Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет»

Е. А. Строганова, П. А. Пономарева, М. А. Киекпаев

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

Часть 3

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ УФ, ИК И ПМР СПЕКТРОСКОПИИ В СТРУКТУРНОМ АНАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Рекомендовано Ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве учебного пособия для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по специальности 020201.65 Фундаментальная и прикладная химия и направлению подготовки 020100.62 Химия

УДК 547:543.5 (075.8) ББК 24.2я73+24.46я73 Об4

Рецензенты

064

профессор, доктор физико-математических наук М. Г. Кучеренко доцент, кандидат биологических наук М. Ю. Гарицкая

Органическая химия : Практикум. Ч. 3. Применение методов УФ, ИКи ПМР спектроскопии в структурном анализе органических соединений / Е. А. Строганова, П. А. Пономарева, М. А. Киекпаев; Оренбургский гос. ун-т. — Оренбург : ОГУ, 2013. — 115 с. ISBN

Практикум представляет собой руководство к практическим Третья занятиям по органической ХИМИИ. часть практикума ПО изучению теоретических органической химии посвящена основ спектральных методов анализа и применению методов УФ, ИК и ПМР спектроскопии решении структурных задач практического В И теоретического характера.

Практикум предназначен для студентов, обучающимся по направлению специальности 020201.65 Фундаментальная и прикладная химия и направлению подготовки 020100.62 Химия

УДК 547:543.5 (075.8) ББК 24.2я73+24.46я73

- © Строганова Е.А., Пономарева П. А., Киекпаев М. А., 2013
- © ОГУ, 2013

ISBN

Содержание

Введение	4
1 Физико-химические методы идентификации органических соединений	6
1.1 Общие положения спектроскопии	7
1.2 Основы электронной спектроскопии	10
1.3 Основы ИК спектроскопии	14
1.4 Практические вопросы ИК спектроскопии	22
1.4.1 Особенности конструкции ИК спектрометров	22
1.4.2 Подготовка образцов	24
1.4.3 Определение водородных связей	30
1.5 Основы спектроскопии ЯМР	31
1.6 Протонный парамагнитный резонанс	36
2 Лабораторная работа. Определение структуры органических соединений по	
данным УФ, ИК и ПМР спектроскопии	40
Список использованных источников	65
Приложение А. Справочные данные по ИК спектроскопии органических и	
неорганических соединений	67
Приложение Б. Справочные данные по ПМР спектроскопии органических	
соединений	114

Введение

Наиболее надежными методами в структурном анализе, позволяющими получить информацию о природе и локализации функциональных групп, строении углеводородного скелета, а также пространственной изомерии соединения являются спектральные методы. Помимо высокой информативности существенным преимуществом этих методов является экспрессность анализа и очень малые затраты вещества.

Наибольшее распространение в органической химии получили методы электронной (УФ) спектроскопии, инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса (как разновидность – метод протонного парамагнитного резонанса).

Метод электронной спектроскопии основан на поглощении веществом энергии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, расходуемой на возбуждение валентных электронов и перестройку внешней электронной оболочки. Электронная спектроскопия дает информацию о наличии и природе хромофорных групп и сопряженных связей.

Метод ИК спектроскопии основан на поглощении веществом энергии в инфракрасной области спектра. Энергии ИК диапазона достаточно для совершения колебаний связей молекулы вещества, поэтому метод ИК спектроскопии называют еще методом колебательной спектроскопии. Применение данного метода анализа позволяет получить информацию о наличии в соединении различных функциональных групп, их ориентировочном расположении в молекуле вещества, а также предварительные данные о конфигурации и строении углеродного скелета молекулы.

Метод ПМР спектроскопии основан на поглощении веществом энергии в области радиочастот, которая расходуется на переориентацию спинов ядер атомов водорода во внешнем магнитном поле. Информативная ценность спектроскопии ПМР базируется на том, что протон в зависимости от электронного окружения поглощает излучение различных частот, так как в разной степени экранируется магнитными полями окружающих электронов, а также дает спектральные полосы различной расщепленности в результате спин-спинового взаимодействия с ядрами водорода иного электронного окружения. По смещению резонансной частоты поглощения под влиянием электронного окружения протонов (химическому сдвигу) определяют расположение электронодонорных и электроноакцепторных групп относительного основного углеводородного скелета молекулы, а по расщепленности сигнала определяют количество соседних атомов водорода иного электронного окружения и, как следствие, изомерию углеродного скелета.

Настоящая часть практикума по органической химии «Применение методов УФ, ИК и ПМР спектроскопии в структурном анализе органических соединений» посвящена рассмотрению теоретических основ выше обозначенных методов (раздел 1), а также решению практических задач по расшифровке спектров и определению структуры веществ с известной молекулярной формулой (раздел 2). В практикуме приведены справочные данные по характеристическим частотам ИК поглощения функциональных групп, а также наиболее часто используемых растворителей и материалов кювет (приложение A). В приложении Б приведены данные по химическим сдвигам резонансных сигналов протонов некоторых групп во внешнем магнитном поле.

1 Физико-химические методы идентификации органических соединений

Существенную роль в установлении строения органических соединений играют физико-химические или инструментальные методы анализа. Преимущество инструментальных методов перед химическими состоит, прежде всего, в том, что они позволяют получить информацию о количестве и относительном расположении в молекуле тех или иных функциональных групп, пространственном строении вещества, наличии и локальном окружении парамагнитных центров и т.д. Кроме того, при инструментальном анализе вещество, как правило, подвергается слабым воздействиям, не изменяется и не расходуется, что позволяет использовать физические методы для изучения строения нестойких и малостойких веществ. К важнейшим физическим методам относят: спектральные (инфракрасная спектроскопия (ИК), спектроскопия колебательного рассеяния (KP), ультрафиолетовая спектроскопия (УФ), спектроскопия в видимой области спектра (электронная), спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР), массспектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (RSA), электронный парамагнитный резонанс (ЭПР)) и дифракционные методы (рентгенография, электронография, нейтронография). Каждый отдельный метод имеет СВОИ ограничения и однозначно не может решить структурную задачу. Поэтому часто для изучения структуры используют комплекс физических методов.

Существует два основных подхода к установлению строения органического соединения:

 если исследуемое вещество было ранее изучено, для доказательства его структуры определяют физические константы и спектральные характеристики, которые сравнивают с литературными данными;

2) если органическое соединение получено впервые, то осуществляют следующую последовательность действий:

а) качественный и количественный элементный анализ;

б) определение молекулярной массы вещества методом масс-спектрометрии,
 либо с помощью криоскопического (по понижению температуры замерзания) и
 эбуллиоскопического (по повышению температуры кипения) методов;

в) определение брутто-формулы вещества на основании молекулярной массы и данных элементного анализа;

г) определение структуры углеводородного скелета, природы и положения функциональных групп с помощью совместного применения химических и физических методов анализа.

Наибольшее распространение в структурном анализе органических соединений получили спектральные методы. Рассмотрим некоторые из них.

1.1 Общие положения спектроскопии

В основу спектральных методов положено свойство органических соединений поглощать электромагнитное излучение в определенном диапазоне электромагнитного спектра.

Электромагнитное излучение можно охарактеризовать несколькими взаимосвязанными параметрами: энергией (Е), длиной волны (λ), частотой (ν) или волновым числом (k).

$$E = hv = hc/\lambda = hck,$$
(1)

где с — скорость света; [E] = эВ, ккал/моль (1 ккал/моль = 2,8358 эВ); $[\lambda]$ = нм (1 нм = 10⁻⁹ м); $\nu = c/\lambda$, $[\nu] = \Gamma$ ц; $k = 1/\lambda$, $[k] = cm^{-1}$ и откуда:

$$\lambda = hc/E, \tag{2}$$

В зависимости от длины волны, электромагнитное излучение подразделяется на несколько областей: рентгеновскую, ультрафиолетовую, видимую, инфракрасную, микроволновую и радиочастотную.

Таблица 1.1 — Области электромагнитного излучения и виды регистрируемых спектров [1]

Область длин волн (λ), нм	Название области	Вид регистрируемого спектра
$10^{-3} - 10$	рентгеновская	рентгенограмма
		(дифракционная картина
		рассеянного излучения)
10-200	дальняя УФ	
200 - 400	ближняя УФ	электронный
400 - 800	видимая	
800 - 2500	ближняя ИК	колебательный
2500 - 50000	средняя ИК	
50000 - 10 ⁶	дальняя ИК	вращательный
$10^6 - 10^8 (0, 1 - 100 \text{ см})$	микроволновая	спектр ЭПР
10 ⁸ – 10 ¹¹ (1 – 1000 м)	радиочастотная	спектр ЯМР

Поглощение молекулой вещества электромагнитного излучения происходит квантами (hv), при этом молекула переходит из основного в возбужденное состояние. Взаимодействие молекул веществ с излучением происходит избирательно, т.е. поглощаются только те кванты света, энергия которых соответствует разности энергий двух квантовых состояний - основного (E₁) и возбужденного (E₂):

$$\Delta E = E_2 - E_1 = hv, \tag{3}$$

Поглощенная энергия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра расходуется на возбуждение электронов. Изучением электронных переходов

занимается электронная спектроскопия. Энергия ИК излучения расходуется на возбуждение колебаний атомных групп в молекуле, что является предметом изучения ИК спектроскопии. Радиочастотное излучение вызывает изменение спинового состояния атомных ядер, которое измеряется спектроскопией ЯМР, а также неспаренных электронов парамагнитных частиц, что регистрируется методом ЭПР.

В реальных условиях поглощение веществом энергии излучения происходит не строго при определенной длине волны, соответствующей энергии перехода молекулы в возбужденное состояние, а в некотором интервале длин волн [2]. Графическое изображение распределения поглощаемой энергии по длинам волн называется *спектром поглощения*. Участок спектра, на котором наблюдается интенсивное поглощение вещества, называют *полосой поглощения*. Наибольший интерес для анализа представляют следующие характеристики спектра: число максимумов (полос поглощения), их положение по шкале длин волн (λ_{max}), высота максимума (значение молярного коэффициента экстинкции ε (λ) в максимуме поглощения (ε_{max})), интенсивность полосы поглощения, ширина и форма полосы. Ширину полосы поглощения (δ) измеряют при половине высоты максимума ($\varepsilon_{max}/2$) (рисунок 1.1).



 λ – длина волны, λ_{max} – длина волны в максимуме поглощения, ε – количество поглощенной энергии, ε_{max} – максимум поглощения, δ – ширина полосы поглощения при ε = 1/2 ε_{max}

Рисунок 1.1 — Полоса поглощения и ее основные характеристики [2]

Интенсивность полос в спектре поглощения характеризуют интегралом поглощения [2,3]:

$$f = K \int_{0}^{\infty} \varepsilon(\lambda) d\lambda, \qquad (4)$$

где К — объединяет несколько величин (электрический дипольный момент и др.) и ряд фундаментальных констант;

ε (λ) — молярный коэффициент поглощения (коэффициент экстинкции) – мера поглощательной способности вещества, характеристический показатель;

$$\int_{0}^{\infty} \varepsilon(\lambda) d\lambda$$
 — интеграл поглощения.

Для аналитической практики имеет значение не столько интегральное поглощение, сколько поглощение при определенной длине волны, поэтому при характеристике полос используют значение молярного коэффициента в максимуме полосы поглощения — ε_{max} . Очевидно, чем выше ε_{max} и меньше ширина полосы, тем выше чувствительность определения данного вещества.

Каждое вещество характеризуется индивидуальным спектром поглощения, что позволяет проводить идентификацию соединения.

1.2 Основы электронной спектроскопии

Электронная спектроскопия изучает спектры поглощения в УФ и видимой областях диапазона электромагнитного излучения, возникающие при изменении электронной энергии молекул. Рассматривается поведение только валентных электронов. Электронные молекулярные спектры наблюдаются как в поглощении (спектры поглощения), так и в испускании (спектры люминесценции).

Согласно теории молекулярных орбиталей (МО), электронные переходы рассматриваются как перемещение электронов со связывающих σ и π молекулярных орбиталей, а также несвязывающих (n) орбиталей на разрыхляющие σ^* и π^* . При

этом возможны четыре типа электронных переходов (рисунок 1.2): $\sigma \to \sigma^*, \pi \to \pi^*,$ $n \to \sigma^*, n \to \pi^*$ [4].



Рисунок 1.2 — Типы электронных переходов

Переход $\sigma \to \sigma^*$ осуществляется в органических соединениях, содержащих только σ связи (алканы, циклоалканы). Эти переходы требуют наибольшей энергии и проявляются в вакууме в дальней УФ области.

Переходы $\sigma \to \sigma^*$ и n $\to \sigma^*$ осуществляются в органических соединениях, содержащих σ связи с n-донорами (гетероатомы N, O, S, F, Cl, Br, I).

Переходы $\sigma \to \sigma^*, n \to \sigma^*, \pi \to \pi^*, n \to \pi^*$ осуществляются в органических соединениях с кратными связями.

Переходы п $\rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ низкоэнергетичны, проявляются в виде поглощения в ближней УФ (от 200 до 400 нм) и видимой (от 400 до 800 нм) областях.

Интенсивность поглощения (є) определяет вероятность электронного перехода каждого типа. С наибольшей вероятностью происходят электронные переходы между МО одного типа симметрии ($\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$) – это разрешенные по симметрии переходы (переходы с сохранением спина электрона или переходы с сохранением мультиплетности основного и возбужденного состояний). Запрещенные по симметрии переходы ($n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$) маловероятны и малоинтенсивны.

Запрещенные по спину переходы происходят в нарушение интеркомбинационного запрета (запрета по спину) и осуществляются для молекул с сильным спин-орбитальным взаимодействием. В результате таких переходов возникают, например, спектры фосфоресценции, которые соответствуют переходам из возбуждённого триплетного состояния в основное синглетное состояние.

Таким образом, электронную спектроскопию используют, в основном, для анализа органических соединений с кратными связями. Атомная группировка, содержащая одну или несколько кратных связей, называется *хромофором*. Спектры поглощения некоторых хромофоров приведены в таблице 1.2. Различают изолированные и сопряженные хромофоры. К первым относят следующие группы:





Таблица 1.2 — Основные параметры спектров поглощения некоторых хромофоров

	Длина волны в максимуме	Максимум	
Хромофор	поглощения (λ_{max}), нм	поглощения	Тип перехода
		(ε_{\max})	
 	162	10^{4}	$\pi \rightarrow \pi^*$
$\begin{array}{c c} & \\ -c = c - c = c - \\ & \end{array}$	217	2,09·10 ⁴	$\pi \rightarrow \pi^*$
	160	$2 \cdot 10^4$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	293	12	$n \rightarrow \pi^*$
	183	4,6·10 ⁴	$\pi \rightarrow \pi^*$
	203	$7,4.10^{3}$	$\pi \rightarrow \pi^*$
	255	220	$\pi \rightarrow \pi^*$

Поглощение сопряженных хромофоров происходит в более длинноволновой области и с большей интенсивностью. Положение максимума поглощения может меняться в зависимости от окружения группы. Например, включение в систему хромофора групп, содержащих гетероатомы с неподеленной электронной парой (ауксохромов) приводит к сдвигу максимума спектра в длинноволновую область и к увеличению интенсивности поглощения.

Смещение полос поглощения обозначают специальной терминологией: в сторону больших длин волн – *батохромным сдвигом*, в сторону меньших – *гипсохромным сдвигом*, с увеличением интенсивности – *гиперхромным эффектом*, с уменьшением интенсивности – *гипохромным эффектом*.

Электронные эффекты снимают обычно в разбавленных растворах, применяя растворители, которые не поглощают выше 200 нм (вода, насыщенные углеводороды, спирты, простые эфиры). Измеряют оптическую плотность раствора (*D*):

$$D = lg \left(I_0 / I \right), \tag{5}$$

где I_0 — интенсивность падающего на кювету с раствором света;

I — интенсивность светового потока, прошедшего через раствор вещества.

