} .

Группа SO_2 . Сульфоны имеют весьма характерное поглощение, обязанное симметричным и антисимметричным колебаниям группы SO_2 . Эти полосы очень интенсивны, легко идентифицируются. В спектрах твердых соединений расщепляются, образуя группу сильных полос с близкими частотами. Обычно твердые вещества поглощают на 10—20 см^{-1} ниже, чем вещества в растворе CCl_4 . Низкочастотная полоса смещается в результате изменения агрегатного состояния или образования водородной связи несколько меньше, чем высокочастотная.

В спектрах сульфокислот и их солей частоты симметричных и антисимметричных валентных колебаний группы SO_2 находятся в интервале 1260—1150 см^{-1} для антисимметричных и 1080—1010 см^{-1} для симметричных колебаний. Разница в частотах между солями и самими кислотами очень невелика.

В сульфохлоридах и ковалентных сульфонатах и сульфатах происходит повышение частоты валентных колебаний групп SO_2 . Так, метансульфохлорид имеет полосы при 1370 и 1175 см^{-1} , а *n*-толуолсульфохлорид — при 1366 и 1166 см^{-1} . Ковалентные сульфонаты поглощают в интервалах 1420—1330 и 1200—1145 см^{-1} , а ковалентные сульфаты — в областях 1440—1350 и 1230—1150 см^{-1} .

Металлоорганические соединения

Полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей углерод—металл, находятся в низкочастотной области, и отнесение их затруднено тем, что в этой части спектра наблюдается много полос, а сами колебания имеют сложную форму. Некоторые примеры полос колебаний углерод—металл даны в табл. 2.3.

Введение металла приводит к некоторому изменению положения полос поглощения органической части молекулы.

Для алкильных групп, присоединенных к атому металла, основные частоты меняются мало, оставаясь в тех же интервалах, что и в чисто органических соединениях. Поэтому алкильные производные элементов всегда могут быть идентифицированы на основании частот валентных и деформационных колебаний групп CH_3 и CH_2 .

Частоты фенильной группы, связанной с различными элементами периодической системы, мало отличаются от частот фенильной группы в чисто органических соединениях. Однако нужно отметить, что характерные частоты ароматического кольца около 1500 и 1600 см^{-1} часто не проявляются в фенильных произ-

водных металлов. При введении заместителя в фенильный радикал эти полосы обычно появляются в спектре. В большинстве металл-фенильных соединений наблюдается характерная полоса 1050—1120 см⁻¹, положение которой зависит от природы металла (обычно частота снижается по мере роста массы атома металла).

Таблица 2.3

Некоторые примеры проявления в ИК-спектрах колебаний связи металл—углерод

Соединение	ν , см ⁻¹	Соединение	ν , см ⁻¹
Al ₂ Me ₆	776, 696, 604, 563	Me ₃ PbOOCCH ₃	499
Al ₂ Me ₄ Cl ₂	720, 585	PtCl ₂ C ₃ H ₆	563
Al ₂ Et ₆	662, 545, 477	SnMe ₄	526
CdMe ₂	538	SnPh ₄	1062
CdMe ₄	602	Me ₃ SnCl	513, 545
Алкилгерманийгид- риды	770	Ph ₃ SnCl	1066
EtGeCl ₃	596	Me ₂ Zn	615
HgMe ₂	550	(C ₅ H ₅) ₂ M	
LiMe	514, 417	M=Fe, Ru, Os, Co	353—479
LiPh	421, 378	Ni, Cr, V, Mg	
PbMe ₄	478	(π -C ₆ H ₆) ₂ Cr	456
		(C ₅ H ₅) ₂ Fe	478

Комплексы металлов с непредельными соединениями. При образовании π -комплекса с молекулами олефинов происходит резкое уменьшение частоты валентных колебаний двойной связи C=C, достигающее иногда 200 см⁻¹. Так, при образовании комплекса KPt(C₂H₄)Cl₃ частота $\nu_{C=C}$ этилена снижается с 1623 до 1516 см⁻¹. Частоты валентных колебаний C—H меняются также, хотя и меньше (с 3106 до 3085 см⁻¹), частоты неплоских колебаний C—H растут с 949 в C₂H₄ до 1022 см⁻¹.

При образовании π -комплексов ацетиленов с металлами спектр меняется сходным образом: понижаются частоты валентных колебаний C≡C и C—H (от ~2200 и 3300 см⁻¹ до 1800—2000 и 3100 см⁻¹ в зависимости от природы металла и типа связи).

Аллильная группа образует с металлами π -связь, в которой принимают участие обе связи C—C. При этом происходит резкое снижение частоты колебаний C=C как за счет выравнивания связей, так и за счет координации с металлом. Например, в C₃H₅PdCl $\nu_{as}(C=C)$ лежит при 1458 см⁻¹, а $\nu_s(C=C)$ при 1021 см⁻¹.

В случае, когда олефиновая группа образует с металлом σ -связь, изменения частоты C=C значительно меньше, чем для π -комплексов. Так, в CH₂=CH—BF₂ $\nu_{C=C}$ лежит около 1629 см⁻¹.

Циклопентадиенильные и ареновые комплексы металлов. Циклопентадиенильное кольцо имеет ряд характерных частот, которые позволяют уверенно идентифицировать его в соедине-

ниях. Для циклопентадиенильного кольца ферроцена это частоты около 3100 см^{-1} (валентные колебания СН), 1408 см^{-1} (вырожденные колебания кольца), 1105 см^{-1} (симметричные колебания кольца), 1005 см^{-1} (плоские деформационные колебания С—Н кольца) и 814 см^{-1} (неплоское деформационное колебание С—Н). При введении заместителя в кольцо полосы 1005 и 1105 см^{-1} исчезают, что позволяет отличать незамещенное циклопентадиенильное кольцо от замещенного. В циклопентадиенильных производных других металлов положение указанных полос зависит от типа связи металл—кольцо. Полоса 1105 см^{-1} во многих циклопентадиенильных комплексах не наблюдается. С уменьшением прочности связи металл—кольцо (по мере перехода к ионным циклопентадиенилам металлов) частота неплоских колебаний С—Н падает (до 668 см^{-1} в $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cs}$), а частота вырожденных колебаний кольца растет (до 1494 см^{-1} в $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cs}$).

Таким образом, положение этих полос может служить для определения характера связи металл—кольцо в комплексе. При введении заместителей в кольцо полоса около 3100 см^{-1} обычно расщепляется на несколько близко расположенных полос.

Для циклопентадиенильного кольца, связанного с атомом металла σ -связью, спектр резко меняется. Наиболее резким отличием от π -связанных циклопентадиенильных производных является появление в спектре полосы в области $1500\text{—}1600\text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ диеновой системы. Интенсивность полосы может быть, однако, мала.

Типичным представителем ареновых комплексов является дибензолхром. К колебаниям ароматического цикла в этом соединении относят полосы 1426 см^{-1} (вырожденные колебания кольца), 971 см^{-1} (симметричные колебания кольца), 999 см^{-1} (деформационные колебания С—Н), 794 , 839 см^{-1} (неплоские деформационные колебания С—Н), 3037 см^{-1} (валентные колебания С—Н). Все эти полосы аналогичны полосам поглощения бензола (1595 см^{-1} , 992 , 1037 , 671 , 849 , 3080 см^{-1} соответственно). Из сравнения видно, что образование π -связи с металлом приводит к снижению частот колебаний кольца и повышению частот неплоских колебаний СН. Величина этого смещения определяется характером связи металл — кольцо.

Карбонильные комплексы. $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ для окиси углерода наблюдается около 2150 см^{-1} . При образовании комплексов с металлами эта частота понижается. Для концевых карбонильных групп (карбонильный лиганд связан только с одним атомом металла) в зависимости от природы металла и характера других заместителей частоты валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ лежат в области $1900\text{—}2100\text{ см}^{-1}$. Для мостиковых групп, связанных одновременно с двумя атомами металла, частоты снижаются до $1700\text{—}1900\text{ см}^{-1}$. Таким образом, представляется возможным различить мостиковые и концевые карбонильные группы. Полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ почти всегда очень интенсивны.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИК-СПЕКТРОВ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Инфракрасные спектры применяются при определении функциональных групп, идентификации органических соединений и для исследования их строения.

Для обнаружения функциональной группы следует использовать совокупность всех характеристических полос поглощения этой группы. Так, идентифицировать ароматическую систему можно по поглощению в областях: 3000 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H аром}}$), $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=C аром}}$) и $900\text{--}700\text{ см}^{-1}$ ($\delta_{\text{C-H}}$).

Изменение групповых частот внутри интервала, приведенного в корреляционных таблицах, связано с межмолекулярными и внутримолекулярными взаимодействиями в веществе.

Межмолекулярные взаимодействия практически отсутствуют в газообразном состоянии. В жидкости в результате диполь-дипольного взаимодействия или ассоциации может произойти изменение частот колебаний. Спектр твердого соединения изменен еще в большей степени не только благодаря усилению межмолекулярных взаимодействий, но и вследствие специфического влияния кристаллической решетки.

Изменение в спектре при изменении агрегатного состояния может быть связано с явлением поворотной изомерии. Как правило, несколько поворотных изомеров появляются у веществ в жидком и газообразном состояниях; в кристалле обычно существует один из изомеров. Например, в спектре жидкого хлорацетона наблюдаются полосы поглощения двух изомеров в области колебаний, происходящих с участием связи C—Cl (763 и 728 см^{-1}), относительная интенсивность которых меняется с температурой (рис. 2.8). Те же две полосы практически равной интенсивности наблюдаются в спектре раствора хлорацетона в эфире, в спектре паров также проявляются полосы обоих изомеров, относительная интенсивность которых указывает на то, что в смеси преобладает изомер, поглощающий при 728 см^{-1} . И только в твердом хлорацетоне наблюдается одна полоса поглощения при 761 см^{-1} . В области поглощения карбонильной группы тоже отражается явление изомерии, однако в газообразном состоянии полос поглощения второго изомера не видно.

Появление дополнительных полос поглощения в спектрах твердых веществ наблюдается в случае высших жирных кислот, для которых в области $1300\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ имеется серия равномерно расположенных узких полос поглощения, обусловленных, по-видимому, *транс*-расположением метиленовых групп (рис. 2.9). В жидкой фазе в этой области имеется широкая полоса поглощения.

Под влиянием межмолекулярных взаимодействий, возникающих между атомами в элементарной ячейке, в спектре твердого

соединения может происходить расщепление полос поглощения. Так, характер полосы поглощения маятниковых колебаний $(\text{CH}_2)_n$ в соединениях с полиметиленовыми цепочками определяется кристаллической решеткой (рис. 2.10).

Смещение полос поглощения под влиянием межмолекулярных взаимодействий (за исключением соединений с сильными во-

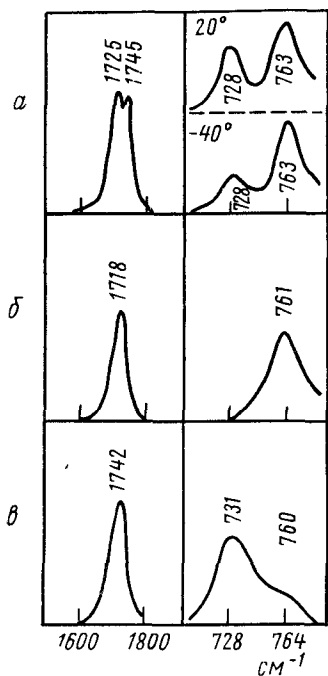


Рис. 2.8. ИК-спектр поглощения хлорацетона в области 1800—1600 и 780—700 см^{-1} : *а* — в жидкости; *б* — в твердом состоянии; *в* — в парах

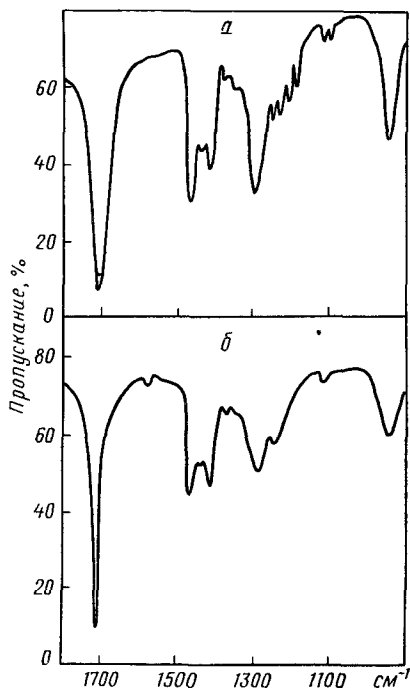


Рис. 2.9. ИК-спектр стеариновой кислоты: *а* — в твердом состоянии; *б* — в растворе CCl_4

дородными связями) редко превышает 25 см^{-1} . Только в низкочастотной области иногда наблюдаются более существенные изменения в спектрах.

Растворители оказывают небольшое влияние на положение полос поглощения, но при образовании водородных связей может происходить значительное изменение частот.

Наиболее существенные изменения в положении групповых частот наблюдаются под влиянием внутримолекулярных взаимодействий, которые определяются массой присоединенных атомов, геометрией молекулы и электронными эффектами.

Влияние массы атомов на частоту колебаний применяется в спектроскопии для отнесения частот к соответствующим колебаниям. Наиболее широко это используется в случае атомов водорода: при замене их на дейтерий или тритий все полосы поглощения, отвечающие колебаниям с участием водорода, смещаются в соответствии с измененной массой и практически оставшейся неизменной силовой постоянной связи.

В таблице 2.4 в качестве примера приведены значения частот в ИК-спектрах метилового спирта и его дейтеропроизводных.

Если колебания связей X—H и X—D не взаимодействуют с другими колебаниями, то отношение их частот равно $\sqrt{2}$.

Для отнесения полос поглощения ис-

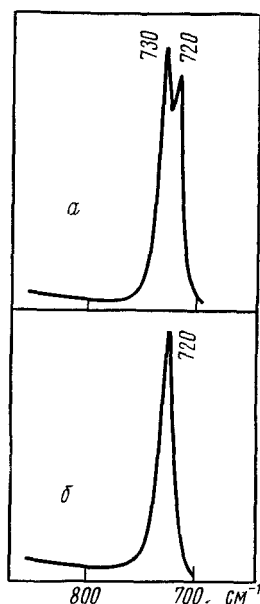


Рис. 2.10. ИК-спектр поглощения нефтяных парафинов с т. пл. = 52,9°C в области 730—720 см⁻¹: *a* — высокотемпературная твердая фаза — гексагональная модификация; *b* — низкотемпературная твердая фаза — ромбическая модификация

пользуют не только изотопы водорода, но также и другие изотопы, например кислорода и азота. Соответствующие полосы при этом смещаются незначительно, но достаточно отчетливо, чтобы сделать надежное отнесение полос поглощения.

Таблица 2.4

Частоты поглощения метилового спирта и его дейтеропроизводных

Группа	Колебание	CH ₃ OH	CH ₃ OD	CD ₃ OH	CD ₃ OD
OH	ν_{OH}	3687	2720	3690	2724
	δ_{OH}	1346	897	1297	776
CH ₃	ν_{as}	2973	2965	2235	2228
	ν_s	2845	2840	2077	2080
	δ_{as}	1477	1500	1047	1060
	δ_s	1455	1458	1134	1135
C—O	$\nu_{C—O}$	1034	1041	968	983

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Для изучения колебаний молекулы, кроме инфракрасной спектроскопии, может использоваться еще метод комбинационного рассеяния света.

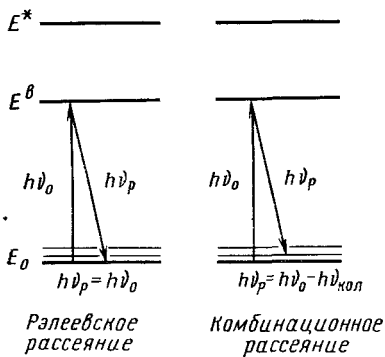
При облучении вещества монохроматическим излучением (не находящимся в полосе поглощения вещества) происходит возбуждение на неустойчивый уровень E^{β} . При возвращении молекулы в основное состояние могут осуществляться переходы как

на нулевой колебательный уровень (рэлеевское рассеяние), так и на колебательные подуровни основного состояния (рис. 2.11). Последний вид рассеяния называется комбинационным рассеянием света. Разность частот возбуждающего и рассеянного света соответствует колебательным частотам данной молекулы.

Из-за различия в природе процессов, приводящих к появлению ИК-спектров и спектров КР, одни и те же колебания могут проявляться в них с различной интенсивностью. Если в ИК-спектрах активны колебания, происходящие с изменением диполь-

Рис. 2.11. Схема возникновения спектров КР

ного момента, то в спектрах КР активны колебания, при которых изменяется поляризуемость. Это приводит к тому, что для centrosимметричных молекул в спектре КР проявляются симметричные колебания и запрещены антисимметричные относительно центра симметрии, тогда как в ИК-спектре наблюдаются полосы антисимметричных колебаний и отсутствуют полосы симметричных колебаний. В этом случае спектры КР и ИК дополняют друг друга. При снижении симметрии молекулы резкие различия в ИК- и КР-спектрах уменьшаются, но относительные интенсивности многих полос остаются различными (рис. 2.12). Так, если в ИК-спектрах хорошо видны колебания полярных связей и колебания антисимметричного типа, то в спектрах КР, напротив, самые интенсивные полосы соответствуют, как правило, симметричным колебаниям мало полярных связей. Например, полосы валентных колебаний связей $C=C$ и $C\equiv C$ в ИК-спектрах имеют малую интенсивность или вообще не проявляются, тогда как в спектре КР соответствующие полосы очень интенсивны. Поэтому идентификация кратных связей более надежна при помощи спектров КР.



Очень интенсивны в спектре КР линии полносимметричных (пульсационных) колебаний ароматических молекул.

В отличие от ИК-спектров в спектре КР колебания групп ОН и NH проявляются в виде узких и слабых линий. Это дает

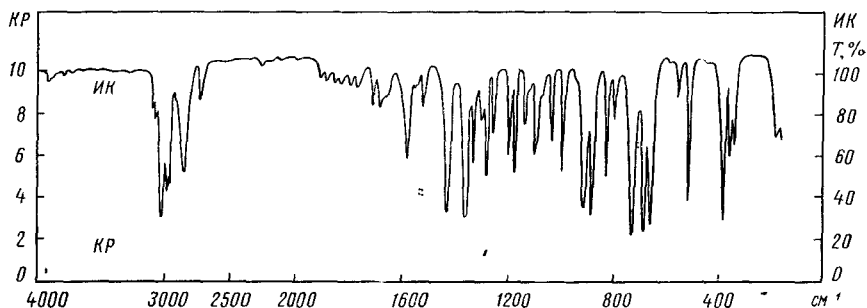


Рис. 2.12 ИК- и КР-спектры индена

возможность использовать в качестве растворителей спирты и воду.

Колебания с участием тяжелых атомов, благодаря высокой поляризуемости последних, обычно дают в спектрах КР сильные линии, что облегчает их идентификацию.

В настоящее время спектроскопия комбинационного рассеяния света получила широкое распространение в связи с использованием в качестве источника излучения лазеров.

ЗАДАЧИ

2.1. Один из изомерных нафтолов имеет спектр, приведенный на рис. 2.13,а. На рис. 2.13,б и в даны спектры α - и β -нафтолов. Определите, какому из изомеров идентично соединение.

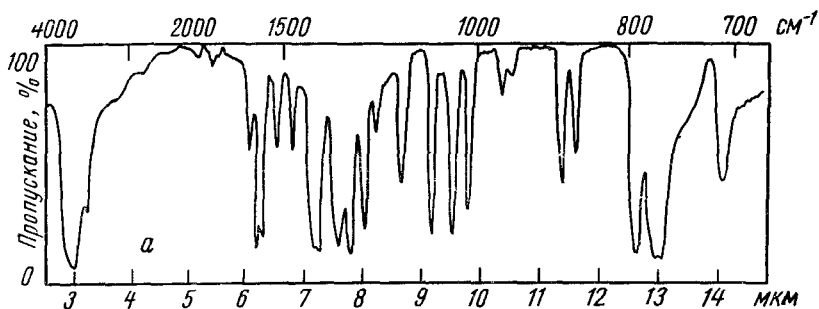


Рис 2.13

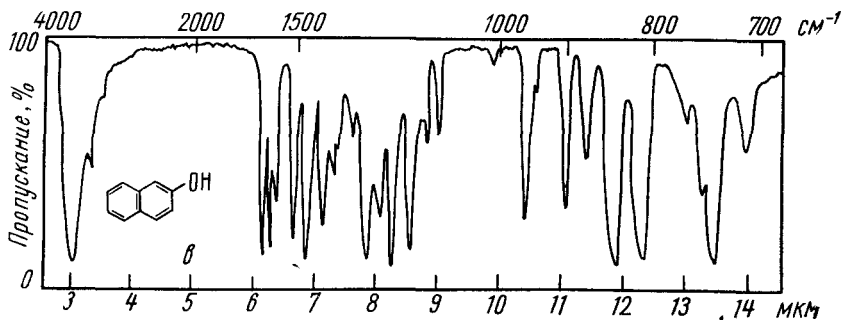
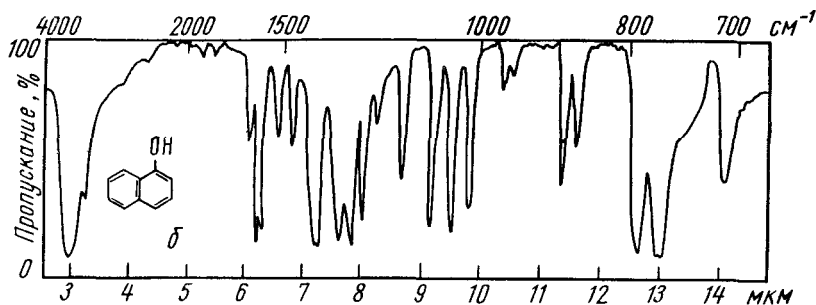


Рис. 2.13 (продолжение)

2.2. Из смеси галогенированных углеводородов выделено вещество, имеющее спектр, приведенный на рис. 2.14,а. Определите, что это за вещество, если известно, что в смеси имеются соединения, спектры которых приведены на рис. 2.14,б, в, г.

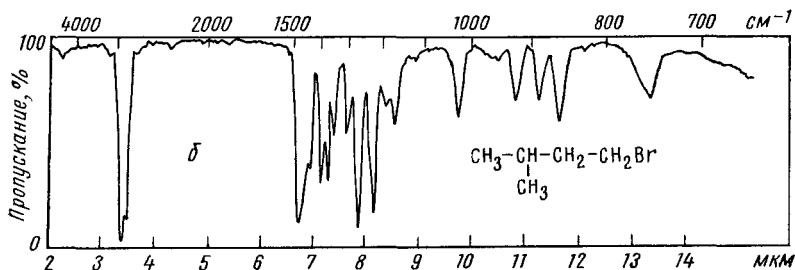
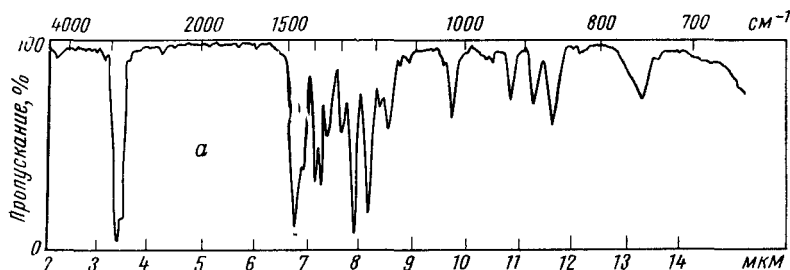


Рис. 2.14

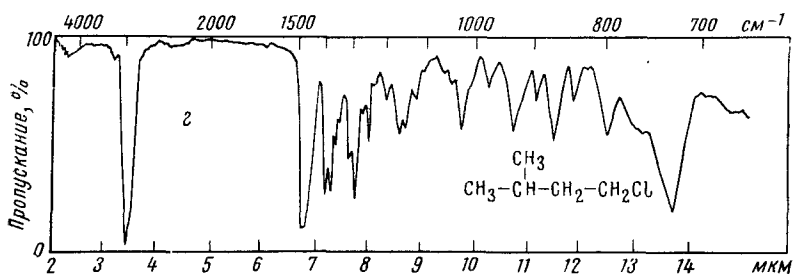
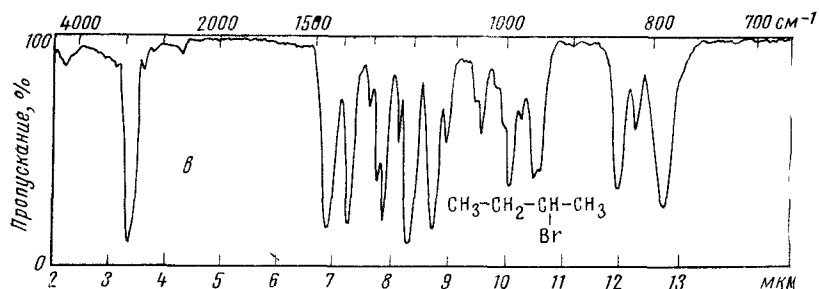


Рис. 2.14 (продолжение)

2.3. Полученный в результате реакции нитрофенол имеет спектр, приведенный на рис. 2.15,а. На основании известных спектров *o*-, *m*- и *p*-нитрофенолов и 2,4-динитрофенола (рис. 2.15,б, в, г, д соответственно) определить, какое соединение получено.

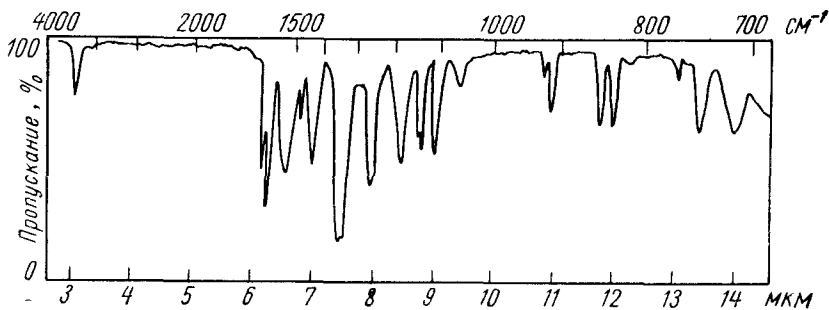


Рис. 2.15

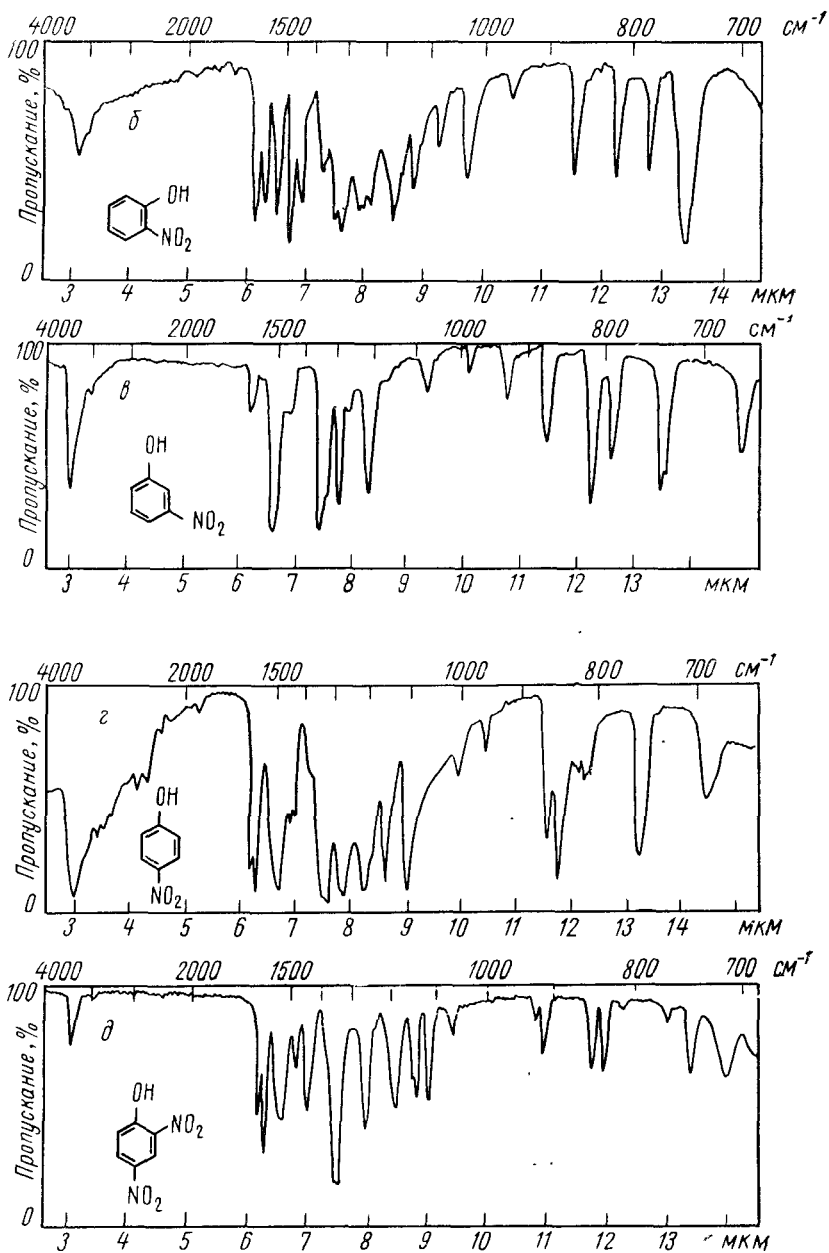


Рис. 2.15 (продолжение)

2.4. Сопоставьте спектры поглощения со структурой соединения

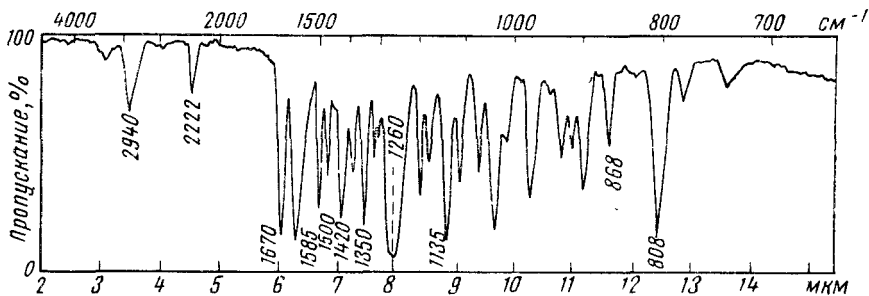
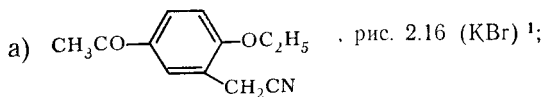


Рис. 2.16

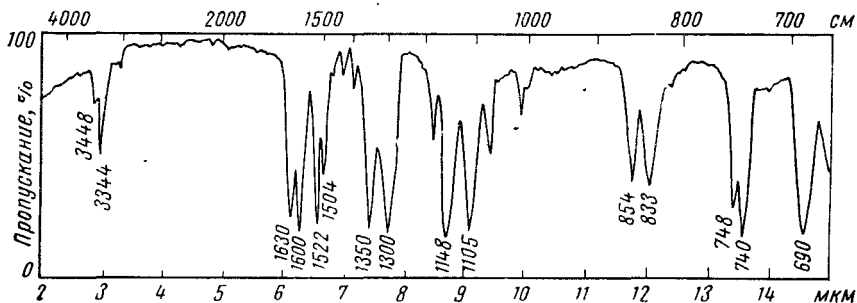
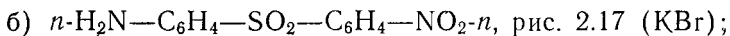


Рис. 2.17

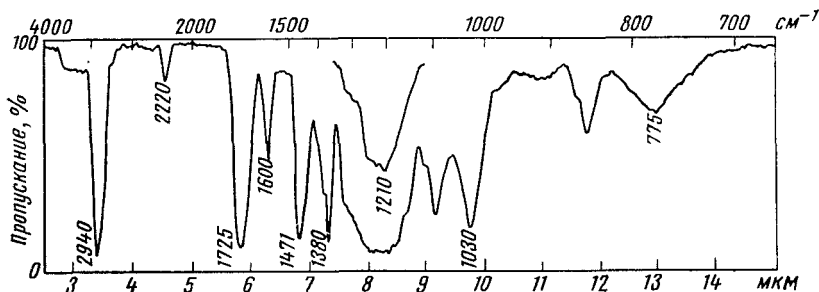
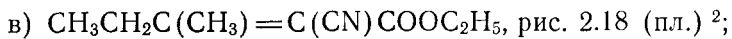


Рис. 2.18

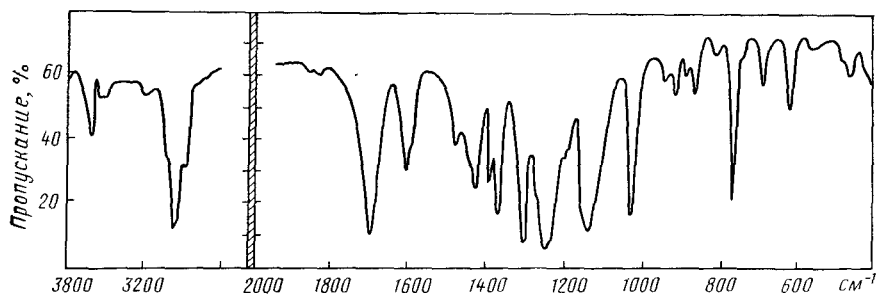
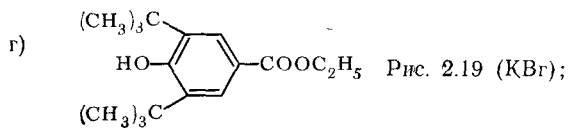


Рис. 2.19

д)

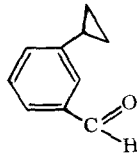


Рис. 2.20 (пл.)

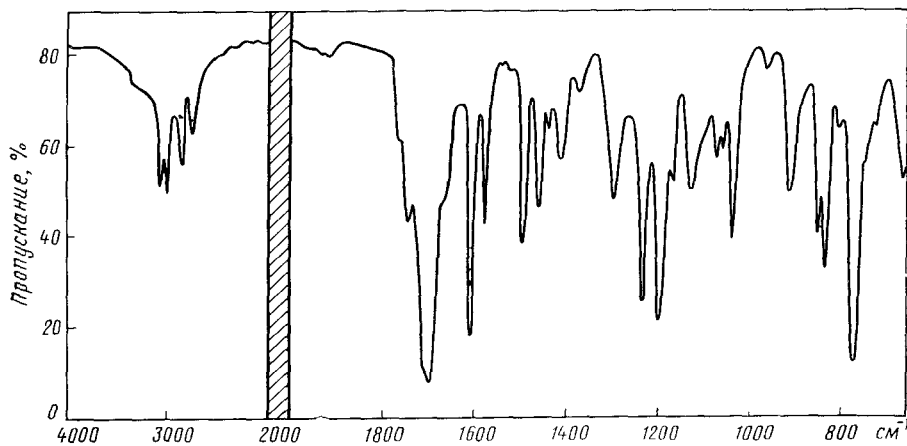


Рис. 2.20

1 (КВг) — спектр получен для вещества, запрессованного с КВг.

2 (пл.) — спектр получен для жидкой пленки вещества.

3 (ваз. м.) — спектр получен для суспензии в вазелиновом масле.

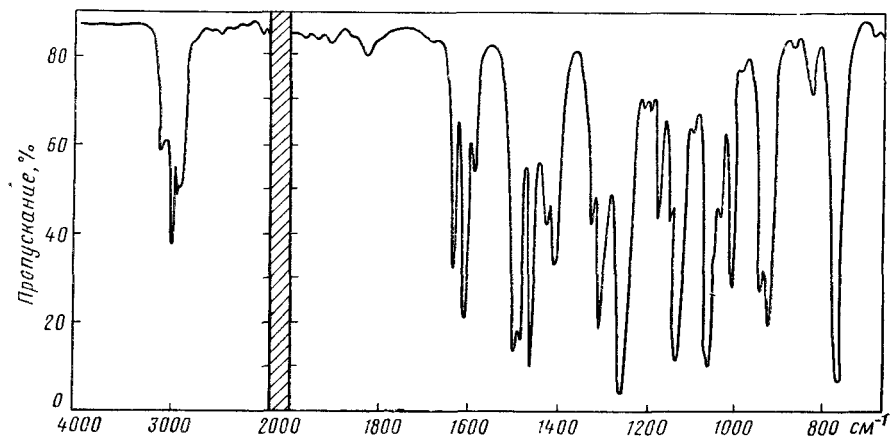
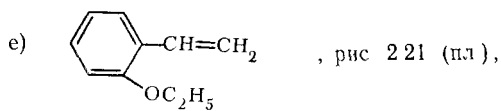


Рис. 221

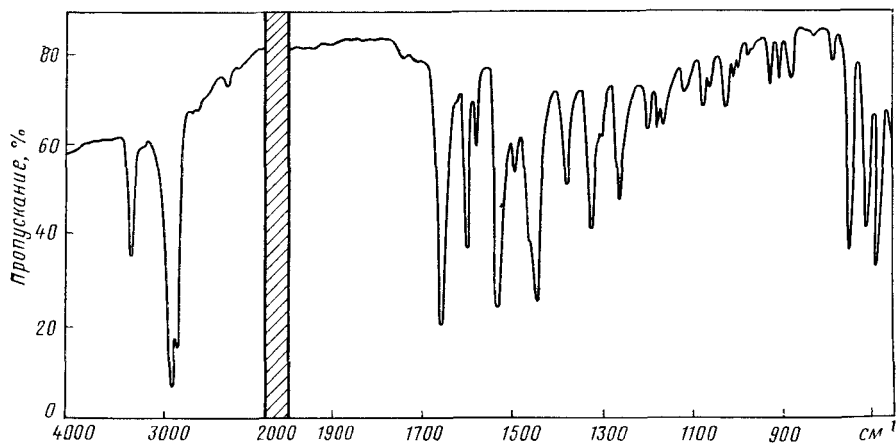
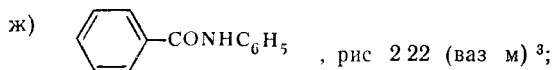


Рис. 222

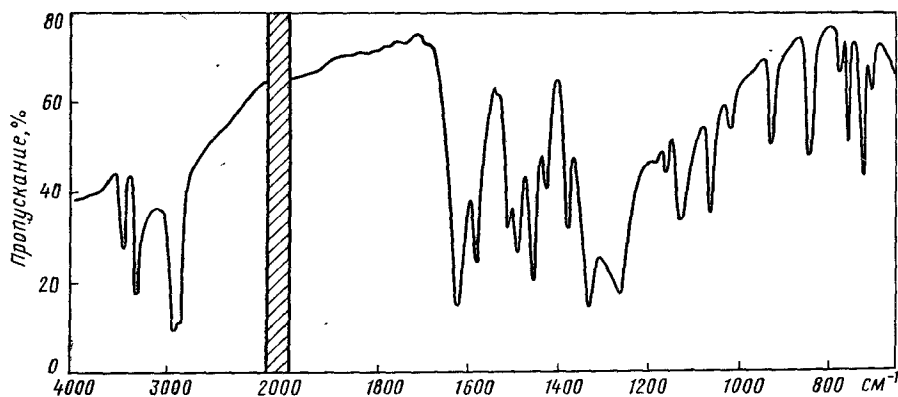
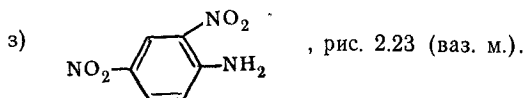


Рис. 2.23

2.5. Соединение с брутто-формулой $C_6H_4Cl_2N_2O_2$ имеет спектр, приведенный на рис. 2.24 (КВг). Определите, в какую функциональную группу входят атомы кислорода и азота.

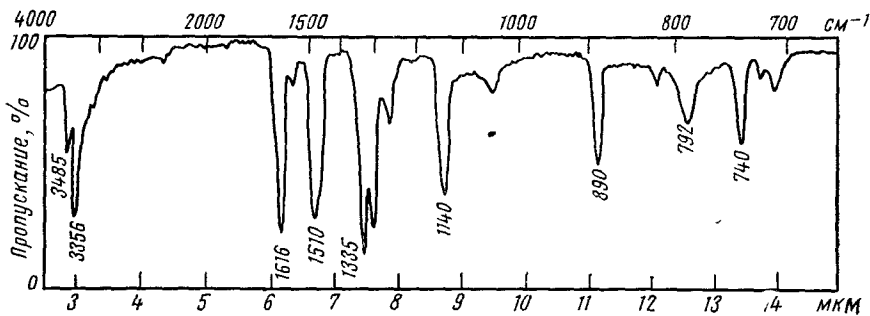


Рис. 2.24

2.6. Спектр соединения $C_7H_{13}ON$ представлен на рис. 2.25 (КВг). Какие структурные элементы можно определить по спектру?

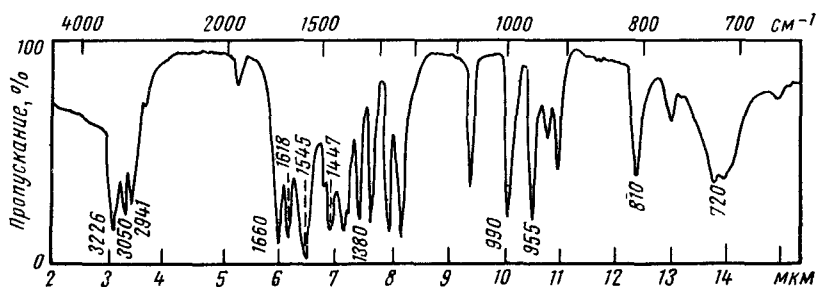


Рис. 2.25

2.7. В какие функциональные группы входят атомы азота в соединении $C_6H_9N_3$, спектр которого приведен на рис. 2.26?

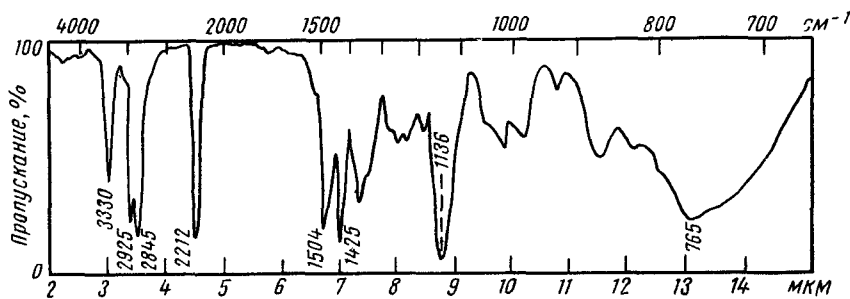


Рис. 2.26

2.8. Какие структурные элементы можно определить в соединении C_8H_9ON , спектр которого приведен на рис. 2.27 (КВг)?

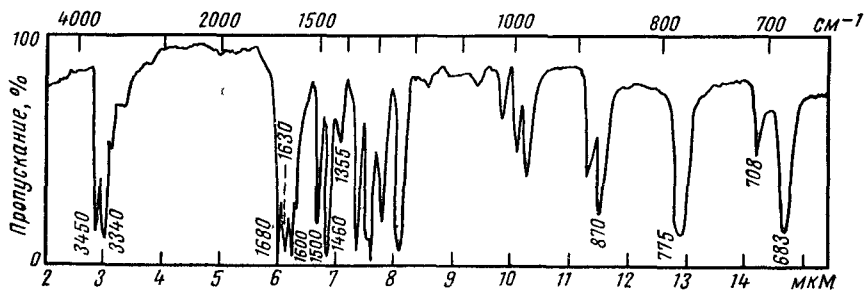


Рис. 2.27

2.9. Какие кислород-, азот- и серосодержащие группы имеются в соединении $C_{12}H_{10}ClO_2NS$, рис. 2.28 (пл.)?

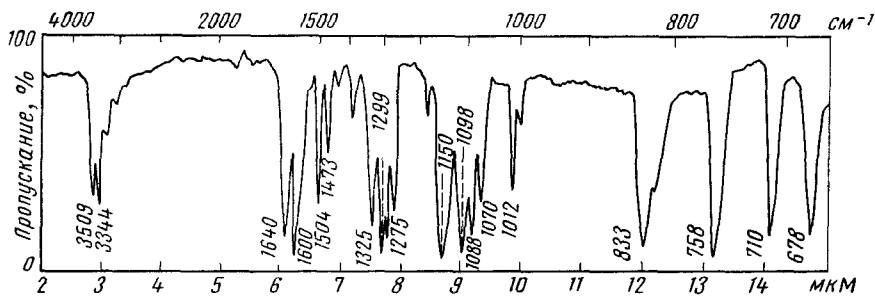


Рис. 2.28

2.10. Какие структурные элементы можно определить по ИК-спектру соединения $C_8H_8O_2$, рис. 2.29 (КВГ)?

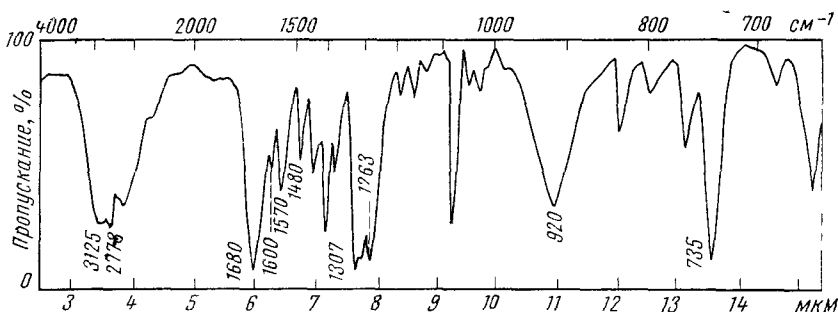


Рис. 2.29

2.11. Какие структурные элементы можно определить по ИК-спектру соединения $C_8H_6O_2N_2$, рис. 2.30 (КВГ)?

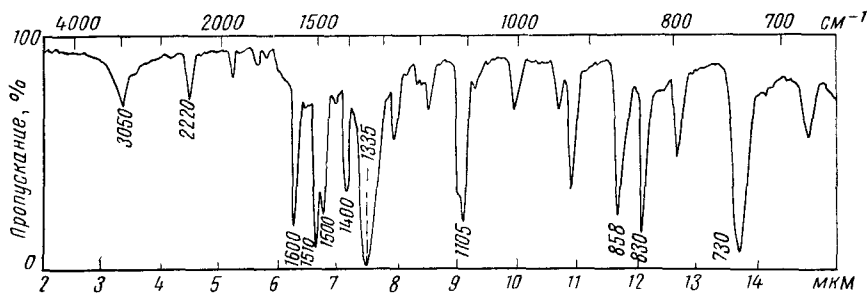


Рис. 2.30

2.12. Выскажите предположение о структуре соединения по приведенному ИК-спектру и брутто-формуле $C_5H_8O_2$, рис. 2.31 (пл.).

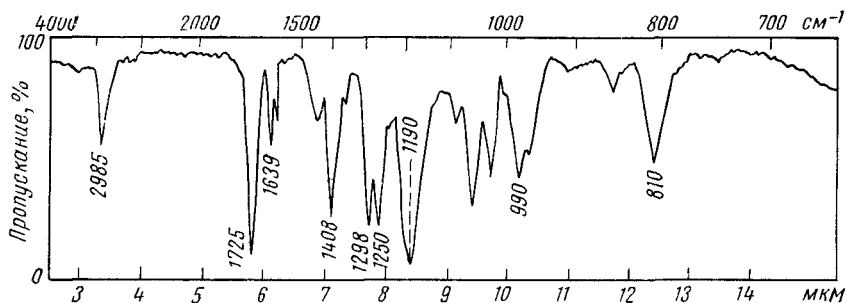


Рис. 2.31

2.13. Какие структурные элементы можно определить по ИК-спектру соединения $C_{15}H_{22}O_3$, рис. 2.32 (KBr)?

