

Предисловие

Уважаемый читатель, Вы держите в руках учебное пособие, предназначенное для тех, кто уже сделал первый шаг в области органического синтеза и ощутил важность не только умения получить нужное вещество с высоким выходом, но и однозначно доказать его структуру, определить чистоту и количественное содержание.

Для решения этих задач наиболее значимыми являются методы УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии. В настоящее время наблюдаются серьезные качественные изменения в этих областях: быстрыми темпами происходит обновление приборов и внедрение в практику новых методик проведения анализов. Это в свою очередь требует обновление соответствующих учебных материалов.

Недавно издательством БИНОМ было выпущено несколько замечательных изданий: А.Т. Лебедев Масс-спектрометрия в органической химии, 2003 г., Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений (таблицы спектральных данных), 2006 г. и Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений, 2011 г. Эти книги, безусловно, должны быть на полке у тех, кто решил серьезно заняться проблемой синтеза и доказательства структуры органических веществ.

Предлагаемое учебное пособие задумывалось не как альтернатива, а как проводник, помощник для освоения указанных учебных пособий. Прежде всего, мы попытались сконцентрировать Ваше внимание на проблемах интерпретации полученных экспериментальных данных, хотя там, где это было крайне необходимо, кратко затрагивался вопрос теоретических основ методов и их аппаратного оформления.

Пособие состоит из двух частей. В первой – освещены методы УФ- и ИК-спектроскопии, во второй части – спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C и масс-спектрометрия. Такое разделение обусловлено лишь удобством использования учебного пособия в работе. В начале каждой главы кратко изложена суть метода, даны основные определения. Теоретическая часть иллюстрирована экспериментальными данными, заимствованными из указанных выше учебных пособий, спектральных баз данных, открытых для свободного доступа и данных, полученных в ходе собственных исследований авторов.

Древние говорили: «Уча, мы сами учимся», а потому с благодарностью будут приняты все замечания и пожелания читателей. Надеемся, мы не зря потратили свое время.

С уважением, авторы

СОДЕРЖАНИЕ:	стр.
Введение.	3
Глава 1. Электронная, или УФ-спектроскопия	6
1.1. Возбуждение и релаксация	9
1.2. Закон Бера-Бугера-Ламберта	7
1.3. Способы изображения электронных спектров	9
1.4. Взаимосвязь электронных спектров и структуры органических молекул. Хромофоры и ауксохромы	12
1.5. Применение УФ-спектроскопии для количественно определения органических веществ.	17
Вопросы и задания для самоконтроля.	22
Глава 2. Инфракрасная спектроскопия	23
2.1. Основные принципы метода ИК-спектроскопии	23
2.2. Подготовка образцов для снятия ИК-спектров	25
2.3. Важнейшие характеристические полосы поглощения в области основных частот колебаний органических молекул	25
Алкильные группы	26
Этенильные группы	29
Ацетиленовые группы	31
Фенильная группа	32
Гидроксильная группа	33
Простая эфирная группа	36
Карбонильная группа	38
Карбоксильная группа	39
Карбоксилат-анион	41
Сложноэфирная группа	42
Галоидангидридная группа	44
Ангидридная группа	44
Амидная группа	46
Аминогруппа	47
Нитрильная группа	50
Азо-группа	51
Нитрогруппа	51
Сульфанильная группа	52
Функциональные группы, содержащие связь S=O	53
Функциональная группа, содержащая связь C-Hal	54
Вопросы и задания для самоконтроля	58
Список литературы	59

Введение

Синтез органического вещества заданной структуры – основная задача химиков-синтетиков. Однако не менее важным является доказательство структуры и определение количества синтезированного продукта. Для этих целей наиболее часто используют следующие инструментальные методы: электронная, или ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия, инфракрасная (ИК) спектроскопия, спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия) и масс-спектрометрия. Эти методы можно использовать по отдельности, хотя чаще они используются в комплексе, дополняя друг друга.

По объективным причинам данное пособие не претендует на детальное рассмотрение указанных методов, но вместе с тем отражает их основные положения, а также включает некоторые специфические вопросы, не рассмотренные в традиционных пособиях по физико-химическим методам анализа органических веществ. Для детального ознакомления с методами ИК-, ЯМР-спектроскопией, масс-спектрометрией мы рекомендуем литературу, указанную в конце пособия.

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

$$\Delta E = E_k - E_n$$

где ΔE – изменение энергии системы;

E_k и E_n – энергия системы в конечном и начальном состояниях.

Если энергия конечного состояния выше энергии начального состояния ($E_k > E_n$), т.е. ΔE положительно, то это соответствует поглощению излучения и, наоборот, при отрицательном значении ΔE (т.е. $E_k < E_n$) происходит излучение энергии. В первом случае мы имеем дело со спектрами поглощения, во втором – с эмиссионными спектрами.

Электромагнитный спектр состоит из нескольких различных «типов» излучения, которые различаются по своим длинам волн (расстояниям между двумя соседними гребнями волны) и по своим частотам (числу волн, проходящих через данную точку в единицу времени).

Скорость распространения электромагнитных волн является константой и обычно обозначается как **(с)**. Численное значение этой константы, т.е. скорость света в вакууме, составляет $3 \cdot 10^{10}$ см/с. Хотя скорость света постоянна, его частота и длина волны могут быть переменными. Если частота выражена как число «колебаний» в секунду, или в герцах, то справедливо следующее соотношение между скоростью света, его частотой и длиной волны:

$$c = \lambda \nu$$

где c – скорость света (3×10^{10} см/с),

λ – длина волны [см],

ν – частота (в циклах за секунду [s^{-1}], или в герцах [Гц]).

Из этого уравнения следует, что существует обратно пропорциональная зависимость между частотой и длиной волны:

С увеличением частоты излучения длина волны уменьшается.

Данной частоте электромагнитного излучения отвечает энергия, определяемая следующим уравнением:

$$E = h \nu$$

где, h – постоянная Планка, ($9.534 \cdot 10^{-14}$ ккал·с/моль),

ν – частота [Гц].

Отсюда следует, что энергия электромагнитного излучения находится в прямой зависимости от его частоты.

С увеличением частоты излучения возрастает его энергия.

С увеличением длины волны излучения его энергия падает.

Излучения, соответствующие различным областям электромагнитного спектра, характеризуются разными длинами волн (и частотами). Поэтому эти излучения должны иметь разные энергии. Приведем некоторые обозначения и единицы, используемые для описания электромагнитного излучения.

Длина волны (λ):

Å (ангстрем); $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$

мкм (микромметр) (прежнее название – микрон) $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м} = 10^4 \text{ Å}$

нм (наномметр) (прежнее название миллимикрон) $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ Å}$.

Частота (ν):

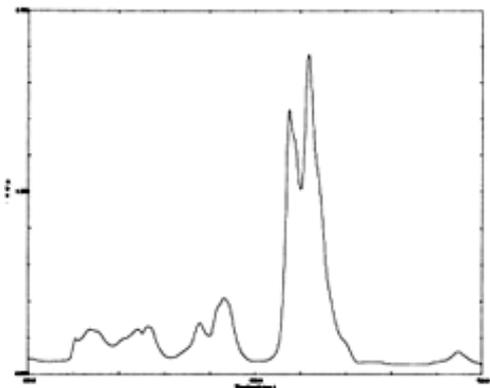
Гц (герц) (прежнее название – циклы за секунду)
см⁻¹ (волновое число; равно величине, обратной длине волны, измеренной в сантиметрах, т.е., числу волн, укладывающихся в 1 см).

Энергии переходов между двумя энергетическими уровнями измеряют в электроновольтах (эВ), калориях (кал) или Джоулях (Дж). В таблице 1.1. показаны основные области электромагнитного спектра и процессы, происходящие с органическим веществом при поглощении или излучении радиации.

Таблица 1.1
 Электромагнитный спектр [6]

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 (рентгеновская спектроскопия)
Ультрафиолетовое и видимое	$10^{-6} - 10^{-4}$	~ 10	Изменение энергетического состояния внешних электронов (электронная спектроскопия)
Инфракрасное	$10^{-4} - 10^{-2}$	$\sim 10^{-1}$	Колебание атомов в молекуле (ИК-спектроскопия)
Микроволновое	$10^{-1} - 10$	$\sim 10^{-3}$	Колебание атомов в кристаллической решетке; изменение вращательного энергетического состояния
Радиоволны	> 10	$\sim 10^{-6}$	Изменение энергетического состояния спинов ядер и электронов (спектроскопия ЯМР и ЭПР)

Глава 1. Электронная, или УФ-спектроскопия



Электронные спектры поглощения наблюдаются в результате поглощения веществом ультрафиолетового и видимого излучения; при этом происходит переход (возбуждение) валентных электронов на более высокие энергетические уровни. По типу поглощаемого излучения электронную спектроскопию часто называют спек-

троскопией в ультрафиолетовой и видимой области, или УФ-спектроскопией.

Из всего спектра электромагнитного излучения глаз человека способен воспринимать лишь его небольшую «видимую» часть с длинами волн от 400 до 800 нм. Ультрафиолетовая область спектра простирается от 1 до 400 нм, однако, поскольку компоненты земной атмосферы поглощают излучение с длиной волны ниже 200 нм, под термином «ультрафиолетовые лучи» обычно понимают излучение с длиной волны 200-400 нм (более правильное название «ближняя ультрафиолетовая область»).

Для изучения области спектра от 1 до 200 нм необходимо использовать вакуумные устройства («область вакуумного ультрафиолетового излучения», «дальняя ультрафиолетовая область»).

Термины «ближняя и дальняя области» характеризуют положение по отношению к видимой области электромагнитного спектра. Солнечная радиация состоит в основном из опасного для жизни «вакуумного ультрафиолетового излучения», поэтому поглощение атмосферой излучения с длиной волны ниже 200 нм сохраняет жизнь на поверхности Земли.

1.1 Возбуждение и релаксация

При поглощении энергии в ультрафиолетовой области электромагнитного спектра электроны связывающих σ - или π -орбиталей, а также несвязывающих орбиталей (n -электроны) могут перейти на различные разрыхляющие орбитали.

Таковы переходы $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, и $n \rightarrow \sigma^*$, где первая буква означает основное состояние, а вторая – возбужденное.

Для перехода $\sigma \rightarrow \sigma^*$ требуется больше энергии, чем для указанных выше, и такой переход можно наблюдать лишь в коротковолновой области вакуумного ультрафиолета. Относительные энергии всех переходов указаны на рис. 1.1.

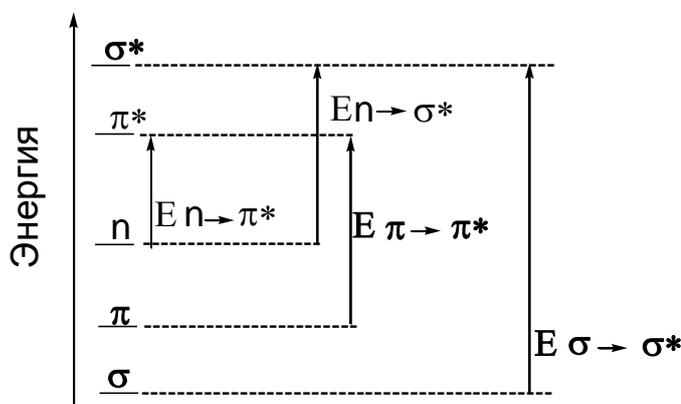


Рис. 21.1. Относительные энергии электронных переходов.

Молекула, переведенная в возбужденное электронное состояние, может потерять избыток энергии любым из перечисленных ниже путей.

1. Разрыв связи: обычно приводит к необратимой химической реакции.
2. Испускание: излучается радиация той же частоты, что и поглощенная.
3. Флуоресценция: после возбуждения наблюдается излучение с длиной волны больше, чем поглощенная. Флуоресценция происходит быстро, часто за время менее 10^{-6} с после поглощения.
4. Фосфоресценция: после возбуждения излучается более длинноволновая радиация, чем поглощенная. Испускание может продолжаться несколько часов после возбуждения.
5. Безизлучательные переходы: некоторые молекулы, поглотив энергию УФ-излучения, могут потерять эту энергию в результате процессов, не сопровождающихся излучением.

Способность поглощать электромагнитное излучение является общим свойством всех молекул. Поглощение избирательно, т.е. излучение определенной длины волны данной молекулой сильно поглощается, тогда как излучение других длин волн поглощается слабо или совсем не поглощается.

Область поглощения называется полосой; совокупность полос поглощения данной молекулы – спектр ее поглощения.

1.2 Закон Бера-Бугера-Ламберта

Спектрофотометрические измерения в ультрафиолетовой и видимой областях чаще всего проводят для растворов, хотя такие измерения могут быть проведены и для чистых веществ, находящихся в парообразном, жидком и твердом состоянии.

Спектрофотометрический анализ по непосредственному измерению оптической плотности может быть проведен для органических веществ, обладающих лишь определенными особенностями строения (ароматические соединения, соединения с сопряженными кратными связями, соединения ряда металлов и др.).

Величина поглощенного излучения прямо пропорциональна числу молекул растворенного вещества и поэтому возрастает с увеличением концентрации и/или толщины слоя образца (т.е., с длиной оптического пути в кювете).

При любой длине волны интенсивность света, выходящего из раствора (I), связана с интенсивностью света, входящего в раствор (I_0), соотношением, называемым законом Бера-Бугера-Ламберта:

$$\lg (I_0/I) = a b c$$

где a – коэффициент поглощения, константа, зависящая от длины волны, но не зависящая от концентрации;

b – длина оптического пути;

c – концентрация.

При c , выраженной в молях на литр раствора и b – в сантиметрах, a принимает значение **молярного коэффициента поглощения (ϵ)** (в старых работах молярный коэффициент экстинкции)

Если концентрация выражена в граммах на 100 мл раствора, то a принимает значение **удельного коэффициента поглощения ($E^{1\%}_{1\text{см}}$)**.

Таким образом:

Молярный коэффициент поглощения (ϵ) – оптическая плотность одномолярного раствора вещества при толщине слоя 1 см.

Удельный коэффициент поглощения ($E^{1\%}_{1\text{см}}$) – оптическая плотность раствора, содержащего 1 г вещества в 100 мл раствора при той же толщине слоя.

Переход от удельного показателя поглощения к молярному осуществляется по формуле:

$$\epsilon = E^{1\%}_{1\text{см}} \cdot M/10$$

где M - молекулярная масса

Величина молярного коэффициента поглощения пропорциональна вероятности определенного электронного перехода.

Для переходов с низкой вероятностью этот коэффициент имеет незначительную величину (от 10 до 10^3), для переходов с высокой вероятностью – около 10^5 .

Величину радиации, поглощенной раствором, можно охарактеризовать поглощением (A) (в старых работах «оптическая плотность, D ») или пропусканием (T), которые связаны соотношениями:

$$A = \lg(I_0/I)$$

$$T = I/I_0$$

$$A = -\lg T$$

С учетом сказанного математическая запись закона светопропускания может быть представлена в следующем виде:

$$A = \epsilon bc$$

При описании спектра обычно приводят только положения максимумов поглощения, а также соответствующие значения ϵ .

Пример:

$\lambda_{\text{макс}}^{\text{гексан}} = 235 \text{ нм}$ ($\epsilon 5400$). Указывают и растворитель, поскольку он может влиять и на λ , и на ϵ .

1.3 Способы изображения электронных спектров

Электронные спектры поглощения записываются в виде зависимости поглощения от длины волны (ангстрем, нанометр) или частоты (см^{-1}). Величина поглощения может быть выражена процентом поглощения $[(I_0 - I)/I_0 \times 100\%]$, процентом пропускания $[(I/I_0) \times 100\%]$, оптической плотностью A ($A = \lg I_0/I$), коэффициентом молярного поглощения (ϵ) или его логарифмом ($\lg \epsilon$). Вид спектра поглощения зависит от выбора координат (рис. 1.2.)

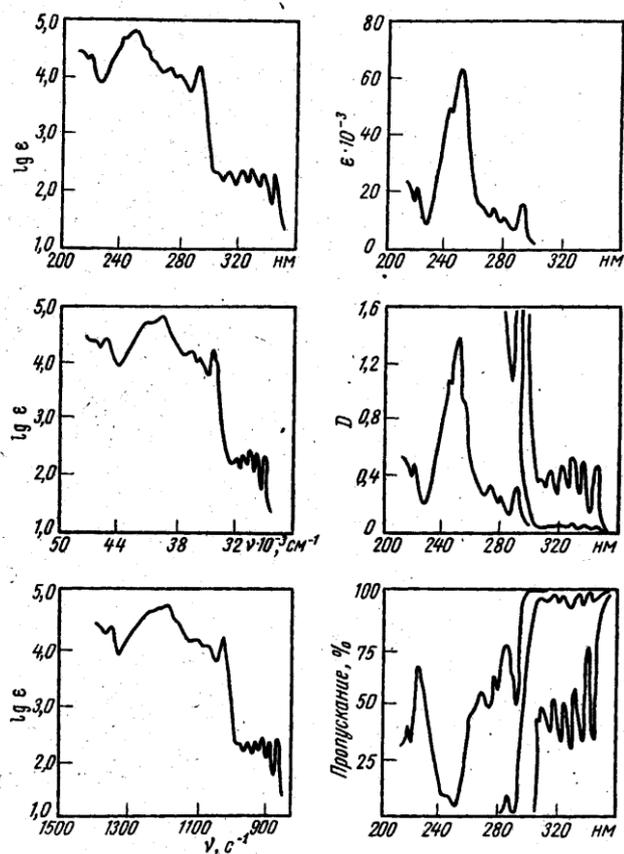


Рис. 1.2. Электронный спектр поглощения фенантрена в различных координатах.

Приведем несколько важных замечаний относительно условий получения рабочей спектральной кривой $A = f(\lambda)$. Выше было отмечено, что электронные спектры могут быть получены для любого агрегатного состояния вещества. Тем не менее, для решения обычной структурной задачи средствами электронной спектроскопии обычно используют технику съемки растворов веществ. Для спектрофотометрического анализа в УФ-области пригодны многие растворители, в том числе вода, спирты, хлороформ, низшие углеводороды, эфиры, разбавленные растворы аммиака, едкого натра, хлористоводородной или серной кислоты. Следует использовать растворители, не содержащие примесей, поглощающих в данной спектральной области; для спектрофотометрии выпускаются специальные растворители, гарантирующие отсутствие примесей. Ниже в таблице 1.2 приведены области поглощения органических растворителей, наиболее часто используемых в УФ-спектроскопии.

Таблица 1.2

Области поглощения растворителей, наиболее часто используемых в УФ-спектроскопии

Растворитель	Область поглощения, нм
ацетонитрил	190
вода	191
циклогексан	195
гексан	195
метанол	201
этанол	204
диэтиловый эфир	215
хлористый метилен	220
хлороформ	237
четырёххлористый углерод	257

Для снижения величины ошибки при определении оптической плотности A концентрация раствора и толщина слоя его подбираются такими, чтобы оптическая плотность в исследуемой спектральной области находилась в пределах от 0,2 до 0,7.

В зависимости от способности вещества к поглощению это обычно достигается при использовании концентраций от 0,01 до 0,00001% (кюветы с толщиной слоя 10 мм).

Электронная спектроскопия – спектроскопия низких концентраций!

Так, для соединения с молекулярным весом ~ 100 , имеющим $\epsilon \sim 10000$, условию $A = 0.5$ (при $b = 1$ см) соответствует концентрация раствора порядка 0.005 г/л. Учитывая, что для исследования используются кюветы, объем которых, как правило, не превышает 5мл, получаем для навески вещества такого объема раствора величину порядка 0.025 мг. Поэтому обычно предварительно готовят раствор, концентрация которого в 10 – 100 раз превышает необходимую концентрацию. Затем, используя пипетки и мерные колбы, проводят разбавление до требуемой концентрации. Следует помнить, что:

Сведения о концентрации раствора и толщины кюветы всегда должны сопровождать выдаваемый прибором спектр $A = f(\lambda)$.

