

Л.И. ВОРОНЧИХИНА

**ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ
ПО ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
С РЕШЕНИЯМИ И ОТВЕТАМИ**

для самостоятельной работы

ТВЕРЬ 2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет»

Л.И. Ворончихина

**ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ
ПО ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
С РЕШЕНИЯМИ И ОТВЕТАМИ
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ**

Учебное пособие по дисциплинам «Физико-химические методы исследования структуры органических соединений» для направления 04.03.01; «Введение в электронную теорию органических реакций» для специальности 04.05.01 и «Методы исследования органических соединений» для направления 04.04.01

Тверь 2020

УДК 548.75(075.8)
ББК Г433.122я73-4
В75

В75 Ворончихина, Л.И. Задачи и упражнения по инфракрасной спектроскопии с решениями и ответами для самостоятельной работы: учебное пособие / Л.И. Ворончихина. – Тверь: Тверской государственный университет, 2020. – 134 с.

В пособии кратко рассмотрены основы метода ИК-спектроскопии, приведены типичные задачи с решениями по интерпретации ИК-спектров органических соединений и приведены задачи для самостоятельного решения.

Пособие предназначено для студентов направлений 04.03.01 – бакалавриат, 04.04.01 – магистратура и 04.05.01 – специалитет.

ISBN 978-5-7609-1584-9

© Ворончихина Л.И., 2020
© Тверской государственный
университет, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ СПЕКТР	5
2. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ – ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ... 8	
3. ЗАДАНИЯ С РЕШЕНИЯМИ	13
4. ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ... 40	
5. ОПИСАТЕЛЬНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ.....	46
6. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ	60
6.1. Изучение водородной связи методом ИК-спектроскопии	60
6.2. Интерпретация инфракрасных спектров	65
6.3. Изучение влияния заместителей методом ИК-спектроскопии	68
6.4. Изучение кето-енольной таутомерии методом ИК-спектроскопии	71
7. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИК-СПЕКТРАМ	76
8. ПРИЛОЖЕНИЕ. ПОГЛОЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП АТОМОВ В ИК-ОБЛАСТИ	101

ВВЕДЕНИЕ

Современная органическая химия использует широкий набор инструментальных методов исследования строения и идентификации веществ. Это методы ЯМР-, ЭПР-, УФ-, ИК-, масс-спектропии и др.

Выбор методов исследования обусловлен как широтой их применения в практике химиков-органиков, так и оснащенностью соответствующим оборудованием лабораторий учебных заведений.

Поэтому, естественно, наибольшее внимание привлекают более доступные методы УФ- и ИК-спектропии. В данном пособии в краткой форме даны основы метода ИК-спектропии приведены задачи с решениями и комментариями, а также некоторые практические работы. Данное пособие ставит своей целью выработать у студентов 3 курса умение интерпретировать ИК-спектры (ПК-1.1; ПК-1.2; ПК-2.2), у студентов 5 курса – навыки решения спектральных задач (ПК-1.1; ПК-1.2; ПК-2.1; ПК-2.2), а для магистрантов 2 года обучения – возможность использовать метод ИК-спектропии для подтверждения структуры органических соединений (ОПК-1.1; ОПК-2.1; ОПК-2.2).

Задачи в пособии подобраны так, чтобы дать возможность студентам закрепить начальные навыки по идентификации органических молекул с помощью ИК-спектров и оценить возможности этого метода, а будущим химикам-органикам практически использовать этот материал при исследовании структуры органических соединений. Практические работы, вошедшие в пособие, выбраны с учетом возможностей практикума по физико-химическим методам.

1. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ СПЕКТР

Метод инфракрасной спектроскопии (ИК) является одним из важнейших современных физических методов исследования органических соединений. ИК-спектр это одно из наиболее однозначных физических свойств, более подходящее для целей идентификации чем температура плавления, показатель преломления или плотность. Основные вопросы, решаемые с помощью ИК-спектроскопии:

- идентификация соединений. ИК-спектр является тонкой характеристикой вещества и служит критерием идентичности или неидентичности двух соединений, поскольку каждое соединение имеет в спектре набор полос характерный только для данного соединения;

- проведение структурно-группового анализа;

- количественный анализ органических соединений. Например, анализ смеси изомеров ксилола

- осуществления контроля за ходом реакции. Например, реакция этерификации;

- изучение внутри- и межмолекулярных взаимодействий (например, водородная связь);

- определение наличия или отсутствия определённых функциональных групп.

Применение спектральных методов для решения спектрохимических задач требует глубокого понимания основных закономерностей возникновения спектров. Электромагнитный спектр состоит из нескольких различных «типов» излучения (рис. 1).

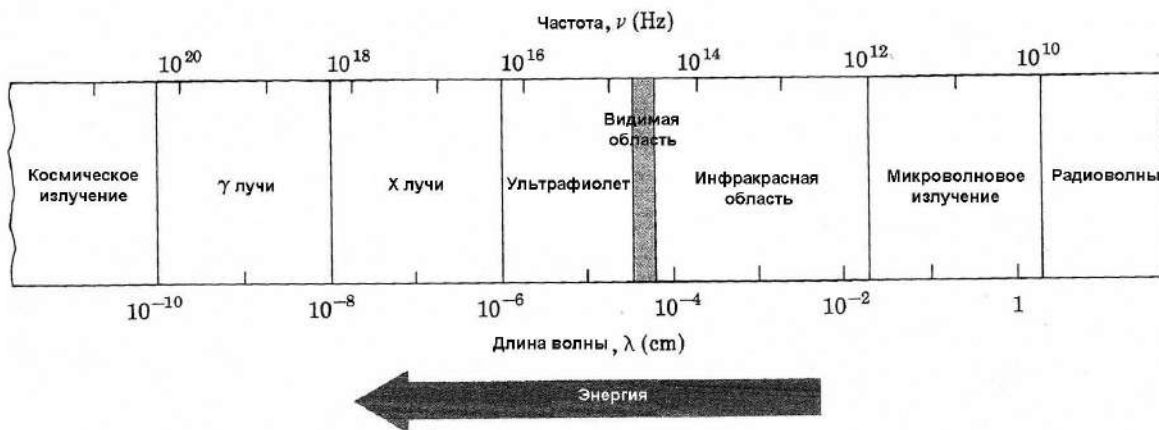
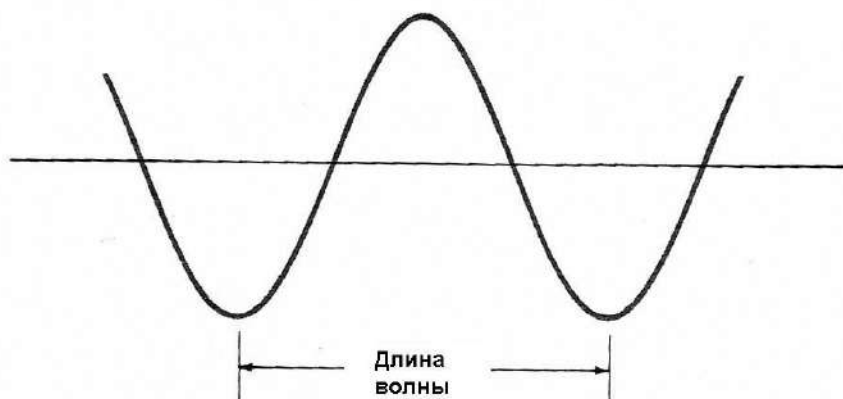


Рис. 1. Электромагнитный спектр

Типы излучения различаются по своим длинам волн (расстояние между двумя соседними гребнями волны) и по своим частотам (числу волн, проходящих через данную точку в единицу времени).



Частота и длина волны связаны уравнением:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

где λ – длина волны (см);

c – скорость света ($3 \cdot 10^{10}$ см/сек);

ν – частота (Гц).

Если частота выражена как число «колебаний» за секунду (циклов в секунду) или в герцах, то справедливо следующее соотношение между скоростью света, его частотой и длиной волны:

$$c = \nu \cdot \lambda$$

Из этого уравнения следует, что существует обратно пропорциональная зависимость между частотой и длиной волны. С увеличением частоты длина волны уменьшается.

Данной частоте электромагнитного излучения отвечает энергия, определяемая следующим уравнением:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

где E- энергия 1 фотона (1 кванта);

h- постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг·с);

ν – частота (Гц).

Отсюда следует, что энергия электромагнитного излучения находится в прямой зависимости от его частоты. С увеличением частоты излучения возрастает и его энергия. (с увеличением длины волны излучения его энергия падает).

Некоторые обозначения и единицы, используемые для описания электромагнитного излучения, представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Определения и единицы измерения

Величина и её размерность	Определение
Длина волны Å мкм нм	Ангстрем; $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$ Микрометр (прежнее название микрон); $1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м} = 10^4 \text{ Å}$ Нанометр (прежнее название - миллимикрон); $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10 \text{ Å}$
Частота (ν) Гц см^{-1}	Герц (прежнее название – циклы за секунду) Волновое число; равно величине, обратной длине волны, выраженной в сантиметрах (т.е. числу волн, укладываемых на 1 см). Например, $10^{-3} \text{ см} \rightarrow 1000 \text{ см}^{-1}$

2. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ – ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ

Инфракрасная область спектра простирается от 4000 до 625 см^{-1} (частоты, в ИК-области спектра с см^{-1} принято указывать от наибольшей к наименьшей, т.е. в порядке увеличения длины волны) (рис. 2).