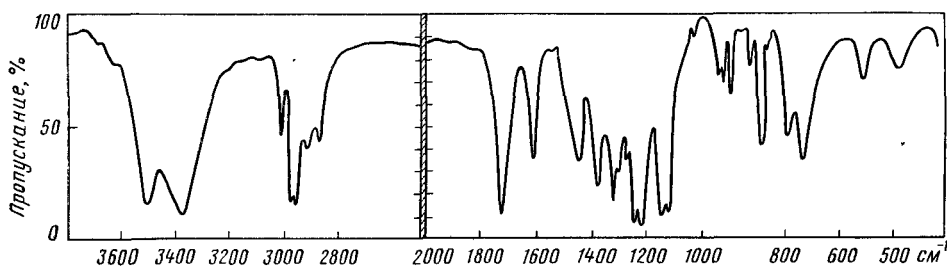


Рис. 2.32

2.14. Какие структурные элементы можно определить по ИК-спектру соединения $C_9H_{11}O_2N$, рис. 2.33 (пл.)?

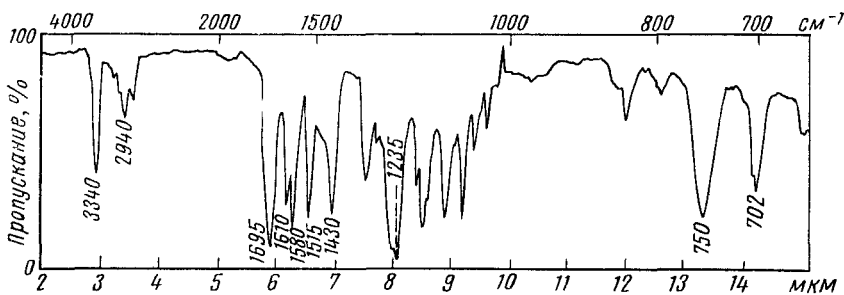


Рис. 2.33

2.15. Определите структурные элементы соединения $C_9H_8O_2$, рис. 2.34 (в растворах $CHCl_3$ и CS_2).

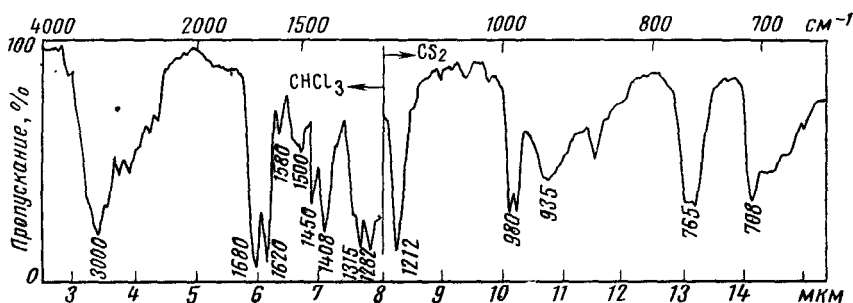
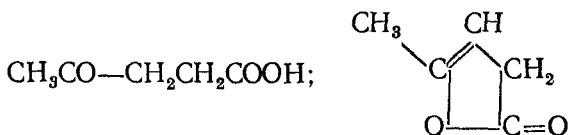


Рис. 2.34

2.16. В какой форме — открытой или лактонной — существует левулиновая кислота, если в ИК-спектре найдены полосы 3260, 2970, 2930, 2870, 2850, 1720, 1705, 900 cm^{-1} ?



2.17. Какую формулу имеет соединение: $(CH_3)_2CHCH_2CH_2NO_2$ или $(CH_3)_2CHCH_2CH_2O-N=O$, если в его спектре найдены частоты 2970, 2930, 2870, 2850, 1653, 1613 cm^{-1} и дублет 1383 и 1370 cm^{-1} ?

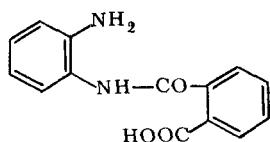
2.18. В ИК-спектре раствора вещества найдены полосы 3450, 3370, 1630 cm^{-1} . Какому соединению соответствует спектр: $CH_3CON(CH_3)_2$, $CH_3CONHCH_3$ или CH_3CONH_2 ?

2.19. В ИК-спектре вещества наблюдаются полосы 3300, 2950, 2860, 2120, 1465, 1382 cm^{-1} . Какому соединению соответствует спектр: $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_3$, $HC\equiv CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$, $CH_3C\equiv CCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ или $CH_3CH_2CH=CHCH=CHCH_2CH_3$?

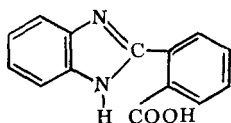
2.20. В спектре *o*-нитротолуола имеются полосы поглощения 2960, 2870, 1520, 1465, 1380, 1330, 850 и 750 cm^{-1} . После проведения реакции в спектре исчезают полосы 1520, 1330, 850, 750 cm^{-1} и появляются новые полосы при 3420, 3340, 1644 cm^{-1} и широкая полоса при 680 cm^{-1} . Какая реакция проведена?

В результате другой реакции с *o*-нитротолуолом в спектре исчезают полосы поглощения при 2960, 2870, 1465, 1380 cm^{-1} и появляется широкая полоса в области 2700—2600 cm^{-1} и интенсив-

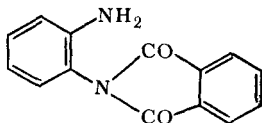
ная полоса при 1680 см^{-1} . Какая реакция проведена на этот раз?
2.21. При циклизации амида



возможно образование двух продуктов реакции



или



На рис. 2.35 приведен спектр полученного вещества. Определите, какой из продуктов реакции образовался.

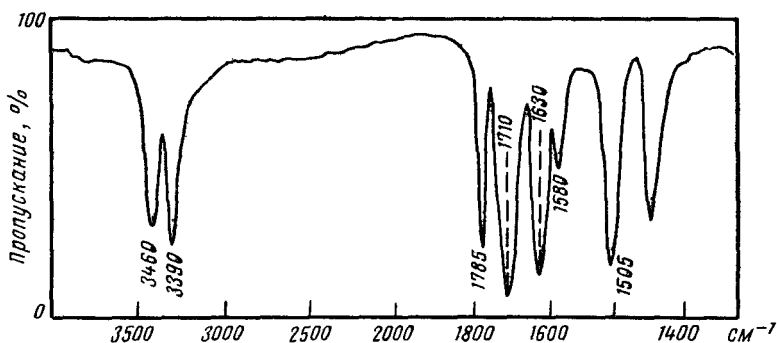
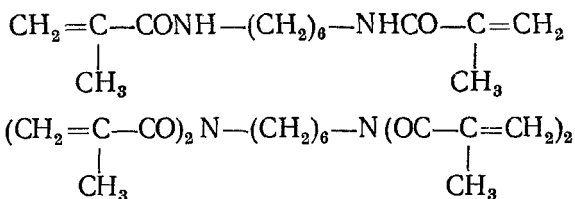


Рис. 2.35

2.22. При реакции гексаметилендиамина с метакриловой кислотой выделены продукты



Какому из этих продуктов соответствует приведенный на рис. 2.36 ИК-спектр?

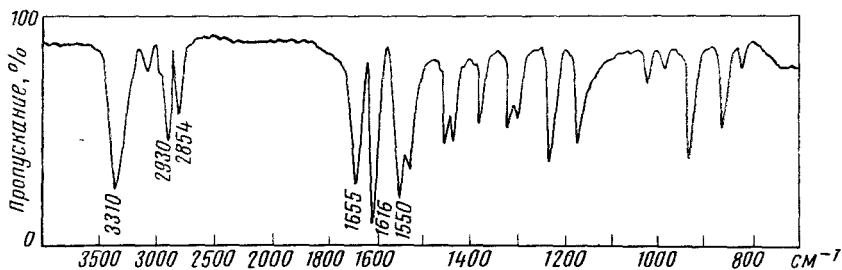
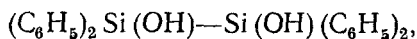


Рис. 2.36

2.23. Какое строение имеет кремнийорганическое соединение
 $(C_6H_5)_2SiH-O-SiH(C_6H_5)_2$

или



если ему соответствует ИК-спектр, приведенный на рис. 2.37?

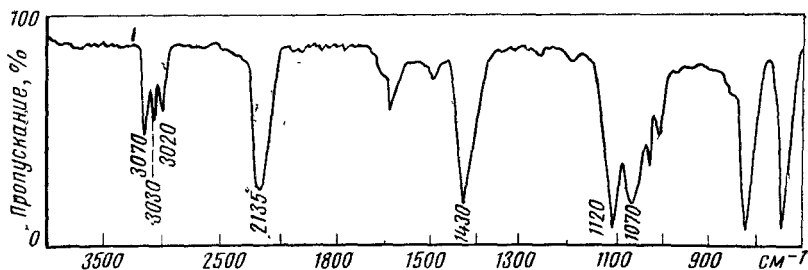
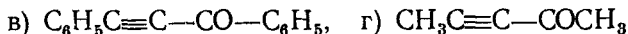
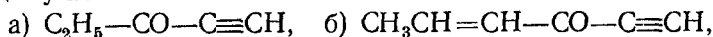


Рис. 2.37

2.24. Определите, какие из приведенных ниже частот валентных колебаний карбонильной группы и тройной связи относятся к каждому из кетонов



ν_{CO}, cm^{-1}	$\nu_{C=C}, \text{cm}^{-1}$
1) 1680	2098
2) 1634	2206
3) 1650	2100
4) 1678	2222

2.25. Каким изомерам C_6H_{12} соответствуют кривые поглощения и частоты, приведенные на рис. 2.38

- 1) $(CH_3)_2C=CH-CH_2CH_3$, 2) $CH_3CH=CH-CH(CH_3)_2$,
 3) $CH_2=CH-CH_2-CH(CH_3)_2$, 4) $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_2CH_3$?

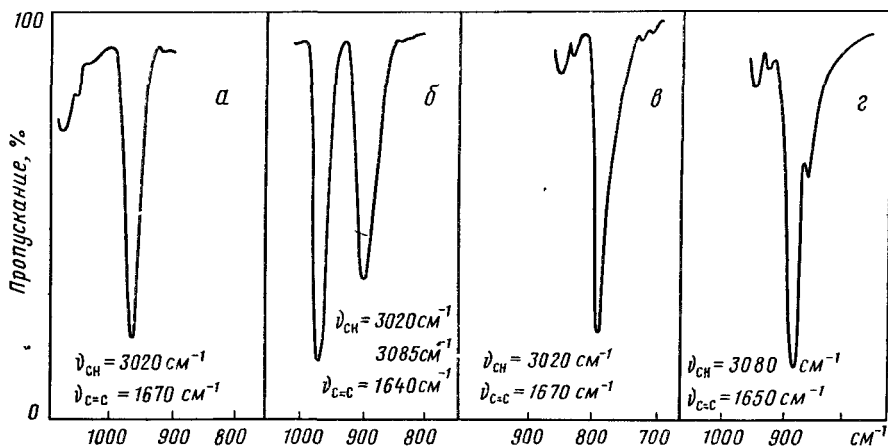
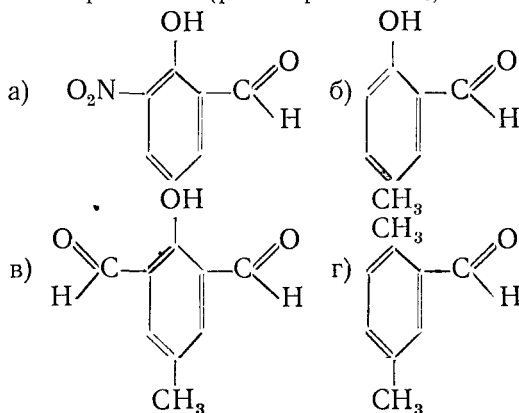


Рис. 2.38

2.26. Присоединение к алкилвинилсульфону HX ($X=OR, SR, NR_2$) приводит к образованию продукта с полосой поглощения $\nu_{C=C}=1640\text{ см}^{-1}$. По какой двойной связи прошло присоединение, если исходное соединение имеет две полосы поглощения $\nu_{C=C}$ при 1615 и 1642 см^{-1} ?

2.27. По положению полос поглощения валентных колебаний $C=O$ определить, какому соединению соответствует каждая кривая поглощения на рис. 2.39 (растворы в CCl_4)



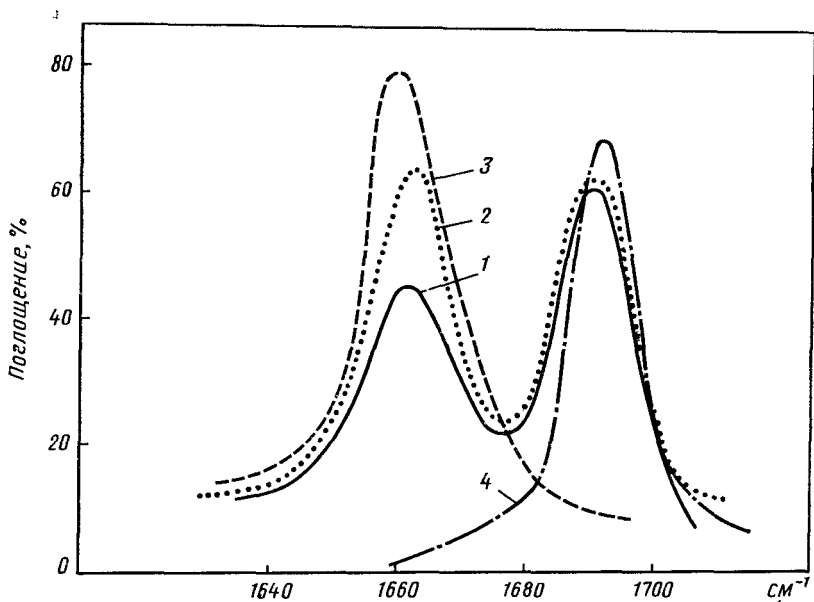


Рис. 2.39

2.28. На рис. 2.40 приведены спектры поглощения растворов N-метиланилина в триэтилаmine, пиридине и циклогексане. Определите, какому из растворов принадлежит каждая кривая поглощения, если известно, что триэтиламин является более сильным электронодонором, чем пиридин.

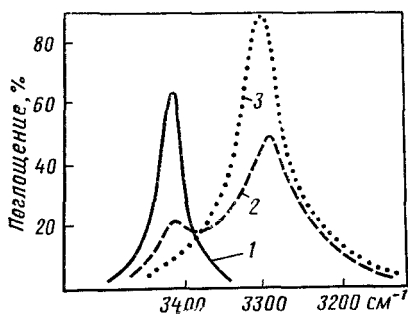


Рис. 2.40

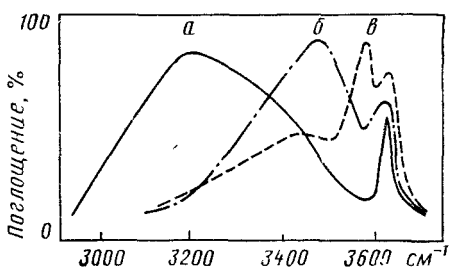


Рис. 2.41

2.29. Объясните изменения, которые происходят в спектре раствора этилового спирта в CCl_4 (0,06 M) в области валентных колебаний гидроксильной группы (рис. 2.41) при добавлении:

а) 0,5 М триэтиламина (3), б) 1 М ацетофенона (1) и в) 2,5 М диэтиланилина (2).

2.30. Сделайте отнесение полос поглощения в области 3600—3300 см⁻¹ для растворов: а) фенола (0,02 М) и этанола (0,05 М) в циклогексане с добавками трибутилфосфина (0,5 М) (рис. 2.42);

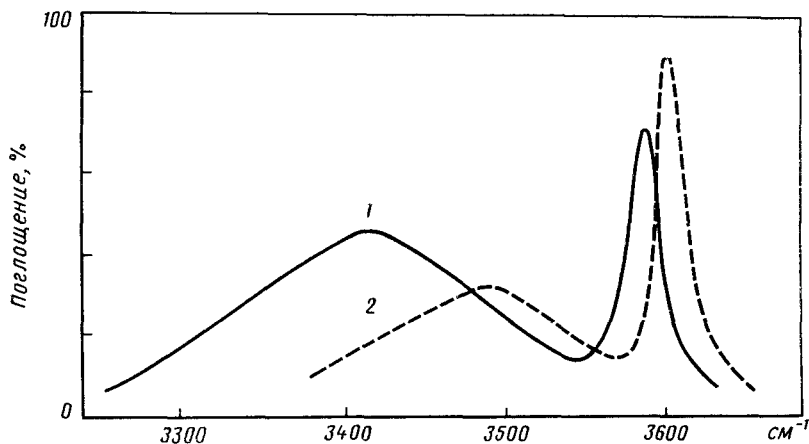


Рис. 2.42

б) в спектре раствора фенола (0,025 М) в ССl₄ с добавками трифенилметана и трианизилметана (0,5 М) (рис. 2.43).

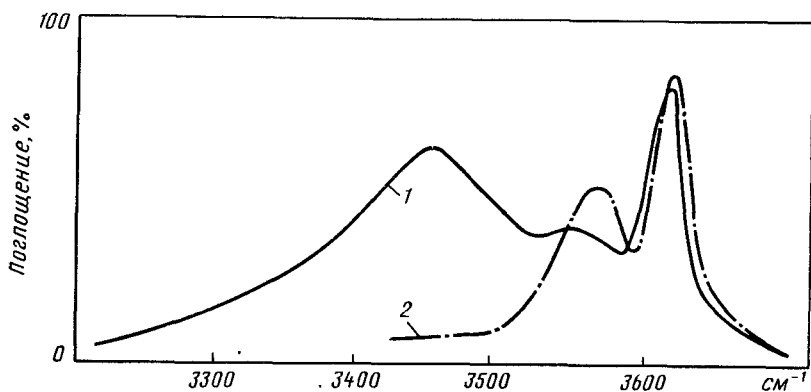


Рис. 2.43

2.31. На рис. 2.44 приведены спектры поглощения в области ОН-валентных колебаний растворов фенола в ССl₄ ($C=0,025$ М) и этого же раствора с добавками тетрафенилсилана (0,6 М), дифенилового эфира (1 М) и дифенилсульфида (2 М). Установите,

какому раствору соответствует каждая кривая поглощения, и объясните характер образующихся водородных связей.

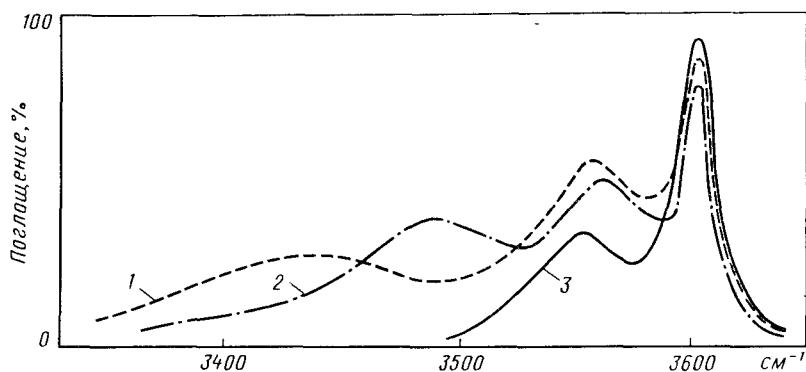


Рис. 2.44

2.32. Дайте отнесение частот и объясните различие в ИК- и КР-спектрах соединения $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ (рис. 2.45).

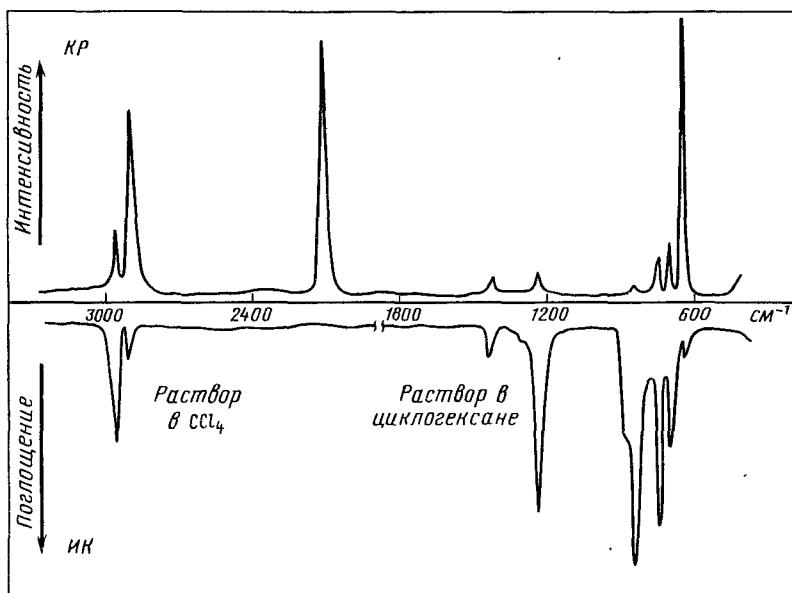


Рис. 2.45

2.33. Объясните различие в спектрах КР и ИК соединения $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ (рис. 2.46).

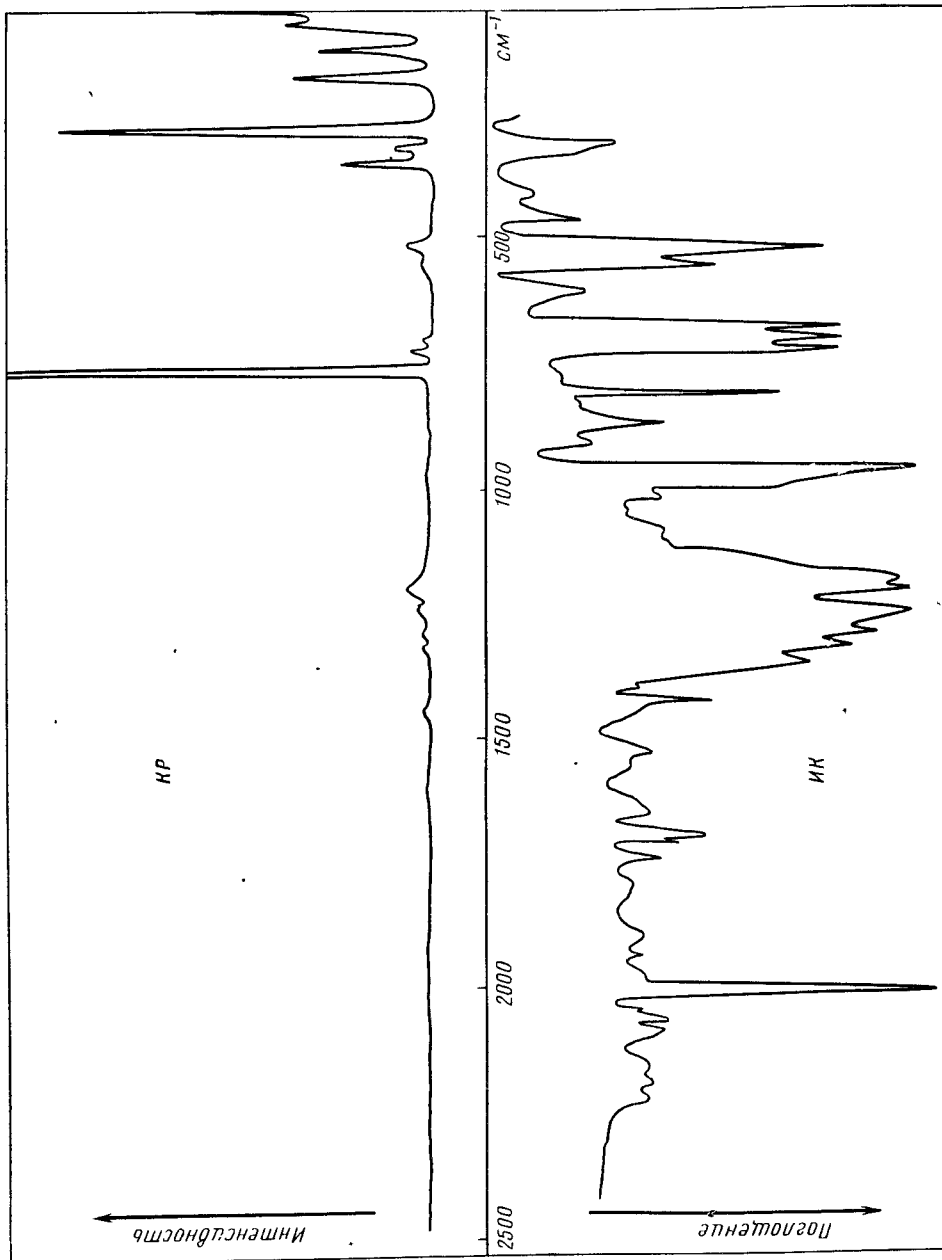


Рис 2.46

ГЛАВА 3

СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса основан на магнитных свойствах ядер.

Ядра обладают собственным моментом количества движения и магнитным моментом μ . Момент количества движения является квантованной величиной и определяется спиновым квантовым числом I , которое для различных ядер в зависимости от порядкового номера (числа протонов) и массового числа (числа нейтронов и протонов) может принимать значения: $I=0, 1/2, 1, 3/2, \dots, 7$. Ядра с четным массовым числом и четным атомным номером имеют спиновое число $I=0$ (^{16}O , ^{12}C). Ядра с четным массовым числом и нечетным атомным номером имеют целочисленное спиновое число (например, ^2H , ^{14}N имеют $I=1$). Наконец, ядра с нечетным массовым числом и четным или нечетным атомным номером обладают полуцелым спиновым числом (например, $I=1/2$ для ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P ; $I=3/2$ для ^{11}B , ^{35}Cl , ^{79}Br ; $I=5/2$ для ^{17}O , ^{127}I). Ядра со спином I , равным нулю, имеют в магнитном поле только один энергетический уровень. Ядра с $I=1/2$ могут находиться в магнитном поле в двух состояниях, которые характеризуются магнитным квантовым числом $m_I = +1/2$ и $-1/2$. Для ядер с $I=1$ возможны три состояния с $m_I = +1, 0, -1$ и т. д. (рис. 3.1).

Расстояние между энергетическими уровнями (ΔE) определяется природой ядра и напряженностью приложенного магнитного поля и выражается соотношением

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0,$$

где γ — гиромагнитное отношение, характеризующее данный вид ядер

$$\gamma = \frac{2\pi}{h} \frac{\mu}{I};$$

μ — магнитный момент ядра; I — спиновое квантовое число.

Переходы между магнитными энергетическими уровнями ядер исследуются при помощи спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Для осуществления перехода ядер с низшего уровня на высший система должна поглотить энергию $\Delta E = h\nu$. Отсюда

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0. \quad (1)$$

Это соотношение является основным уравнением ядерного магнитного резонанса¹.

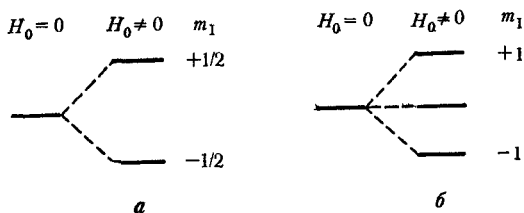


Рис. 3.1. Энергетические уровни в магнитном поле для ядер со спином $a—I=1/2$; $b—I=1$

Энергия, отвечающая переходам между магнитными энергетическими уровнями ядер, составляет 10^{-6} эВ и находится в радиочастотной области спектра (>100 см).

Из уравнения (1) очевидно, что при постоянном H_0 частота поглощаемого излучения зависит от типа ядра (его гиромагнитного отношения). Для ядер с одинаковыми спиновыми квантовыми числами резонансная частота определяется магнитным моментом μ . Так, для ядер с $I=1/2$ резонансная частота дается уравнением

$$\nu = \frac{2\mu}{h} H_0.$$

В таблице 3.1 приведены значения резонансных частот в поле 2,35 Т для ядер со спином $1/2$.

Зависимость резонансной частоты от приложенного магнитного поля иллюстрируется данными, приведенными в табл. 3.2 на примере протонов.

В образце, который находится в сильном постоянном магнитном поле, ядра одного типа располагаются на различных энергетических магнитных уровнях (имеют различные спиновые состоя-

¹ Следует подчеркнуть, что в отличие от электронных и колебательных энергетических уровней молекул магнитные энергетические уровни ядра возникают только во внешнем постоянном магнитном поле и ΔE пропорционально напряженности этого поля.

ния). Заселенность уровней определяется больцмановским распределением

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\Delta E/RT},$$

где N_1 и N_2 — заселенность верхнего и нижнего уровней соответственно.

Очевидно, что при понижении температуры заселенность нижнего уровня увеличивается, также она возрастает в более сильных магнитных полях (ΔE пропорциональна H_0).

Таблица 3.1

Ядро	Магнитный момент*	Частота, МГц (в поле 2,35 Т)
^1H	2,793	100
^{13}C	0,702	25,1
^{19}F	2,627	94,0
^{31}P	1,131	40,5

* В ядерных магнетонах.

Таблица 3.2

Резонансная частота ^1H в различных магнитных полях	
ν , МГц	H_0 , Т
40	1,00
60	1,41
100	2,35
220	5,16

Для тех напряженностей магнитных полей, которые используются в ЯМР, имеется весьма малое различие в заселенности уровней. Например, для протонов при комнатной температуре в поле 1,41 Т разность в заселенности уровней составляет 0,001%. Именно это различие в заселенности обуславливает поглощение энергии. Однако при существующем незначительном избытке ядер на нижнем энергетическом уровне при поглощении энергии должно произойти быстрое выравнивание в заселенности уровней и сигнал в спектре ЯМР должен исчезнуть (явление насыщения). Иногда такое явление можно наблюдать экспериментально. Однако обычно сигнал, достигнув в течение некоторого времени максимальной интенсивности, со временем ее не изменяет. Это происходит благодаря безизлучательным процессам, приводящим к потере энергии ядер на верхнем уровне и возвращению их на нижний. Такие процессы называются релаксационными.

В ЯМР различают два типа релаксационных процессов: спин-решеточную релаксацию и спин-спиновую. Обе характеризуются временами релаксации T_1 и T_2 соответственно.

Спин-решеточная релаксация (продольная) связана с передачей энергии ядер окружающей среде и превращением ее в тепловую энергию системы. Именно этот тип релаксации отвечает за поддержание больцмановского распределения заселенности уровней и обеспечивает возможность наблюдения сигналов в ЯМР-спектре. Время спин-решеточной релаксации зависит от типа ядер и характера молекулярного движения. Большие времена спин-ре-

шеточной релаксации характерны для твердых образцов (порядка часов), где молекулярное движение в кристаллической решетке затруднено. Для вязких жидкостей также наблюдаются существенные величины T_1 . В случае невязких жидкостей величина T_1 много меньше и для большинства органических жидкостей она равна 0,1—10 с.

Спин-спиновая релаксация (поперечная) заключается в обмене энергии между спинами ядер одного типа, она не отражается на заселенности уровней.

Оба релаксационных процесса влияют на время жизни ядер на верхнем энергетическом уровне и определяют ширину спектральных линий. Ядра в образце находятся под действием не только постоянного магнитного поля H_0 , но и под действием локальных магнитных полей, зависящих от структуры молекулы и агрегатного состояния вещества.

В твердых телах возникают сильные локальные магнитные поля за счет диполь-дипольного взаимодействия между ядрами, что приводит к значительному уширению линий. Спектроскопия ЯМР твердых тел выделяется в особый раздел и носит название ядерного резонанса широких линий.

В подвижных жидкостях, благодаря броуновскому движению, локальные магнитные поля, вызванные диполь-дипольным взаимодействием, усредняются до нуля. При этом условия резонанса будут зависеть от слабых локальных магнитных полей, связанных со структурой молекулы. Эти небольшие эффекты могут регистрироваться приборами с высокой разрешающей способностью (например, для ядер ^1H — 10^8 — 10^9), и этот раздел ЯМР-спектроскопии получил название спектроскопии высокого разрешения. Благодаря сильному различию в резонансе отдельных ядер (см. табл. 3.1) различают спектроскопию высокого разрешения для ядер ^1H (протонный магнитный резонанс), ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P и т. д.

Для экспериментального наблюдения резонансного поглощения существуют две возможности: либо изменять частоту при постоянном магнитном поле, либо при постоянной частоте варьировать магнитное поле. Практически реализуется последнее.

Спектрометр ЯМР состоит из следующих частей: 1) магнита, создающего сильное однородное магнитное поле, напряжение которого можно постепенно изменять; 2) радиочастотного генератора; 3) радиочастотного приемника и усилителя; 4) регистрирующего устройства; 5) интегратора; 6) образца.

Образец в виде жидкости или раствора помещается в стеклянной ампуле между полюсами магнита внутри катушки генератора радиочастотного поля. Для усреднения неоднородности магнитного поля ампула вращается.

При постепенном изменении магнитного поля (свипирование) достигаются условия резонанса, происходит поглощение энергии, она регистрируется приемником, усиливается и подается на следующую систему (обычно самописец). Интенсивность сигнала (пло-

щадь под кривой) измеряется интегратором и изображается на спектре в виде ступенек, высота которых пропорциональна площади.

Иногда по обе стороны интенсивных сигналов возникают слабые, симметрично расположенные «боковые полосы». При изменении скорости вращения ампулы положение их меняется, что легко позволяет идентифицировать эти сигналы, не обусловленные строением молекулы. При быстром прохождении через максимум поглощения интенсивного сигнала иногда наблюдаются затухающие колебания, которые получили название «звон».

ПРОТОННЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС

Спектры поглощения протонного магнитного резонанса (ПМР) характеризуются несколькими параметрами: химическим сдвигом, спин-спиновым взаимодействием, интенсивностью сигналов и временами релаксации T_1 и T_2 . Для целей структурного анализа органических соединений в первую очередь необходимы три первых параметра.

Химический сдвиг

Величина эффективного магнитного поля, при котором происходит резонансное поглощение данного протона, зависит от силы магнитных полей, возникающих в результате взаимодействия приложенного магнитного поля H_0 с электронной системой молекулы. Величина этих магнитных полей ($H_{эл}$) пропорциональна напряженности приложенного магнитного поля

$$H_{эл} = -\sigma H_0,$$

σ — называется константой экранирования.

Эффективное поле, при котором осуществляется резонанс, будет

$$H_{эф} = H_0 - \sigma H_0 = H_0(1 - \sigma).$$

Поскольку протоны в молекуле находятся в различном окружении, они различно экранированы, условия резонанса для них отличны и в спектре им отвечают отдельные сигналы. Сигналы одинаково экранированных ядер совпадают, и такие ядра называются химически эквивалентными. Следовательно, число сигналов, проявляющихся в спектре, определяется числом различно экранированных протонов¹.

Расстояние между сигналами двух различно экранированных протонов А и Х называется химическим сдвигом. Химический

¹ Иногда может быть совпадение положения сигналов. Например, метил-ацетилен, имеющий два типа неэквивалентных ядер, дает только один сигнал в спектре ПМР.

сдвиг, измеренный в Гц, пропорционален напряженности приложенного поля

$$\Delta H = H_0(\sigma_A - \sigma_X).$$

Для исключения этой зависимости пользуются безразмерной величиной

$$\sigma_A - \sigma_X = \frac{\Delta H}{H_0} = \delta.$$

Практически химический сдвиг определяется по отношению к сигналу эталонного вещества и измеряется в миллионных долях (м. д.)

$$\delta_{\text{обр}} = \frac{H_{\text{эт}} - H_{\text{обр}}}{H_0} \cdot 10^6 = \frac{\nu_{\text{эт}} - \nu_{\text{обр}}}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ м. д.}$$

В качестве эталона выбран тетраметилсилан $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (ТМС), сигнал протонов которого находится в более сильном поле, чем сигналы протонов большинства органических соединений. ТМС

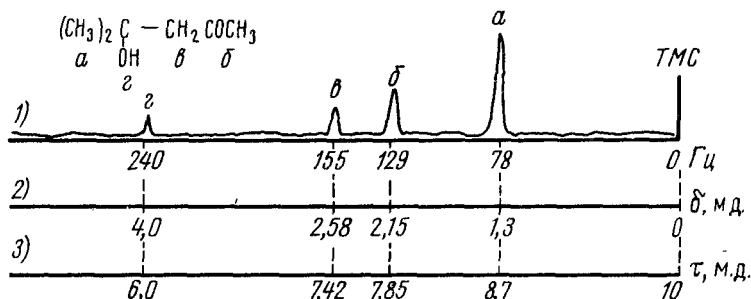


Рис. 3.2. ПМР-спектр диацетонного спирта

химически инертная, магнитно-изотропная, летучая жидкость, легко смешивающаяся с большинством растворителей. Его сигнал принимается за 0 и значение δ увеличивается в сторону слабых полей. Иногда используется шкала τ , в которой сигнал ТМС принят за 10 и значение τ увеличивается с возрастанием поля

$$\tau = 10 - \delta.$$

Для примера приведены химические сдвиги протонов диацетонного спирта, измеренные на приборе с частотой 60 МГц и выраженные в герцах, в шкале δ и τ (рис. 3.2). Чтобы перейти от химических сдвигов в герцах к шкале δ , следует воспользоваться формулой

$$\delta = \frac{\nu_{\text{обр}} - \nu_{\text{ТМС}}}{\nu_0} \cdot 10^6,$$

где

$$\nu_{\text{ТМС}} = 0; \quad \nu_0 = 60 \text{ МГц.}$$

Так, для $\nu_{\text{обр}} = 78 \text{ Гц}$ $\delta = \frac{78 - 0}{60 \cdot 10^6} \cdot 10^6 = 1,3 \text{ м. д.}$

В качестве эталонов применяются также и другие соединения, содержащие один протон или группу эквивалентных протонов, например хлороформ, циклогексан, бензол, гексаметилдисилоксан, диоксан, вода и др. Значения химических сдвигов, определенных по отношению к другим эталонным веществам, можно перевести в шкалу δ или τ , используя химические сдвиги соответствующих эталонов по отношению к ТМС. Положение сигналов некоторых эталонов приведено в табл. 3.3.

Таблица 3.3
Химические сдвиги некоторых эталонов

Эталон	δ , м. д.
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ (ГМДС)	0,05
Циклогексан	1,433
Ацетон	2,112
Диоксан	3,621
Вода	4,75
Бензол	7,22
Хлороформ	7,33
2,2-Диметил-2-силапентан-5-сульфонат натрия	0,015*

* Используется для измерений в водных растворах.

Эталонное вещество может быть добавлено к раствору соединения (внутренний эталон) либо помещается в отдельную ампулу (внешний эталон). При использовании внешнего эталона магнитное поле, действующее на образец, несколько отличается от поля, действующего на эталон. При прецезионных измерениях химического сдвига в этом случае необходимо вводить поправки.

В качестве растворителей применяются соединения, не имеющие протонов (CCl_4 , CDCl_3 , D_2O и другие дейтерированные растворители), или соединения, в ПМР-спектре которых проявляется один сигнал (ацетон, бензол, циклогексан, хлороформ, диметилсульфоксид, диоксан и др.).

На величину химического сдвига влияет в первую очередь электронная плотность у протона. Во фрагменте $\text{Y}-\text{X}-\text{H}$ она зависит от электроотрицательности соседнего атома X и индуктивного эффекта соседних групп Y . Циркулирующая электронов связи $\text{X}-\text{H}$ в поле H_0 индуцирует локальное магнитное поле, которое в месте нахождения протона всегда направлено против H_0 . Таким образом,

возникающие магнитные поля экранируют протон от поля H_0 , и чем больше это экранирование, тем в более сильных полях наблюдается сигнал протона.

На химический сдвиг протонов оказывают также влияние магнитные поля, возникающие в результате циркуляции электронов в других участках молекулы. Эти поля могут оказывать на протон как экранирующее, так и дезэкранирующее действие, что можно показать на примере бензола. Если молекула бензола

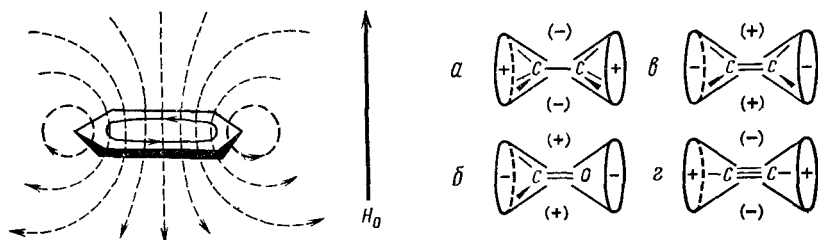


Рис. 3.3. Магнитные поля кольцевых токов бензола

ориентирована перпендикулярно направлению поля H_0 , то циркуляция π -электронов индуцирует поле, направление которого показано на рис. 3.3. Протоны ароматического кольца находятся в области, где направление обоих полей совпадает, происходит дезэкранирование протона, и его сигнал наблюдается в слабом поле (7—8 м.д.). Следует помнить, что в результате броуновского движения ориентация молекулы бензола по отношению к направлению магнитного поля H_0 может быть различна, но на химический сдвиг влияют лишь определенно-ориентированные молекулы.

Области экранирования и дезэкранирования для магнитно-анизотропных групп обычно изображают при помощи так называемых конусов анизотропии. На рис. 3.4 представлены конусы анизотропии для некоторых групп. Знаком плюс обозначают область экранирования, минусом — дезэкранирование. Сигналы протонов, попадающих в область экранирования, наблюдаются в сильных полях (например, протон ацетилена имеет $\delta = 2,35$ м.д.), а находящиеся в области дезэкранирования проявляются в слабых полях (протоны альдегидной группы имеют $\delta = 9-10$ м.д.).

Анизотропным эффектом обладают в той или иной степени все группы и связи. Анизотропия одинарной связи обуславливает разницу в положении сигналов аксиальных и экваториальных протонов в жестких циклогексановых системах.

Анизотропным эффектом обладают в той или иной степени все группы и связи. Анизотропия одинарной связи обуславливает разницу в положении сигналов аксиальных и экваториальных протонов в жестких циклогексановых системах.

Рис. 3.4. Конусы анизотропии:
 a — C-C; $б$ — C=O; $в$ — C=C; $г$ — C#C; $д$ — бензол

Итак, положение резонансного сигнала (химический сдвиг) определяется совокупностью электронной плотности вокруг рассматриваемого протона и анизотропных эффектов соседних групп.

На рисунке 3.5 приведены области, в которых проявляются сигналы различных типов протонов, связанных с атомом углерода. Интервал химических сдвигов протонов не превышает 16—20 м.д. В магнитном поле, отвечающем резонансной частоте 60 МГц, по-

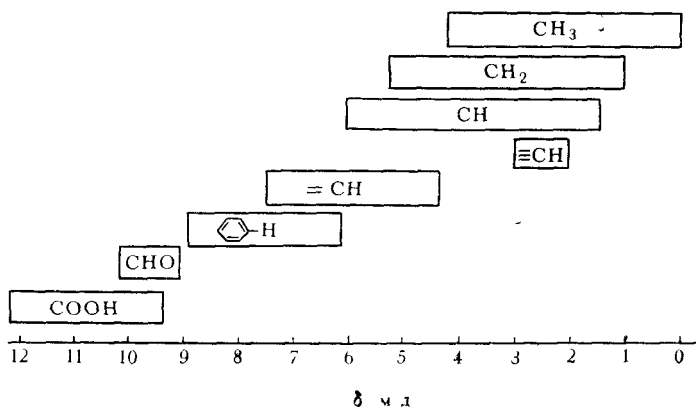


Рис. 3.5. Химические сдвиги различных типов протонов

ложение сигнала изменяется в пределах до 1000 Гц (при 100 МГц — 1700 Гц).

Следует отметить, что положение сигналов протонов гидроксильной и аминогруппы может изменяться в широких пределах. Это связано с их способностью образовывать водородные связи, что приводит к изменению экранирования протона. Если в растворе существует равновесие между молекулами свободными и связанными водородной связью, то положение сигнала определяется состоянием равновесия и зависит от концентрации, температуры и растворителя. При этом сигнал проявляется в области, промежуточной между сигналами свободной и полностью связанной группы X—H. Полезно напомнить, что в ИК-спектрах свободные и связанные водородной связью гидроксильные и аминогруппы фиксируются раздельно и состояние равновесия определяется соотношением интенсивности их полос поглощения.

Таблицы химических сдвигов протонов в органических соединениях приведены в Приложении.

Химические сдвиги протонов отдельных классов органических соединений можно рассчитать по эмпирическим аддитивным схемам, которые основываются на постоянном вкладе отдельных структурных элементов в экранирование рассматриваемого ядра.

Спин-спиновое взаимодействие

Сигналы протонов могут быть расщеплены на несколько компонентов. Это вызвано непрямым взаимодействием спинов неэквивалентных протонов: спиновое состояние одних ядер передается через систему валентных электронов другим.

Если взаимодействуют два протона с сильно различающимися химическими сдвигами CH_A-CH_X , то на спины каждого из протонов влияют две возможные ориентации спина другого протона и сигналы протонов наблюдаются в виде дублетов с равными интенсивностями (рис. 3.6). Расстояние между компонентами дуб-

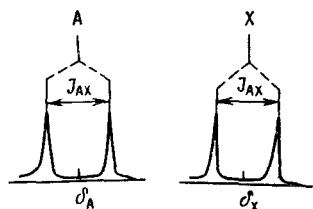


Рис. 3.6. Спин-спиновое взаимодействие двух неэквивалентных протонов

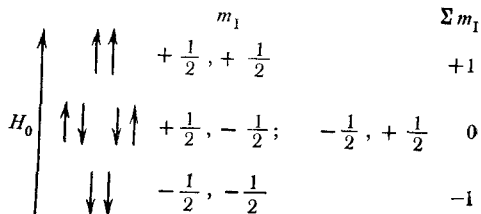


Рис. 3.7. Ориентация спинов протонов метиленовой группы в магнитном поле

летов называется константой спин-спинового взаимодействия (J_{Ax}).

В системе $\text{>CH}-\text{CH}_2$ — с сильно различающимися химическими сдвигами метиленовой и метиновой групп протон метиновой группы находится под влиянием дополнительных полей, вызванных различными ориентациями протонов метиленовой группы. Таких возможных равновероятных ориентаций четыре (рис. 3.7), из которых две равноценны. Поэтому сигнал метильной группы проявляется в виде триплета с соотношением интенсивностей компонентов 1:2:1. Константа спин-спинового взаимодействия измеряется расстоянием между компонентами триплета. Спектр системы $\text{>CH}-\text{CH}_2$ — схематически представлен на рис. 3.8. Расщепление сигналов обоих партнеров происходит с равными константами взаимодействия. Это значит, что каждая константа может быть получена из сигналов обоих взаимодействующих ядер.

Если происходит взаимодействие с n эквивалентными ядрами, то число линий, возникающих в мультиплете, равно $2nI+1$. Для протона $I=1/2$ мультиплетность равна $n+1$. Распределение интенсивностей линий в мультиплете можно получить из таблицы, известной под названием треугольника Паскаля (рис. 3.9).

В том случае, когда взаимодействие протонов происходит с несколькими группами неэквивалентных протонов, то мультиплет-

ность сигнала при различных величинах J определяется произведением мультиплетностей, которые характерны для каждой из этих групп $(n+1)(m+1)$. Если константы спин-спинового взаимодействия этих протонов равны, то число компонентов уменьшается $(n+m+1)$.