1.4 Взаимосвязь электронных спектров и структуры органических молекул. Хромофоры и ауксохромы

Простая функциональная группа, ответственная за поглощение с характеристическими величинами ϵ и λ , называется хромофором.

Обычно предполагают, что спектры веществ сходны, если их молекулы содержат одинаковые хромофоры. Если молекула содержит два хромофора, разделенных более чем одной простой связью, спектр соединения представляет собой сумму спектральных характеристик индивидуальных хромофоров. Если, однако, два хромофора разделены только одной простой связью (т.е., хромофоры находятся в сопряжении), спектр соединения уже не будет суммой спектров индивидуальных хромофоров. В этом случае две простые группы образуют новый, хромофор с новыми спектральными характеристиками.

Таблица 1.3

Основные хромофорные группы

Хромофор	Тип перехода	λ_{\max}	$\log(\epsilon)$
нитрилы	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0
алкины	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0
алкены	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0
спирты	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5
простые эфиры	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5
кетоны	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
	$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
альдегиды	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
	$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
амины	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5
кислоты	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
сложные эфиры	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
амиды	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5
тиоспирты	$n \rightarrow \pi^*$	210	3.0
нитросоединения	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
азосоединения	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0

Функциональные группы, которые сами по себе не поглощают в близком ультрафиолете, но влияют на поведение сопряженного с ним хромофора, называются ауксохромами.

Ауксохромы обычно вызывают появление поглощения при больших длинах волн и с большими значениями ϵ , чем это обычно свойственно данному хромофору. Представителями ауксохромов являются группы -SH, -NH₂ и -OH.

При выявлении взаимосвязи спектра и структуры молекулы в электронной спектроскопии признается целесообразным наблюдение за изменениями в спектральных параметрах при переходе от некоторого родоначального хромофора к модифицированному путем введения в систему первой дополнительной хромофорной или ауксохромной группировки. Для характеристики спектральных изменений, вызванных модификацией структуры, были введены следующие специальные термины:

гипсохромный сдвиг (синий сдвиг) – для смещения полос поглощения в коротковолновую область спектра;

батохромный сдвиг (красный сдвиг) – для смещения полос поглощения в область длинных волн;

гиперхромный эффект – увеличение интенсивности поглощения;

гипохромный эффект – уменьшение интенсивности поглощения.

Полосы поглощения в УФ-спектрах могут заметно различаться своими параметрами – положением, интенсивностью, структурой. Было установлено, что полосы со сходными признаками соответствуют в определенной мере родственным группам хромофоров. Такие наблюдения привели к классификации полос и формулированию эмпирических критериев отнесения полос в спектре. В электронных спектрах следует различать не менее четырех типов полос: К, R, В, Е.

К-полосы связывают с $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами в системе сопряженного хромофора.

Эти полосы обладают высокой интенсивностью ($\epsilon > 10000$). Увеличение числа кратных связей в сопряженной системе всегда приводит к батохромному сдвигу К-полосы и сопровождается гиперхромным эффектом. В таких сопряженных системах, как дивинильная или стирольная, К-полосы практически не изменяют своих характеристик при замене неполярного растворителя на полярный, в то время как в других сопряженных системах, типа акролеина или нитробензола, К-полосы при аналогичной смене растворителя испытывают батохромный сдвиг. Во многих случаях К-полосы имеют сплошной контур, но встречаются полосы, обладающие тонкой структурой (таблица 1.4).

R-полосы связывают с $n \rightarrow \pi^*$ -переходами в изолированном хромофоре типа карбонильной группы.

R-полосы отличаются слабой интенсивностью ($\epsilon < 100$). Для этих полос характерен гипсохромный сдвиг при замене неполярного растворителя на полярный. Введение $n \rightarrow \pi^*$ -хромофора в сопряженное положение к

системе $\pi \rightarrow \pi^*$ -хромофора приводит к батохромному сдвигу R-полосы. Наоборот, присоединение к $n \rightarrow \pi^*$ -хромофору типичного аукохрома (ОН или NH₂) вызывает гипсохромный сдвиг полосы. Иногда R-полосы обладают тонкой структурой.

В-полосу часто называют «бензольной» полосой, связывают с одним из запрещенных $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в ароматическом кольце.

Полоса характеризуется средней интенсивностью (ϵ около 100 – 1000); как правило, не испытывает сдвига при замене растворителя, обычно обладает тонкой структурой. В алкилбензолах положение В-полосы приходится на область вблизи 260 нм. Введение в бензольное кольцо хромофорной или аукохромной группы приводит к батохромному сдвигу В-полосы и увеличению ее интенсивности. При этом тонкая структура полосы может исчезать.

E (E₁ и E₂)-полосы также характерны для ароматических систем.

Для самого бензола символами E₁ и E₂ обозначают полосы при 180 и 200 нм соответственно. E₁-полоса, соответствующая разрешенному $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу бензольного хромофора, попадает в область ближнего ультрафиолета лишь в полиядерных ароматических системах. Эта полоса отличается повышенной интенсивностью.

E₂-полоса всегда наблюдается в спектрах замещенных ароматических систем в области 200 – 230 нм. По интенсивности она, как правило, уступает более длинноволновой К-полосе, но в некоторых замещенных бензолах отношение интенсивностей E- и К-полос может обращаться.

В- и E-полосы всегда присутствуют в спектрах ароматических соединений. Появление в спектре замещенного бензола наряду с этими полосами К-полосы свидетельствует о наличии сопряженного хромофора, включающего бензольное кольцо.

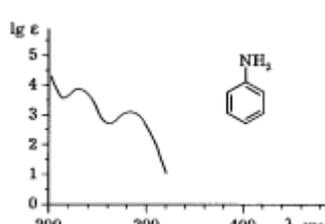
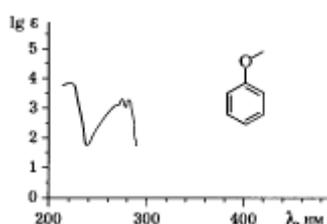
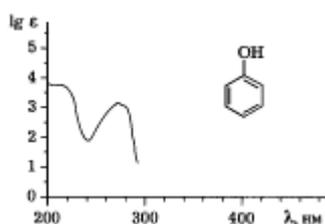
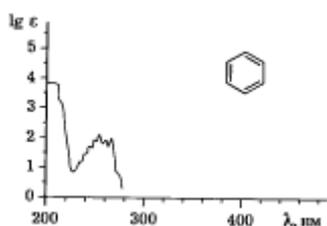
В таблице 1.4 приведены экспериментальные данные и электронные спектры для бензола и некоторых его монозамещенных.

Таблица 1.4

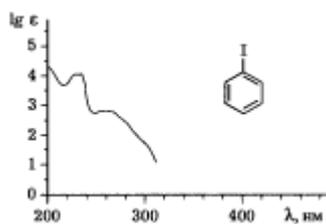
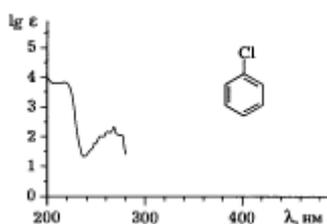
Области поглощения и вид спектра монозамещенных бензола [2]

Заместитель	E	K	B	R
	ϵ (> 30000)	ϵ (~10000)	ϵ (~300)	ϵ (~50)
	λ_{\max} нм	λ_{\max} нм	λ_{\max} нм	λ_{\max} нм
Электронодонорные заместители (n- π -сопряжение)				
H	184	204	254	
-R	189	208	262	
-OH		211	270	

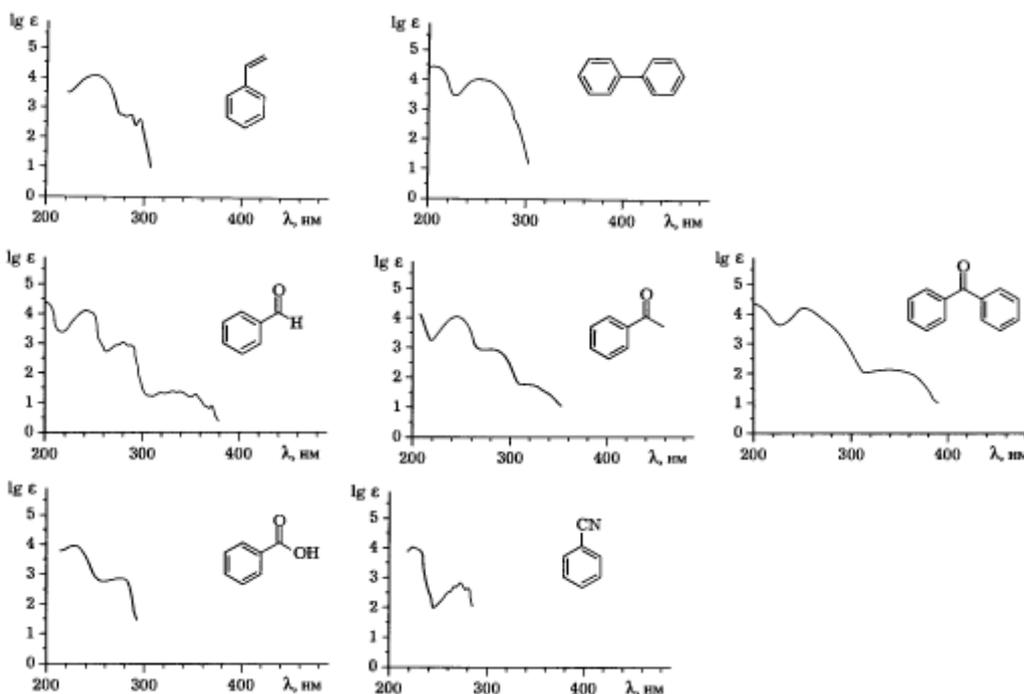
Продолжение таблицы 1.4				
Заместитель	Е	К	В	Р
	$\epsilon (> 30000)$	$\epsilon (\sim 10000)$	$\epsilon (\sim 300)$	$\epsilon (\sim 50)$
	λ_{\max} нм	λ_{\max} нм	λ_{\max} нм	λ_{\max} нм
-OR		217	269	
-NH ₂		230	280	



Заместитель	Е	К	В	Р
	$\epsilon (> 30000)$	$\epsilon (\sim 10000)$	$\epsilon (\sim 300)$	$\epsilon (\sim 50)$
	λ_{\max} нм	λ_{\max} нм	λ_{\max} нм	λ_{\max} нм
Электроноакцепторные заместители (π-π-сопряжение)				
-F		204	254	
-Cl		210	257	
-Br		210	257	
-I		207	258	



Заместитель	E	K	B	R
	$\epsilon (> 30000)$	$\epsilon (\sim 10000)$	$\epsilon (\sim 300)$	$\epsilon (\sim 50)$
	λ_{\max} нм	λ_{\max} нм	λ_{\max} нм	λ_{\max} нм
Электроноакцепторные заместители (π - π -сопряжение)				
-C=CH ₂		248	282	
-CCH	202	248	278	
-C ₆ H ₅		250		
-CHO		242	280	328
-C(O)R		238	276	320
-CO ₂ H		226	272	
-CN		224	271	
-NO ₂		252	280	330



В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал в области структурного анализа с использованием УФ-спектроскопии. На основе этого материала разработаны эмпирические правила, позволяющие, не проводя эксперимент, рассчитать λ_{\max} многих сложных хромофоров. Например, в практике структурного анализа используются эмпирические правила Вудворда-Физера для оценки положения полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, расширенное правило Вудворда для оценки положения полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода, правило Скотта для оценки К-полосы. В специальной литературе [2] эти методы подробно описаны.

1.5 Применение УФ-спектроскопии для количественного определения органических веществ

В настоящее время для структурного анализа органических соединений электронная спектроскопия имеет ограниченное применение, т.к. более важная структурная информация достигается с использованием ЯМР-, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Более важная область использования УФ-спектроскопии – это количественный анализ. Использование данного метода эффективно, как в случае изучения кинетики реакции, так и при определении примесей в образце органического вещества. Соединения, поглощающие в УФ-области с большой интенсивностью, часто могут быть определены даже при низкой концентрации, если они присутствуют в качестве примесей в образцах веществ, имеющих слабое поглощение в области λ_{\max} примеси. Классическим примером является определение бензола, присутствующего в низкой концентрации в качестве примеси в этиловом спирте (см. пример 1).

Чтобы провести количественное определение вещества спектрофотометрическим методом, необходимо на основании снятого спектра измерить интенсивность поглощения света этим веществом при выбранной длине волны. Однако это возможно лишь в тех случаях, когда установлено, что в интервале возможных концентраций поглощение подчиняется основному закону светопоглощения. Теоретически концентрацию можно определить при любой длине волны. В то же время следует подчеркнуть, что минимальная ошибка определения получается при тех длинах волн, которые отвечают следующим требованиям:

- 1) выбранная полоса должна быть по возможности свободна от наложения полос поглощения других компонентов анализируемой системы;
- 2) выбранная полоса должна обладать достаточно высоким коэффициентом поглощения для индивидуального соединения.

Такие полосы поглощения называются аналитическими.

При анализе используют максимум или минимум полосы поглощения и не следует производить измерения на участках крутого спада или подъема кривой.

В ряде случаев для идентификации и количественного определения веществ методом спектрофотометрии требуется сравнение с химическими стандартными образцами. Для проверки пропускания шкалы спектрофотометров используют стандартный образец бихромата калия. Ниже приводятся допустимые значения оптической плотности раствора стандартного образца бихромата калия, содержащего 60,06 мг в 1000 мл раствора серной кислоты (0,005 моль/л), при толщине слоя 10 мм:

Длина волны λ , нм	235	257	313	350
Оптическая плотность	0,748	0,748	0,292	0,640

Определение концентрации вещества в анализируемом растворе проводят одним из следующих методов:
по молярному или удельному коэффициентам поглощения;
по калибровочному графику.

Определение концентрации вещества по молярному коэффициенту поглощения

Метод применим лишь в том случае, когда светопоглощение испытуемого раствора при данной концентрации строго подчиняется основному закону светопоглощения.

Определение проводят по формуле:

$$C = A / \epsilon$$

где C – концентрация вещества, моль/л;

A – оптическая плотность;

ϵ – молярный коэффициент поглощения;

b – длина оптического пути (толщина раствора).

В количественных определениях концентрацию удобнее выражать в процентах, а не в молях. В связи с этим часто применяют не молярный, а удельный коэффициент – $E^{1\%}_{1\text{см}}$.

Концентрацию вещества в растворе, зная удельный коэффициент, определяют по формуле:

$$c(\%) = (A/E^{1\%}_{1\text{см}}) \times b$$

Пример 1.

Этиловый спирт, содержащий воду, может быть обезвожен перегонкой водного этанола с бензолом. Обезвоженный этиловый спирт часто используется для приготовления лекарственных веществ и потому важно, чтобы он был полностью очищен от бензола. Один из методов определения остаточного бензола заключается в анализе УФ-спектра образца вблизи 260 нм. При этой длине волны этанол прозрачен, а бензол имеет максимум поглощения с ϵ 230.

Рассчитайте количество (г) бензола в 100 л этанольного раствора, если известны следующие характеристики электронного спектра данного раствора: λ_{max} 260 нм, $A = 0.0295$, $\epsilon = 230$, длина кюветы 1 см.

Решение. $A = \epsilon bc$

$c = A/\epsilon b = 0.0295/230 \cdot 1 = 0.0001$ моль/л.

Тогда в 100 л этанола содержится 0.01 моль бензола, что соответствует 0.78 г.

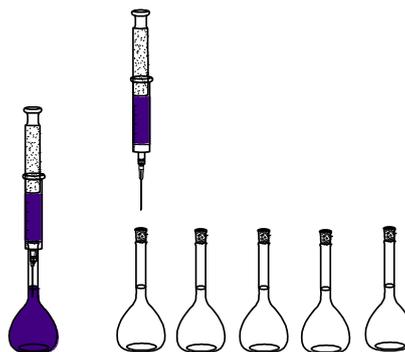
Даже такое малое количество может быть установлено с использованием метода электронной спектроскопии!

Определение концентрации вещества с использованием калибровочного графика

1. Готовят стандартный раствор исследуемого вещества.

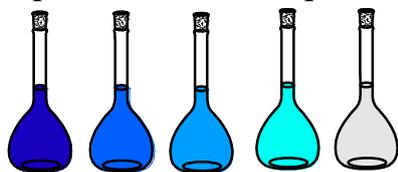


2. Готовят серию стандартных растворов:



Различные объемы приготовленного стандартного раствора помещают в мерные колбы равных объемов. Объем колб доводят выбранным растворителем до метки.

3. Таким образом, имеют серию стандартных растворов исследуемого



вещества.

Необходимо приготовить не менее пяти растворов, концентрация каждого должна отличаться от концентрации предыдущего раствора не менее, чем на 30 – 50%.

4. Проводят спектрофотометрические измерения – определяют оптическую плотность приготовленных стандартных растворов. Раствором сравнения выступает растворитель, использованный для приготовления серии.

5. Полученные экспериментальные данные вносят в таблицу:

№ опыта	C, моль/л	A
1		
n...		

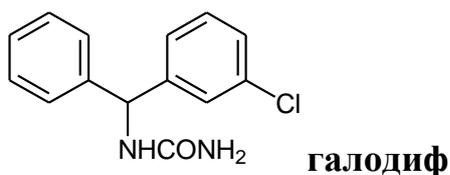
6. Строят график зависимости концентрации от оптической плотности. В настоящее время существует большое число компьютерных программ (например, CurveExpert), позволяющих количественно оценивать регрессионные линейные зависимости.

7. Определяют оптическую плотность исследуемого вещества неизвестной концентрации.

Имея уравнение линейной зависимости оптической плотности от концентрации типа $y = a + bx$ (в нашем случае y – оптическая плотность, x – концентрация), можно определить концентрацию исследуемого раствора.

Пример 2.

Определить концентрацию (моль/л) противосудорожного препарата «Галодиф» в растворе, оптическая плотность которого 0.55.



Наличие в структуре «Галодифа» связи C=O обуславливает появление в электронном спектре максимума поглощения в области 320 – 340 нм ($\lg \epsilon \approx 2.5$). Для проведения количественных исследований приготовили серию стандартных растворов галодифа и определили значение оптической плотности данных растворов при длине волны 340 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм (таблица 1.5).

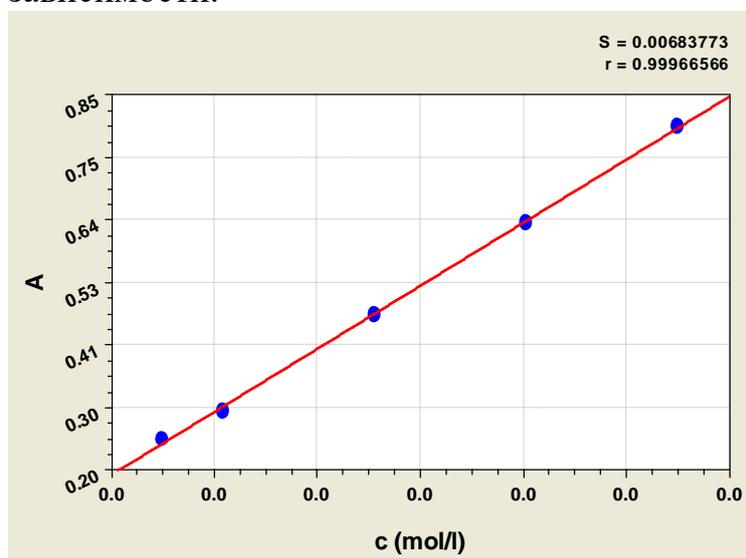
Таблица 1.5

Результаты спектрофотометрических измерений серии стандартных растворов «Галодифа» при длине волны 340 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм

№ опыта	C, моль/л	A
1	0.0006	0.2
2	0.0008	0.25
3	0.001	0.3
4	0.0015	0.47
5	0.002	0.63

Решение:

Используя данные таблицы (1.5), строим график зависимости оптической плотности от концентрации и получаем уравнение линейной зависимости.



$$Y = a + bx$$

$$a = -0.021$$

$$b = 326.1$$

Таким образом, получаем: $A = -0.02 + 326.1 \times C$.