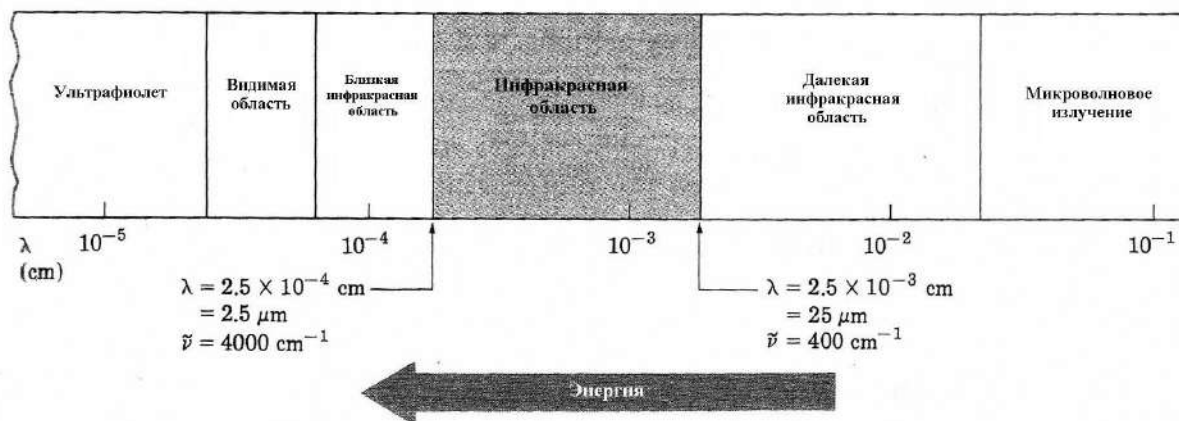


Рис. 2. Инфракрасная область электромагнитного спектра

В ИК-спектрах длину волны обычно выражают в микрометрах ($1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{ cm}$) и частоту выражают обычно в волновых числах ($\tilde{\nu}$) нежели в герцах:

$$\text{Волновое число } (\tilde{\nu}) = \frac{1}{\lambda} (\text{см})$$

Поглощение излучения в инфракрасной области связано с возбуждением колебаний в молекуле, которые при комнатной температуре термически не возбуждаются. Возникающие колебания могут быть связаны с изменением либо длины связей, либо углов между связями. Это означает, что в зависимости от частоты поглощенного излучения начинает периодически растягиваться определённая связь или искажаться определённый угол между связями.

Колебания, заключающиеся в изменении длины связи между связанными атомами и не сопровождающиеся отклонением от меядерной оси называются валентными (ν), колебания, при которых атомы смещаются

с междерной оси и связаны с изменением угла связи называются деформационными (δ).

Валентные колебания подразделяются на симметричные (ν_s) и антисимметричные (ν_{as}), а деформационные – на веерные, крутильные, ножничные и др.

Колебания двухатомных молекул и их ИК-спектры достаточно просты, однако колебания многоатомных молекул значительно сложнее, а число возможных типов колебаний быстро растёт с увеличением числа атомов в молекуле. Полный колебательный спектр многоатомной молекулы содержит целый набор линий и полос, частоты и интенсивности которых отражают все особенности её сложного колебательно-вращательного движения.

Многоатомная нелинейная молекула, состоящая из n атомов имеет $3n-6$ колебательных степеней свободы (линейная молекула $3n-5$) и характеризуется $3n-6$ нормальными колебаниями, которые обычно представляют как набор независимых гармонических осцилляторов. В каждом нормальном колебании участвуют все атомы молекулы. Например, трёхатомная нелинейная молекула AB_2 имеет три нормальных колебания: два валентных, при которых преимущественно изменяются длины связей и одно деформационное, связанное в основном с изменением валентного угла.

Изменить угол между связями легче, чем растянуть связь, поэтому и энергия деформационных колебаний существенно ниже, чем валентных.

Взаимодействие связей в пределах функциональной группы характеризуется строгим постоянством и только в небольшой степени зависит от природы углеродного скелета, несущего эту функциональную группу. Поэтому оказывается возможным установить соответствие между различными функциональными группами и, свойственные им, групповыми частотами. Именно по этой причине ИК-спектроскопия используется главным образом для определения функциональных групп молекулы.

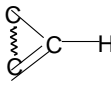

Часто бывает трудно представить многие характеристические колебания сложных функциональных групп в виде совокупности простых валентных или деформационных колебаний. Однако химик-практик должен быть знаком с частотами типичных функциональных групп и пользоваться ими при анализе молекул; эти частоты приведены в таблице 2.

Необходимо отметить, что использование ИК-спектроскопии с целью идентификации соединения возможно только в том случае, если имеется спектр сравнения. В этом случае химик-синтетик может с уверенностью говорить о чистоте полученного им соединения только тогда, когда спектр последнего полностью идентичен спектру сравнения – малейшие расхождения с последним может быть обусловлено наличием примесей как на уровне сотых долей процента, так и нескольких процентов. Только на основании ИК-спектра установить структуру невозможно. В то же время некоторые функциональные группы имеют характерные частоты поглощения (например, карбонильная группа C=O), и колебания этих групп слабо связаны с колебаниями остальных фрагментов молекулы. Этот подход можно с серьёзными оговорками распространить на произвольную молекулу и различные типы колебаний химических связей в ней.

В результате, зная брутто-формулу вещества или предполагая его структуру, по его ИК-спектру иногда можно установить наличие в молекуле определенных структурных фрагментов. Анализ ИК-спектров осложняется тем, что каждому колебательному состоянию молекулы соответствует несколько вращательных состояний. Вращательные состояния по энергии отличаются незначительно, и в результате в спектрах наблюдается уширение полос поглощения, что затрудняет интерпретацию спектров. В таблице 2 приведены характеристические полосы поглощения функциональных групп в ИК-спектрах.

Таблица 2

Характеристические полосы ИК-поглощения некоторых функциональных групп

Функциональные группы	Область связи (см ⁻¹)	Интенсивность поглощения
Алканы		
C–H	2850-2960	От средней до сильной
Алкены		
=C–H	3020-3100	Средняя
C=C	1650-1670	Средняя
Алкины		
≡C–H	3300	Сильная
–C≡C–	2100-2260	Средняя
Галоидалкины		
C–Cl	600-800	Сильная
C–Br	500-600	Сильная
C–I	500	Сильная
Спирты		
O–H	3400-3640	Сильная широкая
C–O	1050-1150	Сильная
Ароматические		
	3030	Средняя
	1600, 1500	сильная
Амины		
N–H	3310-3500	Средняя
C–N	1030-1230	средняя

Карбонильные соединения		
$C=O$	1670-1780	Сильная
Карбоновые кислоты $O-H$	3300-3500	Сильная, очень широкая
Нитрилы		
$C\equiv N$	2210-2260	Средняя
Нитросоединения		
NO_2	1540	Сильная

Для аналитических целей различают следующие области спектра.

Область 3700—2800 cm^{-1} , в которой наблюдаются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей $C-H$, $O-H$, $N-H$, $S-H$.

Область 2500—1900 cm^{-1} , в которой наблюдаются полосы поглощения тройных (группы $C\equiv C$, $C\equiv N$) или кумулированных двойных ($C=C=C$) связей.

Область 1900—1300 cm^{-1} , в которой наблюдаются полосы поглощения двойных связей (группы $C=C$, $C=O$, $C=N$ и др.). В области 1600—1300 cm^{-1} находятся сильные полосы поглощения ароматических и гетероароматических структур.

Область 3700—1300 cm^{-1} представляет собой область характеристических частот, которая используется для идентификации функциональных групп, установления структуры соединений.

Область 1300—900 cm^{-1} , в которой наблюдаются валентные колебания связей $C-C$, $C-N$, $N-O$, $C-O$ и деформационные колебания связей $N-H$, $O-H$, $C-H$, более сложна для интерпретации. Вследствие взаимодействия колебаний между собой инфракрасный спектр в этой области содержит большое число полос, многие из которых трудно отнести к определенному типу колебаний.

3. Переведите соответствующие данные полос поглощения из сантиметров в микрометры:

- | | |
|---|--|
| а) цикlopentanон, 1755 см^{-1} ; | б) амин, 3250 см^{-1} ; |
| в) альдегид, 1725 см^{-1} ; | г) хлорангидрид, 1780 см^{-1} . |

Ответ

- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| а) $5,70\text{ }\mu\text{m}$; | б) $3,08\text{ }\mu\text{m}$; |
| в) $5,80\text{ }\mu\text{m}$; | г) $5,62\text{ }\mu\text{m}$. |

4. Пользуясь табл. 2, укажите, какие функциональные группы могут иметь следующие молекулы:

- а) А соединение имеет сильное поглощение при 1710 см^{-1} ;
- б) Б соединение имеет сильное поглощение при 1540 см^{-1} ;
- в) В соединение имеет сильное поглощение при 1720 см^{-1} и при $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$.

Решение

- а) соединение А содержит карбонильную группу; это может быть кетон или альдегид;
- б) соединение Б – это нитросоединение;
- в) в соединении В имеется карбонил, $\text{C}=\text{O}$ (1720 см^{-1}) и гидроксил $-\text{OH}$ ($3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$) – это карбоновая кислота.

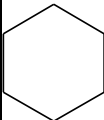
5. Как можно с помощью ИК-спектров сделать различия между парами изомеров (метамеров)?

- а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и CH_3OCH_3 ;
 б) циклогексан и 1-гексен;
 в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ и $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$;

Решение

При решении задачи необходимо найти сильное ИК-поглощение одного из изомеров, которое отсутствует в другом.

Таблица 3

а)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ сильное поглощение ОН-группы при $3400\text{--}3640\text{ см}^{-1}$	CH_3OCH_3 Поглощение ОН-группы в данной области отсутствует
б)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ алкеновые связи $\text{C}=\text{C}$ при 1650 см^{-1} и связи $=\text{C}-\text{H}$ при $3020\text{--}3100\text{ см}^{-1}$	 Нет двойных связей и поглощения в алкеновой области
в)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ Сильная широкая полоса в карбоксиле при $2500\text{--}3100\text{ см}^{-1}$	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ Сильная широкая полоса ОН- спиртов при $3400\text{--}3640\text{ см}^{-1}$

6. На рис. 3 приведен ИК-спектр этинилциклогексана. Идентифицируйте полосы поглощения.

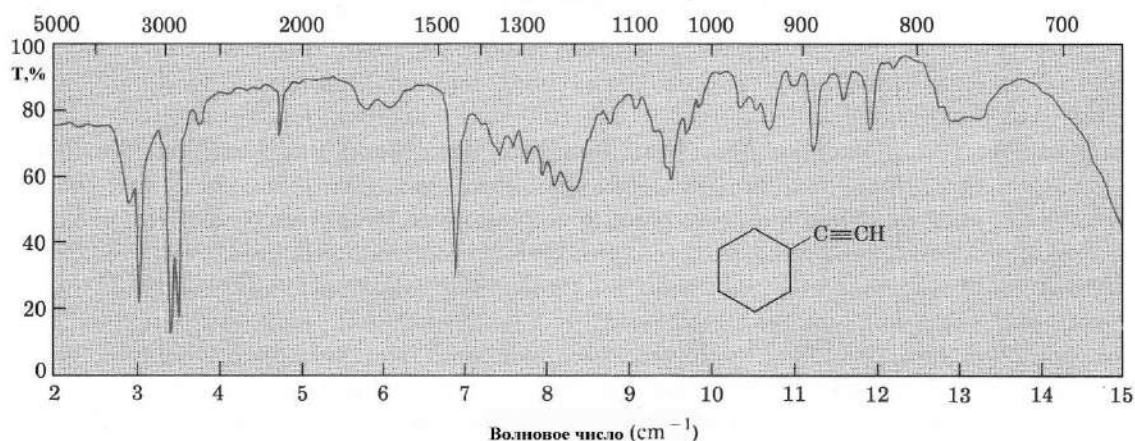


Рис. 3. ИК-спектр этинилциклогексана

Решение

Пользуясь таблицей 2, можно выделить следующие полосы поглощения:

- а) поглощение при 2100 см^{-1} , обусловлено колебаниями связи $\text{—C}\equiv\text{C—}$;
- б) поглощение при 2900 см^{-1} , обусловлено колебаниями —C—H связи;
- в) поглощение при 3300 см^{-1} относится к $\equiv\text{C—H}$ связи.