Интенсивности крайних компонентов больших мультиплетов ($n > 5$) часто бывают настолько малы, что находятся на уровне шумов и в реальных спектрах неразличимы.

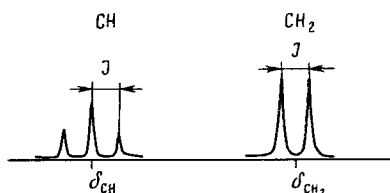


Рис. 3.8. ПМР-спектр фрагмента $\text{CH}-\text{CH}_2$

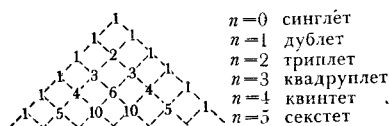


Рис. 3.9. Треугольник Паскаля

Химические сдвиги протонов при наличии спин-спинового расщепления определяются расстоянием от центра тяжести мультиплета до сигнала эталона.

Расщепление сигналов наблюдается только при взаимодействии химически неэквивалентных протонов. Сигналы химически эквивалентных протонов не расщепляются, хотя между этими протонами также существует спин-спиновое взаимодействие. Константу J эквивалентных протонов можно рассчитать, используя экспериментально полученные константы взаимодействия $J_{\text{H-D}}$ для соответствующих, частично дейтерированных производных по соотношению

$$\frac{J_{\text{H-H}}}{J_{\text{H-D}}} = \frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{D}}} = 6,55.$$

В зависимости от числа связей, которые находятся между взаимодействующими ядрами, говорят о геминальной константе ${}^2J_{\text{H-H}}$ (через две связи), вицинальной константе ${}^3J_{\text{H-H}}$ (через три связи) и дальнем взаимодействии, ${}^4J_{\text{H-H}}$, ${}^5J_{\text{H-H}}$ и т. д.

Величина спин-спинового взаимодействия, являясь внутримолекулярной характеристикой, не зависит от напряженности приложенного магнитного поля. Константа спин-спинового взаимодействия всегда измеряется в герцах.

Величина константы спин-спинового взаимодействия зависит от числа ковалентных связей, которые разделяют взаимодействующие протоны: при наличии между ними более трех ненапряженных одинарных связей расщепления в спектре практически не наблюдается.

Константы спин-спинового взаимодействия зависят от характера связи между партнерами: взаимодействие через кратные связи лучше передается, чем через одинарные, например, константы спин-спинового взаимодействия для системы $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ около 0,2 Гц, а в аллильной системе ${}^4J=2-3$ Гц, иногда взаимодействие наблюдается даже через девять сопряженных связей.

Величина J зависит от конфигурации молекулы. Так, было показано, что спин-спиновое взаимодействие между вицинальными

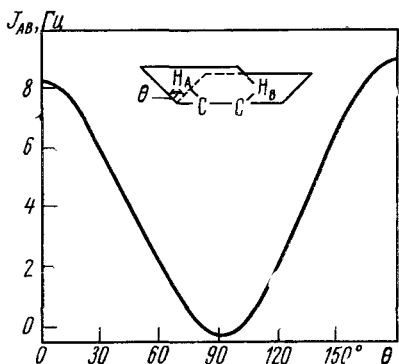


Рис. 3.10. Зависимость вицинальной константы спин-спинового взаимодействия от угла между связями

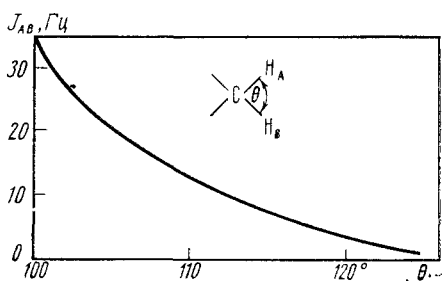


Рис. 3.11. Зависимость геминальной константы взаимодействия от угла между связями

протонами $\text{H}_a-\text{C}-\text{C}-\text{H}_b$ зависит от угла между плоскостями, в которых лежат атомы $\text{H}_a-\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}-\text{H}_b$. Максимальное взаимодействие наблюдается при углах 0° и 180° и минимальное при 90° (рис. 3.10). Для геминальных протонов также наблюдается зависимость 2J от угла между связями $\text{H}_a-\text{C}-\text{H}_b$ (рис. 3.11).

При наличии в молекуле гидроксильных и аминогрупп обычная картина спин-спинового взаимодействия, как правило, не наблюдается. Вследствие быстрого химического обмена протоны амино- или оксигрупп проявляются в виде нерасщепленного сигнала (часто сильно размытого); сигнал протонов соседней группы также не расщепляется на протонах OH - и NH_2 -групп. Только в случае очень чистых образцов спирта, не содержащих кислотных и основных примесей, катализирующих обмен, удается наблюдать обычную картину спин-спинового взаимодействия (рис. 3.12).

В Приложении приведены значения констант спин-спинового взаимодействия различных типов протонов.

Ядра, имеющие одинаковый химический сдвиг и равные константы спин-спинового взаимодействия с соседними магнитными

ядрами, называются магнитно-эквивалентными. Например, протоны метильной группы в $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—}$ являются магнитно-эквивалентными, поскольку они имеют одинаковый химический сдвиг и равные константы спин-спинового взаимодействия с протонами

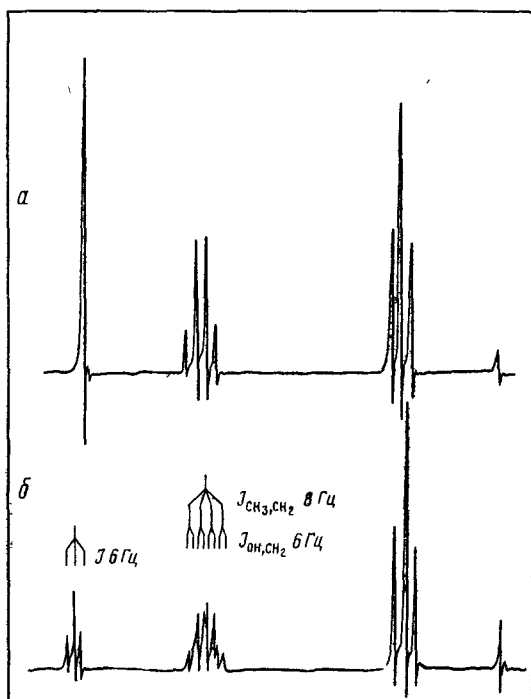
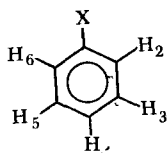


Рис. 3.12. ПМР-спектр этанола: а — в присутствии кислых примесей; б — чистый образец

метиленовой группы. Примером магнитно-неэквивалентных протонов могут служить *орто*-протоны H_2 , H_6 монозамещенного бензола, для которых химический сдвиг одинаков, а константы спин-спинового взаимодействия с одним и тем же магнитным ядром неравны, например $J_{2-3} \neq J_{6-3}$



Интенсивность сигнала

Интенсивность поглощения зависит от различия в заселенности уровней. Поскольку в условиях эксперимента для всех протонов эта разница одинакова, то интенсивность сигнала будет про-

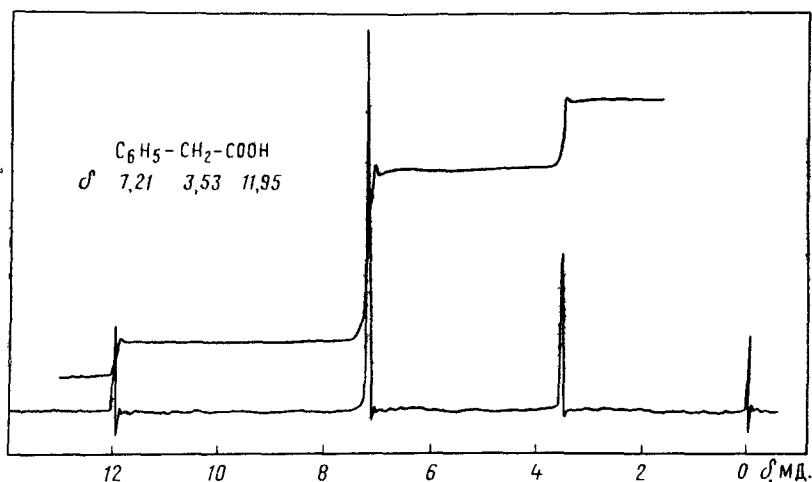


Рис. 3.13. ПМР-спектр фенилуксусной кислоты

порциональна количеству протонов каждого типа. Так, в ПМР-спектре фенилуксусной кислоты (рис. 3.13) интегральные интенсивности сигналов протонов *a*, *b*, *в* относятся как 1:2:5. Следует подчеркнуть, что в спектрах ПМР всегда измеряется относительная интенсивность.

Классификация спиновых систем

Спиновой системой называется система из двух или более взаимодействующих между собой протонов. Молекула органического соединения может содержать несколько спиновых систем. Ядра в системе обозначаются заглавными буквами алфавита, а число эквивалентных протонов — цифрами внизу. Если разность химических сдвигов взаимодействующих протонов, выраженная в герцах, в шесть и более раз превышает константу их спин-спинового взаимодействия, то такие протоны обозначаются далеко отстоящими буквами алфавита (AX , A_2X , AMX и т. д.)

$$\frac{\nu_A - \nu_X}{J_{AX}} > 6. \quad (2)$$

Например, в спектрах, измеренных на приборе с частотой 60 МГц, протоны в бромистом этиле относятся к системе A_3X_2 , а в диизо-пропиловом эфире — к системе $AХ_6$.

При уменьшении соотношения (2) протоны обозначаются соседними буквами алфавита. Так, в спектре стирола, измеренном на приборе с частотой 60 МГц, олефиновые протоны относятся к системе ABC.

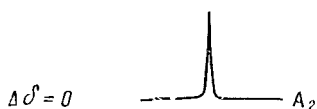
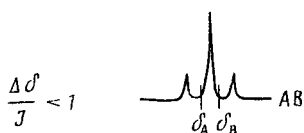
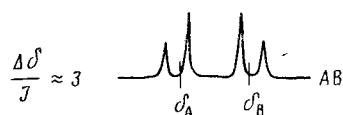
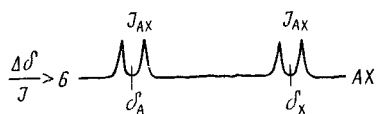


Рис. 3.14. Изменения в спектре ПМР при переходе от спиновой системы $AХ$ к системе A_2

При одинаковых химических сдвигах и различающихся константах спин-спинового взаимодействия систему обозначают AA' , BB' , например, протоны *орто*-дихлорбензола относят к системе $AA'BB'$.

Если спектр состоит из мультиплетов, в которых число компонентов и соотношение их интенсивностей соответствуют правилам спин-спинового взаимодействия, то он называется спектром первого порядка.

В реальных спектрах часто наблюдается искажение мультиплетов, состоящее в том, что компоненты мультиплета, обращенные к сигналам взаимодействующего ядра, повышают свою интенсивность, а внешние понижают ее. Несмотря на это искажение, спектрами первого порядка принято считать те, для которых $\Delta\nu/J > 6$.

В спектрах систем с меньшим соотношением $\Delta\nu/J$ происходит сильное изменение в соотношении интенсивностей компонентов мультиплета и иногда появляются дополнительные сигналы. На рис. 3.14 схематически представлены изменения в спектре, которые происходят при переходе от системы $AХ$ к A_2 .

Как видно из вышесказанного, наиболее просто поддаются расшифровке спектры первого порядка:

- число групп неэквивалентных протонов определяется из числа сигналов¹;
- число взаимодействующих ядер определяется по мультиплетности сигналов;
- константы спин-спинового взаимодействия определяют по расстоянию между компонентами мультиплетов;
- относительное число каждого типа протонов определяется по интегральной интенсивности сигналов.

¹ Если не происходит наложения сигналов.

В сложных спектрах органических соединений часто удается выделить группу сигналов, которые можно интерпретировать как спектры первого порядка, что позволяет определить некоторые структурные элементы исследуемого соединения.

Способы упрощения сложных спектров

Спектры не первого порядка сложны для интерпретации. Также возникают затруднения при расшифровке некоторых спектров первого порядка.

Для интерпретации таких спектров часто пользуются методами, приводящими к их упрощению.

Для упрощения спектра ПМР можно использовать дейтерированные соединения. В ПМР-спектре исчезают сигналы водорода, замененного на дейтерий, а константы спин-спинового взаимодействия $H-D$ меньше в 6,55 раз, чем соответствующие константы взаимодействия $H-H$.

Превращение сложного спектра в спектр первого порядка может быть достигнуто увеличением соотношения $\Delta\nu/J$. Возрастание рабочей частоты прибора увеличивает расстояние между сигналами, сохраняя неизменными константы спин-спинового взаимодействия, и принципиально в достаточно сильном поле все спектры могут стать спектрами первого порядка. На рис. 3.15 приведены

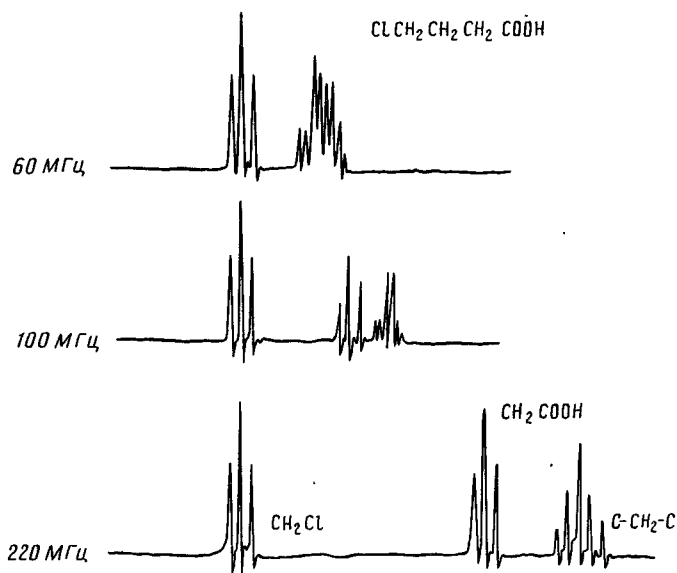


Рис. 3.15. ПМР-спектры γ -хлормасляной кислоты, полученные на различных приборах

спектры γ -хлормасляной кислоты, снятые на различных приборах.

Замена растворителей может привести к значительному изменению химического сдвига, в то время как на величину J растворитель практически не влияет.

Для увеличения соотношения $\Delta\nu/J$ для некоторых соединений применяются парамагнитные сдвигающие реагенты (ПСР). Они представляют собой чаще всего внутрикомплексные соединения лантанидов (европий и празеодим) с β -дикетонами. Эти ПСР спо-

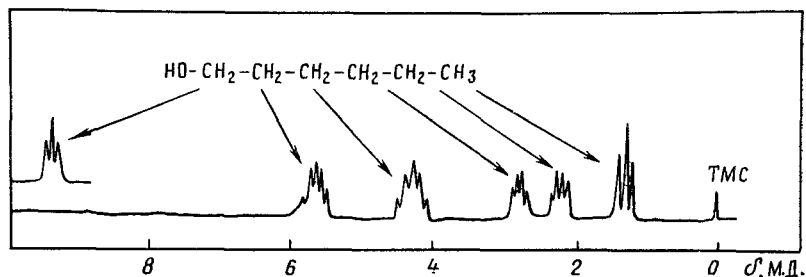


Рис. 3.16. ПМР-спектр *n*-гексилового спирта в присутствии ПСР, содержащего европий

способны давать комплексы со многими органическими соединениями, содержащими гетероатомы с неподеленными электронными парами. Введение в молекулу парамагнитных атомов приводит к появлению дополнительных локальных магнитных полей, вызывающих сильное изменение в экранировании различных протонов. При этом смещение тем сильнее, чем ближе расположены протоны к атому металла. Под влиянием соединений европия смещение происходит в сторону слабого поля, под влиянием празеодима — в сильное поле. Величина константы спин-спинового взаимодействия протонов органического соединения при этом практически не изменяется.

С помощью парамагнитных сдвигающих реагентов исследуются амины, спирты, альдегиды, эфиры и тиоэфиры, нитрилы и эпокисиды. Так, например, сигналы метиленовых групп *n*-амилового и *n*-гексилового спиртов в спектрах ПМР, измеренных на приборе с частотой 100 МГц, перекрываются и дают полосу при $\delta=1,2-1,7$ м.д. В присутствии солей европия или празеодима каждая из этих групп проявляется отдельно (рис. 3.16, 3.17).

Большую помощь при расшифровке сложных спектров оказывают методы двойного резонанса. При двойном резонансе на образец накладывается еще одно радиочастотное поле H_2 , частота которого совпадает с резонансной частотой одного из взаимодействующих ядер. При этом происходит изменение энергетических уровней системы. Если взаимодействующие ядра принадлежат

одному изотопу, то такой двойной резонанс называется гомоядерным, для ядер различных изотопов — гетероядерным двойным резонансом.

Экспериментальные методы двойного резонанса различаются по величине напряженности возмущающего поля H_2 .

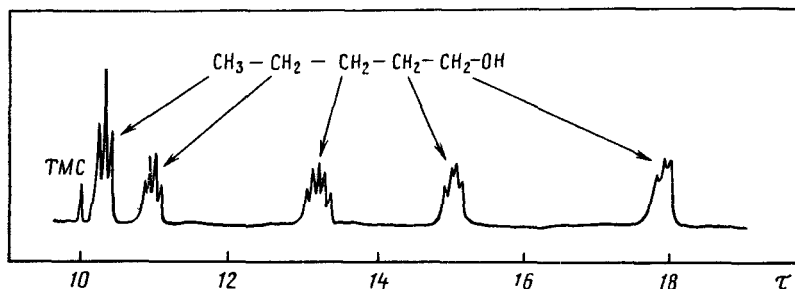


Рис. 3.17. ПМР-спектр *n*-амилового спирта в присутствии ПСР, содержащего празеодим

Двойной магнитный резонанс при большой интенсивности поля H_2 называется методом полной спиновой развязки. При полной спиновой развязке изменяются все энергетические уровни, связанные с данным ядром; в спектре пропадает сигнал облучаемого ядра и изменяются мультиплетности сигналов других связанных с ним ядер вследствие полного подавления спин-спинового взаимодействия с облучаемым ядром (рис. 3.18).

При методе селективной спиновой развязки изменяется лишь часть энергетических уровней системы, связанных с облучаемым ядром. При этом исчезают некоторые компоненты мультиплета облучаемого ядра и мультиплеты связанных с ним ядер упрощаются.

При действии еще более слабого поля H_2 происходит лишь возмущение энергетических уровней, в результате чего наблюдается дополнительное расщепление компонентов мультиплета, связанных с этими уровнями. Такой вид двойного резонанса получил название спин-тиклинг.

Если поле H_2 вызывает только изменение в заселенности энергетических уровней, то в спектре наблюдается перераспреде-

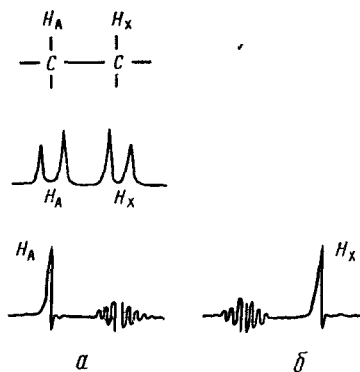


Рис. 3.18. Полная спиновая развязка в спектре системы АХ: а — облучение частотой ядра Х; б — облучение частотой ядра А

ление интенсивностей компонентов мультиплетов взаимодействующих ядер — это так называемый ядерный эффект Оверхаузера.

При исследовании спин-тиклинга широко используется техника индор (Inter Nuclear Double Resonance). При этом методе поле H_1 фиксируется на резонансной частоте одного из компонентов мультиплета, а поле H_2 изменяется по всему диапазону частот и регистрируется изменение интенсивности фиксированной линии. В индор-спектре появляются сигналы только при совпадении поля H_2 с резонансными частотами отдельных линий, имеющие общие уровни с фиксированным переходом.

ПМР-СПЕКТРЫ ОТДЕЛЬНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Насыщенные углеводороды с открытой цепью
и их производные

В спектрах ПМР насыщенных углеводородов сигналы метильных и метиленовых групп имеют близкие химические сдвиги (для CH_3 — 0,8—1,4 м.д., для CH_2 — 1—2 м.д.). Кроме того, сигналы этих групп расщеплены за счет спин-спинового взаимодействия

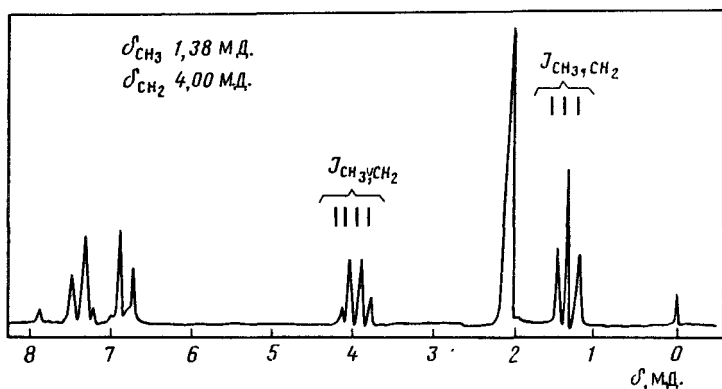
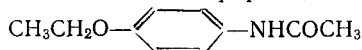


Рис. 3.19. ПМР-спектр фенацетина



протонов и поэтому интерпретация спектров насыщенных углеводородов достаточно сложна. Наиболее отчетливо в спектре проявляются трет-бутильные группы, дающие в спектре интенсивный сигнал в области 0,8—0,9 м.д. Введение гетероатома в молекулу насыщенного соединения приводит к значительному смещению сигналов протонов в сторону слабых полей: особенно сильно смещаются протоны, находящиеся у соседнего с гетероатомом углеродного атома. Во многих случаях спектры подобных соединений

можно интерпретировать как спектры первого порядка. Если соединение содержит этильную группу, связанную с гетероатомом, то при соотношении $\frac{\nu_{\text{CH}_2} - \nu_{\text{CH}_3}}{J} > 4$ в спектре ПМР появляется триплет метильной группы в области более сильных полей и квадруплет метиленовой группы в более слабых полях (рис. 3.19).

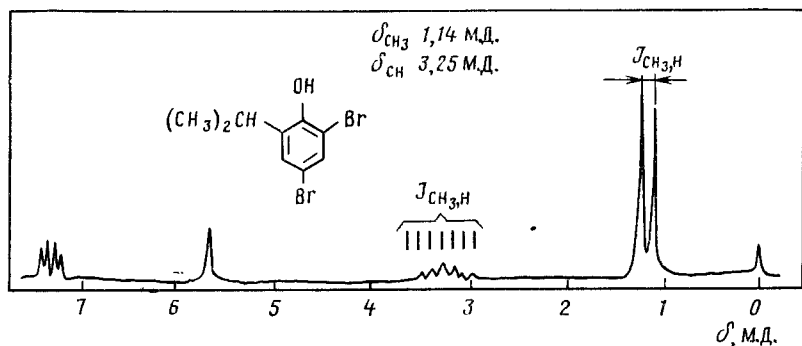


Рис. 3.20. ПМР-спектр (CH3)2CH-C6H2(Br)2(OH)

Изопропильная группа проявляется обычно в виде дублета в высоком поле и малоинтенсивного мультиплета в более слабом поле (рис. 3.20).

Положение сигнала протона у насыщенного атома углерода, соединенного с несколькими функциональными группами, можно рассчитать, пользуясь аддитивными схемами. Например, положение сигналов производных метана определяется по формуле $\delta \text{ м.д.} = 0,23 + \sum \sigma_{\text{эф}}$ где $\sigma_{\text{эф}}$ — константы, показывающие влияние отдельных заместителей на положение сигнала (табл. 3.4). Так, положение сигнала протонов метиленовой группы бромистого бензила C6H5CH2Br

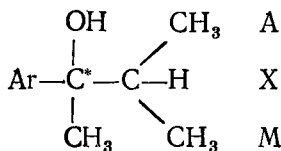
$$\delta_{\text{CH}_2} = 0,23 + 1,85 + 2,33 = 4,41 \text{ м. д.}$$

Таблица 3.4
Константы $\sigma_{\text{эф}}$ в производных метана

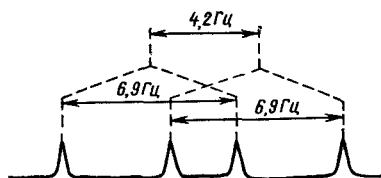
Заместитель	$\sigma_{\text{эф}}$	Заместитель	$\sigma_{\text{эф}}$
Cl	2,53	CF ₃	1,14
Br	2,33	<chem>C(=O)R</chem>	1,70
NR ₂	1,57	<chem>C(=O)OR</chem>	1,55
OH	2,56	<chem>C(=O)NR2</chem>	1,59
OR	2,36	C≡N	1,70
C ₆ H ₅	1,85		
C=C	1,32		

Спектры протонного магнитного резонанса дают возможность исследовать поворотную изомерию насыщенных соединений.

С помощью ПМР-спектров можно изучать и оптически активные соединения, для которых положение сигналов и константы спин-спинового взаимодействия протонов могут отличаться из-за различного пространственного расположения протонов в оптических изомерах. Например, в соединении



метильные группы изопропильного радикала химически неэквивалентны и поэтому эту часть молекулы можно рассматривать как две отдельные системы A_3X и M_3X . В этих системах $J_{\text{AX}} = J_{\text{MX}} = 6,9$ Гц, химические сдвиги метильных групп различны $\Delta\nu_{\text{A, M}} = 4,2$ Гц. Поэтому в ПМР спектре этого соединения в области поглощения метильных групп наблюдаются два дублета



Насыщенные циклические соединения

Характер спектров ПМР циклических насыщенных соединений во многом зависит от величины цикла. Сигналы метиленовых протонов трехчленных циклов находятся в более сильных полях, чем для соответствующих протонов в открытых цепях. Так, в циклопропане сигнал CH_2 -групп находится при 0,3 м.д., в окиси пропилена при 2,54 м.д. (для OCH_2 в открытой цепи $\delta = 3,3-3,6$ м.д.). Жесткая структура трехчленного цикла приводит к появлению трех различных констант спин-спинового взаимодействия: вицинальные константы для протонов в *цис*- и *транс*-расположении и константа геминальных протонов. Они имеют значения: ${}^3J_{\text{цис}} = 9,2$ Гц; ${}^3J_{\text{транс}} = 6,2$ Гц; ${}^2J = 5,6$ Гц.

По мере увеличения цикла сигналы протонов метиленовых групп смещаются в сторону низких полей и уже для шестичленных совпадают с положением сигналов метиленовой группы в открытой цепи. В шестичленных циклах протоны в аксиальном и экваториальном положениях являются неэквивалентными. В большинстве циклических соединений сигналы аксиальных протонов находятся в более сильном поле, чем экваториальных. Присутст-

вие соседней карбонильной группы может привести к обратному положению. Кроме того, неэквивалентность аксиальных и экваториальных протонов приводит к появлению трех констант спин-спинового взаимодействия для вицинальных протонов

$${}^3J_{aa} = 10 - 12,5 \text{ Гц}; \quad {}^3J_{ee} = 3,5 - 4,5 \text{ Гц}; \quad {}^3J_{ae} = 2,7 \text{ Гц}.$$

Определение величин констант взаимодействия дает возможность исследовать конформацию насыщенных шестичленных циклов.

Непредельные соединения

Олефиновые протоны имеют сигналы в области 4,5—8 м.д. Если при двойной связи находится электронодонорный заместитель, то сигнал α -протона находится в более слабом поле, чем сигнал β -протона. Для достаточно сильных электроакцепторных заместителей в более слабом поле может лежать сигнал β -протона. На величину химического сдвига и особенно на величину констант спин-спинового взаимодействия влияет пространственное расположение протонов. Так, для большинства олефиновых соединений для протонов в *цис*-положении $J_{цис} = 8-13$ Гц, для *транс*-протонов $J_{транс} = 14-18$ Гц, а для геминальных протонов $J_{гем} = 0-2$ Гц. Это дает возможность исследовать с помощью ПМР-спектров конфигурацию непредельных соединений.

Спектры сопряженных диеновых и полиеновых углеводородов очень сложны и не всегда возможна их интерпретация.

Ацетиленовые протоны, благодаря анизотропии тройной связи и ее экранирующему эффекту, появляются в сравнительно сильных полях (2,3—2,9 м.д.).

Ароматические соединения

Ароматические соединения имеют сигналы в области 6—8 м.д. Сигнал протонов бензола находится при 7,27 м.д. Положение сигналов протонов монозамещенных бензолов определяется характером заместителя и относительным расположением протонов. Введение заместителей приводит к неэквивалентности протонов бензольного кольца и расщеплению сигналов, причем константы $J_{орто} > J_{мета} > J_{пара}$.

Для некоторых монозамещенных в спектре может проявиться лишь один сигнал. Протоны *орто*- и *пара*-замещенных бензола относятся к типу AA'BB' и в спектре дают сложные симметричные сигналы, по виду которых иногда можно определить взаимное расположение заместителей (рис. 3.21).

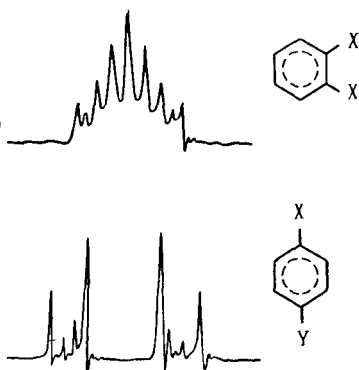


Рис. 3.21. Спектры ПМР *орто*- и *пара*-замещенных бензолов

Протоны *мета*-замещенных принадлежат к спиновой системе АВСХ, поскольку химический сдвиг протона, расположенного между заместителями, сильно отличается от химических сдвигов других протонов. При большом числе заместителей ПМР-спектр производных бензола упрощается.

СПЕКТРОСКОПИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ЯДЕР ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P

При исследовании органических соединений наряду с ПМР достаточно широко применяется спектроскопия магнитного резонанса ядер ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P .

Химические сдвиги на этих ядрах подчиняются в основном тем же закономерностям, что и протонные химические сдвиги. Однако наличие у ядер ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P более богатого электронного облака вносит существенные изменения в величины химических сдвигов этих ядер: они более чем на порядок превышают область химических сдвигов протонов.

Условия экспериментального наблюдения резонанса на различных изотопах определяются их магнитными свойствами, относительной чувствительностью и содержанием в смеси с другими изотопами. В табл. 3.5 приведены эти величины для ^{13}C , ^{19}F , и ^{31}P .

Таблица 3.5

Изотоп	Природное содержание, %	Магнитный момент, μ^*	Относительная чувствительность**
^{13}C	1,108	0,702	$1,59 \cdot 10^{-2}$
^{19}F	100	2,627	0,834
^{31}P	100	1,131	$6,64 \cdot 10^{-2}$

* В магнетонах бора.

** По отношению к сигналу протона. При равном числе ядер и в постоянном магнитном поле H_0 .

Наиболее просто исследуется резонанс на ядре ^{19}F , относительно меньшая чувствительность резонанса на ядрах ^{31}P вызывает некоторые экспериментальные осложнения, но они технически легко преодолеваются. Магнитный резонанс на ядрах ^{13}C при естественном содержании затруднен вследствие малого содержания ядер ^{13}C в образце¹ и малой относительной чувствительности.

Однако ценность получаемой информации и развитие техники спектроскопии магнитного резонанса на ядрах ^{13}C ставят этот метод наряду с протонным резонансом.

¹ Использование обогащенных ^{13}C образцов ограничено относительно простыми органическими молекулами.

Для наблюдения магнитного резонанса на ядрах ¹³C используется специальная техника: многократное прохождение спектра (накопление), импульсная техника с Фурье-преобразованием.

При измерении химических сдвигов ¹³C в качестве эталона применяется тетраметилсилан, сигнал которого принят за 0, значение химического сдвига увеличивается в сторону слабых полей. Иногда в качестве эталонов берут и другие соединения, химичес-

Таблица 3.6

Химические сдвиги эталонов для ¹³C

Соединение	δ (в шкале ТМС)
Циклогексан	27,5
DMCO	40,5
CH ₂ Cl ₂	54,0
Диоксан	67,4
CHCl ₃	77,2
CCl ₄	96,0
Бензол	128,5
CS ₂	192,8

Таблица 3.7

Влияние гибридизации углерода на константы спин-спинового взаимодействия $J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$

Соединение	Гибридизация	$J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$, Гц
Метан	<i>sp</i> ³	125
Бензол	<i>sp</i> ²	159
Метилацетилен	<i>sp</i>	248

кий сдвиг которых приведен в табл. 3.6. Интервал химических сдвигов ¹³C достигает примерно 500 м.д. Спектры ¹³C значительно лучше разрешены и существенно проще протонных спектров. Химические сдвиги ¹³C очень чувствительны к изменению электронной конфигурации атома углерода и изменению конформации.

Корреляционная диаграмма химических сдвигов для ¹³C приведена на рис. 3.22.

Спин-спиновое взаимодействие между ядрами ¹³C—¹³C в спектре не проявляется вследствие малой вероятности их нахождения в одной молекуле. Спин-спиновое взаимодействие ¹³C—¹H наблюдается как в протонных спектрах (так называемые ¹³C сателлиты), так и в спектрах ¹³C. В спектрах ¹³C спин-спиновое взаимодействие с протонами подавляют гетероядерным двойным резонансом на протонах. При этом используется шумовая спиновая развязка: облучение проводят всем диапазоном химических сдвигов протонов.

Величины констант спин-спинового взаимодействия ¹³C—¹H также существенно больше $J_{\text{H-H}}$, так $J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}} \approx 100$ Гц, $J_{^{13}\text{C}-\text{C}-^1\text{H}} \approx 25$ Гц. $J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$ непосредственно связанных ядер сильно зависит от *S*-характера связи С—Н (табл. 3.7).

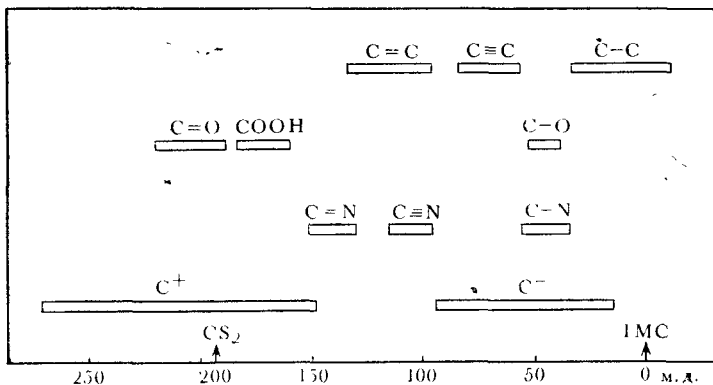


Рис. 3.22. Диаграмма химических сдвигов ^{13}C .

^{19}F спектроскопия

При измерении химических сдвигов фтора в качестве эталона используется CCl_3F , положение сигнала которого принято за 0. Величина химического сдвига возрастает в направлении сильных

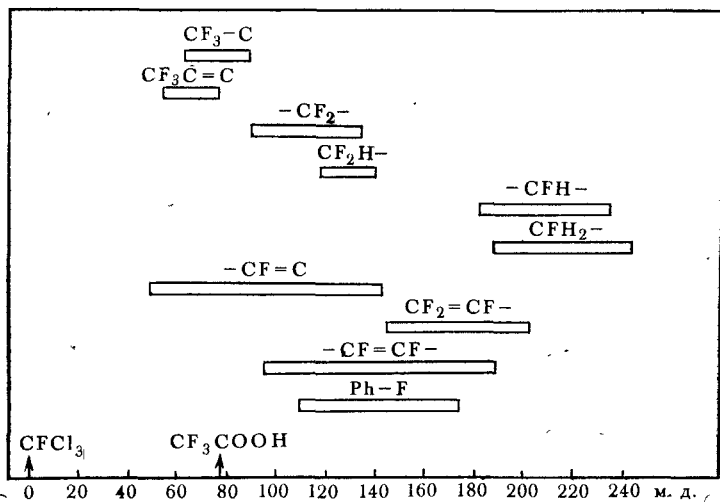


Рис. 3.23. Диаграмма химических сдвигов ^{19}F

полей. Химические сдвиги ^{19}F приведены на диаграмме рис. 3.23.

Диапазон химических сдвигов $^{19}\text{F} \approx 200$ м.д., что существенно превосходит интервал химических сдвигов протонов (~ 10 м.д.).

Константы спин-спинового взаимодействия $^{19}\text{F}-^1\text{H}$ обычно больше по величине, чем $J_{\text{H}-\text{H}}$, и изменяются соответственно в более широких пределах при однотипных структурных изменениях. Так, для соединения $\text{ClCF}_2'' - \text{CF}_2'' - \text{CH}_2\text{F}'$ константы $J_{\text{H}-\text{F}'} = 45,9$ Гц, $J_{\text{H}-\text{F}''} = 11,8$ Гц, $J_{\text{H}-\text{F}'''} = 1$ Гц. Для соединения

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{F} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{F} \end{array} \quad J_{\text{F}-\text{F}, \text{гем}} = 84,7 \text{ Гц}, \quad J_{\text{H}-\text{F}, \text{транс}} = 52,4 \text{ Гц}, \quad J_{\text{H}-\text{F}, \text{цис}} = 20,1 \text{ Гц}.$$

В связи с этим константы спин-спинового взаимодействия $J_{\text{F}-\text{H}}$ широко используются для определения структуры молекулы.

Закономерности спин-спинового взаимодействия между ядрами ^{19}F , разделенными двумя и более связями, отличаются от закономерностей взаимодействия $\text{H}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{F}$, например, вицинальная константа в перфторалкильной цепи составляет 0—1 Гц, а взаимодействие через 4 и 5 связей может быть порядка 5—15 Гц. До сих пор не имеется удовлетворительной теоретической интерпретации этого спин-спинового взаимодействия.

^{31}P спектроскопия

Измерение химических сдвигов фосфорсодержащих соединений проводится относительно 85% вязкого раствора H_3PO_4 , кото-

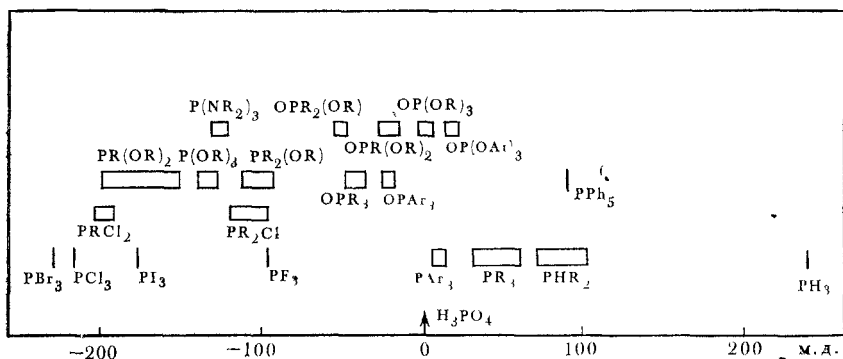


Рис. 3.24. Диаграмма химических сдвигов ^{31}P

рый применяется как внешний эталон. Сигналы в более сильных полях имеют положительные значения.

Положение сигналов некоторых соединений фосфора приведено на рис. 3.24.

Интервал химических сдвигов ^{31}P около 500 м.д.

В спектре ^{31}P наблюдаются интенсивные мультиплеты вследствие спин-спинового взаимодействия с протонами. В связи с этим при измерении резонанса на ядрах ^{31}P часто используют гетероядерный двойной резонанс с полной развязкой от протонов.

Константы спин-спинового взаимодействия $^{31}\text{P} - ^{31}\text{P}$ составляют 400—450 Гц. Константы спин-спинового взаимодействия $^{31}\text{P} - ^1\text{H}$ значительно изменяются в зависимости от валентного состояния атома фосфора. Так, $J_{\text{H-P}} = 150 - 200$ Гц, $J_{\text{H-P=O}} = 500 - 750$ Гц.

ЗАДАЧИ

3.1. Сопоставьте спектр ПМР со структурой соединений

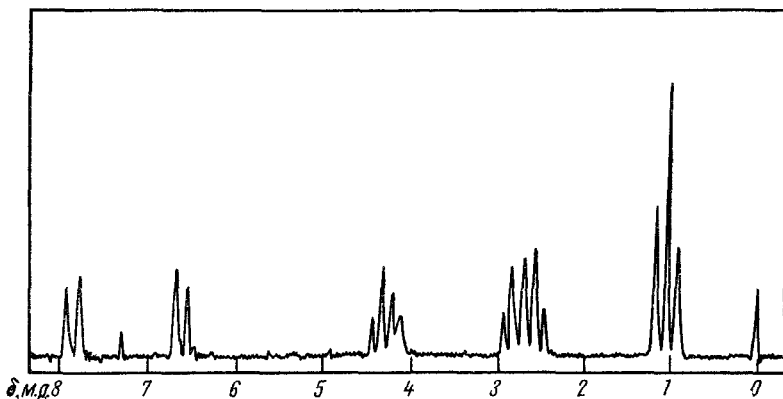
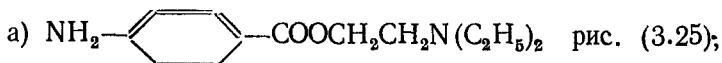


Рис. 3.25

б) $C_2H_5OOCCH_2CH_2COOC_2H_5$ (рис. 3.26);

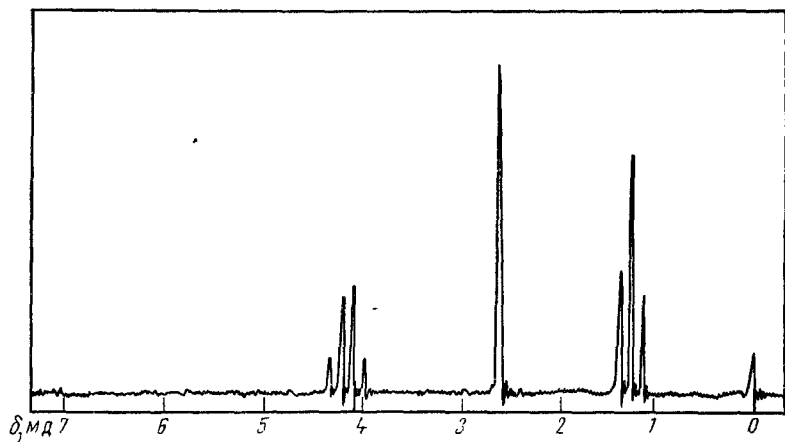


Рис. 3.26

в) $C_6H_5CH_2OOCCH_3$ (рис. 3.27);

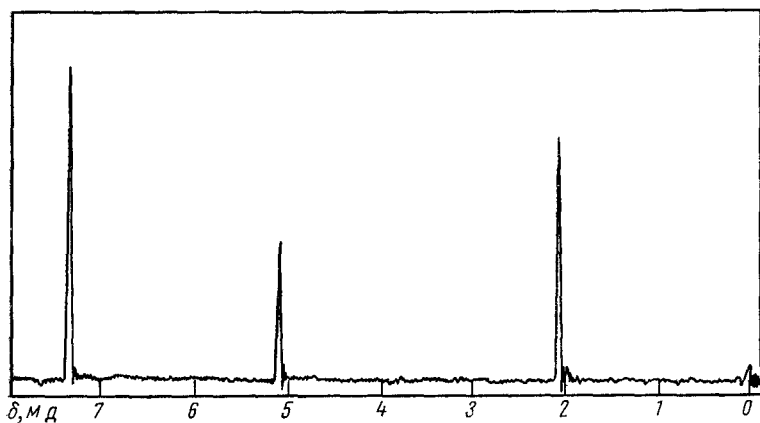


Рис. 3.27

г) $(C_6H_5)_2SiOC_2H_5$ (рис. 3.28);

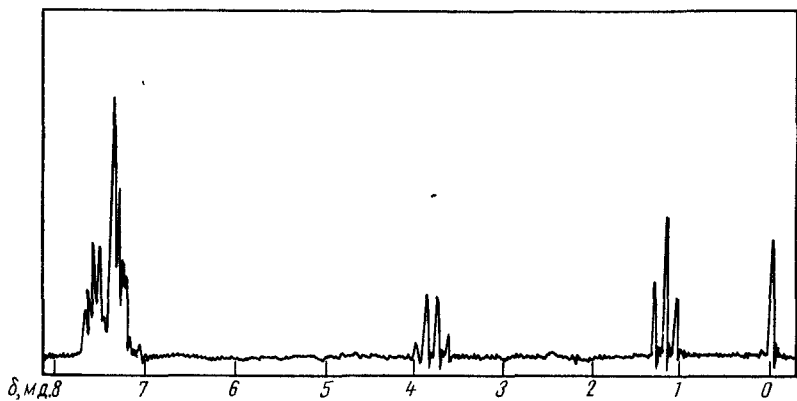


Рис. 3.28

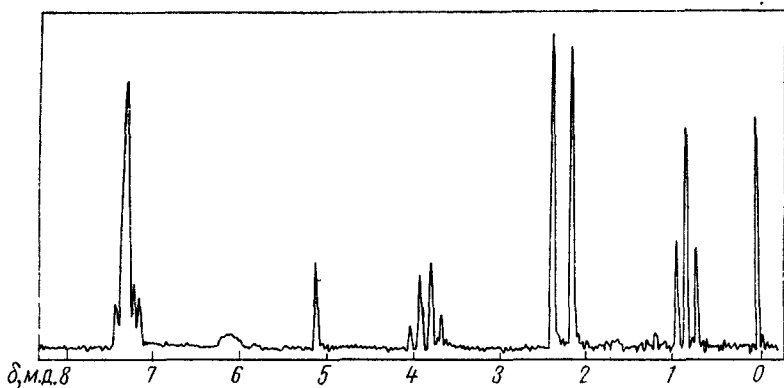
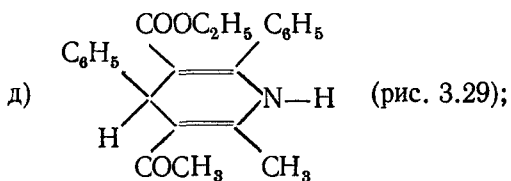


Рис. 3.29

е) $C_6H_5CH_2CH_2NHCOCH_3$ (рис. 3.30);

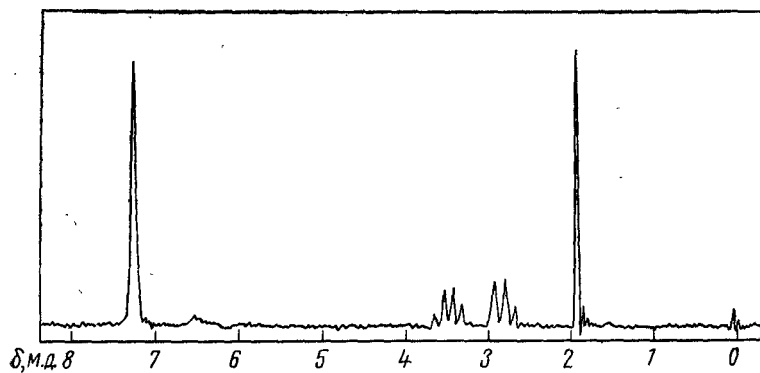


Рис. 3.30

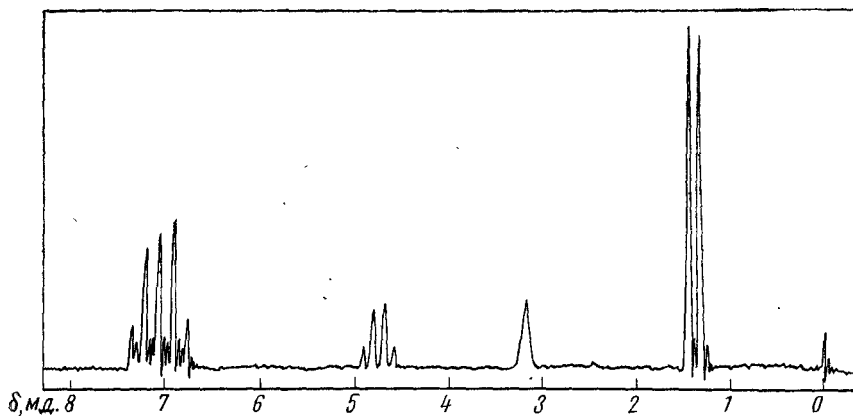
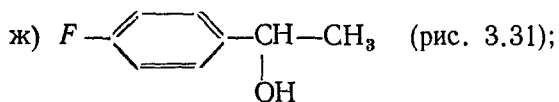


Рис. 3.31

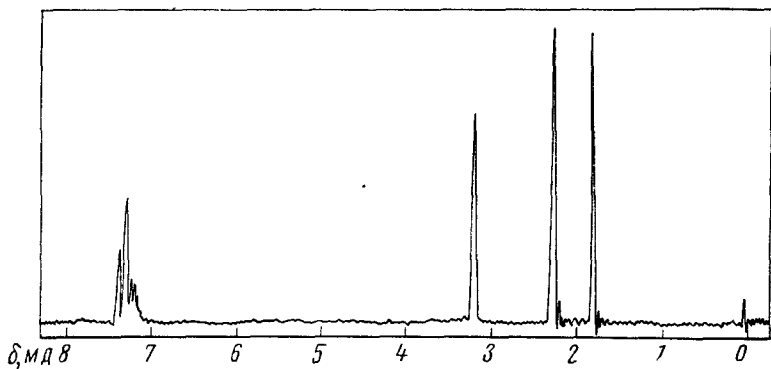
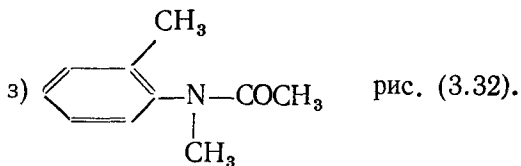


Рис. 3.32

3.2. Какому из изомеров хлорпентана принадлежит спектр, изображенный на рис. 3.33?