Отсюда, концентрация рассчитывается:

$$C = (A + 0.02) / 326.1$$

В полученное уравнение подставляем значение оптической плотности (0.55) и рассчитываем концентрацию раствора «Галодифа»:

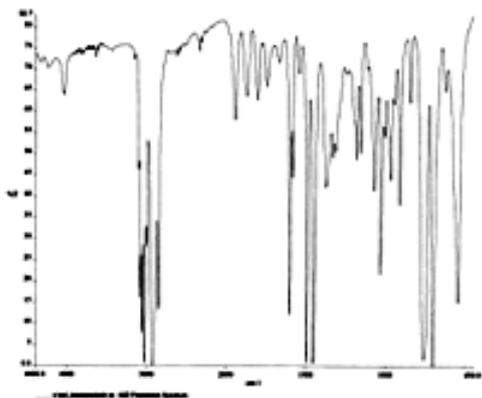
$$C = (0.55 + 0.02) / 326.1 = 0.0017 \text{ (моль/л)}$$

Вопросы для самоконтроля

1. Какую область спектра называют ближним и дальним ультрафиолетом?
2. Какую область спектра называют видимой областью?
3. Сформулируйте закон Бера-Бугера-Ламберта.
4. Чем определяется величина молярного коэффициента поглощения?
5. Дайте определение хромофора, ауксохрома.
6. Какое явление называется батохромным сдвигом?
7. Какое явление называется гипсохромным сдвигом?
8. Что называется гиперхромным и гипохромным эффектами?
9. Какие типы полос можно наблюдать в УФ-спектрах? Попробуйте кратко сформулировать основные особенности этих полос.
10. Какие методы используют для спектрофотометрического определения концентрации органического вещества?

Глава 2. Инфракрасная спектроскопия

2.1 Основные положения метода ИК-спектроскопии



Инфракрасное излучение – часть электромагнитного излучения, занимающего спектральную область между красным концом видимого цвета ($\lambda = 0.74$ мкм) и микроволновым излучением ($\lambda \sim 1 - 2$ мм). Для структурного анализа органических веществ *инфракрасные спектры обычно регистрируются в интервале частот $4000 - 400$ см⁻¹ (длины волн от 2.5 до 20 мкм)*. При записи спектра на оси

абсцисс откладывается в линейной шкале значение волновых чисел в см⁻¹ или мкм, на оси ординат – величина пропускания T (в %).

Поглощением в инфракрасной области обладают молекулы, дипольные моменты которых изменяются при возбуждении колебательных движений ядер.

*Колебательные движения ядер, приводящие к изменению длины связи, называются **валентными** колебаниями (обозначаются ν)*.

*Колебательные движения ядер, приводящие к изменению углов между связями, называются **деформационными** колебаниями (обозначаются δ) (рис. 2.1.)*.

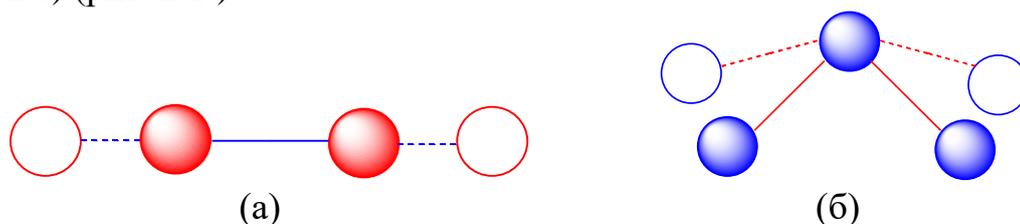


Рис. 2.1. Валентные ν (а) и деформационные (б) колебание атомов

Энергия деформационных колебаний значительно меньше энергии валентных колебаний, и деформационные колебания наблюдаются при больших длинах волн (низких волновых числах). Частота валентных колебаний связана с прочностью соответствующих связей. Тройные связи (поглощение при $2300 - 2000$ см⁻¹) прочнее двойных (поглощение при $1900 - 1500$ см⁻¹), которые, в свою очередь, прочнее одинарных (связи С-С, С-N, С-O поглощают при $1300 - 800$ см⁻¹) (рис. 2.2.).

Коэффициент мольной экстинкции (интенсивность поглощения) в ИК-спектроскопии принимает значение от 0 до 200. Его величина пропорциональна квадрату изменения дипольного момента молекулы, вызываемого данным колебанием. Наиболее интенсивными в ИК-спектре являются пики, отвечающие валентным колебаниям. Интенсивности полос спектров ИК по степени пропускания разделяют на сильные, средние, слабые и обозначают, как:

- с. – сильная
- ср. – средняя
- сл. – слабая

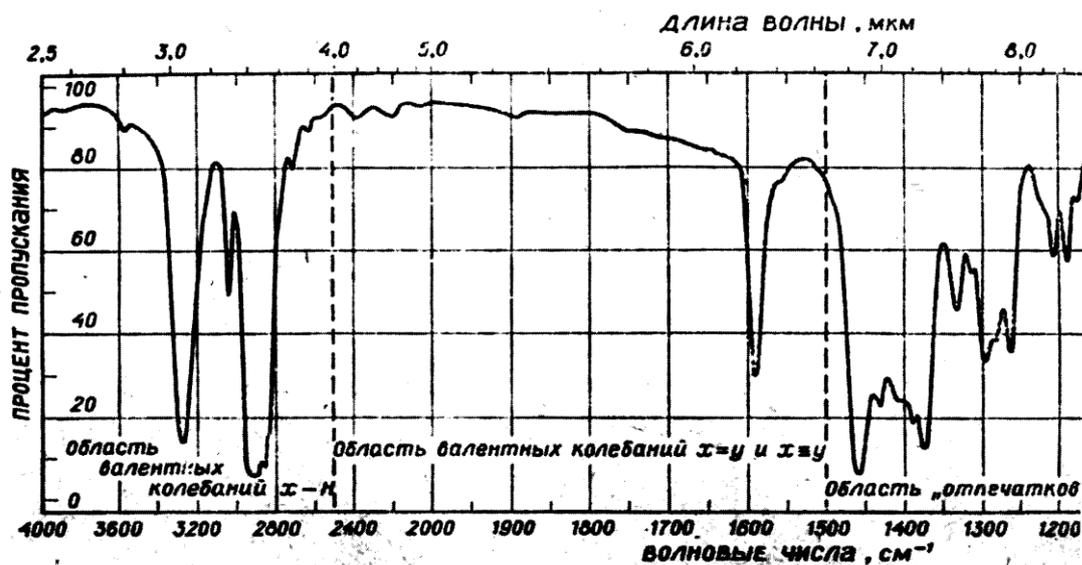


Рис. 2.2. ИК-спектр органического вещества с указанием области валентных колебаний и области «отпечатков пальцев»

Применение инфракрасных спектров для исследования строения основано, главным образом, на использовании **характеристических полос поглощения** (полосы, связанные с ν или δ колебаниями связей типичных функциональных групп в молекулах). Такими характеристическими полосами поглощения обладают группы OH, NH₂, NO₂, C=O, C=N- и др.

Идентификация исследуемого вещества может быть проведена путем сопоставления ИК-спектра исследуемого вещества с аналогичным спектром его стандартного образца или с его стандартным спектром. Наиболее важные и надежно интерпретируемые характеристические полосы поглощения располагаются в коротковолновой (высокочастотной) области частот основных колебаний молекул от 4000 до 1500 см⁻¹

(от 2.5 до 7 мкм). Эта область имеет первостепенное значение для структурного анализа.

Для низкочастотного интервала $1350 - 400 \text{ см}^{-1}$ характерен специфический набор полос, который называют областью "отпечатков пальцев" (рис.2.2).

Полное совпадение полос поглощения в ИК-спектрах двух веществ свидетельствует об их идентичности.

2.2 Подготовка образцов для снятия ИК-спектров

Инфракрасные спектры можно измерить для газообразных, жидких и твердых веществ. Для измерения спектров газообразных веществ используют специальные газовые кюветы.

Подготовку образцов к снятию инфракрасных спектров проводят по следующим методикам.

1. Для твердых веществ

а) Пасты: тщательно смешивают 10-20 мг твердого вещества с 1 – 2 каплями иммерсионной жидкости (вазелиновое масло, полифторуглерод, гексахлорбутадиен и др.), приготовленную пасту сдавливают между двумя пластинками из веществ, не поглощающих ИК излучение (NaCl или KBr) и помещают в спектрофотометр для измерения.

б) Таблетки в KBr: навеску твердого вещества (1 – 3 мг) тщательно смешивают со спектрально чистым бромидом (150 – 200 мг) и смесь прессуют.

2. Для жидких веществ

Тонкую пленку жидкости зажимают между пластинками из NaCl или KBr.

3. Растворы.

Раствор исследуемого образца в органическом растворителе, слабо поглощающем в ИК области, например CCl_4 , CHCl_3 .

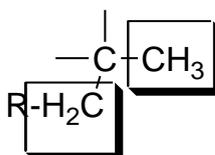
2.3 Важнейшие характеристические полосы поглощения в области основных частот колебаний связей органических молекул

Несмотря на то, что ИК-спектроскопия достаточно часто используется для количественного определения органического вещества (например, при проведении кинетических исследований), основное приложение этого метода – структурный анализ. При этом ИК-спектроскопия бывает незаменима для определения функциональных групп молекулы.

Часто сложно представить многие характеристические колебания сложных функциональных групп в виде совокупности простых валент-

ных и деформационных колебаний. Однако химик-практик должен быть знаком с частотами типичных функциональных групп и пользоваться ими при анализе строения молекулы. При этом необходимо иметь в виду, что положение полосы поглощения конкретной функциональной группы может измениться под влиянием других структурных фрагментов молекул. Более детальная информация по интерпретации ИК-спектров отдельных классов органических веществ хорошо изложена в литературных источниках [2, 3, 6, 7].

В данном пособии мы остановимся на вопросе идентификации важнейших функциональных групп методом ИК-спектроскопии.



Алкильные группы

Наиболее важными для идентификации алкильных фрагментов (группы CH_3 , CH_2) являются полосы поглощения, обусловленные валентными и деформационными колебаниями связи С-Н.

Валентные колебания связи С-Н алкильных фрагментов обнаруживаются в области $3000 - 2840 \text{ см}^{-1}$.

Необходимо помнить следующее правило:
валентные колебания связей $C_{sp^3}\text{-H}$, как правило, наблюдаются ниже 3000 см^{-1} , в то время как валентные колебания связей $C_{sp^2}\text{-H}$ и $C_{sp}\text{-H}$ лежат выше 3000 см^{-1} .

Валентные колебания метильных групп (CH_3) наблюдаются в виде двух полос поглощения при 2962 и 2872 см^{-1} . Первая – результат **анти-симметричного (as) валентного колебания**, в котором две связи С-Н метильной группы растягиваются, в то время как третья сжимается ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$).

Вторая полоса обусловлена **симметричными (s) валентными колебаниями** ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$), когда все три связи С-Н растягиваются или сжимаются в фазе. Наличие нескольких метильных групп приводит к увеличению интенсивности соответствующих полос.

Валентные колебания метиленовых групп (CH_2) также наблюдаются в виде двух полос поглощения (2962 и 2853 см^{-1}), обусловленных антисимметричными ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$) и симметричными ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$) валентными колебаниями.

Деформационные колебания связей С-Н алкильных фрагментов

В метильной группе могут проявляться два деформационных колебания: симметричное деформационное колебание ($\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$), проявля-

ющееся около 1375 см^{-1} , и антисимметричное деформационное колебание ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$) – в области 1450 см^{-1} (рис. 2.3)

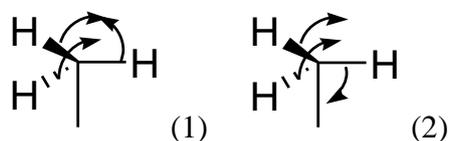


Рис. 2.3. Симметричное (ножничное) деформационное колебание в метильной группе (1); антисимметричное (маятниковое) деформационное колебание в метильной группе (2)

Поглощение при 1375 см^{-1} является важным критерием подтверждения строения. Оно отсутствует в спектрах соединений, не содержащих метильной группы.

В метиленовой группе наблюдается четыре типа деформационных колебаний (ножничные, веерные, маятниковые, крутильные) (рис. 2.4).

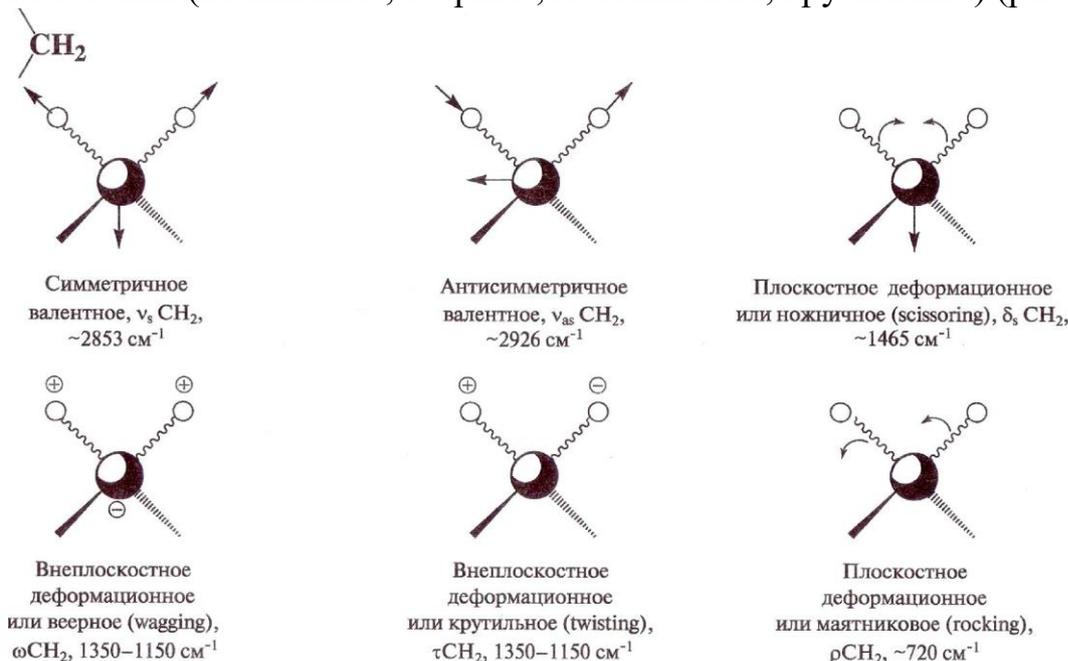


Рис. 2.4. Формы колебаний группы CH_2 .

Знаки «+» и «-» обозначают движение атомов перпендикулярно плоскости страницы.

При этом наиболее информативным является поглощение в области 1465 см^{-1} , обусловленное ножничным деформационным колебанием ($\delta_s\text{CH}_2$) (рис. 2.5).

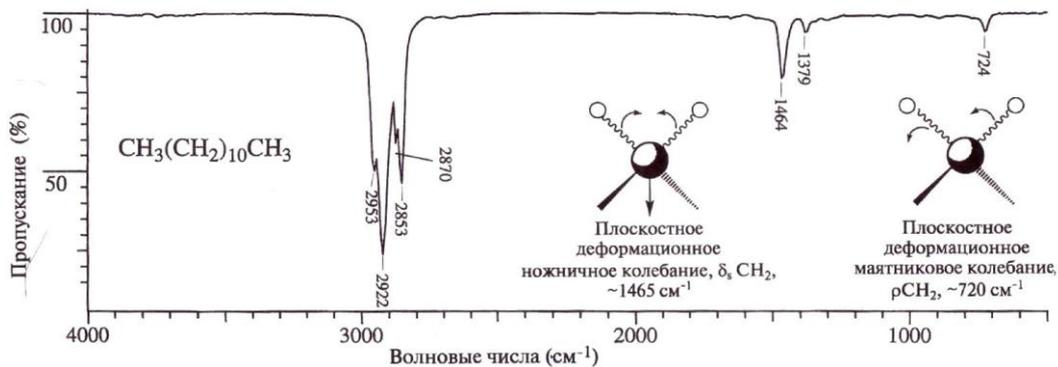


Рис. 2.5. ИК-спектр додекана.

Валентные колебания С-Н (см⁻¹): 2953 (ν_{as} CH₃), 2870 (ν_s CH₃), 2922 (ν_{as} CH₂), 2853 (ν_s CH₂);

Деформационные колебания С-Н (см⁻¹): 1464 (δ_s CH₂), 1450 (δ_{as} CH₃), 1379 (δ_s CH₃);

Маятниковое колебание группы CH₂: 724 см⁻¹ (ρ CH₂).

Задание:

Ниже представлены спектры гексана, циклогексана и метилциклогексана. Проанализируйте область валентных колебаний связи С-Н. Объясните найденные различия. Дайте объяснение тому факту, что в спектре гексана в области 1379 см⁻¹ наблюдается полоса средней интенсивности, которая отсутствует в спектре циклогексана, но вновь появляется в спектре метилциклогексана при частоте 1376 см⁻¹.

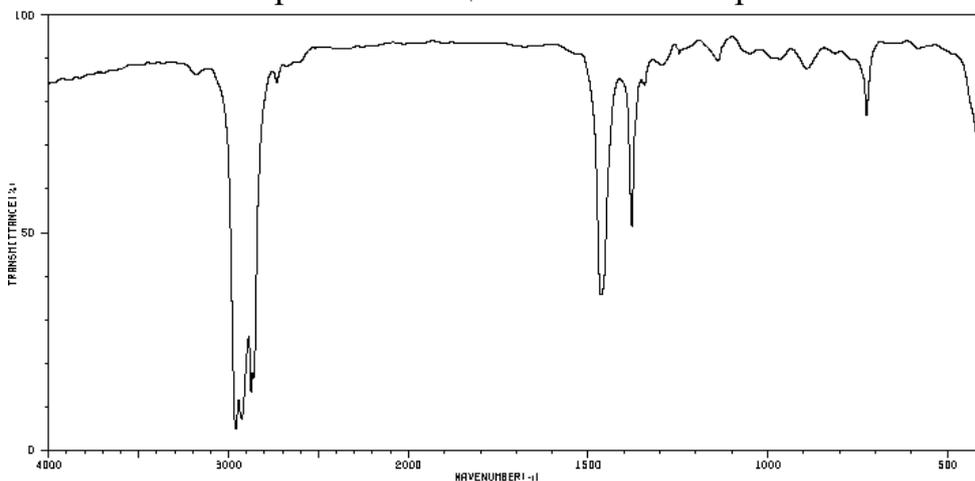


Рис. 2.6. ИК-спектр n-гексана, снят в пленке вещества.

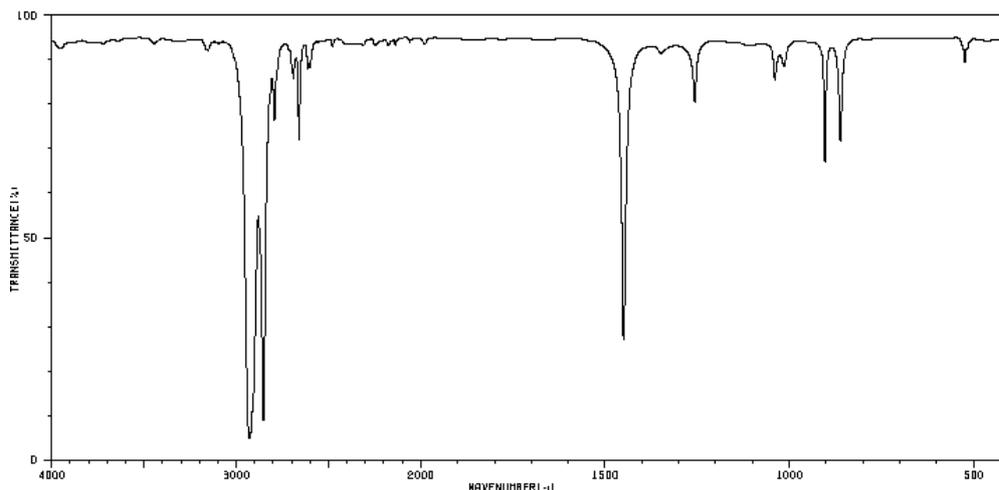


Рис. 2.7. ИК-спектр циклогексана, снят в пленке вещества.