7. Два диастереоизомера, такие как мезо-2, 3-дибромбутан и (2R, 3R)-дибромбутан могут иметь одинаковые или различные ИК-спектры. Объясните.

Ответ

Два диастереоизомера имеют различные физические свойства и химическое поведение. Следовательно, их ИК-спектры будут различны.

8. Как можно, используя ИК-спектроскопию различить следующие три изомера:

1-бутин, 1,3-бутадиен и 2-бутин.

Решение

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{CH}$ имеет поглощение при $2100\text{--}2260\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{CH}$) и

при 3300 см^{-1} , которое обусловлено терминальной $\equiv\text{C}-\text{H}$ связью.

$\text{CH}_3=\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ имеет поглощение в области $1650\text{-}1670\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$) и при $3020\text{-}3100\text{ см}^{-1}$ ($=\text{CH}_2$). Никакого поглощения в алкиновой области нет.

$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$. Поскольку это симметричная молекула, она неактивна в ИК-области и не имеет поглощения ни в алкеновой, ни в алкиновой областях.

9. Будут ли два энантиомера (R)-2-бромбутан и (S)-2-бромбутан иметь одинаковые или различные ИК-спектры? Объясните.

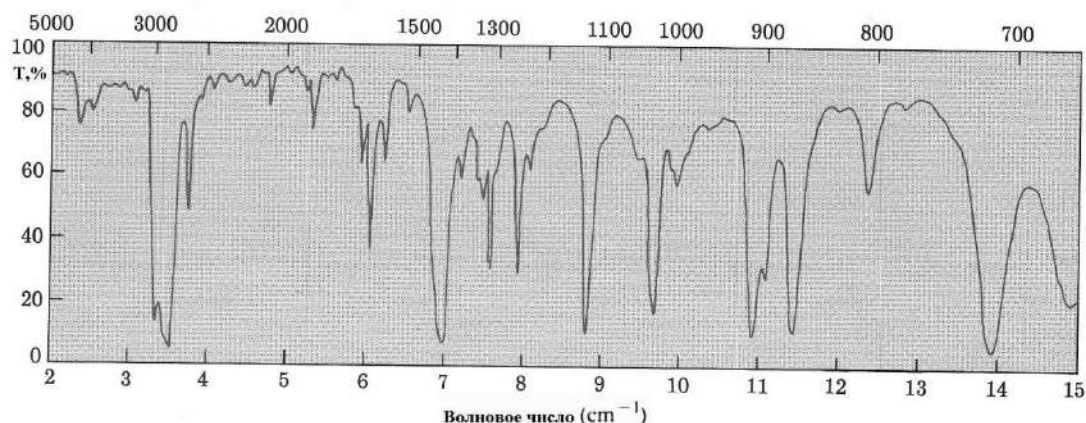
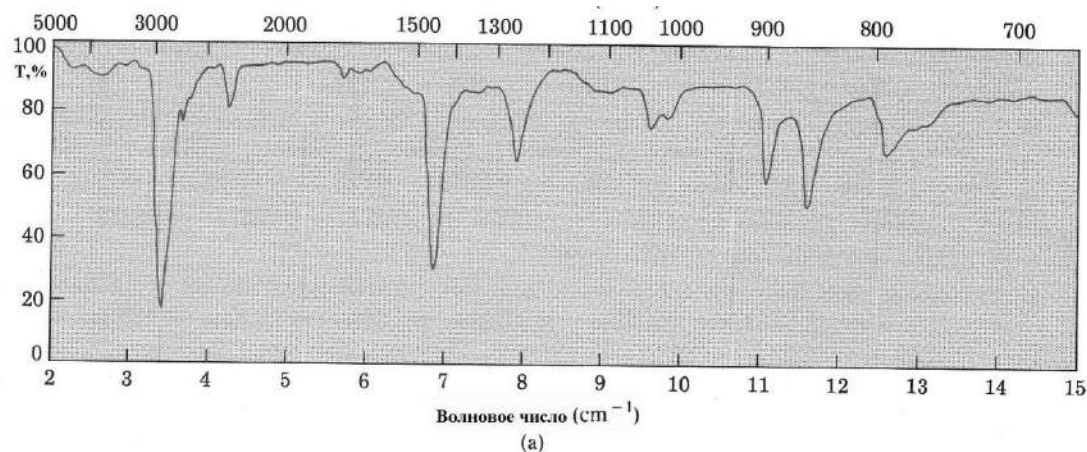
Ответ

Оба энантиомера имеют идентичные физические свойства. Таким образом, их ИК-спектры будут также идентичны.

10. На рис. 4 приведены спектры циклогексана и циклогексена. Идентифицируйте их и поясните ваш ответ.

Ответ

Спектр (б) отличается от спектра (а) по следующим параметрам: поглощение при 715 см^{-1} (с), 1140 см^{-1} (с), 1650 см^{-1} (ср) и 3000 см^{-1} (ср) наблюдается в спектре (б). Согласно данным таблицы 3 поглощение при 1650 см^{-1} принадлежит $\text{C}=\text{C}$ связи и при 3000 см^{-1} $=\text{C}-\text{H}$ связи. Следовательно, спектр (б) принадлежит циклогексену и спектр (а) – циклогексану.



(б)

Рис. 4. ИК-спектры циклогексана (а) и циклогексена (б)

11. Как с помощью ИК-спектров различить структурные изомеры?

- а) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$;
- б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$;
- в) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$.

Решение

а) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ – третичный амин и не имеет связи N–H и, соответственно, поглощения в области $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, в отличие от $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_3$;

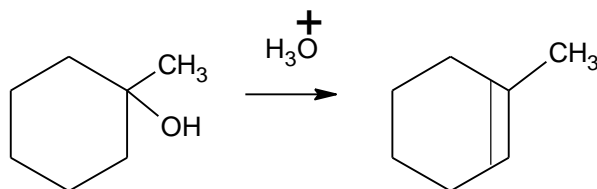
б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ имеет сильную полосу карбонильного поглощения при 1710 см^{-1} , в то время как $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ имеет широкую полосу при $3400\text{--}3640\text{ см}^{-1}$, характеристическую для спиртов (ОН-поглощение),

алкеновое поглощение 1645-1670 ($\text{C}=\text{C}$) и алкеновое $=\text{C}-\text{H}$ – поглощение при 3000-3100 cm^{-1} ;

в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ имеет полосу при 1725 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_3$ имеет алкеновое поглощение 1645-1670 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) и простую эфирную связь $\text{C}-\text{O}$ при 1200 cm^{-1} .

12. Как можно, используя ИК-спектроскопию, решить вопрос о том, что дегидратация 1-метилциклогексанола в 1-метилциклогексен прошла полностью?

Решение



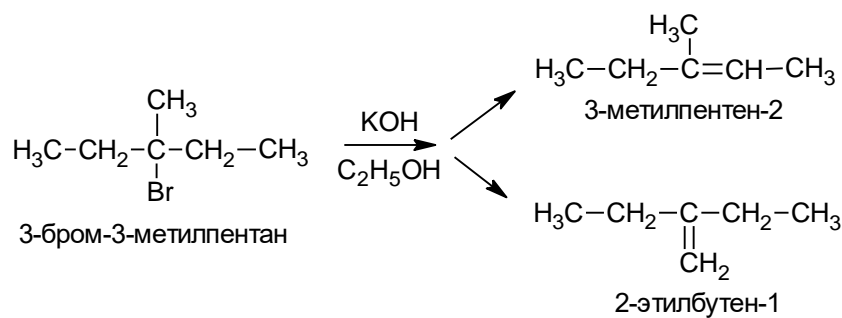
1-метилциклогексанол

1-метилциклогексен

В ИК-спектре спирта имеется широкая полоса поглощения при 3400-3640 cm^{-1} , обусловленная колебанием гидроксильной OH -группы, и другая сильная полоса при 1050-1100 cm^{-1} , обусловленная $\text{C}-\text{O}$ -связью. В продукте реакции - алкене, наблюдается полоса средней интенсивности при 1645-1670 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) и при 3000-3100 cm^{-1} ($=\text{C}-\text{H}$). Исчезновение одной из полос поглощения спирта указывает на его полную дегидратацию.

13. При проведении реакции щелочного дегидробромирования 3-бром-3-метилпентана образуется два продукта. Как можно использовать ИК-спектры, чтобы сказать, какой из двух возможных продуктов элиминирования образовался?

Решение



В ИК-спектрах обоих продуктов имеются полосы характеристического поглощения алкенов при 1650 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) и в области $3020\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ ($=\text{CH}$). Однако, в области $700\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ (область деформационных колебаний) 2-этилбутен-1 имеет сильное поглощение при 890 см^{-1} , которое является типичным для 2,2-замещенных $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ алкенов. Присутствие или отсутствие этой полосы помогает идентифицировать продукт. Как правило, 3-метилпентен-2 является главным продуктом в реакции дегидробромирования.

14. Какие характеристические полосы должны иметь следующие соединения:



Решение

Таблица 4

Соединение	Характеристическое поглощение (см^{-1})	Функциональная группа
а) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3$	1715	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array} $ КЕТОН

$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{б) } \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	<p>2140</p> <p>3300</p>	<p>$-\text{C}\equiv\text{C}-$</p> <p>$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{в) } \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	<p>910-990</p> <p>1650-1670</p> <p>3020-3100</p>	<p>$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$</p> <p>$\text{C}=\text{C}$</p> <p>$=\text{C}-\text{H}$</p>
$\text{г) } \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_3$	<p>1735</p> <p>1200</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR} \end{array}$ <p>КАРБОНИЛ</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ <p>С-О СВЯЗЬ</p>

15. Какая из связей $\text{C}=\text{O}$ является более прочной: в эфирах (1735 см^{-1}) или в насыщенных кетонах (1715 см^{-1}). Ответ поясните.