При этом выполняется закон Бугера – Ламберта – Бера:

$$D = \varepsilon c l, \tag{6}$$

где *с* — концентрация раствора;

l — длина кюветы, см.

Контрольные вопросы

1 Что называют электромагнитным излучением?

2 Какими параметрами характеризуется электромагнитное излучение (э.м.и.)? Приведите их математическую взаимосвязь.

3 На какие области по шкале длин волн подразделяют э.м.и.? Назовите их и соотнесите с видами регистрируемых спектров.

4 Почему в реальных условиях вещество поглощает в некоторой области длин волн, а не строго по закону квантования?

5 Что называют спектром поглощения вещества?

6 Что называют полосой поглощения?

7 Назовите и поясните основные характеристики спектра.

8 Какие области э.м.и. охватывает электронная спектроскопия?

9 Назовите основные типы электронных переходов. Какие из них являются наиболее вероятными и низкоэнергетическими?

10 Что называют запретом по симметрии?

11 Каковы причины смещения полос поглощения? Дайте определения понятиям «хромофор», «ауксохром».

12 Что называют батохромным и гипсохромным сдвигом?

12 Какие эффекты называют гиперхромным и гипохромным?

13 Что называют оптической плотностью? Запишите и прокомментируйте закон Бугера-Ламберта-Бера.

1.3 Основы ИК спектроскопии

ИК область охватывает длины волн от 10³ до 10⁶ нм (от 100 до 5000 см⁻¹), что соответствует энергии квантов от 3 до 60 кДж / моль. Принцип ИК спектроскопии заключается в том, что при облучении вещества ИК излучением с непрерывно меняющейся частотой определенные участки спектра поглощаются молекулой, вызывая увеличение амплитуды колебаний соответствующих связей. В результате

луч, проходящий через вещество, ослабляется в областях поглощения, на выходе регистрируется его интенсивность и записывается ИК спектр. ИК спектр представляют в виде зависимости пропускания Т, в процентах (формула 7) от волнового числа или длины волны.

$$T = (I / I_0) * 100 \%,$$
(7)

где Т — процент пропускания проходящего света;

I — интенсивность проходящего через вещество излучения, Вт/м²;

I₀ — интенсивность падающего на вещество излучения, Вт/м².

Количество возможных колебаний зависит от числа атомов в молекуле; число наблюдаемых колебаний обусловлено симметрией молекул.

Экспериментально ИК область исследуется двумя методами: методом ИК спектроскопии и при помощи спектров комбинационного рассеяния. Физическая природа этих спектров различна. Спектры КР связаны с поляризуемостью молекулы (способностью к деформации электронной оболочки). ИК спектры поглощения обусловливаются переходами между двумя колебательными уровнями одного электронного состояния молекулы.

Колебательное движение приближенно атомов можно описать закономерностями классической физики, используя модель гармонического осциллятора при рассмотрении колебаний двухатомной молекулы. Каждое смещение атомного ядра из равновесного положения приводит к повышению потенциальной энергии молекулы. Кривая потенциальной энергии обычно аппроксимируется параболой, вершина которой r_o соответствует положению равновесия (рисунок 1.3). Собственное значение энергии гармонического осциллятора определяется выражением [2,3]:

$$E_{\kappa o \pi} = (v + 1/2) \cdot h v_o, \tag{8}$$

где *v* — колебательное квантовое число, принимающее значение 0,1,2,3...;

v_o — частота колебания гармонического осциллятора.



г – межъядерное расстояние; г₀ – межъядерное расстояние, соответствующее минимальной энергии системы (состоянию равновесия); Е – потенциальная энергия системы.

Рисунок 1.3 — Кривая потенциальной энергии и уровни энергии гармонического осциллятора [1]

Правилами отбора в таких системах разрешены переходы, для которых выполняется условие:

$$\Delta v = \pm 1, \tag{9}$$

Из сравнения уравнений (19) и (20) видно, что расстояние между соседними энергетическими уровнями гармонического осциллятора постоянно и равно hv_o . Это означает, что при всех разрешенных переходах будут излучаться или поглощаться кванты энергии только частоты v_o , и в спектре, таким образом, будет наблюдаться одна полоса с частотой [1]:

$$v_o = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} , \qquad (10)$$

где М — приведенная масса, определяемая как $1/M = 1/m_1 + 1/m_2 (m_1 \ \text{m} \ m_2 - массы колеблющихся ядер);$

К - силовая постоянная (силовую постоянную связывают с прочностью связи в молекуле).

Реальную молекулу можно представить в виде гармоничного осциллятора только при малых колебаниях Δr . С увеличением амплитуды колебания ангармоничность делается все заметнее. Связи в молекуле не могут растягиваться беспредельно, и после достижения этого предела молекула начинает диссоциировать. Сжатию связи молекула сопротивляется сильнее, чем растяжению.

Кривые потенциальной энергии реальной молекулы имеют более сложный характер (рисунок 6.3, кривая 2). Энергия ангармонического осциллятора описывается Функцией Морзе [2,3]:

$$E = D \cdot (1 - \exp[-a\Delta r]) , \qquad (11)$$

где *D* — энергия диссоциации связи;

 Δr — смещение атомов из положения равновесия ядер;

параметр а определяется следующим выражением:

$$a = 2\pi v_0 \sqrt{\frac{M}{2D}},\tag{12}$$

где *v*_o — частота осциллятора;

М — приведенная масса.

Колебательная энергия ангармонического осциллятора квантуется согласно закону [2,3]:

$$E_{\kappa o \pi} = (v + 1/2) \cdot h v_o - (v + 1/2)^2 \cdot h^2 v_0^2 / 4D, \qquad (13)$$

Таким образом, с увеличением квантового числа υ колебательные уровни сближаются по энергии и в конечном итоге приходят к континууму энергии, равной энергии диссоциации.

Кроме того, ангармоничность проявляется в "нарушении" правила отбора и помимо основного (наиболее интенсивного) перехода колебательной системы с $\Delta v = 1$, могут осуществляться переходы с $\Delta v = +2$, $\Delta v = +3$, называемые *обертонами* (рисунок 1.4).



Рисунок 1.4 — Кривая потенциальной энергии и уровни колебательной энергии ангармонического осциллятора [3]

Основной переход дает в спектре первую самую интенсивную полосу, которой соответствует *основная* или *фундаментальная частота* - v_0 . Обертоны дают наименее интенсивные полосы. Учитывая постепенное сближение колебательных уровней ангармонического осциллятора, частота первого обертона v_1 ($\Delta v = +2$) меньше, чем удвоенная частота основного перехода v_0 , а частота второго обертона v_2 ($\Delta v = +3$) меньше, чем утроенная частота v_0 (рисунок 1.5) [3].

Общее количество нормальных колебаний молекулы (т.е. колебаний, при которых все ядра молекулы колеблются с одинаковой частотой и в одинаковой фазе) соответствует количеству степеней свободы. В свою очередь число степеней свободы определяется общим количеством атомов и геометрией молекулы. Так,

молекула, состоящая из N атомов, обладает 3N степенями свободы движения молекулы, из которых 3 приходятся на *поступательное движение*, (3N – 3) – на *вращение* и *колебание* молекулы. При этом для линейных молекул характерно (3N – 5) колебательных степеней свободы, для нелинейных – (3N – 6).



Рисунок 1.5 — Схематический колебательный спектр ангармонического осциллятора

Различают два основных типа колебаний в молекулах – *валентные* и *деформационные*. Колебания вдоль оси связи атомов (растягивание – сокращение) называют валентными (обозначают v). Колебания же, обусловленные изменением валентных углов, - деформационные (обозначают б). Для изменения межъядерного расстояния нужна большая энергия, чем для изменения валентного угла, поэтому деформационным колебаниям всегда соответствует более длинноволновая часть спектра, чем валентным колебаниям. Отдельные виды колебаний можно наблюдать только в небольших и простых молекулах. В сложных молекулах валентным колебаниям всегда соответствует.

Валентные колебания подразделяются на симметричные (v_s) и асимметричные (v_{as}). Для симметричных колебаний характерно одновременное растяжение и сокращение связей, для асимметричных – поочередности.

Деформационные колебания различают по видам изменения валентного угла:

— ножничные колебания



— маятниковые колебания

— крутильные колебания

— веерные колебания

Те колебания отдельных пар или групп атомов, которые происходят практически независимо от окружения, имеют собственную частоту, незначительно изменяющуюся при переходе от одного вещества к другому, называют характеристическими или групповыми. Они служат для определения в молекуле определенных функциональных групп. Строго локализованные групповые частоты представляют предельный идеальный случай. На практике приходится учитывать влияние радикалов - ближнее взаимодействие или влияние окружающей среды (например, агрегатного состояния, растворителя, условий регистрации) - дальнее Характеристические взаимодействие. частоты сведены В так называемые корреляционные таблицы, которые широко используются В прикладной спектроскопии для определения строения молекул и проведения качественного анализа по ИК спектрам (приложение А, таблица А.3).

Интерпретацию ИК спектров начинают с высокочастотной области (от 3700 до 2500 см⁻¹) – полосы валентных колебаний связей С-Н, О-Н, N-H, S - Н. Колебания в этой области дают наиболее интенсивные полосы. Но в этой же области спектра поглощает вода, давая широкую полосу с максимумом поглощения при 3400 см⁻¹. Присутствие водородных связей также приводит к уширению полос поглощения и сдвигу в более низкочастотную область спектра. Область от 2500 до 1300 см⁻¹ область характеристических колебаний функциональных групп с кратными связями циано-. (например, винильная, ацетиленовая, имино-, нитро-, нитрозо-, карбонильная группы и т.д.). Область от 1300 до 600 см⁻¹ называют областью «отпечатков пальцев», т.к. здесь сосредоточено большое число полос, многие из которых обусловлены колебаниями углеродного скелета всей молекулы. Характер спектра в этой области существенно изменяется даже при незначительных

изменениях в структуре соединения. Данная область строго индивидуальна для каждого вещества.

При интерпретации ИК спектров наиболее информативными областями являются области от 2500 до 1300 см⁻¹ и от 3700 до 2500 см⁻¹. Анализ первой позволяет получить информацию о наличии в структуре соединения непредельных фрагментов, ароматические и гетероароматические ядра. Анализ второй области позволяет однозначно идентифицировать гидроксо-, амино- и тио-группы, а также различные типы связей углерод-водород (C_{sp3} –H, C_{sp2} –H, C_{sp} -H, O=C-H (альдо-)). Поэтому рекомендуется начинать интерпретацию ИК спектров именно с этих областей. При обнаружении полос валентных колебаний определенных типов связей (например, O-H, N-H, C-H) следует дополнительно искать полосы соответствующих деформационных колебаний в области от 1300 до 600 см⁻¹ [2,3].

Интерпретация спектра может быть затруднена в следующих случаях:

а) при наложении обертонов других частот на характеристические полосы;

б) в результате влияния электронных эффектов окружения;

в) в результате влияния межмолекулярных связей.

Контрольные вопросы

1 Какие области э.м.и. охватывает ИК спектроскопия? Какие диапазоны длин волн соответствуют ближней ИК области, средней и дальней?

2 Какие виды спектров соответствуют каждой из перечисленных областей ИК диапазона?

3 Опишите механизм возникновения ИК спектра.

4 Все ли колебания атомов в молекуле проявляются в ИК- спектре?

5 Какие колебания называют «нормальными»? Как рассчитать их количество в N- атомной молекуле?

6 Виды нормальных колебаний. Какие валентные колебания называют симметричными (асимметричными)?

7 Виды деформационных колебаний. В какой области волновых чисел проявляются деформационные колебания?

8 Какие частоты называют групповыми или характеристическими и от чего зависит их положение в ИК - спектре?

9 Что такое "область отпечатков пальцев"? Для чего она используется?

10 Что лежит в основе структурно-группового анализа веществ?

1.4 Практические вопросы ИК спектроскопии

1.4.1 Особенности конструкции ИК спектрометров

ИК спектроскопия стала широко применяться в химическом анализе лишь во время второй мировой войны, когда в США и Англии были выпущены первые приборы. Еще ранее с помощью этого метода в отдельных лабораториях решались химические задачи, особенно при исследовании структуры молекул, однако необходимые для этого приборы конструировались самими экспериментаторами. Первые промышленные приборы были однолучевыми и требовали большого ухода. В настоящее время существует широкий спектр приборов с высокой разрешающей способностью в широком диапазоне длин волн для решения разнообразных задач.

В конструктивном отношении большинство инфракрасных приборов принципиально мало отличается друг от друга. В общем случае, все инфракрасные приборы состоят из источника излучения, монохроматора и фотометрической части с регистрирующим устройством.

Наиболее употребительным источником излучения для инфракрасной области спектра свыше 2 мкм является глобар, т.е. стержень из карбида кремния (SiC), или штифт Нернста, состоящий из смеси окисей редкоземельных элементов (циркония, иттрия и тория). Глобар нагревается электрическим током до температур в области от 1000 °C до 1200 °C, штифт Нернста — до 2000 °C.

В основу промышленных монохроматоров положена система Литтрова (автоколлимационный ход лучей). В целях достижения высокой разрешающей

способности прибора в определенных областях спектра, используют призмы из различных материалов. Наиболее употребительны следующие материалы: плавленый кварц для близкой инфракрасной области (до 2 мкм), фтористый литий (до 6 мкм), фтористый кальций (до 10 мкм), хлористый натрий (до 15 мкм), бромистый калий (до 25 мкм), бромистый цезий или материал, обозначаемый KRS5 – смешанные кристаллы бромистого и йодистого таллия (до 40 мкм) [5].

Фотометрическая часть приборов предназначается для определения величины поглощения при прохождении излучения через вещество. В качестве приемников чаще всего применяют высокочувствительные вакуумные термоэлементы, болометры или же пневматические детекторы, предложенные Голеем. Для спектроскопии в ближней ИК области могут быть использованы чувствительные фотоэлектрические приемники (фотоэлементы). Разрешающая способность, достижимая на приборе, зависит от чувствительности применяемого приемника. Показания приемника усиливаются с помощью электронного усилителя [5].

В целях установления структуры органического соединения весьма существенное значение имеет точность определения волновых чисел поглощения исследуемого образца. Поэтому, как правило, производят градуировку прибора по стандартным образцам, поглощающим в определенных диапазонах волновых чисел в зависимости от материала призмы. В таблице А.2 приложения А приведены волновые числа поглощения соединений, наиболее часто употребляемых в качестве стандартов, в соответствии с материалом призмы прибора. Помимо указанных веществ иногда еще используются полосы поглощения для метилциклогексана (от 1376 см⁻¹ до 843 см⁻¹), пленки полистирола (от 3105 см⁻¹ до 906 см⁻¹) и 1,2,4трихлорбензола (от 6020 см⁻¹ до 440 см⁻¹). Следует отметить, что градуировку производит завод-изготовитель после установки прибора уже на месте. Также необходимо учитывать, что при градуировке прибора возникают различные ошибки [5]. К наиболее существенным относят:

1) ошибки, обусловленные самим прибором;

2) ошибки в определении волновых чисел полос поглощения веществ, используемых для градуровки;

3) ошибки, возникающие при составлении таблиц и построении градуировочной кривой.

Оптические материалы, используемые обычно в УФ спектроскопии и для работы в видимой области, как правило, не пригодны в ИК области, так как они не прозрачны для излучения в этой области спектра. Материалы, используемые в инфракрасной спектроскопии, приведены в таблице A.1 приложения A. Чаще всего применяют NaCl, LiF, CaF₂, KBr, CsBr и вещество KRS5. Для водных растворов может применяться хлористое серебро, а для спектроскопии в близкой инфракрасной области – плавленый кварц. Наиболее часто употребляемыми материалами для исследования неводных растворов являются хлористый натрий и бромистый калий. Это довольно гигроскопичные и поэтому изделия из них следует защищать от влаги [5].