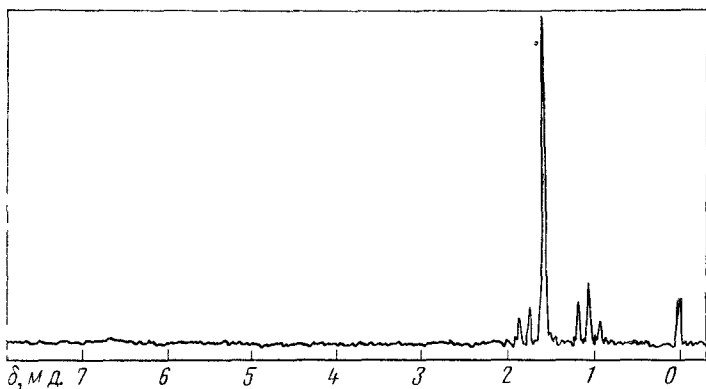


Рис. 3.33

3.3. На рис. 3.34 приведен спектр одного из изомеров кислоты $C_3H_6BrCOOH$. Какой это изомер?

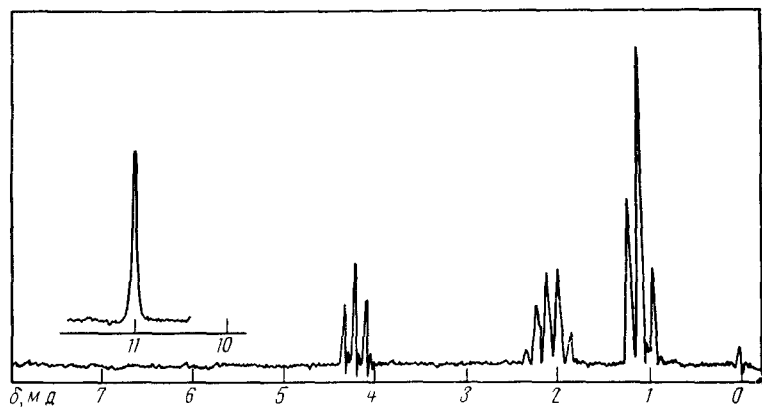


Рис. 3.34

3.4. Какому из изомеров бромистого бутила принадлежит спектр ПМР, приведенный на рис. 3.35?

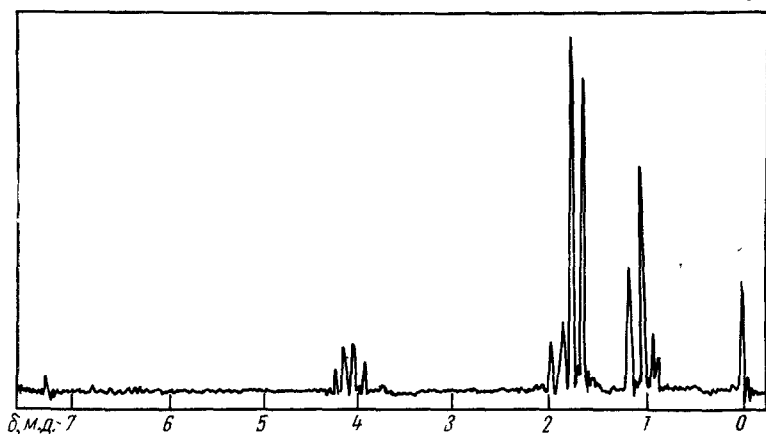


Рис. 3.35

3.5. Какому из изомеров дихлорпропана принадлежит спектр ПМР, приведенный на рис. 3.36?

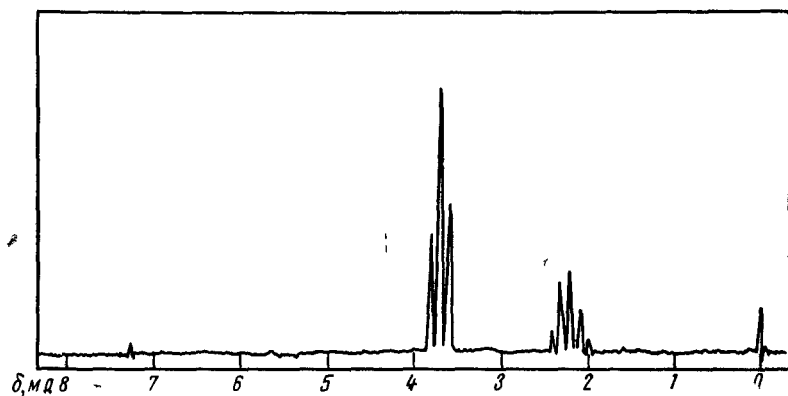


Рис. 3.36

3.6. По приведенному спектру ПМР соединения $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_2$ (рис. 3.37) определите его строение.

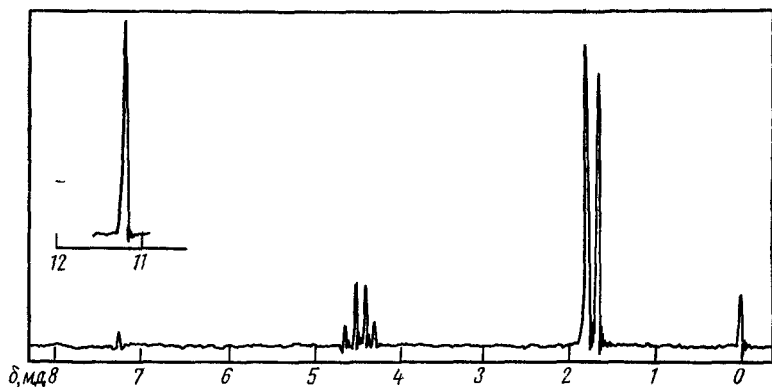


Рис. 3.37

3.7. Как построено соединение C_3H_8S , спектр ПМР которого приведен на рис. 3.38?

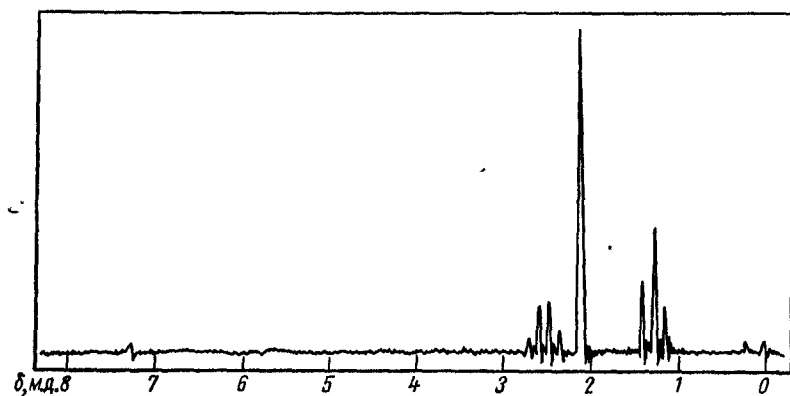


Рис. 3.38

3.8. Спектр соединения $C_6H_{12}O_2$ приведен на рис. 3.39. Определите строение этого соединения.

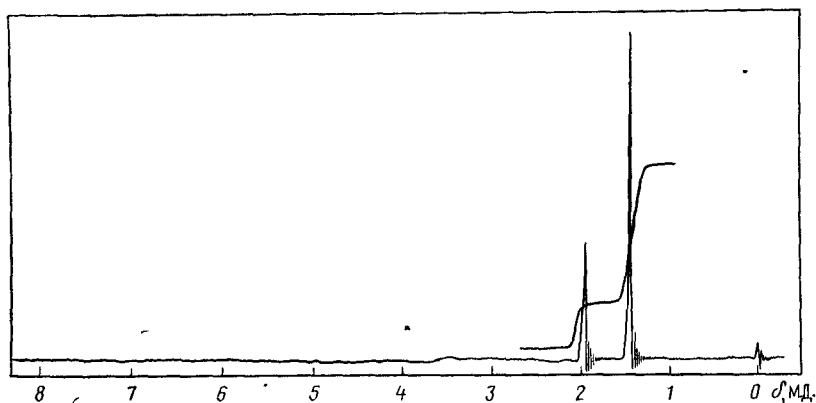


Рис. 3.39

3.9. Как построено соединение $C_7H_{12}O_4$, спектр которого приведен на рис. 3.40?

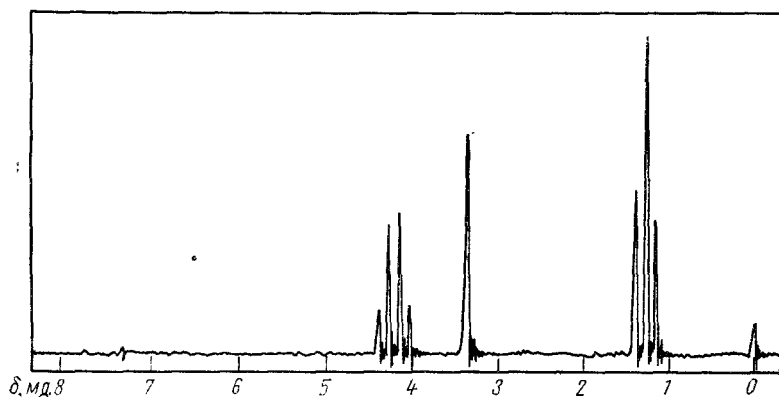


Рис. 3.40

3.10. Определите строение соединения $C_4H_8O_3$, спектр которого изображен на рис. 3.41.

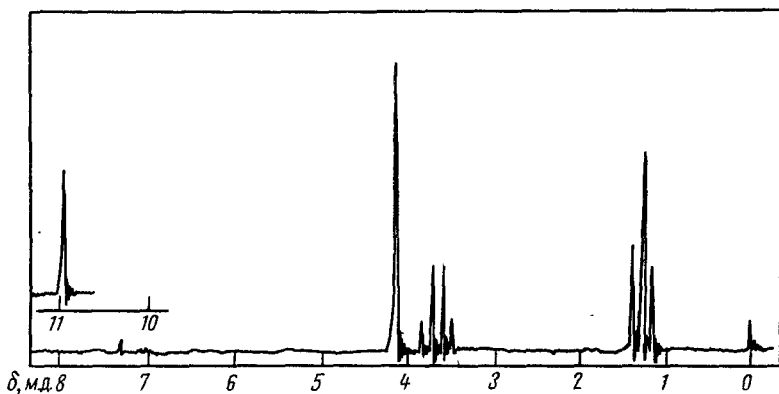


Рис. 3.41

3.11. Определите структуру соединения $C_8H_{11}N$ по приведенному на рис. 3.42 спектру ПМР.

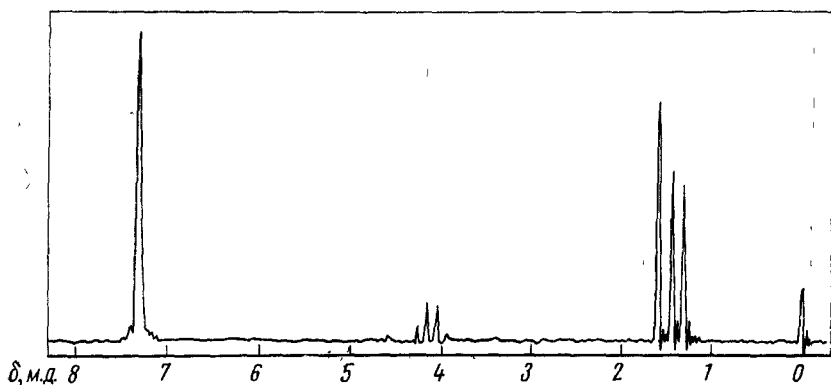
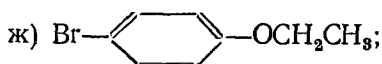
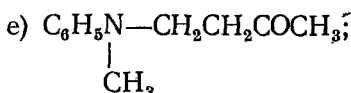
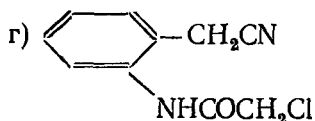
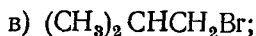
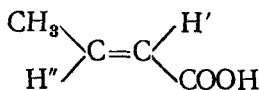


Рис. 3.42

3.12. Какой спектр протонного магнитного резонанса можно ожидать для соединений:



3.13. К какому типу спиновой системы относятся протоны соединения



Постройте его ПМР-спектр, если константы спин-спиновой взаимодвиствия $J_{CH_3-H'} = 2$ Гц, $J_{CH_3-H''} = 6$ Гц, $J_{H'-H''} = 18$ Гц.

3.14. Какому из изомеров коричного альдегида принадлежит спектр, приведенный на рис. 3.43? (Спектр измерен на приборе с частотой 60 МГц.)

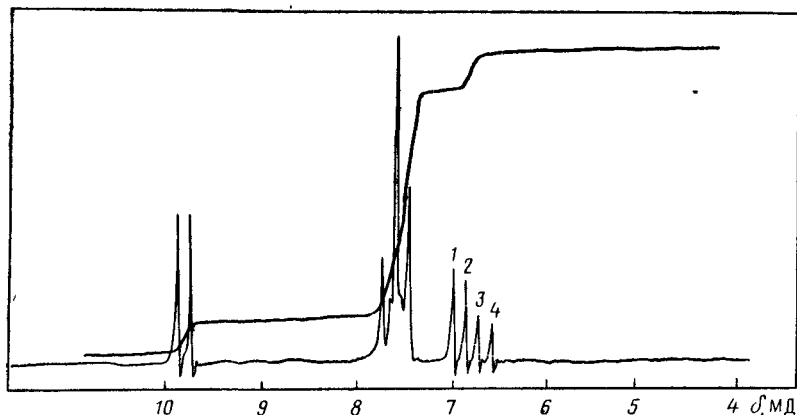


Рис. 3.43

3.15. Определите, к какому типу протонов принадлежат спектры ПМР, приведенные на рис. 3.44 (1—6). Идентифицируйте системы: *para*-дизамещенного бензола, алифатические $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ группы, симметрично *ortho*-замещенный бензол.

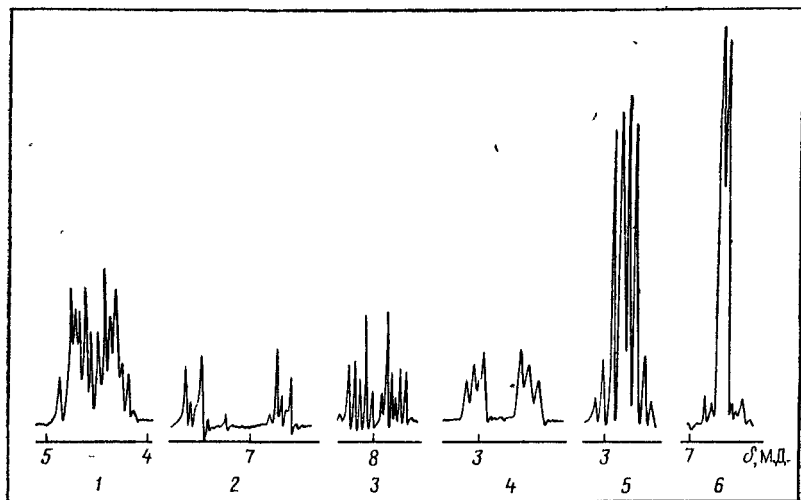


Рис. 3.44

3.16. На рис. 3.45,а приведен спектр соединения

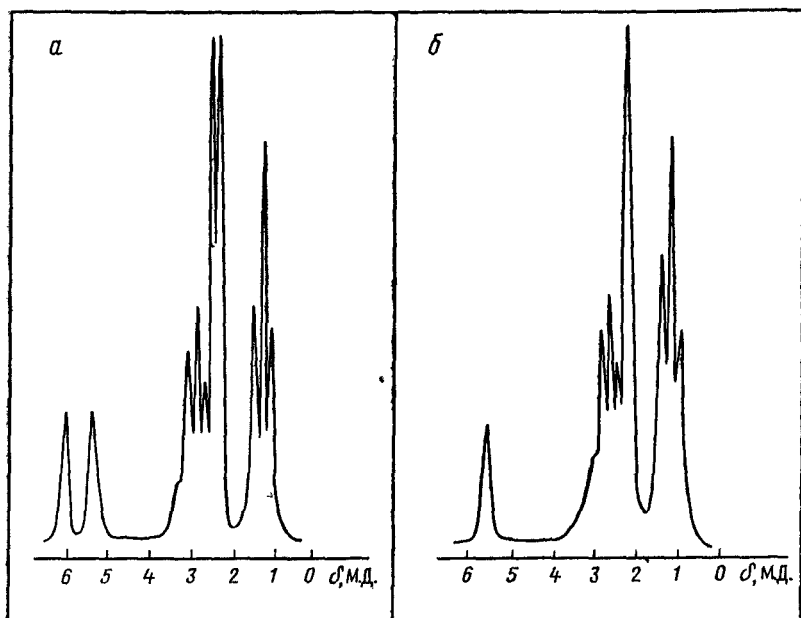
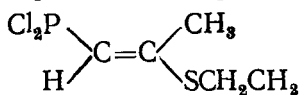
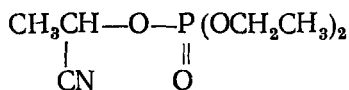


Рис. 3.45

На рис. 3.45,б приведен ПМР-спектр того же соединения в условиях двойного резонанса с полной спиновой развязкой от ядер фосфора. Дать отнесение сигналов и объяснить происходящие в спектре изменения.

3.17. На рис. 3.46 приведен ПМР-спектр соединения



Дайте отнесение сигналов и объясните их мультиплетность. Нарисуйте теоретический сигнал протона метиновой группы, если известно, что $J_{\text{CH}-\text{CH}_3} = 7,2$ Гц, а $J_{\text{PO}-\text{CH}} = 8,1$ Гц.

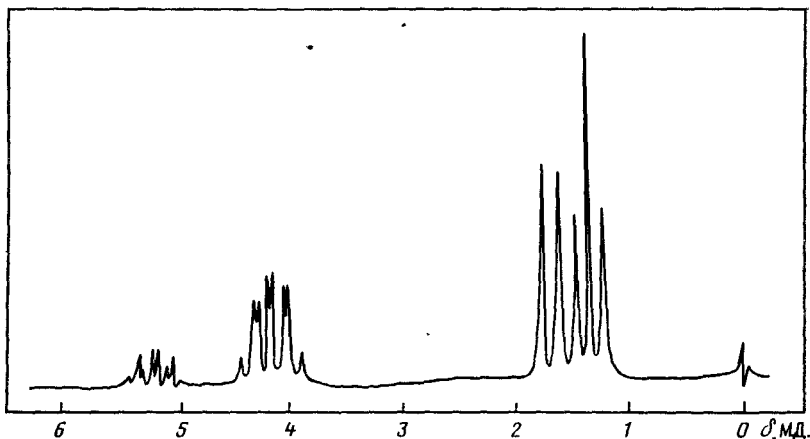
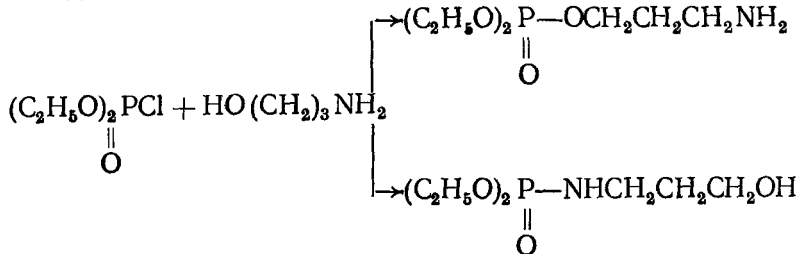


Рис. 3.46

3.18. Реакция диэтоксифосфинохлорида с пропаноламином может идти либо по амино-, либо по гидроксильной группе



Определите, по какому направлению прошла реакция, если ПМР-спектры исходного пропаноламина и продукта реакции представлены на рис. 3.47 и 3.48 соответственно.

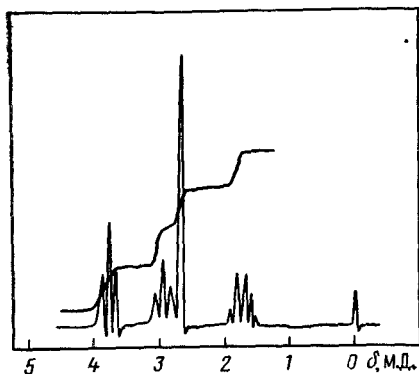


Рис. 3.47

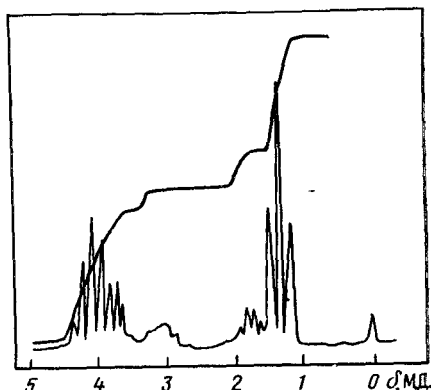
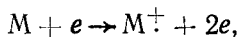


Рис. 3.48

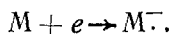
ГЛАВА 4

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ

Метод масс-спектрометрии основан на ионизации молекулы органического соединения. Ионизация может происходить под действием электронного удара, интенсивного коротковолнового излучения, при столкновении молекулы с возбужденными атомами и ионами или в сильном электрическом поле. Наиболее широко распространен метод ионизации электронами. При действии пучка электронов молекула может либо терять электрон с образованием положительного ион-радикала



либо захватить электрон и давать отрицательный анион-радикал

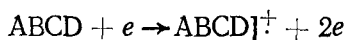


При исследовании органических соединений чаще используется масс-спектрометрия положительных ионов, хотя масс-спектрометрия отрицательных ионов также может дать полезную информацию.

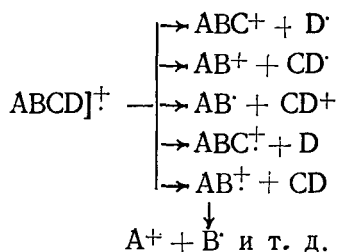
Образующийся при потере электрона ион-радикал $M^{\dot{+}}$ называется молекулярным ионом. При достаточной энергии электронного пучка образующийся молекулярный ион обладает большой внутренней энергией, что приводит к его дальнейшему распаду — происходит с образованием положительных ионов и радикалов фрагментации. Фрагментация молекулярного ион-радикала может или с образованием ион-радикалов и нейтральных молекул. Кроме разрыва отдельных связей могут протекать внутримолекулярные перегруппировки, приводящие к перегруппировочным ионам.

Общую схему образования различных осколков из молекулы ABCD можно представить следующим образом:

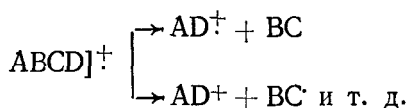
Образование молекулярного иона



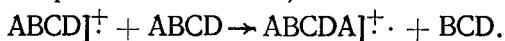
Фрагментация



Перегруппировки



Ионно-молекулярные столкновения (наблюдаются при высоких концентрациях вещества):



Таким образом, при ионизации молекулы возникает большое число разнообразных осколочных ионов.

Масс-спектр записывается как зависимость относительного количества образующихся ионов от величины m/e , которая для однозарядных ионов совпадает с массой данного иона. Вероятность образования двухзарядных ионов мала, но если они возникают, то проявляются в масс-спектре в виде пиков при $m/2$.

Интенсивность пика в масс-спектре пропорциональна количеству образовавшихся ионов данного вида.

Для получения масс-спектра вещество (1 мг или меньше), находящееся в парообразном состоянии при давлении $\sim 10^{-6}$ — 10^{-8} мм рт. ст., облучается пучком электронов. Обычно используют электроны с энергией 50—70 эВ, что обеспечивает максимальный выход ионов. Образующиеся ионы ускоряются приложенным напряжением и попадают в магнитное поле, где разделяются по массам, поскольку траектория полета иона в магнитном поле зависит от его массы и заряда. Изменяя напряженность магнитного поля, можно фокусировать на выходной щели масс-спектрометра ионы с определенным значением m/e . Ионный ток регистрируется на фотопластинку или электрически, и масс-спектр соединения записывается на самописец или фотобумагу.

Оценка интенсивностей пиков в масс-спектре дается либо в процентах по отношению к наиболее интенсивному пику в спектре (который принимается за 100%), либо в процентах к общей величине ионного тока.

Масс-спектрометрия дает возможность определять молекулярную массу и структуру органических соединений.

При установлении молекулярной массы вещества необходима надежная идентификация пика молекулярного иона — молекулярного пика.

Появление молекулярного иона в спектре наблюдается при энергии электронов, соответствующей потенциалу ионизации органического соединения. Для большинства соединений эти энергии составляют 8—15 эВ. При увеличении энергии электронного пучка

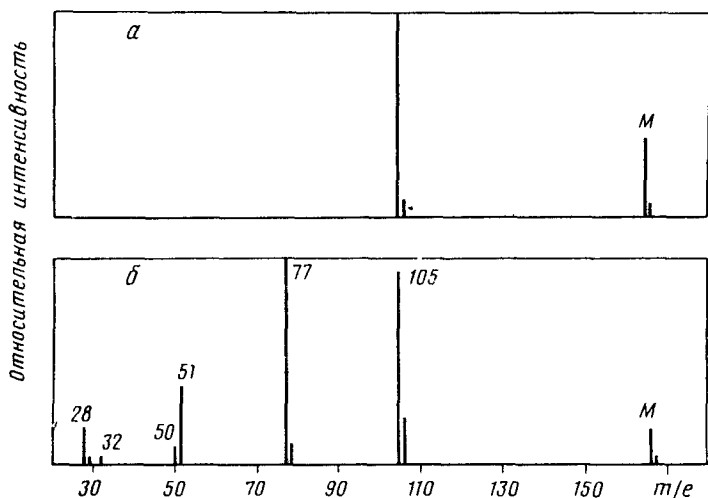


Рис. 4.1. Масс-спектр этилового эфира бензойной кислоты: а — энергия электронного пучка 12 эВ; б — 20 эВ .

наряду с образованием молекулярных ионов происходит фрагментация. При обычно используемых в масс-спектрометрах энергиях электронов ~ 70 эВ происходит одновременно и образование молекулярного иона и его фрагментация. Понижение энергии электронов до 13—15 эВ дает возможность значительно уменьшить фрагментацию и увеличить относительную интенсивность молекулярного пика. Иллюстрацией этого может служить приведенный на рис. 4.1 масс-спектр этилового эфира бензойной кислоты, полученный при различной энергии электронного пучка. Интенсивность молекулярного пика зависит от устойчивости образующегося иона. Циклические соединения дают более стабильные ионы, чем ациклические. Особенно устойчивы молекулярные ионы ароматических соединений.

Идентификация молекулярного пика в спектрах соединений, дающих устойчивые ионы M^+ , не вызывает затруднений, так как он достаточно интенсивен. В спектрах соединений с меньшей устойчивостью молекулярного иона соответствующий пик имеет низкую интенсивность или может быть вообще не виден.

Обычно в масс-спектре любого органического соединения появляются также пики с массами $M+1$ и $M+2$, что связано с изотопным составом элементов, входящих в органическое соединение.

Изотопный состав наиболее часто встречающихся элементов приведен в таблице. Соотношение интенсивностей пиков M , $M+1$

Таблица

Изотопный состав некоторых элементов

Элемент	Изотоп (естественное содержание, %)		
H	^1H (99,99)	^2H (0,01)	—
C	^{12}C (98,9)	^{13}C (1,1)	—
N	^{14}N (99,64)	^{15}N (0,36)	—
O	^{16}O (99,8)	^{17}O (0,04)	^{18}O (0,2)
F	^{19}F (100)	—	—
S	^{32}S (92,2)	^{33}S (4,7)	^{34}S (3,1)
P	^{31}P (100)	—	—
S	^{32}S (95,0)	^{33}S (0,76)	^{34}S (4,2)
Cl	^{35}Cl (75,8)	—	^{37}Cl (24,2)
Br	^{79}Br (50,5)	—	^{81}Br (49,5)
I	^{127}I (100)	—	—

и $M+2$ зависит от элементного состава, от числа атомов данного элемента в молекуле и от естественного содержания более тяжелого изотопа этого элемента. Так, для углеводородов наиболее

существенный вклад в изотопные пики дает изотоп ^{13}C . Для метана CH_4 интенсивность пика $M+1$ составит 1,1% пика молекулярного иона, для углеводорода с двадцатью углеродными атомами вероятность включения изотопа ^{13}C увеличивается, поэтому интенсивность пика $M+1$ составит $20 \cdot 1,1 = 22\%$ молекулярного пика. С увеличением количества углеродных атомов становится вероятным присутствие двух тяжелых углеродов в одной молекуле, и тогда в спектре наблюдается пик $M+2$. Для соединений, содержащих хлор или бром, хорошо проявляются пики $M+2$ для $\text{X}-\text{Hal}$, $M+4$ для $\text{X}-\text{Hal}_2$ и $M+6$ для $\text{X}-\text{Hal}_3$ (рис. 4.2).

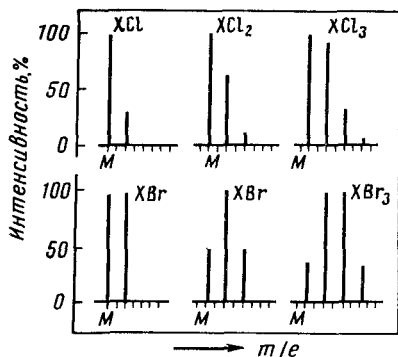


Рис. 4.2. Масс-спектр в области молекулярного иона соединений, содержащих атомы хлора и брома

Имеются таблицы, которые позволяют по соотношению интенсивностей пиков M , $M+1$ и $M+2$ определить возможный элементный состав соединения.

При выборе структуры соединения на основании масс-спектров большую помощь оказывает так называемое азотное правило, согласно которому нечетная молекулярная масса соответствует соединению с нечетным числом атомов азота.

Определение структуры органического соединения основывается на изучении пиков осколочных ионов. В принципе возможен разрыв любой связи в молекулярном ионе, но вероятность разрыва и, следовательно, интенсивность пика соответствующего иона будут зависеть от энергии связей. Например, разрыв одинарных связей происходит легче, чем разрыв кратных, связи С—С разрываются легче, чем связи С—Н, и т. д. Относительная интенсивность пика соответствующего осколочного иона зависит от его собственной устойчивости, от стабильности образующегося одновременно с ним радикала или нейтральной молекулы.

Таким образом, основные пути фрагментации определяются характером связей в молекуле и стабильностью образующихся частиц.

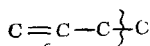
Можно указать некоторые общие правила фрагментации.

1. В углеводородной цепи разрыв связи происходит легче всего у наиболее разветвленного атома углерода.

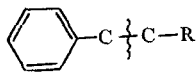
2. В циклических углеводородах наиболее характерным будет разрыв α -связи



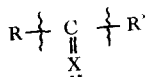
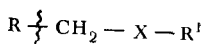
3. Для непредельных соединений наиболее вероятен β -разрыв



4. Алкилзамещенные ароматические соединения дают наиболее интенсивные пики, соответствующие β -разрыву С—С-связей

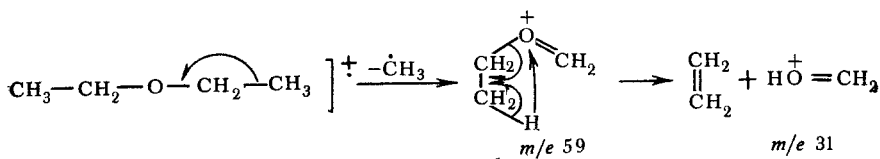


5. В соединениях, содержащих гетероатом, наиболее вероятным местом разрыва является связь С—С рядом с гетероатомом

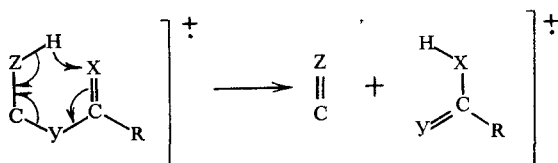


6. Образование перегруппировочных ионов часто сопровождается выделением небольших устойчивых молекул CO , $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, H_2O , NH_3 , HCN и др. Перегруппировки чаще всего связаны с миг-

рацией водорода в молекуле. Например, в спектре диэтилового эфира наиболее интенсивным является пик $m/e=31$. Появление его объясняется следующим образом¹:



Во многих случаях перегруппировки проходят через шестичленное промежуточное состояние. Общая схема таких перегруппировок (перегруппировки Мак Лафферти) может быть представлена следующим образом:



Перегруппировки такого типа встречаются у спиртов, кетонов, сложных эфиров, амидов, алкилбензолов, алкилированных гетероциклических соединений, ароматических простых эфиров, виниловых эфиров, олефинов и других соединений. Образование перегруппировочных ионов не всегда может быть предсказано или даже описано разумным механизмом.

МАСС-СПЕКТРЫ ОТДЕЛЬНЫХ КЛАССОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Алканы

Для алканов с прямой цепью в спектре отчетливо наблюдается молекулярный пик. Относительная высота молекулярного пика уменьшается по гомологическому ряду с увеличением молекулярного веса соединений. Для разветвленных углеводородов интенсивность молекулярного пика значительно меньше и у разветвленных углеводородов выше C_{12} пики молекулярных ионов практически исчезают.

Для алканов образование перегруппировочных ионов нехарактерно, и в спектре проявляются в основном осколочные пики. Расщепление легче всего происходит у третичного С-атома. Наиболее интенсивные пики в спектрах отвечают ионам с нечетным массовым

¹ Стрелкой \curvearrowright обозначается перенос одного электрона.

числом и четным числом электронов $(C_2H_5)^+$, $(C_3H_7)^+$, $(C_4H_7)^+$, $(C_4H_9)^+$. В большинстве случаев наиболее интенсивными пиками являются пики $43(C_3H_7)^+$ и $57(C_4H_9)^+$.

Циклоалканы

Циклоалканы имеют интенсивные пики молекулярных ионов, так как устойчивость к электронному удару у нафтеновых углеводородов выше, чем у метановых. Как правило, молекулярные пики углеводородов с пятичленным циклом менее интенсивны, чем пики соответствующих шестичленных нафтенов. Для алкилзамещенных циклоалканов разрыв молекулярных ионов идет по связи C—C, соседней с кольцом, и происходит легче для углеводородов с разветвленной боковой цепью и *гем*-замещенных. Соответственно молекулярные пики таких соединений менее интенсивны, чем для нафтенов с прямой боковой цепью. При фрагментации боковых цепей в спектре наблюдаются пики различных алкильных ионов.

Набор характерных пиков в масс-спектре нафтеновых соединений, возникающих при фрагментации цикла, такой же, как и для олефиновых углеводородов ($m/e=41, 55, 69, 83$).

Олефины

В масс-спектрах олефиновых углеводородов молекулярные пики интенсивны. Наиболее интенсивные пики осколочных ионов соответствуют разрыву по β -связи. Конкурирующим является α -разрыв, который часто сопровождается миграцией атома водорода. Поскольку в спектрах этиленовых углеводородов содержится много перегруппировочных пиков, то корреляция масс-спектров со структурой олефинов часто бывает трудна.

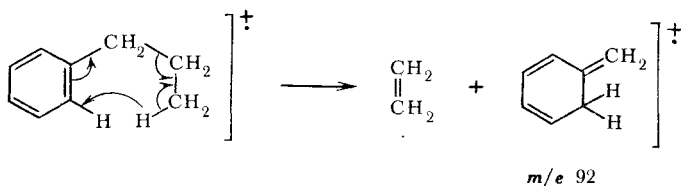
Для моноолефинов обычно характерна серия пиков с $m/e=41(C_3H_5)^+$, 55, 69 и т. д., возникающих в результате аллильного расщепления молекулярного иона. Накопление в молекуле кратных связей приводит к увеличению количества перегруппировочных ионов.

Следует отметить, что под действием электронного удара может происходить миграция двойной связи в олефинах, поэтому по масс-спектру нельзя определить положение двойной связи.

Алкилбензолы

Ароматическое кольцо стабилизирует молекулярный ион и поэтому интенсивность молекулярного пика большая. Основное направление фрагментации алкилбензолов — β -разрыв. Если в соединении C_6H_5CXYZ X и Y = H, то в спектре есть пик $m/e 91(C_6H_5CH_2)^+$. Если Z больше, чем метил (этил, пропил и т. д.), то β -разрыв сопровождается перегруппировкой с миграцией прото-

на и при этом образуется олефин. В спектре появляется пик с m/e 92.

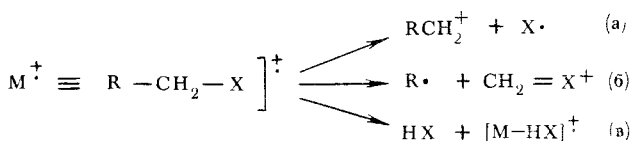


Если $X=\text{H}$, а Y и Z — алкильные радикалы, то в спектре появляются пики m/e $91+n14$. Например, $91+14=105$ ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_3$)⁺ и т. д. Также может происходить и α -разрыв, причем он часто сопровождается миграцией водорода. В результате в спектре появляются пики m/e 77 (C_6H_5)⁺, 78 (C_6H_6)⁺, 79 ($\text{C}_6\text{H}_6+\text{H}$)⁺. Поскольку для алкилбензолов характерны перегруппировочные ионы, то по масс-спектрам часто невозможно определять положение алкильных заместителей в бензольном кольце.

Соединения $\text{R}-\text{X}$ ($\text{X}=\text{OH}, \text{NH}_2, \text{SH}, \text{Hal}$)

Интенсивность молекулярного пика соединений $\text{R}-\text{X}$ зависит от X и изменяется в ряду $\text{Hal} < \text{OH} < \text{NH}_2 < \text{SH}$.

Фрагментация молекулярных ионов может происходить с разрывом: а) связи $\text{C}-\text{X}$; б) связи $\text{C}-\text{C}$, соседней с гетероатомом; в) связи $\text{C}-\text{X}$ и одновременным переносом водорода



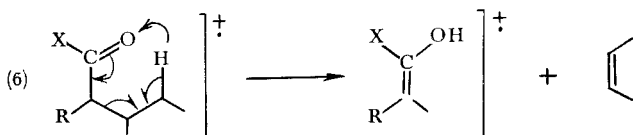
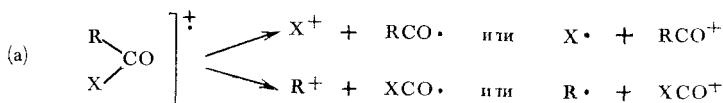
Обычно в спектре наблюдаются пики, соответствующие всем направлениям фрагментации, но в зависимости от типа соединения относительные интенсивности пиков сильно меняются.

Фрагментация типа (а) наиболее характерна для бромидов и йодидов, в спектрах которых наблюдаются интенсивные пики $\text{M}-79$ и $\text{M}-81$ (для $\text{X}=\text{Br}$) и $\text{M}-127$ (для $\text{X}=\text{I}$). Молекулярные ионы хлор- и фторпроизводных распадаются с отщеплением HCl или HF , путь (в). Первичные спирты имеют в спектрах пик $\text{M}-18$ (отщепление воды, путь (в)) и пики, соответствующие дальнейшему распаду этого иона-радикала. Для вторичных и третичных спиртов фрагментация преимущественно идет по пути (б), причем в виде радикала уходит наиболее объемная группа. Путь (б) является также наиболее характерным направлением фрагментации аминов.

Карбонильные соединения R—CO—X (X=H, R, OH, OR, NR₂)

Наиболее интенсивный молекулярный пик имеют кетоны. Альдегиды, кислоты, амиды, сложные эфиры обычно дают малоинтенсивные пики молекулярных ионов.

Основными путями фрагментации молекулярных ионов являются: а) расщепление α-связи; б) расщепление β-связи, сопровождающееся перегруппировкой



У альдегидов фрагментация по пути (а) дает пики, соответствующие R⁺, HCO⁺ и RCO⁺; фрагментация по пути (б) приводит к появлению пиков при *m/e* 44 (при R=H) или к гомологическим пикам.

Для кетонов наиболее интенсивны пики ионов RCO⁺ и R⁺, возникающих при разрыве α-связей, путь (а), причем легче отщепляется наиболее объемистый R. При этом пути фрагментации появляются пики с *m/e* 43, 57, 71 и т. д. (R⁺) и пики *m/e* 71, 85 и т. д. (RCO⁺). Перегруппировка типа (б) у кетонов приводит к возникновению пиков *m/e*=58, 72, 86 и т. д.

Разрыв по α-связям у эфиров приводит к появлению ионов RCO⁺, R⁺, CH₃O⁺ (*m/e* 31) и CH₃OCO⁺ (*m/e* 59); перегруппировка

(б) является причиной появления иона с *m/e* 74, CH₂=C $\begin{cases} \diagup \\ \diagdown \end{cases} \begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix} \right]^+$

Для первичных алифатических амидов характерно появление пиков CONH₂⁺ (*m/e* 44), а при перегруппировке пиков иона CH₂=C(OH)NH₂⁺, при *m/e* 59 и его гомологов (*m/e* 73, 87 и т. д.).

Алифатические нитрилы и нитросоединения

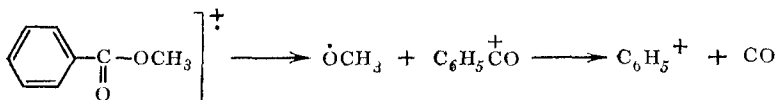
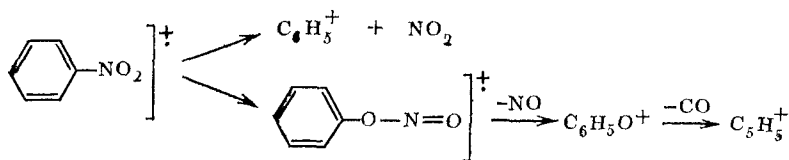
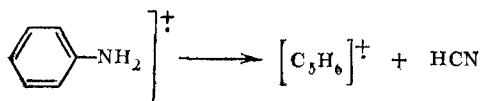
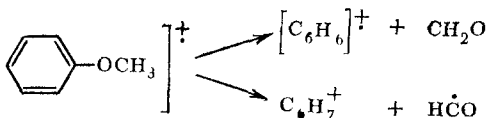
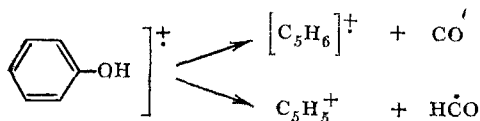
Пик молекулярного иона нитрилов очень слабый. Наиболее интенсивны перегруппировочные пики иона CH₂=C=NH⁺ и его гомологов (*m/e* 41, 55, 69 и т. д.).

У алифатических нитросоединений пик молекулярного иона обычно отсутствует. Осколочные ионы возникают в результате фрагментации алкильной цепи, кроме того, в спектре появляются пики ионов NO⁺ (*m/e* 30) и NO₂⁺ (*m/e* 46).

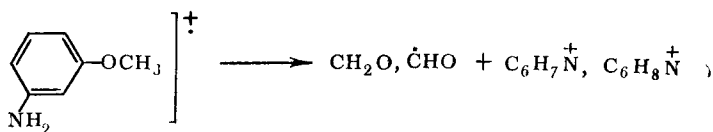
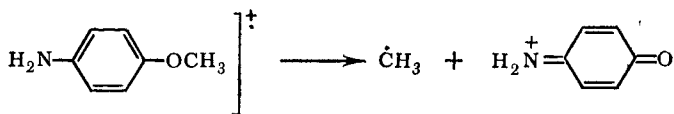
Замещенные ароматические соединения Ag—X

Ароматические соединения Ag—X, где X — заместитель, содержащий гетероатом, имеют, в спектре достаточно интенсивный пик молекулярного иона. Дальнейшая фрагментация может идти с разрывом связи Ag—X, однако в большинстве случаев этот разрыв сопровождается перегруппировками с отщеплением нейтральных частиц.

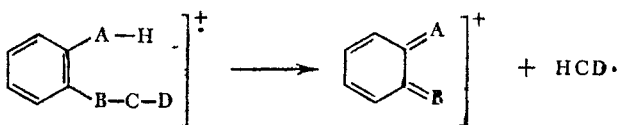
Ниже приведены примеры фрагментации некоторых монозамещенных бензола



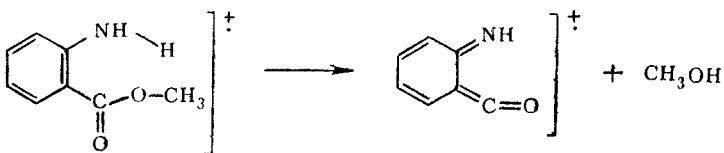
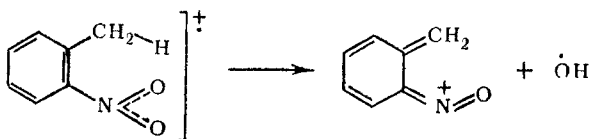
Для производных бензола с несколькими заместителями характер фрагментации меняется и сильно зависит от взаимного расположения заместителей. Например, *n*- и *m*-анизидины дают при фрагментации различные ионы



При *орто*-расположении заместителей может происходить фрагментация, обусловленная так называемым *орто*-эффектом. Общую схему такой фрагментации можно представить следующим образом:

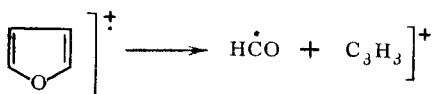
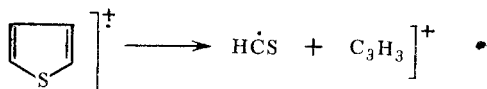
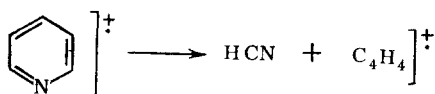
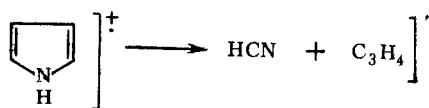


Например,



Гетероциклические соединения

Гетероароматические соединения дают интенсивные молекулярные пики M^+ . Фрагментация молекулярного иона происходит с разрывом кольца и выделением нейтральных частиц: HCN — для азотистых гетероциклов, HCS — для сернистых, HCO — для кислородных.