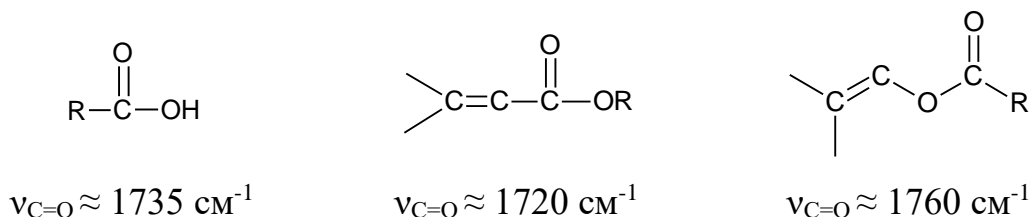
Ответ

Исходя из соотношения:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}$$

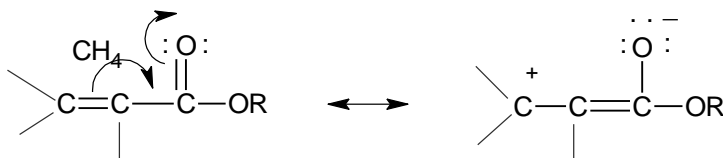
где $\tilde{\nu}$ - есть волновое число, можно видеть, что когда $\tilde{\nu}$ увеличивается, энергия необходимая для ИК-поглощения тоже увеличивается, указывая на бóльшую прочность связи. Следовательно, связь $\text{C}=\text{O}$ в эфирах (1735 см^{-1}) является более прочной, нежели в кетонах (1715 см^{-1}).

16. Ненасыщенная двойная связь, присоединенная к карбонилу сложного эфира **понижает** частоту валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ примерно на 15 см^{-1} . Объясните причину такого понижения. В то же время присоединение двойной $\text{C}=\text{C}$ связи к эфирному кислороду **повышает** частоту валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ примерно на 25 см^{-1} . Объясните.

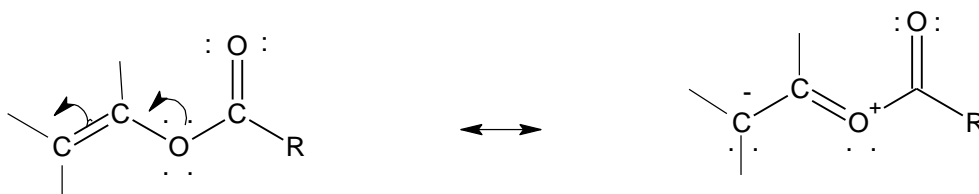


Ответ

В первом случае карбонильная группа $C=O$ и двойная связь находятся в сопряжении (π, π); это типичный случай винилогии. Вследствие сопряжения двоесвязанность в группе $C=O$ уменьшается; связь приближается к одинарной и длина ее увеличивается, вследствие чего уменьшается частота.



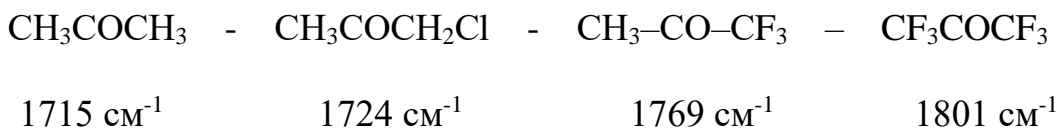
Во втором случае в молекуле наблюдается n, π -сопряжение со смещением электронной плотности на двойную $C=C$ -связь, вследствие чего увеличивается двоесвязанный характер связи $C=O$, связь укорачивается и повышается частота.



17. Как должна изменяться частота поглощения карбонильной группы $C=O$ в ряду:

ацетон – хлорацетон – трифторацетон – гексафторацетон?

Решение



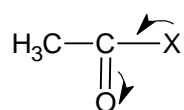
Одной из причин, вызывающих изменение частоты поглощения карбонильной группы в ИК-спектрах является изменение плотности связи C=O . По мере увеличения полярности связи происходит уменьшение ее двоевязанности, и поглощение сдвигается в область меньших частот. При уменьшении полярности связи наблюдается обратная картина. В ряду данных соединений при введении в молекулу ацетона электроноакцепторного заместителя на атоме углерода карбонильной группы индуцируется дополнительный положительный заряд за счет I-эффекта заместителя. Это приводит к повышению электроотрицательности карбонильного атома углерода и, как следствие, к уменьшению полярности связи C=O . Следовательно, по мере накопления электроотрицательных заместителей частота поглощения карбонильной группы должна увеличиваться. Поскольку электроотрицательность фтора выше, чем электроотрицательность хлора, увеличение частоты в первом случае будет бóльшим.

18. Как изменяется положение полосы поглощения карбонильной группы в ИК-спектрах соединений типа CH_3COX в зависимости от X. Расположите соединения по мере увеличения частоты поглощения C=O группы. Если невозможно установить абсолютное положение отдельных соединений в этом ряду, выделите группы соединений, в которых происходит увеличение частоты поглощения карбонила.

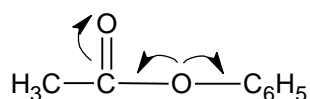
X= H, CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, C_6H_5 , OH, OCH_3 , OC_3H_7 –H, OC_6H_5 , Cl, NH_2 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Решение

На положение полосы поглощения сказывается как I -, так и C -эффект заместителя. Заместители, обладающие $-I$ -эффектом, увеличивают положительный заряд на атоме углерода карбонильной группы, что приводит к уменьшению полярности связи $C=O$ и к увеличению частоты поглощения. Заместители обладающие $+C$ -эффектом, за счёт сопряжения с карбонильной группой уменьшают двойственность связи $C=O$ и уменьшают частоту поглощения:



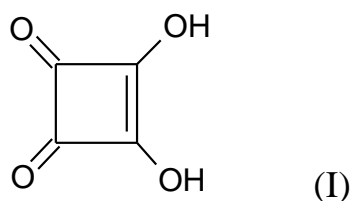
В связи с этим все соединения, в которых X - алкильный заместитель, по сравнению с ацетальдегидом имеют более низкие значения ν , так как алкильные заместители проявляют $+I$ -эффект. Поскольку $+I$ -эффект *трет*-бутильной группы больше, чем метильной, наблюдается большее уменьшение ν . Очевидно, наиболее высокую величину ν должен иметь ацетилхлорид, поскольку $+C$ -эффект галогенов значительно меньше, чем их $-I$ -эффект. Данные по ароматическим соединениям показывают, что там индуктивный эффект и эффект сопряжения алкоксильных групп примерно уравнивают друг друга. По-видимому, в данном случае I -эффект должен играть бóльшую роль, поскольку заместитель непосредственно связан с атомом углерода карбонильной группы. Поэтому для всех соединений с $X=OR$ частота поглощения больше, чем для ацетальдегида. Максимальной величины она должна достигать у фенилацетата, где, во-первых, происходит рассеивание эффекта сопряжения и, во-вторых, оказывается $-I$ -эффект группы C_6H_5 :



Замена атома водорода карбоксильной группы на алкильный заместитель должна приводить к уменьшению частоты ($-I_{OH} > -I_{OR}$). По этой же причине замена атомов водорода при азоте ацетамида на метильные группы также должна уменьшать частоту поглощения. Поскольку азот проявляет больший положительный эффект сопряжения, чем кислород, а его $-I$ -эффект меньше, частоты поглощения амидов должны быть меньше, чем у соответствующих кислородных производных:

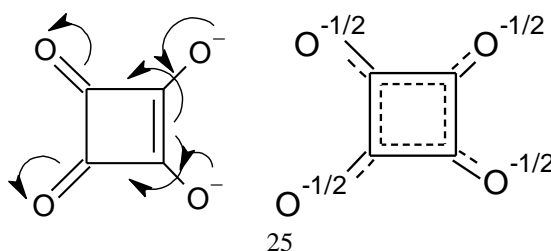
	$\nu, \text{см}^{-1}$		$\nu, \text{см}^{-1}$
CH_3COCl	1810	CH_3COCH_3	1720
$\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$	1765	CH_3CONH_2	1715
CH_3COOH	1760	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	1710
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	1750	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	1695
$\text{CH}_3\text{COOC}_3\text{H}_7\text{-н}$	1745	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$	1690
CH_3CHO	1730	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	1660

19. Соединение I является сильной кислотой ($pK=1$). В его ИК-спектре имеются полосы поглощения при 1820 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) и при 1640 см^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). Каких изменений следует ожидать в спектре дикалиевой соли соединения I по сравнению со свободным диолом?



Решение

В дианионе оба отрицательно заряженных атома кислорода сопряжены с карбонильными группами:



Это приводит к равномерному распределению отрицательного заряда между всеми четырьмя атомами кислорода (что и является причиной высокой кислотности соединения). В результате все связи кислород-углерод становятся равноценными и имеют полуторную кратность. В спектре дианиона пропадает поглощение, характерное для карбонильной группы, и появляется широкая полоса в области $1490-1540\text{ см}^{-1}$ (связь $\text{C}=\text{O}$).

20. Как изменяется частота поглощения карбонильной группы в ИК-спектре при переходе от бензальдегида к 2,4,6-триметилбензальдегиду и от ацетофенона к 2,4,6-триметилацетофенону? В каком случае эти изменения больше?

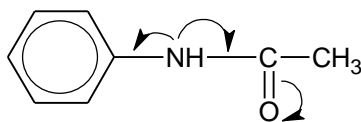
Решение

Альдегидная группировка сравнительно невелика, и при введении метильных групп в орто-положения она не выводится из копланарности с бензольным ядром. Поэтому единственным следствием введения алкильных заместителей будет уменьшение частоты поглощения за счет их $+I$ -эффекта от 1700 см^{-1} для бензальдегида до 1687 см^{-1} для 2,4,6-триметилбензальдегида.

В то же время при введении метильных заместителей в орто-положения по отношению к ацетильной группе в ацетофеноне копланарность группы $\text{C}=\text{O}$ с бензольным ядром нарушается. Это приводит к нарушению сопряжения и, как следствие, к увеличению частоты поглощения группы $\text{C}=\text{O}$ от 1684 см^{-1} для ацетофенона до 1699 см^{-1} для 2,4,6-триметилацетофенона.

Таким образом, частота поглощения группы $\text{C}=\text{O}$ в последнем соединении приближается к частоте поглощения несопряженной группы $\text{C}=\text{O}$.