1.4.2 Подготовка образцов

При подготовке образцов к съемке инфракрасных спектров следует руководствоваться, с одной стороны, агрегатным состоянием образцов при нормальной температуре, с другой – агрегатным состоянием, в котором они будут находиться при съемке спектра. Следует также учитывать, снимается ли спектр самого вещества или его раствора.

При помощи ИК спектров можно исследовать чистые жидкости и растворы твердых, жидких и газообразных веществ. Нередко изменение фазы или растворителя дает дополнительные сведения. И часто бывает так, что для данного соединения максимально информативна только одна область из всего спектра. Поэтому разумный выбор способа приготовления образца может иметь решающее значение. Каких-либо строгих правил относительно того, какой фазе должно быть отдано предпочтение, нет [6]. Однако в общем случае лучше всего получаются спектры чистых жидкостей или разбавленных растворов, хотя бывают веские причины практического и теоретического характера, заставляющие выбирать и

другие состояния вещества. ИК спектры газов и жидкостей могут быть получены непосредственно при исследовании веществ в неразбавленном виде, тогда как твердые вещества изучаются обычно после диспергирования их в какой-либо среде. При работе с растворами и суспензиями следует учитывать токсичность растворителей, общепринятых для приготовления растворов и промывания окон кювет; особенно вредны сероуглерод и хлорированные углеводороды.

Следует помнить, что смещение полос поглощения при изменении растворителя или фазового состояния образца могут оказать большую помощь в качественном анализе. Частота не всегда уменьшается в направлении газ – раствор – жидкость – твердое состояние, соответствующем большему сближению и взаимодействию молекул. Например, при переходе от газовой фазы кетонов к жидкой наблюдается уменьшение частоты валентных колебаний C=O на 10-20 см⁻¹, а в случае сложных эфиров – даже на 30 см⁻¹. Иногда наблюдается расщепление полос при переходе от спектров твердых веществ к спектрам растворов (например, для первичных амидов и простых вторичных амидов вследствие разрыва межмолекулярных водородных связей). Поглощение, соответствующее маятниковым колебаниям метиленовых групп (-CH₂-)₄ в интервале от 750 до 720 см⁻¹ представляет две полосы в случае кристаллического состояния и лишь одну полосу в случае жидкостей или растворов [6].

Инфракрасные спектры газов сильно отличаются OT спектров конденсированных фаз. Принципиальное отличие обусловлено тем, что в газе могут свободно вращаться, а межмолекулярное взаимодействие молекулы минимально. В случае простых молекул это приводит к появлению множества линий тонкой структуры, соответствующим переходам между вращательными уровнями энергии. По этой причине многие газы, например аммиак и углекислый газ, используются для калибровки приборов по частотам. При анализе газа играет роль не парциальное, а общее давление. При необходимости, для поддержания общего давления добавляют инертные газы (N₂, H₂, O₂, He, Ar и т.д.) [6].

В целях исследования твердых веществ применяют три основных метода:

- исследование в суспензии;

- исследование в таблетке с галогенидом щелочного металла;

- исследование в пленке на поверхности окошка кюветы.

Пробоподготовкой ко всем выше перечисленным методам является сильное измельчение образца, после чего последний либо диспергируют в инертном растворителе, либо смешивают с предварительно обезвоженным галогенидом щелочного металла и затем прессуют до образования таблетки, либо наносят смесь вещества с растворителем на поверхность окошка кюветы и оставляют медленно испаряться до образования прозрачной пленки постоянной толщины.

Наибольшее распространение для приготовления суспензии получили «нуйол» - смесь высококипящих фракций нефти (на практике в качестве заменителей можно с успехом использовать обычные вазелиновое и парафиновое масла), «фторолаб» (перфторкеросин) – смесь полностью фторированных углеводородов или гексахлорбутадиен [6].

Таблетки имеют то преимущество перед взвесями, что в этом случае и концентрация, и толщина слоя легко определяются и таблетки можно, таким образом, использовать для количественного анализа. Однако потери на рассеяние и здесь имеют место, а получить достаточно гомогенную дисперсную систему образца не всегда удается. Кроме того, галогениды щелочных металлов, используемые для приготовления таблеток, должны быть тщательно высушены, чтобы исключить даже слабое поглощение их фона в области 3700 см⁻¹ и 1600 см⁻¹, обусловленное гидроксилами воды [6].

Главным преимуществом исследования растворов веществ является легкость их приготовления, гомогенность системы и простота определения концентрации и толщины слоя. Как правило, для снятия ИК спектров используют кюветы, изготовленные из водорастворимых солей (KBr, KCl, NaCl, LiF, CaF₂), поэтому для приготовления раствора используют инертные апротонные (желательно неполярные) растворители: CCl₄, CHCl₃, CS₂, C₂H₂Cl₄, вазелиновое масло и т.д. При исследовании спектров разбавленных растворов в неполярных растворителях почти полностью исключаются межмолекулярные взаимодействия растворенного вещества. Однако при этом появляется ряд новых ограничений в связи с

ограниченной растворимостью и поглощением самого растворителя (таблица 1.3).

Растворитель	Волновые	Растворитель	Волновые
	числа, см ⁻¹		числа, см ⁻¹
Хлороформ	3010-2990	Ацетон	3100–2880
	1240-1200		1820–1117
	815-650		1110-1070
			915-885
Четыреххлористый углерод	820–725	Пиридин	3200-3000
			1630–1410
			1230–970
			780–650
Сероуглерод	2220 - 2120	Метиловый спирт	3800 - 2800
			1520 - 1360
	1630 - 1420		1160 - 960
			710 - 650
Хлористый метилен	1290 - 1240	Вода	3650 - 2930
	905 - 890		1750 - 1580
	800 - 600		930 - 650
Циклогексан	3050 - 2800	Тяжелая вода (D ₂ O)	2780 - 2200
	1470 - 1420		
	1260 - 1250		1280 - 1160
	915 - 850		
Бензол	3100 - 3000	Нуйол	2920 - 2710
	1970 - 1950		
	1820 - 1800	-	1470 - 1410
	1510 - 1450		
	1050 - 1020		1380 - 1350

Таблица 1.3 — Сильные полосы поглощения растворителей и масел [6]

Продолжение таблицы 1.3

Растворитель	Волновые	Растворитель	Волновые
	числа, см ⁻¹		числа, см ⁻¹
Бензол	700 - 650		
Диоксан	3100 - 2650	Гексахлорбутадиен	1640 - 1510
	1490 - 1020		1200 - 1140
	915 - 830		1010 - 760

При использовании полярных растворителей, следует учитывать возможность возникновения сильного взаимодействия между растворителем и растворенным веществом. Молекулы растворителя могут ассоциироваться, ориентируясь или вокруг молекулы растворенного вещества в целом, или вокруг одной какой-либо функциональной группы. Ассоциация вызывает отдельные небольшие смещения полос поглощения по частоте, особенно полос валентных колебаний С=О, О – Н и N – Н. Ацетон, например, в зависимости от того какой используется растворитель, дает полосу поглощения валентных колебаний С=О в интервале от 1728 до 1718 см⁻¹ [6].

Следует помнить, что ни один из растворителей не пригоден для всей области 4000 – 650 см⁻¹, и в случае неизвестного вещества, целесообразно исследовать его растворы в двух или более различных растворителях. Метиловый спирт, как и воду, не следует применять в качестве растворителя с кюветами, изготовленными из галогенидов металлов. Фторированные углеводороды (фторолаб) не могут использоваться при исследованиях в области от 1400 до 1000 см⁻¹, ввиду их сильного поглощения [6].

Водные растворы исследуются методом ИК спектроскопии очень редко, так как при этом встречаются большие трудности, связанные с очень сильным поглощением самой воды и с необходимостью выбора специальных устойчивых материалов для окон кювет (таблица А.1, приложение А). В качестве последних могут служить флюорит, хлористое серебро, бромид-йодид таллия (KRS5 или KRS6). Толщина слоя водного раствора должна быть минимальной [6].

1.4.3 Определение водородных связей с помощью ИК спектроскопии

Инфракрасная спектроскопия находит широкое применение в изучении водородных связей, так как последние ослабляют химическую связь водорода с другим атомом, что приводит к смещению полосы поглощения, соответствующей колебаниям этой связи. В случае воды это полосы, характеризующие колебание О–Н групп. К образованию водородной связи также чувствительны ширина и интенсивность полосы валентного колебания [7,8].

Изолированная молекула воды обладает тремя колебательными частотами, которые соответствуют симметричным (v1) и асимметричным (v3) валентным колебаниям связей О–Н и деформационным (v2) колебаниям угла Н–О–Н. Для жидкой воды отмечается наличие в области ее валентных колебаний трех основных полос: 3600, 3450 и 3250 см⁻¹. Эти области относят к v1, v3 и обертону 2v2, усиленному по интенсивности за счет резонанса Ферми. В других областях спектра наблюдаются полосы поглощения при 2100, от 710 до 645 см⁻¹ [7,8].

ИК спектроскопия предоставляет возможность различить внутримолекулярные и межмолекулярные водородные и хелатные связи. Полосы валентных колебаний совершенно свободных (неассоциированных) групп О-Н появляются в спектре только тогда, когда соединение исследуется в газовой фазе или в очень разбавленном растворе в неполярном растворителе. В случае внутримолекулярных водородных и хелатных связей разбавление не влияет на полосы поглощения валентных колебаний О-Н связей, тогда как разбавление растворителем оксисоединений, образующих межмолекулярные неполярным водородные связи, приводит к разрыву последних, что проявляется в уменьшении интенсивности полосы поглощения связанной О-Н группы и увеличении интенсивности полосы поглощения свободного гидроксила [7].

Образование водородной связи влияет не только на полосы поглощения валентных и деформационных колебаний А–Н, но и на полосы поглощения других групп (например, валентных колебаний С–О и С=О), что показано в таблице 1.4 [6]. При рассмотрении ассоциации, связанной с наличием ОН групп, было установлено,

что величина смещения (Δν) частоты поглощения гидроксила при образовании водородной связи прямо пропорциональна силовой постоянной и обратно пропорциональна длине этой связи (ОН …O). Для изучения водородных связей удобно использовать сероуглерод и четыреххлористый углерод без гидроксильных загрязнений.

Таблица 1.4 — Характеристические частоты поглощения для некоторых групп при образовании водородной связи [2]

N⁰	Группа	Полоса, см ⁻¹	Интен-	Отнесение	Примечание
групп			сивность		
1	Свободная группа	3670-3580	пер.	νОН	Резкая полоса
	O–H				
2	О–Н при				Резкая и широкая
	водородной связи				полоса
	а) межмолекуляр-				При разбавлении
	ная связь:				изменяется
	димеры	3550-3450	пер.	νОН	интенсивность и
	б) межмолекуляр-				положение
	ная связь:				
	полиассоциаты	3400-3230	с.	νOH	
	в) внутримолеку-	3590-3420	пер.	νОН	При разбавлении
	лярная связь				не изменяется
	г) хелатные	3200-1700	сл.	νОН	
	соединения				
3	Связанная группа	3300-2500	сл.	νОН	Широкая полоса
	ОН в карбоновых				
	кислотах				

Продолжение таблицы 1.4

N⁰	Группа	Полоса, см ⁻¹	Интен-	Отнесение	Примечание
групп			сивность		
4	Кислоты с	1680–1650	с.	v C=O	Характерна для
	внутримолекуляр				димеров
	ной водородной				
	СВЯЗЬЮ				
5	Ассоциированная	3400-3100	cp.	v NH	
	группа N–Н				
6	Первичные	3360-3320	cp.	v NH	
	амиды, связанная	3220-3180	cp.	νNH	
	группа N–Н				
7	Вторичные амиды	~ 700	cp.	δ ΝΗ	Внеплоскостные
	при водородной				колебания, при
	СВЯЗИ				разбавлении
					изменяется
8	Р–ОН	2700–2560	сл.	νОН	Широкая полоса
9	Р=О при	1250-1150	0Ч.С.	ν Ρ= Ο	
	водородной связи				
10	B…H – B	2000-1600	пер.	ν	Может
					появляться
					несколько полос

1.5 Основы спектроскопии ЯМР

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основана на свойстве ядер некоторых атомов, находясь во внешнем магнитном поле, поглощать излучение в диапазоне радиочастот. Т.е. происходит взаимодействие магнитной составляющей внешнего электромагнитного поля с магнитным моментом ядер атомов. Как и в случае других видов спектроскопии в основе ЯМР лежит соотношение Бора ($\Delta E = hv$), только изменение энергии в этом случае связано с магнитными свойствами ядер.

Как известно, ядра атомов помимо массы и заряда характеризуются собственным моментом или *спином*. В соответствии с представлениями квантовой механики, ядерный спин квантован. Для описания числа дискретных значений спинового момента (m_1) введено понятие *спинового квантового числа* (I). Спиновое число определяет возможные ориентации вектора спинового момента m_1 во внешнем однородном магнитном поле. Число таких ориентаций равно 2I + I. Спиновое квантовое число I может принимать целые и полуцелые значения, начиная с нуля: 0, 1/2, 1, 3/2, 2 и т.д. Ядра с четным числом протонов и нейтронов (четным атомным номером и четной атомной массой) имеют спиновое квантовое число, равное нулю (I = 0). К ним относят ядра атомов ¹²C, ¹⁶O, ²⁸Si. Такие ядра имеют только одно энергетическое состояние во внешнем электромагнитном поле ($2\cdot0 + 1 = 1$) и не являются объектом исследования ЯМР спектроскопии [9,10,11].

Ядра с нечетными числами протонов и нейтронов обладают целочисленным спином (I = 1, 2,...). К ним относят, например, ядра атомов ${}^{6}_{3}$ Li, ${}^{14}_{7}$ N, ${}^{2}_{1}$ D. Ядра с числами протонов и нейтронов различной четности обладают полуцелыми спиновыми числами (I = 1/2, 3/2, 5/2,...). Все ядра с ненулевым моментом спина имеют собственный магнитный момент ($\vec{\mu}$), вектор которого параллелен вектору спинового момента \vec{I} , и поэтому называются «магнитными». Для таких ядер связь между магнитным и спиновым моментами выражается соотношением [9,10,11]:

$$\vec{\mu} = \hbar \gamma \vec{I} \,, \tag{14}$$

где $\hbar = h/2\pi$;

$$\gamma = q/(2mc), \tag{15}$$

где *q* – заряд ядра;

т – масса ядра;

с – скорость света.

В ядрах с $I \ge 1$ распределение зарядов отличается от сферического, что приводит к возникновению электрического квадрупольного момента, который взаимодействует с соседними зарядами. Наиболее благоприятные для спектроскопии ЯМР ядра со спином 1/2 (без квадрупольного момента), характеризующиеся высоким содержанием в природной смеси изотопов и большим абсолютным значением гиромагнитного отношения. К таким ядрам относятся ¹Н и ¹⁹F. Значительно ниже чувствительность для ЯМР ¹³С или ²⁹Si из-за низкого природного содержания и меньшего значения ядерного гиромагнитного отношения [9,10].

Для ядер с полуцелым спиновым числом возможны две ориентации во внешнем магнитном поле: параллельная внешнему полю ($m_I = +1/2$) и антипараллельная ($m_I = -1/2$) (рисунок 1.6) [10].



Рисунок 1.6 — Расщепление энергии ядер с полуцелым спином во внешнем магнитном поле

Т.е. при помещении органического вещества в магнитное поле ядра атомов, обладающие магнитным моментом, ориентируются осью вращения вдоль силовых линий магнитного поля, при этом большая часть ядер занимает низшее энергетическое состояние. При поглощении веществом радиочастотного излучения

с энергией, равной энергетической разности уровней (ΔE), происходит переход ядер на более высокий энергетический уровень, что сопровождается переориентацией спина. Поглощенная энергия фиксируется на спектрограмме в виде пика.

