

Н.Н. Буков, Ф.А. Колоколов, Т.В. Костырина, С.Л. Кузнецова

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ:**

**Колебательная спектроскопия**

Краснодар, 2008

## ВВЕДЕНИЕ

Колебательная спектроскопия объединяет методы поглощения электромагнитного излучения инфракрасного диапазона длин волн (0,9-50 мкм) – ИК-спектроскопия и спектроскопию комбинационного рассеяния монохроматического излучения – КР спектроскопия. Оба вида спектра связаны с периодическим изменением относительного расположения ядер, то есть с колебательными движениями атомов или ионов молекулы, *с сохранением её центра масс*. В то же время, как будет показано ниже между ИК и КР спектроскопией существуют и принципиальные различия.

Главным фактором, послужившим причиной бурного развития метода колебательной спектроскопии, является высокая индивидуальность ИК и КР спектров, как отдельного химического соединения, так и различных смесей его с другими веществами. Поэтому исторически первой задачей метода колебательной спектроскопии стал качественный и количественный анализ химических соединений. Первая часть задачи решалась в рамках так называемой «концепции групповых частот». При этом каждой связи приписывался строго определенный диапазон поглощения длин волн ИК-излучения (или колебаний КР) и качественный анализ изучаемого соединения проводился сравнением экспериментального спектра с таблицами отнесения или атласами спектров известных веществ.

Вторая часть задачи колебательной спектроскопии базируется на эмпирической зависимости интенсивности полос в спектрах от концентрации вещества в исследуемых системах. В случае ИК спектров такая зависимость выражается законом Ламберта-Бугера-Бера (*аналогично электронным спектрам поглощения*):

$$D \equiv A = \lg I_0/I = \lg (1/T) = \varepsilon l C, \quad (1)$$

где:  $D$  – оптическая плотность при данной длине волны излучения. В англоязычной литературе применяется символ  $A$ , от английского - *absorption*;

$I_0$  – интенсивность падающего излучения;

$I$  – интенсивность прошедшего излучения;

$T$  – пропускание (translucent), т.е. отношение  $I/I_0$ ;

$\varepsilon$  – коэффициент мольного погашения (экстинкция), л/(моль·см);

$l$  – толщина поглощающего слоя образца, см; и, наконец,  
 $C$  – его молярная концентрация, моль/л.

В КР спектроскопии наблюдается линейная зависимость между числом молекул вещества в освещаемом объеме ( $C$ ) и интенсивностью линии КР спектра ( $I$ ):

$$I = K \cdot C, \quad (2)$$

где:  $K$  – константа, зависящая от многих факторов (параметры прибора, режим освещения и записи спектра, величины, формы, агрегатного состояния и расположения образца и т.д.). Для определения константы  $K$  прибегают к предварительной записи КР спектров эталонных образцов и их смесей и построению калибровочных графиков.

Методы колебательной спектроскопии (особенно при совместном использовании ИК и КР спектроскопии) успешно применяют и для решения вопросов структурного исследования, а именно: изучения природы химических связей, определения геометрии молекулы и для исследования внутри- и межмолекулярных взаимодействий в изучаемых системах.

### 1. Природа колебательных спектров

Как уже отмечалось выше в основе ИК и КР спектроскопии лежат периодические изменения положения атомов в молекуле без смещения её центра масс. Такие виды движений называют **нормальными колебаниями** и, отделив отдельно три поступательные и три вращательные формы движений для всей молекулы как целого, для  $N$ -атомной молекулы их число будет равно  $3N-6$  ( $3N-5$  для линейной молекулы, так как у них отсутствует одна степень свободы, соответствующая вращению молекулы вокруг своей оси).

Простейшим примером многоатомной молекулы будет двухатомная молекула, имеющая одно ( $3 \cdot 2 - 5 = 1$ ) нормальное колебание, соответствующее периодическим изменениям расстояния между атомами молекулы. Такое колебание называют валентным и обозначают символом  $\nu$ .

Энергия колебания определяется как

$$E_\nu = h\nu(\nu + \frac{1}{2}) = hc\bar{\nu}(\nu + \frac{1}{2}), \quad (3)$$

где частота колебания ( $\nu$ , Гц) и волновое число колебания ( $\bar{\nu}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) равны:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad \text{и} \quad \bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (4)$$

Здесь:  $f$  – силовая постоянная связи, дин/см;

$\mu$  – приведенная масса, г;  $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$

$c$  – скорость света, см/с;

$\nu$  – колебательное (*vibration*) квантовое число, которое принимает значения 0, 1, 2, 3... Согласно правилу отбора разрешенными будут колебания с  $\Delta\nu = \pm 1$ .

Таким образом, при обычных условиях могут наблюдаться только основные (**фундаментальные**) частоты колебаний, которые возникают при переходе молекулы с уровня  $\nu=0$  на уровень  $\nu=1$  в основном электронном состоянии молекулы. **Обертонны** ( $\Delta\nu > \pm 1$ ) наблюдаются в спектрах в виде слабых полос и рассматриваются только тогда, когда в этом возникает необходимость.

Основным различием ИК и КР спектроскопии является природа образования спектра. ИК спектры, являясь **спектрами поглощения** электромагнитного излучения, связаны с **изменением дипольного момента** молекулы, а КР спектры возникают вследствие электронной поляризации молекулы, вызванной падающим монохроматичным излучением, то есть, являются **наведенными спектрами** и связаны с **изменением тензора поляризуемости** молекулы. Таким образом, в гомоядерной двухатомной молекуле нормальное колебание будет активно только в КР спектре, а колебание гетероядерной двухатомной молекулы, в зависимости от степени ионности связи, может проявляться в ИК, либо в ИК и в КР спектре. Указанное различие в ИК и КР спектроскопии весьма важно при изучении геометрии молекулы и формулируется **правилом альтернативного запрета**, которое гласит, что в молекуле имеющей центр симметрии (*центр инверсии*) все полосы поглощения ИК спектра будут запрещены в КР спектре, и, наоборот, полосы КР спектра будут не активны в ИК спектре.

Согласно уравнению (4), частота колебания двухатомной молекулы пропорциональна корню квадратному из  $f/\mu$ . Если  $f$  близка для ряда двухатомных молекул, то частота колебания обратно пропорциональна корню квадратному их  $\mu$ . Это хорошо подтверждается данными для молекул  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  и  $\text{D}_2$ : 4161, 3632 и 2993  $\text{см}^{-1}$ , соответственно.

Если близки значения  $\mu$ , то частота пропорциональна корню квадратному из  $f$ . Это положение иллюстрируется рядом молекул HF, HCl, HBr и HI: 3961, 2886, 2559 и 2230  $\text{см}^{-1}$ , соответственно. Данный ряд, одновременно является прекрасным примером линейной зависимости  $f$  от прочности, в данном случае, от энергии диссоциации связи: 135, 79, 87, 70 ккал/моль, соответственно.

Отмеченные правила, как будет показано ниже, применимы при рассмотрении колебательных спектров и сложных молекул.

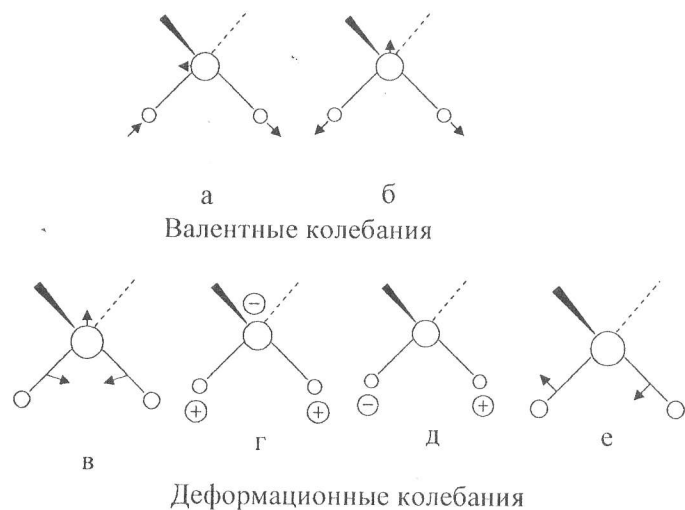


Рис. 1. Формы колебаний группы  $\text{CH}_2$  (+ и - указывают направление движения, перпендикулярное к плоскости рисунка)

а - асимметричное валентное ( $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ );

б - симметричное валентное ( $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$ );

в - плоскостное деформационное или ножничное ( $\delta_{\text{s}} \text{CH}_2$ );

г - внеплоскостное деформационное или веерное ( $\omega \text{CH}_2$ );

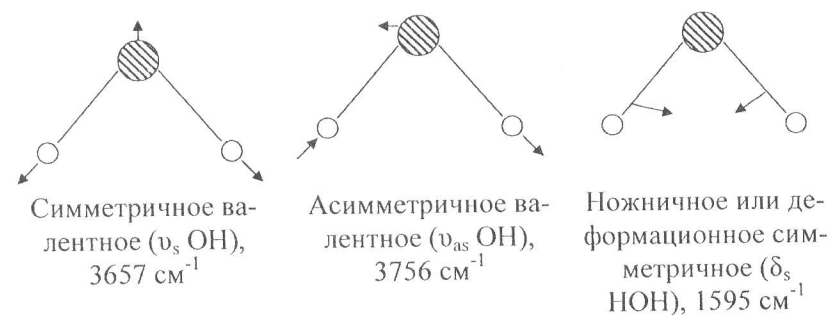
д - внеплоскостное деформационное или крутильное ( $\tau \text{CH}_2$ );

е - плоскостное деформационное или маятниковое ( $\rho \text{CH}_2$ ).

В случае трехатомных (и выше) молекул различают уже два типа молекулярных колебаний: валентные ( $\nu$ ) и деформационные

(обобщенный символ -  $\delta$ ). Валентное колебание, как уже отмечалось, связано с изменением только межатомного расстояния. Деформационное колебание заключается в изменении угла образованного связями около общего атома. К деформационным колебаниям относят и движения группы атомов по отношению к остальной части молекулы без смещения атомов по отношению друг к другу внутри этой группы. Примером последних могут быть крутильные (*twisting*), маятниковые (*rocking*) и торсионные (*torsion*), деформационные колебания (рис. 1). В многоатомных молекулах зачастую нет чисто деформационных или валентных колебаний. Условие сохранения центра масс молекулы приводит к тому, что эти колебания смешиваются и можно говорить о преимущественно валентном или преимущественно деформационном колебательном движении.

Три ( $3 \cdot 3 - 6 = 3$ ) основных нормальных колебания нелинейной трехатомной молекулы воды могут быть изображены следующим образом:

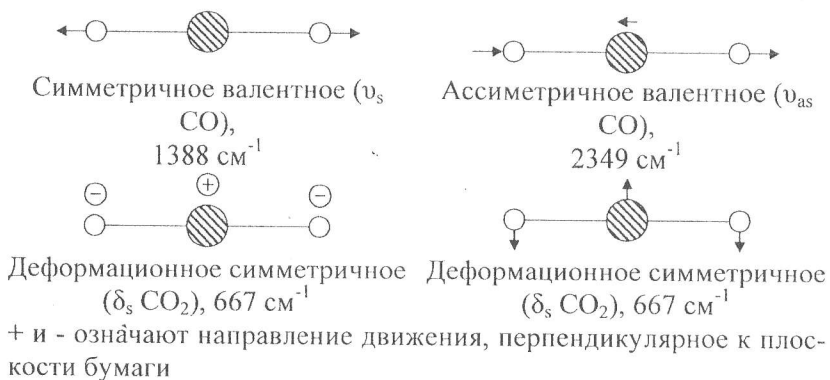


Заметим, что очень близкие по характеру взаимодействующие ("связанные") симметричные и асимметричные валентные колебания сильно отличаются от ножничных (*scissoring*) деформационных колебаний. В дальнейшем будет показано, что это полезно как при классификации полос поглощения, так и для определения структуры молекул.

Все три отмеченных нормальных колебания будут активны в ИК и КР спектрах. Причем, в ИК спектре максимальная интенсивность будет у полосы поглощения валентного асимметричного

колебания и меньшая – у симметричного; в КР спектре – напротив, максимальная интенсивность будет у валентного симметричного колебания.

Молекула  $\text{CO}_2$  линейна, поэтому имеет четыре ( $3 \cdot 3 - 5 = 4$ ) нормальных колебания:



В данном случае симметричное валентное колебание будет не активно в ИК спектре, так как оно не связано с изменением дипольного момента молекулы, и будет активно в спектре КР. Валентное ассиметричное колебание, напротив, будет активно в ИК и не активно в КР спектре. Деформационные колебания имеют одну и ту же частоту (они называются *дважды вырожденными*) и будут регистрироваться в ИК спектре одной полосой. Таким образом, для линейной молекулы  $\text{CO}_2$  имеем: нормальных колебаний – четыре, полос – три, две из них будут активны только в ИК спектре и одна – только в КР спектре (молекула имеет центр инверсии и в данном случае действует правило альтернативного запрета).