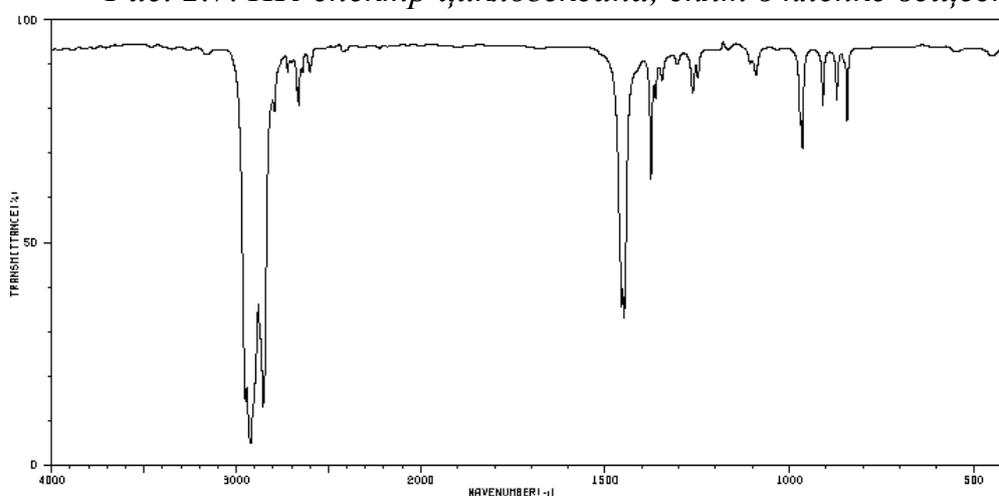
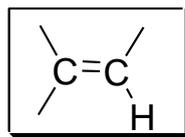


Рис. 2.8. ИК-спектр метилциклогексана, снят в пленке вещества



Этенильные группы

Для идентификации этенильных групп важны валентные колебания связей $C=C$ в области $1650 \pm 20 \text{ см}^{-1}$, а также валентные и деформационные колебания связей $=C-H$.

Валентные колебания связи ($=C-H$)

Частота валентных колебаний $=C-H$ наблюдается при $3010 - 3095 \text{ см}^{-1}$, причем значение ν определяется степенью замещения при двойной связи.

Для соединений, имеющих в структуре фрагмент $=CHR$ характерны поглощения $\nu = 3040 - 3010 \text{ см}^{-1}$. Для группы $=CH_2$ появляются колебания с частотой $3095 - 3075 \text{ см}^{-1}$.

Деформационные колебания связи (=C-H)

Наиболее характерными типами поглощений этенильных групп являются *внеплоскостные колебания C-H* в области $1000 - 650 \text{ см}^{-1}$.

Наиболее типичными являются полосы поглощения винильной, винилиденовой групп, а также *транс*-дизамещенных алкенов (таблица 2.1). В алленовых структурах наблюдается сильная полоса поглощения, около 850 см^{-1} относящаяся к *верным колебаниям* группы ($=\text{CH}_2$).

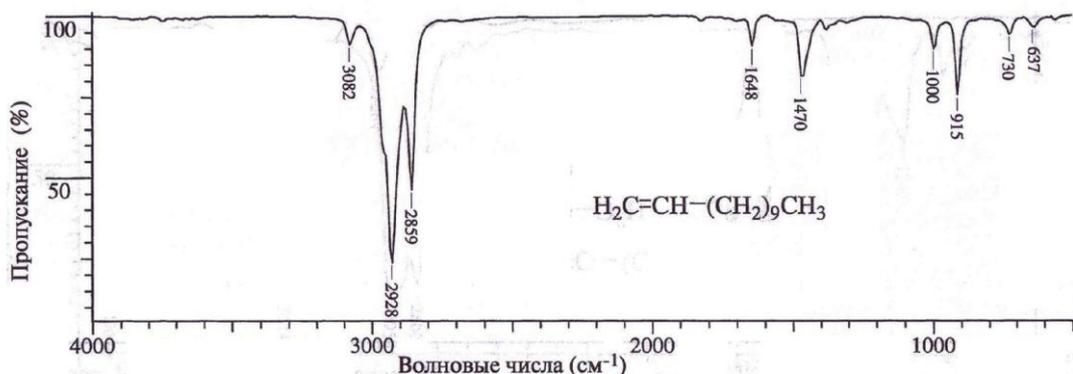


Рис. 2.9. ИК-спектр додецена-1.

Валентные колебания C=C и =C-H: 1648 см^{-1} и 3082 см^{-1} ;

Внеплоскостное деформационное колебание C-H 1000 см^{-1} , (в алкеновом звене) 915 см^{-1} ;

Маятниковое колебание CH₂ 730 см^{-1} .

Таблица 2.1

Основные полосы поглощения алкенов в ИК-спектрах, см^{-1}

Тип ^a	$\nu \text{ C-H}$ ^b	$\nu \text{ C=C}$	$\delta \text{ C=C-H}$ внеплоскостные
	> 3000	$1648 - 1638 \text{ ср.}$	CH $995 - 985 \text{ с.}$ CH ₂ $915 - 905 \text{ с.}$
	> 3000	$1658 - 1648 \text{ ср.}$	$895 - 885 \text{ с.}$
	> 3000	$1662 - 1626 \text{ ср.}$	$730-665 \text{ с. - ср.}$
	> 3000	$1678 - 1668 \text{ ср.}$	$980 - 960 \text{ с.}$
	> 3000	$1675 - 1665 \text{ ср. - сл.}$	$840 - 790 \text{ с.}$
	-	1670 сл.	

Необходимо отметить, что заместители R могут быть неодинаковы; при этом, чем выше симметрия, тем слабее интенсивности поглощения. Полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи С-Н имеют среднюю интенсивность.



Для ацетиленовой группы характерны валентные колебания связей двух типов: $\text{C}\equiv\text{C}$ и C—H . На рис. 2.10 приведен ИК-спектр типичного терминального алкина.

Валентные колебания связи $\text{C}\equiv\text{C}$ наблюдается в виде слабой полосы поглощения в области $2260 - 2100\text{см}^{-1}$. Для самого ацетилена и его симметрично замещенных валентные колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ в ИК спектре не проявляются.

Валентные колебания связей C—H в спектрах монозамещенных алкинов проявляются в области $3333 - 3267\text{см}^{-1}$ в виде интенсивных полос поглощения.

Деформационные колебания связей C—H терминальных алкинов и их монозамещенных дают сильную широкую полосу поглощения в области $700 - 610\text{см}^{-1}$.

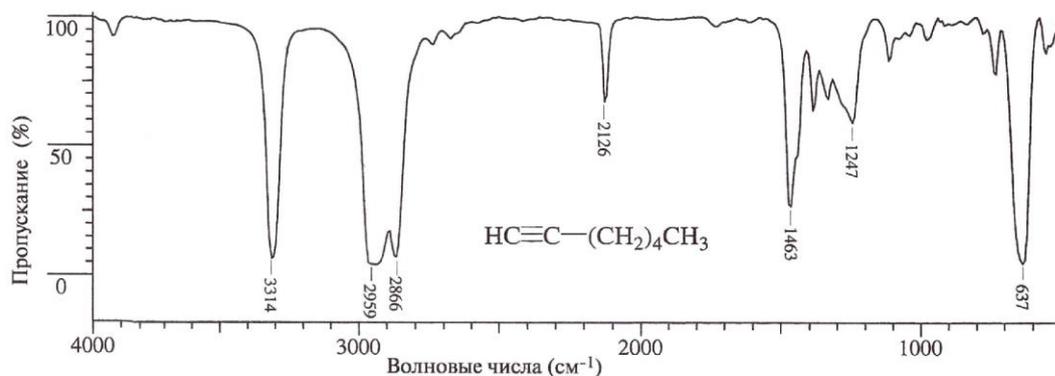


Рис. 2.10. ИК-спектр гептина-1.

Валентные колебания $\equiv\text{C—H}$ 3314см^{-1} ;

Валентные колебания алкильных C—H : $2960 - 2860\text{см}^{-1}$;

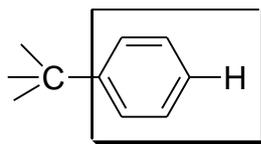
Валентные колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ 2126см^{-1} ;

Колебания C—H : 1463см^{-1} ($\delta_s \text{CH}_2$), 1450см^{-1} ($\delta_{as} \text{CH}_2$);

Обертон деформационного колебания $\delta_{as} \equiv\text{C—H}$ 1247см^{-1} ;

Основное деформационное колебание $\equiv\text{C—H}$ 637см^{-1} .

Фенильная группа



Для фенильной группы (бензольного фрагмента) характерны четыре типа колебаний связей (рис. 2.11):

Валентные колебания С-Н наблюдаются между 3100 и 3000 см^{-1} . Полосы этих колебаний имеют среднюю интенсивность и обычно представляют собой группу полос;

Внеплоскостные деформационные колебания связей С-Н в кольце проявляются в виде интенсивных полос поглощения в области 900 – 675 см^{-1} . Это наиболее информативные полосы поглощения в ИК-спектре ароматических соединений. Полосы плоскостных колебаний проявляются в области 1300 – 1000 см^{-1} .

Обертоны или составные полосы деформационных колебаний С-Н проявляются в области 2000 – 1650 см^{-1} в виде малоинтенсивных полос поглощения. Вид этих полос характеризует тип замещения в ароматическом кольце.

Скелетные колебания, включая колебания С-С-цикла, поглощают в областях 1600 – 1585 и 1500 – 1400 см^{-1} . Полосы скелетных колебаний часто проявляются в виде дублетов в зависимости от природы заместителей в кольце.

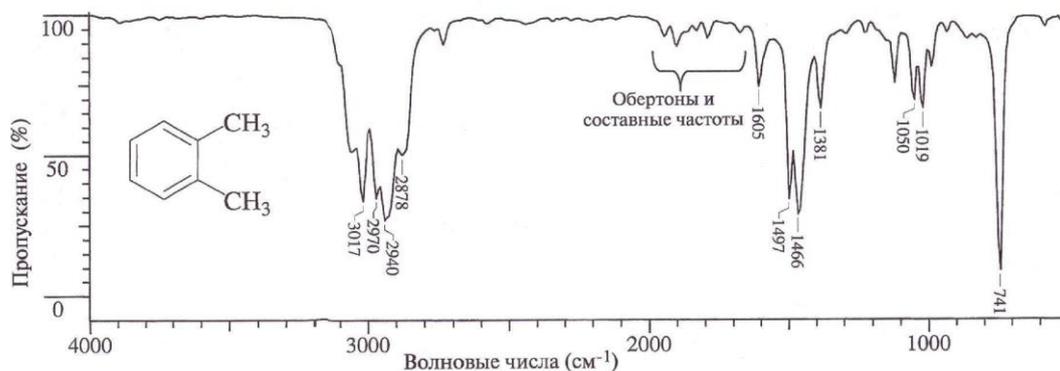


Рис. 2.11. ИК-спектр *o*-ксилола.

Валентные колебания ароматических С-Н: 3017 см^{-1} ;

Валентные колебания метильных С-Н: 2970, 2940, 2878 см^{-1} ;

Обертоны: 2000 – 1667 см^{-1} ;

Валентные колебания С-С кольца: 1605, 1497, 1466 см^{-1} ;

Плоскостные деформационные колебания С-Н: 1050, 1019 см^{-1} ;

Внеплоскостные деформационные колебания С-Н: 741 см^{-1} .

Задание

Проанализируйте представленный ниже ИК-спектр бензола и объясните происхождение наблюдаемых полос поглощения.

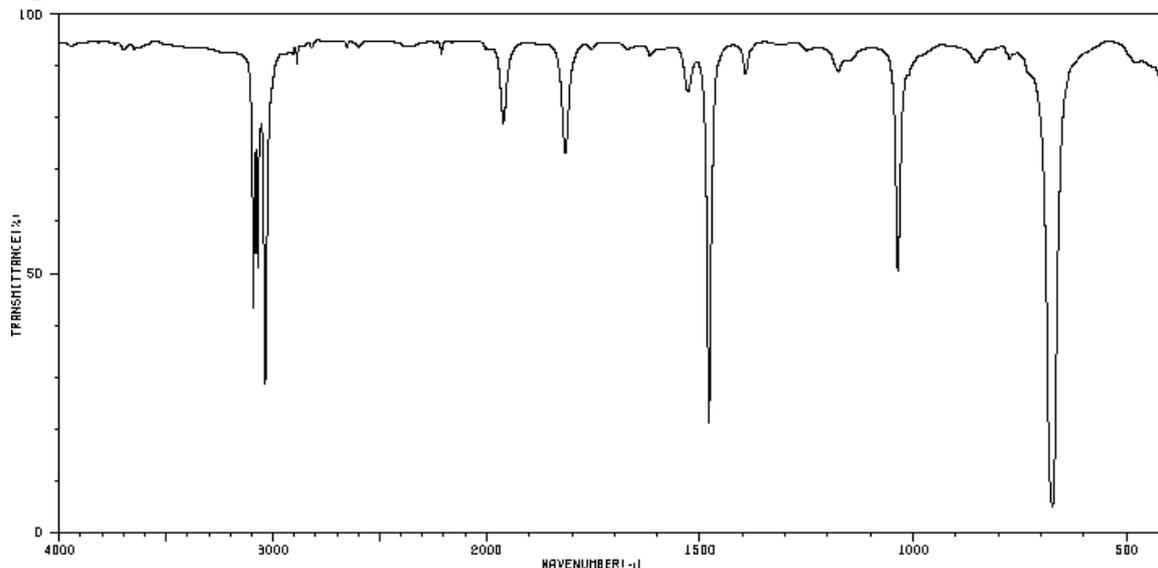
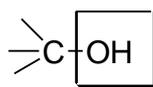


Рис. 2.12. ИК-спектр бензола.

Гидроксильная группа



Введение гидроксильной группы в молекулу органического соединения приводит к появлению полос поглощения, связанных с колебаниями связей С-О и О-Н.

Валентные колебания О-Н проявляются в широком интервале частот ($3600 - 2500 \text{ см}^{-1}$), что связано со способностью гидроксильной группы образовывать водородные связи.

Свободная, неассоциированная гидроксильная группа спиртов и фенолов имеет узкую полосу поглощения в области $3700 - 35840 \text{ см}^{-1}$. Эта полоса обычно наблюдается в разбавленных растворах гидроксилсодержащих соединений в инертных растворителях.

Возможность образования межмолекулярных водородных связей увеличивается с концентрацией раствора, что вызывает появление дополнительных полос при более низких частотах ($3550 - 3200 \text{ см}^{-1}$) за счет уменьшения интенсивности поглощения «свободной» гидроксильной группы (рис. 2.13, 2.14).

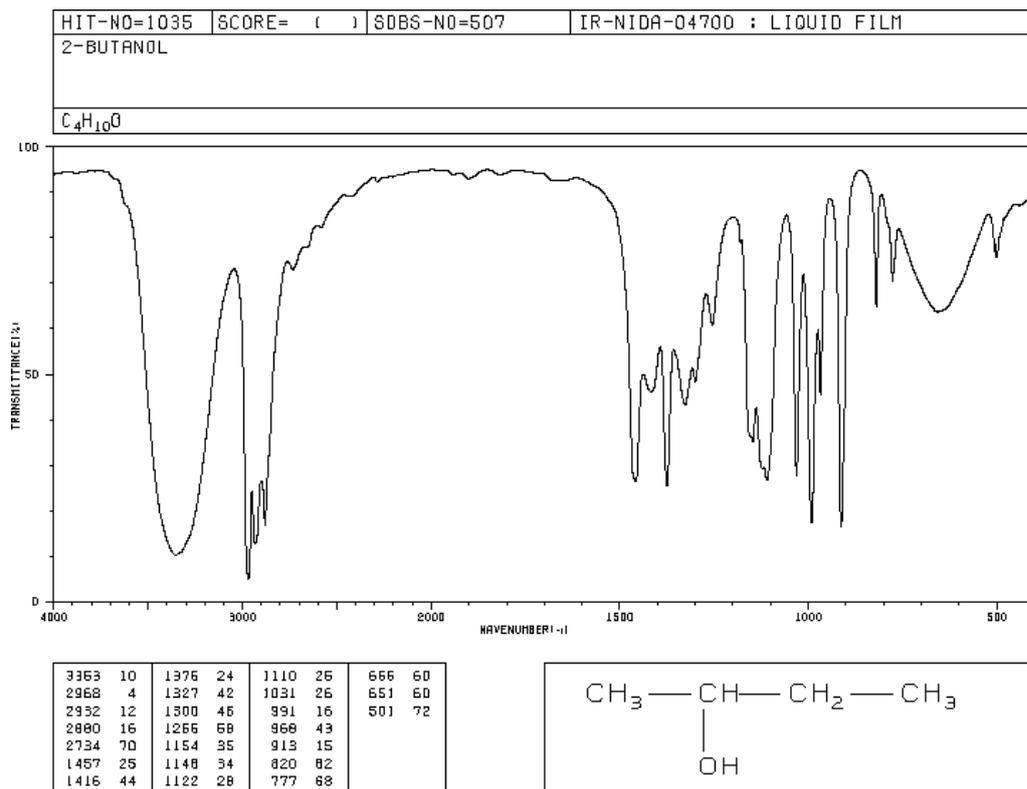


Рис. 2.13. ИК-спектр 2-бутанола без растворителя.

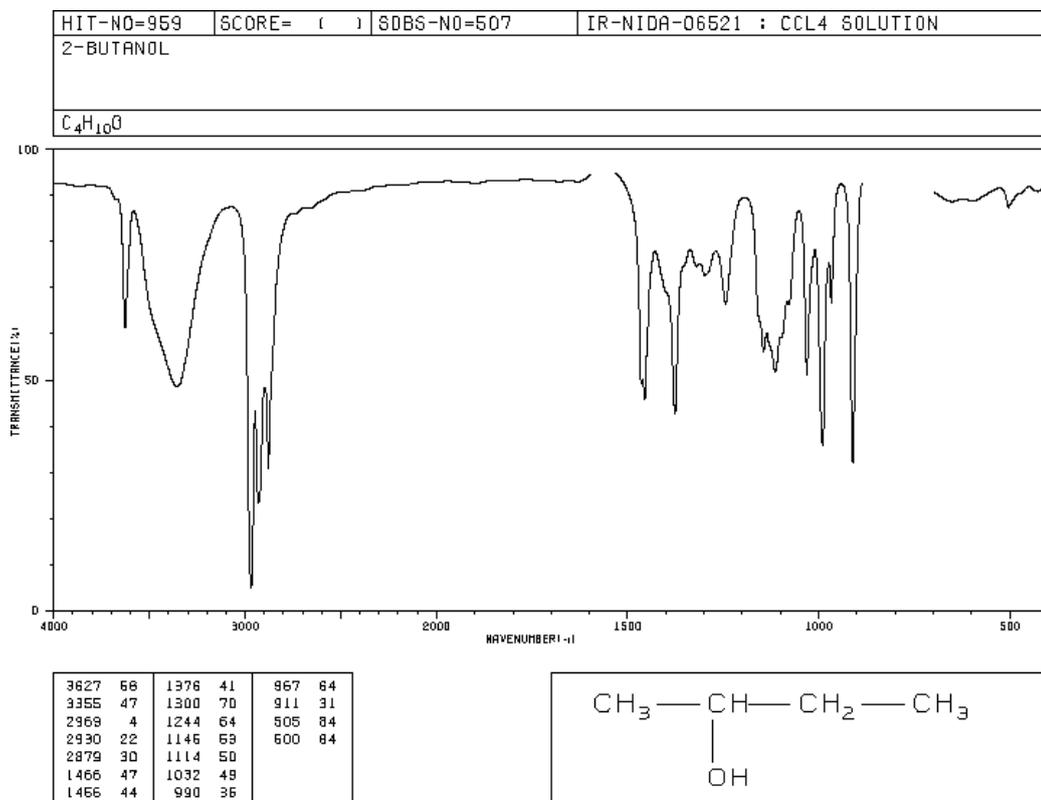


Рис. 2.14. ИК-спектр 2-бутанола в четыреххлористом углероде.