Уровни разрешенных значений энергии частицы устанавливаются экспериментально при поглощении или выделении кванта излучения. Различие энергии двух ядерных спинов со спиновым числом 1/2 во внешнем магнитном поле с магнитной индукцией *В* составляет:

$$hv = \Delta E = \gamma \hbar B, \tag{16}$$

Это основное уравнение ЯМР называют условием резонанса. Из этого условия следует взаимосвязь частоты электромагнитного излучения индукции:

$$v = \gamma B/2\pi,\tag{17}$$

Реальные эксперименты проводятся с большим количеством атомов. Кинетическая энергия движений и колебаний молекул на несколько порядков превышает разность между ядерными энергетическими уровнями. При комнатной температуре разность заселенностей составляет от 10⁻⁵ до 10⁻⁶ общего числа магнитных ядер, что обусловливает чрезвычайно низкую чувствительность метода ЯМР. При поглощении энергии электромагнитного излучения заселенности ядерных уровней выравниваются (молекула переходит в возбужденное состояние), но через некоторое время (доли секунды) происходит релаксация атомов с превращением избыточной энергии ядерных спинов в энергию молекулярного движения (в энергию решетки) и разница заселенностей вновь восстанавливается. Ядра с полуцелым спиновым квантовым числом обладают временем спин-решетчатой релаксации достаточным для формирования узких линий спектра. Ядра с I > 1/2обладают квадрупольным моментом, что ускоряет процесс переноса энергии и сокращает время релаксации. Слишком малое время релаксации способствует уширению сигналов поглощения, что нежелательно В спектрах высокого

разрешения. Для твердых тел линии поглощения настолько широки, что спектры ЯМР не могут применяться для анализа [9,10,11].

Соседство магнитных ядер друг с другом, а также электронное окружение приводит к искажению эффективной индукции внешнего магнитного поля. В результате резонансные частоты ЯМР сдвигаются в область более сильного или более слабого магнитного поля (в зависимости от окружения магнитного ядра), что дает возможность получить очень подробную информацию о строении молекулы. Такое явление было названо *химическим сдвигом*. В постоянном магнитном поле электроны атома создают вторичное магнитное поле, направленное вблизи ядра против внешнего, и, таким образом, экранируют ядро. Направление и величина вторичного магнитного поля зависят от строения молекулы (электронных эффектов) и ориентации молекулы относительно внешнего поля. Можно считать, что величина экранирования любого ядра слагается из трех различных составляющих:

1) диамагнитного экранирования, обусловленного электронной плотностью того же атома, ядро которого рассматривается. Здесь оказывают влияние электронные эффекты co стороны ближайших заместителей. Положительные электронные эффекты по отношению к магнитному атому (¹Н или ¹³С) способствуют увеличению электронной плотности вокруг атома и смещению сигнала в область сильного внешнего поля;

2) парамагнитного дезэкранирования, обусловленного парамагнитными токами в том же атоме в возбужденном состоянии. Для легких ядер (¹Н или ¹³С) этот вклад в общее экранирование при возрастании электронной плотности вокруг атома достаточно мал, но для тяжелых ядер он может стать основным;

3) комбинированного влияния диамагнитных и парамагнитных токов соседних атомов. Это эффект достигает наибольшей величины, если электроны на ближайшем соседнем атоме имеют большую и анизотропную магнитную восприимчивость. Особенно важен этот эффект для циклических ароматических систем при возникновении кольцевого тока [9].

1.6 Протонный парамагнитный резонанс

Протонный парамагнитный резонанс (ПМР) – разновидность ЯМР на ядрах изотопа водорода ¹Н. ПМР нашло широкое применение в органической химии как инструментальный метод, применяемый при установлении строения углеводородного скелета молекулы и положения функциональных групп.

Число сигналов в спектре ПМР дает информацию о том, сколько групп эквивалентных протонов (или сколько «типов» протонов) имеется в молекуле. Магнитно-эквивалентные протоны — ЭТО химически (и стереохимически) эквивалентные ядра. Т.е. для эквивалентных протонов характерно одинаковое экранирование за счет одинакового электронного окружения или геометрического положения. Так, например, в молекуле этанола различают 3 группы протонов метиленовой группы метильной группы, И гидроксила – отличающиеся Количественной электронным окружением. характеристикой степени экранирования ядер является химический сдвиг (δ). Химический сдвиг представляет собой относительную величину, показывающую отклонение частоты электромагнитной волны, поглощенной данным веществом, от эталона. Химический сдвиг рассчитывается по формуле [4]:

$$\delta = (v - v_{\text{эталона}}) \cdot 10^6 / v_0, \qquad (18)$$

где *v* – резонансная частота протона исследуемого вещества;

*v*_{эталона} – резонансная частота протонов эталона;

 v_0 – рабочая частота генератора.

Химические сдвиги сигналов протонов большинства органических соединений находятся в интервале от 0 до 10 м.д. (миллионных долей). Интервалы химических сдвигов протонов различных функциональных групп табулированы (таблица Б.1, приложение Б). В качестве эталона применяют соединения, содержащие один протон или группу эквивалентных протонов, поглощающих в
сильном электромагнитном поле. Это могут быть следующие вещества: хлороформ, циклогексан, бензол, гексаметилдисилоксан, диоксан, вода, тетраметилсилан. В настоящее время в качестве международного стандарта выбран тетраметилсилан ((CH₃)₄Si). Для ТМС (тетраметилсилана) химический сдвиг принят за 0.

На значения химических сдвигов существенное влияние оказывают соседние атом и группы. Электронодонорные заместители увеличивают электронную плотность вокруг протона и смещают сигнал в сильное поле. Электроноакцепторные – наоборот, дезэкранируют протон и сдвигают сигнал в слабое поле. Однако для некоторых соединений наблюдаются существенные отклонения от этой зависимости вследствие значительного влияния кольцевых токов, которые возникают в ненасыщенных группировках (особенно в ароматических системах и соединениях с тройной связью). Такие поля могут как дезэкранировать протоны (ароматические соединения), так и экранировать их (соединения с тройной связью).

Большое значение для решения структурных задач имеет *интенсивность сигнала*, которая определяется площадью под резонансной кривой и является величиной, прямо пропорциональной числу протонов, вызывающих сигнал. В спектре ПМР интенсивность записывается в виде восходящей ступенчатой кривой, каждая ступень которой имеет высоту, пропорциональную площади соответствующего сигнала (рисунок 1.7). Отношение высот ступеней показывает соотношение количеств протонов различных типов [4,11].



Рисунок 1.7 — Спектр ПМР диацетонового спирта

Еще одной ценной характеристикой спектра форма является (расщепленность) сигнала ПМР. Протоны одного типа, достаточно удаленные от других протонов в молекуле, дают резонансный сигнал в виде узкого пика с одним максимумом (синглет). Если протоны различных типов (имеющие разное электронное окружение или геометрическое положение) разделены двумя (^H) ковалентными связями, то резонансный сигнал расщепляется на или тремя (ряд пиков различной высоты, расположенных на равном расстоянии друг от друга. Такой сигнал называют мультиплетом, а взаимодействие ядер – спин-спиновым взаимодействием. Спин-спиновое взаимодействие обусловлено взаимным влиянием магнитных полей соседних протонов. Расстояние между ближайшими линиями мультиплета измеряется в герцах и носит название константы спин-спинового *взаимодействия* (J). Константа спин-спинового взаимодействия зависит от природы химической пространственного расположения взаимодействующих связи И протонов, что позволяет применять спектроскопию ПМР изучения для стереохимических особенностей молекулы [11].

Мультиплетность сигнала зависит от количества соседних (отличных по электронному окружению) протонов и определяется по формуле:

$$\mathbf{M} = n + 1, \tag{28}$$

где n – количество соседних протонов.

Если расщепление сигнала вызвано спин-спиновым взаимодействием с двумя или более группами неэквивалентных протонов, мультиплетность сигнала определяется произведением мультиплетностей, обусловленных каждой из этих групп в отдельности [11].

Контрольные вопросы

- 1 Что определяет спиновое квантовое число ядра?
- 2 Какие ядра обладают ненулевым спиновым моментом?

3 Почему ядра со спиновым числом *I* ≥ 1 неблагоприятны для ЯМР спектроскопии?

4 Какие частицы создают вторичное магнитное поле и экранируют ядра?

5 От каких факторов зависят направление и величина вторичного магнитного поля?

6 Почему для стимулирования переходов вектор *H*₁ переменного электромагнитного поля должен быть перпендикулярен направлению постоянного поля *H*₀?

7 Объясните понятия локального поля и константы экранирования.

8 Почему в спектроскопии ЯМР используют вещества-стандарты? В чем достоинства и недостатки ТМС как стандарта для ПМР?

9 Что характеризует химический сдвиг в спектре ПМР и в чем преимущества использования безразмерной величины δ для измерения химического сдвига?

10 Какие физико-химические факторы влияют на величину константы экранирования ядер в молекулах?

11 Чем объясняется сильный «слабопольный» сдвиг сигналов ПМР в молекуле бензола?

12 Что такое константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) и как определить ее из спектра ПМР?

13 Какие особенности молекулярной структуры влияют на величину КССВ?

14 Чем определяется число компонент в мультиплете, возникшем в результате спин-спинового взаимодействия ядер?

15 Как найти относительную интенсивность линий в мультиплетной структуре?

16 Почему в спектре ПМР СН₄ наблюдается одна линия и не проявляются спин-спиновые взаимодействия соседних протонов?

39

2 Лабораторная работа. Определение структуры органических соединений по данным УФ, ИК и ПМР спектроскопии

Пример разбора задания на определение структуры вещества по приведенным спектрам.

Задание. Определить структуру соединения $C_5H_8O_2$ по приведенному на рисунке 2.1 ИК спектру [12].



Рисунок 2.1 — ИК спектр вещества C₅H₈O₂

Схема анализа. Вещество, спектр которого приведен в задании, – изопропенилацетат:

 H_3C H_2C C -O -CO $-CH_3$

Структуру определяют следующие полосы: 3110 см⁻¹ соответствует валентному колебанию (v) метилиденовой группе (= CH₂).

2989 и 2928 см⁻¹: колебания метильной группы (— СН₃).

1748 см⁻¹: v C=0 (обычно полоса поглощения карбонильной группы виниловых эфиров находится при 1760 см⁻¹). Валентные колебания карбонильных групп в обычных сложных эфирах (1735 см⁻¹) (рисунок 2.2, а) сдвинуты в сторону высоких частот по сравнению с алифатическими кетонами, т.к. в силу высокой электроотрицательности атома кислорода возникает сильный – *I* эффект, что

приводит к электронному дефициту связи, несмотря на + M сопряженного кислородного атома. В виниловых эфирах (рисунок 2.2, б) + M со стороны пэлектронов атома кислорода внутренне компенсируется перекрыванием с π электронами винильной группы, что приводит к еще большему электронному дефициту двойной связи карбонильной группы (δ):

$$\begin{array}{c} & & & & \\ - & & & \\ - & & & \\ 0 & & \\$$

a

б

Рисунок 2.2 — Структурные формулы функциональных групп сложного (а) и винилового (б) эфиров

1667 см⁻¹: v С = С, сопряжение с кислородом увеличивает интенсивность. 1428 и 1368 см⁻¹: СH₃ и CH₂.

1250 и 1200 см⁻¹: асимметричное валентное колебание = C - O - C = .

Обычная «ацетатная полоса» 1240 см⁻¹ сдвинута в сторону низких частот на 20 см⁻¹ в винилацетатах [14]. Причиной этого является уменьшение двойного характера связи, приходящегося на долю -O-C в группе -O-C=O, что соответствует приведенному выше объяснению усиления двойного характера связи карбонильной группы.

1027 см⁻¹: симметричное валентное колебание = C - O - C = .

868 см⁻¹: неплоское деформационное колебание группы = CH_2 (890 см⁻¹).

Задание 1 Определите структуру соединения C₄H₈O по приведенным на рисунках 2.3, 2.4 и 2.5 спектрам [13].



Рисунок 2.3 — У Φ спектр вещества C₄H₈O



Рисунок 2.4 — ИК спектр вещества С₄H₈O



Рисунок 2.5 — ПМР спектр вещества С₄H₈O

Задание 2 Определите строение органического соединения C_4H_6BrN , если оно имеет ИК и ПМР спектры, приведенные на рисунках 2.6, 2.7 (жидкая пленка), и известно, что в УФ области не наблюдается максимумов поглощения [13].



Рисунок 2.6 — ИК спектр вещества C₄H₆BrN



Рисунок 2.7 — ПМР спектр вещества C₄H₆BrN

Задание 3 Соединение С₃H₈O не имеет поглощения в УФ области. По ИК и ПМР спектрам (рисунки 2.8, 2.9) (жидкая пленка) определите его структуру [13].



Рисунок 2.8 — ИК спектр вещества С₃Н₈О



Рисунок 2.9 — ПМР спектр вещества С₃Н₈О

Задание 4 Соединение С₃H₈O прозрачно в УФ области. Установите его строение по приведенным на рисунках 2.10 и 2.11 ИК и ПМР спектрам (жидкая пленка) [13].



Рисунок 2.10 — ИК спектр вещества С₃Н₈О



Рисунок 2.11 — ПМР спектр вещества С₃Н₈О

Задание 5 Соединение $C_3H_7O_2N$ имеет в растворе петролейного эфира низкоинтенсивную полосу поглощения в УФ области с $\lambda_{max} == 280$ нм (lg $\epsilon = 1,34$). Его ИК и ПМР спектры приведены на рисунках 2.12, 2.13 (жидкая пленка). Установите структурную формулу этого соединения [13].



Рисунок 2.12 — ИК спектр вещества C₃H₇O₂N



Рисунок 2.13 — ПМР спектр вещества С₃H₇O₂N

Задание 6 На рисунках 2.14, 2.15 приведены (жидкая пленка) ИК и ПМР спектры соединения $C_3H_6O_2NCl$. В УФ области соединение имеет поглощение с λ_{max} =280 нм (lg ϵ = 1,48). Определите структурную формулу соединения [13].



Рисунок 2.14 — ИК спектр вещества C₃H₆O₂NC1



Рисунок 2.15 — ПМР спектр вещества С₃H₆O₂NC1

Задание 7 На рисунках 2.16, 2.17, 2.18 приведены УФ, ИК и ПМР спектры соединения C₄H₇N (жидкая пленка). Определите его структуру [13].



Рисунок 2.16 — У Φ спектр вещества C₄H₇N



Рисунок 2.17 — ИК спектр вещества С₄H₇N



Рисунок 2.18 — ПМР спектр вещества С₄H₇N

Задание 8 Соединение C₄H₇ON не имеет максимумов поглощения в УФ области. Его ИК и ПМР спектры представлены на рисунках 2.19, 2.20 (жидкая пленка). Определите строение этого соединения [13].



Рисунок 2.19 — ИК спектр вещества C₄H₇ON



Рисунок 2.20 — ПМР спектр вещества C₄H₇ON

Задание 9 Определите структурную формулу соединения C₈H₆, спектры которого приведены на рисунках 2.21 (в растворе циклогексана), 2.22 (жидкая пленка) и 2.23 [13].



Рисунок 2.21 — УФ спектр вещества С₈Н₆



Рисунок 2.22 — ИК спектр вещества С₈Н₆



Рисунок 2.23 — ПМР спектр вещества С8Н6

Задание 10 УФ, ИК и ПМР спектры соединения C₈H₁₀ представлены на рисунках 2.24 (в растворе циклогексана), 2.25 (жидкая пленка) и 2.26. Определите строение соединения [13].



Рисунок 2.24 — УФ спектр вещества С₈Н₁₀



Рисунок 2.25 — ИК спектр вещества С₈Н₁₀



Рисунок 2.26 — ПМР спектр вещества С₈H₁₀

Задание 11 УФ, ИК и ПМР спектры соединения С₈Н₁₀ приведены на рисунках 2.27 (в растворе изооктана), 2.28 (жидкая пленка) и 2.29. Определите строение соединения [13].



Рисунок 2.27 — УФ спектр вещества С₈Н₁₀



Рисунок 2.28 — ПМР спектр вещества С₈Н₁₀



Рисунок 2.29 — ИК спектр вещества С₈Н₁₀

Задание 12 Соединение С₉H₁₂ имеет УФ, ИК и ПМР спектры, представленные на рисунках 2.30 (в растворе изооктана), 2.31 (жидк. пленка) и 2.32. Определите строение этого соединения [13].