Различные валентные и деформационные колебания для трехатомной группы  $\text{AX}_2$ , являющейся частью молекулы, как, например, группы  $\text{CH}_2$  в молекулах углеводородов, показаны на рис 1. В этом случае правило (3N-6) не применимо, поскольку группа  $\text{CH}_2$  является частью молекулы.

Теоретическое число нормальных колебаний в экспериментальных спектрах наблюдается редко, так как число полос может

увеличиваться за счет обертонов и составных частот (сумма или разность двух основных частот). С другой стороны, теоретическое число полос в экспериментальном спектре может уменьшаться за счет следующих факторов:

1. Частоты нормальных колебаний не попадают в приборную область.
2. Полосы поглощения нормальных колебаний являются настолько слабыми, что вообще не обнаруживаются.
3. Вырождение частот нормальных колебаний в высоко-симметричных молекулах.
4. Полосы поглощения нормальных колебаний настолько близки, что сливаются в одну полосу («псевдовырождение»).
5. Некоторые частоты нормальных колебаний не активны ни в ИК, ни в КР спектрах.

При рассмотрении колебательных спектров соединений, имеющих одинаковые группы атомов, было обнаружено, что независимо от остальной части молекулы эти одинаковые группы имеют полосы поглощения в узком интервале частот, называемым *групповой или характеристической частотой*. Например, групповые частоты метильной группы лежат в области  $3000-2860$ ,  $1470-1400$ ,  $1380-1200$  и  $1200-800 \text{ см}^{-1}$ . Групповые частоты установлены для многих органических и неорганических групп и сведены в таблицы групповых частот (Табл. 1, 2 Приложения), которые очень удобны при идентификации групп атомов по колебательным спектрам.

## 2. Основные характеристические колебания

**С-Н.** Валентные колебания С-Н при насыщенном углеродном атоме проявляются в области  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ . Для ациклических и ненатянутых циклических структур  $\nu \text{ CH}$  имеет следующие значения (в  $\text{см}^{-1}$ ):

$\text{CH}_3$ группа	$\nu_s \text{ CH}$	2952	$\nu_{as} \text{ CH}$	2972
$\text{CH}_2$ группа	$\nu_s \text{ CH}$	2853	$\nu_{as} \text{ CH}$	2926
$\text{CH}$ группа	$\nu_s \text{ CH}$	2890	нет	

Полосы валентных колебаний СН связей характеристичны, но малоинформативны, так как в веществе обычно осуществляются разные колебания С-Н, которые, кроме того, могут взаимодействовать между собой. Отдельные полосы колебаний накла-

дываются друг на друга, образуя в области 2800-3000  $\text{см}^{-1}$  достаточно широкую полосу, имеющую отдельные слабо выраженные максимумы. Для определения структуры вещества эти полосы могут оказаться полезными только в том случае, если в соединении мало атомов водорода, как, например, в полигалогеналканах. Отсутствие же полос в данной области является убедительным доказательством отсутствия в веществе атомов водорода при насыщенных углеродных атомах.

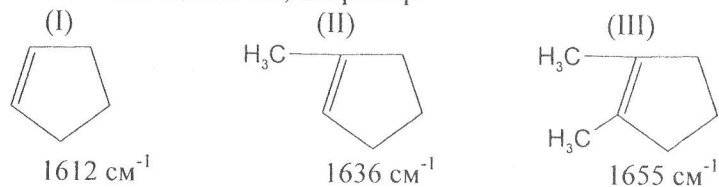
Деформационные колебания  $\delta(\text{RCH})$ , расположенные в области 1350-1470  $\text{см}^{-1}$ , также малохарактеристичны, но обычно могут быть обнаружены в спектре:

$\text{CH}_3$ группа	$\delta_s$	1375 $\text{см}^{-1}$	$\delta_{as}$	1450 $\text{см}^{-1}$
$\text{CH}_2$ группа	$\delta$	1465 $\text{см}^{-1}$		

Достаточно характеристичным считается поглощение двух метильных групп при одном углеродном атоме (геминальное замещение), образующее два близких максимума (дублет) примерно равной интенсивности в области 1370-1385  $\text{см}^{-1}$ .

При анализе соединений, меченных дейтерием, весьма характеристичной является полоса  $\nu \text{CD}$  2100-2160  $\text{см}^{-1}$ , расположенная в области, где практически отсутствуют другие полосы.

**C = C.** В соединениях с изолированной двойной связью  $\nu \text{C}=\text{C}$  находится при 1600-1680  $\text{см}^{-1}$ . В циклических системах, особенно в напряженных, значение этой частоты несколько ниже. Частота колебаний двойной связи заметно повышается с ростом степени ее замещенности, например:



В ИК-спектрах симметрично замещенных алкенов (неполярная двойная связь)  $\nu \text{C}=\text{C}$  проявляется полосой очень малой интенсивности, как, например, в спектрах соединений (I) и (III); для несимметрично замещенной двойной связи, например, в соединении (II) эта полоса достаточно интенсивна. В спектрах КР колебание  $\nu \text{C}=\text{C}$  в любом случае активнее, чем в ИК-спектре, и любая двойная связь дает мощную (обычно наиболее интенсивную в спектре) линию.

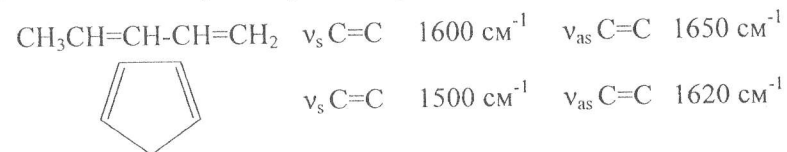
О наличии в веществе двойной связи дополнительно может свидетельствовать характеристическая полоса  $\nu =\text{CH}$ , расположенная в области 3000-3100  $\text{см}^{-1}$ .

Деформационные колебания  $\delta =\text{CH}$  могут быть полезны для определения конфигурации заместителей при двойной связи: для цис-изомеров они расположены в области 650-750  $\text{см}^{-1}$ , а для транс-изомеров - в области 960-970  $\text{см}^{-1}$ .

Полоса  $\nu =\text{CD}$  весьма характеристична (2200-2300  $\text{см}^{-1}$ ) и позволяет уверенно отличить атом дейтерия, находящийся при двойной связи, от атома D при насыщенном углеродном атоме.

Таким образом, на основании данных колебательных спектров (особенно спектра КР) может быть обнаружено присутствие в веществе изолированной двойной связи и сделаны определенные выводы о характере ее замещения.

**Сопряженные диеновые системы.** В области 1500 - 1650  $\text{см}^{-1}$  имеют две полосы, соответствующие двум типам валентных колебаний - синфазному и антифазному, например:



В целом валентные колебания диеновых систем в ИК- и КР-спектрах значительно более интенсивны по сравнению с полосами изолированных двойных связей, особенно если диеновая система имеет трансoidную конфигурацию. В ИК-спектре более активно колебание  $\nu_{as} \text{C}=\text{C}$ , тогда как в спектре КР - колебание  $\nu_s \text{C}=\text{C}$ . В ИК-спектре симметричных диенов (например, бутадиена) интенсивность полосы  $\nu_s \text{C}=\text{C}$  может быть исчезающе мала.

При введении в диеновую систему алкильных заместителей значения частот  $\nu_s \text{C}=\text{C}$  и  $\nu_{as} \text{C}=\text{C}$  закономерно повышаются.

Колебания  $\nu =\text{CH}$  в диенах проявляются в той же области, что и в алкенах (3000-3100  $\text{см}^{-1}$ ).

Таким образом, наличие в веществе диеновой системы относительно легко определяется по данным колебательных спектров. При сопряжении двойной связи с ароматическим ядром частота ее колебания смещается в низкочастотную область (на  $\approx$

30 см<sup>-1</sup>), при этом интенсивность поглощения повышается. При увеличении длины цепи сопряжения (в спектрах полиенов) растет общее число полос  $\nu$  C=C, причем частоты их колебаний уменьшаются, а интенсивность значительно возрастает.

**Ароматические системы.** Валентные колебания C=C-связей бензольного кольца дают полосы умеренной интенсивности при 1585-1600 см<sup>-1</sup> и 1400-1500 см<sup>-1</sup>, что делает их неудобными для идентификации, так как эта область близка к колебаниям  $\nu$  C=C. Колебания  $\nu$  СН аренов лежат в области 3020-3100 см<sup>-1</sup>; обычно они проявляются в виде группы полос средней интенсивности, несколько большей, чем у поглощающих в той же области  $\nu$  СН алкенов.

В спектрах ароматических соединений имеются интенсивные полосы неплоских деформационных колебаний C-H в области 650-900 см<sup>-1</sup>. Эта область дает некоторые возможности для определения числа и расположения заместителей в ароматическом ядре, а также взаимного расположения бензольных колец в полиядерных ароматических соединениях. Как правило, отсутствие сильных полос в области 650-900 см<sup>-1</sup> свидетельствует об отсутствии в веществе ароматического ядра.

Для установления положения заместителей в ароматическом ядре иногда используют область 1650-2000 см<sup>-1</sup>, где проявляются исключительно слабыми полосами обертоны и тоны более сложного происхождения. Полосы в этой области в зависимости от характера замещения имеют различный контур. Надежность данного признака невелика, и, кроме того, эта область полностью перекрывается при наличии в веществе карбонильной группы.

Колебательные спектры важнейших гетероциклических систем имеют много общего со спектрами производных бензола: так для фурана, тиофена, пиррола и пиридина  $\nu$  СН 3010-3080 см<sup>-1</sup> и  $\nu$  C-C(кольцо) 1300-1600 см<sup>-1</sup>, причем положение полосы существенно зависит от типа гетероцикла и характера замещения. В данной области может проявиться от двух до четырех полос. Ниже приводятся основные частоты в спектрах важнейших гетероциклов (в см<sup>-1</sup>).

фуран	3125-3165,	1500-1565
тиофен	3050-3120,	1040-1520
пиррол	3400-3440,	1500-1565
пиридин	3020-3070,	1430-1650

Для гетероциклических систем, как и для производных бензола, характерна область  $\delta$  СН 600-800 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, наличие ароматической системы в веществе может быть обнаружено с помощью колебательных спектров.

**C  $\equiv$  C.** Наличие в соединении тройной связи относительно легко определяется по данным колебательных (особенно КР) спектров, так как полоса  $\nu$  C $\equiv$ C 2100-2250 см<sup>-1</sup> расположена в области, где другие полосы практически отсутствуют. Для алкинов-1 частота этой полосы 2100-2140 см<sup>-1</sup>, для дизамещенных алкинов 2190-2250 см<sup>-1</sup>. В ИК-спектрах эта полоса обычно имеет умеренную интенсивность, однако при симметричном замещении ее интенсивность может стать исчезающе малой, В спектрах КР полоса  $\nu$  C $\equiv$ C всегда активна и обладает тем большей интенсивностью, чем более симметричен алкин.

В ИК- и КР-спектрах алкинов-1 обычно удается обнаружить узкую полосу  $\nu$   $\equiv$ СН 3260-3330 см<sup>-1</sup>, обладающую умеренной интенсивностью.

**C - X.** Полосы связи углерод-галоген (X), располагаются в низкочастотной области спектра (490-780 см<sup>-1</sup>), но обычно они довольно легко определяются вследствие высокой интенсивности:

C-Cl	C-Br	C-I
550-850 см <sup>-1</sup>	515-690 см <sup>-1</sup>	500-600 см <sup>-1</sup>

Полезность этих полос при идентификации соединений весьма ограничена, так как о присутствии галогена в молекуле обычно заранее известно из данных элементного анализа или масс-спектра. Полосы  $\nu$  C-F, попадая в область скелетных колебаний  $\nu$  C-C (730-1400 см<sup>-1</sup>), практически не поддаются определению.

**O - H.** Валентное колебание  $\nu$  ОН, одно из наиболее характеристичных для ИК-спектра, образует интенсивную полосу в области 3200-3600 см<sup>-1</sup>. Положение и характер полосы зависит от степени участия гидроксильной группы в водородной связи. Водородная связь понижает силовую постоянную связи О-Н и, следовательно, приводит к уменьшению частоты колебаний.