21. Какие изменения в частоте полосы поглощения карбонильной группы в ИК-спектре ацетанилида произойдут при введении нитрогруппы: а) в *para*-положение и б) в оба *орто*-положения?



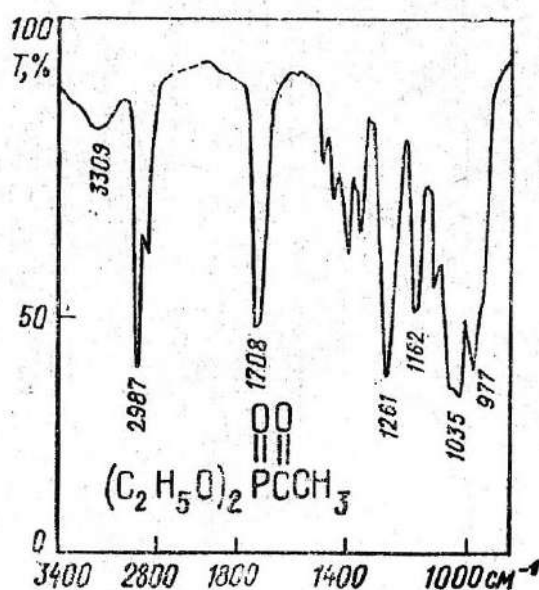
Решение

В ацетанилиде неподеленная пара электронов азота сопряжена как с бензольным ядром, так и с карбонильной группой:

Увеличение сопряжения с бензольным ядром должно уменьшать сопряжение с карбонильной группой и, следовательно, повышать частоту поглощения группы C=O в ацетанилиде по сравнению с ацетилированными алифатическими аминами. Поэтому нужно ожидать, что введение электроноакцепторных заместителей в *para*-положение приведет к повышению частоты поглощения группы C=O, поскольку сопряжение азота с бензольным ядром возрастает. Введение электронодонорных заместителей должно вызывать обратный эффект.

В случае *орто*-заместителей аминогруппы выводятся из копланарности с бензольным ядром. В результате уменьшается сопряжение неподеленной пары электронов азота с бензольным ядром, увеличивается сопряжение с группой C=O и понижается ее частота поглощения. Поэтому независимо от электронных эффектов заместителя следует ожидать уменьшения частоты поглощения карбонильной группы.

22. По ИК-спектру представленному ниже определите основные структурные элементы соединения.



Решение

Присутствие в спектре интенсивной полосы $\nu=1708 \text{ cm}^{-1}$ связано с колебанием карбонильной группы. Низкое значение частоты обусловлено влиянием атома фосфора. Поглощение при $\nu=1261 \text{ cm}^{-1}$ следует отнести к колебанию связи $\text{P}=\text{O}$. Валентные и деформационные колебания для CH_3 -, SCH_3 -групп наблюдаются при $\nu=2987, 2960$ и $1420, 1350 \text{ cm}^{-1}$.

23. Сравните спектры соединений, приведенные на рисунке 5, и качественно оцените влияние заместителей, находящихся в α -положении к нитрогруппе, на положение полос поглощения нитрогруппы и двойной связи.

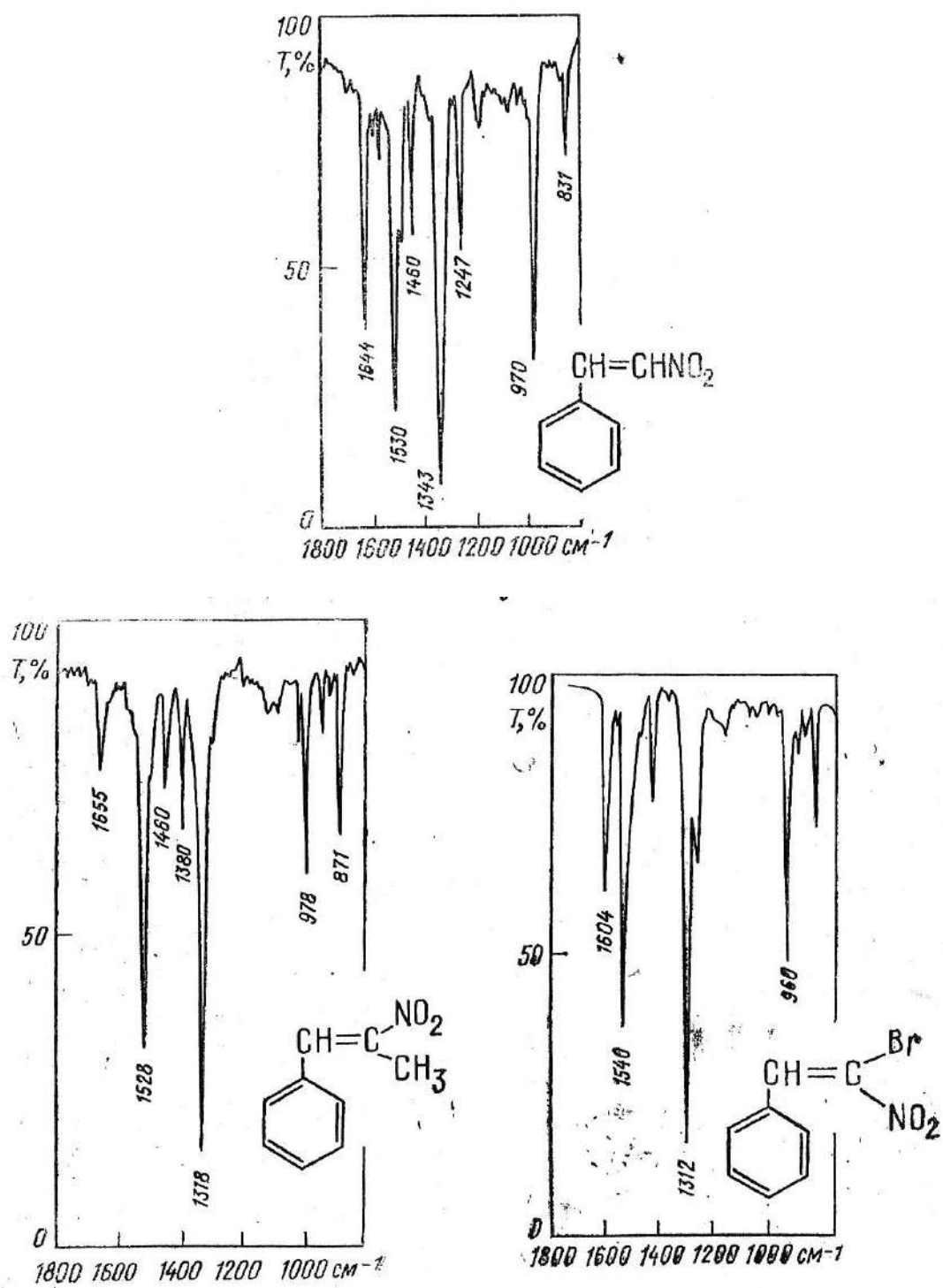


Рис. 5. ИК-спектры нитроалкенов.

Решение

Составим таблицу основных спектральных данных для перечисленных выше соединений.

Заместитель	NO ₂		$\Delta\nu$, см ⁻¹	$\nu_{C=C}$
	ν_{as}	ν_s		
H	1530 (с.)	1343 (с.)	187	1644 (ср.)
CH ₃	1528 (с.)	1318 (с.)	210	1655 (ср.)
Br	1540 (с.)	1312 (с.)	228	-

Из данных таблицы видно, что заместители в сопряжении с нитрогруппой (CH₃, Br) влияют на частоты валентных колебаний нитрогруппы (ν_{as} , ν_s). Введение объемной метильной группы и атома брома приводит к заметному ослаблению полос поглощения нитрогруппы ($\Delta\nu$ увеличивается). Введение электроотрицательных заместителей обычно сдвигает полосы антисимметричных валентных колебаний нитрогруппы в сторону высоких частот и при этом ν_s уменьшается на ~40 см⁻¹. Аналогичные эффекты наблюдаются и в спектрах других нитросоединений. Частота двойной связи $\nu_{C=C}$ если в α -положении находится группа CH₃, увеличивается, поскольку сопряжение нитрогруппы с π -электронами двойной связи уменьшается (интенсивность полосы падает).

Другие полосы в спектрах связаны с колебанием бензольного кольца (~1600, 1480 см⁻¹), метильной группы (1380 см⁻¹ — δ_{CH_3}) и связей C—H и C—N (~970, 870, 830 см⁻¹).

24. Сделайте отнесение основных полос поглощения в ИК-спектре соединения, приведенном на рисунке б, к соответствующим колебаниям групп.

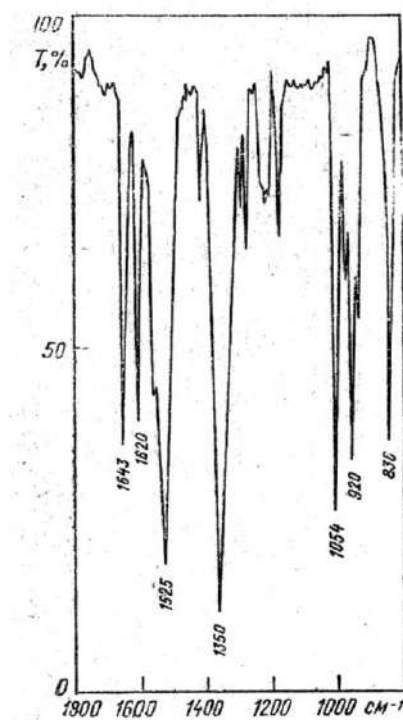


Рис. 6. ИК-спектр замещенного диена.

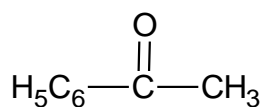
Решение

Полосы при 1643 и 1620 см^{-1} являются характеристичными для диеновой структуры. Достаточно высокая интенсивность этих полос объясняется сопряжением нитрогрупп с π -электронами двойных связей. Полосы поглощения 1525 и 1350 см^{-1} могут быть отнесены к сопряженной нитрогруппе. Следовательно, это может быть соединение $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{NO}_2$.

25. Определите структуру соединения $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, если в спектре присутствуют следующие полосы поглощения: 1680 (с.), 1600 (ср.), 1580 (ср.), 1450 (ср.), 1430 (с.), 1360 (с.), 1265 (с.), 755 (с.), 690 (с.) см^{-1} .

Решение

Исходя из брутто-формулы можно предположить структуру соединения:



ИК-спектр согласуется с этой структурой. Характерными полосами для монозамещенного бензольного кольца являются 1600, 1580, 1450, 750 и 690 см^{-1} , для ароматического кетона – 1680 и 1275 см^{-1} , для метильной группы – 1430 и 1360 см^{-1} .