Рисунок 2.31 — ИК спектр вещества С₉H₁₂



Рисунок 2.32 — ПМР спектр вещества С₉H₁₂

Задание 13 УФ, ИК и ПМР спектры соединения С₁₁Н₁₆ представлены на рисунках 2.33 (в растворе циклогексана), 2.34 (жидкая пленка) и 2.35. Определите по ним строение соединения [13].



Рисунок 2.33 — У Φ спектр вещества С₁₁H₁₆



Рисунок 2.34 — ИК спектр вещества С11Н16



Рисунок 2.35 — ПМР спектр вещества С11Н16

Задание 14 На рисунках 2.36, 2.37, 2.38 приведены УФ, ИК и ПМР спектры соединения C₇H₈S. Определите его структуру.



Рисунок 2.36 — У Φ спектр вещества C_7H_8S



Рисунок 2.37 — ИК спектр вещества C₇H₈S



Рисунок 2.38 — ПМР спектр вещества C₇H₈S

Задание 15 На рисунках 2.39, 2.40 и 2.41 приведены ИК, УФ и ПМР спектры соединения С₇H₈O. Определите строение соединения [13].



Рисунок 2.39 — ИК спектр вещества С₇Н₈О



Рисунок 2.40 — У Φ спектр вещества С₇H₈O



Рисунок 2.41 — ПМР спектр вещества С₇Н₈О

Задание 16 На рисунках 2.42, 2.43 и 2.44 приведены УФ, ИК и ПМР спектры соединения C₈H₇OC1. Определите его строение [13].



Рисунок 2.42 — УФ спектр вещества С₈H₇OC1



Рисунок 2.43 — ИК спектр вещества С₈H₇OC1



Рисунок 2.44 — ПМР спектр вещества С₈H₇OC1

Задание 17 Установите структуру соединения C₈H₈O₂, если известны его УФ, ИК и ПМР спектры, приведенные на рисунках 2.45, 2.46, 2.47 [13].



Рисунок 2.45 — У Φ спектр вещества С $_8H_8O_2$



Рисунок 2.46 — ИК спектр вещества $C_8H_8O_2$



Рисунок 2.47 — ПМР спектр вещества $C_8H_8O_2$

Задание 18 Определите строение соединения С₆H₁₄O, ИК и ПМР спектры которого приведены на рисунках 2.48 и 2.49, если известно, что оно не поглощает в УФ области выше 200 нм [13].



7 6 5 4 3 2 7 0 Химический сдвиг, м.д.

Рисунок 2.49 — ПМР спектр вещества С₆H₁₄O

Задание 19 Соединение C₆H₁₃O₂N прозрачно в УФ области выше 210 нм. Его ИК и ПМР спектры приведены на рисунках 2.50, 2.51. Определите его строение [13].



Рисунок 2.50 — ИК спектр вещества С₆H₁₃O₂N



Рисунок 2.51 — ПМР спектр вещества $C_6H_{13}O_2N$

Задание 20 Определите соединение, содержащее натрий по приведенному на рисунке 2.52 ИК спектру [12].



Рисунок 2.52 — ИК спектр натрийсодержащего вещества

Список использованных источников

1 Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа : учеб. для вузов / Ю. А. Золотов [и др.]. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Высш. шк., 2000. — 494 с. — ISBN 5-06-003559-Х..

2 Общая характеристика физико-химических методов анализа. Спектроскопические методы анализа (тема 3) : учебное пособие [Электронный ресурс]. — Учебные курсы Института дистанционного образования Томского политехнического университета. — Режим доступа: <u>http://kurs.ido.tpu.ru/courses</u>

3 Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений : учебное пособие / А. В. Васильев, Е. В. Гриненко, А. О. Щукин, Т. Г. Федулина. — СПб.: СПбГЛТА, 2007. — 57 с.

4 Трифонов, С. В. Определение содержания основных пигментов фотосинтетического аппарата в листьях высших растений : специальный физ. практикум для магистрантов / С. В. Трифонов. — Красноярск, 2011. — Режим доступа: <u>http://www.professorjournal.ru</u>

5 Кесслер, И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе / И. Кесслер; пер. с нем. М. В. Шишкиной; под ред. М. М. Кусакова. — М.: Мир, 1964. — 286 с.

6 Кросс, А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию / А. Кросс; пер. с англ. Ю. А. Пентина. — М.: ИЛ, 1961. — 110с.

7 Карякин, А. В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях / А.В. Карякин, Г.А. Кривенцова. — М.: Наука, 1973. — 176 с.

8 Шишелова, Т. И. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах : учеб. пособие / Т. И. Шишелова, Т. В. Созинова, А. Н. Коновалова. — М. : Академия Естествознания, 2010. — 88 с. — ISBN 978-5-91327-093-1.

9 Методы ЭПР и ЯМР в органической и элементоорганической химии : электронное учебное пособие / В. К. Черкасов, Ю. А. Курский, К. А. Кожанов, М. П. Бубнов, В. А. Куропатов. — Нижний Новгород : Нижегород гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского, 2010. — 53 с. 10 ЯМР – спектроскопия : учеб. пособие // С. В. Гуденко, А. В. Максимычев, А. М. Перепухов, В. В. Родин. — М. : Можайский полиграф. комбинат, 2000. — 127 с. — ISBN 985-5-8493-0214-0.

11 Ядерная физика в Интернете // Проект каф. общей ядерной физики физ. факультета МГУ при поддержке НИИЯФ МГУ. — Режим доступа: <u>http://nuclphys.sinp.msu.ru/index.html</u>

12 Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений : практическое руководство / К. Наканиси; пер. с англ. Н. Б. Куплетской, Л. М. Эпштейна; под ред. А. А. Мальцева. — М. : Мир, 1965. — 216 с.

13 Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии : учеб. пособие для вузов / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. — М. : Высш. школа, 1971. — 264 с.

14 Джонс, Р. Н. Применение спектроскопии в химии / Р. Н. Джонс, К. Сандфори. — М.: Издатинлит, 1959. — 209 с.

Приложение А (справочное)

Справочные данные по ИК спектроскопии органических и неорганических соединений

Таблица А.1 — Граничные волновые числа и растворимость оптических материалов, применяемых в инфракрасной спектроскопии

Матариал		Растворимость в воде,
материал	т раничные волновые числа, см	г/100 мл при 20 °С
LiF	1400	0,27
CaF ₂	1000	0,0016
NaCl	500	36,0
KBr	310	65,0
KRS5 (44% TlBr + 56% TlJ)	200	0,05
KRS6 (60% TlBr + 40% TlJ)	300	0,32
Стекло	4000	0
Плавленый кварц	2700	0
Кварц	2300	0
Слюда	1900	0
Сапфир	1550	0
MgO·Al ₂ O ₃	2000	0,00062
Al ₂ O ₃	1900	0
NaF	1000	4,0
CdF ₂	950	4,5
BaF ₂	770	0,16
KCl	400	34,0
AgCl	350	0,00015
KJ	270	127,0
CsJ	165	44,0
CsBr	250	124,0 (25°C)
As ₂ S ₃	700	0,0017 (100°C)

Волновое число, см ⁻¹	Вещество	Призма
18310 - 4290	Нд (линии испускания)	LiF, SiO ₂
5435 - 5200	Н ₂ О, СО ₂ (атм.)	LiF, SiO ₂
4550 - 4120	CH ₄	LiF, SiO ₂
3900 - 3560	Н ₂ О, СО ₂ (атм.)	LiF, SiO ₂ , CaF ₂ , NaCl
3510 - 3170	NH ₃	LiF, CaF ₂
3170 - 2880	CH ₄	LiF, CaF ₂
3060 - 2725	HCl	LiF, CaF ₂ , SiO ₂
2675 - 2410	HBr	LiF, CaF ₂
2220 - 2040	СО	LiF, CaF ₂
1990 – 1360	H ₂ O, CO ₂	LiF, CaF ₂ , NaCl
1360 - 1250	CH ₄	CaF ₂
1230 - 720	NH ₃	NaCl
740 - 420	CH ₃ OH	KBr
720 - 650	СО ₂ (атм.)	NaCl
720 – 280	Н ₂ О, СО ₂ (атм.)	KBr, CsBr

Таблица А.2 — Некоторые вещества, используемые для градуировки призм

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
			Алканы		
1	Метильная группа	2960	c., 70	$\nu_{as} CH_3$	
	-CH3	2870	cp., 30	ν_sCH_3	2830-2815 в -ОСН ₃ , в
					-ОС ₂ Н ₅ отсутствует.
					2730–2820 в – NCH ₃ , в
					-NC ₂ H ₅ отсутствует.
					2820-2710 в метилен-
					диоксиде
		1460	cp. <15	$\delta_{as} CH_3$	Дублет в гем-
		1380	c., 15	$\delta_s CH_3$	диметильных группах
2	Метиленовая	1925	c., 75	$v_{as} CH_2$	
	группа –СН2–	2850	c., 45	ν_sCH_2	
		1470	cp., 8	CH ₂	1445 в циклопентанах,
				ножничное	1450 в циклогексанах
					Иногда дублет (в
					твердом состоянии)
		725-720	c., 3	(CH ₂) _n	Имеется при n≥4. Чем
				маятниковое	меньше n, тем больше
					частота. Группа имеет
					полосы веерных и
					крутильных колебаний
					около 1300
3	Метиновая	2890	сл.	v CH	Практически не
		1340	сл.	δСН	используются
4	метиленовая	742-734		CH ₂	Соответствует полосе
	-(CH ₂) ₄ -O-			маятниковое	720

Таблица А.3 – Характеристические частоты поглощения

Продолжение таблицы А.3

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
5	Изопропильная	1170	с.	скелетное	Дублет 1380 позволяет
	H ₃ C		Слабее чем		предполагать наличие
	Н ₃ С		дублет		гем-диметильной
			1380		группы
		1145			Полоса 1145 является
					плечом на полосе 1170
6	<i>трет-</i> Бутильная	1255	с.	скелетное	Положение более
	CH ₃		Слабее чем		постоянное, чем для
	H ₃ C-C-		дублет		полосы 1210
	CH ₃	1210	1380		Имеется поглощение
					также при 930-925
7	(четв. С)	1215	с. Слабее	скелетное	
	CH ₃	1195	чем		Полоса 1215 дает плечо
			дублет		на полосе 1195
	CH ₃		1380		
8	Циклопропильная	3050	cp.	$\nu_{as} CH_2$	Отсутствует, если
	H				кольцо не содержит CH ₂
	C C (H)	1020-1050	cp., 20-80	скелетное	Часто маркируется
	H H				другими сильными
					полосами (гидроксил,
					эфир и др.)
9	Эпокси-группа	3000	20-60	v CH	Сдвигается до 3040-3030
	H			метинной	при увеличении
	C_C(H)			группы	напряжения
	0				эпоксидного кольца.
		3050	30	$v_{as} CH_2$	
				метиленовой	
				группы	

Продолжение таблицы А.3

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		cm ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
10	Азириден	3050		v _{as} CH ₂	
	С-СНа				
	N				
	H				
11	Метоксиэфирная	1380-1365		$\nu_{as} \operatorname{CH}_2$	Характеризуется
	-O-C-O-CH ₃				высокой
					интенсивностью. Иногда
					дублет
12	Ацильная	1360-1355		vas CH3	Ниже, чем обычная
	-CO-CH ₃				деформационная полоса
					CH ₃ (1380), сильная и
					узкая
13	Метокси-	1440-1435		δ CH ₃	Также имеются полосы
	карбонильная				1135, 1155, 790-760
	-COOCH ₃	1365-1356		$\delta \mathrm{CH}_3$	
14	Оксометиленовая	1440-1400		δCH_2	Деформационные
	-СН2-СО-				колебания всех
					активных метиленовых
					групп проявляются в
					виде сильных узких
					полос. Аналогично для –
					СH ₂ -, -SO ₂ - и т.д.
					Интегральная
					интенсивность может
					дать число метиленовых
					групп

Продолжение таблицы А.3

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		cm ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
15	Аллильная	1445-1430		δСН	Не очень сильная.
	-CH2-C=C				Двойная связь может
	Пропаргильная				быть ароматической.
	-CH ₂ -C≡C				Еще больше снижается,
					если –СН ₂ - находится
					между двумя кратными
					связями
16	Диазометиленовая	1440-1400		δСН	Если при превращении
	$-CH_2-N^+$				амина в соль в этой
					области появляются
					новые полосы, значит,
					имеется группа – CH ₂ -N-
			Алкены		1
17	Метилиден	3080	Алкены ср. , 30	$\nu_{as} CH_2$	
17	Метилиден =CH ₂	3080 2975	Алкены ср. , 30 ср.	$ u_{as} \operatorname{CH}_{2} $ $ u_{s} \operatorname{CH}_{2} $	Полоса 2975
17	Метилиден =CH ₂	3080 2975	Алкены ср. , 30 ср.	$ u_{as} \operatorname{CH}_{2} $ $ \nu_{s} \operatorname{CH}_{2} $	Полоса 2975 перекрывается
17	Метилиден =CH ₂	3080 2975	Алкены ср. , 30 ср.	ν _{as} CH ₂ ν _s CH ₂	Полоса 2975 перекрывается поглощением алканов.
17	Метилиден =CH ₂	3080 2975	Алкены ср. , 30 ср.	v _{as} CH ₂ v _s CH ₂	Полоса 2975 перекрывается поглощением алканов. Полосы выше 3000
17	Метилиден =CH ₂	3080 2975	Алкены ср. , 30 ср.	v _{as} CH ₂ v _s CH ₂	Полоса 2975 перекрывается поглощением алканов. Полосы выше 3000 указывают на
17	Метилиден =CH2	3080 2975	Алкены ср. , 30 ср.	v _{as} CH ₂ v _s CH ₂	Полоса 2975 перекрывается поглощением алканов. Полосы выше 3000 указывают на присутствие
17	Метилиден =CH2	3080 2975	Алкены ср. , 30 ср.	v _{as} CH ₂ v _s CH ₂	Полоса 2975 перекрывается поглощением алканов. Полосы выше 3000 указывают на присутствие ненасыщенной =CH-
17	Метилиден =CH2	3080 2975	Алкены ср. , 30 ср.	v _{as} CH ₂ v _s CH ₂	Полоса 2975 перекрывается поглощением алканов. Полосы выше 3000 указывают на присутствие ненасыщенной =CH– (алкены, ароматические
17	Метилиден =CH2	3080 2975	Алкены ср. , 30 ср.	v _{as} CH ₂ v _s CH ₂	Полоса 2975 перекрывается поглощением алканов. Полосы выше 3000 указывают на присутствие ненасыщенной =СН– (алкены, ароматические соединения)
17	Метилиден =CH2 Метилиден	3080 2975 3020	Алкены ср. , 30 ср.	ν _{as} CH ₂ ν _s CH ₂	Полоса 2975 перекрывается поглощением алканов. Полосы выше 3000 указывают на присутствие ненасыщенной =CH– (алкены, ароматические соединения)
17	Метилиден =CH ₂ Метилиден =CH-	3080 2975 3020	Алкены ср. , 30 ср.	ν _{as} CH ₂ ν _s CH ₂	Полоса 2975 перекрывается поглощением алканов. Полосы выше 3000 указывают на присутствие ненасыщенной =CH– (алкены, ароматические соединения)
17	Метилиден =CH ₂ Метилиден =CH-	3080 2975 3020	Алкены ср. , 30 ср.	ν _{as} CH ₂ ν _s CH ₂	Полоса 2975 перекрывается поглощением алканов. Полосы выше 3000 указывают на присутствие ненасыщенной =CH– (алкены, ароматические соединения)
Продолжение таблицы А.3