В чистой жидкости и в концентрированных растворах гидроксильная группа участвует в межмолекулярной водородной связи и характеризуется широким (3200-3600 см<sup>-1</sup>) интенсивным

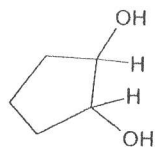
максимумом поглощения. В гидроксилсодержащих соединениях возможна внутримолекулярная водородная связь, например в цис-диолах, в гидроксильных алдегидах или гидроксикетонах:



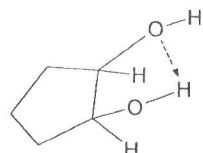
В разбавленных растворах в четыреххлористом углероде с концентрацией  $\leq 0,005$  м/л образование межмолекулярных водородных связей практически полностью исключено. В ИК-спектрах таких растворов гидроксильная группа проявляется узкой, интенсивной полосой и расположена в области  $3610-3620$   $\text{см}^{-1}$ , тогда как для OH-группы, образующей внутримолекулярную связь характерна область значительно меньших частот:  $<3500$   $\text{см}^{-1}$ . Колебания несвязанного гидроксила ( $\nu$  OH) в фенолах проявляются с еще большей интенсивностью, чем в спиртах, но имеют меньшую частоту ( $3600-3615$   $\text{см}^{-1}$ ).

Деформационные колебания  $\delta(\text{ROH})$  расположены в области  $1330-1420$   $\text{см}^{-1}$  и мало пригодны для идентификации.

Таким образом по колебательным спектрам можно не только надежно доказать присутствие гидроксильной группы, но и обнаружить ее участие в водородной связи. Последнее позволяет решить ряд структурно-аналитических задач, например определять конфигурацию 1,2-диола (в нашем примере - цис- и транс-циклопентандиолы-1,2 в  $\text{CCl}_4$ ): в цис-диолах, в отличие от транс-диола, проявляется внутримолекулярная водородная связь.



транс ( $\nu = 3500$   $\text{см}^{-1}$ )



цис ( $\nu = 3600$   $\text{см}^{-1}$ )

В карбоновых кислотах, находящихся в димерной форме, OH дает широкую полосу  $2500-3300$   $\text{см}^{-1}$ , причем эта полоса может перекрываться полосами  $\nu$  SH. В ИК-спектрах димеров ки-

слот  $\delta$  OH проявляется широкой интенсивной полосой в области  $1200-1400$   $\text{см}^{-1}$ , однако сделать отнесение этой полосы лучше после того, как доказано, что вещество является карбоновой кислотой (см. ниже).

**C - O.** В спиртах и простых эфирах  $\nu$  C-O проявляется интенсивной полосой (в сложных эфирах - двумя полосами) в области  $1000-1275$   $\text{см}^{-1}$ . Положение полосы в значительной степени зависит от структурных особенностей молекулы, в основном от присутствия по соседству групп с различным индуктивным и мезомерным эффектом.

Наличие двух полос в спектрах сложных эфиров связано с колебаниями связи C-O при  $1020-1075$   $\text{см}^{-1}$  (более слабая в ИК-спектре) и  $1200-1275$   $\text{см}^{-1}$  (более слабая в спектре КР). Полосы малохарактеристичны, так как в данной области проявляются и другие колебания. Однако их чаще всего удается обнаружить как наиболее интенсивные в указанном интервале частот.

**C = O.** Валентные колебания карбонильной группы независимо от того, в какую функциональную группу она входит, проявляются высокоинтенсивным максимумом в области  $1650-1850$   $\text{см}^{-1}$ , где другие полосы практически отсутствуют. Колебания  $\nu$  C=O являются одними из наиболее характеристичных и позволяют убедительно доказать наличие или отсутствие в веществе карбонильной группы. Для различных типов соединений значения  $\nu$  C=O несколько варьируют (в  $\text{см}^{-1}$ ):

альдегиды и кетоны	1710-1750
карбоновые кислоты	1750-1770 (мономеры) и 1706-1720 (димеры)
сложные эфиры	1735-1750
амиды кислот	1650-1695
хлорангидриды кислот	1785-1815
фторангидриды кислот	1865-1875
ангидриды кислот	1740-1790 и 1800-1850 (две полосы)

За счет индукционного эффекта уменьшается длина связи C=O и, следовательно, увеличивается ее силовая постоянная и частота. Эффект сопряжения за счет делокализации  $\pi$ -электронов приводит к уменьшению частоты  $\nu$  C=O; например, для систем C=C-C=O и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C=O}$  частота этого колебания составляет  $1665-$



1685 см<sup>-1</sup>. Следовательно, зная частоту карбонила, можно предположить природу соответствующей функциональной группы.

Положение  $\nu$  C=O циклических кетонов изменяется в зависимости от размеров цикла (пропанол-2 - 1715, циклогексанон - 1715, циклопентанон - 1751, циклобутанон - 1775 см<sup>-1</sup>). Приведенные различия могут оказаться полезными при определении принадлежности кетогруппы к тому или иному циклу в полициклическом соединении.

Карбонильные соединения имеют дополнительные отличительные признаки, некоторые из них достаточно надежны. В спектрах сложных эфиров и ангидридов - это полосы  $\nu$  C-O, в спектрах амидов - полосы  $\nu$  NH, в спектрах альдегидов иногда удается обнаружить полосу  $\nu$  C(O)H в области 2695-2830 см<sup>-1</sup> (полоса  $\delta$  C(O)H расположена в области 1390 см<sup>-1</sup>, что затрудняет делать какие-либо заключения).

Спектры карбонильных соединений, енолизированных в заметной степени, представляют собой сумму спектров кетонной и енольной форм.

**N - H.** Обычно валентные колебания  $\nu$  NH проявляются в области 3500-3100 см<sup>-1</sup>; интенсивность полос в ИК-спектре значительно ниже, чем находящихся практически в той же области полос  $\nu$  OH, тогда как в спектре КР наблюдается обратное соотношение. Частота  $\nu$  NH зависит от степени участия группы в водородной связи, но это проявляется в меньшей степени, чем для  $\nu$  OH:  $\nu$  NH(своб.) = 3300 - 3500 см<sup>-1</sup>,  $\nu$  NH(связ.) = 3100-3300 см<sup>-1</sup>. Характерно, что полоса, соответствующая первичной аминогруппе, двойная; это особенно хорошо проявляется в разбавленных растворах ( $\nu_s$  NH = 3400 см<sup>-1</sup>,  $\nu_{as}$  NH = 3500 см<sup>-1</sup>). В тех же условиях вторичные амины имеют одну полосу (в растворах 3310-3350 см<sup>-1</sup>). Деформационные колебания ( $\delta$  NH) дают нехарактеристические полосы умеренной интенсивности в области 1680-1625 см<sup>-1</sup> для первичной аминогруппы и 1500-1600 см<sup>-1</sup> - для вторичной.

В спектрах амидов карбоновых кислот в разбавленных растворах проявляются  $\nu_s$  NH = 3400 см<sup>-1</sup> и  $\nu_{as}$  NH = 3500 см<sup>-1</sup> умеренной интенсивности. Отметим, что эти частоты совпадают с  $\nu$  NH аминогруппы при насыщенном углеродном атоме. Водородная связь в спектрах амидов карбоновых кислот в твердом со-

стоянии смещает  $\nu_s$  NH и  $\nu_{as}$  NH, соответственно в область  $\approx$  3200 см<sup>-1</sup> и 3350 см<sup>-1</sup>.

**C  $\equiv$  N.** Валентные колебания нитрильной группы расположены в области 2260-2240 см<sup>-1</sup> т.е. там, где обычно нет других полос. Поэтому, несмотря на малую интенсивность, полоса  $\nu$  C $\equiv$ N достаточно характеристична. Сопряжение смещает данную полосу в сторону меньших частот - до 2215-2240 см<sup>-1</sup>. В спектре КР валентное колебание нитрильной группы проявляется интенсивной полосой.

**NO<sub>2</sub>.** Валентные колебания нитрогруппы проявляются в области  $\nu_s$  NO<sub>2</sub> 1370-1390 см<sup>-1</sup> и  $\nu_{as}$  NO<sub>2</sub> 1550-1580 см<sup>-1</sup>. Несмотря на присутствие в этой области значительного числа других полос, нитрогруппа в ИК-спектре определяется достаточно надежно, вследствие исключительно высокой интенсивности поглощения, причем полоса  $\nu_{as}$  NO<sub>2</sub>, естественно, более интенсивна, чем полоса  $\nu_s$  NO<sub>2</sub>. При наличии сопряжения полосы смещаются в низкочастотную область  $\nu_s$  NO<sub>2</sub> - 1290-1360 см<sup>-1</sup> и  $\nu_{as}$  NO<sub>2</sub> - 1500-1550 см<sup>-1</sup>.

**S-H.** Связь легко идентифицируется по ИК-спектру, так как  $\nu$  SH лежит в области 2550-2600 см<sup>-1</sup>, практически свободной от других полос.

Таблица 1.

Основные частоты колебаний в ИК спектрах

Частота, см <sup>-1</sup>	Интенсивность	Форма колебаний	Тип соединения
1	2	3	4
3620-3600	с., ср.	$\nu$ OH (своб.)	Разбавленные растворы спиртов
3600-3500	с., ср.	$\nu$ OH (связ.)	Внутримолекулярная водородная связь в спиртах
3500	с., ср.	$\nu$ NH <sub>2</sub> (своб.)	Разбавленные растворы первичных амидов
3400-3350	ср.	$\nu$ NH (своб.)	Вторичные амины, N-замещенные амиды
3550-3520	с., ср.	$\nu$ OH (своб.)	Разбавленные растворы кислот
3500-3400	с., ср.	$\nu$ NH <sub>2</sub> (своб.)	Первичные амины, амиды

1	2	3	4
3400	с.	$\nu$ NH <sub>2</sub> (своб.)	Разбавленные растворы аминов
3330-3260	ср.	$\nu \equiv \text{CH}$	Однозамещенные ацетилены
3300-3280	ср.	$\nu$ NH (связ.)	N-однозамещенные амиды
3200-2500	ср.	$\nu$ OH (связ.)	Димеры кислот
3100-3020	ср., сл.	$\nu \approx \text{CH}$	Арены
3100-3000	ср., сл.	$\nu = \text{CH}$	Алкены
2962	с.	$\nu$ CH <sub>3</sub>	Алканы
2930-2910	ср.	$\nu$ CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> при бензольном кольце
2926	сл.	$\nu$ CH <sub>2</sub>	Алканы
2890	сл.	$\nu$ CH	Алканы
2880-2860	ср., сл.	$\nu$ CH <sub>3</sub>	Алканы, CH <sub>3</sub> при бензольном кольце
2860-2850	ср.	$\nu$ CH <sub>2</sub>	Алканы
2995-2830	сл.	$\nu$ C(O)H	Альдегиды
2250-2100	сл.	$\nu$ C=C	Алкены
2240-2260	ср.	$\nu$ C≡N	Нитрилы
1850-1650	оч.с.	$\nu$ C=O	Карбонилы
1680-1600	ср., сл.	$\nu$ C=C	Алкены
1600-1558	с., ср.,	$\nu$ C≈C	Арены
1500-1400	сл.	(аром)	
1550-1530	ср., сл.	$\nu_{\text{as}}$ NO <sub>2</sub>	Нитросоединения
1460	ср.	$\delta_{\text{as}}$ CH <sub>3</sub>	Алканы
1450-1300	сл.	$\delta = \text{CH}$	Замещенные этилены
1410-1390	ср., сл.	$\delta$ CH	<i>трет</i> -Бутильная группа
1420-1330	ср.	$\delta$ OH	Спирты, фенолы, кислоты
1385-1370	ср.	$\delta_{\text{s}}$ CH <sub>3</sub>	<i>гемм</i> -Диметильная группа
1385-1375	ср.	$\delta_{\text{s}}$ CH <sub>3</sub>	Метилбензолы
1380-1370	сл.	$\delta_{\text{s}}$ CH <sub>3</sub>	Алканы
1370-1200	с., ср.	$\delta_{\text{s}}$ NO <sub>2</sub>	Нитросоединения
1280-1230	сл.	$\nu$ C-N	Ароматические амины
1280-1200	с.	$\nu$ COC	Сложные эфиры
1250-1180	ср.	$\nu$ C-N	Вторичные и третичные амины

1	2	3	4
1220-1125	с.	$\nu$ C-O	Вторичные и третичные спирты
1200-1160 1145-1105	с., ср.	$\nu$ C-O	Кетали, ацетали
1150-1050	с.	$\nu_{\text{as}}$ COC	Эфиры
1085-1050	с., ср.	$\nu$ C-O	Спирты
970-950	ср.	$\delta = \text{CH}$	<i>транс</i> -Алкены
900-650	с.	$\delta \approx \text{CH}$	Арены
850-550	ср.	$\nu$ C-Cl	Алкилхлориды
780-650	ср.	$\delta = \text{CH}$	<i>цис</i> -Диены
720-500	ср.	$\nu$ C-Br	Алкилбромиды
480-400	ср.	$\nu$ C-I	Алкилиодиды

### 3. Проведение структурного анализа по инфракрасным спектрам

Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы поглощения располагаются в коротковолновой (высокочастотной) области частот основных колебаний молекул (4000 до 1500 см<sup>-1</sup>). Эта область имеет первостепенное значение для структурного анализа. Более длинноволновая часть инфракрасного спектра (1500-400 см<sup>-1</sup>) обычно гораздо более сложна и содержит наряду с характеристическими полосами большое число интенсивных полос поглощения, положение и контур которых сугубо индивидуальны для каждой сложной молекулы (область "отпечатков пальцев"). В длинноволновом ИК диапазоне (<400 см<sup>-1</sup>) проявляются скелетные колебания и колебания тяжелых атомов. Эта область не поддается прямой интерпретации из-за нехарактеристичности и в данном пособии не рассматривается.