В замещенных гетероциклических соединениях одновременно происходит фрагментация и гетероароматического цикла, и боковой цепи. Для алкилзамещенных гетероциклических соединений наиболее характерен β -разрыв. Характер фрагментации боковой цепи зависит от ее положения, что позволяет определять тип замещения в гетероароматическом кольце. При этом руководствуются интенсивностью отдельных пиков, которая сильно отличается у различных изомеров.

ЗАДАЧИ

4.1. Объясните масс-спектр в области пика молекулярного иона бензотиазола, 1-хлор-2-нитробензола, метилсалицилата (рис. 4.3).

4.2. Объясните происхождение пиков в масс-спектре этилового эфира циануксусной кислоты (рис. 4.4).

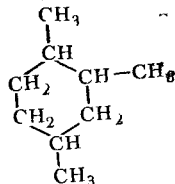
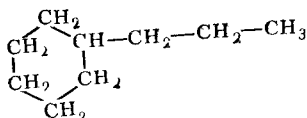
4.3. Предположите пути фрагментации, приводящие к образованию ионов в масс-спектрах

а) бензилметилкетона: m/e 134, 119, 92, 91, 65, 51, 43;

б) метилизопропилкарбинола: m/e 73, 55, 45, 43.

4.4. Какие отличия будут наблюдаться в масс-спектрах пентанона-2 и пентанона-3?

4.5. Как можно различить по масс-спектрам изомеры



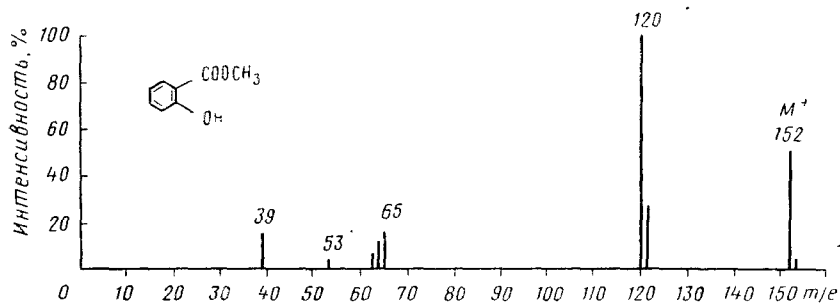
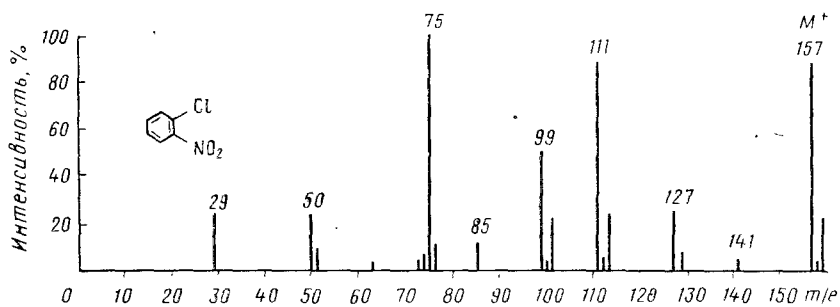
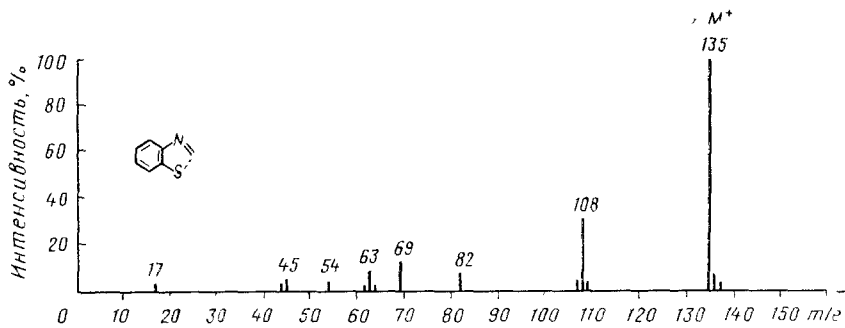


Рис. 4.3

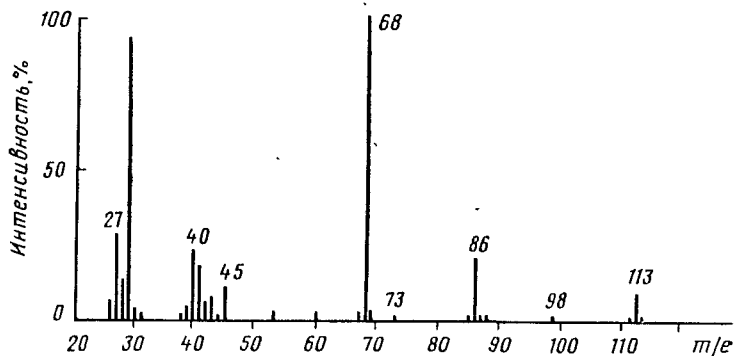


Рис. 4.4

4.6. Какие пики будут наблюдаться в масс-спектрах:

- а) бутирофенона;
- б) 3,3-диметилгексана;
- в) этил-*n*-бутилового эфира?

ГЛАВА 5 КОМПЛЕКСНЫЕ ЗАДАЧИ

5.1. Объясните УФ-, ИК- и ПМР-спектры фенацетина $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$ (рис. 5.1, 5.2, 5.3).

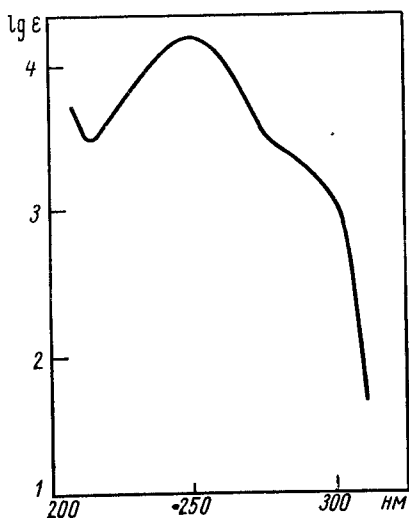


Рис. 5.1

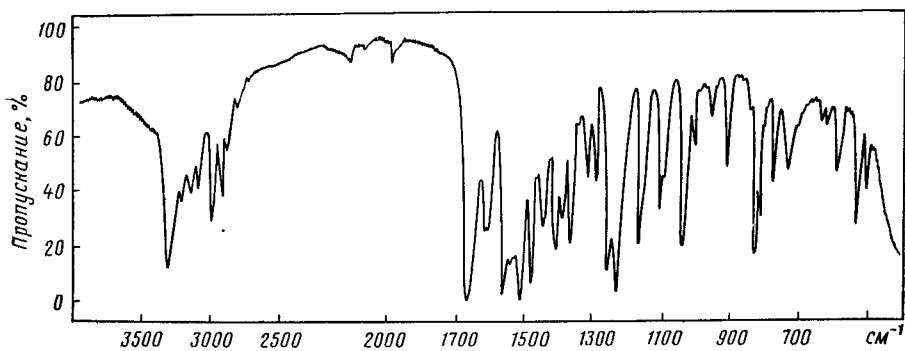


Рис. 5.2

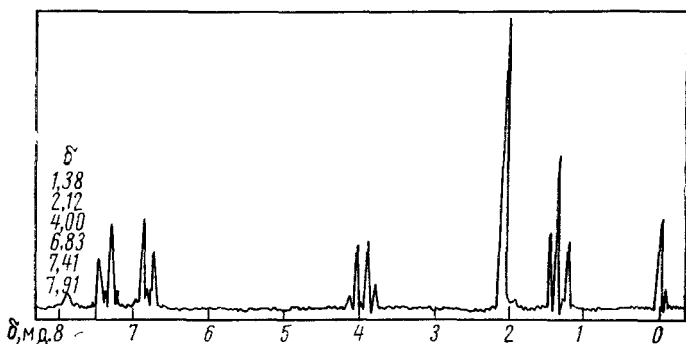


Рис. 5.3

5.2. На рис. 5.4, 5.5 приведены ИК- и ПМР-спектры ϵ -капролактама $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO}$. В УФ-спектре соединение имеет поглощение в области 210—240 нм (в растворе этанола) без характерных максимумов. Дайте объяснение приведенным спектрам.

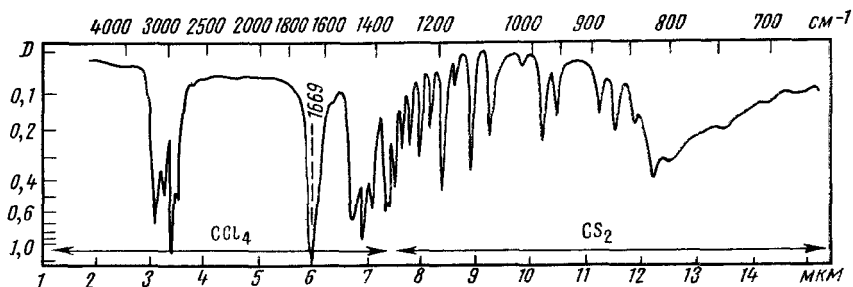


Рис. 5.4

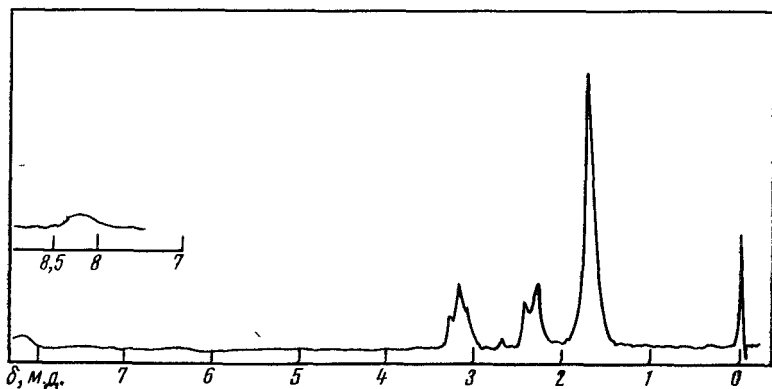


Рис. 5.5

5.3. Проведите отнесение сигналов в спектре ПМР соединения *транс*-(CH₃)₂CHCOCH=CH-NO (рис. 5.6). Укажите, какие характеристические полосы поглощения будут в ИК-спектре этого соединения.

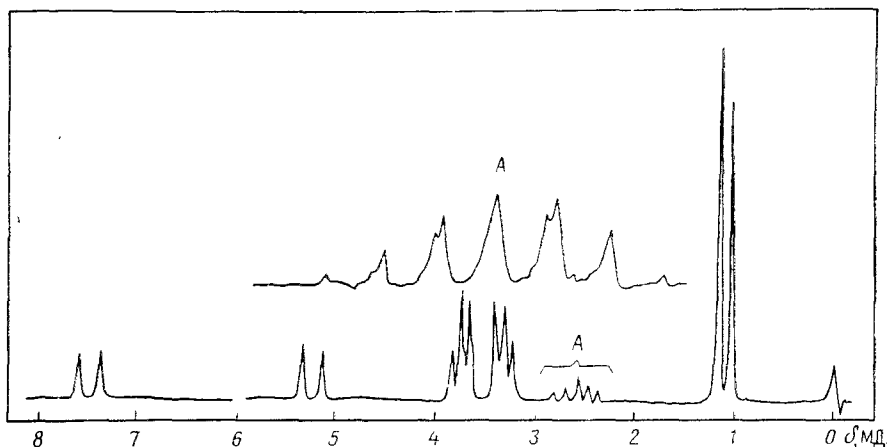


Рис. 5.6

5.4. Соединение C₄H₆O имеет ПМР-спектр, приведенный на рис. 5.7. В ИК-спектре раствора этого соединения в CCl₄ наблюдаются полосы поглощения 2140, 3300 и 3610 см⁻¹. Определите структуру соединения.

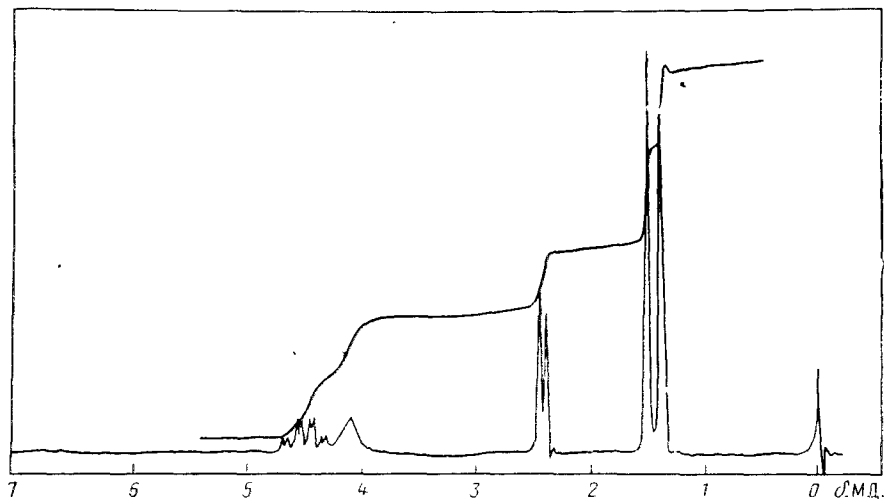


Рис. 5.7

5.5. Соединение $C_4H_8O_2$ имеет в ИК-спектре широкую полосу поглощения при $3400, 1712\text{ см}^{-1}$. В УФ-спектре в растворе этанола наблюдается поглощение при $\lambda_{\text{макс}}=282\text{ нм}$ ($\epsilon=18$). ПМР-спектр приведен на рис. 5.8. Определите структуру соединения.

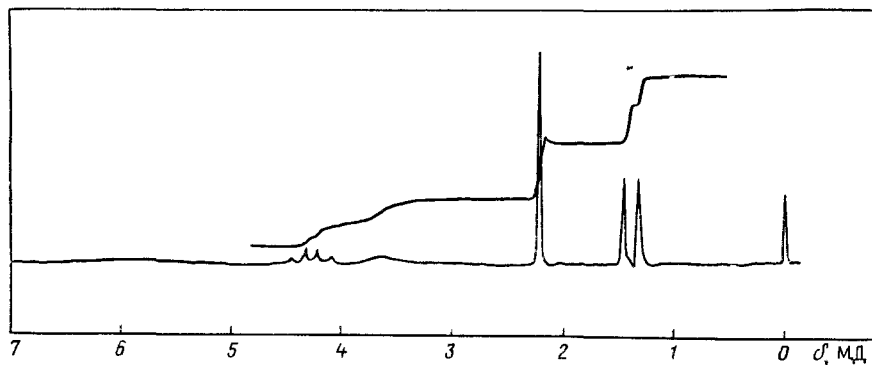


Рис. 5.8

5.6. Соединение $C_8H_{11}NO$ имеет в ИК-спектре полосы поглощения 3490 и 3400 см^{-1} . ПМР спектр приведен на рис. 5.9. Определите структуру соединения.

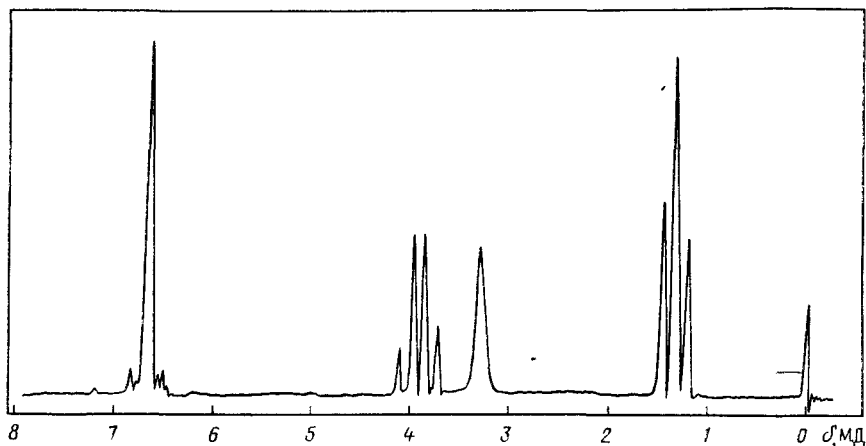


Рис 5.9

5.7. Определите структуру соединения C_4H_8O по спектрам, приведенным на рис. 5.10, 5.11 (в растворе изооктана) и 5.12 (пл.).

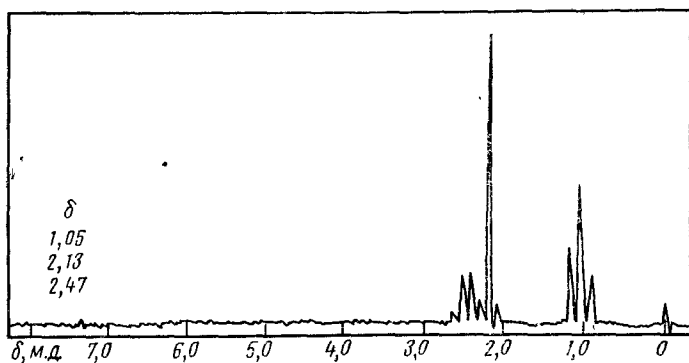


Рис. 5.10

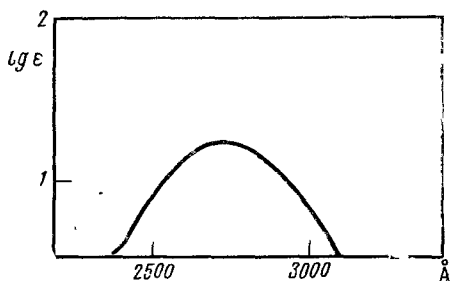


Рис. 5.11

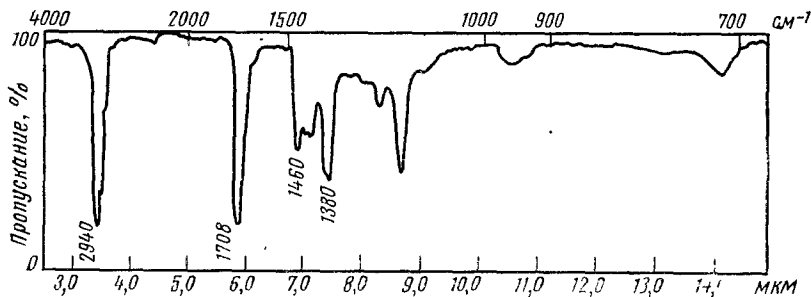


Рис. 5.12

5.8. Определите строение органического соединения C_4H_6BrN , если оно имеет ИК- и ПМР-спектры, приведенные на рис. 5.13 и

5.14, и известно, что в УФ-области не наблюдается максимумов поглощения.

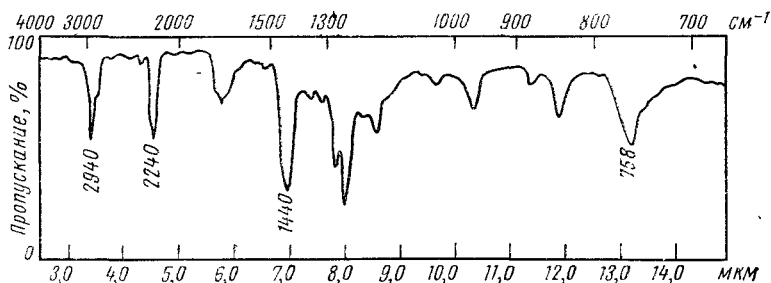


Рис. 5.13

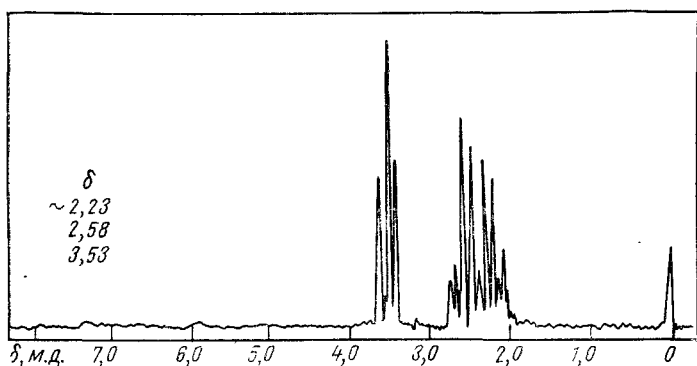


Рис. 5.14

5.9. Соединение C_3H_8O не имеет поглощения в УФ-области. Его ИК-, ПМР-спектры представлены на рис. 5.15 (пл.) и 5.16. Масс-спектр приведен в таблице

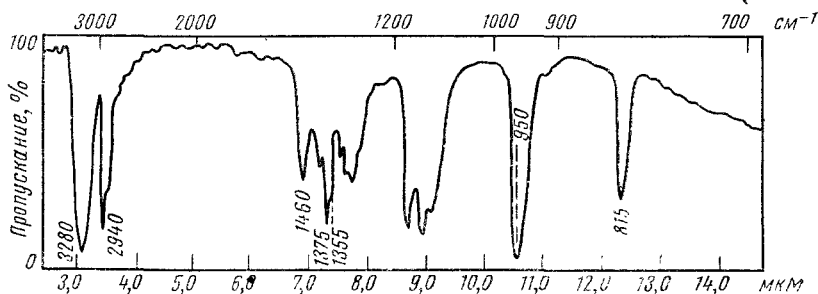


Рис. 5.15

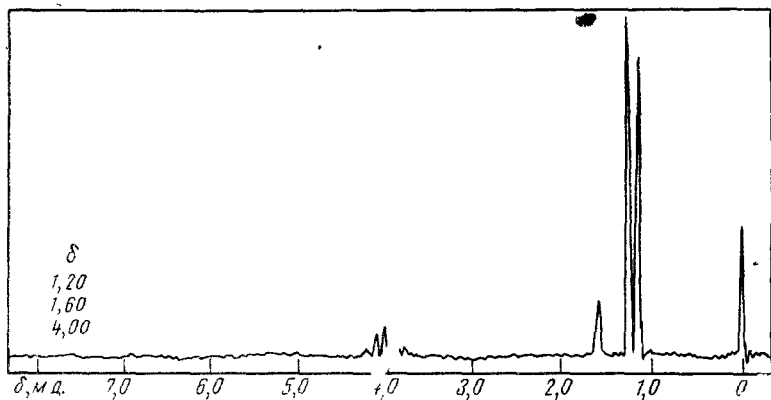


Рис. 5.16

<i>m/e</i>	Относительная интенсивность	<i>m/e</i>	Относительная интенсивность
27	10,3	41	7,2
28	5,2	43	19,2
29	5,0	45	100
31	4,5	59	4,3
39	5,8	60	0,5

Определите его структуру.

5.10. Соединение C_3H_8O прозрачно в УФ-области. Его ИК- и ПМР-спектры представлены на рис. 5.17 (пл.) и 5.18. Масс-спектр приведен в таблице

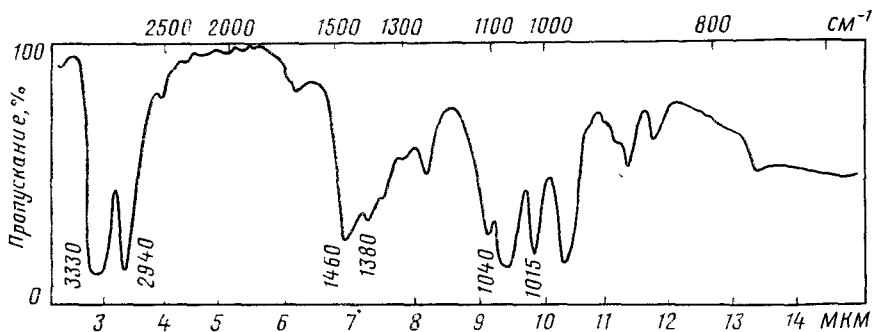


Рис. 5.17

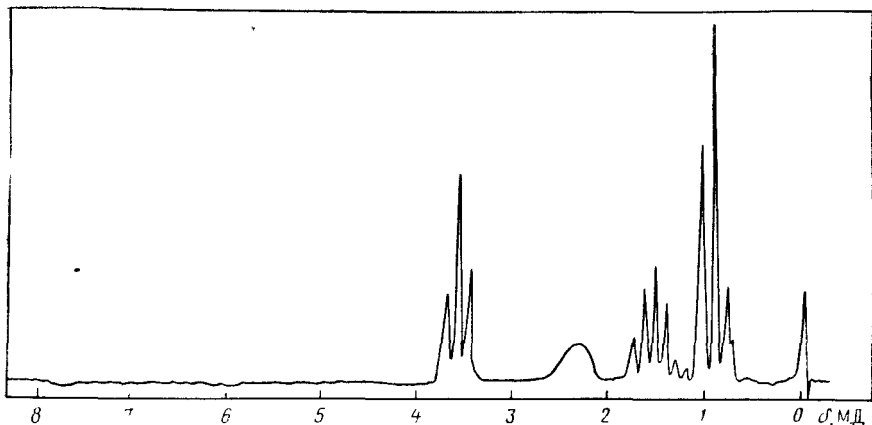


Рис. 5.18

<i>m/e</i>	Относительная интенсивность	<i>m/e</i>	Относительная интенсивность
27	13,7	42	13,4
28	10,9	43	3,8
29	17,0	45	4,6
31	100	58	4,9
39	5,59	59	15,2
41	10,2	60	10,5

Определите структуру соединения.

5.11. Соединение $C_3H_7O_2N$ имеет в растворе петролейного эфира низкоинтенсивную полосу поглощения в УФ-области с $\lambda_{\text{макс}} = 280$ нм ($\lg \epsilon = 1,34$). Его ИК- и ПМР-спектры приведены на рис. 5.19 (пл.) и 5.20. Установите структурную формулу этого соединения.

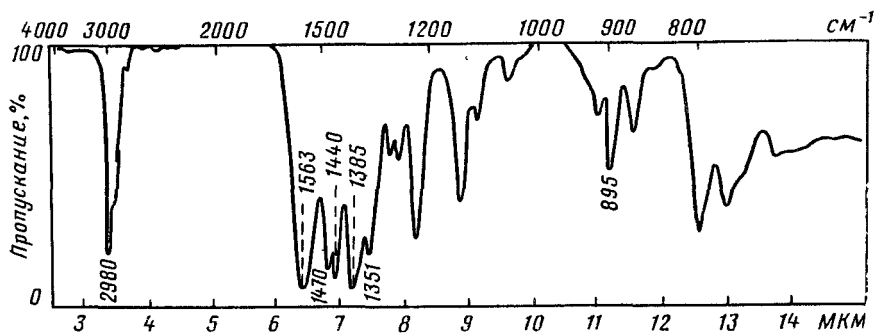


Рис. 5.19

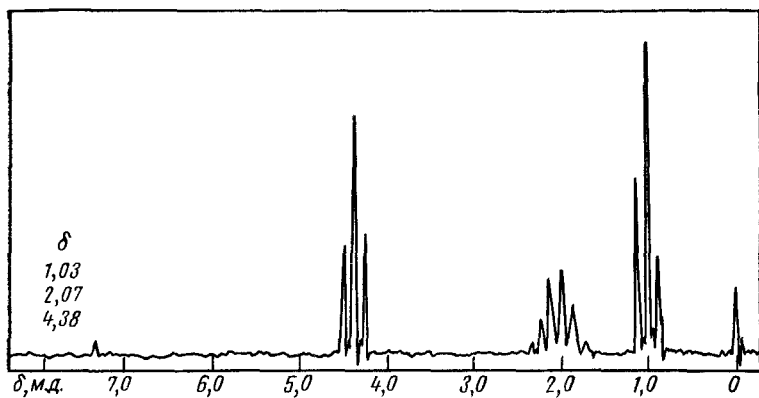


Рис. 5.20

5.12. На рис. 5.21 (пл.) и 5.22 приведены ИК- и ПМР-спектры соединения C_4H_7N . Определите его структуру.

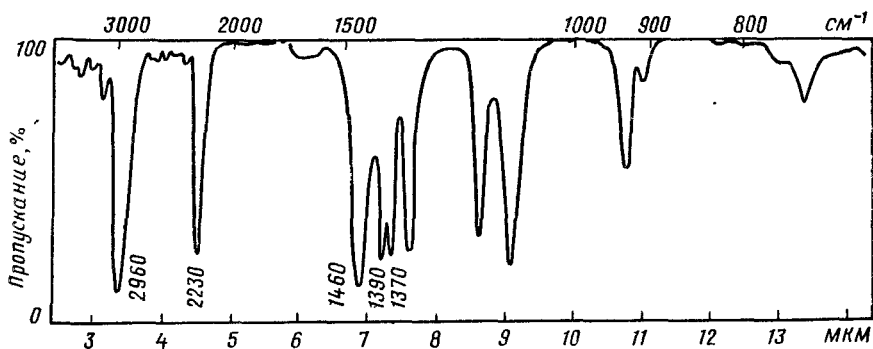


Рис. 5.21

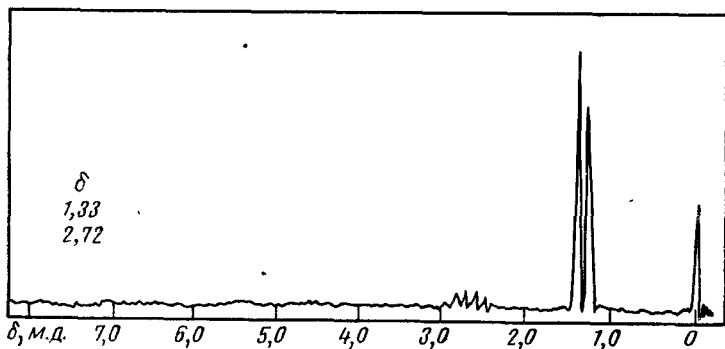


Рис. 5.22

5.13. Соединение C_4H_7ON не имеет максимумов поглощения в УФ-области. Его ПМР- и ИК-спектры представлены на рис. 5.23 и 5.24 (пл.). Определите строение этого соединения.

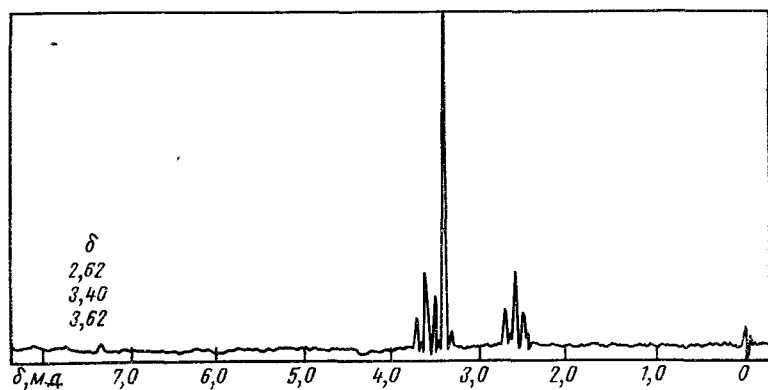


Рис. 5.23

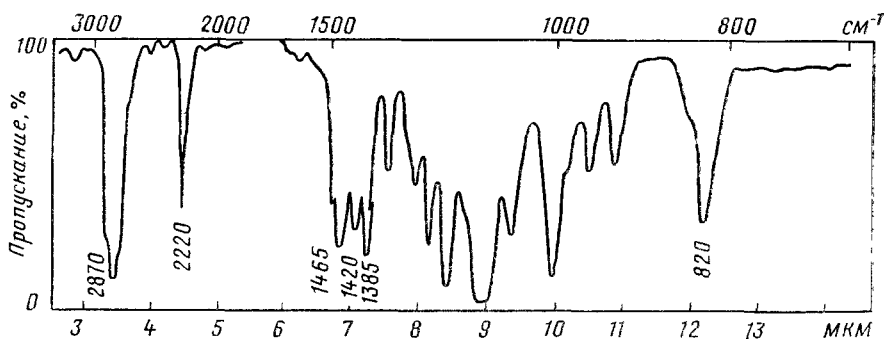


Рис. 5.24

5.14. Определите структурную формулу соединения C_8H_6 , спектры которого приведены на рис. 5.25, 5.26 (в растворе циклогексана) и 5.27 (пл.).

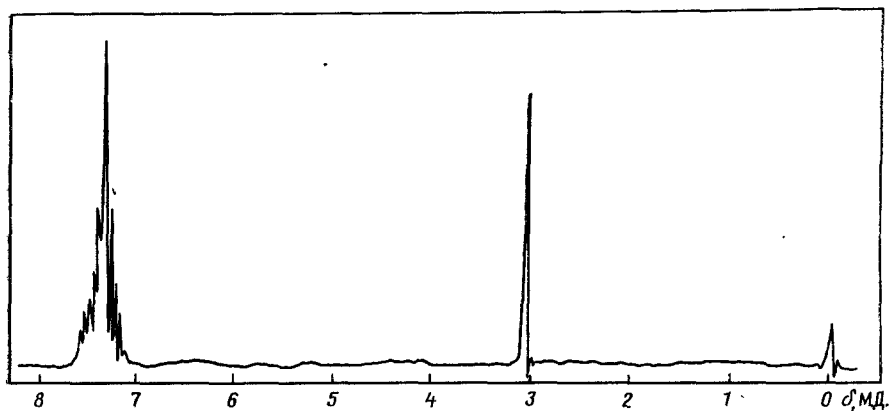


Рис. 5.25

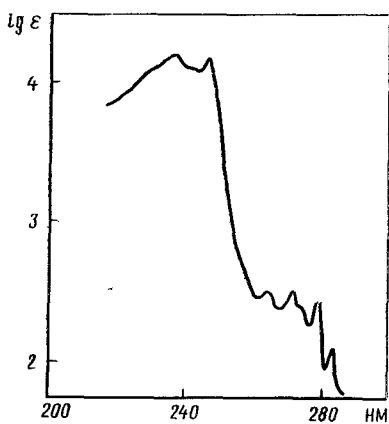


Рис. 5.26

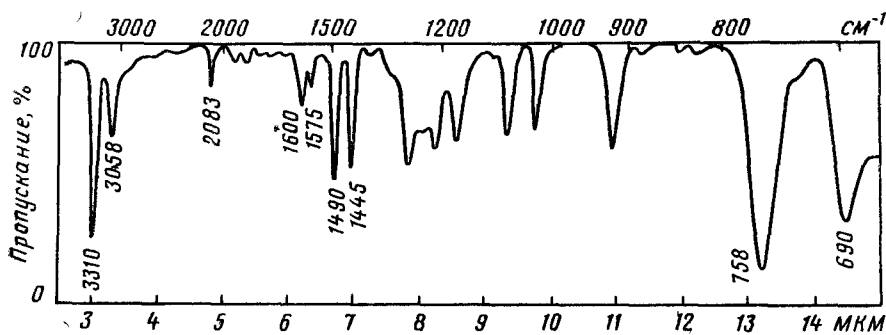


Рис. 5.27

5.15. ПМР-, УФ-, ИК-спектры соединения C_8H_{10} представлены на рис. 5.28, 5.29 (в растворе циклогексана) и 5.30 (пл.). Определите строение соединения.

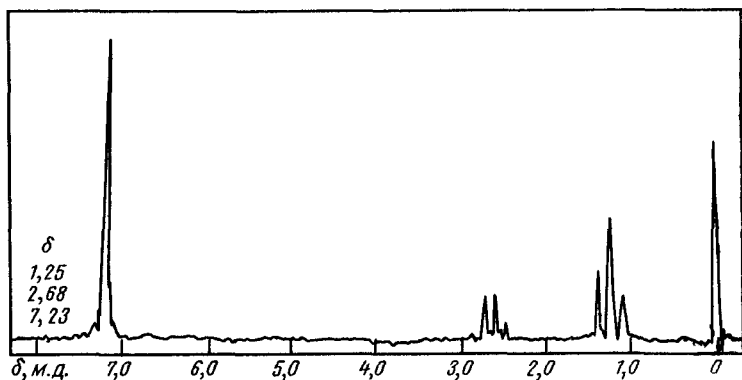


Рис. 5.28

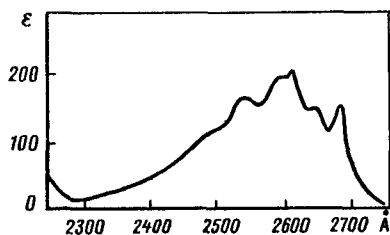


Рис. 5.29

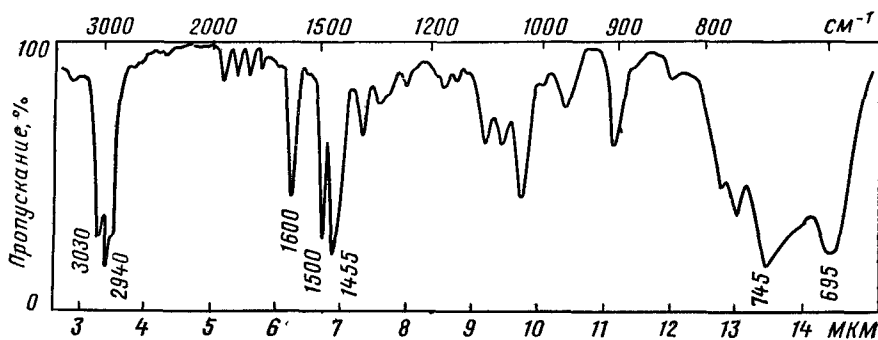


Рис. 5.30

5.16. ПМР-, УФ-, ИК-спектры соединения C_8H_{10} приведены на рис. 5.31, 5.32 (в растворе изооктана), 5.33 (пл.). Определите строение соединения.

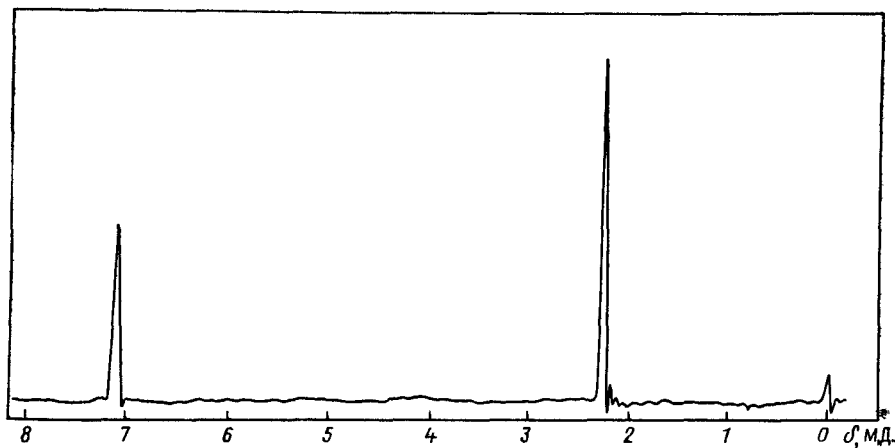


Рис. 5.31

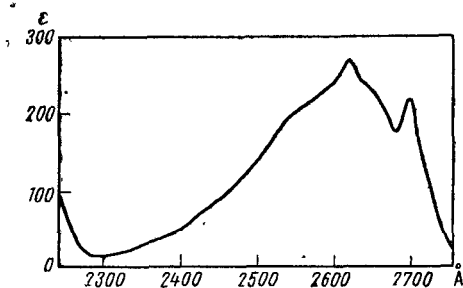


Рис. 5.32

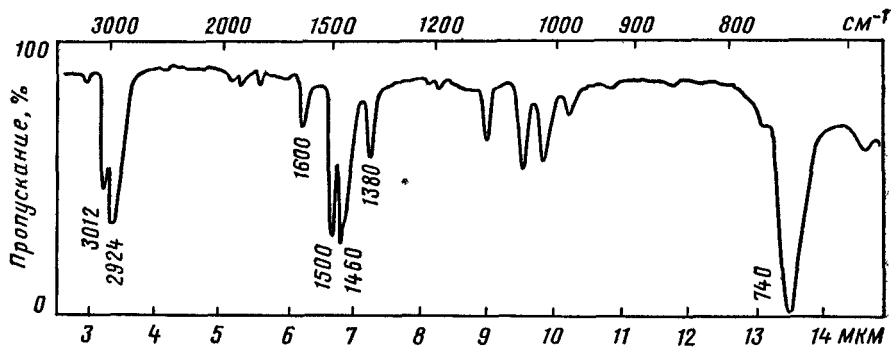


Рис. 5.33

5.17. ПМР- УФ-, ИК-спектры соединения C_8H_{10} приведены на рис. 5.34, 5.35 (в растворе циклогексана), 5.36 (пл.). Определите строение соединения.

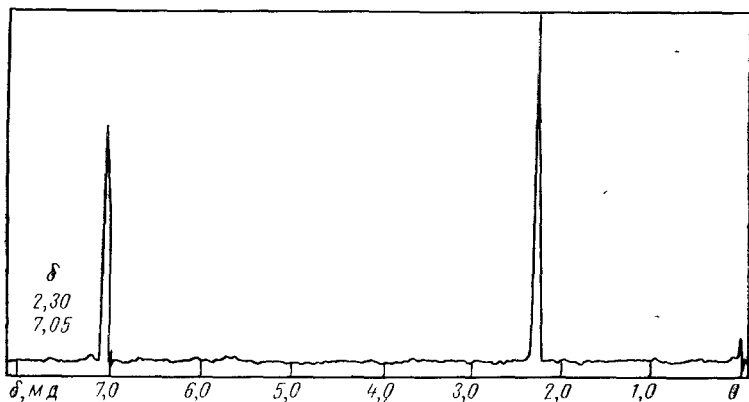


Рис. 5.34

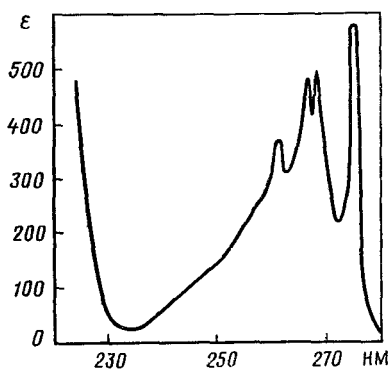


Рис. 5.35

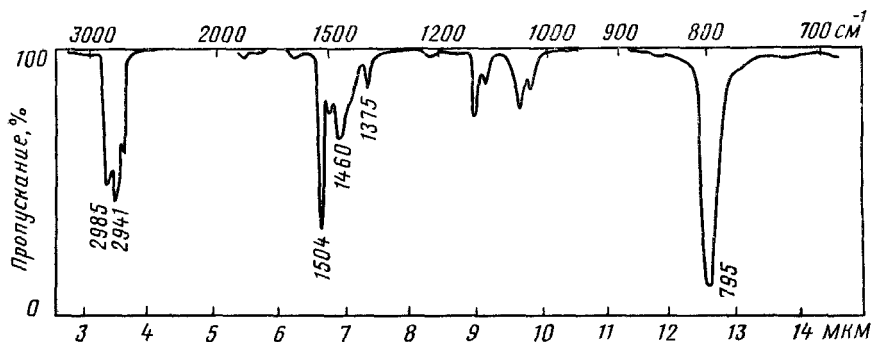


Рис. 5.36

5.18. УФ-, ИК- и ПМР-спектры соединения C_7H_8O даны на рис. 5.37, 5.38 (пл.) и 5.39. Определите строение соединения.

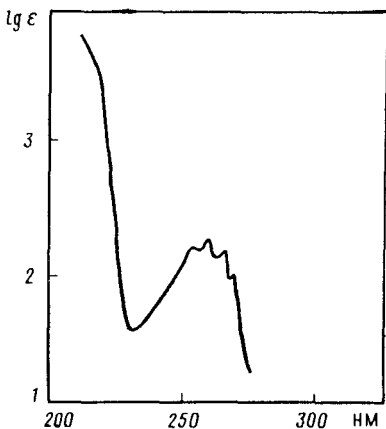


Рис. 5.37

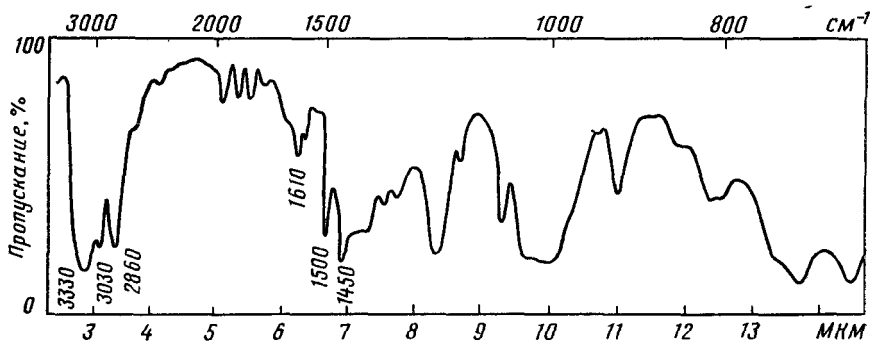


Рис. 5.38

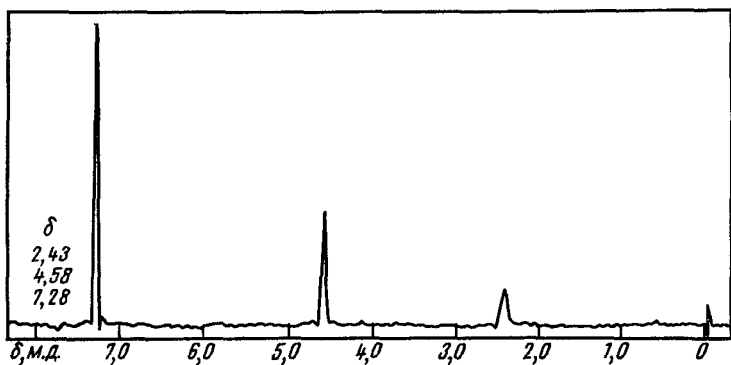


Рис. 5.39

5.19. Соединение C_7H_8O имеет спектры, приведенные на рис. 5.40, 5.41 и 5.42 (пл.). Определите его строение.