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
19	Винильная	1645	cp., 40	ν C=C	
	R-CH=CH ₂	1860-1800	cp., 30	обертон б СН	
	(концевая	1420	cp., 10 – 20	δСН	
	винильная группа)			(неплоские)	
		Та же	срсл.		
		область,			
		что (14)-			
		(16)			
		990	c., 50	δСН	
		910	c., 110	(плоские)	
20	R	1800-1750	cp., 30	обертон δ СН	
	R	1655	cp., 35	v C=C	
	(концевая	890	c., 110-150	δСН	
	метиленовая			(неплоские)	
	группа)	1415	cp., 10-20	δ	
		Та же		СН(плоские)	
		область,			
		что (14)-			
		(16)			
21	(цис)	1660	cp., 10	v C=C	
	R R'	1415	cp., 10-20	δ	
	C-C H			СН(плоские)	
		730-675	cp., 40	δСН	В циклических
				(неплоские)	соединениях несколько
					полос равной
					интенсивности
					находятся при 800-650

No	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
22	(транс)	1675	сл.	ν C=C	
	$R_{C=C}H$				
	H R'	965	с.	δСН	
				(неплоские)	
23	(тризамещенный)	1670	срсл.	ν C=C	
	RR"				
	H R	840-800	c., 40	δСН	циклические соединения
				(неплоские)	имеют две полосы при
					850-790
24	(тетразамещенный)	1670	сл.	N C=C	Более интенсивна, если
	RR"				С=С непосредственно
	R ["] C-C R				связана с О или N
25	Диены	1650 и		ν C=C	Сопряжение мало влияет
		1600			на положение б СН
					(неплоские). Транс-
					Полоса 965 смещается
					до 990.
					<i>цис</i> -Полоса обычно
					лежит при 720, иногда в
					виде группы полос
26	Триены	1650 и		ν C=C	Иногда только одна
		1600			полоса; иногда
					дополнительное плечо
					на полосе 1650
		990	с.	δСН	Транс-цис-транс- и цис-
		960	cp.	(неплоские)	транс-транс- системы
		720			

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
27	Полиены	1650-1580		ν C=C	Широкая полоса
		990-970		δСН	При наличии транс-
				(неплоские)	двойной связи
	L	Арома	тические сое,	динения	L
28	Бензол,	~3030	≤60	v CH и	С призмой NaCl полосы
	нафталины,			составные	часто появляются только
	фенантрены и				как слабые плечи на
	другие				основной алифатической
	аналогичные				полосе v СН. В
	соединения				некоторых
					ароматических
					соединениях основное
					поглощение появляется
					ниже 3000см ⁻¹
		2000-1660	сл., ~ 5	Обертон б СН	Группа от 2 до 6 полос
		(несколько		(неплоские) и	характерна для типа
		полос)		составные	замещения.
					Маскируется сильными
					полосами С=О и др.
					Необходимы высокие
					концентрации образца
29	1,2-; 1,4-; 1,2,4–	1275-1175		δСН	1175-1125 только для
	замещенные	1175-1125		(неплоские)	1,2,4- замещения.
	бензолы	1070-1000			Для 1070-1000 - две
					полосы
30	1-; 1,3-; 1,2,3-;	1175-1125		δСН	1110-1070 отсутствует у
	1,3,5- замещенные	1110-1070		(плоские)	1,3,5- замещенных
	бензолы	1070-1000			

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
31	Бензол,	1600	Обычно	νCH	Переменная
	нафталины,	(1580),	≤100.	бензольного	интенсивность (полоса
	фенантрены и	1500	Полоса	кольца	1500 обычно сильнее
	другие	(1450)	1600 см ⁻¹		1600). Полоса 1580
	аналогичные		иногда		появляется только, если
	соединения		сильнее		бензольное кольцо
			C=C		сопряжено с
			полосы		ненасыщенной группой
					или с группой, имеющей
					свободную пару
					электронов.
					Конденсированные
					системы поглощают при
					1650-1600, 1525-1450 см ⁻
					¹ ; пиридин подобен
					бензольному кольцу
32	1,2-; 1,2,3-; 1,2,4-	1000-960		δСН	
	замещенные			(неплоские)	
	бензолы				
33	пять смежных	770-730		δСН	Появляется также в 1,3-,
	атомов водорода	(710-690)		(неплоские)	1,3,5-, 1,2,3-замещенных
					бензолах
	четыре смежных	770-735		δСН	
	атома водорода			(неплоские)	
	три смежных	810-750		δСН	
	атома водорода			(неплоские)	
	два смежных	860-800		δСН	Часто появляется при
	атома водорода			(неплоские)	820-800 см ⁻¹
	изолированный	900-860		δСН	Может быть сдвинута до
	атом водорода			(неплоские)	800 см ⁻¹

No	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
		Гру	иппы Х≡Ү, Х	=Y=Z	
34	Ацетилен	Концевое	5	$v_{as} C \equiv C$	v ≡CH появляется
	-C≡C-	положение			отчетливо при 3300 см ⁻¹
		2140-2100			
		Центральное		$v_{as} C \equiv C$	Полностью отсутствует
		2260-2190			при высокой симметрии
		700-600		δ≡СН	Редко
		1200-1300		обертон	
35	Нитрил	2260-2210	10-150	v _{as} C≡N	Полосы со стороны
	–C≡N				низких частот области
					наблюдаются при
					сопряжении с другими
					ненасыщенными
					группами или когда
					нитрил входит в
					цианамидную группу
					(N–CN)
36	Соль диазония	2260±20		$v_{as} (-N \equiv N)^+$	
	$-N_2^+$				
37	Диазокетон			$v_{as} (-N \equiv N)^+$	v C=О проявляется при
	-CO-CHN ₂	3100-2090			1645 и 1630-1605 см ⁻¹ в
	-CO-CRN ₂	2070-2060			алифатических и
					ароматических
					соединениях
					соответственно

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
38	Аллен	1950		$v_s - C = C = C$	Расщепляется при
	C=C=C				концевом положении и
					присоединении к
					электроакцепторным
					группам.
		850 (только		δ=CH	Сильнее чем 1950 см ⁻¹
		концевое		(концевое	
		положение)		положение)	
39	Изоцианат	2275-2250	c. (1200-	v _s (–N=C=O)	Очень сильная,
	-N=C=O		1300)		положение не зависит от
					сопряжения.
		1350		$v_s - N = C = O$	1350 см ⁻¹ не имеет
					практического
					применения из-за слабой
					интенсивности и
					перекрывания полосой
					CH ₂
40	Карбодиимид				
	-N=C=N				
	алифатический	2140-2130	c. (1340-	$v_s - N = C = N$	Очень высокая
			1580)		интенсивность
41	Карбодиимид				
	-N=C=N				
	ароматический	2145	c. (1380-	v_s –N=C=N	
		2115	1680)		
			ср. (400-		
			1560)		
42	Азид	2160-2120		$v_{s} N^{-} = N^{+} = N^{-}$	
	-N ₃	1340-1180			

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		cm ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
43	Тиоцианат				Сильнее, чем изоцианат
	-S-C≡N				
	алифатический	2140		v_{as} –C=N	
	ароматический	2175-2160		v_{as} –C=N	
44	Изотиоцианат				Полоса довольно
	-N=C=S				широкая, часто
	алифатический	2140-1990		$v_s - N = C = S$	расщепляется или
	ароматический	2130-2040		$v_s - N = C = S$	сопровождается
					плечами. Друние
					полосы: алиф. 1090 (с.),
					аром. 1250 (сл.) и 930
					(c.)
45	Кетен	~2150		v _s C=C=O	
	C=C=O	~1120			
46	Кетенимин	~2000		$v_s C = C = N$	
	C=C=N				
47	Двуокись	2349,3		$v_{s} O = C = O$	Сильная,
	углерода				асимметричные
	O=C=O				валентные колебания.
		720,5			Тонкая структура, все
		667,3			три полосы
					используются для
					калибровки
					спектрофотометров

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
		(Спирты и фенс	ЛЫ	
48	Состояние ОН	3640-3610	30-100	v OH	Полоса узкая. Данные
	свободное				получены в неполярных
	(мономеры)				растворителях и
					разбавленных растворах.
					Использование для
					идентификации
					гидроксильных групп
					очень эффективно
49	перв-ОН	~3640	70	νOH	Если раствор влажный,
	<i>втор-</i> ОН	~3630	60-50		то проявляется
	<i>mpem-</i> OH	~3620	45		поглощение воды при
	фенольный ОН	~3610			3170см ⁻¹
50	Межмолекулярна	3600-3500		νOH	Очень узкая полоса,
	я водородная				обычно закрывается
	связь: димеры				полимерной полосой,
					если только образование
					полимера не затруднено
					стерическими
					препятствиями.
					Поглощение, вызванное
					водородной связью с
					полярными
					растворителями, такими,
					как эфиры, кетоны и
					амины, тоже появляется
					в этой области

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
51	Межмолекулярная	3400-3200	с.	νOH	Широкая полоса. Для
	водородная связь:				твердых веществ и
	полимеры				жидкостей наблюдается
					только одна полоса, в
					разбавленных растворах
					появляется, кроме этого,
					полоса мономера
52	Кристаллизацион-	3600-3100	cpc.	νOH	Менее широкая чем в
	ная вода				(49)
53	Кристаллизацион-	1640-1615	сл.	δН-О-Н	
	ная вода				
54	Внутримолекуляр	3600-3500	50-100	νOH	Уже, чем димерная
	-ная водородная				полоса.
	СВЯЗЬ:				
	многоатомные				
	спирты (1,2-				
	диолы)				
55	π-Водородная	3600-3500		νOH	
	СВЯЗЬ				
56	Внутрикомплекс-	3200-2500		νOH	Широкая полоса. Лежит
	ные соединения				при более низких
	(образование				частотах и сильнее, чем
	внутримолекуляр-				для межмолекулярной
	ной водородной				водородной связи.
	связи с С=О, NO ₂				Иногда слабая и
	и т. д.)				широкая и проявляется
					как неразделенная
					группа полос

No	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
57	перв-ОН	1050	60-200	v CO	α-Разветвление (-15 см ⁻¹)
	втор-ОН	1100	60-200	v CO	α-Ненасыщенность
					(-30 cm ⁻¹)
	mpem-OH	1150	60-200	v CO	Образование кольца
					между а, а' (-50 см ⁻¹);
					α-ненасыщенность и α'-
					разветвление (-90 см ⁻¹);
					α- и α'-ненасыщенность
					(-90 см ⁻¹); а, а'- и а''-
					ненасыщенность (-140
					см ⁻¹)
	фенольный ОН	1200	60-200	v CO	
	Π	ростые эфир	ы и подобны	е им соединения	Я
58	Алифатическая и	1150-1070		v _{as} C–O–C	Асимметричные
	циклическая				валентные колебания
	С–О–С				С-О-С. Подобна всем
					другим полосам С-О
59	Ароматическая и	1275-1200		$v_{as} = C - O - C$	Асимметричные
	винильная				валентные колебания.
	=C-O-C				Подобна другим =С-О.
					так называемая «полоса
					1250 см ⁻¹ »
		1075-1020		$v_s = C - O - C$	Симметричные
					валентные колебания
60	Алифатическая	2830-2815		$\nu_s CH_3$	Симметричные
	метокси-группа				валентные колебания
	-OCH ₃				СН3. Отсутвует в
					$-OC_2H_5$

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
61	Ароматическая	2850		vs CH3	Имеются следующие
	метокси-группа				полосы с
	-OCH ₃				нехарактеристичным
					положением: 3000, 2950,
					2915 см ⁻¹ . Проявляются
					в виде триплета
62	Диоксиметилен	2780		$\nu_s CH_2$	Полоса 720 см ⁻¹ часто
		925		νС–О	проявляется как плечо
	H_2C	720			на другой сильной
					полосе. Наблюдаются
					также следующие
					полосы: 3010, 2950, 2910
					(др. ν СН); 1480 (δ СН);
					1250, 1130 (v
					(=C-O-C))
63	Кетали, ацетали:	1200-1040		ν O–C	Группа из 4 или 5 полос
	С-О-С-О-С				
	(алифатические и				
	циклические)				
64	Спирокетали	1350-650			Много
	стероидных				характеристических
	сапогенинов				резких полос
65	Перекиси				Обе полосы слабые и
	С-О-О-С				определить их трудно.
	Алифатические	890-820		ν С-О-О-С	
	Ароматические	1000		ν С-О-О-С	
66	-О-О-Н	3450		ν О–О–Н	
67	Озониды	1060-1040			

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
68	Эпокси-группа	3000	40	νCH	Эпоксиметиновая
					группа ациклических
					соединений и
					ненапряженных колец.
	0	3040	20	νCH	Эпоксиметиновая
					группа напряженных
					колец.
		3050	30	v CH ₂	Метиленовая группа
					концевых эпокси-колец.
		1250		v _s (эпокси-	Симметричные
				кольца)	валентные колебания
					кольца.
		950-810		v _{as} (эпокси-	Асимметричные
				кольца)	валентные колебания
					кольца.
		900-800		v (эпокси-	Каждая из полос
		или		кольца)	появляется в
		1000-1035			зависимости от
		(эпокси-			положения эпокси-
		группа в			кольца (при этом полоса
		стероидах)			1250 см ⁻¹ отсутствует)
69	-CO-O-O-CO-				
	Алифатические	1820-1810	ν		Две полосы
		1800-1780			
	Ароматические	1805-1780	ν		Две полосы
		1785-1755			
		Ами	ны и соли ам	мония	
70	Первичные амины				
	R-NH ₂ и	~3500	сл. в R-NH ₂	v_s и v_{as}	
	Ar–NH ₂	~3400			

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
71	Вторичные амины				
	R–NH–R	3350-3310	сл.	v _s N–Н и	Особенно слаба в N-
				$\nu_{as}N$ –H	гетероциклических
					соединениях, например
					в пиперидине
72	Вторчные амины	3450	30-40	ν _s N–H и	
	Ar–NH–R			v _{as} N–H	
73	Пирролы, индолы	3490	150-300	ν _s N–H и	Положение и
	и др.			ν_{as} N–H	интенсивность
					характеристичны
74	Имино-группа	3400-3300		v _s N–Н и	Полоса v С=N
	C=NH			$\nu_{as}N$ –H	расположена при 1690-
					1640 см ⁻¹
75	Первичные и				Положение мало
	третичные	1230-1030	cp.	ν_s C–N и	отличается от валентных
	алифатические			ν_{as} C–N	колебаний С-С, а
	амины				интенсивность
	R-N H(R)				значительно выше
	H(R)				благодаря полярности
					связи С–N. В трет-
					аминах наблюдается две
					полосы. В циклических
					аминах полосы лежат в
					нижнем пределе
					указанной области

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
76	Первичные и	1360-1250	с.	v(C–N)	С _{аром} N валентные.
	третичные				Высокая частота
	ароматические				вызвана увеличением
	амины				двойного характера
	Ar - N H(R)				связи
	H $H(R)$	1280-1180	cp.	v C–N	С _{алиф} N валентные
77	Первичные амины	1640-1560	ccp.	δ Ν–Η	Плоские
	$-NH_2$				деформационные
					колебания,
					соответствующие
					ножничным CH ₂ ,
					одинаковы в R–NH ₂ и
					Ar-NH ₂ . Отсутствуют в
					трет-аминах
		900-650	cp.	δ Ν–Η	Неплоские
			(широкая)		деформационные
					колебания,
					соответствуют
					крутильным СН ₂ , полоса
					довольно
					характеристична
78	Вторичный амин	1580-1490	сл.	δ Ν–Η	Полоса трудно
	-NH-				определяется, особенно
					в Ar–NH–, где она
					маскируется
					ароматической полосой
					1580 см ⁻¹
79	Катион аммония	3300-3030	с. (широкая)		
	$\mathrm{NH_4}^+$	1430-1390	с.		