В тех случаях, когда нет определенных сведений о присутствии в исследуемом веществе каких-либо функциональных групп и брутто-формула неизвестна, интерпретацию ИК-спектра целесообразно начинать с его коротковолновой части ( $\lambda < 7$  мкм), где располагается большинство важных характеристических полос поглощения, а нехарактеристические колебания скелета про-

являются лишь в виде слабых обертонов и составных частот. В качестве весьма полезного репера (опорного знака) для первоначальной ориентировки следует использовать имеющуюся в спектрах подавляющего большинства органических веществ на участке от 2600 до 3000  $\text{см}^{-1}$  группу интенсивных полос валентных колебаний С-Н алкильных радикалов. Сопоставление частот этих полос позволяет установить наличие  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ - групп, но более детальной информации об их числе и расположении визуальное изучение этого участка спектра не дает. Отсутствие полос на указанном участке - сравнительно редкий случай, свидетельствующий об отсутствии в молекуле водорода, связанного с углеродом в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (некоторые ароматические, полииеновые, полиеновые соединения и полигалогенпроизводные).

Далее следует рассмотреть участок 3000-3100  $\text{см}^{-1}$ , непосредственно примыкающий к реперной группе полос слева. Здесь могут быть полосы валентных колебаний водорода, связанного с углеродными атомами в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, т.е. находящегося в фрагментах  $=\text{CH}_2$  и  $=\text{CH}-$ , у ароматических и гетероароматических колец, а также у циклопропановых колец. Если подобные структурные фрагменты составляет небольшую часть скелета, полосы в диапазоне частот 3000-3100  $\text{см}^{-1}$  слабы или образуют лишь плечо на коротковолновой стороне соседней интенсивной полосы валентных колебаний связи  $\text{C}_{sp^3}$ -H. Соотношение интенсивности полос в соседних участках 3000-3100  $\text{см}^{-1}$ , с одной стороны, и 3000-2800  $\text{см}^{-1}$  - с другой, может служить приближенным критерием отношения числа "олефиновых" и "ароматических" водородных атомов к числу "парафиновых" атомов водорода.

В крайнем высокочастотном участке области основных колебаний молекул (3100-3700  $\text{см}^{-1}$ ) могут находиться полосы валентных колебаний ацетиленового водорода  $\text{C}_{sp} - \text{H}$  (3300  $\text{см}^{-1}$ ), гидроксила, первичных и вторичных аминогрупп. Полосы эти обычно интенсивны, причем контур и положение полос группировок ОН и NH зависят от участия их в образовании водородных связей. Возникновение прочных водородных связей приводит к сильному смещению максимумов поглощения в сторону меньших частот (вправо) и очень значительному увеличению ширины полос, образующих иногда широкие зоны поглощения сложного

контура с несколькими плечами и плоскими максимумами. Эти широкие полосы в спектрах хелатных соединений и карбоновых кислот могут наложиться на группу полос алкильных радикалов и даже оказаться правее нее. Тем не менее, благодаря характерному размытому контуру полос О-Н...О, наложение полос затрудняет расшифровку спектра. Слабые широкие полосы поглощения, наблюдаемые иногда в коротковолновой части ИК-спектра веществ, не содержащих гидроксильных групп, объясняются примесью влаги, либо в образце, либо на стеклах кюветы.

Далее следует обратиться к более длинноволновой части спектра валентных колебаний водородсодержащих групп, непосредственно примыкающей к участку полос алкильных радикалов справа (2800-2500  $\text{см}^{-1}$ ). Здесь могут встретиться полосы валентных колебаний метоксила  $\text{OCH}_3$  метил- и диметиламиногрупп, альдегидного водорода  $-\text{C}(\text{O})\text{H}$  ( $\sim 2700\text{см}^{-1}$ ) и меркаптанов ( $\nu \text{SH} \approx 2500\text{см}^{-1}$ ). Последние полосы обычно слабые, но заселенность диапазона 2800-2300  $\text{см}^{-1}$  невелика и они легко обнаруживаются. Надо также помнить, что в этот участок могут сместиться полосы сильно ассоциированных гидроксильных групп, опознаваемые по характерному контуру.

Следующий участок (2500-2000  $\text{см}^{-1}$ ) имеет большое значение для решения вопроса о присутствии в исследуемом веществе тройных связей:  $\text{C}\equiv\text{C}$  и  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Полосы валентных колебаний этих групп имеют переменную интенсивность, а в симметричных ацетиленовых и нитрилах окси- и алкоксикислот очень слабы. Наличие здесь двух максимумов необязательно свидетельствует о присутствии двух типов связей, так как довольно часто наблюдается расщепление полос. Кроме ацетиленовых и нитрилов в этой области имеет сильное поглощение цианиды, цианаты, тиоцианаты, а также кремнийорганические соединения (валентные колебания связи Si-H)

Большинство весьма важных функциональных групп и структурных фрагментов, обнаруживаемых инфракрасной спектроскопией, имеют полосы поглощения в области валентных колебаний двойных связей 1500-2000  $\text{см}^{-1}$ . Кроме олефиновых, циклоолефиновых и ароматических соединений здесь поглощают карбонильные соединения и их азотистые аналоги (амины, гидразоны, оксимы), карбоновые кислоты и все их производные

(эферы, амиды, гидразиды, ангидриды, галогенангидриды, циклические производные - лактоны, лактамы и др.), гетероциклы, включающие связи C=C, C=N или N=N. Здесь же располагаются сильные полосы антисимметричных валентных колебаний нитрогрупп и полосы нитрогрупп C-нитрозосоединений и нитрозаминов.

Характеристические полосы в средней части ИК спектра (в области "отпечатков пальцев"  $\lambda > 7$  мкм) при отсутствии дополнительной информации обычно не могут служить убедительным и однозначным доказательством наличия соответствующих группировок. В этой сложной области спектра, как правило, много полос скелетных колебаний с широкими диапазонами частот, накладывающихся на характеристические полосы галогенов, трехатомных групп CH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, деформационных колебаний водорода при двойных связях и кольцах ароматических и гетероароматических соединений. В таких условиях полезным дополнительным критерием при отнесении полос может быть высокая интенсивность некоторых характеристических полос (валентных колебаний групп и связей: NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, S=O, C-O, N-O). Но почти всегда необходимы дополнительные сведения о происхождении, составе и структуре исследуемого вещества. Обнаружение полосы в данном диапазоне частот само по себе еще не может служить достаточным основанием для ее однозначного отнесения. Предполагаемое отнесение спектральной полосы должно быть подтверждено наличием в спектре других характеристических полос данного структурного фрагмента. Так, например, наличие максимумов поглощения на участке 1500-1600 см<sup>-1</sup> еще не доказывает, что исследуемое вещество относится к ароматическим соединениям. Этот вывод можно сделать только при одновременном присутствии в спектре полос, которые могут быть приписаны валентным и деформационным колебаниям водородных атомов бензольных колец, а также характерного для каждого типа замещения слабого поглощения на участке 1650-2000 см<sup>-1</sup>. Совокупность же всех этих признаков не только подтверждает с несомненностью наличие ароматической структуры, но позволяет также сделать заключение о числе и расположении заместителей.

Другой пример - появление у некоторых замещенных ацетиленовых соединений в диапазоне 1600-1700 см<sup>-1</sup> (характерном

для валентных колебаний двойных связей) полос составных частот деформационных колебаний фрагмента C-C≡C и скелетных колебаний.

Отсутствие в спектре какой-либо характеристической полосы доказывает отсутствие соответствующей группировки только при условии, что данная полоса всегда имеет высокую интенсивность и не запрещена правилами отбора. Заключение об отсутствии групп, имеющих в ИК-спектре переменное или слабое поглощение (C=C, C≡C, S-S, C≡N), надо делать с осторожностью и лишь после второй съемки нужного участка с увеличенной толщиной слоя вещества. Весьма желательной в таких случаях является съемка спектров комбинационного рассеяния, так как неактивные в ИК-спектрах колебания обычно активны в спектрах КР.

Точные значения надежно отнесенных характеристических частот могут быть использованы для получения более детальной структурной информации с помощью полуэмпирических и эмпирических соотношений, учитывающих влияние водородных связей, аффектов сопряжения и разветвленность скелета.

Если об исследуемом веществе уже имеются какие-либо сведения, то их следует всесторонне использовать при интерпретации ИК-спектра. Дополнительная информация необходима для отнесения спектральных полос с неоднозначным истолкованием и для подтверждения отнесения полос таких группировок, которые имеют только одну характеристическую частоту. Весьма полезными могут быть сведения о происхождении вещества, способе его получения, качественном составе и характерных реакциях. Такие данные позволяют исключить из рассмотрения ряд структур, ограничить выбор возможных функциональных групп и, наоборот, могут указывать на вероятное присутствие тех или иных структурных фрагментов.

Для соединения с не очень большим числом атомов углерода в молекуле (до 10-12) полезно знать температуру кипения и другие константы. Ориентируясь на хорошо известные температуры кипения простейших представителей различных классов органических веществ можно уточнить результаты произведенной по спектру классификации и приблизительно указать положение исследуемых соединений в данных гомологических рядах. При этом надо учитывать, что разветвление скелета и изменения

структуры, уменьшающие полярность и ассоциацию молекул (особенно за счет водородных связей), приводят к снижению температуры кипения изомеров. Увеличение же числа функциональных заместителей и замыкание колец влечет повышение температуры кипения.

В качестве ценной дополнительной информации можно использовать величину молекулярной массы. При этом следует различать два случая: 1) когда молекулярная масса известна точно, 2) когда определено (или оценено косвенным методом) лишь приблизительное ее значение.

Точные значения молекулярной массы могут быть получены из масс-спектров и положены в основу определенных альтернативных предположений о брутто-формуле вещества, его качественном и количественном составе. Так, в частности, нечетное значение молекулярной массы может служить доказательством присутствия в молекуле одного (трех, пяти, вообще - нечетного числа) атома азота: азот - единственный элемент-органоген с нечетной валентностью при четной атомной массе. Напротив, четное значение молекулярной массы указывает на отсутствие азота или на возможность наличия четного числа его атомов. Таким образом, например, органическое вещество с  $M=68$  может иметь лишь три брутто-формулы:  $C_5H_8$ ,  $C_4H_4O$  или  $C_3H_4N_2$ , и их учет существенно облегчит истолкование спектральных данных и окончательный выбор структуры.

Приближенное (с точностью до нескольких единиц) значение молекулярной массы или даже только указание предела возможных значений, также весьма полезно для оценки числа обнаруженных по спектрам функциональных групп и структурных фрагментов.

Если вещество содержит только элементы-органогены: С, Н, О и N, то суммарное число атомов углерода, кислорода и азота в молекуле можно определить из отношения  $M/14$ , поскольку значения атомных масс С, О и N лежат в узких пределах от 12 до 16. Например, если в спектре не содержащего азот вещества с  $M=70$  обнаружена полоса карбонила, то обсуждаться могут только несколько вариантов состава с суммой числа атомов С и О, равной пяти ( $70/14$ ), а именно:  $C_3 + CO$ ,  $C_2 + OCO$ ,  $C+2CO$ .

Еще более ценным источником необходимой дополнительной информации служат данные количественного (элементного) анализе, которые в сочетании с определением молекулярной массы позволяют установить брутто-формулу вещества. Классические (химические) методы установления брутто-формулы теперь все чаще заменяются масс-спектрометрическими, основанными на точной измерении изотопных линий молекулярных ионов или очень точном измерении массовых чисел на спектрометрах высокого разрешения. Установленная тем или иным способом брутто-формула позволяет непосредственно рассчитать формальную неопределенность вещества (ФН) - число пар водородных атомов, недостающих до предельного состава:

$$ФН = n^{IV} + \frac{1}{2} n^{III} - \frac{1}{2} n^I + 1 \quad (5)$$

где:  $n^{IV}$ ,  $n^{III}$ ,  $n^I$  - числа атомов четырех-, трех- и одновалентных элементов, соответственно.

Формальная неопределенность равна сумме чисел имеющихся в молекуле колец (любой величины) и двойной связи (любой природы) с удвоенным числом тройных связей.