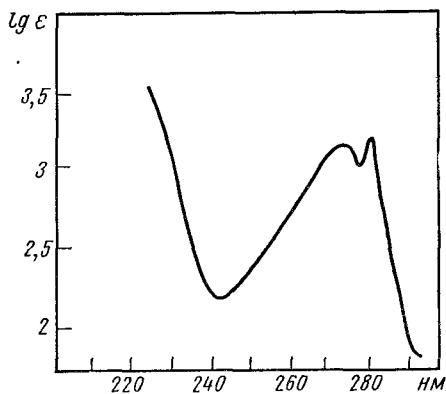


Рис. 5.40

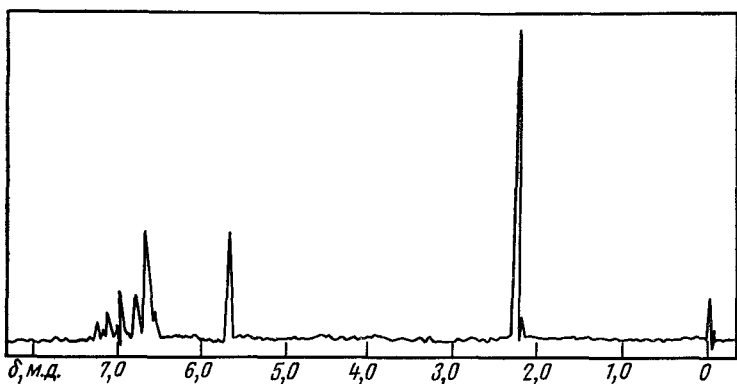


Рис. 5.41

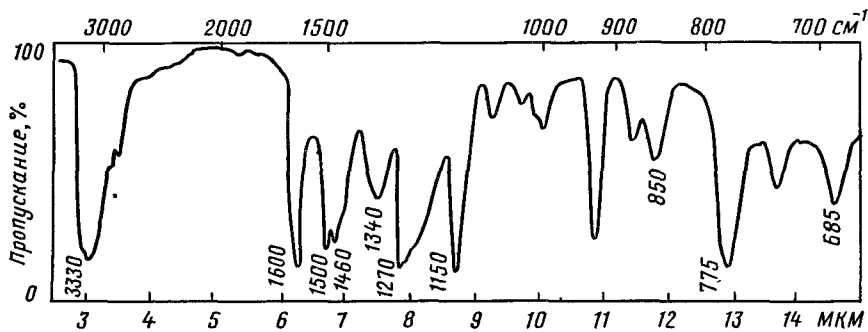


Рис. 5.42

5.20. Установите строение соединения C_7H_8O по его УФ-, ИК- и ПМР-спектрам, которые приведены на рис. 5.43, 5.44 (пл.) и 5.45.

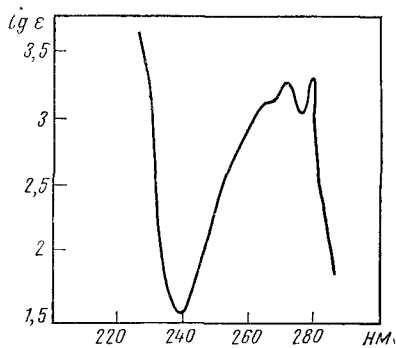


Рис. 5.43

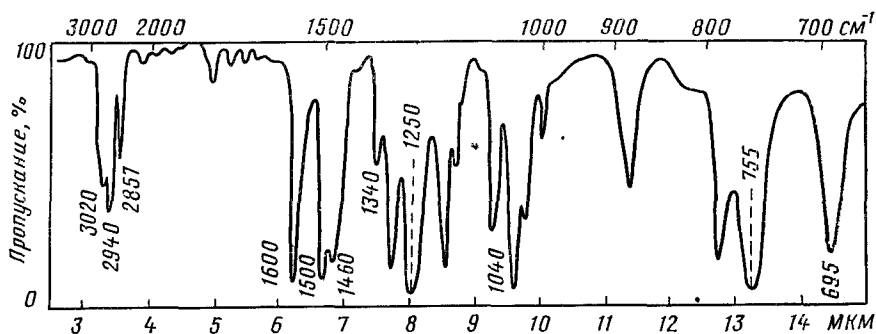


Рис. 5.44

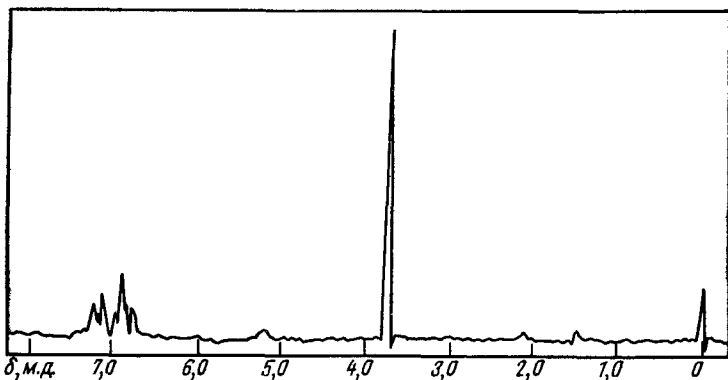


Рис. 5.45

5.21. На рис. 5.46, 5.47 (пл.) и 5.48 приведены УФ-, ИК- и ПМР-спектры соединения C_7H_6O . Установите его строение.

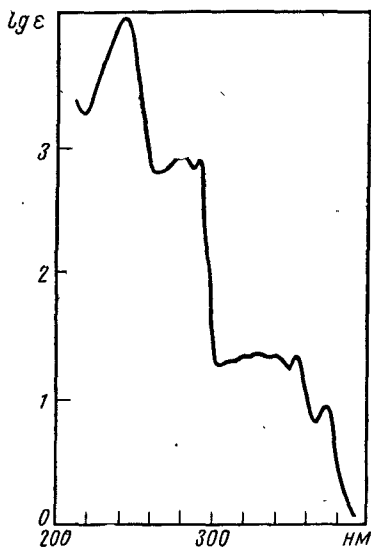


Рис. 5.46

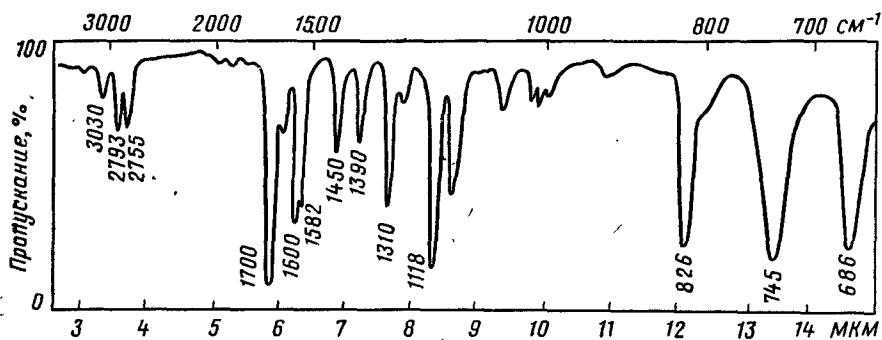


Рис. 5.47

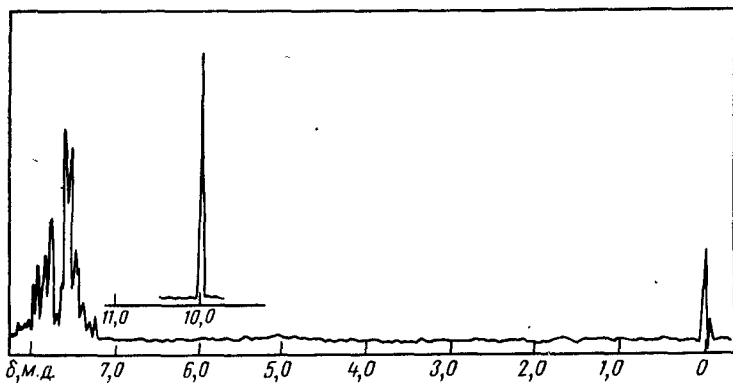


Рис. 5.48

5.22. В УФ-спектре соединение C_7H_5OCl имеет три полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}}=210$ нм и $I_{\text{ге}}=4,15$, $\lambda_{\text{макс}}=260$ нм и $I_{\text{ге}}=4,24$, $\lambda_{\text{плечо}}=292$ нм и $I_{\text{ге}}=3,28$. Его ИК- и ПМР-спектры представлены на рис. 5.49 и 5.50. Определите строение соединения.

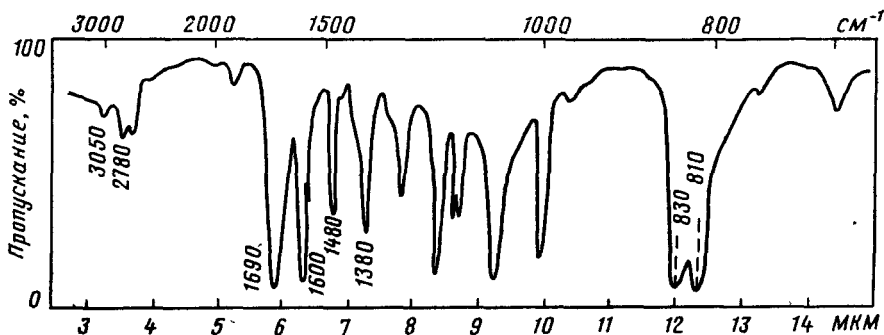


Рис. 5.49

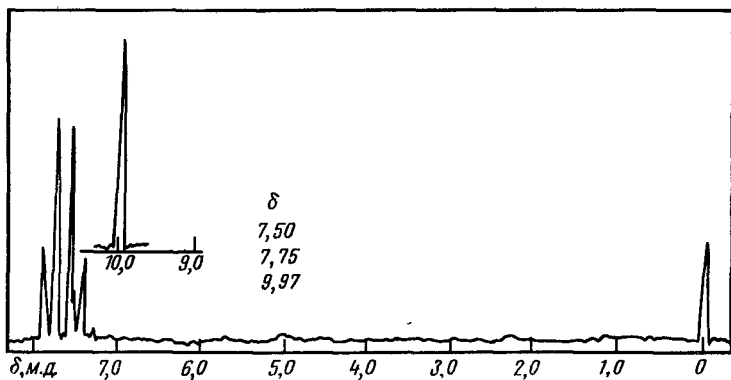


Рис. 5.50

5.23. Установите строение соединения $C_3H_8O_2$ по его УФ-, ИК-, ПМР- и масс-спектрам, которые приведены на рис. 5.51 (раствор в этаноле), 5.52 (KBr), 5.53 и 5.54.

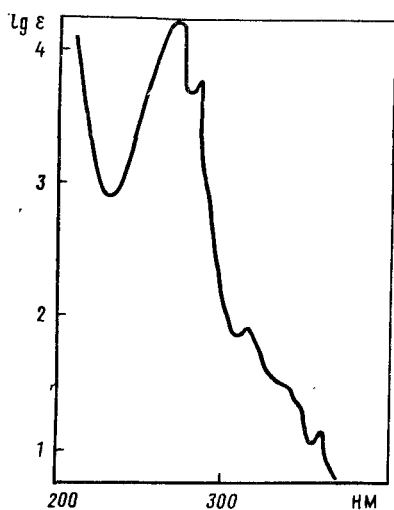


Рис. 5.51

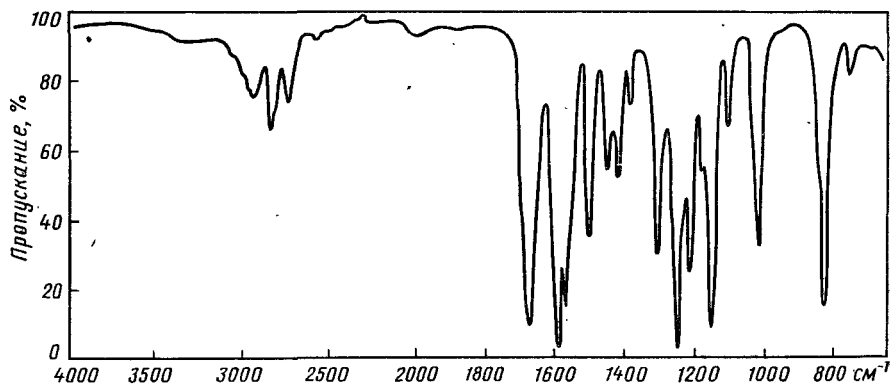


Рис. 5.52

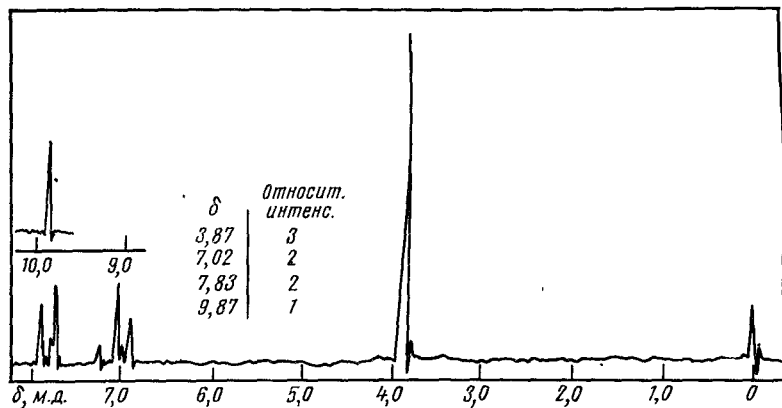


Рис. 5.53

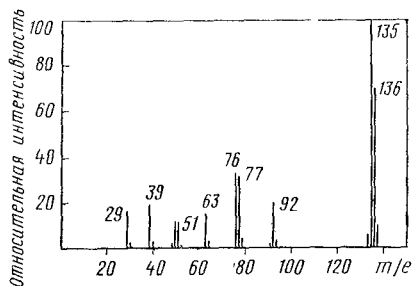


Рис. 5.54

5.24. На рис. 5.55, 5.56 (пл.) и 5.57 приведены УФ-, ИК- и ПМР-спектры соединения C_8H_7OSl . Определите его строение.

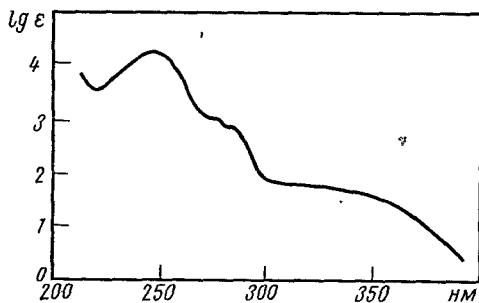


Рис. 5.55

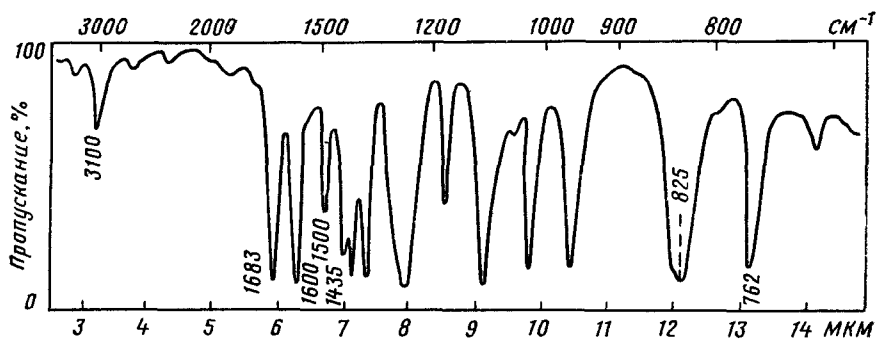


Рис. 5.56

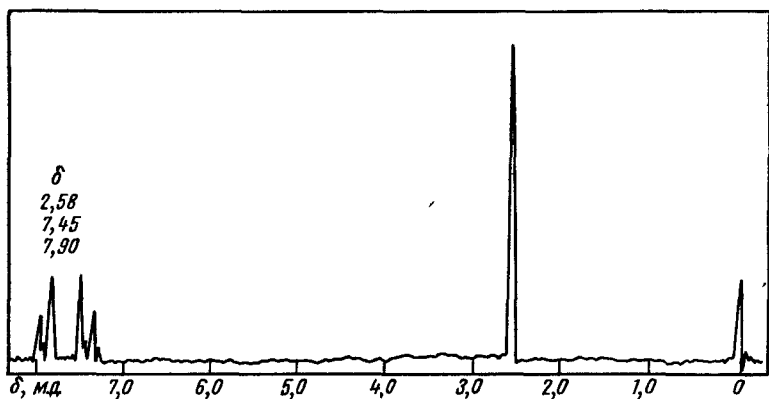


Рис. 5.57

5.25. Соединение $C_6H_{13}O_2N$ прозрачно в УФ-области выше 210 нм. Его ИК- и ПМР-спектры приведены на рис. 5.58 и 5.59. Определите его строение.

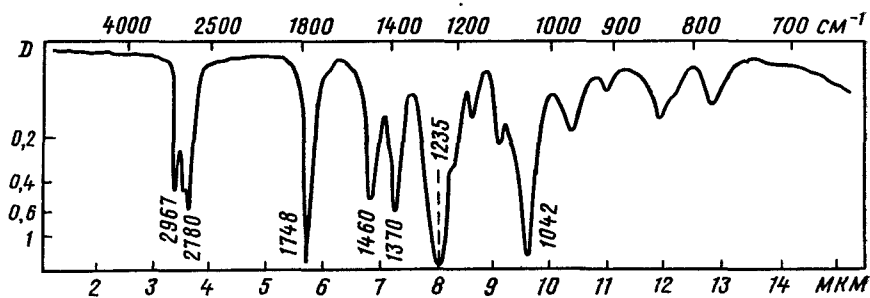


Рис. 5.58

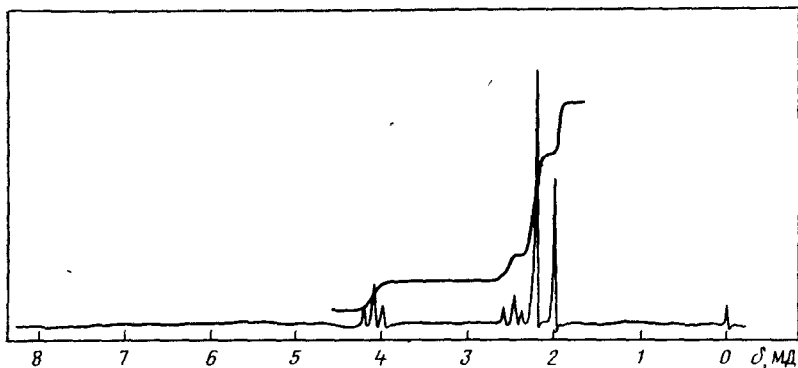


Рис. 5.59

5.26. Соединение $C_6H_{12}O_2$ не поглощает в УФ-области выше 210 нм. Его ИК- и ПМР-спектры приведены на рис. 5.60 и 5.61. Масс-спектр приведен в таблице

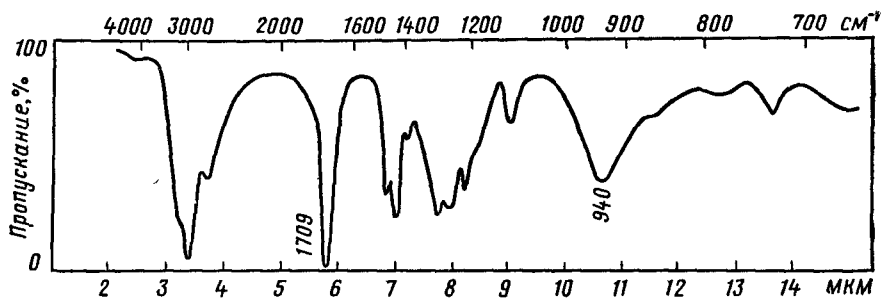


Рис. 5.60

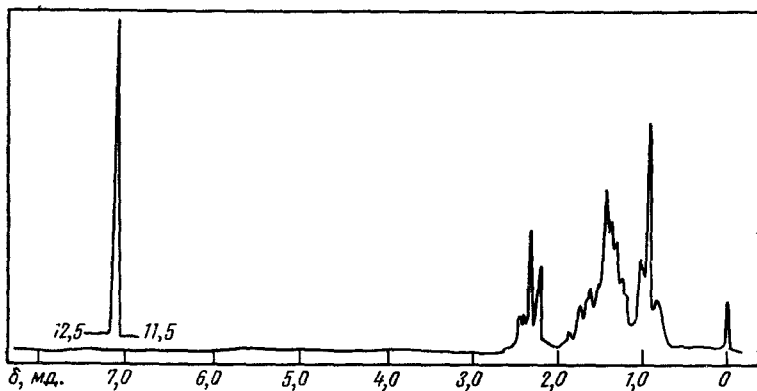


Рис. 5.61

m/e	Относительная интенсивность	m/e	Относительная интенсивность
27	36	56	8,2
28	10	57	11,9
29	26	60	100
39	15,6	61	8,5
41	32,8	73	41,6
42	15,2	74	6,9
43	26,5	87	10,0
55	13,6	116	0,04

Определите структуру этого соединения.

5.27. Главный компонент эфирного масла ясенца голоistolби-
кового — диктагимнин, представляющий собой бесцветную жид-
кость с т. кип. $122^{\circ}/2$ мм состава $C_{14}H_{18}O$. В ИК-спектре отсутст-
вует поглощение в областях $3100-3600$ и $2200-2100$ cm^{-1} , нет
интенсивных полос в области $1680-1720$ cm^{-1} . Имеются полосы:
 1675 , 1640 , 1610 , 1510 , 1010 cm^{-1} и интенсивная полоса при
 1240 cm^{-1} . В ПМР-спектре (рис. 5.62) наблюдаются сигналы:

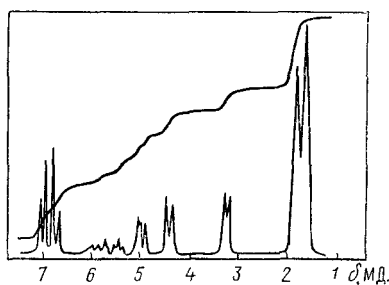


Рис. 5.62

δ , м. д.	Интенсив- ность	Мультиплетность
1,65	3	синглет
1,70	3	синглет
3,18	2	дублет, $J = 7$ Гц
4,37	2	дублет, $J = 7$ Гц
4,99	2	дублет
5,39	1	триплет
5,73	1	мультиплет
6,67	2	дублет, $J = 8$ Гц
6,93	2	дублет, $J = 8$ Гц

Выскажите предположение о строении диктагимнина.

5.28. Халкон $C_6H_5CH=CHCO_2C_6H_5$, имеющий ИК- и УФ-спектры, обозначенные на рис. 5.63 и 5.64 индексом 1, подвергался облучению. После облучения получено соединение, имеющее спектры, обозначенные индексом 2. Объясните происходящее превращение соединения.

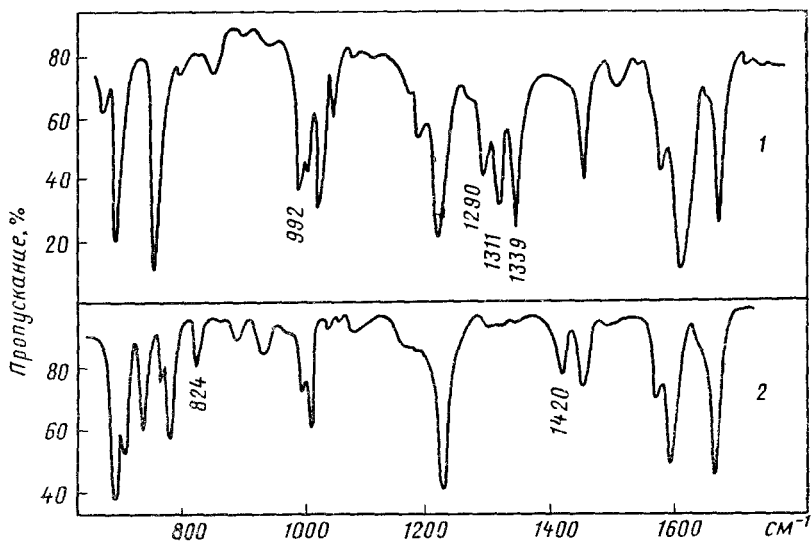


Рис. 5.63

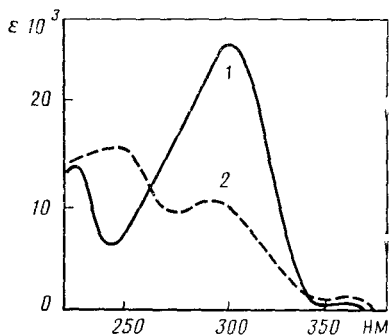


Рис. 5.64

5.29. Спектр ПМР *n*-метилбензилпропаргилового эфира $CH_3-C_6H_4CH_2OCH_2C\equiv CH$ представлен на рис. 5.65, в его ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения при 3295, 3030, 2120, 1620, 1590, 1450, 1090 и 810 cm^{-1} . При реакции с триэтоксисиланом $HS(OC_2H_5)_3$ образуется кремнийорганическое соеди-

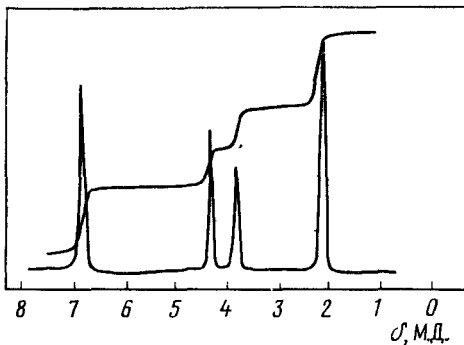


Рис. 5.65

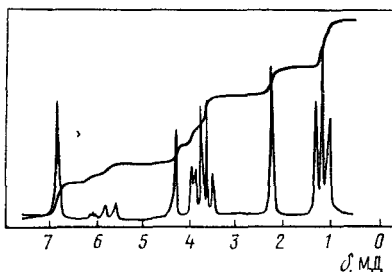


Рис. 5.66

нение и в ИК-спектре исчезают полосы поглощения 2120 и 3295 см^{-1} и появляются полосы при 1650 и 1250 см^{-1} . Спектр ПМР продукта реакции представлен на рис. 5.66. Какое строение имеет продукт реакции?

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 1

1.1. Для вычерчивания кривой поглощения в координатах $\lg \epsilon - \lambda$ нм следует вычислить величины ϵ , пользуясь законом Бера $\epsilon = D/cl$. Значения D , c и l берутся из экспериментальных данных, например, в задаче В:

$$\epsilon_{228} = \frac{0,14}{10^{-4} \cdot 0,1} = 14\,000;$$

$$\epsilon_{250} = \frac{0,27}{10^{-3} \cdot 0,1} = 2700;$$

$$\epsilon_{440} = \frac{0,43}{10^{-2} \cdot 0,1} = 430.$$

1.2. Полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 240$ нм — $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход ($\epsilon_{240} = 12\,600$), полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 280$ нм — запрещенный $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход ($\epsilon_{280} = 850$), полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 320$ нм — $n \rightarrow \pi^*$ -переход ($\epsilon_{320} = 42$).

1.3. Полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 260$ нм — $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход ($\epsilon_{260} = 24\,000$), полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 380$ нм — $n \rightarrow \pi^*$ -переход ($\epsilon_{380} = 80$).

1.4. 1-бензиламин, 2-*m*-толуидин.

1.5. 1-фенилуксусная кислота, 2-метилбензоат.

1.6. Сопряжение с неподеленной парой атома кислорода вызывает bathochrome смещение α -полосы, поляризованной вдоль длинной оси молекулы.

1.7. 1-аллилбензол, 2-пропенилбензол, 3-1-фенилпентадиен-1,3. С удлинением сопряженной цепи полосы поглощения смещаются в длинноволновую область и их интенсивность возрастает.

1.8. 1 — β -ирион; 2 — α -ирион.

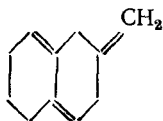
1.9. I — $\lambda_{\text{макс}} = 217 + 36 + 5 \cdot 5 + 3 \cdot 5 + 30 = 323$ нм,

II — $\lambda_{\text{макс}} = 217 + 36 + 4 \cdot 5 + 30 = 303$ нм,

III — $\lambda_{\text{макс}} = 215 + 39 + 10 + 12 + 18 + 18 + 2 \cdot 5 + 30 = 352$ нм,

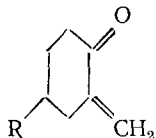
IV — $\lambda_{\text{макс}} = 215 + 39 + 10 + 12 + 18 + 30 = 324$ нм.

1.10.



$$\lambda_{\text{макс}} = 217 + 4 \cdot 5 + 2 \cdot 5 = 247 \text{ нм.}$$

1.11.



$$\lambda_{\text{макс}} = 215 + 10 + 5 = 230 \text{ нм.}$$

1.12. Наибольшее сопряжение осуществляется в копланарных структурах. Введение заместителей, нарушающих копланарность, вызывает гипсохромное и гипсохромное смещение полос поглощения.

1.13. 1 — гексан; 2 — спирт; 3 — щелочь.

1.14. 1 — вода; 2 — этанол; 3 — гексан.

1.15. 1 — циклогексан; 2 — вода.

1.16. 1 — вода; 2 — спирт; 3 — гексан.

1.17. 1 — кислый водно-спиртовый раствор; 2 — спирт.

1.18. 2 — кислый раствор; 3 — щелочной раствор.

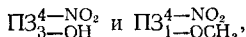
1.19. В кислоте.

1.20. Для планарной структуры 4,6-динитрорезорцина с двумя внутримолекулярными водородными связями (в.в.с.) эмпирический метод предсказывает две комплексные полосы переноса заряда, образованные наложением двух однотипных электронных переходов в порядке увеличения энергии возбуждения: $\text{ПЗ}_{1-\text{D}}^{6-\text{NO}_2} + \text{ПЗ}_{3-\text{D}}^{4-\text{NO}_2}$ и $\text{ПЗ}_{1-\text{D}}^{4-\text{NO}_2} + \text{ПЗ}_{3-\text{D}}^{6-\text{NO}_2}$. Спектры моно- и дионизированных форм подтверждают отнесение полос: в спектрах моноионизированной формы батохромный сдвиг испытывают полосы $\text{ПЗ}_{3-\text{O}}^{4-\text{NO}_2}$ и $\text{ПЗ}_{3-\text{O}}^{6-\text{NO}_2}$, а полосы $\text{ПЗ}_{1-\text{OH}}^{6-\text{NO}_2}$ (перекрывает) и $\text{ПЗ}_{1-\text{OH}}^{4-\text{NO}_2}$ остаются на прежнем месте. Спектр дионизированной формы представляет собой смещенный батохромно спектр 4,6-динитрорезорцина и состоит, как и исходный, из двух комплексных полос.

1.21. Сходство спектров свидетельствует об аналогичных донорно-акцепторных системах в обеих молекулах. Это может быть только в том случае,

если 2-нитрогруппа стифниновой кислоты выведена из плоскости молекулы.

1.22. В спектре 3-окси-4-нитроанизола имеются полосы

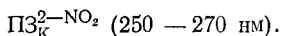
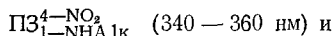
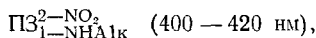


которые перекрываются. При ионизации полоса переноса заряда $\text{ПЗ}_{3-\text{O}}^{4-\text{NO}_2}$ смещается батохромно, а полоса $\text{ПЗ}_{1-\text{OCH}_3}^{4-\text{NO}_2}$ практически не изменяется.

1.23. Снижение интенсивности поглощения связано с нарушением сопряжения амидной группы с бензольным кольцом.

1.24. Наблюдаемые полосы поглощения являются полосами переноса заряда $\text{ПЗ}_{1-\text{D}}^{4-\text{A}}$. При ацилировании донорная способность заместителя уменьшается, что приводит к гипсохромному смещению и понижению интенсивности соответствующей полосы.

1.25. В спектрах соединений *a* и *в* имеются полосы



При замене водорода в аминогруппе на метильную группу (соединения *б* и *г*) в спектрах исчезает *орто*-полоса и полоса переноса заряда из кольца в нитрогруппу. *Пара*-полоса смещается в длинноволновую сторону. Следовательно, в соединениях *б* и *г* нитрогруппа выведена из плоскости бензольного кольца.

1.26. В спектре соединения *a* имеются: *орто*-полоса (442 нм), полоса переноса заряда из кольца в нитрогруппу (300 нм) и полоса переноса заряда из

аминогруппы в бензольное кольцо (250 нм). В спектре соединения б интенсивность орто-полосы снижается и практически не видна нитробензольная полоса. Угол исворота нитрогруппы, вычисленной по формуле $\cos^2 \Theta = \epsilon/\epsilon_0$, равен 43° .

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 2

2.1. α -Нафтолу (идентичные соединения имеют полностью совпадающие спектры).

2.2. 1-Бром-3-метилбутан.

2.3. 2,4-Динитрофенол.

2.4. а) $2222\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$

$1670\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C}=\text{O}}$

1260 см^{-1} — колебания с участием связи C—O

Другие колебания:

$2940\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C}-\text{H}}$

$1585, 1500\text{ см}^{-1}$ — колебания ароматического кольца

$1420, 1350\text{ см}^{-1} - \delta_{\text{C}-\text{H}}$ алифатические

$868, 808\text{ см}^{-1}$ — неплоские деформационные колебания СН бензольного кольца, характерные для 1, 2, 4-замещения

б) $3448, 3344\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{NH}_2}$

$1630\text{ см}^{-1} - \delta_{\text{NH}_2}$

$1600, 1504\text{ см}^{-1}$ — колебания бензольного кольца

$1522\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{asNO}_2}$

$1350\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{sNO}_2}$

$1300\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{asSO}_2}$

$1148\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{sSO}_2}$

Полосы поглощения в низкочастотной области принадлежат деформационным колебаниям СН кольца, колебаниям нитрогруппы и аминогруппы.

в) $2220\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$

$1725\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C}=\text{O}}$

1210 см^{-1} — колебания с участием связи C—O.

Другие колебания:

$2940\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C}-\text{H}}$

$1600\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C}=\text{C}}$

$1471, 1380\text{ см}^{-1} - \delta_{\text{CH}_3}$

г) $3600\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{OH}}$

$2970\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C}-\text{H}}$ алифатические

$1700\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C}=\text{O}}$

1600 см^{-1} — колебания ароматического кольца

$1400 - 1360\text{ см}^{-1} - \delta_{\text{CH}_3}$ в C(CH₃)₃

1250 см^{-1} — скелетные колебания группы C(CH₃)₂

$1300, 1150\text{ см}^{-1}$ — колебания с участием связи C—O

д) 3050 см^{-1} } $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ ароматические и циклопропановые

2995 см^{-1} }

2820 см^{-1} } $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ альдегидные

2730 см^{-1} }

$1695\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{C}=\text{O}}$

1600 см^{-1} }

1575 см^{-1} } скелетные колебания ароматического кольца

1495 см^{-1} }

1455 см^{-1} }

$760\text{ см}^{-1} - \delta_{\text{C}-\text{H}}$ ароматические неплоские

- е) 3100 см^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ ароматические и при кратной связи
 2980 — 2850 см^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ алифатические
 1635 см^{-1} — $\nu_{\text{C=C}}$
 1600 см^{-1} }
 1580 см^{-1} } скелетные колебания ароматического кольца
 1500 см^{-1} }
 1460 см^{-1} — $\delta_{\text{C-H}}$ алифатические
 1250 см^{-1} — колебание с участием связи C—O
 760 см^{-1} — $\delta_{\text{C-H}}$ ароматические неплоские
- ж) 3520 см^{-1} — ν_{NH} ;
 2950 — 2800 см^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ вазелинового масла
 1665 см^{-1} — ν_{CONH} — Амид I
 1530 см^{-1} — ν_{CONH} — Амид II
 1600 см^{-1} }
 1580 см^{-1} } скелетные колебания ароматического кольца
 1500 см^{-1} }
 1460 см^{-1} }
 1380 см^{-1} } $\delta_{\text{C-H}}$ вазелинового масла
 750 см^{-1} }
 690 см^{-1} } $\delta_{\text{C-H}}$ ароматические неплоские
 730 см^{-1} — колебание с участием азота в амидной группе
- з) 3400 см^{-1} }
 3280 см^{-1} } ν_{NH_2}
 2950 — 2800 см^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ вазелинового масла
 1620 см^{-1} — δ_{NH_2}
 1510 см^{-1} — ν_{asNO_2}
 1335 см^{-1} — ν_{sNO_2}
 1580 см^{-1} }
 1500 см^{-1} } скелетные колебания ароматического кольца
 1460 см^{-1} }
 1380 см^{-1} } $\delta_{\text{C-H}}$ вазелинового масла

2.5. В спектре наблюдаются две резкие полосы при 3485 и 3356 см^{-1} . Такое поглощение характерно для первичных аминов. Полоса при 1616 см^{-1} может быть отнесена к деформационным колебаниям группы NH_2 . Неплоские деформационные колебания группы NH_2 дают широкую полосу средней интенсивности в области 900—650 см^{-1} . Этим колебаниям соответствует в спектре полоса при 792 см^{-1} . Следовательно, один из атомов азота входит в группу NH_2 .

Второй атом азота либо может входить в кислородсодержащую группу (NO_2 , NO), либо атомы азота и кислорода находятся в различных группах.

По соотношению количества атомов углерода и водорода видно, что исследуемое соединение является ненасыщенным. Непредельные и ароматические нитросоединения имеют полосы антисимметричных и симметричных валентных колебаний нитрогруппы при 1550—1510 и 1365—1335 см^{-1} . В спектре исследуемого соединения есть полосы при 1510 и 1335 см^{-1} . Следовательно, в веществе присутствует нитрогруппа.

Положение заместителей по ИК-спектру однозначно не доказывается, хотя отсутствие поглощения в области 860—800 см^{-1} может свидетельствовать о том, что соединение не является 1,2,3,4-тетразамещенным. Поглощение при 890 см^{-1} может быть в одинаковой степени отнесено к неплоским деформационным колебаниям C—H-ароматического цикла в 1,2,3,5- и 1,2,4,5-тетразамещенных.

Структура соединения: 4-нитро-2,6-дихлоранилин.

2.6. $\text{CH}_2=\text{CHCONHC}(\text{CH}_3)_3$

3226 cm^{-1} — ν_{NH}

1660 cm^{-1} }
 1545 cm^{-1} } вторичный амид
 720 cm^{-1} }

3050 cm^{-1} }
 1616 cm^{-1} } $\text{CH}_2=\text{CH}$
 990 cm^{-1} }

2941 cm^{-1} }
 1447 cm^{-1} } CH_3
 1380 cm^{-1} }

2.7. $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2$

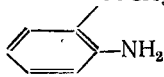
3330 cm^{-1} — ν_{NH}

1504 cm^{-1} — δ_{NH}

1136 cm^{-1} — колебания с участием связи C—N

2212 cm^{-1} — $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$

COCH_3

2.8. 

3450 cm^{-1} }
 3340 cm^{-1} } ν_{NH_2}

1630 cm^{-1} — δ_{NH_2}

1680 cm^{-1} — $\nu_{\text{C}=\text{O}}$

1600 cm^{-1} }
 1500 cm^{-1} } ароматическое кольцо

1460 cm^{-1} }
 1350 cm^{-1} } δ_{CH_3}

Тип замещения не может быть определен однозначно, так как в эту же область попадают неплоские деформационные колебания аминогруппы.

2.9. В спектре имеются две резкие полосы поглощения при 3509 и 3344 cm^{-1} , которые по положению и форме соответствуют поглощению первичной аминогруппы. Присутствует также полоса 1640 cm^{-1} , которая может быть отнесена к деформационным колебаниям аминогруппы. С наличием аминогруппы связана также одна из полос в области 900—650 cm^{-1} . Следовательно, соединение содержит аминогруппу.

Из брутто-формулы видно, что соединение является сильно ненасыщенным. Поэтому можно предположить, что вещество содержит ароматические кольца. Для бензольного кольца характерны полосы поглощения при 1600, 1500 cm^{-1} и полосы неплоских деформационных колебаний C—H в области 900—700 cm^{-1} , число и положение которых зависит от типа замещения. В исследуемом спектре имеются полосы при 1600, 1504 cm^{-1} и несколько полос в низкочастотной области, часть из которых может принадлежать деформационным колебаниям CH-кольца. Таким образом, видно, что вещество содержит бензольное кольцо.

Кислород не входит ни в группу OH, ни в группу C=O, так как соответствующих полос поглощения в спектре нет. Исходя из брутто-формулы, можно предположить, что в соединении присутствует одна из групп SO или SO₂.

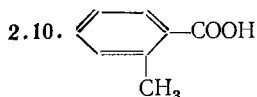
Группа SO в сульфоксидах характеризуется интенсивным поглощением в области 1070—1030 cm^{-1} , в эфирах сульфоновых кислот RSOOR — полосой при 1140—1125 cm^{-1} .

Для группы SO₂ сульфонов характерны две интенсивные полосы при 1350—1300 и 1160—1120 cm^{-1} , в сульфохлоридах и сульфамидах соответствующие полосы расположены при 1375—1300 и 1190—1120 cm^{-1} . В рассматриваемом спектре нет интенсивных полос в области поглощения группы SO, из чего следует, что эта группа отсутствует.

Имеющиеся в спектре сильные полосы 1299 и 1150 см^{-1} можно отнести к колебаниям группы SO_2 , хотя на основании ИК-спектра нельзя сказать, является ли исследуемое соединение сульфеном, сульфохлоридом или сульфамидом.

Таким образом, по ИК-спектру и брутто-формуле можно определить, что вещество содержит группы NH_2 , SO_2 и бензольное кольцо.

Структура соединения: $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$.



3125 — 2600 см^{-1} — ν_{OH}

1307 см^{-1} } колебания, связанные с C—O

1263 см^{-1} }

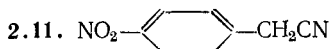
920 см^{-1} — δ_{OH}

1680 см^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$

1600 см^{-1} } скелетные колебания ароматического кольца

1500 см^{-1} }

735 см^{-1} — $\delta_{\text{C-H}}$ неплоские



3050 см^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ ароматические

1600 см^{-1} } скелетные колебания кольца

1500 см^{-1} }

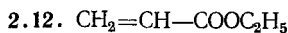
858 или 830 см^{-1} — $\delta_{\text{C-H}}$ неплоские

2220 см^{-1} — $\nu_{\text{C-N}}$

1510 см^{-1} — ν_{asNO_2}

1335 см^{-1} — ν_{sNO_2}

830 или 858 см^{-1} — δ_{NO_2}



1725 см^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$

1298 см^{-1} } колебания с участием связи C—O

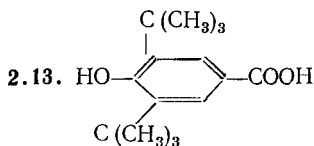
1250 см^{-1} }

1190 см^{-1} }

2985 см^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$

1639 см^{-1} — $\nu_{\text{C=C}}$

990 см^{-1} — $\delta_{\text{C-H}}$ в $\text{CH}_2=\text{CH}$



3510 см^{-1} — ν_{OH}

1720 см^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$

3360 см^{-1} — ν_{OH}

1320 см^{-1}

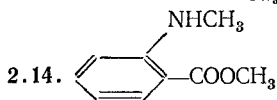
1250 см^{-1} } колебания с участием C—O-связей в Ag—OH и COOH

1210 см^{-1} }

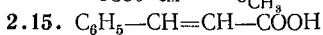
1150 см^{-1} }

1115 см^{-1} }

- 3030 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ ароматические
 1610 cm^{-1} — скелетные колебания ароматического кольца
 2900 — 2800 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ алифатические
 1440 cm^{-1} — δ_{CH_3}



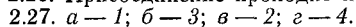
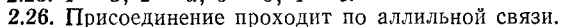
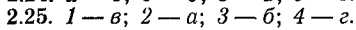
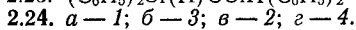
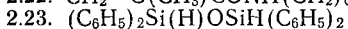
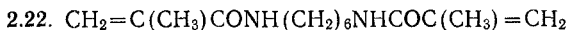
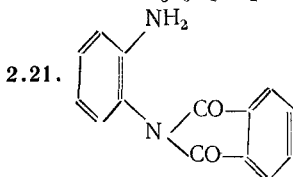
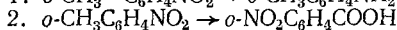
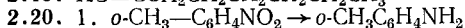
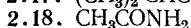
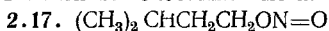
- 3340 cm^{-1} — ν_{NH}
 1695 cm^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$
 1235 cm^{-1} — колебания с участием связи C—O
 3030 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ ароматические
 1610 cm^{-1} }
 1580 cm^{-1} } скелетные колебания кольца
 1515 cm^{-1} }
 2940 cm^{-1} — ν_{CH_3}
 1380 cm^{-1} — δ_{CH_3}



- 1680 cm^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$
 3000 — 2500 cm^{-1} — ν_{OH}
 935 cm^{-1} — δ_{OH}
 1620 cm^{-1} — $\nu_{\text{C=C}}$
 980 cm^{-1} — $\delta_{\text{C-H}}$ для *транс*-соединения
 1580 cm^{-1} }
 1500 cm^{-1} } скелетные колебания ароматического кольца
 1450 cm^{-1} }
 765 cm^{-1} } $\delta_{\text{C-H}}$ — неплоские
 708 cm^{-1} }

2.16. Группы, имеющие характеристическое поглощение, в открытой структуре: C=O и COOH, в циклической: C=C и C=O-лактонная.

Присутствие в спектре полос 3260 cm^{-1} (ν_{OH}), 1720 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ кетона) и 900 cm^{-1} (δ_{OH} кислоты) подтверждает открытую форму левулиновой кислоты $\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. Частоты 2970 cm^{-1} , 2930, 2870 и 2850 cm^{-1} принадлежат валентным колебаниям метильной и метиленовой групп.



Соединение г не имеет внутримолекулярной водородной связи, поэтому в его спектре наблюдается лишь одна высокочастотная полоса $\nu_{\text{C=O}}$. В соедине-

лин *б* имеется внутримолекулярная водородная связь (в.в.с.) и $\nu_{C=O}$ проявляется также в виде одной полосы, но расположенной в более низкочастотной области. В соединении *в* одна карбонильная группа связана в.в.с., а другая свободна и в спектре видны две полосы поглощения примерно одинаковой интенсивности. В спектре соединения *а* наблюдаются две полосы поглощения в области $\nu_{C=O}$ различной интенсивности. Это связано с тем, что в.в.с с нитрогруппой более сильная, вследствие чего полоса свободной $\nu_{C=O}$ более интенсивна.

2.28. 1 — циклогексан; 2 — пиридин; 3 — триэтиламин. Свободная ν_{OH} этилового спирта 3620 см^{-1} .

2.29. а) При добавлении триэтиламина образуется сильная межмолекулярная водородная связь (м.в.с.) ($\nu_{OH}=3100-3300 \text{ см}^{-1}$).

б) М.в.с с кислородом карбонильной группы ацетофенона существенно слабее ($\nu_{OH}=3400-3500 \text{ см}^{-1}$).

в) В случае прибавления диэтиланилина образуется м.в.с как с азотом аминогруппы ($\nu_{OH}=3400 \text{ см}^{-1}$), так и с электронами бензольного кольца ($\nu_{OH}=3570 \text{ см}^{-1}$).

2.30. а) Фенол образует более сильную м.в.с., чем этанол, вследствие чего смещение и интенсивность ν_{OH} для него больше.

б) В трифенилметане имеется м.в.с с π -электронами бензольного кольца, в трианизилметане м.в.с. образуется как с π -электронами бензольного кольца, так и с атомом кислорода анилизольной группы.

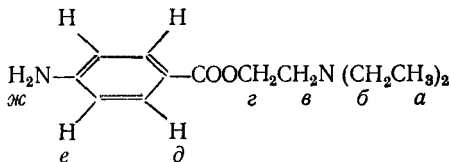
2.31. 1 — добавка дифенилового эфира; 2 — добавка дифенилсульфида; 3 — добавка тетрафенилсилана.

2.32. Валентное колебание $\nu_{C=C}$ не проявляется в ИК-спектре, но дает сильную линию КР при 2110 см^{-1} . Полоса антисимметричных валентных колебаний группы CH_3 более интенсивна в ИК-спектре, а полоса симметричных колебаний — в спектре КР. Колебанию связи $Si-C$ соответствует интенсивная линия в спектре КР при 640 см^{-1} . Полосы деформационных колебаний метильных групп ($1250, 850, 760 \text{ см}^{-1}$) более интенсивны в ИК-спектре.