Валентные колебания связи С-О в спиртах и фенолах дают сильную полосу в области $1260 - 1000 \text{ см}^{-1}$. Форма полосы поглощения усложняется при разветвлении углеродного скелета и при наличии двойной связи, что отражается на величинах частот, при которых наблюдается поглощение.

Деформационные колебания связи О-Н:

Плоскостные деформационные колебания наблюдаются в области $1420 - 1330 \text{ см}^{-1}$;

Внеплоскостные деформационные колебания связанной гидроксильной группы – в области $769 - 650 \text{ см}^{-1}$.

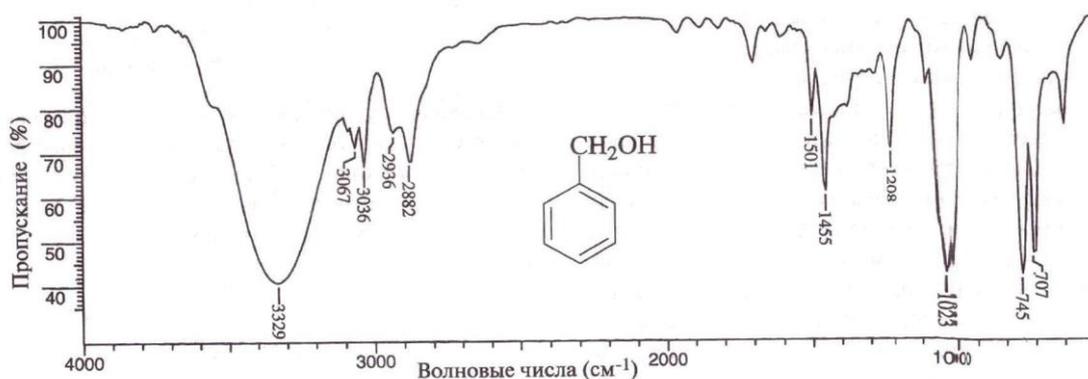


Рис. 2.15. ИК-спектр бензилового спирта.

Валентные колебания группы О-Н, связанной водородной связью: 3329 см^{-1} ;

Валентные колебания С-Н: ароматические $3100-3000 \text{ см}^{-1}$, метиленовые $2940 - 2860 \text{ см}^{-1}$;

Обертоны: $2000 - 1667 \text{ см}^{-1}$;

Валентные колебания С-С ароматического кольца: $1501, 1455 \text{ см}^{-1}$, перекрываются с ножничными колебаниями CH_2 около 1471 см^{-1} ;

Деформационные колебания О-Н, усиленные плоскостными колебаниями С-Н: 1209 см^{-1} ;

Валентные колебания С-О первичного спирта: 1023 см^{-1} ;

Внеплоскостные колебания ароматических С-Н: 745 см^{-1} ;

Деформационные колебания С-С ароматического кольца: 707 см^{-1} .

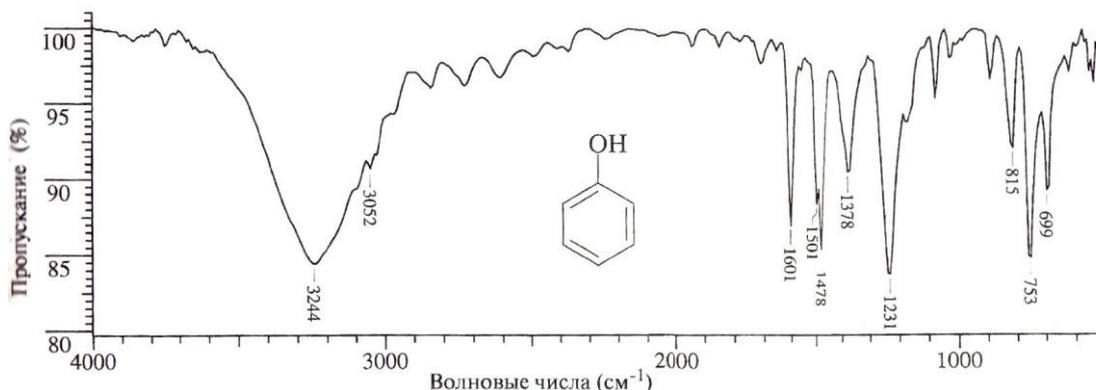


Рис. 2.16. ИК-спектр фенола (расплав).

Широкая полоса **валентного** колебания групп О-Н, связанных межмолекулярными водородными связями: 3244 см^{-1} ;

Валентные колебания ароматических С-Н: 3052 см^{-1} ;

Обертоны: $2000\text{--}1667\text{ см}^{-1}$;

Валентные колебания С-С ароматического кольца: $1601, 1501, 1478\text{ см}^{-1}$;

Плоскостные деформационные колебания: О-Н 1378 см^{-1} ;

Валентные колебания С-О: 1231 см^{-1} ;

Внеплоскостные деформационные колебания С-Н: $815, 753\text{ см}^{-1}$;

Внеплоскостные деформационные колебания С-С ароматического кольца: 699 см^{-1} ;

Широкая полоса **внеплоскостных деформационных** колебаний группы О-Н, связанной с водородной связью: около 650 см^{-1} .



Валентные колебания связи С-О-С обуславливают появление характерической полосы поглощения, положение которой зависит от структуры эфира.

Алициклические эфиры: наиболее характеричной является полоса поглощения в области $1150 - 1085\text{ см}^{-1}$ (рис. 2.17), обусловленная антисимметричными валентными колебаниями С-О-С. Полоса симметричных валентных колебаний, как правило, слабая.

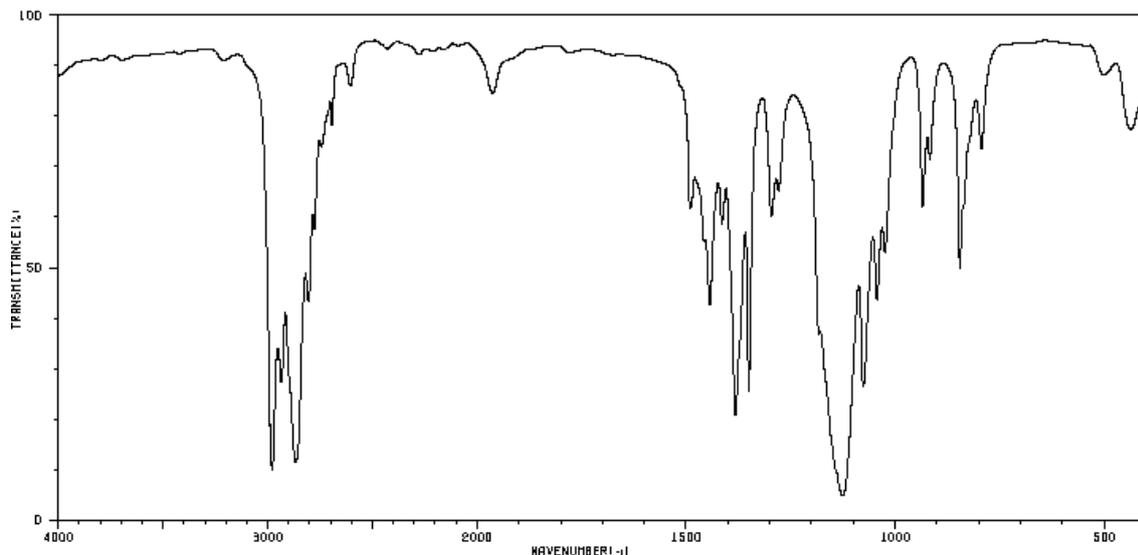


Рис. 2.17. ИК-спектр диэтилового эфира, снятый в пленке вещества.

Арилалкиловые эфиры: полоса антисимметричного валентного колебания С-О-С проявляется в области $1275 - 1200 \text{ см}^{-1}$, полоса симметричного валентного колебания – около $1075 - 1020 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2.18)

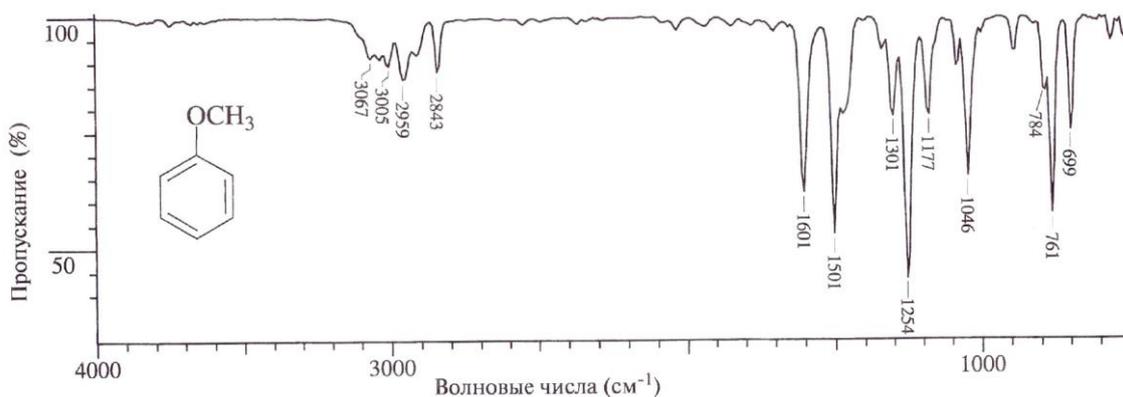


Рис. 2.18. ИК-спектр анизола.

Валентные колебания ароматических С-Н: $3067, 3030, 3005 \text{ см}^{-1}$;

Валентные колебания С-Н метильной группы: $2950, 2843 \text{ см}^{-1}$;

Обертонь: $2000-1667 \text{ см}^{-1}$;

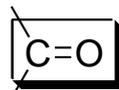
Валентные колебания С-С ароматического кольца: $1601, 16501 \text{ см}^{-1}$;

Антисимметричные валентные колебания С-О-С: 1046 см^{-1} ;

Внеплоскостные деформационные колебания С-Н: $784, 761 \text{ см}^{-1}$

Деформационные колебания С-С: 699 см^{-1}

Карбонильная группа



Валентные колебания связи C=O альдегидов и кетонов характеризуются интенсивным поглощением в области $1870 - 1540 \text{ см}^{-1}$.

Положение полосы валентных колебаний группы C=O определяется многими факторами: структурой, физическим состоянием, наличием водородных связей и т.д. Типичной является полоса поглощения ν C=O ацетона при 1715 см^{-1} (рис. 2.19).

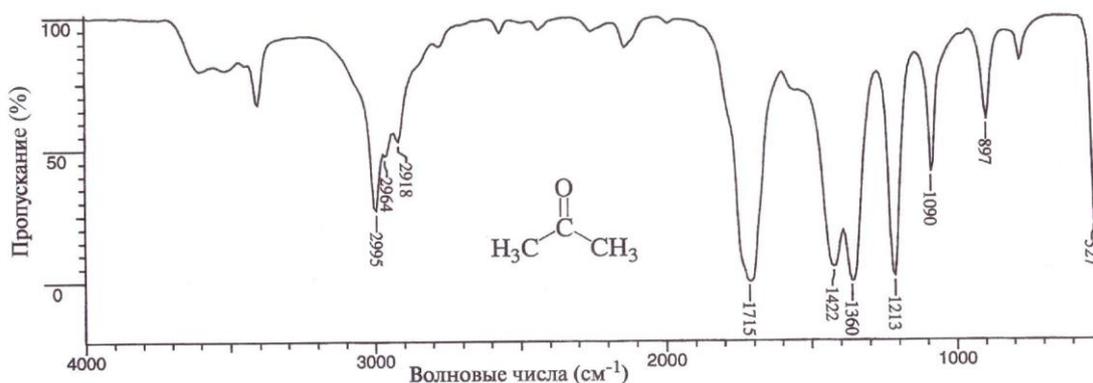


Рис.2.19. ИК-спектр ацетона.

Валентные колебания C-H: метильная группа $\nu_{\text{as}} 2995 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}} 2918 \text{ см}^{-1}$, метиленовая группа $\nu_{\text{as}} 2964 \text{ см}^{-1}$;

Валентные колебания C=O: 1715 см^{-1} ;

Деформационные колебания CH_3 : $\delta_{\text{as}} 1422 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{s}} 1360 \text{ см}^{-1}$;

Валентные и деформационные колебания C-CO-C: 1213 см^{-1} .

В **кетонах** с открытой цепью частота поглощения карбонильной группы наблюдается в интервале $1725 - 1705 \text{ см}^{-1}$.

В **альдегидах** поглощение это поглощение наблюдается в области несколько более высоких частот:

алифатические альдегиды – $1740 - 1720 \text{ см}^{-1}$,

α, β -ненасыщенные и ароматических альдегиды – $1710 - 1685 \text{ см}^{-1}$.

Валентные колебания связи C-H альдегидной группы наблюдаются в области $2830 - 2695 \text{ см}^{-1}$, деформационные колебания – около 1390 см^{-1} . Спектр октанала демонстрирует все особенности, типичные для альдегидов (рис. 2.20).

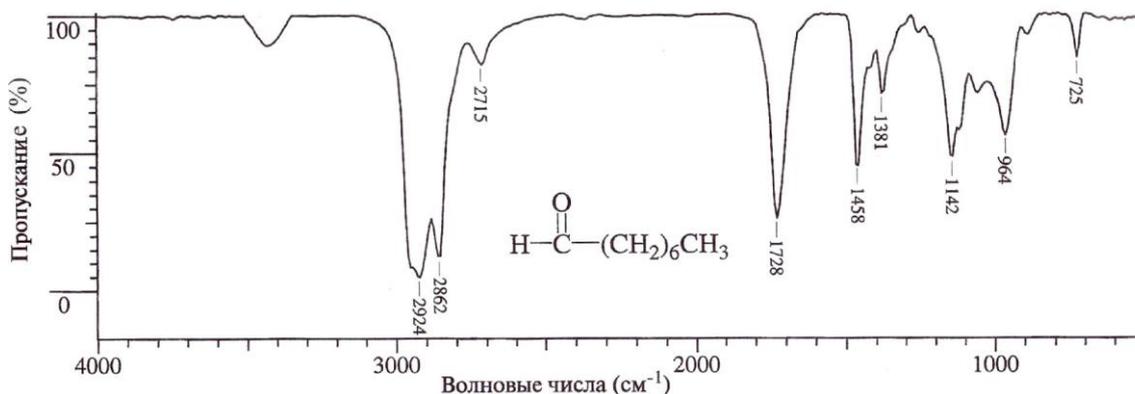


Рис. 2.20. ИК-спектр октанола.

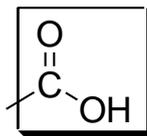
Валентные колебания С-Н алифатической части: 2980-2860 см^{-1} ;

Валентные колебания С-Н альдегидной группы: 2715 см^{-1} ;

Обычная частота **валентного** колебания С=О в альдегиде: 1728 см^{-1} ;

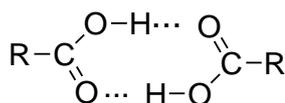
Деформационные колебания С-Н альдегидной группы: 1381 см^{-1} .

Карбоксильная группа



Карбоксильная группа обнаруживается в ИК-спектре по валентным и деформационным колебаниям связи О-Н, валентным колебаниям связи С=О и деформационным колебаниям связи С-О.

Карбоновые кислоты вследствие образования водородных связей преимущественно существуют в виде димеров:



По этой причине **валентные колебания свободной гидроксильной группы** (около 3520 см^{-1}) наблюдаются только в очень разбавленных растворах в неполярных растворителях или газовой фазе.

Для димеров карбоновых кислот характерна очень широкая интенсивная полоса **валентных колебаний связи О-Н** в области 3300-2500 см^{-1} с центром около 3000 см^{-1} . Спектр типичной алифатической карбоновой кислоты приведен на рис. 2.21.

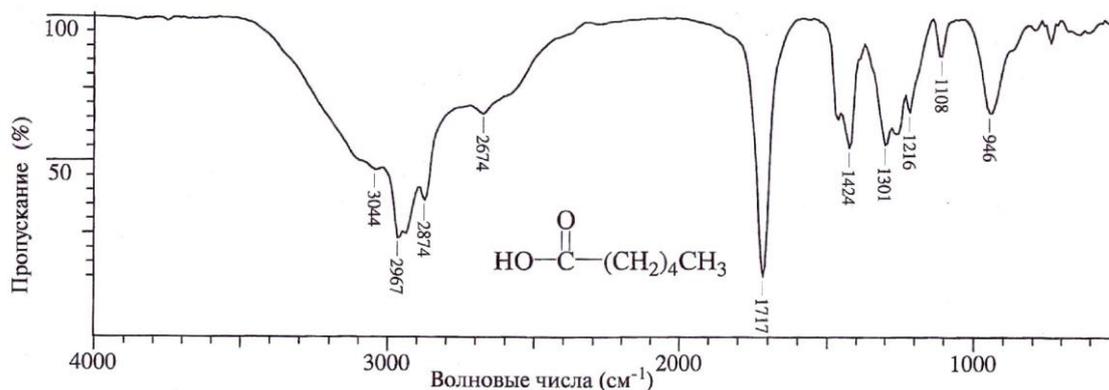


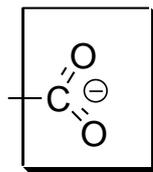
Рис. 2.21. ИК-спектр гексановой кислоты.

- Широкая полоса **валентных** колебаний O-H: 3300-2500 см^{-1} ;
- Валентные** колебания C-H: 2967, 2874, 2855 см^{-1} , перекрываются с широкой полосой валентных колебаний O-H;
- Валентное** колебание карбоксильной группы C=O, характерное для димерного состояния: 1717 см^{-1} ;
- Плоскостное деформационное** колебание C-O-H: 1424 см^{-1} ;
- Валентное** колебание C-O в димере: 1301 см^{-1} ;
- Внеплоскостное деформационное** колебание O-H: 946 см^{-1} .

Полосы **валентных колебаний C=O** карбоксильной группы более интенсивны, чем полосы валентных колебаний карбонила кетонов. Мономеры насыщенных алифатических кислот поглощают около 1760 см^{-1} . Образование водородных связей смещает поглощение в область более низких частот (1720 – 1706 см^{-1}). Ненасыщенные группировки в сопряжении с карбонильной группой кислоты незначительно уменьшают частоту полосы поглощения (1710 – 1680 см^{-1}). Электроноакцепторные группы в α -положении приводит к увеличению частоты поглощения C=O (на 10 – 20 см^{-1}).

Деформационные колебания связей C-O и O-H поглощают в области 1320 – 1210 и 1440 – 1396 соответственно. Полоса поглощения деформационного колебания C-O более интенсивна; полоса деформационных колебаний C-O-H имеет умеренную интенсивность.

Характеристическая полоса в спектрах димеров карбоновых кислот наблюдается в области около 920 см^{-1} и обусловлена внеплоскостными деформационными колебаниями связи O-H.



Карбоксилат-анион

Карбоксилат-анион имеет две сильно взаимодействующие углерод-кислородные связи с длиной, промежуточной между C=O и C-O. Карбоксилат-ион дает в ИК спектре две полосы: сильную полосу **антисимметричных валентных колебаний** в области $650-1550\text{ см}^{-1}$ и более слабую полосу **симметричных валентных колебаний** около 1400 см^{-1} .