Углеводород  $C_{10}H_{16}$  например, имеет  $ФН = 10-8+1 = 3$ , т.е. может быть: а) ациклическим триеном; б) ациклическим енином; в) моноциклическим ацетиленом; г) бициклическим углеводородом с одной двойной связью; д) трициклическим углеводородом без кратных связей. Сопоставление данных предположений с экспериментальными ИК и КР спектров позволяет точно определить вид соединения.

Предварительное выявление подобных альтернатив существенно облегчает и упрощает истолкование спектров, придает большую определенность заключениям и в ряде случаев позволяет однозначно интерпретировать спектральные данные. Приводимые ниже примеры иллюстрируют типичные варианты использования дополнительной (не спектральной) информации при структурном анализе по ИК-спектрам.

#### 4. Примеры структурного анализа по ИК-спектрам

**Пример 1.** На рис. 2 приведен ИК-спектр соединения с молекулярной массой 106. В самом начале области валентных колебаний двойных связей - около  $1500 \text{ см}^{-1}$  имеется очень интенсивная полоса, которая в сочетании с неразрешенными полосами

1580 и 1600  $\text{cm}^{-1}$  является характерным признаком ароматического кольца. Предположение о наличии ароматического кольца подтверждается сильным поглощением в области 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$  - области валентных колебаний водорода при  $sp^2$ -гибридных углеродных атомах. Соединение содержит и алкильные радикалы (боковые цепи у ароматического кольца), о чем свидетельствует сильное поглощение в интервале 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu C_{sp^3-H}$ ), а также полосы соответствующих деформационных колебаний при 1470 и 1385  $\text{cm}^{-1}$ .

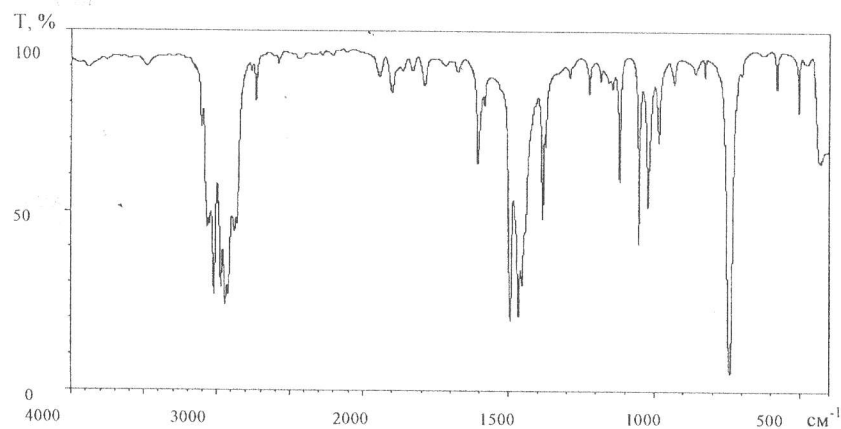


Рис. 2. К примеру 1.

В области 1650-2000  $\text{cm}^{-1}$  имеются важные для определения числа и положения заместителей слабые полосы поглощения. Контур этих полос в спектре, полученном при повышенной толщине слоя вещества, характерен для орто-дизамещенных ароматических соединений. Очень сильная полоса неплоскостных деформационных колебаний ароматического водорода при 750  $\text{cm}^{-1}$  также характерна для орто-дизамещенных производных бензола. В спектре не наблюдается характерных полос водородсодержащих функциональных групп OH, NH, SH. Возможность присутствия галогенов, тиоэфирных, эфирных и третичноаминных групп исключается сравнительно низким значением молекулярной массы при наличии бензольного кольца и алкильных радикалов. По-видимому, исследуемое соединение - ароматический углеводород, и тогда молекулярная масса 106 должна соответ-

ствовать составу  $C_8H_{10}$ . Это формула ксилолов и этилбензола. Поскольку было установлено, что спектр имеет признаки орто-замещенных ароматических соединений, единственная структура, отвечающая условиям задачи - структура орто-ксилола.

**Пример 2.** Соединение нейтрального характера реагирует со щелочами при нагревании с образованием соли и летучего органического вещества. Качественные реакции на азот, серу и галогены - отрицательные. В коротковолновой части ( $\nu > 2500 \text{ cm}^{-1}$ ) ИК-спектра (рис. 3) имеются только полосы валентных колебаний водороднасыщенных радикалов (между 2800 и 3000  $\text{cm}^{-1}$ ).

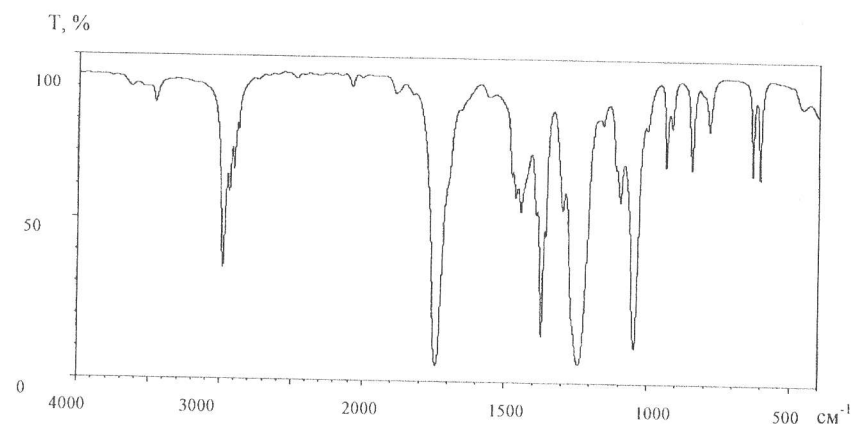


Рис. 3. К примеру 2.

В области  $\nu > 3000 \text{ cm}^{-1}$  отсутствуют полосы поглощения, следовательно, вещество не содержит никаких группировок OH (а также NH и SH, но они исключаются уже данными качественных реакций), не содержит водорода при тройных связях  $C\equiv C$ , двойных связях  $C=C$  и  $C=O$  или ароматических кольцах. Отсутствие этих фрагментов подтверждается также исследованием области частот 1500-2500  $\text{cm}^{-1}$ , в которой имеется лишь полоса 1760  $\text{cm}^{-1}$ . Эта очень сильная полоса точно соответствует частоте валентных колебаний карбонила в нескольких классах органических веществ, но с учетом указанных химических свойств ее следует приписать сложноэфирной группировки (лактоны, имеющие те же частоты

валентных колебаний C=O не образуют летучих веществ при реакции со щелочами; ангидриды карбоновых кислот имеют в этой области две полосы и также не образуют летучих веществ при действии щелочей). Не исключена, однако, возможность одновременного присутствия кетонной группы (второго карбонила) и (или) группировки C-O-C простых эфиров. Таким образом, исследуемое вещество, скорее всего, является сложным эфиром какой-то кислоты предельного или алициклического ряда. Для уточнения его структуры необходима дополнительная информация.

**Пример 3.** ИК-спектр неизвестного соединения, показанный на рис. 4, надо использовать для получения первичной информации о природе вещества.

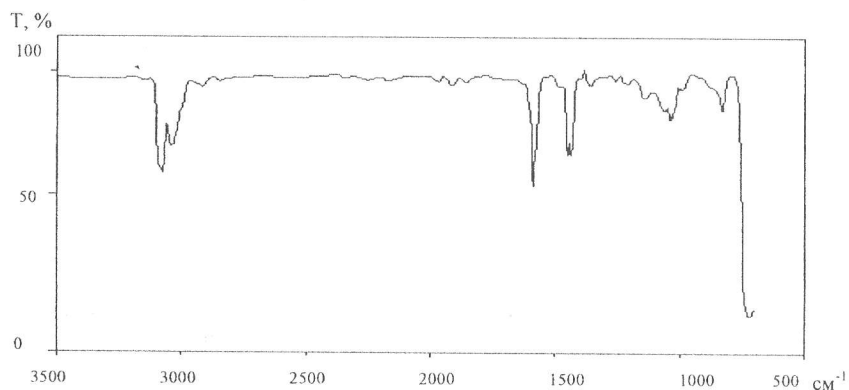


Рис. 4. К примеру 3.

Важнейшая особенность этого спектра состоит в отсутствии полос валентных колебаний C-H на участке 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ , следовательно, вещество вообще не содержит алкильных или циклоалкильных радикалов. Две довольно интенсивные узкие полосы 3040 и 3080  $\text{cm}^{-1}$  по своему положению и контуру должны быть приписаны валентным колебаниям водорода при ароматических кольцах или двойных связях. Повышенное значение частоты 3080  $\text{cm}^{-1}$  может рассматриваться как указание на гетероароматическую структуру. Никаких других полос валентных колебаний водорода в спектре нет, так что несомненно отсутствуют такие функциональные группы, как OH, COOH, NH, SH, SiH, PH. От-

сутствуют также тройные связи, но в области двойных связей имеются две полосы 1580 и 1590  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно приписать ароматическим кольцам или сопряженным полиенам. В пользу ароматических структур может быть истолковано наличие нескольких слабых полос в области 1650-2000  $\text{cm}^{-1}$ . При отсутствии водорода алкильных и циклоалкильных радикалов можно ожидать радикалов, полностью замещенных галогеном. Наличие перфторалкильных групп маловероятно, так как в области 1400-1100  $\text{cm}^{-1}$  имеются только две полосы, однако перхлоралкильные группировки могут присутствовать, поскольку в спектре имеется очень сильная широкая полоса 720  $\text{cm}^{-1}$  с неоднозначным истолкованием. Относительно бром- и кислородсодержащих группировок рассматриваемый спектр не дает никаких сведений и должен быть дополнен съемкой участка с  $\nu < 700 \text{ cm}^{-1}$ . Суммируя полученную информацию, можно утверждать, что речь идет скорее всего об ароматической (гетероароматической) структуре без парафиновых цепей и водородсодержащих функциональных групп. Для окончательных выводов о природе исследуемого вещества необходимы дополнительные сведения - прежде всего данные УФ спектроскопии и качественного анализа.

**Пример 4.** Какую структуру имеет соединение  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , ИК-спектр которого показан на рис. 5?

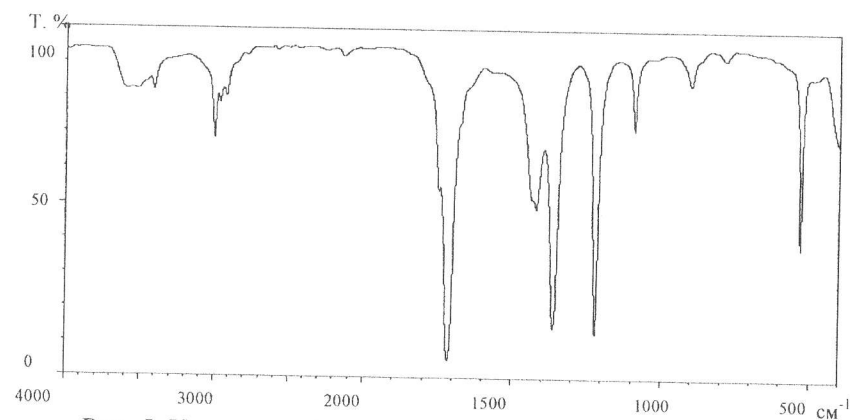


Рис. 5. К примеру 4.

Из приведенного спектра следует, что в соединении отсутствует гидроксильная группа и присутствует карбонильная группа. Следовательно, соединение может иметь строение  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  (ацетон) или  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$  (пропионовый альдегид). Выбор между двумя этими структурами в пользу первой может быть произведен по следующим вспомогательным признакам: частота  $\nu \text{C}=\text{O}$   $1715 \text{ cm}^{-1}$  соответствует ациклическому кетону; полоса  $\nu \text{C}(\text{O})\text{H}$  альдегидов в области  $2995\text{-}2830 \text{ cm}^{-1}$  отсутствует; в области колебаний  $\nu \text{CH}$  присутствуют всего две полосы (только один тип  $\text{CH}_3$ -группы).

**Пример 5.** Определите структуру соединения  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , ИК-спектр которого приведен на рис. 6.

Приведенной брутто-формуле могут соответствовать две структуры:  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; поскольку ИК-спектр свидетельствует о наличии гидроксильной группы (широкая полоса  $3200\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ ), вещество является этанолом.