2.33. Антисимметричное колебание $C=C=C$ дает интенсивную полосу 2010 см^{-1} в ИК-спектре и запрещено в спектре КР. Симметричное колебание $C=C=C$ проявляется в спектре КР (767 см^{-1}) и запрещено в ИК-спектре. Колебание полярных связей $C-F$ дают интенсивные полосы в ИК-спектре и практически не видны в спектре КР.

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 3

3.1. а) В соединении имеется семь групп неэквивалентных протонов



По таблице химических сдвигов этих протонов находим δ м.д.: *а* — 0,9—1,1; *б* — 2,3—3,2; *в* — 2,3—3,2; *г* — 3,9—4,3; *д* — 7,5; *е* — 6,5; *ж* — положение сигнала аминогруппы зависит от условий измерения.

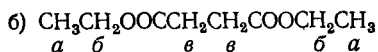
Реально наблюдающиеся сигналы (δ , м.д.):

а — 1,05 (триплет за счет взаимодействия с CH_2 -группой);

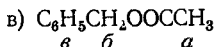
б и *в* — квадруплет протонов *б* (2,62) накладывается на триплет протонов *в* (2,82);

г — 4,33 триплет, искаженный за счет наложения сигнала протонов аминогруппы ($\delta=4,13$ м.д.);

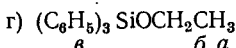
д, *е* — 7,83; 6,63 — ароматические протоны пара-замещенного бензольного кольца.



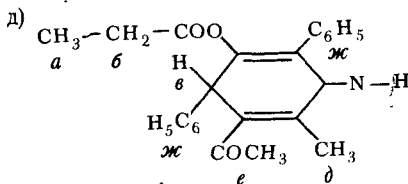
δ , м. д.: a — 1,25 (триплет); b — 4,15 (квадруплет); v — 2,62 (синглет).



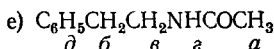
δ , м. д.: a — 2,06 (синглет); b — 5,08 (синглет); v — 7,31 (синглет).



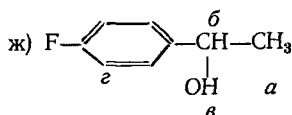
δ , м. д.: a — 1,22 (триплет); b — 3,87 (квадруплет); v — 7,0 — 7,8 (мультиплет).



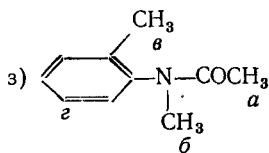
δ , м. д.: a — 0,83 (триплет); b — 3,87 (квадруплет); v — 5,13 (синглет); z — 6,15 (шир.); ∂ — 2,37 (синглет); e — 2,17 (синглет); ж — 7,3 (мультиплет).



δ , м. д.: a — 1,90 (синглет); b — 2,80 (триплет); v — 3,38 (триплет); z — 6,50 (шир.); ∂ — 7,25 (синглет).



δ , м. д.: a — 1,38 (дублет); b — 4,75 (квадруплет); v — 3,20 (ушир.); z — 6,8 — 7,4 (мультиплет за счет взаимодействия H—H и H—F).

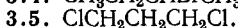


δ , м. д.: a — 1,78 (синглет); b — 3,20 (синглет); v — 2,25 (синглет); z — 7,3 (мультиплет).

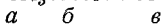
3.2. Химические сдвиги протонов групп CHCl и CH_2Cl находятся выше 3,0 м. д., следовательно, такие группировки в соединении отсутствуют. Соединение имеет структуру $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$.



3.3. Сигнал с $\delta = 1,08$ м. д. может соответствовать только метильной группе, расщепление этого сигнала в триплет обусловлено соседней метиленовой группой. Следовательно, кислота имеет фрагмент CH_3CH_2 и является α -броммасляной кислотой.

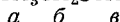


3.6. $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$



δ , м. д.: $a - 1,73$ (дублет); $b - 4,47$ (квадруплет); $\nu - 11,22$ (синглет).

3.7. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_3$



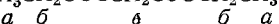
δ , м. д.: $a - 1,27$ (триплет); $b - 2,53$ (квадруплет); $\nu - 2,10$ (синглет).

3.8. $(\text{CH}_3)_3\text{COCOCCH}_3$



δ , м. д.: $a - 1,45$ (синглет); $b - 1,97$ (синглет).

3.9. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$



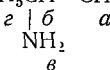
δ , м. д.: $a - 1,28$ (триплет); $b - 4,20$ (квадруплет); $\nu - 3,38$ (синглет).

3.10. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$



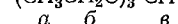
δ , м. д.: $a - 1,27$ (триплет); $b - 3,66$ (квадруплет); $\nu - 4,13$ (синглет);
 $\epsilon - 10,95$ (синглет).

3.11. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{CH}_3$



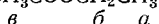
δ , м. д.: $a - 1,38$ (дублет); $b - 4,10$ (квадруплет); $\nu - 1,58$ (синглет);
 $\epsilon - 7,30$ (синглет).

3.12. а) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}$



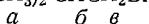
δ , м. д.: $a - 1,1 - 1,3$ (триплет); $b - 2,3 - 3,6$ (квадруплет);
 $\nu - 5,3$ (синглет).

б) $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

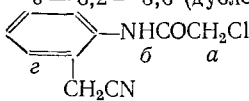


δ , м. д.: $a - 1,1 - 1,3$ (триплет); $b - 3,9 - 4,3$ (квадруплет);
 $\nu - 1,9 - 2,2$ (синглет).

в) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$



δ , м. д.: $a - 1,1 - 1,3$ (дублет); $b - 1,7 - 1,8$ (мультиплет);
 $\nu - 3,2 - 3,6$ (дублет).

г) 



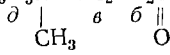
δ , м. д.: $a - 4,3$ (синглет); b — положение сигнала предсказать нельзя;
 $\nu - 3,7$ (синглет); ϵ — около 7.

д) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH}$



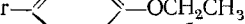
δ , м. д.: $a - 3,4$ (синглет); $b - 3,7$ (синглет); $\nu - 7$; $\epsilon - 10 - 11$.

е) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}-\text{CH}_3$



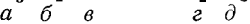
δ , м. д.: $a - 1,9 - 2,2$ (синглет); $b - 2,0 - 2,4$ (триплет);
 $\nu - 3,3 - 3,4$ (триплет); $\epsilon - 2,8 - 3,1$ (синглет); δ — около 7.

ж) $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_3$



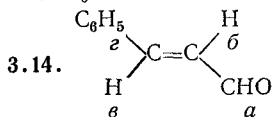
δ , м. д.: $a - 1,1 - 1,3$ (триплет); $b - 3,9 - 4,3$ (квадруплет); ν — около 7.

з) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCOOCH}_2\text{CH}_3$



δ , м. д.: $a - 0,8 - 1,4$ (триплет); $b - 1,7 - 2,0$ (мультиплет); $\nu - 4,1$ (триплет);
 $\epsilon - 3,9 - 4,3$ (квадруплет); $\delta - 1,1 - 1,3$ (триплет).

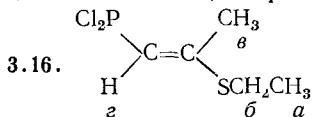
3.13. A_3MX .



δ , м. д.: $a - 9,8$; $b - 6,8$; $v - 7,6$; $z - 7,6$.

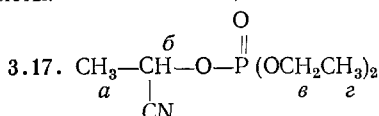
Изомер можно определить по величине константы спин-спинового взаимодействия протонов b и v , которая измеряется расстояниями в герцах между линиями 1—3 или 2—4 сигнала протона b .

3.15. 2,3,6 — ароматические протоны; 1,4,5 — алифатические протоны; n -дизамещенный бензол — 2; алифатические CH_2CH_2 — 4.

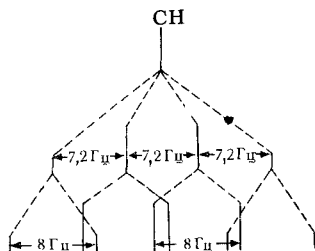


δ , м. д.: $a - 1,20$ (триплет); $b - 2,75$ (квадруплет); $v - 2,32$ (дублет), $J_{P-CH_3} = 3,2$ Гц; $z - 5,55$ (дублет, $J_{P-CH} = 29$ Гц).

В условиях двойного резонанса исчезает спин-спиновое взаимодействие с фосфором и сигналы олефинового протона и метильной группы превращаются в синглеты.



δ , м. д.: $a - 1,7$ (дублет); $b - 5,8$ (октет); $v - 4,17$ (октет); $z - 1,37$ (триплет)



3.18. $HOCH_2CH_2CH_2NH_2$

δ , м. д.: $a - 3,70$ (триплет); $b - 1,65$ (мультиплет); $v - 2,86$ (триплет); $z - 2,64$ (синглет).

После проведения реакции исчезает синглет NH_2 -группы. Сигнал CH_2-N смещается в слабое поле и становится мультиплетом. Сигнал $O-CH_2$ не изменяется. Появляются сигналы CH_2OP -группы: $CH_3 - 1,3$ м. д., $CH_2 - 4,1$ м. д. Следовательно, фосфорилирование идет по аминогруппе.

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 4

4.1. Бензотриазол: пик молекулярного иона нечетный, что соответствует содержанию одного атома азота. Пик $M+1$ появляется за счет изотопа ^{13}C — его интенсивность составляет $1,1 \cdot 7 \approx 8\%$ пика молекулярного иона. Пик $M+2$ соответствует содержанию одного атома серы ($^{34}S \approx 4\%$).

1-Хлор-2-нитробензол: нечетная молекулярная масса соответствует содержанию одного атома азота. Интенсивный пик $M+2$ ($\sim 24\%$ интенсивности пика молекулярного иона) определяется изотопом ^{37}Cl . Пик $M+1$ составляет 6% интенсивности молекулярного пика ($1,1 \cdot 6 \approx 6\%$).

Метилсалицилат: пик $M+1$ по интенсивности составляет $\sim 9\%$ ($1,1 \cdot 8$).

4.2.	m/e	Ион
	113	молекулярный ион (M)
	86	$(M - \text{HCN})^+$
	68	$[\text{NCCCH}_2\text{CO}]^+$
	45	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}]^+$
	40	$[\text{NCCCH}_2]^+$
	29	$[\text{C}_2\text{H}_5]^+$
	27	$[\text{HCN}]^+$

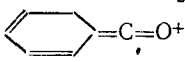
4.3. а)	m/e	Ион
	134	молекулярный ион
	119	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO}]^+$
	92	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]^+$
	91	$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2]^+$
	65	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_2)^+$
	51	$(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}_6\text{H}_5)^+$
	43	CH_3CO^+

б)	m/e	Ион
	73	$(M - \text{CH}_3)^+$
	55	$(M - \text{CH}_3 - \text{H}_2\text{O})^+$
	45	CH_3CHOH^+
	43	C_3H_7^+

4.4. В масс-спектре пентанона-2 должны наблюдаться интенсивные пики с m/e 71 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}^+$) и 43 (CH_3CO^+). Для пентанона-3 наиболее интенсивным пиком будет пик с m/e 57 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}^+$).

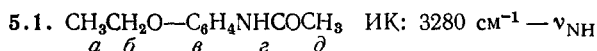
4.5. Основным пиком в спектре пропициклогексана будет пик $(M - \text{C}_3\text{H}_7)^+$.

4.6.

а)	m/e	Ион
	148	M
	120	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OH})=\text{CH}_2^+$
	106	
	105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}^+$
	77	C_6H_5^+
	51	C_4H_3^+
	43	C_3H_7^+
	28	C_2H_4^+ , CO^+

б)	m/e	Ион
	114	M (малоинтенсивный)
	85	$\text{C}_6\text{H}_{13}^+$
	71	$\text{C}_3\text{H}_{11}^+$
	43	C_3H_7^+
	29	C_2H_5^+
в)	m/e	Ион
	102	M^+
	87	$(M - \text{C}_3\text{H}_7)^+$
	59	$(M - 43)^+$
	43	C_3H_7^+
	31	CH_2OH^+

ОТВЕТЫ К ГЛАВЕ 5



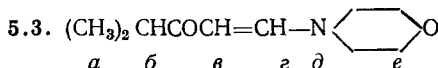
a	b	v	z	d	
					2970 см^{-1} } $\nu_{\text{C-H}}$ алифатические
					2850 см^{-1} } $\nu_{\text{C-H}}$ алифатические
					1660 см^{-1} — полоса «Амид I»
					1560 см^{-1} — полоса «Амид II»
					1605 см^{-1} } скелетные колебания аро-
					1510 см^{-1} } матического кольца
					1450 см^{-1} } $\delta_{\text{C-H}}$ алифатические
					1380 см^{-1} } $\delta_{\text{C-H}}$ алифатические
					830 см^{-1} — $\delta_{\text{C-H}}$ ароматические, неп-
					лоские (<i>п</i> -замещен-
					ные)

ПМР (δ , м. д.): $a - 1,38$ (триплет)
 $b - 4,00$ (квадруплет)
 $v - 6,83 - 7,41$
 $z - 7,91$
 $d - 2,12$ (синглет)

5.2. Интенсивная полоса поглощения в ИК-спектре при 1669 см^{-1} и сильное поглощение в области 3448 и 3077 см^{-1} говорят об амидной группировке. Длинноволновая широкая полоса в области $800 - 700 \text{ см}^{-1}$ также подтверждает группу NH (неплоские деформационные колебания NH).

Группа N—H подтверждается и спектрами ПМР — размытый сигнал при $\delta = 8,2$ м. д.

В спектре ПМР сигнал при $\delta = 3,2$ м. д. относится к протонам группы CH_2 у атома азота, при $\delta = 2,3$ м. д. — к группе CH_2 при $\text{C}=\text{O}$ и, наконец, сигнал с $\delta = 1,7$ м. д. принадлежит остальным метиленовым группам.



ПМР (δ , м. д.): $a - 1,1$ (дублет); $b - 2,55$ (мультиплет); $v - 5,2$ (дублет); $z - 7,5$ (дублет); $d - 3,3$ (триплет); $e - 3,8$ (триплет).

ν_{CH_3} , δ_{CH_3} , ν_{CH_2} , δ_{CH_2} , $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, ν_{CH} .

5.4. В ИК-спектре наблюдаются характеристические полосы поглощения групп $\text{C}\equiv\text{CH}$ ($2140, 3300 \text{ см}^{-1}$) и OH (3610 см^{-1}).

Спектр ПМР содержит сигналы протонов этих групп ($4,1$ м. д.—OH, $2,4$ м. д.— $\equiv\text{C}-\text{H}$). Ацетиленовый протон проявляется в виде дублета, т. е. он взаимодействует с одним протоном, следовательно, должен присутствовать фрагмент $\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Дублет при $1,4$ м. д. отвечает метильной группе рядом с метиновой группой. Метиновый протон дает мультиплет при $4,52$ м. д. Таким образом, структура соединения: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$.

5.5. Из ИК-спектров определяются группы OH (3400 см^{-1}) и CO (1712 см^{-1}). В УФ-спектре видна полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода алифатических кетон-ов ($\epsilon_{282} = 18$).

Синглет метильной группы ($2,2$ м. д.) и дублет другой метильной группы ($1,4$ м. д.) позволяют вывести структуру соединения: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COCH}_3$.



ИК: 3490 см^{-1} } ν_{NH_2}
 3400 см^{-1} } ν_{NH_2}
 ПМР (δ , м. д.): $a - 1,35$ (триплет)
 $b - 3,93$ (квадруплет)
 $v - 6,3 - 6,7$
 $z - 3,30$

- 5.7. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ ИК: 2940 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$
 $\begin{matrix} a & b & & v \\ & & & 1708 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{C=O}} \\ & & & 1460 \text{ cm}^{-1} \\ & & & 1380 \text{ cm}^{-1} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} a \\ b \\ v \end{matrix}} \right\} \delta_{\text{C-H}}$
 ПМР (δ , м. д.): a — 1,05 (триплет)
 b — 2,47 (квадруплет)
 v — 2,13 (синглет)
 УФ: поглощение вызвано переходом $n \rightarrow \pi^*$ -карбонильной группы.
- 5.8. $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ИК: 2940 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$
 $\begin{matrix} a & b & v \\ & & 2240 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{C}\equiv\text{N}} \\ & & 1440 \text{ cm}^{-1} - \delta_{\text{CH}_2} \end{matrix}$
 ПМР (δ , м. д.): a — 3,53 (триплет)
 b — 2,23
 v — 2,58
- 5.9. $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ИК: 3280 cm^{-1} — ν_{OH}
 $\begin{matrix} a & b & v \\ & & 2940 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{C-H}} \\ & & 1460 \text{ cm}^{-1} - \delta_{\text{C-H}} \\ & & 1375 \text{ cm}^{-1} \\ & & 1355 \text{ cm}^{-1} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} a \\ b \\ v \end{matrix}} \right\} \delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$
 ПМР (δ , м. д.): a — 1,20 (дублет)
 b — 4,0 (мультиплет)
 v — 1,6
 Масс-спектр: m/e 45 — CH_3CHOH^+ , 27 — C_2H_3^+ .
- 5.10. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ИК: 3330 cm^{-1} — ν_{OH}
 $\begin{matrix} a & b & v & z \\ & & 2940 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{C-H}} \\ & & 1460 \text{ cm}^{-1} \\ & & 1380 \text{ cm}^{-1} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} a \\ b \\ v \\ z \end{matrix}} \right\} \delta_{\text{C-H}}$
 ПМР (δ , м. д.): a — 0,92 (триплет)
 b — 1,57 (мультиплет)
 v — 3,58 (триплет)
 z — 2,28
 Масс-спектр: m/e 60 — M^+ ; 59 — $(\text{M} - \text{H})^+$;
 42 — $(\text{M} - \text{H}_2\text{O})^+$; 31 — CH_2OH^+ ;
 29 — C_2H_5^+
- 5.11. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ ИК: 2980 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$
 $\begin{matrix} a & b & v \\ & & 1563 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{asNO}_2} \\ & & 1385 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{sNO}_2} \\ & & 1470 \text{ cm}^{-1} \\ & & 1440 \text{ cm}^{-1} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} a \\ b \\ v \end{matrix}} \right\} \delta_{\text{C-H}}$
 ПМР (δ , м. д.): a — 1,03 (триплет)
 b — 2,07 (мультиплет)
 v — 4,38 (триплет)
 УФ: полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода нитрогруппы
- 5.12. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCN}$ ИК: 2960 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$
 $\begin{matrix} a & b \\ & 2230 \text{ cm}^{-1} - \nu_{\text{C}\equiv\text{N}} \\ & 1460 \text{ cm}^{-1} - \delta_{\text{C-H}} \\ & 1390 \text{ cm}^{-1} \\ & 1370 \text{ cm}^{-1} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}} \right\} \delta_{\text{C}(\text{CH}_3)_2}$
 ПМР (δ , м. д.): a — 1,33 (дублет)
 b — 2,72 (мультиплет)

5.13. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ИК: 2870 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$
 $\begin{matrix} a & b & c \\ & & \end{matrix}$
 2220 cm^{-1} — $\nu_{\text{C=N}}$
 1465 cm^{-1} } $\delta_{\text{C-H}}$
 1420 cm^{-1} }
 1380 cm^{-1} — δ_{CH_3}

ПМР (δ , м. д.): a — 3,40 (синглет)
 b — 3,62 (триплет)
 c — 2,62 (триплет)

5.14. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ ИК: 3310 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$
 $\begin{matrix} b & a \end{matrix}$
 3058 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ ароматические
 2083 cm^{-1} — $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$

1600 cm^{-1} } скелетные колебания бензольного
 1575 cm^{-1} } кольца
 1490 cm^{-1} }
 1445 cm^{-1} }

758 cm^{-1} } $\delta_{\text{C-H}}$ аром. непlosкие (монозамещен-
 690 cm^{-1} } ного бензольного кольца)

ПМР (δ , м. д.): a — 3,05 (синглет)
 b — ~ 7,4

УФ: полоса с $\lg \epsilon > 4$ относится к сопряженной системе,
 полоса с $\lg \epsilon \sim 2,5$, имеющая колебательную струк-
 туру, — бензольная полоса.

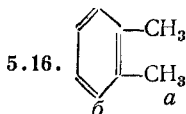
5.15. $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2\text{CH}_3$ ИК: 3030 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ ароматические
 $\begin{matrix} b & a \end{matrix}$
 2940 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ алифатические

1600 cm^{-1} } скелетные колебания бензольного
 1500 cm^{-1} } кольца
 1455 cm^{-1} }

745 cm^{-1} } $\delta_{\text{C-H}}$ аром. непlosкие (монозамещен-
 695 cm^{-1} } ные бензольного кольца)

ПМР (δ , м. д.): a — 1,25 (триплет)
 b — 2,68 (квадруплет)
 c — 7,2

УФ: бензольное кольцо.



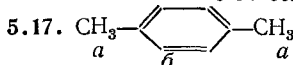
ИК: 3012 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ ароматические
 2924 cm^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ алифатические

1600 cm^{-1} } скелетные колебания бензольного кольца
 1500 cm^{-1} }
 1460 cm^{-1} } δ_{CH_3}
 1380 cm^{-1} }

740 cm^{-1} — $\delta_{\text{C-H}}$ аром. непlosкие (*орто*-замещенного
 бензольного кольца)

ПМР (δ , м. д.): a — 2,25 (синглет)
 b — 7,1

УФ: бензольное кольцо.



ИК: 2985 cm^{-1} } $\nu_{\text{C-H}}$ алифатические
 2941 cm^{-1} }
 1504 cm^{-1} — скелетные колебания бензольного
 кольца

1460 cm^{-1} } δ_{CH_3}
 1375 cm^{-1} }

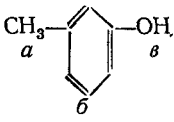
795 cm^{-1} — $\delta_{\text{C-H}}$ аром. непlosкие (*пара*-
 замещенного бензольного коль-
 ца)

ПМР (δ , м. д.): a — 2,30
 b — 7,1

УФ: бензольное кольцо.

- 5.18. $C_6H_5CH_2OH$ ИК: 3330 cm^{-1} — ν_{OH}
 $\begin{matrix} a & b & v \end{matrix}$
 3030 cm^{-1} — ν_{C-H} ароматические
 2860 cm^{-1} — ν_{C-H} алифатические
 1610 cm^{-1} } скелетные колебания бензольного кольца
 1500 cm^{-1} }
 1450 cm^{-1} }
 ПМР (δ , м. д.): a — 7,28
 b — 4,58
 v — 2,43

УФ: поглощение алкилбензолов.

- 5.19.  ИК: 3330 cm^{-1} — ν_{OH}
 1600 cm^{-1} } скелетные колебания бензольного
 1500 cm^{-1} } кольца
 1460 cm^{-1} }
 850 cm^{-1} } δ_{C-H} аром. неплоские (*мета*-за-
 775 cm^{-1} } мещение бензольного кольца)
 685 cm^{-1} }
 ПМР (δ , м. д.): a — 2,25
 b — 7
 v — 5,67

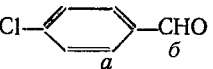
УФ: полоса, характерная для фенолов.

- 5.20. $C_6H_5OCH_3$ ИК: 3020 cm^{-1} — ν_{C-H} ароматические
 $\begin{matrix} b & a \end{matrix}$
 2940 cm^{-1} } ν_{C-H} алифатические
 2857 cm^{-1} }
 1600 cm^{-1} } скелетные колебания бензольного кольца
 1500 cm^{-1} }
 755 cm^{-1} } δ_{C-H} аром. неплоские (монозамещение
 695 cm^{-1} } бензольного кольца)
 ПМР (δ , м. д.): a — 3,78
 b — 7

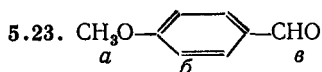
УФ: поглощение, характерное для системы C_6H_5O-

- 5.21. C_6H_5CHO ИК: 3030 cm^{-1} — ν_{C-H} ароматические
 $\begin{matrix} a & b \end{matrix}$
 2793 cm^{-1} } ν_{C-H} алифатические
 2755 cm^{-1} }
 1700 cm^{-1} — $\nu_{C=O}$
 1600 cm^{-1} } скелетные колебания ароматического кольца
 1582 cm^{-1} }
 1450 cm^{-1} }
 ПМР (δ , м. д.): a — ~ 7,8
 b — 10,0

УФ: полоса 330 нм — $n \rightarrow \pi^*$ -переход в карбонильной группе. Полоса ~ 280 нм — запрещенный $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход («бензольная полоса»); полоса 240 нм — $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход

- 5.22.  ИК: 3050 cm^{-1} — δ_{C-H} ароматические
 2780 cm^{-1} — ν_{C-H} алифатические
 1690 cm^{-1} — $\nu_{C=O}$
 1600 cm^{-1} } скелетные колебания бензольного
 1480 cm^{-1} } кольца
 830 cm^{-1} — δ_{C-H} аром. неплоские (*пара*-за-
 мещение бензольного кольца)
 ПМР (δ , м. д.): a — 7,6
 b — 9,97

УФ: плечо 292 нм — $n \rightarrow \pi^*$ -переход в альдегидной группе.



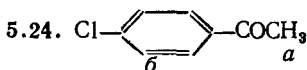
ИК: 2940 см^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ алифатические
 2820 см^{-1}
 2760 см^{-1} } $\nu_{\text{C-H}}$ альдегидные
 1690 см^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$
 1595 см^{-1}
 1580 см^{-1}
 1460 см^{-1} } скелетные колебания бензольного кольца

825 см^{-1} — $\delta_{\text{C-H}}$ аром. неплоские (*para*-замещение бензольного кольца)

ПМР (δ , м. д.): a — 3,87
 b — 7,4
 v — 9,87

УФ: полоса ~ 330 нм — $n \rightarrow \pi^*$ -переход в альдегидной группе.

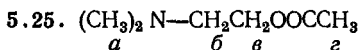
Масс-спектр: m/e — 136 — M^+ , 135 — $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$,
 77 — C_6H_5^+ , 76 — C_6H_4^+ , 51 — C_4H_3^+ , 29 — CH_3O^+ .



ИК: 3100 см^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ ароматические
 1630 см^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$
 1600 см^{-1}
 1500 см^{-1} } скелетные колебания бензольного кольца

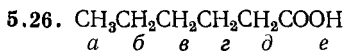
ПМР (δ , м. д.): a — 2,58
 b — 7,7

УФ: полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 340$ нм ($\lg \epsilon = 1,8$) — $n \rightarrow \pi^*$ -переход в карбонильной группе;
 полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 280$ нм ($\lg \epsilon = 2,8$) — запрещенный $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход;
 полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 250$ нм ($\lg \epsilon = 4,1$) — $\pi \rightarrow \pi^*$ -переход.



ИК: 2967 см^{-1} } $\nu_{\text{C-H}}$ алифатические
 2817 см^{-1} }
 2780 см^{-1} — $\nu_{\text{C-H}}$ в N-CH_3
 1748 см^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$
 1460 см^{-1}
 1370 см^{-1} } $\delta_{\text{C-H}}$ алифатические
 1235 см^{-1} } колебания, связанные с группой C-O-C
 1042 см^{-1} }

ПМР (δ , м. д.): a — 2,22 (синглет)
 b — 2,45 (триплет)
 v — 4,05 (триплет)
 e — 1,95 (синглет)



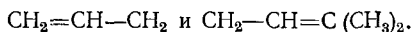
ИК: 3300 — 2500 см^{-1} — ν_{OH} связанная
 1709 см^{-1} — $\nu_{\text{C=O}}$
 1300 — 1150 см^{-1} — колебания, связанные с группой C-O-H

940 см^{-1} — δ_{OH} неплоские

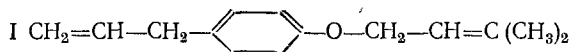
ПМР (δ , м. д.): a — 0,9 (триплет)
 b —
 v — { 1,5 (мультиплет)
 z — }
 d — 2,3 (триплет)
 e — 10,5 (синглет)

Масс-спектр: m/e — 116 — M^+ , 73 — $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}^+$, 60 — $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})_2^+$,
 57 — C_4H_9^+ , 45 — COOH^+ , 43 — C_3H_7^+ ,
 29 — C_2H_5^+ .

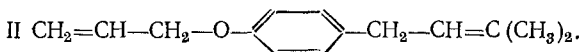
5.27. По ИК-спектру идентифицируются две двойные связи — $\text{CH}=\text{CH}_2$ (1640 см^{-1}) и $-\text{CH}=\text{C}$ или $\text{C}=\text{C}$ (1675 см^{-1}), бензольное кольцо ($1610, 1510 \text{ см}^{-1}$) и группировка $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}$ ($1240, 1010 \text{ см}^{-1}$). В ПМР-спектре по сигналу ароматического кольца идентифицируется *para*-замещенное бензольное кольцо ($\delta, \text{ м. д.} = 6,87; 6,93$). Согласно интенсивностям сигналов в соединении имеются две CH_3 -группы, три CH_2 -группы и две группы CH . На основании этого и мультиплетности сигналов можно предположить фрагменты



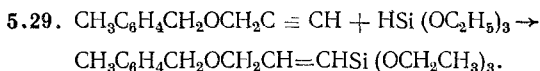
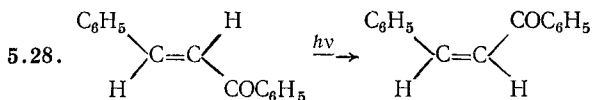
Следовательно, для диктагмина можно предположить структуры



или



Истинная структура I.



ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ЧАСТОТ ПОГЛОЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП АТОМОВ

В таблицах приводятся значения частот групповых колебаний в см^{-1} и $\mu\text{м}$. Интенсивности полос оцениваются качественно (оч. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, пер. — переменная). Там, где это возможно, приводятся значения кажущегося молярного коэффициента поглощения ϵ^a .

Таблица 1

Алканы

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
— CH_3	2975—2950	3,36—3,39	с. (70)	$\nu_{as} \text{CH}_3$ $\nu_s \text{CH}_3$; в— OCH_3 2830—2815 ($\epsilon^a=35-75$); в $\text{N}-\text{CH}_3$ 2820—2730 ($\epsilon^a=15-21$)
	2885—2860	3,47—3,50	с. (30)	
C (CH_3) ₂	1470—1435	6,80—6,97	ср. (<15)	$\delta_{as} \text{CH}_3$ $\delta_s \text{CH}_3$ $\delta_s \text{CH}_3$; дублет примерно одинаковой интен- сивности скелетные колебания
	1385—1370	7,22—7,30	с. (15)	
	1385—1370	7,22—7,30	с. }	
	1370—1365	7,30—7,33	с. }	
C (CH_3) ₃	1175—1165	8,51—8,58	с. (15)	то же то же дублет; отношение интен- сивности 1:2 скелетные колебания то же
	1170—1140	8,55—8,77	с.	
	840—790	11,90—12,66	ср.	
	1395—1385	7,17—7,22	ср. }	
	1365	7,33	с. }	
— CH_2 —	1255—1245	7,97—8,03	с.	$\nu_{as} \text{CH}_2$ $\nu_s \text{CH}_2$ CH_2 ножничное
	1250—1200	8,00—8,33	с.	
	2940—2915	3,40—3,45	с. (75)	
— CH_2 — в циклопро- пане	2870—2845	3,49—3,52	с. (45)	$\nu_{as} \text{CH}_2$ $\nu_s \text{CH}_2$ CH_2 ножничное
	1480—1440	6,76—6,94	ср. (8)	
	3080—3040	3,25—3,29	ср.	$\nu_{as} \text{CH}_2$
	1020—1000	9,80—10,00	ср.	скелетное

	ν , см^{-1}	λ , мкм	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
$-(\text{CH}_2)_n-$	750—720	13,33—13,89	с.	$(\text{CH}_2)_n$ маятниковое; в твердом состоянии иногда дублет; имеется при $n \geq 4$
	1350—1180	7,40—8,48	сл.	
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	2900—2880	3,45—3,47	сл.	ν_{CH} } практически не используются δ_{CH} }
	1340	7,46	сл.	

Таблица 2

Алкены

	ν , см^{-1}	λ , мкм	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
--	--------------------------	--------------------------	--------------------------------	------------

а) Колебания CH

CHR=CH ₂	3095—3010	3,29—3,32	ср. (30)	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$
	2975	3,37	ср.	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$
	3040—3010	3,29—3,32	ср.	$\nu_{\text{C-H}}$
	1850—1800	5,41—5,56	ср. (30)	обертон
	1420—1410	7,04—7,09	ср. (10—20)	δ_{CH_2} плоские
	1300—1290	7,69—7,75	пер.	$\delta_{\text{C-H}}$ плоские
	995—985	10,05—10,15	с. (50)	$\delta_{\text{C-H}}$ неплоские
	915—905	10,93—11,05	с. (110)	δ_{CH_2} неплоские
RR'C=CH ₂	3095—3075	3,23—3,25	ср.	ν_{CH_2}
	1800—1750	5,56—5,62	ср. (30)	обертон
	1420—1410	7,04—7,09	ср. (10—20)	δ_{CH_2} плоские
	895—885	11,17—11,30	с. (100—150)	δ_{CH_2} неплоские
CHR=CHR' (цис)	3040—3010	3,20—3,32	ср.	$\nu_{\text{C-H}}$
	1420—1400	7,04—7,14	ср. (10—20)	$\delta_{\text{C-H}}$ плоские
	730—665	13,70—15,04	ср. (40)	$\delta_{\text{C-H}}$ неплоские
CHR=CHR' (транс)	3040—3010	3,29—3,32	ср.	$\nu_{\text{C-H}}$
	1310—1290	7,63—7,75	сл.	$\delta_{\text{C-H}}$ плоские
	980—960	10,20—10,42	с. (100)	$\delta_{\text{C-H}}$ неплоские
CRR'=CHR''	3040—3010	3,29—3,32	ср.	$\nu_{\text{C-H}}$
	850—790	11,76—12,66	с. (40)	$\delta_{\text{C-H}}$ неплоские

	ν , см^{-1}	λ , мкм	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
б) Колебания C=C				
C=C несопряж.	1680—1620	5,95—6,17	пер.	
CHR=CH ₂	1645—1640	6,08—6,10	ср. (40)	
CRR'=CH ₂	1660—1640	6,02—6,10	ср. (35)	
CHR=CHR' <i>цис</i>	1665—1635	6,01—6,12	ср. (10)	
CHR=CHR' <i>транс</i>	1675—1665	5,97—6,00	сл. (2)	
CRR'=CHR''	1675—1665	5,97—6,00	пер.	
CRR'=CR''R'''	1690—1670	5,92—5,99	сл.	
Диены	1650	6,06		
	1600	6,25		
Полиены	1650—1580	6,06—6,33		широкая полоса
C=C, сопряженная с фенилом	~1625	~6,16	с.	повышенная интенсивность
C=C, сопряженная с C=O	1660—1580	6,02—6,33	с.	повышенная интенсивность

Таблица 3

Алкины и аллены

	ν , см^{-1}	λ , мкм	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
RC≡CH	3310—3300	3,02—3,03	с. (100)	$\nu_{\text{C-H}}$
	2140—2100	4,67—4,76	сл. (5)	$\nu_{\text{C=C}}$
	700—600	14,29—16,67		$\delta_{\text{C-H}}$
RC≡CR'	2260—2190	4,43—4,57	сл. (1)	$\nu_{\text{C=C}}$; не проявляется при высокой симметрии; ацетиленовые соединения имеют также полосы при 1750 и 1300—1200 см^{-1}
C=C=C	1970—1950	5,08—5,13	ср.	расщепляется при конечном положении и при присоединении к электроноакцепторным группам
	1060	9,43	ср.	$\delta_{\text{C-H}}$; появляется только при конечном положении
	850	11,76	ср.	

Ароматические соединения

ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{км}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
--------------------------	----------------------------	--------------------------------	------------

а) Колебания ароматического кольца

1625—1575	6,16—6,35	пер.	обычно ближе к 1600 обычно ближе к 1500 для сопряженных систем полоса интенсивна
1525—1475	6,56—7,78	пер.	
1590—1575	6,29—6,36	пер.	
1465—1440	6,38—6,94	пер.	

б) Валентные колебания СН

3080—3030	3,25—3,30	ср. (<60)	обычно несколько полос
-----------	-----------	-----------	------------------------

в) Плоские деформационные колебания СН

Монозамещенные, 1,3-, 1,2,3- и 1,3,5-замещенные	1175—1125	8,51—8,89	сл.	отсутствуют у 1,3,5-замещенных
	1110—1070	9,01—9,35	сл.	
1,2-, 1,4- и 1,2,4-замещенные	1070—1000	9,35—10,00	сл.	
1,2-, 1,2,3- и 1,2,4-замещенные	1225—1175	8,17—8,51	сл.	
	1125—1090	8,89—9,17	сл.	
1070—1000	9,35—10,00	сл.		
1000—960	10,00—10,42	сл.		

г) Неплоские деформационные колебания С—Н

Монозамещенные	770—730	12,99—13,70	с.
	710—690	14,08—14,49	с.
1,2-замещенные	770—735	12,99—13,61	с.
1,3-замещенные	900—860	11,11—11,63	ср.
	810—750	12,35—13,33	с.
	725—680	13,74—14,71	ср.
1,4- и 1,2,3,4-замещенные	860—800	11,63—12,50	с.
1,2,3-замещенные	800—770	12,50—12,99	с.
	720—685	13,89—14,60	ср.
1,2,4-замещенные	860—800	11,63—12,50	с.
	900—860	11,11—11,63	ср.

	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{мкм}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
1, 3, 5-замещенные	900—860 865—810 730—675	11,11—11,63 11,56—12,35 13,70—14,81	ср. с. с.	
1, 2, 3, 5-, 1, 2, 4, 5- и 1, 2, 3, 4, 5- замещенные	900—860	11,11—11,63	ср.	

В области 2000—1600 см^{-1} все ароматические соединения имеют группу слабых полос (обертон и составные частоты), число и положение которых определяются типом замещения бензольного кольца

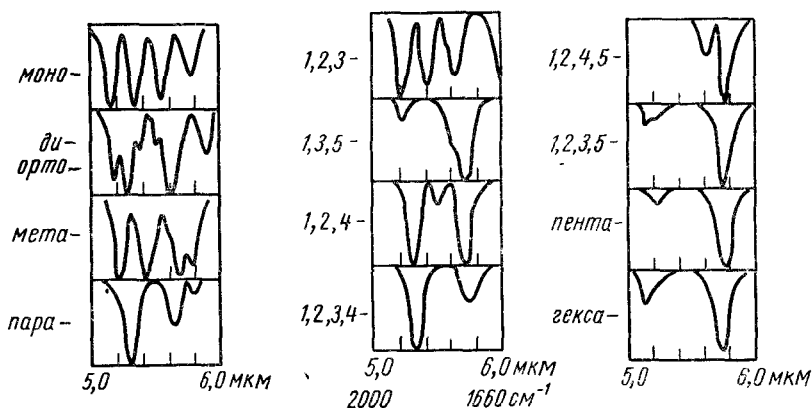


Таблица 5

Спирты и фенолы

	$\nu, \text{см}^{-1}$	$\lambda, \text{мкм}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
а) Валентные колебания ОН				
Свободная группа ОН	3670—3580	2,73—1,79	пер. (30—100)	узкая полоса
Межмолекулярная водородная связь: димеры	3550—3450	2,82—2,90	пер.	узкая полоса; интенсивность уменьшается с разведением растворов
полиассоциаты	3400—3200	2,94—2,13	с.	широкая полоса; интенсивность уменьшается с разбавлением растворов

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
Внутримолекулярная водородная связь	3590—3420	2,79—2,92	пер. (50—100)	узкая полоса; не меняет интенсивность при разбавлении растворов
Хелаты	3200—2500	3,13—4,00	сл.	очень широкая; не меняет интенсивность при разбавлении растворов

б) Колебания, связанные с группой С—О—Н

Первичные спирты	1075—1000	9,30—10,00	с. (60—200)	широкая
	1350—1260	7,40—7,94	с.	
Вторичные спирты	1125—1030	8,93—9,71	с.	широкая
	1350—1260	7,41—7,94	с.	
Третичные спирты	1170—1100	8,55—9,09	с.	широкая
	1410—1310	7,09—7,63	с.	
Фенолы	1230—1140	8,13—8,77	с.	-
	1410—1310	7,09—7,63	с.	

Таблица 6

Простые эфиры

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
Алифатические: а) $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	1150—1060	8,70—9,43	с. (>200)	
б) $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$	920—800	10,87—12,50	с. (>200)	
Ароматические и винильные $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$	1270—1230	7,87—8,13	с. (>200)	
	1075—1020	9,30—9,80	с.	
Циклические эфиры: а) эпексисоединения	1260—1240 950—860 865—750	7,94—8,07 10,53—11,63 11,56—13,32	с. (>200) пер. ср.	для <i>транс</i> -соединений для <i>цис</i> -соединений
б) эфиры с большими циклами	1140—1070	8,77—9,35	с. (>200)	группа из 4 или 5 полос
Кетали, ацетали $\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$	1200—1040	8,34—9,62		

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
Перекиси:	890—830	11,24—12,05	оч. с.	
а) алифатические				
б) ароматические	~1000	~10	сл.	

Дополнительные полосы метоксигруппы

Alk — OCH ₃	2830—2815	3,53—3,55	ср. (50)	ν_s CH ₃
Ar — OCH ₃	~2850	~3,51	ср.	ν_s CH ₃

Таблица 7

Кетоны

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
а) Колебания карбонильной группы				
Алифатические —H ₂ C—CO—CH ₂ —	1725—1700	5,80—5,88	с. (300—600)	Интенсивность полосы C=C (1650—1600 см^{-1}) повышена
α , β -Непредельные C=C—CO	1695—1660	5,90—6,02	с.	
α , β - α' , β' -Непредельные C=C—CO—C=C	1670—1660	5,99—6,02	с.	
Циклогептаноны	1715—1700	5,83—5,88	с.	
Циклогексаноны	1720—1700	5,81—5,88	с.	
Циклопентаноны	1750—1740	5,71—5,75	с.	
Циклобутаноны	1780—1760	5,62—5,68	с.	
Арилалкилкетоны Ar—CO—R	1700—1680	5,88—5,95	с.	
Диарилкетоны	1670—1660	5,99—6,02	с.	
α -Галогенозамещенные CX—CO	1745—1725	5,72—5,80	с.	
α , α' -Дигалогенозамещенные CX—CO—CX	1765—1745	5,67—5,72	с.	
α -Дикетоны —CO—CO—	1730—1710	5,78—5,85	с.	
β -Дикетоны CO—CH ₂ —CO:				
а) енольная форма	1640—1535	6,10—6,52	с.	имеется широкая полоса ν_{OH} в области 3200—2700 см^{-1}
б) кетонная форма	~1720	~5,81	с.	иногда дублет

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
$-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ (или NH_2)	1640—1535	6,10—6,52	с.	имеется полоса связанных OH или NH
$-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{OR}$ $-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ (<i>орто</i>) (или NH_2)	~ 1640 1655—1610	$\sim 6,10$ 6,04—6,21	с. с.	
$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}$ $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$	1725—1705 1745—1725	5,80—5,87 5,73—5,80	с. с.	имеется полоса ν_{OH} или ν_{NH_2} с водородной связью
Хиноны: а) две группы CO в одном и том же цикле	1690—1655	5,92—6,04	с.	
б) две группы CO в разных циклах	1655—1635	6,04—6,12	с.	
Трололоны	1620—1600	6,17—6,25	с.	

б) Другие колебания

CH_3CO	1360—1355	7,35—7,38	с.	δ_{CH_3} δ_{CH_2}
$-\text{CH}_2-\text{CO}-$	1435—1405	6,97—7,12	с.	
Диалкилкетоны	1325—1215	7,55—8,23	ср.	обертон $\nu_{\text{C}=\text{O}}$
Ариалкилкетоны	1225—1075	8,17—9,30	ср.	
Все кетоны	3550—3200	2,82—3,13	сл.	

Таблица 8

Альдегиды

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность	Примечание
а) Колебания карбонильной группы				
Предельные алифатические $-\text{CH}_2-\text{CHO}$	1740—1720	5,75—5,81	с.	имеется полоса ν_{OH} с внутримолекулярной водородной связью
α, β -Непредельные $\text{C}=\text{C}-\text{CHO}$	1705—1685	5,78—5,93	с.	
Сопряженные полиеновые $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CHO}$	1680—1660	5,95—6,02	с.	
Ароматические ArCHO	1715—1695	5,83—5,90	с.	
$-\text{C}(\text{OH})=\text{C}-\text{CHO}$	1670—1645	5,99—6,08	с.	

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность	Примечание
б) Другие колебания				
СНО	2880—2650	3,47—3,77	сл. или ср.	могут быть две полосы: $\nu_{\text{СН}}$ и $\nu_{\text{обертон}}$ или составная часть $\delta_{\text{С-Н}}$
Алифатические альдегиды	975—780	10,26—12,82	ср.	
	1440—1325	6,94—7,55	ср.	
Ароматические альдегиды	1415—1350	7,07—7,41	ср.	
	1320—1260	7,58—7,94	ср.	
	1230—1160	8,13—8,62	ср.	

Таблица 9

Карбоновые кислоты

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
--	--------------------------	---------------------------	-----------------------------	------------

а) Колебания карбонильной группы

Предельные алифатические — CH_2 — COOH : мономер	~ 1760	$\sim 5,68$	с. (~ 1500)
	димер	1725—1700	5,80—5,88
α, β -Непредельные $\text{C}=\text{C}$ — COOH : мономер	~ 1720	$\sim 5,81$	с.
	димер	1715—1680	5,83—5,95
Ароматические ArCOOH : мономер	~ 1720	$\sim 5,81$	с.
	димер	1700—1680	5,88—5,95
Кислоты с внутримолекулярной водородной связью	1680—1650	5,95—6,06	с.
α -Галогенкислоты — CHX — COOH	1740—1715	5,75—5,83	с.

б) Колебания OH -группы

Свободная группа OH	3550—3500	2,82—2,86	ср.	ν_{OH} широкая полоса, может быть группа полос широкая полоса не- плоских деформаци- онных колебаний OH
Связанная группа OH	3300—2500	3,00—4,00	сл.	
Любая группа OH	955—890	10,47—11,24	пер.	

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
в) Другие колебания				
Твердые жирные кислоты —COOH	1350—1180	7,40—8,48	сл.	колебания CH_2 , группа полос, число полос дает сведения о длине углеродной цепи составные частоты
	1440—1395	6,94—7,17	сл. }	
	1320—1210	7,58—8,26	с. }	
г) Соли кислот				
—COO ⁻	1610—1550	6,21—6,45	с.	асимметричные валентные колебания симметричные валентные колебания
	1420—1300	7,04—7,69	ср.	

Таблица 10

Сложные эфиры и лактоны

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
а) Колебания карбонильной группы				
Предельные алифатические эфиры —CH ₂ —COOR	1750—1735	5,71—5,76	с. (500—1000)	имеется сильная полоса $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ при 1690—1650 см^{-1} β -кетонная $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ при 1750 см^{-1} широкая, очень сильная полоса $\text{C}=\text{C}$ при 1630 см^{-1} имеется полоса хелатной OH (или NH ₂)
α , β -Непредельные —C=C—COO—R	1730—1715	5,78—5,83	с.	
Ароматические Ar—COO—R	1730—1715	5,78—5,83	с.	
Виниловые эфиры и эфиры фенолов —COO—C=C и —COO—Ar	1800—1770	5,56—5,65	с.	
α -Кетозэфиры и α -Дизэфиры	1755—1740	5,70—5,75	с.	
β -Кетозэфиры: кетонная форма	~1735	~5,76	с.	
енольная форма	1655—1635	6,04—6,12	с.	
γ - и последующие кетозэфиры и дизэфиры	1750—1735	5,71—5,76	с.	
о-Окси- или о-аминоароматические сложные эфиры	1690—1670	5,92—5,99	с.	
β -Лактоны	~1825	~5,48	с.	
γ -Лактоны, насыщенные	1780—1760	5,65—5,68	с.	