26. Определите, какие кислород-, азот- и фосфорсодержащие группы имеются в соединении (рис. 7).

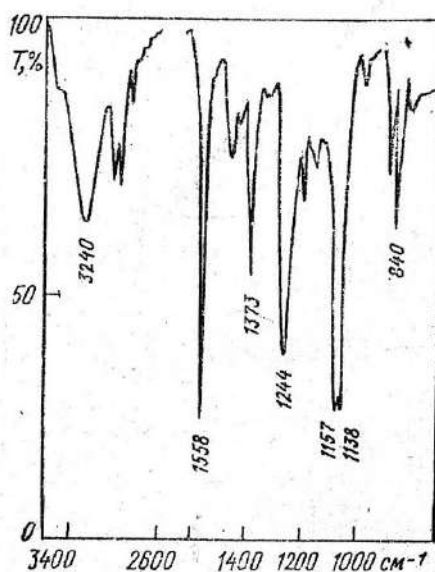
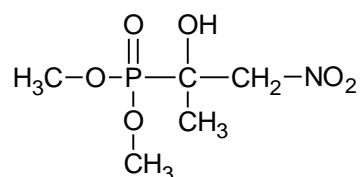


Рис. 7. ИК-спектр фосфорорганического соединения

Решение

Отсутствие в спектре области 1800-1600 см^{-1} поглощения свидетельствует о том, что в соединении нет карбонильной группы. Интенсивное поглощение со сложной структурой в области 3240-3000 см^{-1} связано с присутствием гидроксильной группы. Интенсивные полосы $\nu=1558$ и 1373 см^{-1} характерны для нитрогруппы (несопряженной). Поглощение при $\nu=1244$ см^{-1} связано с колебанием P=O-связи, 1157 и 1138 см^{-1} – $\delta_{\text{C-O}}$. Структура соединения:



27. Сделайте отнесение основных полос поглощения в ИК-спектре соединения, приведенном на рисунке 8, к соответствующим колебаниям групп.

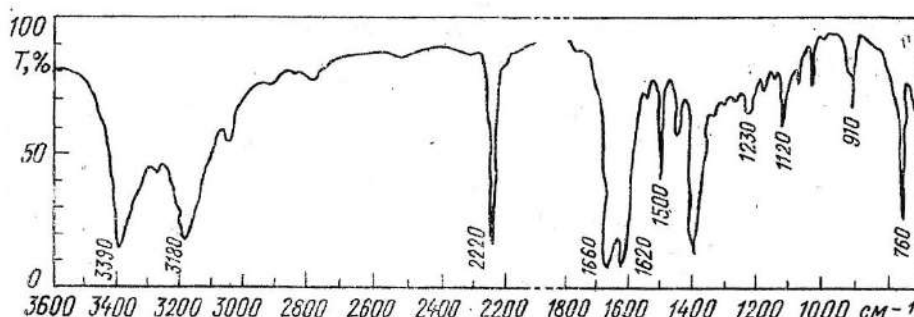
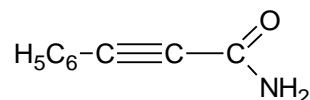


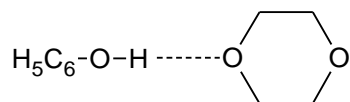
Рис. 8. ИК-спектр замещенного алкина

Решение

Полосы поглощения с $\nu=3390$, 3180 , 1620 см^{-1} могут свидетельствовать о присутствии в соединении первичной аминогруппы. Интенсивная полоса при $\nu=2220 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие сопряженной тройной связи. Поглощение при $\nu=3050$, 1500 , 1450 и 760 см^{-1} связано с колебанием ароматического кольца, а $\nu=1660 \text{ см}^{-1}$ соответствует карбонильной группе. Следовательно, спектральные характеристики согласуются со структурой



28. Фенол с диоксаном образует водородную связь:



Предскажите, как изменится прочность такой водородной связи при введении в молекулу фенола следующих заместителей: *n*-CH₃, *m*-Cl, *n*-Cl, *n*-NO₂, *m*-OCH₃, *n*-OCH₃.

Решение

Прочность межмолекулярной водородной связи между диоксаном и различными замещенными фенолами зависит от степени протонизации

водорода в гидроксильной группе. При увеличении кислотности фенола взаимодействие с кислородным атомом диоксана будет усиливаться. Водородная связь между диоксаном и переносимыми соединениями ослабляется в следующем ряду: *n*-NO₂, *m*-Cl, *n*-Cl, *m*-OCH₃, H, *n*-OCH₃.
Табл. 5

Таблица 5

Частоты полос поглощения гидроксильных групп в ИК-спектрах
циклоалкандиолов

Соединения	$\nu_{\text{своб}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{связ}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
<i>цис</i> -1,2-Циклопентандиол	3633	3572	61
<i>транс</i> -1,2-Циклопентандиол	3620	—	—
<i>цис</i> -1,2-Циклогександиол	3626	3587	39
<i>транс</i> -1,2-Циклогександиол	3634	3602	32
<i>цис</i> -1,3-Циклогександиол	3616	3544	72
<i>транс</i> -1,3-Циклогександиол	3620	—	—
<i>цис</i> -1,4-Циклогександиол	3629	—	—

Это подтверждает исследование ИК-спектров растворов фенола в диоксане. Ниже приведены данные по сдвигу частоты колебаний ($\Delta\nu$) гидроксильной группы по сравнению с частотой колебания фенольного гидроксила в четыреххлористом углероде:

Фенол — 272 см⁻¹

n-Крезол — 270 см⁻¹

n-Хлорфенол — 299 см⁻¹

m-Хлорфенол — 314 см⁻¹

29. При взаимодействии 1,4-динитро- 1,3-цикло-гексадиена (рис. 9) со стиролом был выделен продукт реакции (рис. 10). Проследите изменения в спектре продукта реакции.

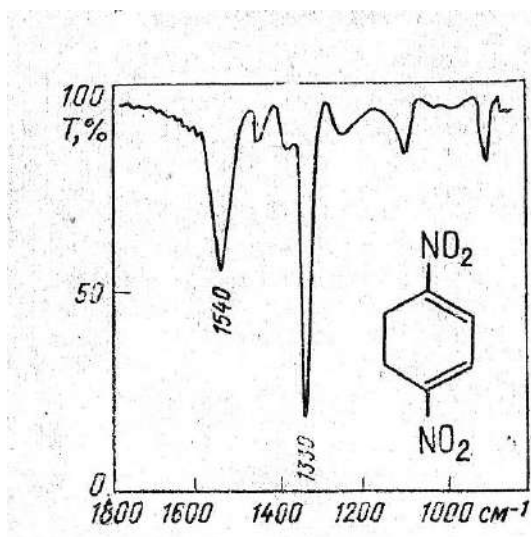


Рис. 9. ИК-спектр 1,4 – динитро –
1,3 - циклогексадиена

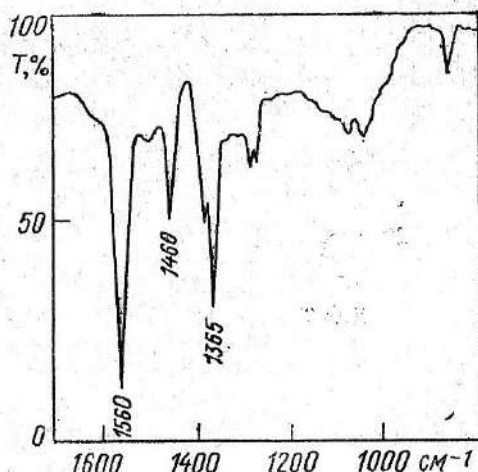
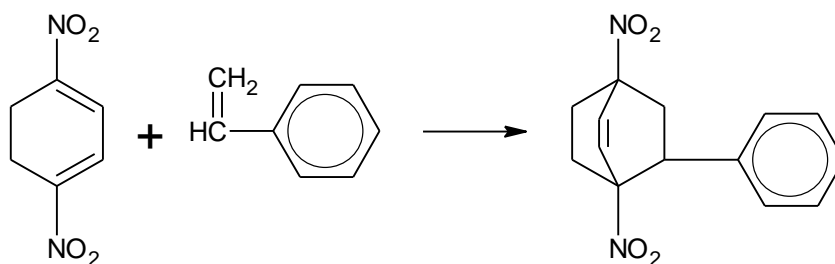


Рис. 10. ИК-спектр продукта
реакции

Решение

Из сопоставления спектров 1,4-динитро-1,3-циклогексадиена и полученного продукта видно, что в спектре последнего полосы поглощения нитрогруппы (ν_{as} , ν_s) смещаются в более высокочастотную область, что является следствием того, что нитрогруппа не находится в сопряжении с π -электронами двойной связи. Это пример реакции диенового синтеза Дильса — Альдера с «обращенным» электронным характером:



30. ИК-спектр *цис*-1,2-циклопентандиола имеет полосу поглощения ОН-группы при более низкой частоте, чем полоса поглощения свободной ОН-группы, и эта полоса не исчезает даже при сильном разбавлении. Для *транс*-1,2-циклопентандиола такая полоса не обнаруживается. Приведите возможное объяснение.

Решение

В *цис*-изомере наблюдается внутримолекулярная водородная связь.

31. Сопоставьте основные полосы в ИК-спектре (рис. 11) со структурой соединений.

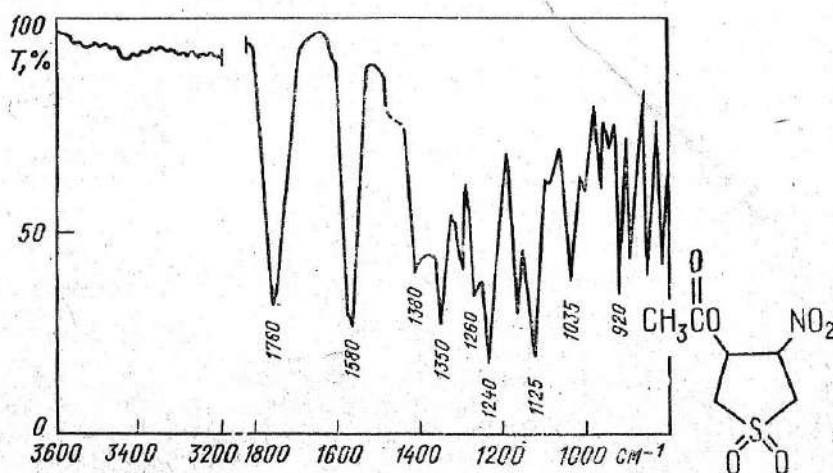


Рис. 11. ИК-спектр гетероциклического эфира

Решение

Полосы поглощения при $\nu=1760 \text{ см}^{-1}$ соответствуют карбонильной группе. Для несопряженной нитрогруппы характерно поглощение при $\nu=1580$ и 1380 см^{-1} . К колебаниям сульфогруппы следует отнести полосы 1350 и 1125 см^{-1} (ν_{as} и ν_{s}). Полосы при 1240 и 1260 см^{-1} могут быть обусловлены колебанием с участием связи C—O.