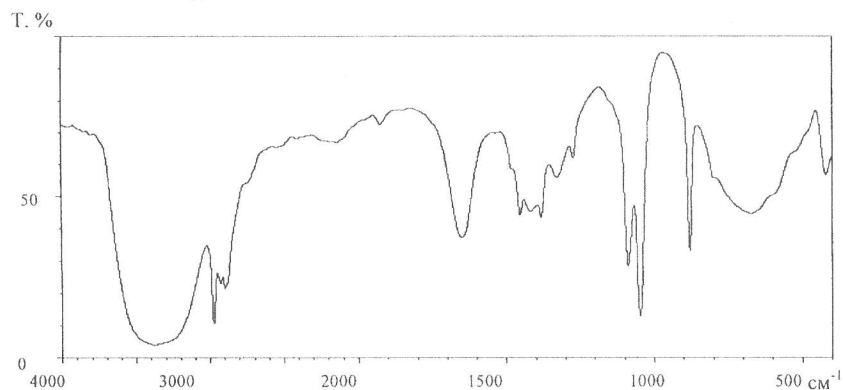
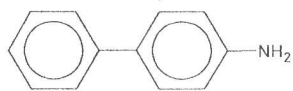
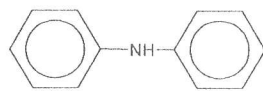


Рис. 6. К примеру 5.

**Пример 6.** Какому из соединений - А или Б - принадлежит изображенный на рис. 7 спектр?



А



Б

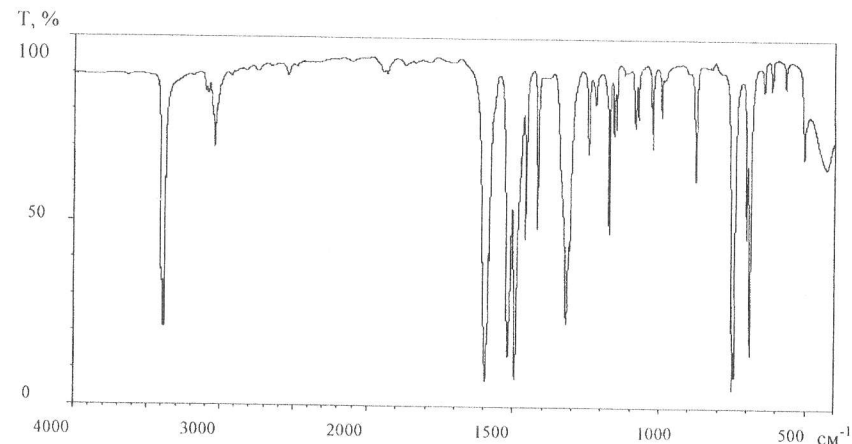


Рис. 7. К примеру 6.

К аминогруппе (по положению и интенсивности) должна быть отнесена полоса в области  $3400 \text{ cm}^{-1}$ . Следовательно, спектр должен принадлежать дифениламину (Б), так как полоса одинарная, и, следовательно, амин является вторичным.

**Пример 7.** Соединению  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  соответствует ИК-спектр, приведенный на рис. 8. Установите, имеется ли в соединении двойная связь?

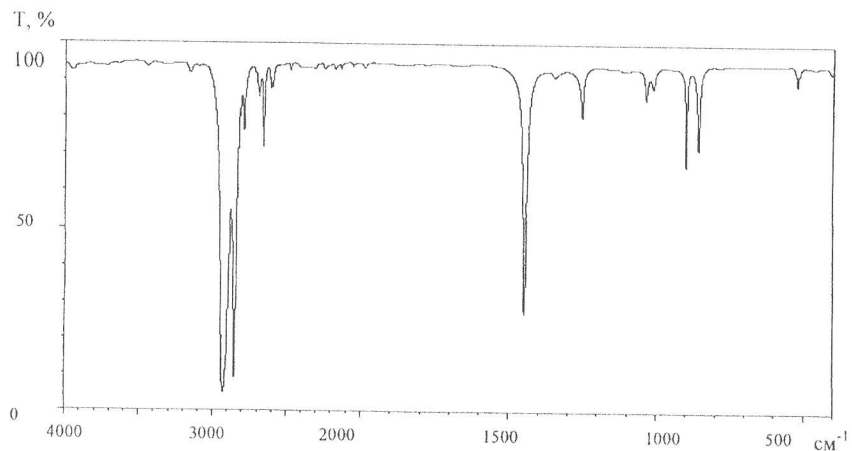


Рис. 8. К примеру 7.



Полосы  $\nu$  C=C и  $\nu$  = C-H в спектре отсутствуют, но по ИК-спектру однозначный ответ дать нельзя, так как для структуры  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  полоса  $\nu$  C=C может иметь очень малую интенсивность. Отсутствие этих полос в спектре КР могло бы служить однозначным доказательством отсутствия в веществе C=C-связи.

**Пример 8.** Пентаметилциклопентадиену соответствует ИК-спектр, представленный на рис 9; установите структуру диена.

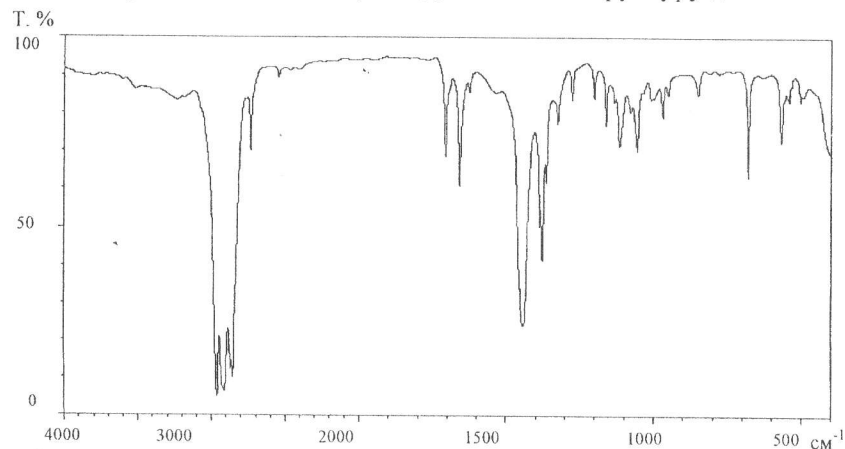
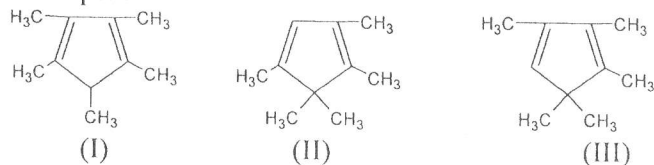


Рис. 9. К примеру 8.

Пентаметилциклопентадиен может существовать в виде трех изомеров:



Отсутствие в спектре полосы  $\nu$  =C-H показывает, что диен имеет строение (I). Обратите внимание на соотношение интенсивностей полос  $\nu_s$  C=C  $1606 \text{ cm}^{-1}$  (малая) и  $\nu_{as}$  C=C  $1649 \text{ cm}^{-1}$  (средняя). В спектре КР это соотношение противоположно, и полоса  $1606 \text{ cm}^{-1}$  является самой интенсивной в спектре.

**Пример 9.** Производное циклогексадиена  $\text{C}_8\text{H}_{12}$  имеет ИК-спектр, представленный на рис. 10. Установите структуру, если известно, что для собственно циклогексадиена  $\nu_s$  C=C  $1581 \text{ cm}^{-1}$  и  $\nu_{as}$  C=C  $1610 \text{ cm}^{-1}$ .

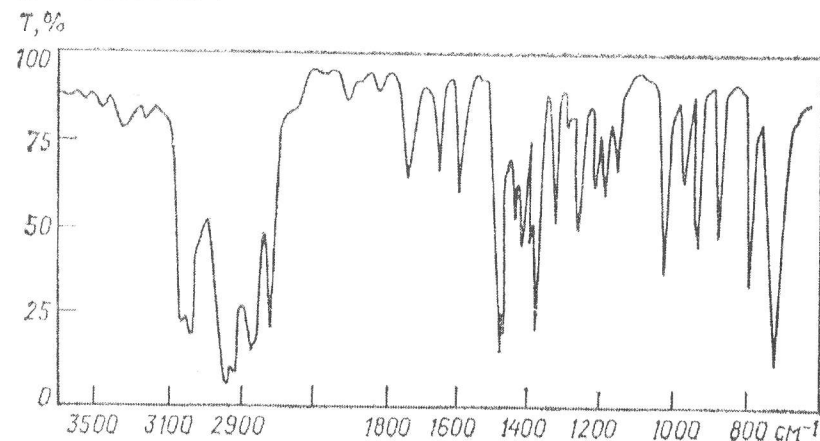
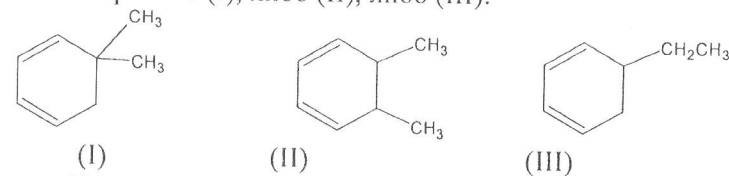


Рис. 10. К примеру 9.

В спектре в виде сложной полосы наблюдаются сигналы в области  $3010\text{-}3060 \text{ cm}^{-1}$ , а также колебания  $1579 \text{ cm}^{-1}$  и  $1630 \text{ cm}^{-1}$ , которые могут быть отнесены соответственно к  $\nu_s$  C=C и  $\nu_{as}$  C=C диеновой системы. Довольно близкое совпадение с частотами спектра собственно циклогексадиена, означает, что заместители при двойных связях отсутствуют; следовательно, диен может иметь строение (I), либо (II), либо (III):



Предпочтение должно быть отдано структуре (I) (5,5-диметилциклогексадиен-1,3), так как в спектре присутствует характерный для гемитального замещения (две метильные группы при одном атоме C) дублет в области деформационных колебаний C-H.

**Пример 10.** Определите строение соединения  $C_7H_5N$  по известному ИК-спектру (рис. 11).

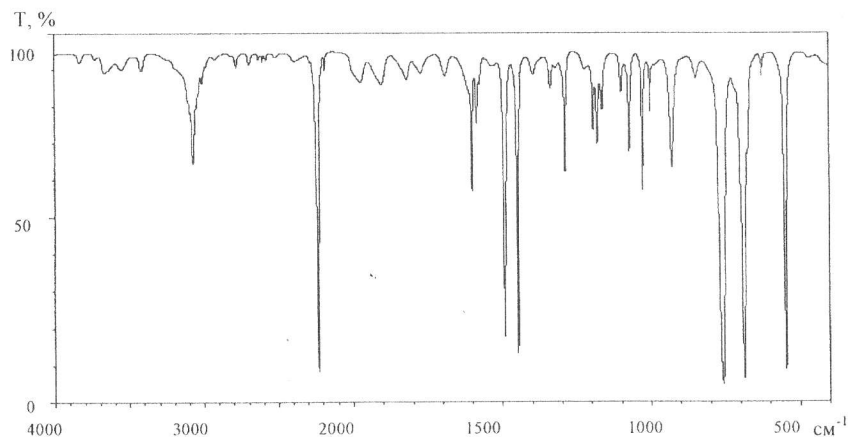


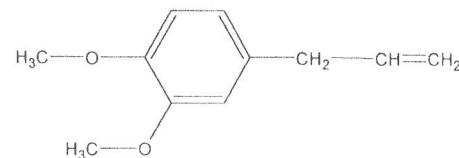
Рис. 11. К примеру 10.

Приведенный спектр показывает наличие нитрильной группировки ( $\nu C\equiv N$   $2225\text{ cm}^{-1}$ ), ароматического ядра ( $\nu CH$   $3000\text{--}3080\text{ cm}^{-1}$ , сложный сигнал средней интенсивности,  $\nu C\approx C$  бензольного кольца  $1600$ ,  $1500$  и  $1480\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta CH$   $760$  и  $690\text{ cm}^{-1}$ ) и отсутствие полос в области  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ . Следовательно, соединение является бензонитрилом  $C_6H_5C\equiv N$ .

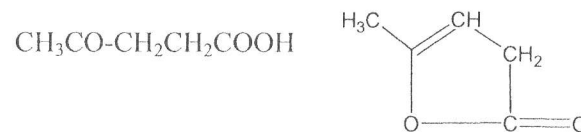
Неорганические соединения: оксиды, кислоты, основания и их соли, обычно имеют менее сложные колебательные спектры (за исключением солей органических кислот и комплексных соединений металлов с органическими лигандами) и поддаются отнесению с использованием частот групповых колебаний (Табл. 2. Приложения). Для выяснения строения неорганических соединений по их колебательным спектрам так же широко используется теория групп.

### ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Один из изомерных нафтолов имеет спектр, приведенный на рис. 12а. На рис. 12б и 12в даны спектры  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов. Определите, какому из изомеров идентично соединение?
2. Сопоставьте спектры поглощения со структурой соединения (рис. 13).