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
γ -Лактоны, α, β -не- предельные	1760—1740	5,68—5,75	с.	полоса может быть рас- щеплена
γ -Лактоны, β, γ -не- предельные	1805—1785	5,54—5,60	с.	
δ -Лактоны, насы- щенные	1750—1735	5,71—5,76	с.	
δ -Лактоны, α, β -не- предельные	~1720	~5,81	с.	
δ -Лактоны, γ, δ -не- предельные	~1760	~5,68	с.	
α -Галоген				во всех типах эфиров происходит повыше- ние частоты карбо- нильной группы на 10—40 см^{-1}

б) Колебания с участием связи С—О

Формиаты HCOOR	1200—1180	8,33—8,48	с.
Ацетаты CH_3COOR	1250—1230	8,00—8,13	с.
Ацетаты фенолов и виниловых спир- тов	1220—1200	8,20—8,33	с.
Пропионаты и выс- шие эфиры	1200—1170	8,33—8,55	с.
Эфиры:			
α, β -Непредель- ных алифати- ческих кислот	1310—1250	7,63—8,00	с.
ароматических кислот	1180—1130	8,48—8,85	с.
	1300—1250	7,69—8,00	с.
	1150—1100	8,70—9,09	с.

Таблица 11

Ангидриды кислот, галогенангидриды кислот, перекиси

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсив- ность	Примечание
а) Колебания карбонильной группы				
Ангидриды ациклические насыщенные	1840—1800	5,44—5,56	с.	$\Delta\nu = 59—70 \text{ см}^{-1}$
Ангидриды ациклические сопряженные	1780—1740	5,62—5,75	с.	
	1820—1780	5,50—5,62	с.	
	1760—1720	5,68—5,81	с.	
Ангидриды с пятичлен- ным циклом насыщен- ные	1870—1830	5,35—5,46	с.	
	1800—1760	5,65—5,68	с.	
Ангидриды с пятичлен- ным циклом сопряжен- ные	1850—1810	5,41—5,53	с.	
	1795—1740	5,57—5,75	с.	
Ангидриды с шестичлен- ным циклом насыщен- ные	~1800	~5,56	с. }	
	~1750	~5,71	с. }	

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{км}$	Интенсивность	Примечание
Ангидриды с шестичленным циклом α, β -ненасыщенные	~ 1780 ~ 1735	$\sim 5,62$ $\sim 5,77$	с. с.	$\Delta\nu = 45 \text{ см}^{-1}$, при эндодвойной связи $\Delta\nu = 75 \text{ см}^{-1}$ при экзодвойной связи
Галогенангидриды насыщенных кислот	1815—1785	5,51—5,60	с.	
Галогенангидриды ненасыщенных кислот	1800—1770	5,56—5,65	с.	
Перекиси жирного ряда	1820—1810	5,50—5,53	с.	
$\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}$	1800—1780	5,56—5,62	с.	
Перекиси ароматического ряда ArCOOOCOAr	1805—1780	5,54—5,62	с.	
	1785—1755	5,60—5,70	с.	

б) Другие колебания

Ангидриды ациклические	1175—1045	8,51—9,57	с.
Ангидриды циклические	1310—1210	7,63—8,26	с.
Перекиси	890—830	11,24—12,05	сл.

Таблица 12

Амиды кислот

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{км}$	Интенсивность	Примечание
--	--------------------------	----------------------------	---------------	------------

а) Валентные колебания NH

Первичные амиды: свободная группа NH_2	3540—3480	2,83—2,88	с.	
	3420—3380	2,92—2,96	с.	
	3360—3320	2,97—3,01	ср.	
	3220—3180	3,11—3,15	ср.	
Вторичные амиды: свободная NH (<i>цис</i>)	3440—3420	2,91—2,93	с.	
	свободная NH (<i>транс</i>)	3460—3440	2,89—2,91	с.
	связанная NH (<i>цис</i>)	3180—3140	3,15—3,19	ср.
	связанная NH (<i>транс</i>)	3330—3270	3,00—3,06	ср.
	связанная NH (<i>цис</i> и <i>транс</i>)	3100—3070	3,23—3,26	сл.

б) Полоса «Амид B» (полоса поглощения $\text{C}=\text{O}$)

Первичные амиды: твердые	~ 1650	$\sim 6,06$	с.
	разбавленные растворы	~ 1690	с.
Вторичные амиды: твердые	1680—1630	5,95—6,14	с.
	разбавленные растворы	1700—1665	5,88—6,01
Третичные амиды (твердые и разбавленные растворы)	1670—1630	5,99—6,14	с.

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность	Примечание
β -Лактамы моноциклические	1760—1730	5,68—5,78	с.	для разбавленных растворов
β -Лактамы циклические конденсированные	1780—1770	5,62—5,65	с.	
γ -Лактамы моноциклические	~1700	~5,88	с.	
γ -Лактамы циклические конденсированные	1750—1700	5,71—5,88	с.	
Лактамы с большими циклами	~1680	~5,95	с.	для разбавленных растворов
Производные мочевины:				
—NH—CO—NH—	~1660	~6,02	с.	
—CO—NH—CO	1790—1720	5,59—5,81	с.	
	1710—1670	5,85—5,99	с.	
Уретаны	1735—1700	5,76—5,88	с.	
Карбаматы	1710—1690	5,85—5,92	с.	

в) Полоса «Амид II» (составные частоты деформационных колебаний NH и колебаний C—N)

Первичные амиды:				
твердые	1650—1620	6,06—6,17	с.	
разбавленные растворы	1620—1590	6,17—6,31	с.	
Вторичные нециклические амиды:				
твердые	1570—1515	6,37—6,0	с.	
разбавленные растворы	1550—1510	6,45—6,62	с.	

г) Другие полосы

Первичные амиды	1420—1400	7,04—7,14	ср.	полоса «Амид III»
Вторичные амиды	1305—1200	7,67—8,33	ср.	
	770—620	13,00—16,13	ср.	
	630—530	15,87—18,87	с.	

Таблица 13

Амины, имины и их соли

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
--	--------------------------	---------------------------	-----------------------------	------------

а) Валентные колебания NH

Первичные амины	3500—3300	2,86—3,03	сл. в RNH_2 ; ϵ^a 30 в ArNH_2	две полосы ν_{as} и $\nu_s \text{NH}_2$
Вторичные амины	3500—3300	2,86—3,03	сл. в RNHR ; ϵ^a 30—40 в ArNHR	одна полоса

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
Имины $\text{C}=\text{NH}$	3400—3200	2,94—3,13	пер.	одна полоса; имеется $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ при 1690—1640 см^{-1}
Ассоциированная группа NH	3400—3100	2,94—3,23	ср.	

б) Деформационные колебания NH

Первичные амины	1650—1580	6,06—6,33	ср. с.	плоские деформационные колебания широкая полоса; неплоские деформационные колебания
	900—650	11,2—15,4	ср.	
Вторичные амины— Ассоциированные NH	1650—1550	6,06—6,45	сл.	

в) Другие колебания

Алифатические амины	1220—1020	8,20—9,80	сл. ср.	ν_{CH_3}
Ароматические амины: первичные вторичные третичные	1340—1250	7,46—8,00	с.	
	1350—1280	7,41—7,81	с.	
	1360—1310	7,35—7,63	с.	
	CH_3N	2820—2760	3,55—3,62	

г) Соли аминов

$^+\text{NH}_3^-$: твердые	3350—3150	2,99—3,18	ср.	валентные NH_3^+ ; широкая полоса	
	растворы	~ 3380	$\sim 2,96$		ср. }
		~ 3280	$\sim 3,05$		ср. }
		~ 1600	$\sim 6,25$		ср.
$^+\text{NH}_2^-$	~ 1300	$\sim 7,69$	ср.	асимметрич. деформационные NH_3^+ симметричные деформационные NH_3^+	
	~ 800	$\sim 12,50$	сл.		
	2700—2250	3,70—4,44	с.		маятниковые NH_3^+ валентные NH_2^+ ; широкая полоса или группа узких полос деформационные NH_2^+
$^+\text{NH}^-$	1620—1560	6,17—6,41	ср.		
	~ 800	$\sim 12,50$	сл.	маятниковые NH_2^+ широкая полоса или группа узких полос	
2700—2250	3,70—4,44	ср.			

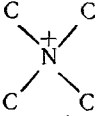
	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
$\text{C}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}$	2500—2325	4,00—4,30	с.	широкая полоса или группа узких полос одна или несколько полос $\nu_{\text{C}=\overset{+}{\text{N}}}$ не имеет характеристических полос
	2200—1800	4,55—5,56	ср.	
	~ 1680	$\sim 5,95$	ср.	
				

Таблица 14

Аминокислоты, амидокислоты

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность	Примечание
а) Аминокислоты				
Аминокислоты, содержащие NH_2	3130—3030	3,20—3,30	ср.	валентные NH_3^+ . деформационные NH_3^+ аминокислотная полоса I
	1660—1610	6,02—6,21	сл.	
	1550—1485	6,45—6,73	ср.	
Дикарбоновые α -аминокислоты	1755—1720	5,70—5,81	с.	колебания $\text{C}=\text{O}$ в COOH то же
Другие дикарбоновые аминокислоты	1730—1700	5,78—5,88	с.	
Дикарбоновые аминокислоты	1230—1215	8,13—8,23	с.	колебания с участием связи $\text{C}-\text{O}$ колебания $-\text{CO}_2^-$
Все аминокислоты	1600—1560	6,25—6,41	с.	
	2760—2530	3,62—3,95	сл.	
	2140—2080	4,67—4,81	сл.	
	1335—1300	7,49—7,70	ср.	

б) Соли аминокислот $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2^-\text{M}^+$

NH_2	3400—3200	2,94—3,13	с.	ν_{NH_2} ; 2 полосы
CO_2^-	1600—1560	6,25—6,41	с.	

в) Хлористоводородные соли аминокислот
 $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2\text{HCl}^-$

H_3N^+	3130—3030	3,20—3,30	ср.	валентные NH_3^+ деформационные NH_3^+ деформационные NH_3^+
	1610—1590	6,21—6,29	сл.	
	1550—1485	6,45—6,73	пер.	

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность	Примечание
Хлористоводородные соли α -аминокислот	1755—1730	5,70—5,78	с.	валентные C=O
Хлористоводородные соли других аминокислот	1730—1700	5,78—5,88	с.	валентные C=O
Все хлористоводородные соли аминокислот	3030—2500	3,30—4,00	сл.	ряд почти неразрешающихся полос
	2000	5,00	сл.	
	1335—1300	7,49—7,70	ср.	колебания с участием C—O
	1230—1215	8,13—8,23	с.	

г) Амидокислоты

NH α -Амидокислоты	3390—3260	2,95—3,07	ср.	валентные NH колебания C=O полоса «Амид I»
	1725—1695	5,80—5,90	с.	
	1620—1600	6,14—6,25	с.	
Другие амидокислоты	1650—1620	6,06—6,14	с.	полоса «Амид I» полоса «Амид II»
	1570—1500	6,37—6,67	с.	
Все амидокислоты	1230—1215	8,13—8,23	с.	колебание с участием C—O иногда не проявляются
	2640—2360	3,79—4,64	сл.	
	1945—1835	5,14—5,45	сл.	

Таблица 15

Непредельные азотсодержащие соединения

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
а) C=N				
C=N в открытой цепи α , β -Непредельные;	1690—1635	5,92—6,12	пер.	различные оксазоны, оксимы, оксазины, оксазолины, азометины и др.
	1665—1630	6,01—6,14	пер.	
C=N в цикле	1660—1480	6,02—6,76	пер.	
б) C≡N				
Предельные нитрилы α , β -Непредельные ациклические нитрилы	2260—2240	4,43—4,46	сл. ср. (10—150)	$\nu_{\text{C-N}}$
	2235—2215	4,47—4,52	с.	$\nu_{\text{C-N}}$
Арилнитрилы	2240—2220	4,46—4,51	ср. с.	$\nu_{\text{C-N}}$
Изонитрилы	2185—2120	4,58—4,72	с.	$\nu_{\text{N=C}}$
в) Соединения типа A=B=N				
N=C=N	2155—2130	4,64—4,70	с. (1300—1700)	карбодимиды с. (1300—2000) изоцианаты
N=C=O	2275—2240	4,40—4,46	с.	

	ν , см ⁻¹	λ , мкм	Интенсивность, ϵ''	Примечание
г) —N=N—				
Азосоединения	1600—1400	6,25—7,15	пер.	
д) N≡N				
Азиды —N ₃	2160—2120	4,63—4,72	с.	
	1350—1180	7,41—8,48	сл.	
Соли диазония —N ₂ ⁺	2300—2230	4,35—4,49	с.	

Таблица 16

Гетероциклические соединения

	ν , см ⁻¹	λ , мкм	Интенсивность	Примечание
Фураны	3165—3125 ~1565 ~1500	3,16—3,20 ~6,39 ~6,67	}	ν_{C-H} колебания кольца
(бензофураны имеют аналогичные полосы поглощения)	1030—1015 885—870	9,70—9,85 11,3—11,5		с.
Тиюфены	800—740 3125—3050 ~1520 ~1040 750—690	12,5—13,5 3,20—3,28 ~6,58 ~9,6 13,3—14,5	с.	ν_{C-H} колебания кольца
Пирролы	3440—3400 1565 1500	2,91—2,94 6,39 6,67		ср. пер. пер. }
(индолы имеют аналогичные полосы поглощения)	3070—3020 ~1200*	3,26—3,31 ~8,33*	с. с. }	валентные и деформационные колебания СН
Пиридины и хинолины	1100—1000* 900—670 710*	9,09—10,00* 11,11—14,93 14,08*		
Пиримидины и пурины	1650—1580	6,06—6,33	ср.	валентные и деформационные колебания C—H колебания кольца
	1580—1550	6,33—6,45	сл.	
	1510—1480	6,62—6,76	ср.	
	3060—3010	3,27—3,32	с.	
	1000—960	10,00—10,42	с.	
	875—775	12,12—12,90	ср.	
	1580—1520	6,33—6,58	ср.	

* Только пиридины.

Соединения, содержащие ковалентные азот-кислородные связи

	ν , cm^{-1}	λ , μm	Интенсивность	Примечание
а) Нитросоединения $\text{R}-\text{NO}_2$				
Нитропарафины	920—830	10,88—12,05	пер.	
Первичные и вторичные нитросоединения	1565—1545	6,39—6,47	с.	$\nu_{as} \text{NO}_2$
	1385—1360	7,22—7,35	с.	$\nu_s \text{NO}_2$
	1380	7,25	ср.	деформационные CH_2 в $-\text{CH}_2-\text{NO}_2$
Третичные нитросоединения	1545—1530	6,47—6,54	с.	$\nu_{as} \text{NO}_2$
	1360—1340	7,35—7,46	с.	$\nu_s \text{NO}_2$
α , β -Непредельные нитросоединения	1530—1510	6,54—6,62	с.	$\nu_{as} \text{NO}_2$
	1360—1335	7,35—7,49	с.	$\nu_s \text{NO}_2$
α -Галогеннитросоединения	1580—1570	6,33—6,37	с.	$\nu_{as} \text{NO}_2$
	1355—1340	7,38—7,46	с.	$\nu_s \text{NO}_2$
α , β -Дигалогеннитросоединения	1600—1575	6,25—6,35	с.	$\nu_{as} \text{NO}_2$
	1340—1325	7,46—7,55	с.	$\nu_s \text{NO}_2$
Ароматические нитросоединения	1550—1510	6,45—6,62	с.	$\nu_{as} \text{NO}_2$
	1365—1335	7,33—7,49	с.	$\nu_s \text{NO}_2$
	860—840 ~750	11,68—11,90 ~13,33	с. с.	
б) Нитраты $\text{R}-\text{O}-\text{NO}_2$				
Колебания NO_2	1655—1610	6,04—6,21	с.	$\nu_{as} \text{NO}_2$
Другие колебания	1300—1255	7,69—7,97	с.	$\nu_s \text{NO}_2$
	870—690	11,5—14,5	пер.	
в) Нитрамыны $\text{R}-\text{N}-\text{NO}_2$				
Предельные нитрамыны	1585—1530	6,31—6,54	с.	$\nu_{as} \text{NO}_2$
Алкилнитрогуанидины	1640—1605	6,10—6,23	с.	$\nu_{as} \text{NO}_2$
Арилнитрогуанидины и нитроуреаты	1590—1575	6,29—6,35	с.	$\nu_{as} \text{NO}_2$
Все нитрамыны	1300—1260	7,69—7,94	с.	$\nu_s \text{NO}_2$
	790—770	12,66—12,99	ср.	
г) Нитрозосоединения $\text{R}-\text{C}-\text{N}=\text{O}$				
$\text{C}-\text{N}=\text{O}$	1600—1500	6,25—6,67	с.	ν_{NO}
Ароматические	~1500	~6,67	с.	ν_{NO}
трет-Алифатические	~1550	~6,45	с.	ν_{NO}
α -Галогензамещенные алифатические	1620—1560	6,17—6,41	с.	ν_{NO}

	ν , см ⁻¹	λ , мкм	Интенсивность	Примечание
д) Нитриты RO—N=O				
<i>транс</i> -форма	1680—1650	5,95—6,06	оч. с.	$\nu_{N=O}$ колебание с участием N—O деформационные O—N=O
	815—750	12,27—13,33	с.	
	625—565	16,00—17,70	с.	
<i>цис</i> -форма	1625—1610	6,16—6,21	оч. с.	$\nu_{N=O}$ колебание с участием N—O деформационные O—N=O
	850—810	11,76—12,35	с.	
	690—615	14,49—16,26	с.	
Все нитриты	3360—3220	2,98—3,11	ср.	обертон $\nu_{N=O}$

е) Нитрозамины R₂N—N=O

N—N=O	1500—1480	6,67—6,76	с.	$\nu_{N=O}$ для твердых образцов $\nu_{N=O}$ для разбавленных растворов
	1460—1440	6,85—6,94	с.	
	~1050	~9,52	с.	
	~660	~15,15	с.	

ж) Окиси аминов R₃C—N→O

N-Окиси алифатических аминов	970—950	10,31—10,53	с.	$\nu_{N\rightarrow O}$
N-Окиси пиридинов и пиримидинов	1300—1250	7,69—8,00	пер.	$\nu_{N\rightarrow O}$
Азоксисоединения R—N=N→O	1310—1250	7,63—8,00	с.	$\nu_{N\rightarrow O}$

Таблица 18

Серосодержащие органические соединения

	ν , см ⁻¹	λ , мкм	Интенсивность, e ^a	Примечание
а) Колебания с участием связи C—S				
	705—570	14,18—17,54	сл.	
б) Валентные колебания C=S				
Тиокетоны	1220—1100	8,20—9,09	с.	
Тиоуреаты —N—CS—N	1430—1130	6,99—8,85	с.	
Тиоамиды N—CS	1500—1460	6,45—6,85	с.	
(RS) ₂ C=S	1060—1050	9,43—9,52	с.	
(RO) ₂ C=S	1235—1210	8,10—8,26	с.	
—C=C—C=S	1155—1140	8,66—8,77	с.	
Ar ₂ C=S	1230—1215	8,13—8,23	с.	

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность, ϵ^a	Примечание
в) Валентные колебания S—H				
	2590—2550	3,86—3,92	сл.	
г) Валентные колебания S=O				
Предельные или не- предельные суль- фоокиси	1070—1030	9,35—9,71	с. (300)	для твердых образцов на 10—20 см^{-1} ниже
Сульфиновокислоты $\text{R—SO}_2\text{H}$	~1090	~9,17	с.	
Эфиры сульфиновокислот $\text{R—SO}_2\text{R}$	1140—1125	8,77—8,89	с.	
Сульфиты $(\text{RO})_2\text{SO}$	1220—1170	8,20—8,55	с.	
Сульфоны предельные и не предельные R_2SO_2	1350—1300	7,41—7,69	оч. с. (250—600)	$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$ } для твердых $\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$ } образцов на 10—20 см^{-1} ниже, часто расщепляются
	1160—1120	8,62—8,93	оч. с. (500—900)	
Сульфонаты $\text{R—O—SO}_2\text{—R}$	1420—1330	7,04—7,52	с.	$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$ $\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$
	1200—1145	8,33—8,73	с.	
Сульфаты $(\text{RO})_2\text{SO}_2$	1440—1350	6,94—7,41	с.	$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$ $\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$
	1230—1150	8,13—8,70	с.	
Сульфокислоты RSO_3H	1260—1150	7,94—8,70	с.	$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$ } в солях пог- $\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$ } лощение та- кое же
	1080—1010	9,26—9,90	с.	
	700—600	14,29—16,67		
Сульфохлориды RSO_2Cl	1375—1340	7,27—7,46	с.	$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$ $\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$
	1190—1160	8,40—8,62	с.	
Сульфамиды $\text{RSO}_2\text{N}<$	1370—1300	7,30—7,69	с.	$\nu_{\text{as}} \text{SO}_2$ $\nu_{\text{s}} \text{SO}_2$
	1180—1140	8,48—8,77	с.	

Таблица 19

Галогенопроизводные органических соединений

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность	Примечание
а) Колебания C—X				
C—F, монофторзамещенные	1110—1000	9,01—10,00	с.	
C—F, дифторзамещенные	1250—1050	8,00—9,50	оч. с.	две полосы
C—F, полизамещенные	1400—1100	7,14—9,10	оч. с.	много полос

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность	Примечание
CF_3-CF_2-	1365—1325	7,33—7,55	с.	только для растворов
$\text{C}-\text{Cl}$, монохлорзамещенные	750—700 650	13,23—14,30 15,40	с. с.	
$\text{C}-\text{Cl}$, экваториальная	780—750	12,80—13,33	с.	
$\text{C}-\text{Cl}$, аксиальная	730—580	13,70—17,25	с.	
$\text{C}-\text{Cl}$, полизамещенные	800—700	12,50—14,30	оч. с.	
$\text{C}-\text{Br}$	~650 ~560	~15,40 ~17,85	с. с.	
$\text{C}-\text{Br}$, экваториальная	750—700	13,33—14,30	с.	
$\text{C}-\text{Br}$, аксиальная	690—550	14,50—18,20	с.	
$\text{C}-\text{I}$	600—500	16,67—20,00	с.	
б) Другие колебания				
CF_3-Ar	1330—1310 1185—1170 1150—1130	7,52—7,62 8,44—8,55 8,70—8,85	с. с. с.	
CF_3-CF_2	745—730	13,42—13,70	с.	

Таблица 20

Фосфорорганические соединения

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность	Примечание
$\text{P}-\text{H}$	2440—2350	4,10—4,26	ср.	узкая полоса
$\text{P}-\text{C}_6\text{H}_5$	1450—1435	6,90—6,97	ср.	
$\text{P}-\text{CH}_3$	1320—1280	7,58—7,81	ср.	асимметричные деформационные CH_3
$\text{P}=\text{O}$ (свободная)	1350—1175	7,41—8,51	с.	$\nu_{\text{P}=\text{O}}$
$\text{P}=\text{O}$ (при водородной связи)	1250—1150	8,00—8,70	оч. с.	$\nu_{\text{P}=\text{O}}$
$\text{P}-\text{O}-\text{Ar}$	1240—1180	8,07—8,48	с.	
$\text{P}-\text{O}-\text{Alk}$	1050—990	9,52—10,10	оч. с.	
$\text{P}-\text{O}-\text{CH}_3$	1190—1170	8,40—8,55	сл.	
$\text{P}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	1170—1140	8,55—8,77	сл.	
$\text{P}-\text{O}-\text{H}$	2700—2560	3,70—3,90	сл.	ν_{OH} ; при водородных связях широкая
$\text{P}=\text{S}$	840—600	11,90—16,65	с.	
$\text{P}-\text{Cl}$	580—440	17,25—22,73	с.	
$\text{P}-\text{F}$	900—800	11,11—12,50	с.	
Фосфаты:				
алкилзамещенные	1180—1150	8,48—8,70	с.	
арилзамещенные	1090—1040	9,17—9,62	с.	

Кремнийорганические соединения

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность	Примечание
Si—H	2280—2080	4,49—4,81	оч. с.	деф. CH_3
Si— CH_3	1260 800	7,94 12,50	оч. с. оч. с.	
Si (CH_3) ₂	1260 815—800	7,94 12,27—12,50	оч. с. оч. с.	деф. CH_3
Si (CH_3) ₃	1250 840 755	8,00 11,90 13,25	оч. с. оч. с. оч. с.	
Si—Ar	1430—1425 1135—1090	6,99—7,02 8,81—9,17	оч. с. оч. с.	вал. Si—O
Si—O—Si и Si—O—C	1090—1020	9,17—9,80	оч. с.	

Таблица 22

Соединения бора

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность	Примечание
B— CH_3	1460—1405	6,85—7,12	с. пер.	может быть несколько полос
B—Ar	1320—1280	7,58—7,81		
B...H—B	1440—1430	6,94—6,99		
B...H—B	2000—1600	5,00—6,25		
BH ₂	1205—1140	8,30—8,77	с.	ν_{BH} дублет несколько полос
	975—945	10,26—10,58		
	2200	4,50		
B—H	2220—1600	4,51—6,25		
B—O	1350—1310	7,41—7,63	с.	
B—N	1380—1330	7,25—7,52	с.	
B—Cl	910—890	10,99—11,24	с.	

Таблица 23

Неорганические ионы и молекулы

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность	Примечание
AsO_4^{3-}	~800	~12,50	с.	одна или несколько полос
AsF_6^-	705—690	14,18—14,49	оч. с.	
BH_4^-	2400—2200	4,17—4,55	с.	
	1130—1040	8,85—9,62	с.	
BF_4^-	~1060 ~1030	~9,43 ~9,71	оч. с. оч. с.	

	ν , см^{-1}	λ , мм	Интенсивность	Примечание
BrO_3^-	810—790	12,35—12,66	оч. с.	
CO_3^{2-}	1450—1410	6,90—7,09	оч. с.	
	880—800	11,36—12,50	ср.	
HCO_3^-	1420—1400	7,04—7,14	с.	
	1000—990	10,0—10,10	с.	
	840—830	11,90—12,05	с.	
	705—695	14,18—14,39	с.	
ClO_3^-	980—930	10,20—10,75	оч. с.	
ClO_4^-	1140—1060	8,77—9,43	оч. с.	широкая полоса
CrO_4^{2-}	950—800	10,53—12,50	с.	несколько полос
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	950—900	10,53—11,11	с.	
CN^- , CNO^- , CNS^-	2200—2000	4,55—5,00	с.	
CO	2100—2000	4,76—5,00	с.	нормальные карбонилы
	~1830	~5,46	с.	мостиковые карбонилы
HF_2^-	~1450	~6,90	с.	
	~1230	~8,13	с.	
IO_3^-	800—700	12,50—14,29	с.	несколько полос
MnO_4^-	920—890	10,87—11,24	оч. с.	
	850—840	11,76—11,90	ср.	
NH_4^+	3335—3030	3,00—3,30	оч. с.	
	1485—1390	6,73—7,19	с.	
N_3^-	2170—2080	4,61—4,81	с.	
	1375—1175	7,27—8,51	сл.	
NO_2^-	1400—1300	7,14—7,69	с.	у комплексных нитритов две полосы
	1250—1230	8,00—8,13	оч. с.	
	840—800	11,90—12,50	сл.	
NO_3^-	1410—1340	7,09—7,46	оч. с.	
	860—800	11,63—12,50	ср.	
NO_2^+	1410—1370	7,09—7,30	с.	
NO^+	2370—2230	4,22—4,48	с.	
NO^+ (координационные соединения)	1940—1630	5,16—6,14	с.	
NO^- (координационные соединения)	1170—1045	8,55—9,57	с.	
NO (нитрозилгалогениды)	1850—1790	5,41—5,59	с.	
PF_6^-	850—840	11,76—11,90	оч. с.	

	ν , см^{-1}	λ , $\mu\text{м}$	Интенсивность	Примечание
PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-	1100—950	9,09—10,53	с.	
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1660—1620 1000—990	6,02—6,17 10,00—10,10	сл. с.	
SO_4^{2-}	1130—1080 680—610	8,85—9,26 14,71—16,40	оч. с. ср.	
HSO_4^-	1180—1160 1080—1000	8,84—8,62 9,26—10,00	с. с.	
SO_3^{2-}	1100 880—840	9,09 11,36—11,90	пер. с.	
SeO_4^{2-}	~830	~12,05	с.	
SiF_6^{2-}	~725	~13,79	с.	
Все силикаты	1100—900	9,09—11,11	с.	
UO_2^{2+}	940—900	10,64—11,11	с.	

ТАБЛИЦЫ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ПРОТОНОВ

1. Химические сдвиги монозамещенных метильной, метиленовой и метиновой групп, δ , м. д.

	CH_3-	$-\text{CH}_2-$	$\text{CH}-$
Алканы	0,8—1,0	1,0—1,4	1,3—1,6
Циклопропаны		0,22—0,40	0,40
Циклобутаны		2,0	
Другие циклоалканы		1,4—1,8	1,5—2,2

а) Алкильные группы, отделенные от функциональной группы одним атомом углерода

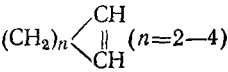
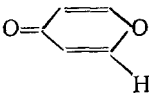
$-\text{C}=\text{C}$	1,0—1,1	1,2—1,6	1,7
$-\text{C}-\text{Ar}$	1,1—1,5	1,6—1,7	1,8
$-\text{C}-\text{CO}-\text{R}$	0,9—1,1	1,6—1,9	2,0
$-\text{C}-\text{COOR}$ (или NR_2)	1,1—1,2	1,6—1,8	1,9
$-\text{C}-\text{COOH}$	1,1	1,7	
$-\text{C}-\text{COCl}$	1,7		
$-\text{C}-\text{OR}$	1,1—1,3	1,2—1,8	2,0
$-\text{C}-\text{OCOR}$ }	1,1—1,3	1,5	1,8
$-\text{C}-\text{OAr}$ }			
$-\text{C}-\text{OH}$	1,2	1,5	1,8
$-\text{C}-\text{N}$	0,9—1,1	1,2—1,6	1,7
$-\text{C}-\text{NCOR}$	1,2	1,6	1,9
$-\text{C}-\text{NO}_2$	1,6	2,1	2,5
$-\text{C}-\text{F}$	1,5	1,8	2,2
$-\text{C}-\text{Cl}$	1,4—1,6	1,6—2,0	1,4—1,6
$-\text{C}-\text{Br}$	1,6—1,8	1,7—2,0	1,7—1,8

	CH ₃ —	—CH ₂ —	CH—
—C—I	1,9—2,0	1,7—1,9	1,4—1,6
—C—SH	1,3	1,6	1,6
—C—SR	1,2	1,6	1,9
—C—SOR	1,3	1,7	
—C—SO ₂ R	1,3	1,7	

б) Алкильные группы, присоединенные к функциональной группе

—Si	0	1,0	
—C=C	1,5—2,1	1,8—2,3	2,8
—C=C—COR	1,9—2,1	2,4	
—C=C—OR		2,9	
—C(COOR)=C (или CN)	1,9—2,0	2,4	
—C(OCOR)=C	1,9		
—C(C=C)=C	1,8		
—Ar	2,1—2,5	2,5—3,0	2,7—2,9
—C≡N	2,0	2,4	2,9
—C=NOH	1,8		
—COR (альдегиды, кетоны, кислоты, амиды и эфиры кислот)	1,9—2,2	2,0—2,4	2,5—2,7
—COCl (или Br)	2,7—2,8		
—COC=C или COAr	1,8—2,7		
—COSR	2,3—2,5		
—OH	3,4	3,6	3,8
—OR	3,2—3,6	3,3—3,6	3,5—4,1
—OCOR } —OAr }	3,6—4,0	3,9—4,3	4,8—5,1
—OB(OR) ₂	3,3		
—O—SOOR	3,6		
—O—SO ₂ OR	3,9		
—N<	2,1—2,3	2,3—3,2	2,7—2,9
—N—COR } —N—SO ₂ R } —N—Ar }	2,8—3,1	3,2—3,4	
—N—	3,0—3,3	3,1—3,4	3,6
—N=C—S		3,6	
—N≡C	2,9	3,3	4,8
—NO ₂	4,3	4,4	4,7
—SOR	2,5	3,0	
—SO ₂ R	2,6	3,0	
—SO ₂ Cl	3,6		
—SO ₂ F	3,3	3,3	
—S—C≡N	2,6	3,0	
—F	4,3	4,5	4,8
—Cl	3,1	3,3—3,6	3,9—4,1
—Br	2,6	3,2—3,6	4,0—4,2
—I	2,1	3,0—3,2	4,2

3. Химические сдвиги ацетиленовых и олефиновых протонов

Тип протонов	δ , м. д.	Тип протонов	δ , м. д.
$C\equiv C-H$	2,3—3,1	$C=CHCOR$ (R—H, Alk, OH, OR)	6,5—7,2
$C=CH_2$	4,6—4,8	$ArC=CH$	5,3—5,8
$C=CH$	5,1—5,3	$C=CHAr$	6,0—6,8
$ClC=CH$	5,2—5,4	$ArC=CHCOR$ (R—H, Alk, OH, OR)	6,3—7,0
$C=CHCl$	6,2	$ROCC=CHAr$	7,4—7,7
$BrC=CH$	5,5—6,0	$C=C-C=CH$	5,0—5,8
$C=CHBr$	6,4—6,6	$C=CH-C=C$	6,0—6,5
$ROC=CH$	4,0—4,5	$(CH_2)_n$  (n=2—4)	5,6—6,0
$C=CHOR$	6,2—6,6		6,8—6,9
$ROCC=CH$ (R—H, Alk, OH, OR)	5,8—6,0		

4. Химические сдвиги ароматических протонов

Приведены смещения сигнала протонов бензола ($\delta=7,27$ м. д.) под влиянием заместителя X

X	Смещение м. д.			X	Смещение м. д.		
	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>		<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
CH_3	-0,15	-0,1	-0,1	Br	0	0	0
$C=C$	+0,2	+0,2	+0,2	$NHCOR$	+0,4	-0,2	-0,3
$COOH, COOR$	+0,8	+0,15	+0,2	Cl	0	0	0
CN	+0,3	+0,3	+0,3	NH_3^+	+0,4	+0,2	+0,2
$CONH_2$	+0,5	+0,2	+0,2	OR	-0,2	-0,2	-0,2
COR	+0,6	+0,3	+0,3	OH	-0,4	-0,4	-0,4
SR	+0,1	-0,1	-0,2	$OCOR$	+0,2	-0,1	-0,2
NH_2	-0,8	-0,15	-0,4	NO_2	+1,0	+0,3	+0,4
I	+0,3	-0,2	-0,1	SO_3H, SO_2Cl			
CHO	+0,7	+0,2	+0,4	SO_2NH_2	+0,4	+0,1	+0,1

5. Химические сдвиги протонов в гетероциклах

Соединение	δ , м. д.	Соединение	δ , м. д.
Пиррол		Фуран	
положение 2	6,6	положение 2	7,4
положение 3	6,1	положение 3	5,7—6,3
Тиофен		Пиридин	
положение 2	7,2	положение 2	8,5
положение 3	7,0	положение 3	7,2
		положение 4	7,6

6. Химические сдвиги альдегидных протонов

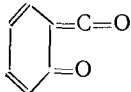
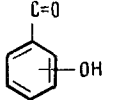
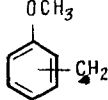
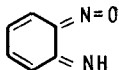

Соединение	δ , м. д.
RCHO	9,6—9,8
—C=C—CHO	9,4—9,7
ArCHO	9,6—10,1

7. Химические сдвиги протонов OH-, NH- и SH-групп

Соединение	δ , м. д.	Примечание
ROH	0,5—4,0	сигналы уширены для енолов 11,0—16,0
ArOH	4,5	при образовании водородной связи может смещаться до 9 м. д.
RCOOH	10,00—13,00	
RNH ₂ , RNHR'	5,0—8,0	сигналы часто уширены
ArNH ₂ , ArNHR'	3,5—6,0	сигналы часто уширены
RCONH ₂ , RCONHR'	5,0—8,5	сигналы сильно уширены
RSH	1,0—2,0	
ArSH	3,0—4,0	
=NOH	10,0—12,0	сигналы часто уширены

ТАБЛИЦЫ МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. Фрагментарные ионы, наиболее часто встречающиеся в масс-спектрах органических соединений

<i>m/e</i>	Ионы	<i>m/e</i>	Ионы
15	CH ₃	61	COOCH ₃ +2H, CH ₂ CH ₂ SH, CH ₂ SCH ₃
16	O	65	C ₅ H ₅
17	OH	66	C ₅ H ₆
18	H ₂ O, NH ₄	69	C ₅ H ₉ , CF ₃
19	¹⁹ F, H ₃ O	70	C ₆ H ₁₀
26	C≡N	71	C ₅ H ₁₁ , C ₃ H ₇ CO
27	C ₂ H ₃	72	C ₂ H ₅ COCH ₂ +H, C ₃ H ₇ CHNH ₂ , (CH ₃) ₂ N=C=O, C ₂ H ₅ NHCHCH ₃
28	C ₂ H ₄ , CO, CH=NH	73	Si (CH ₃) ₃
29	C ₂ H ₅ , CHO	74	CH ₂ COOCH ₃ +H
30	CH ₂ NH ₂ , NO	77	C ₆ H ₅
31	CH ₂ OH, OCH ₃	78	C ₆ H ₅ +H
33	SH, CH ₂ F	79	C ₆ H ₅ +2H, ⁷⁹ Br, C ₆ H ₅ N
34	H ₂ S	80	C ₅ H ₆ N
35	³⁵ Cl	81	⁸¹ Br
36	H ³⁵ Cl	89	COOC ₃ H ₇ +2H, C ₇ H ₅
39	C ₃ H ₃	90	C ₇ H ₆
40	CH ₂ C=N	91	C ₇ H ₇ , C ₆ H ₅ N
41	C ₃ H ₅ , CH ₂ C=N+H, C ₂ H ₂ NH	92	C ₆ H ₆ N, C ₆ H ₄ O, C ₇ H ₈
42	C ₃ H ₆ , CH ₂ =C=O	93	C ₆ H ₅ O
43	C ₃ H ₇ , CH ₃ CO, C ₂ H ₅ N	105	C ₆ H ₅ CO, C ₃ H ₉
44	CH ₂ CHO+H, CH ₃ CHNH ₂ , NH ₂ CO, (CH ₃) ₂ N	105	
45	CH ₃ CHOH, CH ₂ CH ₂ OH, CH ₂ OCH ₃ , COOH, CH ₃ CHO+H	120	
46	NO ₂		
47	CH ₂ SH, CH ₃ S		
48	CH ₃ S+H		
49	CH ₂ ³⁵ Cl	121	 ,  , 
50	CF ₂		
51	C ₃ H ₃ , CHF ₂		
53	C ₄ H ₅		
54	CH ₂ CH ₂ C≡N		
55	C ₄ H ₇	122	C ₉ H ₁₃ (терпены) C ₆ H ₅ COOH
56	C ₄ H ₃		
57	C ₄ H ₉ , C ₂ H ₅ CO	123	C ₆ H ₅ C 
58	CH ₃ COCH ₂ +H, C ₂ H ₅ CHNH ₂ , (CH ₃) ₂ NCH ₂ , C ₂ H ₅ NHCH ₂ , C ₂ H ₂ S	127	I
59	(CH ₃) ₂ COH, CH ₂ OC ₂ H ₅ , COOCH ₃ , NH ₂ COCH ₂ +H, CH ₃ OCHCH ₃ CH ₃ CHCH ₂ OH	154	C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅
60	CH ₂ COOH+H, CH ₂ ONO		

2. Частицы X, выделяющиеся при распаде молекулярного иона (M)

Масса X	Частицы	Масса X	Частицы
1	H·	46	CH ₃ CH ₂ OH, ·NO ₂
15	CH ₃ ·	47	CH ₃ S·
17	HO·	48	CH ₃ SH, SO
18	H ₂ O	49	·CH ₂ ³⁵ Cl
19	F	51	·CHF ₂ , ·CH ₂ ³⁷ Cl
20	HF	52	C ₄ H ₄
26	CH≡CH, C≡N	53	C ₄ H ₅
27	CH ₂ =CH·, HC≡N	54	CH ₂ =CH—CH=CH ₂
28	CH ₂ =CH ₂ , CO, (HCN+H)	55	CH ₂ =CHĊHCH ₃ , C ₂ H ₅ CN
29	CH ₃ CH ₂ ·, CHO·	56	C ₄ H ₈
30	NH ₂ CH ₂ ·, CH ₂ O, NO	57	C ₄ H ₉ ·, C ₂ H ₅ CO
31	CH ₃ O·, HOCH ₂ ·, CH ₃ NH ₂	58	·NCS, CH ₃ COCH ₃
32	CH ₃ OH, S	59	CH ₃ OOC·, CH ₃ CONH ₂ , C ₂ H ₅ S
33	HS·, (·CH ₃ и H ₂ O)	60	C ₃ H ₇ OH, ·CH ₂ —O—NO
34	H ₂ S	61	CH ₃ CH ₂ S·
35	³⁵ Cl·	69	CF ₃ ·, C ₅ H ₉ ·
36	H ³⁵ Cl	71	C ₅ H ₁₁ ·
37	³⁷ Cl·	73	CH ₃ CH ₂ OOC·, (CH ₃) ₃ S·
38	H ³⁷ Cl	76	C ₆ H ₄ , CS ₂
39	C ₃ H ₃ , HC ₂ N	77	C ₆ H ₅ ·
40	CH ₃ C≡CH	78	C ₆ H ₆ , C ₅ H ₄ N
41	CH ₂ =CHCH ₂ ·, CH ₃ CN	79	⁷⁹ Br·, C ₅ H ₅ N
42	CH ₂ =C=O, C ₃ H ₆ , NCO, NCNH ₂	80	H ⁷⁹ Br
43	C ₃ H ₇ ·, CH ₃ CO·, HCNO	105	C ₆ H ₅ CO
44	CH ₂ =CHOH, CO ₂ , N ₂ O, CONH ₂ , C ₂ H ₅ N	122	C ₆ H ₅ COOH
45	CH ₃ ĊOH, CH ₃ CH ₂ O·, CO ₂ H, CH ₃ CH ₂ NH ₂	127	I
		128	HI

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

Бранд Дж., Эгlington Г. Применение спектроскопии в органической химии. М., «Мир», 1967.

Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., «Мир», 1977.

Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии. Л., «Химия», 1973.

Штерн Э., Тиммонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М., «Мир», 1974.

Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963.

Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., «Мир», 1971.

Жунке А. Ядерный магнитный резонанс в органической химии. М., «Мир», 1974.

Ионин Б. И., Ершов Б. А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л., «Химия», 1967.

Байбл Р. Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса (эмпирический подход). М., «Атомиздат», 1969.

Полякова А. А., Хмельницкий Р. А. Масс-спектрометрия в органической химии. М., «Химия», 1972.

Джонстон Р. Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. М., «Мир», 1975.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ	8
Связь электронных спектров со строением органических соединений	11
Электронные спектры поглощения отдельных классов органических соединений	15
Использование электронных спектров при исследовании органических соединений	41
Задачи	45
ГЛАВА 2. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	60
ИК-спектры поглощения органических соединений	61
Использование ИК-спектров при исследовании органических соединений	87
Спектроскопия комбинационного рассеяния света	90
Задачи	91
ГЛАВА 3. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА	109
Протонный магнитный резонанс	114
ПМР-спектры отдельных классов органических соединений	128
Спектроскопия магнитного резонанса ядер ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P	132
Задачи	136
ГЛАВА 4. МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ	149
Масс-спектры отдельных классов органических соединений	154
Задачи	160
ГЛАВА 5. КОМПЛЕКСНЫЕ ЗАДАЧИ	163
Ответы к гл. 1	189
Ответы к гл. 2	191
Ответы к гл. 3	196
Ответы к гл. 4	199
Ответы к гл. 5	201
ТАБЛИЦЫ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ЧАСТОТ ПОГЛОЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП АТОМОВ	207
ТАБЛИЦЫ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ПРОТОНОВ	230
ТАБЛИЦЫ МАСС-СПЕКТРАЛЬНЫХ ДАННЫХ	235
ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА	237

**ЛИДИЯ АЛЕКСАНДРОВНА
КАЗИЦЫНА,
НАТАЛЬЯ БОРИСОВНА
КУПЛЕТСКАЯ**

**ПРИМЕНЕНИЕ УФ-, ИК-, ЯМР-
И МАСС-СПЕКТРОСКОПИИ
В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Заведующая редакцией
Н. М. Глазкова

Редактор Л. И. Чиркова

Переплет художника
А. Савелова

Технический редактор
В. И. Овчинникова

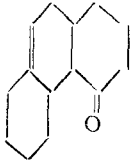
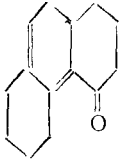
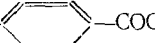
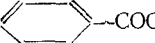
Корректор В. П. Кададинская

Тематический план 1979 г. № 91
ИБ № 724

Сдано в набор 18.05.79. Подписано
к печати 02.08.79. Л-81283.
Формат 60×90^{1/16}. Бум. тип. № 3.
Гарнитура литературная Высокая
печать. Усл. печ. л. 15.0.
Уч.-изд. л. 13,98. Тираж 5 200 экз.
Зак. № 86. Цена 60 коп. Изд. № 400.

Издательство
Московского университета
Москва, К-9, ул. Герцена, 5/7.
Типография Изд-ва МГУ.
Москва, Ленинские горы

Замеченные опечатки

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
5	5 сн.	γ (нм) =	λ (нм) =
11	Табл. 1.1 1 св.	Вода 250	Вода 205
27	Подпись под рис. 1.14	—	1 — бензол в гексане; 2 — толуол в гексане; 3 — анилин в метаноле; 4 — фенол в гексане; 5 — нитробензол в гексане; 6 — хлорид фенилдиазония в гексане
34	Сноска	Плагга	Платта
50	Формула сн.		
80	11—12 сн.	III от аниона вых солей ν_{CN_2} зависит и	III вых солей ν_{CN_2} зависит и от аниона
102	10 сн.	CH_2CH_2 ,	CH_2CH_3 ,
135	5 св.	$J_{\text{H-F}''} = 1$ Гц	$J_{\text{H-F}'''} = 1$ Гц
136	Формула	a) NH_2 -  - $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	a) NH_2 -  - $\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
149	9—10 сн.	происходить с образованием положительных ионов и радикалов фрагментации. Фрагментация молекулярного ион-радикала может	фрагментации. Фрагментация молекулярного ион-радикала может происходить с образованием положительных ионов и радикалов
154	Сноска	$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)^+$	$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5)^+$
200	ответ 4.3 а) 2 сн.	$\nu_{\text{C-H}}$ алифатические	$\nu_{\text{C-H}}$ альдегидные
204	Ответы 5.21; 5.22.		
215	Таблица 8 4 сн.	Алифатические аль-дегиды 1440—1325 6,94—7,55 Ароматические аль-дегиды 1415—1350 7,07—7,41 Алифатические аль-дегиды 1320—1260 7,58—7,94 Ароматические аль-дегиды 1230—1160 8,13—8,62	Алифатические аль-дегиды 1440—1325 6,94—7,55 Ароматические аль-дегиды 1415—1350 7,07—7,41 Алифатические аль-дегиды 1320—1260 7,58—7,94 Ароматические аль-дегиды 1230—1160 8,13—8,62
215	Примечание 3 св.	часть	частота