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
80	Алкиламмоний	~3000	с.(широкая)	$\nu_{as} \operatorname{NH_3}^+$	Сильно перекрываются
	$-NH_3^+$			И	полосой v СН. Обычно
				$\nu_s {\rm NH_3}^+$	называется
					«аммонийной полосой».
		~2500	cp.	$v_{as} \operatorname{NH_3}^+$	Одна или несколько
				И	(обертоны, составные
				$\nu_{s} \operatorname{NH_{3}^{+}}$	частоты)
		~2000	cp.	$v_{as} \operatorname{NH_3}^+$	Иногда отсутствуют
				И	(обертоны, составные
				$\nu_s {\rm NH_3}^+$	частоты)
		1600-1575	с.	$\delta_{as} \mathrm{NH_3}^+$	
		1500		И	
				$\delta_s {\rm NH_3}^+$	
81	$-NH_2^+$	2700-2250	с.	$v_{as} \operatorname{NH_2}^+$	Широкая полоса или
				И	группа довольно узких
				$\nu_s {NH_2}^+$	полос. Отделение от
					полос v СН не такое
					четкое как для трет-
					аминов. «Аммонийная
					полоса»
		2000	cp.	$v_{as} \operatorname{NH_2}^+$	Большей частью
				И	отсутствует
				$\nu_s \ N{H_2}^+$	
				(обертоны,	
				стоставные	
				частоты)	
		1600-1575	cp.	$\delta \mathrm{NH_2}^+$	
1	1	1			1

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
82	$-\mathrm{NH}^+$	2700-2250	с.	$\nu \mathrm{NH}^+$,	Широкая полоса или
				обертоны	группа довольно узких
					полос. Одна относится к
					ν NH ⁺ , друге являются
					обертонами или
					составными полосами.
					Четко отделены от
					полосы v СН.
83					Четвертичные
	N N				аммониевые соли не
					имеют характерис-
					тичных полос
84	Ненасыщенные	2500-2300	с.	v N–H	Широкая полоса или
	амины				группа довольно узких
	(ароматические				полос. Отделена от v
	амины)				СН отчетливее, чем в
					солях трет-аминов.
	H-N=C +				«Аммонийная полоса»
		2200-1800	cp.	v N–H	«Полоса солей иминов».
					Одна или несколько
					полос. Это отличие от
					солей трет-аминов
		~1680	cp.	ν C=N ⁺	На 20-50 см ⁻¹ выше, чем
					свободная v C= N (1690-
					1640 см ⁻¹)
85	Свободный	~1660		v C=N	
	гуанидин				

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
86	Соли гуанидина	~3300		v NH	Широкая полоса. v NH
	N +				проявляется в области
	C-N				свободной амино-
					группы, а не в
					аммонийной области.
					Это подтверждает
					предположение о том,
					что положительный
					заряд локализован на
					центральном атоме С, а
					не распределен на
					атомах N.
87	Гидрохлориды				
	гуанидина:				
	- монозамещенные	1660 и	с.	$\nu C = N^+$	«І полоса гуанидиния» и
		1630			«II полоса гуанидиния»
	- дизамещенные	1680 и	c.	$\nu C = N^+$	
		1595			
	- тризамещенные	1635	c.	$\nu C = N^+$	Только одна полоса
88	Ar–NH–CH ₃ и				Появление данных
		2820-2815	15-40	группа полос	полос связано со
				на низко-	свободной электронной
				частотной	парой азота. В солях
89	R–NH–CH ₃	2805-2780	100-170	стороне	исчезают.
90	Ar–N(CH ₃) ₂	2800	60-70	полосы v СН	
91	$R-N(CH_3)_2$	2825-2810	100-180		Три полосы
		2775-2765	125-215		
		2730	25-45		

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
		Kap	обонильные гр	уппы	
92	Кето-группа	1715	300-600	ν C=O	Иногда появляется
	-СО-				обертон около 3400 см ⁻¹
		1100 алиф.	50-150	δ (C–C–C)	Одна или несколько
		1300 аром.			полос. Вызвана
		1			деформационными
					колебаниями С–С–С
93	α.β-	1675	cp.	ν C=O	v C=C в s-шис-форме
	Ненасышенные	1650-1600	·r·	v C=C	может быть смешена
					ниже 1600 см ⁻¹ и
					интенсивность
					становится сравнимой с
04	Ar CO	1600		NC-0	
94	AI-CO-	1090		v C-0	и Марафактор и
					стерическому эффекту
0.5	0 8	1665			заместителеи
95	α,β-; γ,δ-	1665		v C=0	
	ненасыщенные				
	α,β-; α ,β -				
	ненасыщенные				
	Ar–CO–Ar				
96	>-CO-R	1695		ν C=O	Сопряжение с
					трехчленным циклом
					снижает частоту
					примерно на 20 см ⁻¹
97	7-членный и	1705		v C=O	
	больше				

Продолжение таблицы А.3

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
98	6-членный	1715		ν C=O	Сдвиг, вызванный
99	5-членный	1745		ν C=O	сопряжениями с
					ненасыщенными
					группами такой же, как в
					алифатических кетонах
100	4-членный	1780		ν C=O	
101	α-галоген	1780 (сдвиг			Сдвиг к высоким
		от 0 до +25			частотам тем больше,
		см ⁻¹)			чем меньше угол между
					С=О и С-Х. Сдвига нет,
	(A-1 alloi CH)				если угол превышает
					90°. Для насыщенных
					алифати-ческих и
					циклических кетонов:
					-Cl от 0 до +25 см ⁻¹ ;
					-Br от 0 до +20 см ⁻¹ ;
					-I от 0 до $+10$ см ⁻¹ .
102	- CO – CO –	1720		ν C=O	Вызвана
					асимметричными
					валентными
	(mngue honya)				колебаниями двух С=О.
	(тринс-форма)				симметричные
					валентные колебания не
					активны в ИК.
103	= C - C'	1675	с.	v _{a s} C=O	
	HOO	1650		v C=C	

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
104	-СХ2-СО- и	1780 (сдвиг			Влияние отдельных
	-СХ-СО-СХ-	от 0 до +45			галогенидных
	(Х-галоген)	см ⁻¹)			заместителей аддитивно.
					Атомы Сl,
					расположенные в одной
					плоскости с С=О (по обе
					стороны), вызывают
					сдвиг на + 45 см ⁻¹ . При
					наличии несколькольких
					конформеров появляется
					несколько полос (для
					каждого).
					Интенсивность зависит
					от условий измерения.
105	- CO – CO –	1760 и 1730		v _{as} C=O	В 6-ти членном кольце
				(vs С=О в ИК	
		1775 и 1760		неактивны)	В 5-ти членном кольце
	(<i>цис</i> -форма)				
106		~1720		v C=O	Иногда дублет
		1650		v C=O	
		(свобод.)			
	$-C \stackrel{\uparrow \downarrow}{=} C - C$	1615 (при		v C=0	
	HO NO				
	(NH ₂)	внутримол			
		скулярной			
		водородно			
		и связи)			
107		1005		v U-U	
107	-C = C - C	1640		v C=O	
	R-O O	1602		v C=C	

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
108	орто-	1630		ν C=O	Подвержена влиянию І-
	-CO-C ₆ H ₄ -OH				и М- эффектов и
	(или NH ₂)				стерическому эффекту
					заместителей
109	1,4-хиноны	1675		v C=O	Подвержена влиянию М-
	1,2-хиноны				эффекта заместителя
		1600		v C=C	При наличии пери ОН-
					проявляется сильная
					полоса при 1630 см ⁻¹ , а
					полоса 1675 см ⁻¹ сильно
					ослабляется
110	Прочие хиноны	1645		ν C=O	
111	Тропон	1650		ν C=O	В тропонах с
					внутримолекулярной
					водородной связью
					1600 см ⁻¹ .
112	Альдо-группа	2820, 2720		νCH	Для группы СНО и
	-СНО				обертон или составная
					частота
		1725		ν C=O	Кроме этого несколько
					полос при 1400-1000
					см ⁻¹ , не имеющих
					практического значения
113	α,β-	1685		ν C=O	
	Ненасыщенные				
	альдегиды				
114	α,β-; γ,δ-				
	Ненасыщенные	1675		ν C=O	
	альдегиды				

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
115	Ar–CHO	1700		ν C=O	
116	Карбоксильная				Данные обычно для
	группа				димеров, так как
	-СООН				водородная связь
					необычайно сильна.
					Димеры существуют и в
					газовом состоянии
		3000-2500		νOH	Очень характеристична.
		3550			Группа небольших
					полос. Наиболее
					высокочастотная полоса
					вызвана v ОН, остальные
					составные частоты. В
					мономерах – 3550 см ⁻¹
		1760	Достигает	ν C=O	Значительно сильнее
		(моном.)	1500		кетонной vC=O. Две
		1710(диме			полосы можно видеть в
		p)			газах и растворах.
	0H-O	1420	с.	$\delta_{плоские} \ OH$	Обе полосы обязаны
	0-н0	1300-1200		ν C=O	взаимодействию между
		920	cp.	$\delta_{\text{неплоские}}$ ОН	плоскими
					деформационными
					колебаниями О–Н и
					валентными
					колебаниями С-О
					димеров

Продолжение таблицы А.3

No	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
117	С=С-СООН и	1720		ν C=O	
	Ar–COOH	(моном.)			
		1690(димер)			
118	α-галоген	1690 (сдвиг			Для α-F около +50 см ⁻¹
		на +10-20			
		см ⁻¹)			
119	Карбоксилаты	1610-1550		v _{as} С–О и	Асимметричные и
	-COO ⁻	И		v _s C–O	симметричные
		1400			валентные колебания
					С–О в группе
					[] б∫. При
					нейтрализации кислоты
					и образовании
					неорганической соли
					вместо двух появляются
					пять характеристических
					частот.
120	Сложные эфиры	1735	500-1000	ν C=O	Интенсивность средняя
					между кетоном и
					карбоксилом
		1300-1050			Две полосы
121	H–CO–OR	1180		ν С–О	
122	CH ₃ COOR	1240		ν С–О	
123	R–CO–OR	1190		νС–О	
124	R-CO-OCH ₃	1165		ν С–О	
125	-C=C-CO-O-	1720		ν C=O	Сдвиг, вызванный
					сопряжением
					ненасыщенной группой
					сравнительно мал

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
		1300-1250	0.C.	ν С–О	
		1200-1050	c.		
126	ArCOO	1720		v C=O	
		1300-1250	0.C.	ν С–О	
		1180-1100	c.	νС–О	
127	-CO-O-C=C-	1760		ν C=O	
		1690-1650	с.	ν C=C	Может сдвигаться до
					1715 см ⁻¹
128	СН ₃ СООС=С	1210	0.C	ν С–О	
129	α-галоген	1210 (сдвиг			Сдвиг зависит от
		+10-40 см ⁻¹)			электроотрицательности
					и числа α-галогенидных
					атомов
130	Ar-CO-O-Ar	1735		ν C=O	
131	α-кетоэфиры	1745		ν C=O	
132	β-кетоэфиры	Кето: 1735		ν C=O	
		Енол: 1650		ν C=O	
		1750			β-кетогруппа
		1630		v C=C	Широкая полоса
133		1735		ν C=O	Такая же, как в
					алифатических сложных
					эфирах
134		1720		ν C=O	Такая же, как в
					алифатических сложных
					эфирах
135		1760		v C=O	Такая же, как в
		1685		ν C=C	алифатических сложных
					эфирах

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
136	-0	1770		ν C=O	
	0				
137	0	1750		ν C=O	
	0	1785 и 1755		ν C=O	Если есть α-Н
		(дублет)			
138	0	1770		v C=O	Зависит от полярности
					растворителя, М- и
	O $\left[\right]$				других эффектов
					заместителя в
					ароматическом кольце.
139	0	1880	с.	ν C=O	Полоса не расщеплена в
	0				противоположность α,β-
					ненасыщенным ү-
					лактонам
		1660	с.	v C=C	
140	Ангидриды	1820 и 1760	относитель	ν C=O	Обычно разница между
	кислот	(две	ная		полосами около 60 см ⁻¹ (в
	0_0_0	полосы)	интенсивно		зависимости от типа
			сть		соединения может
			изменяется		меняться от 35 до 90 см ⁻¹)
		1300-1050	с.		1-2 сильные полосы,
					вызванные группой
					С-О-С
	Акриловый или	1785 и 1725		ν C=O	
	бензойный				
	6-членные	1800 и 1750		ν C=O	Δ С=О, 50-70 см ⁻¹

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
	α,β-ненасыщенные	1780 и 1735		ν C=O	Δ C=O, 45 см ⁻¹ при эндо-
	6-членные				и 75 см ⁻¹ при
					экзодвойной связи
	5-членные	1865 и 1785		ν C=O	Δ С=О, 80 см ⁻¹
	Малеиновый	1850 и 1790		ν C=O	Δ C=O, 60 см ⁻¹ . Полоса
					1790 см ⁻¹ расщепляется
					и становится подобной
					(136).
	Фталевый	1850 и 1770		ν C=O	Полоса 1770 см ⁻¹
					расщепляется и
					становится подобной
					(136)
141	Перекиси	1815 и 1790		ν C=O	
	-CO-O-O-CO-	(алкил)			
		1790 и 1770		ν C=O	
	0 0 0	(арил)			
142	Галогенангидриды	1800		ν C=O	Значения для –СОСІ,
		(насыщ.)			небольшая полоса также
		1780-1750		v C=O	при 1750-1700 см ⁻¹ :
		(ненасыш)			$-COF$ BUILLE -COBr μ -
	(л-галоген)				COI HUME

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
143	Карбонаты				
	-0-C0-0-				
	Насыщенные	1750		ν C=O	
		1250	c.	v C=O	
		1000	сл.	v C=O	
	Ненасыщенные	1770		ν C=O	
		1250	c.	ν C=O	
		1160	cp.	v C=O	
144	Амиды				ИК спектры амидов
	-CO-N				сложные, но
					всесторонне изучены.
					Приведены данные для
					свободного и
					ассоциированного
					состояний
	Первичные				
	,0				
		3500, 3400		ν NH	Две полосы
	Срободице	1690		ν C=O	«I Амидная полоса»
	Свооодныс	1600		δ ΝΗ	«II Амидная полоса»

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
144	Ассоциированные	3050-3200		v NH	Несколько полос.
		1650		ν C=O	«I Амидная полоса».
		1640		δ ΝΗ	«II Амидная полоса».
					В твердом состоянии
					имеет две сильные
					полосы при 1650-1640
					см ⁻¹ , но «І полоса»
					сильнее. В
					концентрированных
					растворах могут
					появиться все четыре
					полосы свободных и
					связанных групп
	Вторичные				
	R				
	Свободные:				
	RH	3440		v NH	
	O R	1680		v C=O	«I Амидная полоса»
		1530		δ ΝΗ	«II Амидная полоса»
	$ \stackrel{\mathbf{K}}{\longrightarrow} \stackrel{\mathbf{K}}{$	1260		ν C- N	«III Амидная полоса»
	O´ `R				

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
144	Ассоциированные:	3300		v NH	Полоса обязана лактим-
	N-HO				дактамным таутомерам
					транс-изомера
	UN	3175		v NH	Димерный лактам
	(димерный лактам)	3070		v NH	(природа полосы точно
					не установлена)
		1655		ν C=O	«І Амидная полоса».
		1550		δ ΝΗ	«II Амидная полоса».
		1300		v C- N	«III Амидная полоса».
					В концентрированных
					растворах могут
					появиться полосы и
					свободных, и
					ассоциированных форм
	Третичные				Т. к. водородная связь
					отсутствует, положение
					полосы в свободном
					состоянии лишь немного
	Свободные	1650		ν C=O	выше
	Ассоциированные	1650		ν C=O	
145	R-CO-N-C=C-	Сдвиг на		ν C=O	Более сильный сдвиг
		+15 см ⁻¹			происходит при
		относитель			перекрывании
		но 1680 см ⁻¹			<i>π</i> -электронов N, C=C и
					C=O
146	C=C-CO-N	Сдвиг на		v C=O	На С=С влияет только
		+15 см ⁻¹			(-)І-эффект из-за
		относитель			резонанса внутри
		но 1680 см ⁻¹			амидной группы