3. Соединение с брутто-формулой  $C_6H_4Cl_2N_2O_2$  имеет спектр, приведенный на рис. 14. (KBr). Определите, в какую функциональную группу входят атомы кислорода и азота.
4. Какие структурные элементы можно определить по ИК-спектру соединения  $C_8H_8O_2$  (Рис. 15)?
5. Выскажите предположение о структуре соединения по приведенному ИК-спектру и брутто-формуле  $C_5H_8O_2$  (Рис. 16).
6. В какой форме – открытой или лактонной – существует леволиновая кислота, если в ИК-спектре найдены полосы  $3260$ ,  $2970$ ,  $2930$ ,  $2870$ ,  $2850$ ,  $1720$ ,  $1705$ ,  $900\text{ cm}^{-1}$ ?



7. В ИК-спектре раствора вещества найдены полосы  $3450$ ,  $3370$ ,  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Какому соединению соответствует спектр:  $CH_3CON(CH_3)_2$ ,  $CH_3CONHCH_3$  или  $CH_3CONH_2$ ?
8. Произведите отнесение полос поглощения в ИК-спектре пентен-1-она-3. (Рис. 17).
9. Сопоставьте данные ИК-спектра со структурой 2-фенилбутин-3-ола-2. (Рис. 18).
10. Соотнесите данные ИК-спектров со структурами веществ. (Рис. 19).
11. Определите строение соединения  $C_3H_6O$  по данным ИК-спектра. (Рис. 20).

12. Приведены ИК-спектры анилина, дифениламина и дипропиламина. Какому соединению принадлежит каждый из этих спектров? Ответ поясните. (Рис. 21).

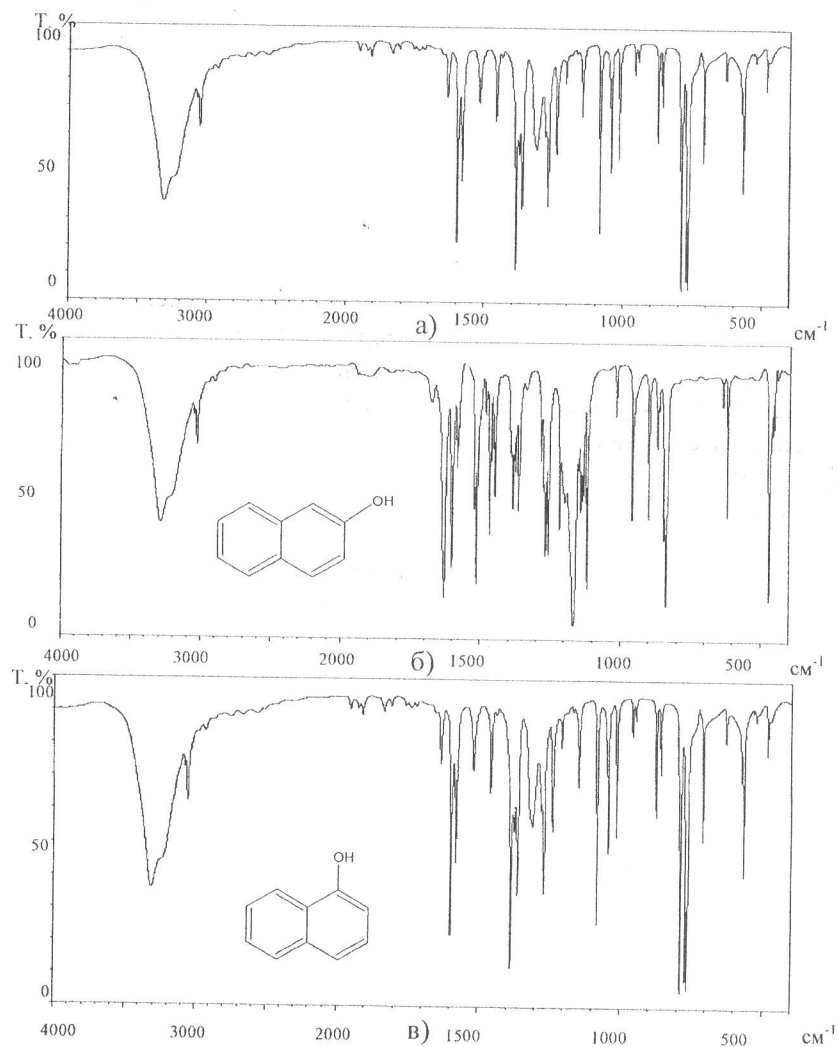


Рис. 12. К задаче 1.

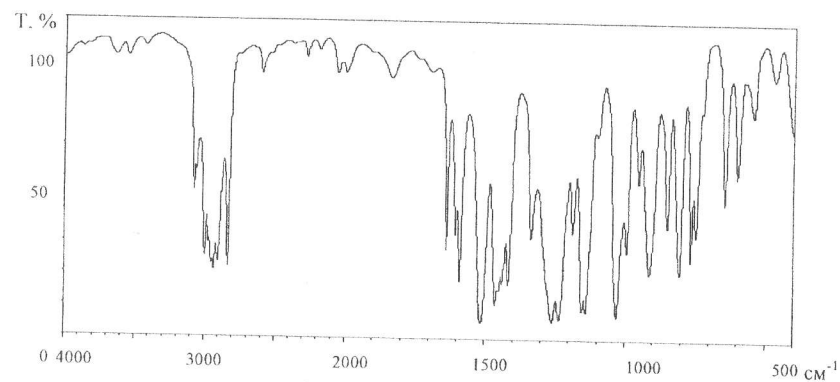


Рис. 13. К задаче 2.

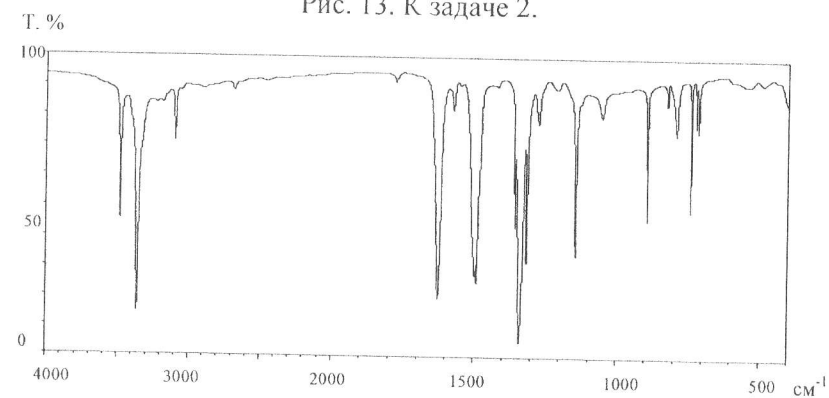


Рис. 14. К задаче 3.

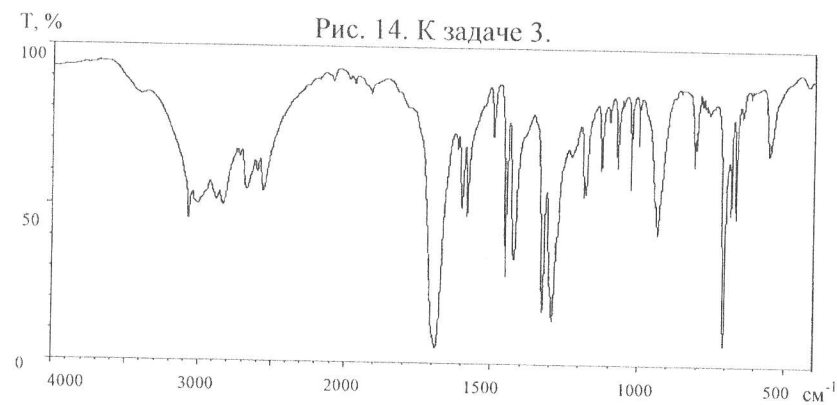


Рис. 15. К задаче 4.

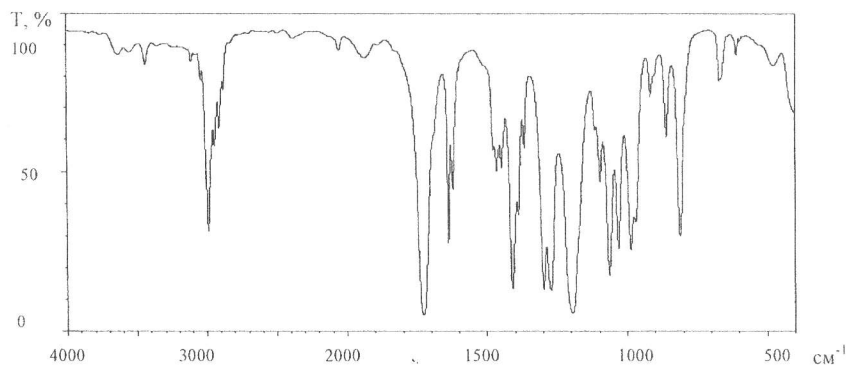


Рис. 16. К задаче 5.

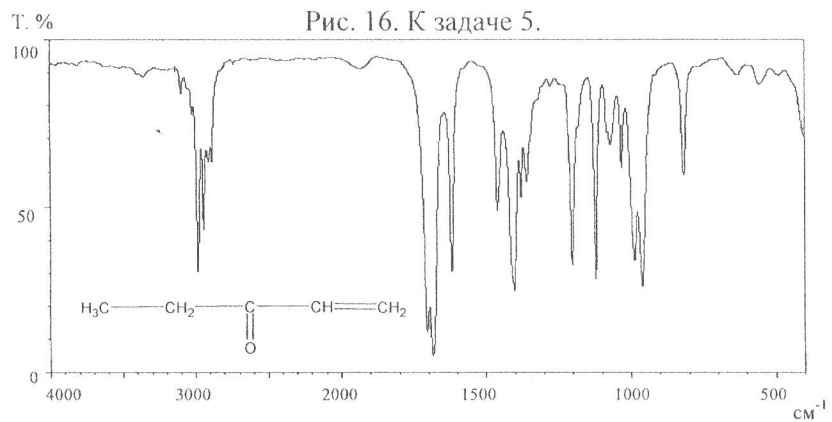


Рис. 17. К задаче 8.

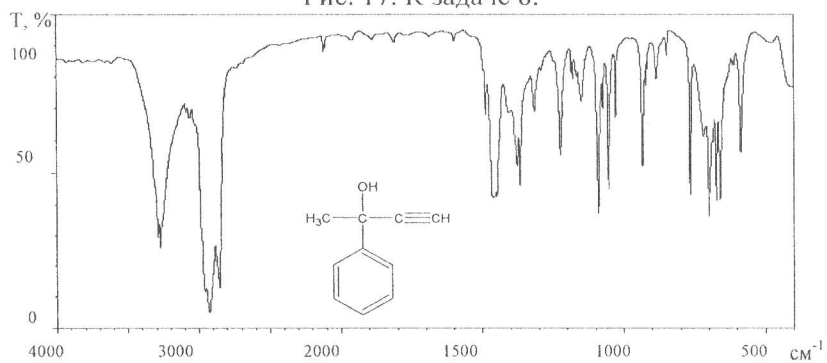


Рис. 18. К задаче 9.

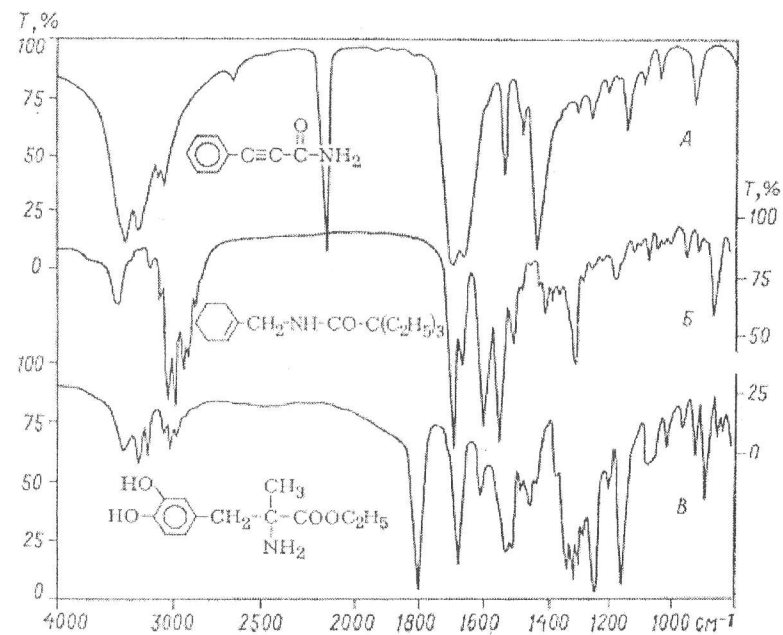


Рис. 19. К задаче 10.