Превращение карбоновой кислоты в соль используют для ее идентификации. Обычная процедура включает взаимодействие исследуемой кислоты с третичным алифатическим амином (например, триэтиламин) в хлороформе. В спектре образовавшейся соли наряду с «аммониевой полосой» ($2700-2200\text{ см}^{-1}$) видны две характерные полосы карбоксильной группы, полоса валентных колебаний O-H, разумеется, исчезает (рис. 2.22).

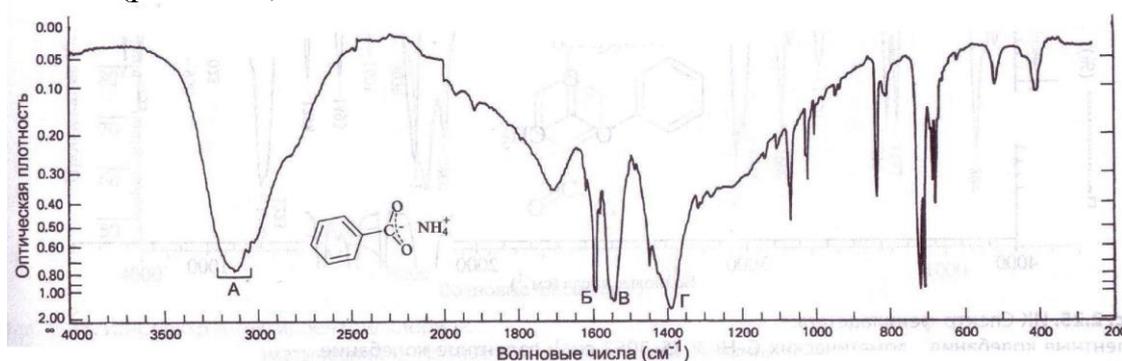


Рис. 2.22. ИК-спектр бензоата аммония.

Валентные колебания N-H и C-H: $3600-2500\text{ см}^{-1}$;

Валентные колебания C-C кольца: 1600 см^{-1} ;

Антисимметричное валентное колебания карбоксилат-аниона:
 1500 см^{-1} ;

Симметричное валентное колебание карбоксилат-аниона: 1385 см^{-1} .

Задание

Какой из представленных ниже ИК-спектров, соответствует бензойной кислоте, а какой бензоату натрия.

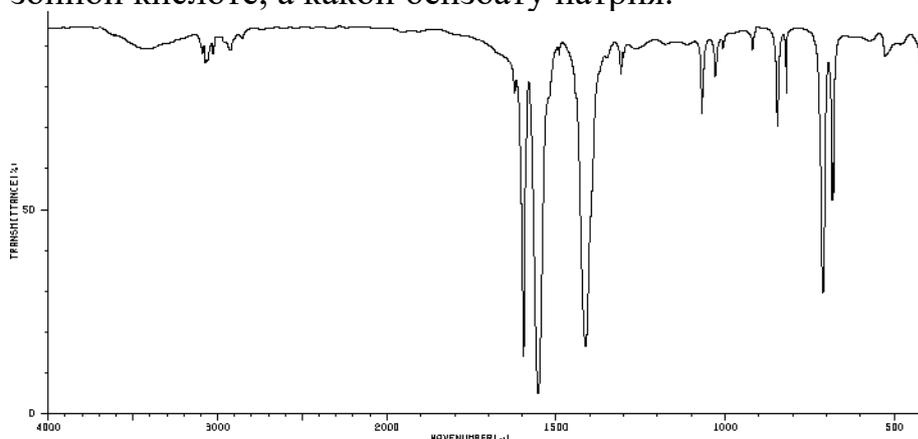


Рис. 2.23. ИК-спектр соединения 1.

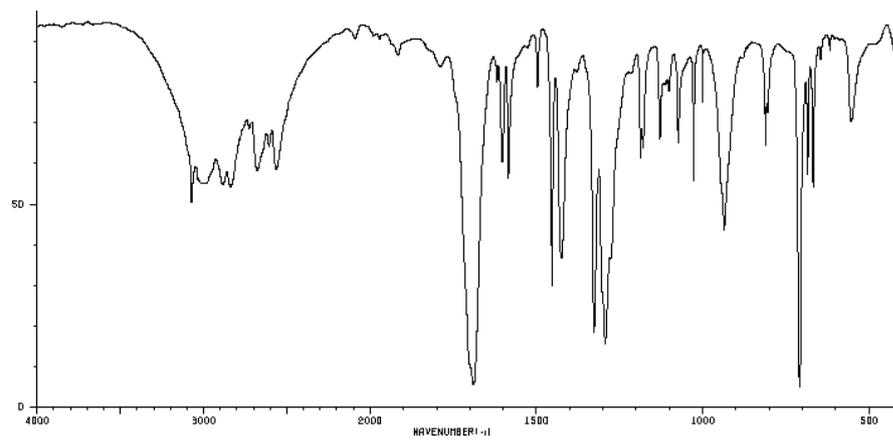
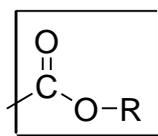


Рис. 2.24. ИК-спектр соединения 2.

Сложноэфирная группа



В ИК-спектрах сложных эфиров наблюдаются две сильные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям C=O и C-O. Сопряжение арильной или другой ненасыщенной группы с карбонильной группой понижает частоту валентных колебаний C=O (рис. 2.25).

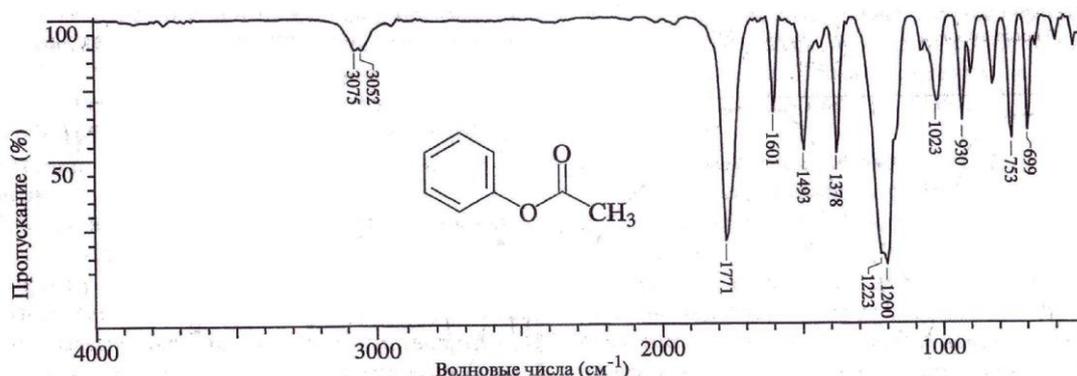


Рис. 2.25. ИК-спектр фенолацетата.

Валентные колебания ароматических С-Н: 3075, 3052 см⁻¹;

Валентное колебание С=О: 1771 см⁻¹, эта частота выше, чем частота валентных колебаний алкильной сложноэфирной группы (1740 см⁻¹) из-за сопряжения фенильной группы с атомом кислорода фенольного фрагмента;

Валентное колебание С-С кольца: 1601 см⁻¹; δ_{as} CH₃ 1493 см⁻¹, δ_s CH₃ 1378 см⁻¹;

Валентное колебание ацетатной группы С(=О)-О: 1223 см⁻¹;

Антисимметричное валентное колебание О-С-С: 1200 см⁻¹.

Валентные колебания связи С=О сложноэфирной группировки проявляются в области -1735 см⁻¹:

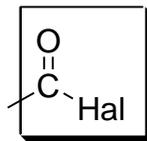
алифатические сложные эфиры (за исключением формиатов) – 1750 – 1735 см⁻¹;

формиаты, α,β -ненасыщенные сложные эфиры и бензоаты – 1730-1715 см⁻¹;

Электроноакцепторные группировки приводят к увеличению частоты поглощения валентного колебания С=О:

винилацетат – 1776 см⁻¹, фенолацетат – 1771 см⁻¹; этиловый эфир трихлоруксусной кислоты – 1770 см⁻¹.

«**Валентные колебания связи С-О**» в сложных эфирах фактически состоят из двух взаимодействующих антисимметричных колебаний: С-С(=О)-О и О-С-С, причем первое намного важнее. Эти полосы наблюдаются в области 1300-1000 см⁻¹, часто в литературе носят название «эфирная полоса».



Галоидангидридная группа

Галогенангидриды характеризуются интенсивным поглощением в области валентных колебаний C=O при пониженных частотах (таблица 2.2, рис. 2.26).

Таблица 2.2

Частоты валентных колебаний C=O в галоидангидридной группе

Hal	ν (C=O), cm^{-1}
Cl	1815 – 1785
F	~1869
Br	1812
Для сравнения	
OH (для мономера)	1760
OR	1750 – 1735
NH ₂	1695 – 1650

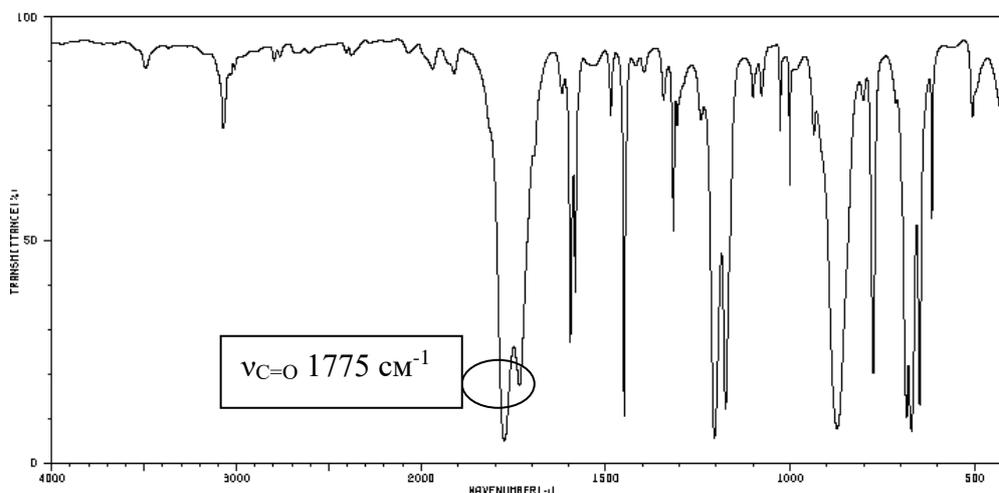
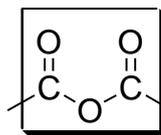


Рис. 2.26. ИК-спектр хлорангидрида бензойной кислоты.



Ангидридная группа

Ангидридная группа обнаруживается:

1. по двум полосам поглощения в области валентных колебаний C=O (симметричные и антисимметричные колебания) (рис. 2.27).

2. по интенсивной полосе поглощения в области валентных колебаний

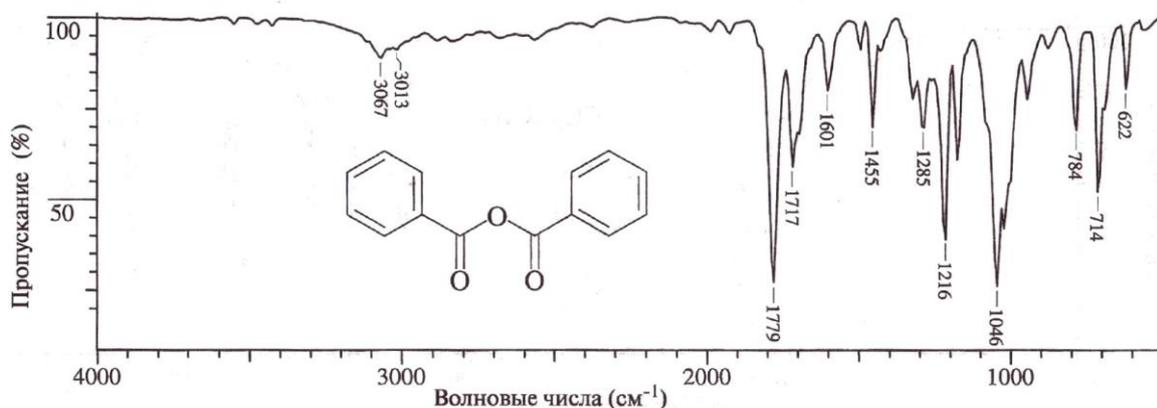
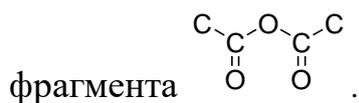


Рис. 2.27. ИК-спектр ангидрида бензойной кислоты.

Валентные колебания ароматических С-Н: 3067, 3013 cm^{-1} ;

Взаимодействующие антисимметричное и симметричное валентные колебания С=О: 1779 и 1717 cm^{-1} соответственно;

Валентное колебание С-СО-О-СО-С: 1046 cm^{-1} .

Несопряженные ангидриды поглощают около 1047 cm^{-1} , например, уксусный ангидрид – 1125 cm^{-1} (рис. 2.28).

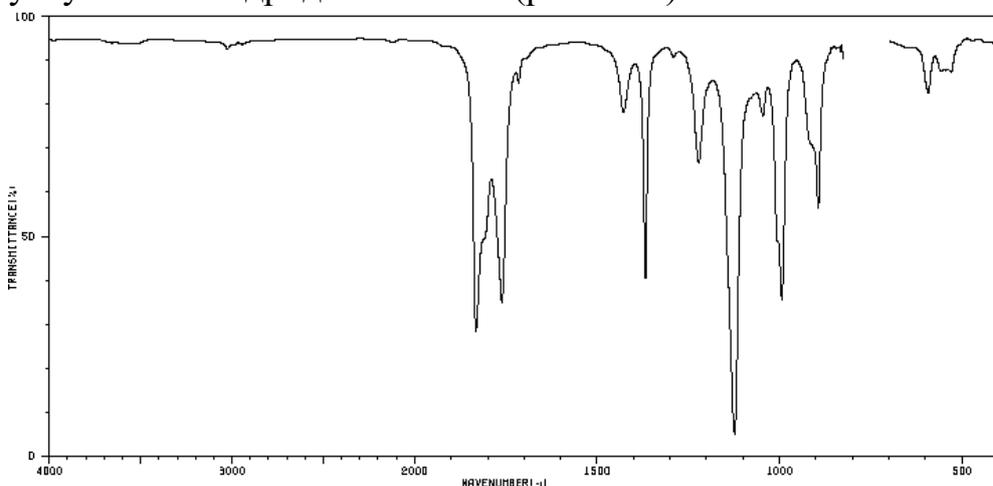
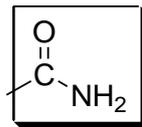


Рис. 2.28. ИК-спектр уксусного ангидрида, снятый в растворе CCl_4 .

Амидная группа



Амидная группа характеризуется, прежде всего, двумя полосами поглощения – валентных колебаний связи C=O (полоса «Амид I» и деформационными колебаниями связи N-H (полоса «Амид II»). На рис. 2.29 представлен ИК-спектр амида акриловой кислоты.

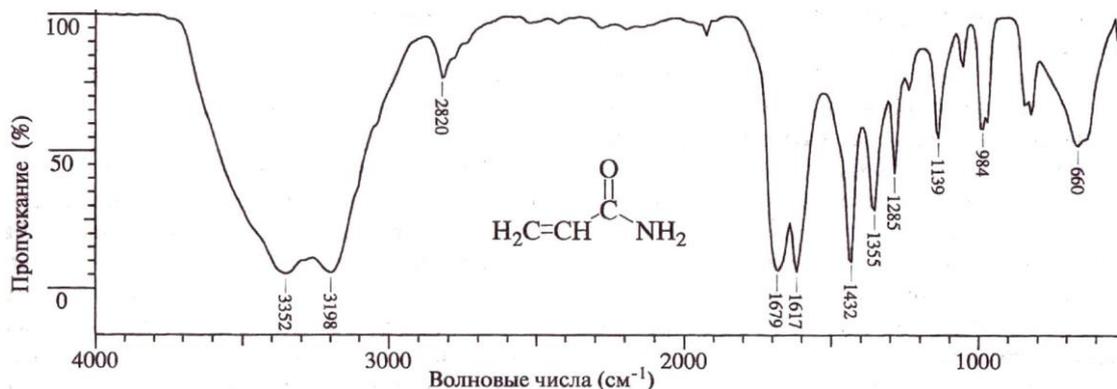


Рис. 2.29. ИК-спектр акриламида.

Валентные колебания N-H первичного амида, связанной водородными связями: антисимметричные 3352 см^{-1} , симметричные 3198 см^{-1} ;

Перекрытие **валентного** колебания C=O и первой амидной полосы: 1679 см^{-1} ;

Деформационное колебание N-H (вторая амидная полоса): 1617 см^{-1} ;

Валентное колебание C-N: 1432 см^{-1} ;

Широкая полоса **деформационного внеплоскостного** колебания N-H: $700\text{-}600\text{ см}^{-1}$.

Валентные колебания связи C=O (полоса «Амид I») наблюдаются в области $1690 - 1630\text{ см}^{-1}$ в спектрах разбавленных растворов первичных, вторичных и третичных амидов. Первичные и вторичные амиды часто ассоциированы. Вследствие этого в твердом состоянии первая амидная полоса может быть смещена на $30\text{-}40\text{ см}^{-1}$ в низкочастотную сторону.

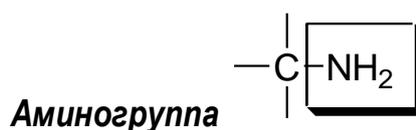
Деформационные колебания связи N-H (полоса «Амид II») первичных амидов проявляются в области $1620 - 1590\text{ см}^{-1}$ для. Все первичные амины в разбавленных растворах дают резкую полосу поглощения Амид II, интенсивность которой составляет от половины до

одной трети интенсивности полосы поглощения C=O. В вазелиновом масле или таблетках КВг полоса проявляется в интервале 1655 – 1620 см⁻¹ и обычно перекрывается с полосой Амид I.

Деформационные колебания связи N-H (полоса «Амид II») вторичных аминов в твердом состоянии наблюдаются в интервале 1570 – 1515 см⁻¹ (в растворе – 1550 – 1510 см⁻¹).

Внеплоскостные веерные колебания N-H первичных и вторичных амидов проявляются в виде широкой полосы средней интенсивности в интервале 800 – 666 см⁻¹.

Валентные колебания (симметричные и антисимметричные) связи N-H первичных амидов обуславливают появление соответственно двух полос поглощения средней интенсивности около 3520 – 3400 см⁻¹ (раствор). В спектрах твердых образцов эти полосы наблюдаются при 3350 – 3180 см⁻¹. В ИК-спектре вторичных аминов указанные полосы наблюдаются при 3500 – 3400 см⁻¹ (разбавленные растворы) и 3330 – 3060 см⁻¹ (концентрированные растворы или твердое состояние).



Аминогруппа характеризуется специфическими полосами поглощения, обусловленными валентными и деформационными колебаниями связи N-H и валентными колебаниями C-N (табл. 2.4) (рис. 2.30).

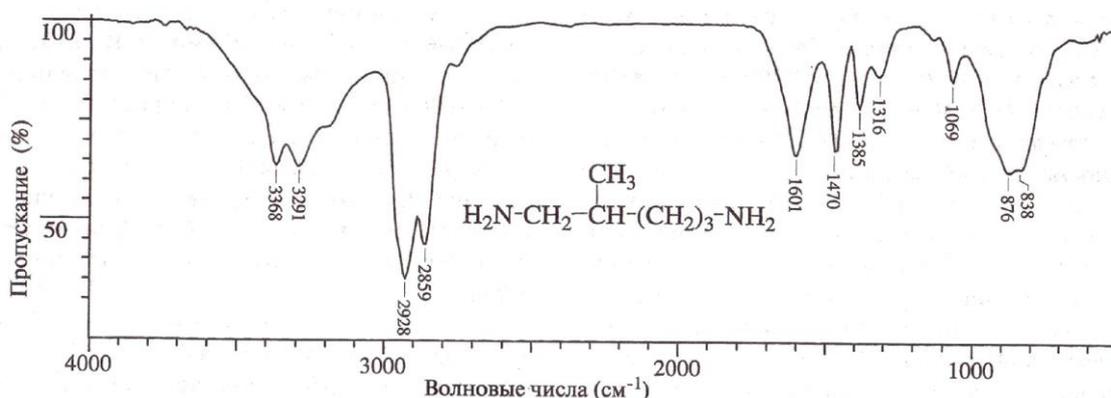


Рис. 2.30. ИК-спектр 2-метилпентандиамин-1,5.