32. Сопоставьте данные ИК-спектра, представленного на рисунке 12, со структурой соединения.

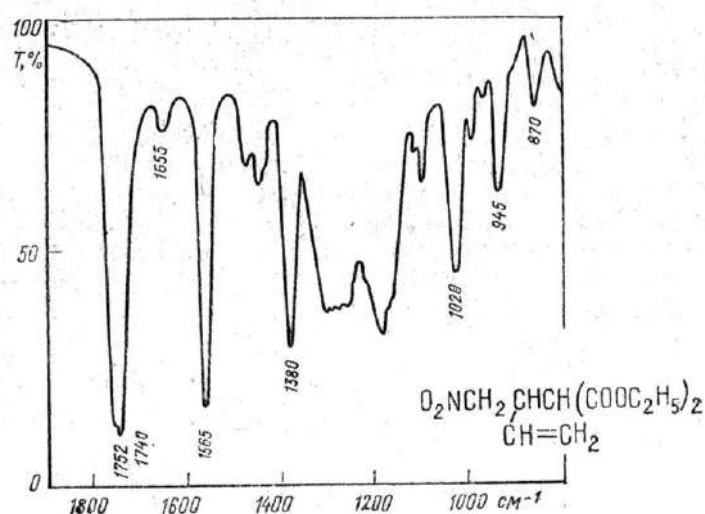


Рис. 12. ИК-спектр замещенного алкена

Решение

Полосы поглощения при $\nu=1752$ и 1740 см^{-1} обусловлены наличием в соединении сложноэфирной группировки. К колебаниям двойной связи следует отнести $\nu=1655\text{ см}^{-1}$. Для нитрогруппы характерна $\nu_{\text{as}}=1565\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}=1380\text{ см}^{-1}$. Полосы при 1200 и 1020 см^{-1} связаны с колебанием связи C—O, а 945 и 870 см^{-1} — с колебанием связи C—N.

33. Сделайте отнесение полос поглощения ИК-спектра (рис. 13) в соответствии со структурой соединения.

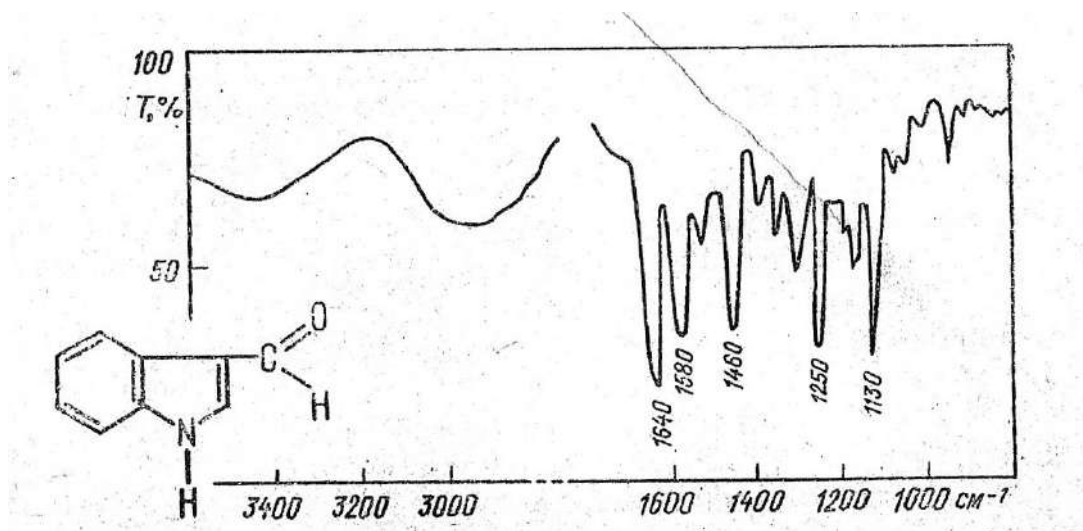


Рис. 13. ИК-спектр гетероциклического альдегида

Решение

Характер полос в области $3500\text{—}3000\text{ см}^{-1}$ свидетельствует об ассоциации NH-группы. Поглощение при $\nu=1640\text{ см}^{-1}$ следует отнести к СО-группе. А низкое значение $\nu_{\text{C=O}}$ связано с участием карбонила в образовании водородной связи и с сопряжением. Поглощение при 1580 см^{-1} может быть обусловлено как колебанием кольца, так и C=N-связи. Полосы поглощения при $\nu=1460$ и 1130 см^{-1} связаны с колебаниями кольца.

34. В какие функциональные группы входят атомы кислорода и азота в соединении с брутто-формулой $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_7$ (рис. 14)?

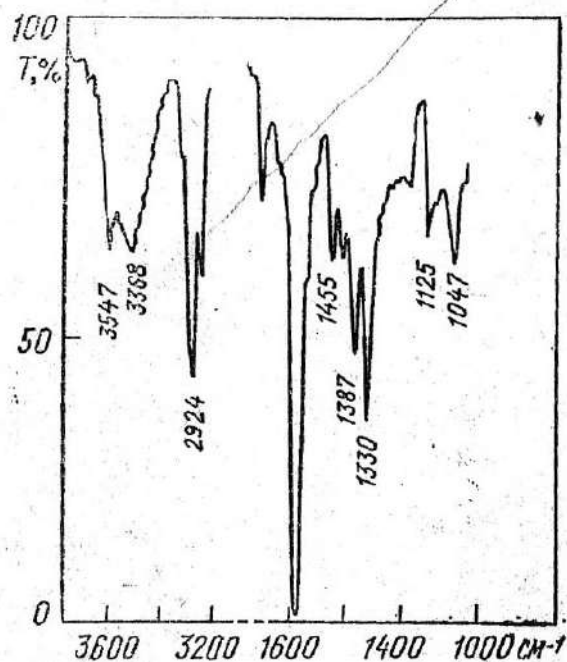


Рис. 14. ИК-спектр нитрозамещенного карбинола

Решение

В спектре интенсивная полоса при $\nu_{as}=1590\text{ см}^{-1}$ и сильная при $\nu_s=1330\text{ см}^{-1}$ может быть связана с колебанием тринитрометильной группировки. Для этой группировки характерна высокая разность частот между ν_{as} и ν_s — $\Delta\nu=260\text{ см}^{-1}$. В области $3500\text{--}3360\text{ см}^{-1}$ широкая полоса может быть отнесена к ν_{OH} , 2924 см^{-1} — ν_{CH_2} , и ν_{CH} , 1455 см^{-1} — δ_{as} для группы CH_3 , 1387 — δ_s , для группы CH_3 , 1125 и 1047 см^{-1} — δ_{C-O-H} . На основании спектра и формулы можно определить структуру.

35. Сделайте отнесение основных полос поглощения в ИК-спектре соединения, приведенном на рисунке 15, к соответствующим колебаниям групп.

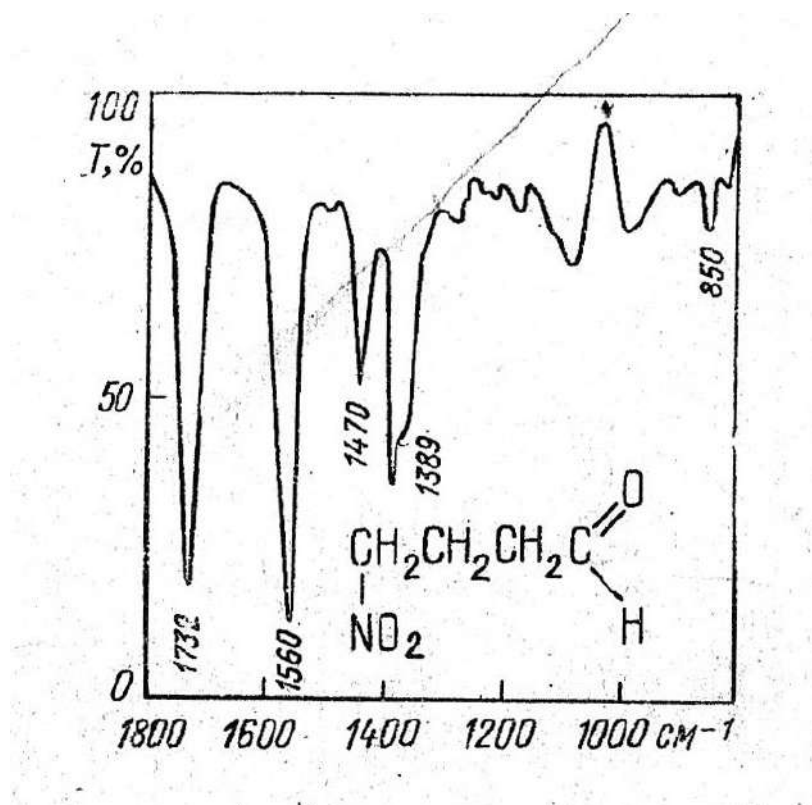


Рис. 15. ИК-спектр 3 – нитропропаналя

Решение

Анализ спектра позволяет сделать следующее отнесение полос поглощения: для алифатического альдегида $\nu_{\text{C=O}}=1732 \text{ см}^{-1}$, для группы NO_2 $\nu_{\text{as}}=1560 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}=1389 \text{ см}^{-1}$, для группы CH_2 $\delta=1470 \text{ см}^{-1}$, $\nu=850 \text{ см}^{-1}$ связано с колебанием связи C—N .

4. ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Объясните, как с помощью ИК-спектров можно различить соединения в следующих парах?

- а) CH_3COOH $\text{CH}_3\text{C(O)Cl}$ б) CH_3COOH CH_3COCH_3
в) CH_3COOH $\text{CH}_3\text{C(O)OCCH}_3$ г) CH_3COOH CH_3CHO

2. Какое из двух веществ: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ или $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ – будет иметь в спектре полосы поглощения при 1715, 1640, 995 и 915 см^{-1} ?