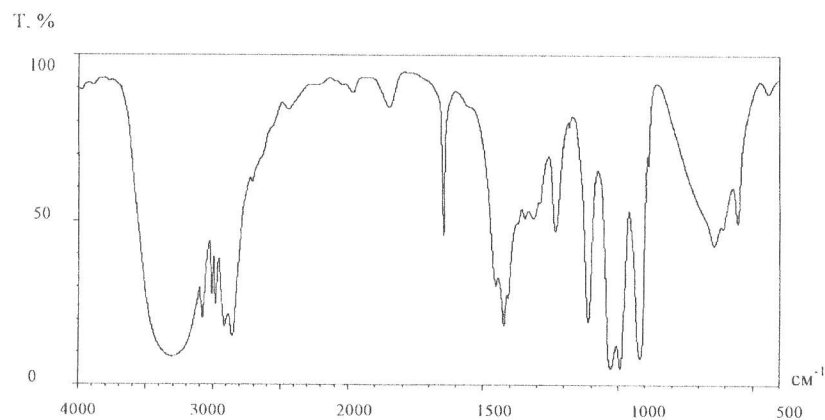


Рис. 20. К задаче 11.

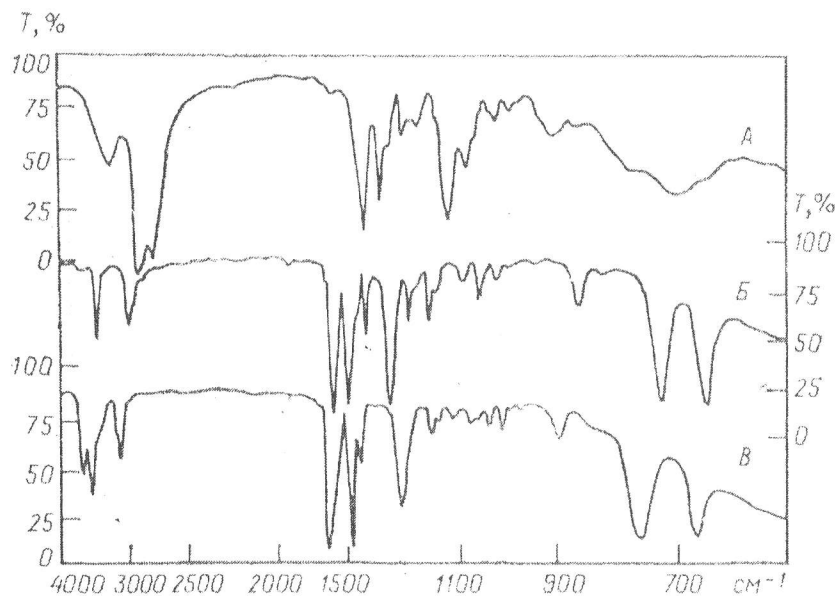
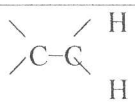
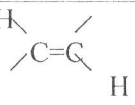
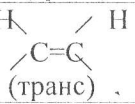
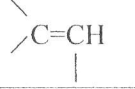


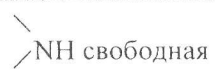

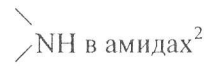
Рис. 21. К задаче 12.

Характеристические частоты в инфракрасных спектрах (с - сильное поглощение, сл - слабое, п - переменная интенсивность, ш - широкая полоса)



Группировка атомов	Тип колебаний	Интервал частот, см <sup>-1</sup>
1	2	3
<i>Валентные колебания С-Н</i>		
C <sub>сп3</sub> -H <sup>1</sup>		2985-2850 с
С-Н в циклопропанах		3100-3000
$\begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ =\text{C} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$		3095-3075
=C-H		3040-3010
C <sub>ар</sub> -H		~3030 п
≡C-H		3300 с
$\begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ =\text{C} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$		2900-2820 сл, 2775-2700 сл
O-CH <sub>3</sub>		2820-2810
N-CH <sub>3</sub>		2820-2780
<i>Деформационные колебания С-Н</i>		
-CH <sub>3</sub>	Антисимметричные	1470-1430 с
	Симметричные	1380-1370 с
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Симметричные	1385-1380 с
		1370-1365 с
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Симметричные	1395-1385, 1365 с
$\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \text{CH}_2 \end{array}$	Ножничные	1485-1445
	Веерные	1305
	Крутильные	1250
	Маятниковые	720
CH <sub>2</sub> в циклопропанах		1020
$\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \text{CH} \end{array}$		1340 сл

<sup>1</sup> - в спектрах алканов можно различить полосы антисимметричных и симметричных валентных колебаний групп CH<sub>3</sub> (2975-2950 и 2885-2850 см<sup>-1</sup>, соответственно) и CH<sub>2</sub> (2940-2915 и 2870-2850 см<sup>-1</sup>). Валентным колебаниям CH соответствуют слабые и не всегда заметные полосы при 2900-2880 см<sup>-1</sup>.

1	2	3
-CH=CH <sub>2</sub>	Плоскостные	1420-1410 с 1390-1300 п
-CH=CH <sub>2</sub>	Внеплоскостное	995-985 с, 915-905 с
	Плоскостные Внеплоскостные	1420-1410 с 895-885 с
 (транс)	Плоскостные Внеплоскостные	1310-1295 970-960 с
 (транс)	Внеплоскостные	690 с
	Внеплоскостные атомов Н	840-790 с
C <sub>ар</sub> -Н	пяти соседних четырёх соседних трех соседних двух соседних изолированного	770-730 с, 710-690 770-735 с 810-750 с 860-800 с 900-860
-C≡C-H		680-610 с
<i>Валентные колебания Х-Н</i>		
О-Н свободная		3650-3590
О-Н...О связанная В спиртах и фенолах В хелатах В карбоновых кислотах		3550-3200 ш, с 3200-2500 ш 2700-2500 ш
-NH <sub>2</sub>	Антисимметричные Симметричные	3500 3400
-NH <sub>2</sub> ...N	Антисимметричные Симметричные	3350 3180

1	2	3
		3500-3300
		3320-3140
-S-H		2600-2550 сл
P-H		2440-2350
Si-H		2280-2080
<i>Деформационные колебания N-H</i>		
-NH <sub>2</sub>		1650-1590 с
		1570-1510
<i>Валентные колебания двойных связей</i>		
C=C изолированная сопряженная в циклопропенах в метилциклопропенах		1670-1640 1640-1600 с 1900-1780 1790-1730
C=C=C	Антисимметричные Симметричные	1950 1060 сл
N=C=N	Антисимметричные	2145-2115 с
C=O в насыщенных альдегидах, кетонах, кислотах и эфирах в ненасыщенных и ароматических карбонильных соединениях в амидах в α-галогензамещенных эфирах в γ-лактонах и цикло-		1750-1700 с  1705-1660 с 1700-1630 с  1800-1770 с  1780-1760 с 1820 с

<sup>2</sup> Во вторичных аминах полоса этих колебаний очень слаба

бутанах в β-лактонах в галогенангидридах		1810-1750
-C=O > O (ангид- риды) -C=O		1870-1740 c <sup>3</sup>
C=N		1690-1630 п
N=N в азосоединениях алифатических ароматических		1630-1575 п 1440-1410
O-N=O		1680-1610
C-N=O		1600-1500 с
N-N=O		1500-1430 с
S=O (сульфоксиды)		1070-1036 с
<i>Валентные колебания бензольного кольца</i>		
		1600 п 1580 1500 п 1450
<i>Валентные колебания тройных связей</i>		
C≡C концевая неконцевая		2140-2100 2260-2190
C≡N		2260-2220
+ - =N=N в азидах в ароматических диазосоединениях		2160-2090 2300-2230
<i>Валентные колебания групп ХУ<sub>2</sub></i>		
-NO <sub>2</sub> в C- нитросоединениях	Антисимметричные Симметричные	1570-1500 с 1370-1300 с
 SO <sub>2</sub> в сульфо- нах	Антисимметричные Симметричные	1400-1350 с 1160-1140 с
-CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> в анионах карбоновых ки- слот	Антисимметричные Симметричные	1610-1550 с 1400-1300 с

<sup>3</sup> Две полосы с разностью частот 65 см<sup>-1</sup>

Приложение Таблица 2.  
Диапазоны групповых частот неорганических и комплексных со-  
единений, см<sup>-1</sup>.

Частоты валентных колебаний с участием атомов водорода					
FH	4000-3000	ClH	2900-2400	BrH	2600-2300
IH	2300-2100	OH	3800-3000	SH	2680-2440
SeH	2400-2200	NH	3500-2980	PH	2450-2250
AsH	2300-2100	CH	3050-2840	SiH	2250-2040
GeH	2140-2010	BH	2640-1600	AlH	1800-1600
Частоты валентных и деформационных колебаний с участием атомов кислорода					
BO	2100-900	900-600	CO	2350-1080	1080-550
SiO	1090-800	690-500	NO	2400-900	900-400
PO	1500-900	670-300	SO	1500-900	700-400
SeO	1070-700	450-300	ClO	1340-670	640-400
BrO	1000-740	550-300	IO	870-780	400-250
Характеристические частоты колебаний некоторых неорганических ионов (звездочкой отмечены частоты, активные в спектре КР)					
[NCO] <sup>-</sup>	2240-2110		1220-1180	660-600	
[N <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	2160-2020		1400-1200*	680-620	
[NSC] <sup>-</sup>	2180-2030		780-705	520-450	
[NO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	1400-1320		1280-1220	870-800	
[UO <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	960-900		920-850	250-220	
[ClO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	860-820		820-790	420-390	
[CO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	1490-1420 и 1090-1010*		910-820	770-700	
[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	1410-1330 и 1060-1020*		860-830	740-760	
[BO <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup>	1300-1240 и 950*		840-730	700-630	
[SO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	1220-960 и 950-910		670-620	540-440	
[ClO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	1050-980 и 950-900		640-610	500-540	
[BrO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	860-800 и 850-790		460-420	390-350	
[IO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	830-660 и 820-650		400-310	390-300	
[SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	1210-1080 и 980*		680-580	480-470*	
[ClO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	1160-1050 и 930*		640-620	480*	
[PO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	1080-1000 и 970*		610-520	370*	
[MnO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	940-870 и 840-820*		420-380	250*	
[CrO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	940-810 и 830*		440-390	360*	

$[\text{SeO}_4]^{2-}$		930-770 и 830*	450-420	350*
$[\text{MoO}_4]^{2-}$		940* и 900-820	360-330	220*
$[\text{AsO}_4]^{3-}$		880-830 и 840*	420	255*
$[\text{WO}_4]^{2-}$		920* и 860-800	410	320*
Характеристические частоты колебаний комплексов металлов с простыми лигандами				
M-CN	$\nu(\text{CN})$	2200-2040	$\nu(\text{MC}), \delta(\text{CMC})$	<560
M-NCS	$\nu(\text{CN})$	2200-2050	$\nu(\text{CS}), \delta(\text{NCS})$	810-590, 530-420
M-CO	$\nu(\text{CO})$	2170-1700	$\nu(\text{MC})$	<700
M-NH <sub>3</sub>	$\delta(\text{NH}_3)$	1680-1550 и 1360-1170	$\rho(\text{NH}_3), \nu(\text{MN})$	970-620 <560
M-NH <sub>2</sub>	$\delta(\text{NH}_2), \rho(\text{NH}_2)$	1550-1490 1050-960	$\rho(\text{NH}_2), \nu(\text{MN})$	710-600 550-480
M-NO <sub>2</sub>	$\nu(\text{NO}_2), \delta(\text{NO}_2)$	1450-1300 950-920	$\rho(\text{NO}_2), \nu(\text{MN})$	660-450 <450
M-ONO	$\nu(\text{ONO})$	1490-1450 и 1100-1050	$\delta(\text{ONO})$	890-840
M-OCO <sub>2</sub>	$\nu(\text{CO})$	1610-1450, 1400-1250 и 1100-1030	$\pi, \delta(\text{OCO}), \nu(\text{MO})$	910-820 800-720 <460
M-ONO <sub>2</sub>	$\nu(\text{NO})$	1550-1480 и 1300-1240	$\nu(\text{NO}), \pi$	1060-940 800-760
M-OSO <sub>3</sub>	$\nu(\text{SO})$	1180-940	$\delta(\text{OSO})$	650-540 и 480-410
M-OH <sub>2</sub>	$\delta(\text{HOH})$	1650-1600	$\rho(\text{OH}_2)$	1100-600

## Содержание

Введение.....	3
Природа колебательных спектров.....	4
Основные характеристические колебания.....	9
Проведение структурного анализа по инфракрасным спектрам.....	19
Примеры структурного анализа по ИК-спектрам.....	25
Задачи для самостоятельного решения.....	35
Приложение 1. Характеристические частоты в инфракрасных спектрах.....	41
Приложение 2. Диапазоны групповых частот неорганических и комплексных соединений.....	45