Две полосы взаимодействующих **валентных** колебаний групп N-H, участвующих в водородных связях в первичном амине: антисимметричное 3368 см⁻¹, симметричное 3291 см⁻¹ («плечо» около 3200 см⁻¹);

Валентные колебания C-H: 2928, 2859 см⁻¹;

Деформационное колебание N-H (ножничное): 1601 см^{-1} ; $\delta_s\text{ CH}_2$ (ножничное): 1470 см^{-1} ;

Валентные колебания связей C-N: 1069 см^{-1} ;

Веерное колебание N-H: $900\text{-}700\text{ см}^{-1}$.

Первичная аминогруппа

Валентные колебания связи N-H проявляются в виде двух полос поглощения при 3500 см^{-1} (антисимметричные колебания) и 3400 см^{-1} (симметричные колебания).

Деформационные колебания связи N-H наблюдаются в области $1650\text{ – }1580\text{ см}^{-1}$. Интенсивность полосы изменяется от средней до высокой.

Вторичная аминогруппа

Валентные колебания связи N-H наблюдаются в виде одиночной слабой полосы поглощения в интервале $3350\text{ – }3310\text{ см}^{-1}$.

Деформационные колебания связи N-H у алифатических аминов зафиксировать трудно. Ароматические амины поглощают при 1515 см^{-1} .

В ИК-спектрах первичных и вторичных аминов в области $909\text{ – }666\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса поглощения средней или высокой интенсивности, обусловленная веерными колебаниями связи N-H.

Таблица 2.4.

Валентные колебания связи C-N в аминах

Амин	Область поглощения, см^{-1}	Интенсивность полосы поглощения
Алифатический (первичный, вторичный, третичный)	1250 – 1020	с., сл.
Ароматический: первичный	1340 – 1250	с.
вторичный	1350 – 1280	с.
третичный	1360 – 1310	с.

Задание

Ниже представлены ИК-спектры первичного, вторичного и третичного амина. При этом два амина – ароматические, третий – алифатического характера. Укажите, какой спектр соответствует какому амину, ответ аргументируйте.

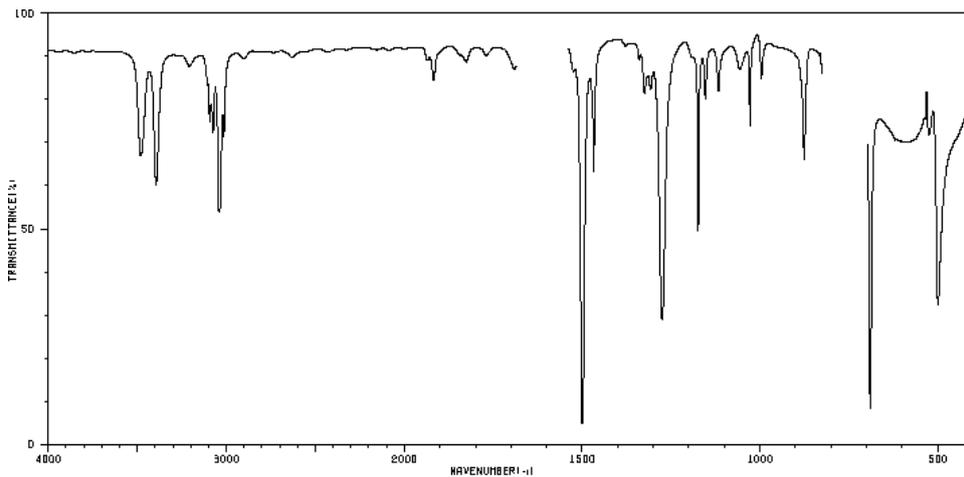


Рис. 3.33. ИК-спектр соединения 1, снят в растворе CCl₄.

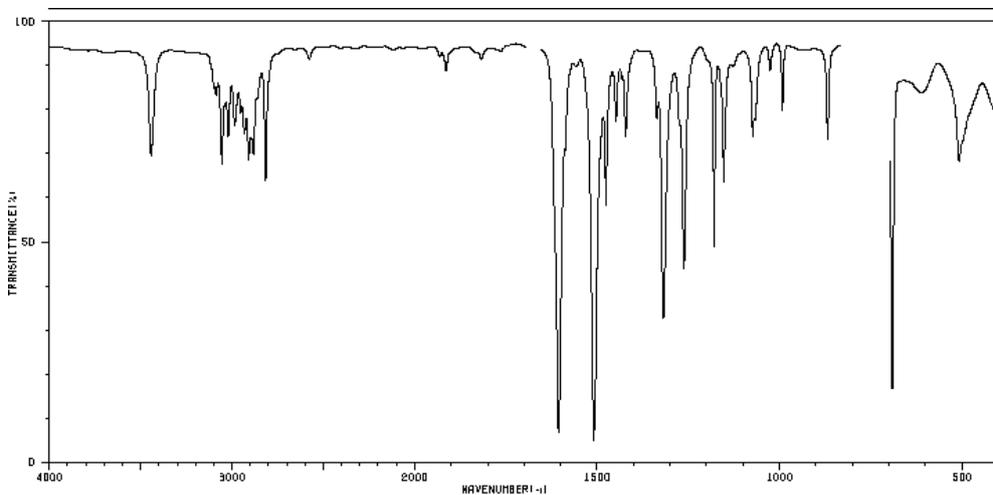


Рис. 2.31. ИК-спектр соединения 2, снят в растворе CCl₄.

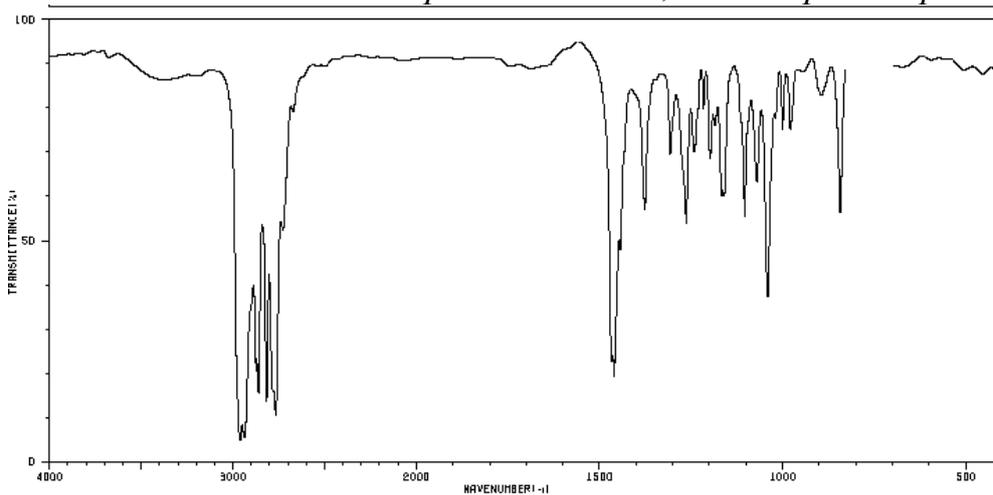
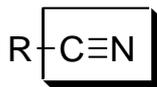


Рис. 2.32. ИК-спектр соединения 3, снят в растворе CCl₄.

Нитрильная группа



Нитрильная группа характеризуется полосами малой и средней интенсивности валентных колебаний связи $\text{C}\equiv\text{N}$. Поглощение наблюдается в области $2260 - 2240 \text{ см}^{-1}$, электроноакцепторные заместители понижают частоту полосы поглощения до $2240 - 2222 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2.33).

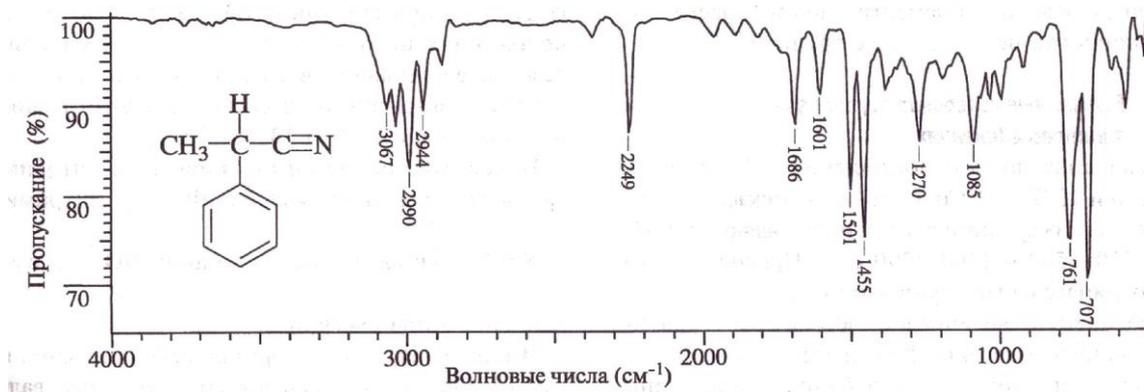


Рис. 2.33. ИК-спектр α -метилбензилцианида.

Валентные колебания ароматических $\text{C}-\text{H}$: $3067, 3030 \text{ см}^{-1}$;

Валентные колебания алифатических $\text{C}-\text{H}$: $2990, 2944 \text{ см}^{-1}$;

Валентное колебание $\text{C}\equiv\text{N}$: 2249 см^{-1} ;

Внеплоскостные деформационные колебания ароматических $\text{C}-\text{H}$: 761 см^{-1} .

Задание

Опишите представленный ниже спектр 3-циклогексен-1-карбонитрила.

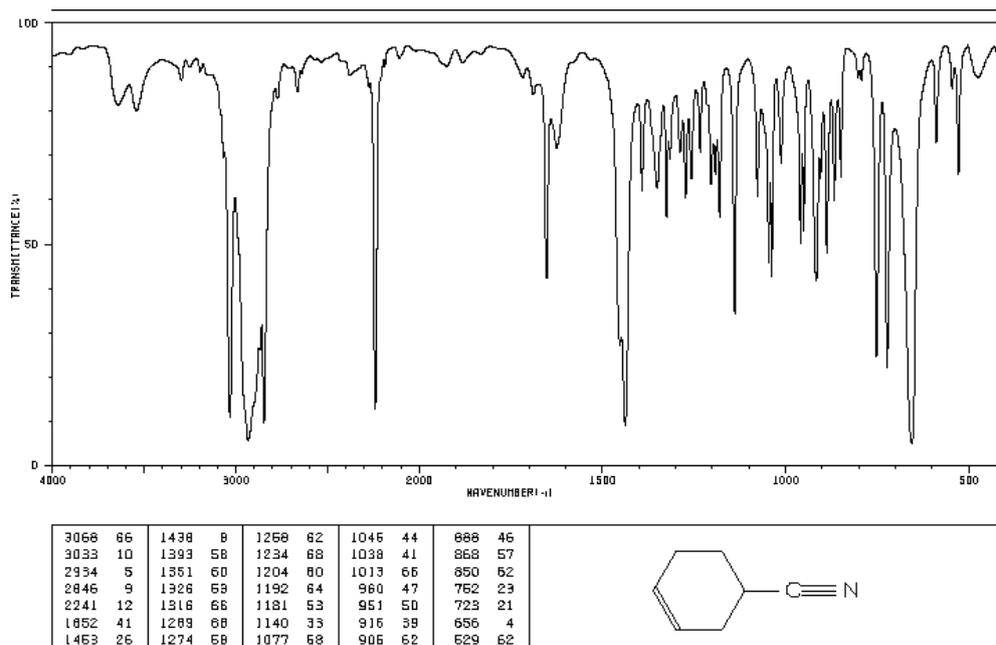
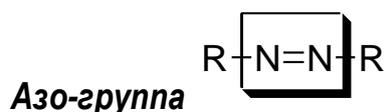


Рис. 2.34. ИК-спектр 3-циклогексен-1-карбонитрила, снят в пленке вещества.



ИК-спектроскопия малоинформативна для идентификации группы $-\text{N}=\text{N}-$: валентное колебание группы $\text{N}=\text{N}$ в симметричных азосоединениях запрещено и может наблюдаться только в спектрах комбинационного рассеивания.

Несимметричные *para*-замещенные азосоединения с электроноакцепторными заместителями имеют слабые полосы поглощения в области 1429 см^{-1} .



Нитрогруппа характеризуется двумя полосами поглощения: антисимметричные валентные колебания $\text{N}=\text{O}$ в области $1661 - 1499 \text{ см}^{-1}$; симметричные валентные колебания $\text{N}=\text{O}$ проявляются в интервале $1389 - 1259 \text{ см}^{-1}$.

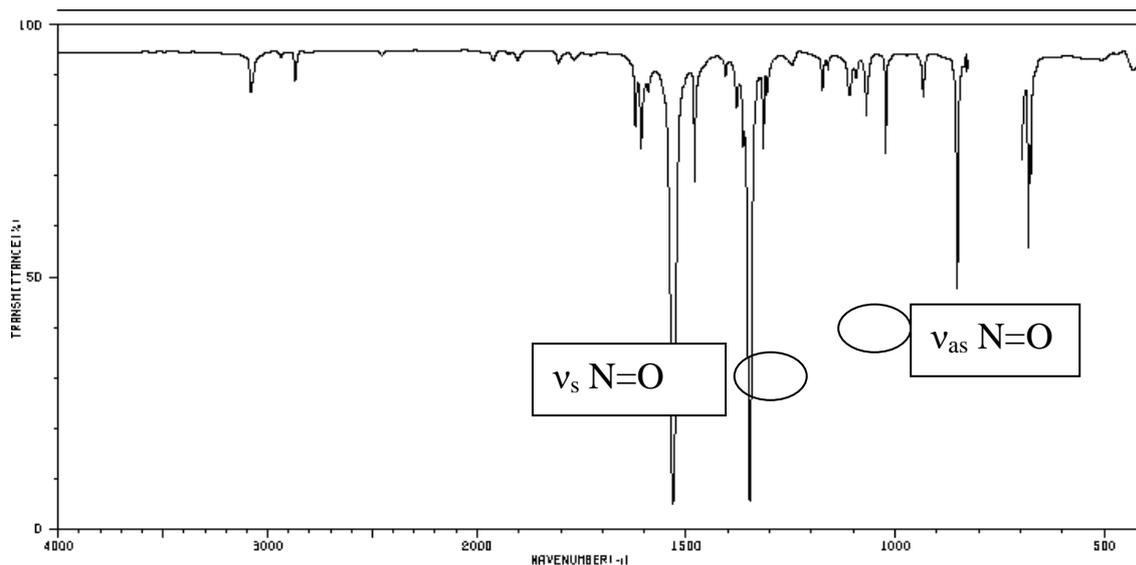


Рис.2.35. ИК-спектр нитробензола, в растворе CCl_4 .



Характеризуется полосой поглощения валентных колебаний связи S-H в области $2600 - 2550 \text{ см}^{-1}$ (жидкий образец или раствор) (рис. 2.36). Несмотря на низкую интенсивность, полоса S-H достаточно легко идентифицируется, поскольку в эту область полосы поглощения других групп почти не попадают.

Полосы поглощения валентных колебаний, относящихся к связи C-S, наблюдаются в области $700 - 600 \text{ см}^{-1}$. Эти полосы из-за низкой интенсивности и изменяющегося положения малопригодны для структурного анализа.

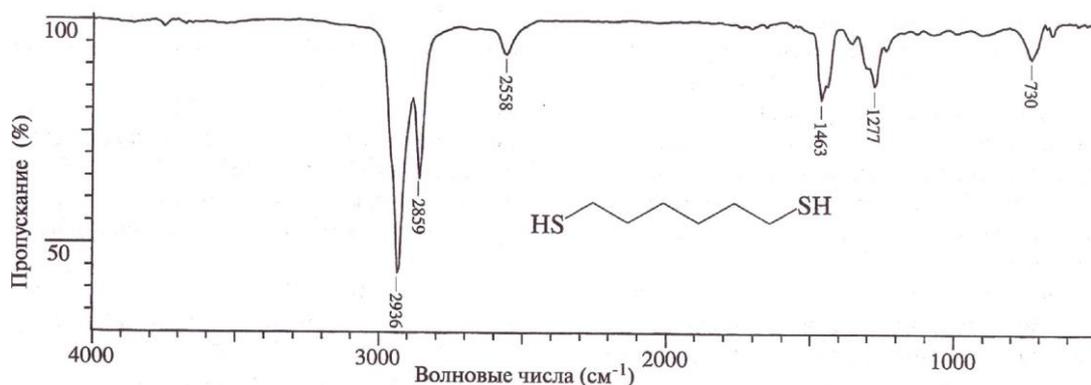


Рис. 2.36. ИК-спектр 1,6-гександитиола.

Валентные колебания алифатических C-H: 2936 см^{-1} ;

Умеренно слабая полоса **валентного** колебания S-H: 2558 см^{-1} ;

Валентное колебание C-S: 730 см^{-1} .

Функциональные группы, содержащие связь S=O

В **сульфоксидах** полоса поглощения валентных колебаний связи S=O интенсивна и наблюдается в области $1070 - 1030\text{ см}^{-1}$ (рис. 2.37). Образование водородных связей приводит к смещению полосы поглощения в сторону низких частот. Частота колебания S=O увеличивается при введении электроноакцепторного заместителя в молекулу сульфоксида.

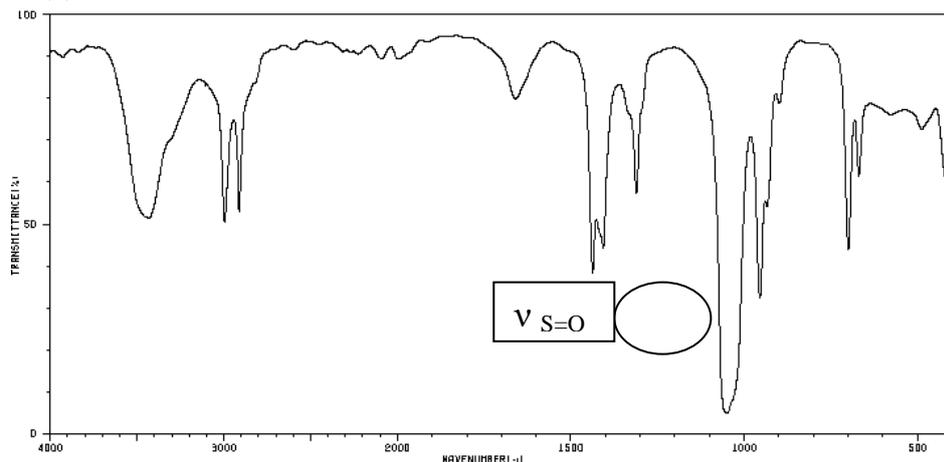


Рис. 2.37. ИК-спектр диметилсульфида, снят в пленке вещества.

В ИК-спектрах **сульфонов** наблюдаются две интенсивные полосы поглощения в области $1350 - 1300$ и $1160 - 1120\text{ см}^{-1}$, обусловленные антисимметричными и симметричными валентными колебаниями группы SO_2 соответственно (рис. 2.38).