Продолжение таблицы А.3

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
147	C=C-CO-N-C=C	Сдвиг на		ν C=O	
		-15 см ⁻¹			
		относитель			
		но 1680 см ⁻¹			
148	-CO-NH-X	1705(своб.)		ν C=O	
	(Х - галоген)				
149	α-галоген	Сдвиг на			Зависит от
		величину			электроотрицательности
		от +5 до			и числа α-атомов
		+50 см ⁻¹			галогена
		относи-			
		тельно			
		1705 см ⁻¹			
150	Н	1670		ν C=O	«II Амидная полоса»
	/N				отсутствует, однако она
					имеется в 9- (и более)
					членных лактамах.
					Слегка смещена в
					высокочастотную
					область в α,β-
					ненасыщенных
					соединениях
151	R	1640		ν C=O	Сдвиг на +20 см ⁻¹ при
		(своб.)			наличии α,β-
					ненасыщенности.
					Смещена в
					высокочастотную
					область в N-мостиковых
					системах

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
152	/	~1700(своб.)		ν C=O	Смещена в
	N´ N				высокочастотную
					область в N-мостиковых
153		1745(своб.)		ν C=O	системах
	N				
	°O				
154	Циклические				
	имиды				Обычно более
	6-членные	1710		ν C=O	низкочастотная полоса
		1700			сильнее
	α,β-	1730 и 1670		ν C=O	
	ненасыщенные 6-				
	членные				
	5-членные	1770 и 1700		ν C=O	
	α,β-	1790 и 1710		ν C=O	
	ненасыщенные 5-				
	членные				
155	R–NH–C–NH–R	1660		ν C=O	
156	Циклические				
	уреилы				
	б-иленные	1640		v C=O	
		1070			
	5 1110111110	1720		NC-0	
	э-членные	1720		v U-U	

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
157	Уретаны				
	R–O–CO–N	1740-1690		ν C=O	
		~ 1720		v C=O	Монозамещенные
					производные
		~ 1700		v C=O	<i>Ди</i> замещенные
					производные.
		«II Амидная		v NH	Как для первичных и
		полоса»			вторичных амидов.
158	R–CO–SH	1720		v C=O	
159	R–CO–SR'	1690		ν C=O	
160	Ar–CO–SR	1665		ν C=O	
161	R–CO–S–Ar	1710		ν C=O	
162	ArCOSAr	1685		ν C=O	
		Нитрогруп	па, нитрозогр	уппа и другие	
163	0				
		1650-1500		ν_{as}	
164	•0				
104		1270 1250			
	× O	1570-1250		vs	
165	Нитраты	1640-1620		ν N=O	
	O–NO ₂	870-855		ν O–N	
		1285-1270			
		760-755		δ O=N=O	Неплоскостные
					деформационные
		710-695		δ O=N=O	колебания

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
166	Нитро-группа	1560 и	0.C.	ν N=O	Очень сильные. В
	C–NO ₂	1350			нитробензолах (1527 и
					1348 см ⁻¹ для C ₆ H ₅ NO ₂)
					на v _{as} влияют <i>I</i> - и <i>М</i> -
					эффекты (1550 – 1515
					cm^{-1}), на v_s влияет
					копланарность
					нитрогруппы и
					бензольного кольца.
		870		v (C–N)	Валентные колебания
					С-N. В ароматических
					нитросоединениях
					неплоские б СН могут
					быть сдвинуты к более
					высоким частотам
		610		δ C–N–O	
167	Нитрамины	1630-1550			
	N–NO ₂	1300-1250			
168	Нитрозо	1600-1500		v N=O	Подвержена влиянию І-
	C–N=O				и М-эффектов
					заместителей
		~1500		ν N=O	Ароматическая
					нитрозогруппа
		~1550		ν N=O	<i>Трет</i> -алифатическая
					нитрозогруппа
169	Нитрозамины	1500-1430		ν N =O	
	N-N=O				

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
170	Нитриты	1680-1610		v N–O	Две полосы. Более
	O-N=O				высокочастотная
					относится к транс-
					форме, более
					низкочастотная к цис-
					форме
		815-750		ν O–N	Деформационные
		690-620		δ (O–N=O)	колебания О-N=О цис-
		625-565		δ (O–N=O)	и транс- форм
					соответственно
171	Оксим	3650-3500		νOH	Смещается в сторону
	C=N-OH				низких частот при
					образовании водородной
					Связи
		1685-1650		v C=N	Положение зависит от
					напряжения в кольце
		960-930		ν N–O	В монооксиме хинона
					смещается до 1075-975
					см ⁻¹
172	N-оксид	970-950	0.C.	v N–O	
	N→O	(алиф.)			
		1300-1200	0.C.	v N–O	
		(аром.)			
173	Азокиси	1310-1250	с.	v N–O	
	N–N→O				

No	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		cm ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
174	Органические				
	нитраты	1410-1340		v NO ₃ -	
	-NO ₃ ⁻	860-800		δ Ο–Ν–Ο	
	I	Гетероц	иклические с	оединения	I
175	Фураны	3165-3125		vCH	Подобно другим
					ароматическим
					соединениям
	(бензофураны	~1565		ν C=C	Переменная
	аналогичны)	~1500			интенсивность
		1030-1015		v =COC	
		885-870		δСН	Узкая и наиболее
					характеристичная
		800-740		δСН	Широкая, проявляется в
					широком интервале
					частот, иногда
					расщепляется
176	Пирролы	3490		v NH	Довольно узкая и
	H				характеристичная.
					Снижается примерно на
					90 см ⁻¹ при образовании
	(индолы				водородной связи
	аналогичны)	3125-3100	сл.	v C=C	Две полосы
		1600-1500			
		(две)			

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
177	Тиофены	3125-3050		v CH	Положение
	S				характеристично
		~1520		ν C=C	Проявляются отчетливее
		~1040			при сопряжении с
					другими группами
		750-690		ν C=C	Самая сильная из полос
					тиофена, сдвигается в
					сторону высоких частот
					при наличии
					электроноакцепторных
					групп
178	α-пироны	1740-1720		ν C=O	Часто расщеплена.
					Значительно смещается
	×0				под действием
	(кумарины и				заместителей
	изокумарины	1650-1620		v C=C	Используются для
	аналогичны)	1570-1540			подтверждения наличия
					пиронового цикла
179	ү-пироны	1680-1650			Расщепляется редко.
					Заместители не сильно
					влияют на положение
	(хромоны				полосы
	аналогичны)	1650-1600		ν C=C	Используются для
		1590-1560		v C=C	подтверждения наличия
					пиронового цикла
180	ү-пиридоны	1650-1630		vC=O	При ассоциации
					несколько сдвигается в
					сторону низких частот.
	(ү-хинолоны				
	аналогичны)				
Продолжение таблицы А.3

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание	
групп		см ⁻¹	ность,			
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹			
181	α-пиридоны	3200-2400		v NH (ассоц.)	Сложная форма, широкая	
	0=<	3400		v NH	Узкая полоса мономера	
	(α-хинолоны			(свобод.)	в разбавленных	
	аналогичны)				растворах	
		1690-1650		vC=O	При ассоциации	
					несколько сдвигается в	
					сторону низких частот	
182	ү-тиапироны	1610			Очень широкая и	
	s				интенсивная.	
Группы, содержащие серу (связь между С, S, H)						
183	-SH	2600-2550	сл.	ν S–H	Слабее полосы ОН	
184	C–S	800-600	сл.	v C–S	Одинакова для C–S	
					меркаптанов,	
					сульфоксидов и т.д.	
185	S–S	550-450	сл.	v S–S		
186	S-CH ₂	2700-2630		v CH ₂		
		~1420				
187	S-CH ₃	~1325		δСН	Значительно слабее чем	
					δ СН в ССН ₃ .	
188	C=S	1200-1050	с.	v C=S	Зависит от І- и М-	
					эффектов заместителей	
					и напряжения цикла.	

Продолжение таблицы А.3

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание
групп		см ⁻¹	ность,		
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹		
189	Тиоуреиды	~3400		v NH	
	(тиолактамы)	(раств.)			
	S	~3150		v NH	
	C-N	(тверд.)			
		1550-1460	0.C.		Соответствует «II
					амидной полосе»
		1300-1100	с.	v C=S	Соответствует «І
					амидной полосе»
		~1300		v NH	Соответствует «III
					амидной полосе»
190	Связь между S, O	900-700		ν S–Ο	
		1200-1040		v S=O	Все полосы
		1400-1310		$v SO_2$	интенсивные
		1230-1120		$v SO_2$	
191	Сульфоксид				Смещается на 10 – 20
	R-S=O	1060-1040	300	v (S=O)	см ⁻¹ в сторону низких
					частот при сопряжении
					и образовании
					водородных связей.
					Если группа связана с
					галогеном или
					кислородом, полоса
					смещена в сторону
					высоких частот
192	Сульфиновые				
	кислоты	~1090	с.	v S=O	
	R–SO–OH				
193	Сульфинаты	1135-1125	с.	v S =0	
	R-SO-OR'				

Продолжение таблицы А.3

N⁰	Группа	Полоса,	Интенсив-	Отнесение	Примечание		
групп		см ⁻¹	ность,				
			моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹				
194	Эфиры сернистой	~1200	с.	v S =O	Более интенсивна чем		
	кислоты				(191) – (193)		
	R-O-SO-O-R'						
195	Сульфоны	1350-1310		$v_{as} SO_2$	Часто расщепляются на		
	R-SO ₂ -R'	1160-1120		$\nu_s \: SO_2$	несколько полос.		
					Сопряжение и характер		
					цикла не влияют на		
					полосы		
196	Сульфонамид	1370-1330		$v_{as} SO_2$			
	O II	1180-1160		$\nu_s \: SO_2$			
	R-S-N						
	0						
197	Сульфокислоты	1260-1150	с.	v_{as} SO2	В солях область		
	R–SO ₂ –OH	1080-1010	с.	$v_s SO2$	поглощения та же самая.		
		700-600		v S-O			
198	Сульфонаты	1420-1330	с.	$v_{as} SO_2$			
	R–SO ₂ –OR'	1200-1145	с.	$\nu_s \: SO_2$			
199	Сульфаты	1440-1350		$\nu_{as} SO_2$			
	R-O-SO ₂ -OR'	1230-1150		$\nu_s SO_2$			
200	Сульфохлорид	1370-1365		$\nu_{as} \operatorname{SO}_2$			
	R–SO ₂ –X	1190-1170		$\nu_s SO_2$			
Группы, содержащие фосфор							
201	Р–Н	2440-2350	cp.	ν P–H	Узкая полоса		
202	Р-С	750-650		ν Р–С			
203	Р-О-Салкил	1050-1030		ν С–О	Очень интенсивна		
	Р-О-СН3	1189		ν Р–О	Узкие, малоинтенсивные		
	P-O-C ₂ H ₅	1160		ν Р–О			
204	Р-О-Сарил	1240-1190	0.C.	ν С–О			
		1160		ν P–Ο	Узкая, малоинтенсивная		

Группа № Полоса, Интенсив-Отнесение Примечание см⁻¹ групп ность. моль⁻¹·л·см⁻¹ 205 P=O 1300-1250 v P=O c. 206 P=S 800-650 v P=Sсл. 207 P-O-P 970-910 Иногла широкая. имеется В пирофосфатах; расположена в области поглощения других Р-связей 208 νOH 2700-2560 Полоса свободной ОН P^{//O} (3600) не проявляется ЮН при разбавлении 1240-1180 v P=O Сильнее, чем поглощение Р=О (205) 209 Органические связь Р-О-С, область фосфаты: поглощения идентична 1180-1150 v P–O алкилзамещенные (203) 1080 ν С–О v C–O 1090-1040 арилзамещенные

Продолжение таблицы А.3

Таблица А.4 – Валентные колебания связей (С-Hal) и неорганических солей

Связь (группа)	Полоса, см ⁻¹	Интенсивность колебаний
C – F	1400-1000	0.C.
C – Cl	800-600	C.
C – Br	600-500	с.
C – I	500	C.
CO_3^{2-}	1450-1410	0.C.
	880-860	cp.

Продолжение таблицы А.4

Связь (группа)	Полоса, см ⁻¹	Интенсивность колебаний
SO_4^{2-}	1130-1080	0.C.
	680-610	ср. – сл.
NO ₃	1380-1350	0.C.
	840-815	cp.
NO ₂	1250-1230	0.C.
	840-800	сл.
	1380-1320	
$\mathrm{NH_4}^+$	3300-3030	0.C.
	1430-1390	с.
Различные силикаты	1100-900	с.
PO ₄ ³⁻		
HPO_4^{2-}	1100-1000	с.
H ₂ PO ₄		
CN ⁻		
SCN	2200-2000	с.
OCN ⁻		

Приложение Б (справочное)

Справочные данные по ПМР спектроскопии органических соединений

Таблица Б.1 – Химические сдвиги δ (миллионные доли) протонов некоторых групп, полученные по результатам ЯМР

Протон	δ, м.д.	Протон	δ, м.д.
протоны метильной группы		-C-CH ₂ -C=C-CO	2,4
СН3-С	0,9	-C=C(CH ₂)-CO	2,4
CH ₃ -C-C=C	1,1		
СН3-С-О	1,4		
CH ₃ -C=C	1,6	CH ₂	5,9
CH ₃ -Ar	2,3	0	
CH ₃ -CO-R	2,2		
CH ₃ -CO-Ar	2,6	Ν	
CH ₃ -CO-O-R	2,0	CH ₂	0.3
CH ₃ -CO-O-Ar	2,4		0,5
CH ₃ -CO-N-R	2,0	0	
CH ₃ –O –R	3,3	CH ₂	2,6
CH ₃ –Oar	3,8		
CH ₃ -O-CO -R	3,7	протоны метиновой группы	1
CH ₃ -N	2,3		1.5
CH ₃ -N ⁺	3,3	С—СН—С	1,5
CH ₃ -S	2,1	то же (мостиковый)	2,2
CH ₃ -C-NO ₂	1,6	-С-СН-С-О	2,0
СН3-С=С-СО	2,0	-CH-Ar	3,0
-C=C(CH ₃)-CO	1,8	-C-CH-CO-R	2,7
протоны метиленовой группы		-C-CH-O-R	3,7
-C-CH ₂ -C	1,3	-С-СН-О-Н	3,9
то же (циклич.)	1,5	-C-CH-O-CO-R	4,8
-C-CH ₂ -C-C=C	1,7	-C-CH-N	2,8
-С-СН2-С-О	1,9	-C-CH-NO ₂	4,7
-C-CH ₂ -C=C	2,3		07
-C-CH ₂ -Ar	2,7		0,7

Продолжение таблицы Б.1

Протон	δ, м.д.	Протон	δ, м.д.		
-C-CH ₂ -CO-R	2,4	0			
-C-CH ₂ -CO-O-R	2,2	СН—	3,1		
-C-CH2-O-R	3,4				
-С-СН2-О-Н	3,6	другие группы			
-C-CH ₂ -OAr	4,3				
-C-CH ₂ -O-CO-R	4,1	(цикл) СН2	4,6 ¹		
-C-CH ₂ -N	2,5				
-C-CH ₂ -S	2,4	-C=CH ₂	5,3 ¹		
-C-CH ₂ -NO ₂	4,4	-C=CH-	5,1 ¹		
-C-CH ₂ -C-NO ₂	2,1	Н-СО-О-	8,0		
-С=СН-(цикл)	5,3 ¹	CII			
Н	1,44	СП3	2,337		
R−C≡C−H	3,11		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		
Ar-H	9,0-7,0 ²				
-С=СН-СО	5,9	H-CO-N	8,0		
-СН=С-СО	6,8	CHCl ₃	7,25		
R-СНО	9,9	H ₂ O	~5,0		
Ar-CHO	9,9	~ .H>	4,65		
H	7,246		6,37 3,97		
⁷ Протоны олефинов сдвигаются больше чем на ± 0,2					
² Гетероциклические ароматические соединения имеют такую же область					