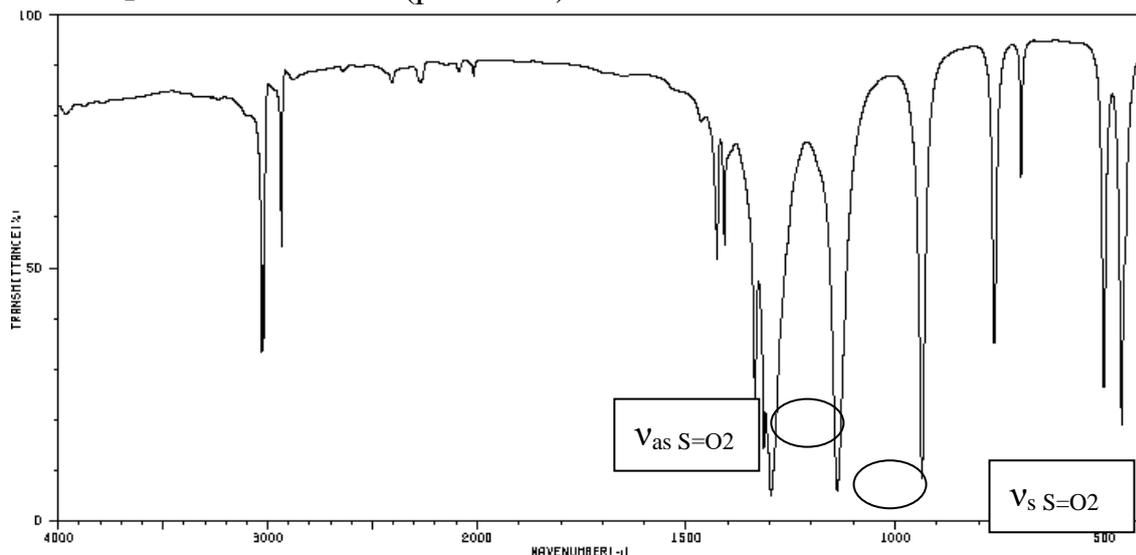


Рис. 2.38. ИК-спектр диметилсульфона в KBr.

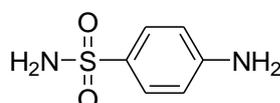
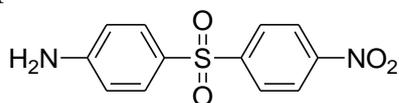
Сульфонилхлориды поглощают в области $1410 - 1380 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{as S=O}}$) и $1204 - 1177 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{s S=O}}$).

Сульфонамиды поглощают в интервале $1370 - 1335 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{as S=O}}$) и $1170 - 1155 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{s S=O}}$). В спектрах первичных сульфонамидов в твердом состоянии имеются сильные полосы валентных колебаний N-H при $3390 - 3330$ и $3300 - 3247 \text{ см}^{-1}$. Вторичные сульфонамиды поглощают около 3265 см^{-1} .

Сульфокислоты поглощают при $1350 - 1342 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{as S=O}}$) и $1165 - 1150 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{s S=O}}$).

Задание

Какому из представленных ниже соединений относится ИК-спектр на рис. 2.39:



4-(4'-нитрофенилсульфонил)бензамин

4-аминобензолсульфонамид

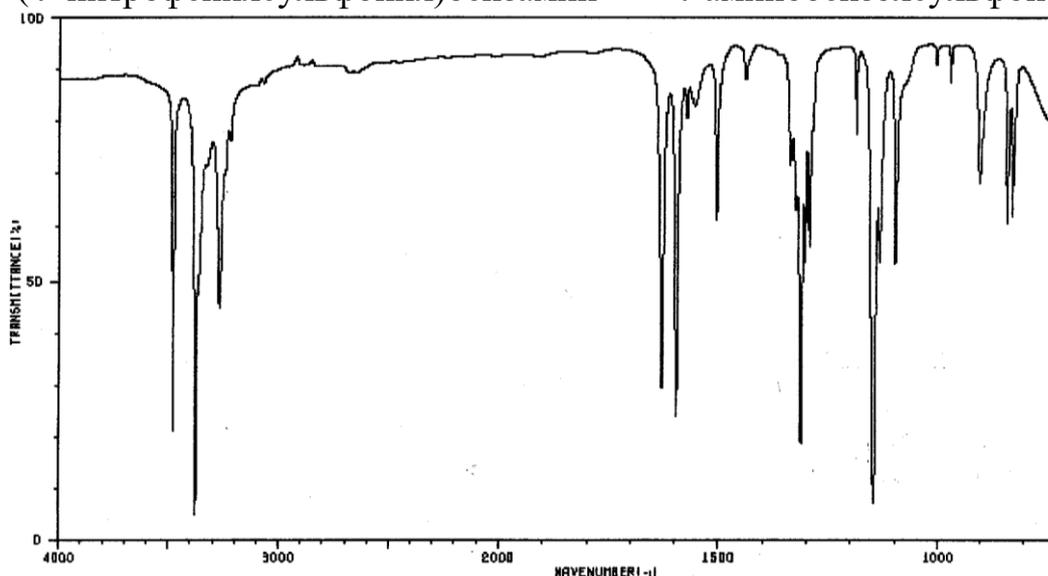


Рис. 2.39. Спектр неизвестного соединения.

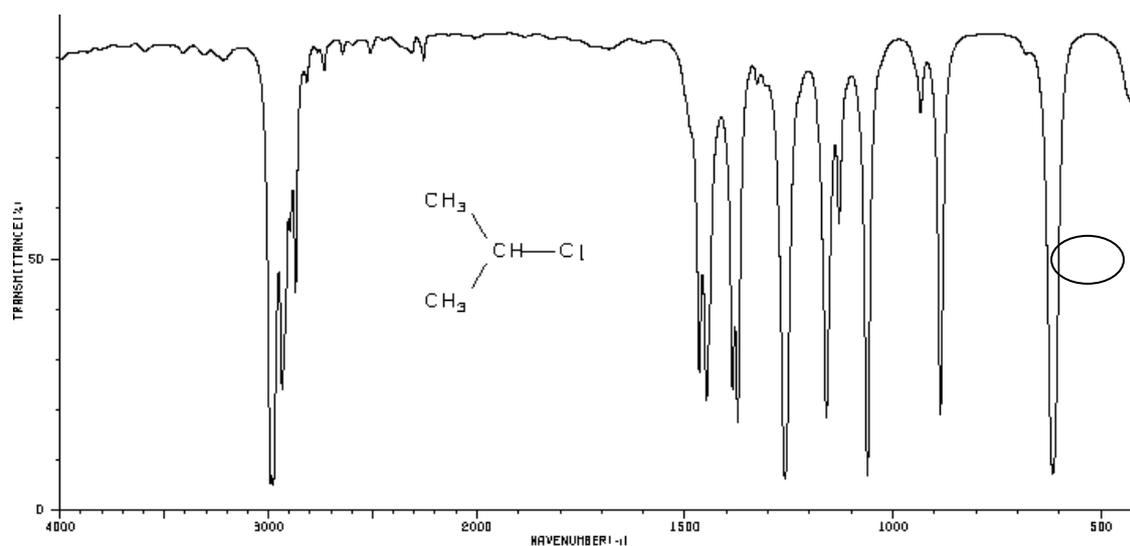
Функциональная группа, содержащая связь C-Hal (Cl, Br, I, F)

Сильное поглощение галогенированных углеводородов обусловлено валентными колебаниями связи углерод-галоген (табл. 2.5, рис. 2.40 – 2.45).

Таблица 2.5

Области поглощения валентных колебаний связей C-Hal

Галогенид	Галоген	Частоты валентных колебаний связи C-Hal, см ⁻¹
Алифатический		
	I	600 – 500
	Br	690 – 515
	Cl	850 – 550
	F	1400 – 1000
Ароматический		
	Br	1080 – 1000
	Cl	1096 – 1089
	F	1250 – 1100

*Рис. 2.40. ИК-спектр 2-хлорпропана.*

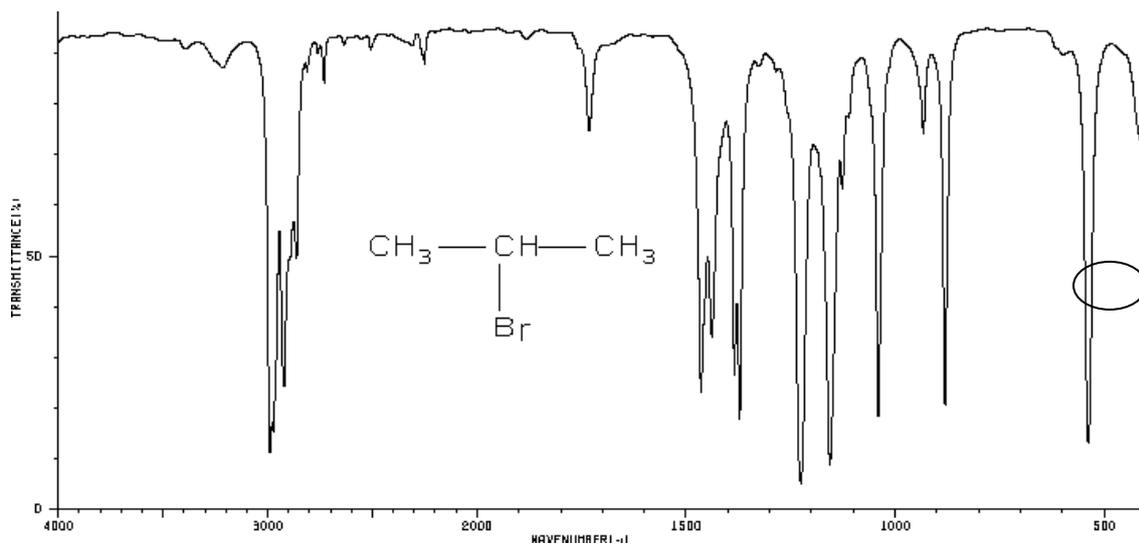


Рис. 2.41. ИК-спектр 2-бромпропана.

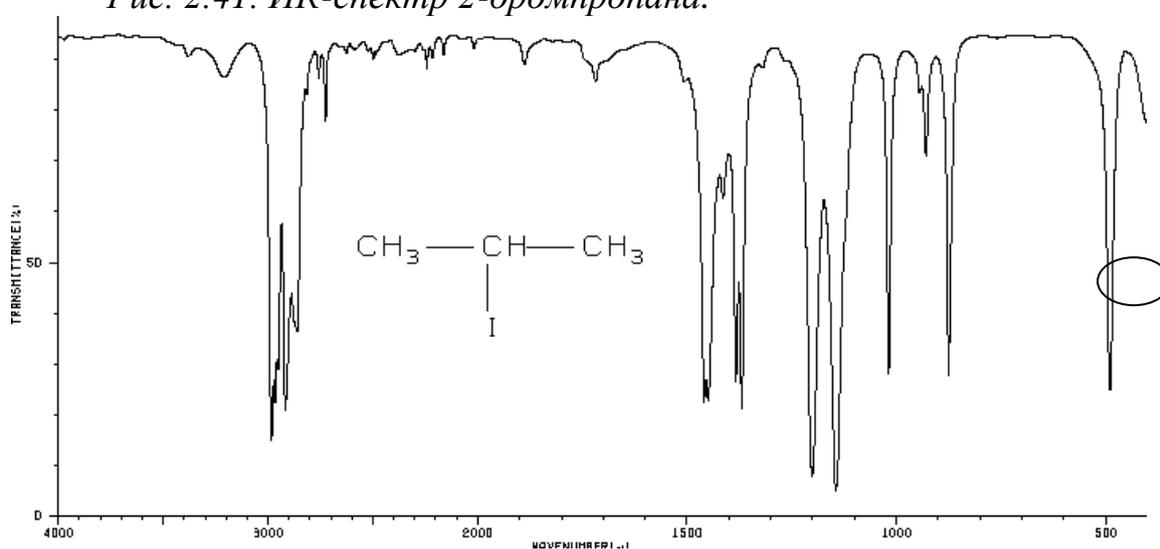


Рис. 2.42. ИК-спектр 2-йодпропана.

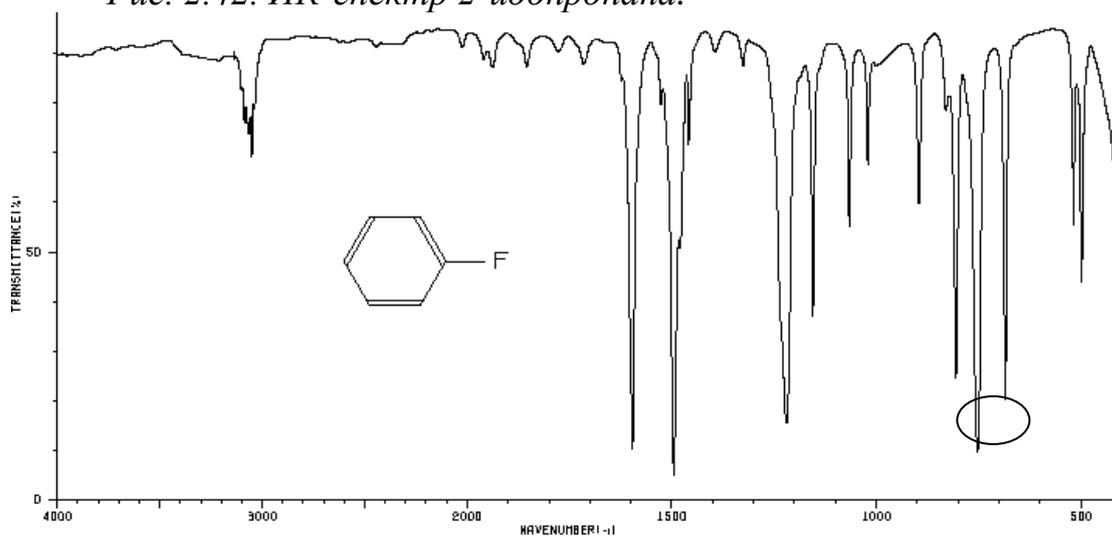


Рис. 2.43. ИК-спектр фторбензола.

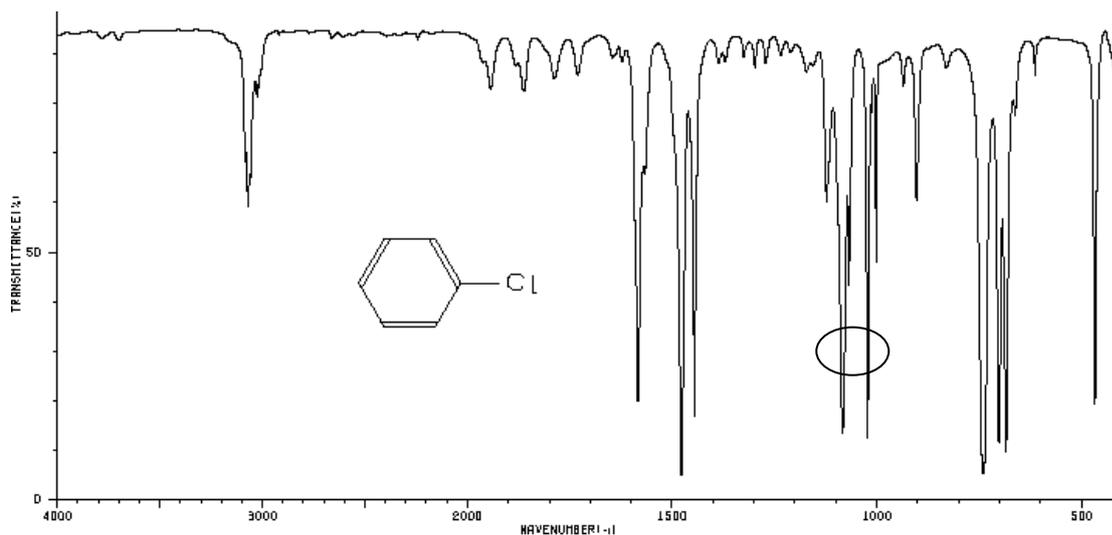


Рис. 2.44. ИК-спектр хлорбензола.

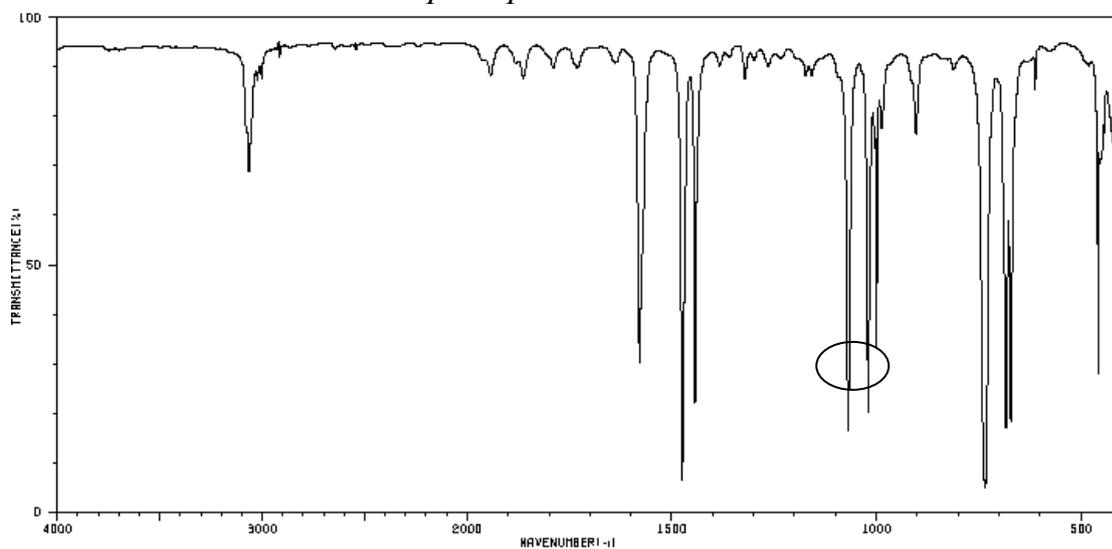


Рис. 2.45. ИК-спектр бромбензола.

Ниже представлена таблица 2.6, где в удобном для запоминания виде изложена информация о наиболее важных колебаниях.

Таблица 2.6

Инфракрасные колебания аналитического значения

Группа	Частота, см ⁻¹
O-H	3650 – 3200 (п.)
N-H	3500 – 2900 (ср.)
C-H	3500 – 2700 (с. – ср.)
S-H	~2550 (ср. – сл.)
C≡C	~2200 (сл.)

Продолжение таблицы 2.6	
$N\equiv C$	2200 (ср. – сл.)
$C=O$	1850 – 1650 (с.)
$C=C$	~1650 (ср. – сл.)
$C-NO_2$	~1550(с.) и ~1350 (с.); ~900 – 850 (ср.)
$C-O-$	1300 – 1000 (с. – ср.)
$C-F$	1400 – 1000 (с.)
$C-Cl$	800 – 600 (с.)
$C-Br$	650 – 500 (с.)
$C-I$	600 – 500 (с.)
$S=O$ (IV)	1070 – 1030 (с.)
SO_2 (VI)	~1150 (с.) и ~1330 (с.)

Вопросы и задания для самоконтроля

1. Какая область спектра называется инфракрасной областью?
2. Какие изменения в молекуле происходят под воздействием ИК-излучения?
3. Какие колебания в молекуле называются валентными, а какие - деформационными?
4. Какая область спектра называется «область отпечатков пальцев»? Для каких аналитических задач используется данная область спектра?
5. В чем состоит основная аналитическая задача метода ИК-спектроскопии?
6. Запомните, пожалуйста, данные таблицы 2.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии / Лебедев А. Т – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.
2. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений / Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. – М.: Мир, 2006. – 439с.
3. Сильверстейн Р., Вебетер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений / Сильверстейн Р., Вебетер Ф., Кимл Д. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 520 с.
4. Поисковая база спектральных данных органических веществ (Spectral database for organic compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Japan): http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng
5. Сайт компаний Aldrich и Sigma: <http://www.sigmaaldrich.com>
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Гордон А., Форд Р. Гордон А., Форд Р. – М.: Мир, 1976. – 541с.
7. Казицина А.А.. Куплетская Н.Б. Применение ИК-, УФ- и ЯМР-мектроскопии в органической химии/ Казицина А.А., Куплетская Н.Б. – М.: Высшая школа, 1971. – 263с.