3. В ИК–спектре вещества наблюдаются полосы 3300, 2950, 2860, 2120, 1465, 1382 см^{-1} . Какому соединению соответствует спектр?

- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 2) $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
3) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$

4. Какую структуру имеет соединение: $\text{CH}_3\text{CH(OH)NO}_2$ или $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$, если в ИК–спектре найдены частоты 3600, 1550, 1370 см^{-1} ?

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

широкая полоса в области $2700-2600\text{ см}^{-1}$ и интенсивная полоса при 1680 см^{-1} .

¹. Какая реакция проведена на этот раз?

6. Объясните, как с помощью ИК-спектров можно различить следующие соединения?

а) CH_3COOH $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ б) CH_3COOH CH_3OCH_3

в) $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ CH_3CHO г) CH_3COCl CH_3COCH_3

7. Какова формула вещества: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ или $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, если в ИК-спектре наряду с другими полосами имеется широкая полоса в области $3250-2600\text{ см}^{-1}$ и полосы при 1725 и 900 см^{-1} ?

8. В ИК-спектре соединения наблюдаются полосы поглощения при 970 , 1380 , 1640 , 2850 , 2800 , 3030 и 3400 (широкая) см^{-1} . В растворе четыреххлористого углерода появляется узкая полоса при 3600 см^{-1} . Какому из веществ принадлежит спектр: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$ или $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$?

9. Этилен превратили в этиленгликоль. Как различить эти соединения по ИК-спектрам и химическим реакциям?

10. Изобразите ИК-спектр: 1) для метилвинилкетона, изопрена, бутадиена-1,3, ацетальдегида; 2) для ацетона; 3) для бензальдегида; 4) для метилэтилкетона.

11. Объясните, как с помощью ИК-спектров можно различить следующие соединения?

а) CH_3CONH_2 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$

б) $\text{CH}_3\text{CONH}(\text{CH}_3)$ CH_3COCl

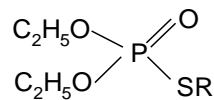
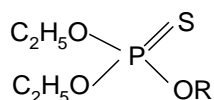
в) CH_3COCl $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$

12. Какие полосы поглощения в ИК–спектре наблюдаются у следующих соединений:

- 1) $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}$ 2) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
 3) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$ 4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$

13. Определите строение соединения $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$. В его ИК–спектре имеются полосы поглощения при 3480 и 3390 см^{-1} . В его УФ–спектре имеется полоса с колебательной структурой с $\lambda_{\text{max}}=260\text{ нм}$ и $\lg E=2,3$ со сплошным поглощением выше 220 нм ($\lg E>3$).

14. Какой формуле отвечает соединение, если в ИК–спектре найдена частота 1280 см^{-1} и отсутствует поглощение в области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$:



15. Какой формуле отвечает соединение, если в ИК–спектре обнаружены частоты 2136 и 1591 см^{-1} :



16. Как можно различить соединения в парах на основании данных ИК–спектров?

- а) уксусная кислота и этилацетат
- б) ацетоуксусный эфир и этилацетат
- в) пропионовая кислота и уксусный ангидрид
- г) ацетат натрия и натрацетоуксусный эфир

17. Как на основании данных ИК-спектров различить следующие соединения?

- а) циклогексанон и 2-карбэтоксициклогексанон
- б) капроновая кислота и каприловая кислота
- в) уксусный ангидрид и янтарный ангидрид
- г) фенол и бутанол

18. Приведите основные спектральные характеристики следующих соединений и укажите как их различить.

- а) этиламин и этанол б) этиламин и ацетамид
- в) этиламин и триэтиламин г) изоамиламин и дигексиламин

19. Приведите основные спектральные характеристики следующих соединений:

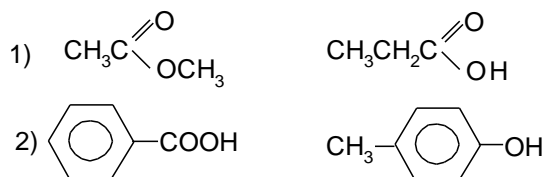
- а) пиридин и морфолин б) пиридин и α -пиколин
- в) гексиламин и гексен-2 г) дипропиламин и анилин

20. С помощью ИК-спектров и химических реакций подтвердите строение *n*-нитробензола и ацетальдегида.

21. Укажите основные ИК-характеристики соединения $C_7H_6O_2$.

22. Какую структуру имеет соединение: $CH_3CH(OH)NO_2$ или $CH_3CH_2ONO_2$, если в ИК-спектре найдены частоты 3600, 1550, 1370 cm^{-1} ?

23. Можно ли с помощью ИК–спектров различить соединения:



24. Укажите основные ИК–характеристики соединения $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$.

25. Укажите ИК–характеристики соединения C_7H_8

26. Как различить ацетиленкарбоновую кислоту и ацетонитрил по данным ИК–спектров и химическим реакциям?

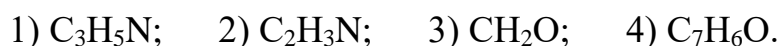
27. С помощью ИК–спектров и химических реакций подтвердите строение бензальдегида и ацетона.

28. Как по ИК–спектрам различить нитрилы, первичные амины и нитросоединения? Укажите химические реакции для идентификации.

29. Как по ИК–спектрам различить метилэтилкетон и винилацетат? Укажите химические реакции для идентификации.

30. Как по ИК–спектрам различить ацетамид и акриламид? Укажите химические реакции для идентификации.

31. Укажите основные ИК–характеристики соединений:



32. Укажите основные ИК–характеристики соединений:



33. Как различить фенол и этанол по данным ИК–спектров и химическим реакциям?

34. Как различить *трет*-амин, вторичный спирт и алкан по данным ИК–спектров и химическим реакциям?

35. В ИК–спектре вещества наблюдаются полосы 3300, 2950, 2860, 2120, 1465 и 1385 см^{-1} . Какому из соединений принадлежит этот спектр?

- | | |
|---|--|
| 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ | 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| 3) $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ | 4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ |

36. С помощью ИК–спектров и химических реакций подтвердите строение *м*-аминобензойной кислоты.

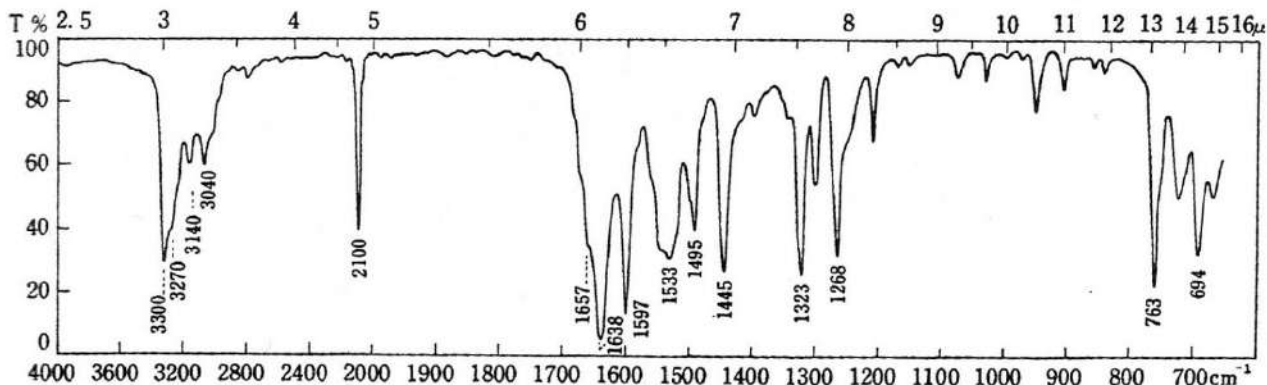
37. Какой продукт образовался при окислении диметилсульфида $(\text{CH}_3)_2\text{S}$: сульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ или сульфоксоний $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, если в ИК–спектре найдены полосы 1320 и 1150 см^{-1} и отсутствует поглощение в области 1070–1030 см^{-1} ?

38. Как можно различить следующие соединения на основании их ИК–спектров?

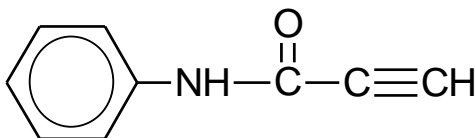
- | | |
|-------------------------|------------------------------|
| а) ацетамид и 1-бутанол | б) этанол и масляная кислота |
| в) этиламин и ацетамид | г) этилбромид и бромбензол |

5. ОПИСАТЕЛЬНЫЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы C_9H_7NO .



Пропиоланилид



Идентифицируется монозамещенный фенил, концевая тройная связь и вторичный амид

3300 cm^{-1} : $\nu_{\equiv CH}$

3270 cm^{-1} : ν_{NH} (ассоциированный вторичный амид, транс-)

3040 cm^{-1} : ν_{C-H} аром

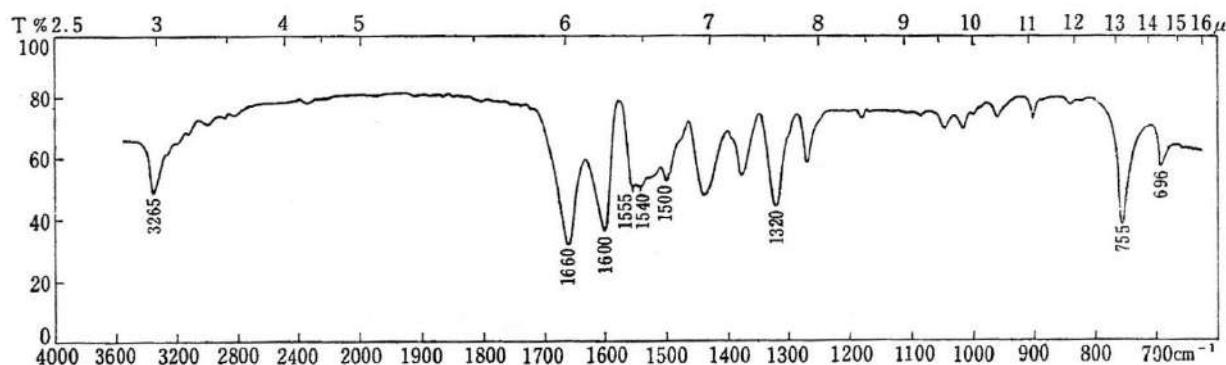
2100 cm^{-1} : $\nu_{C\equiv CH}$ терминальная

1597, 1495, 1445, 763 и 694 cm^{-1} : монозамещённый фенил

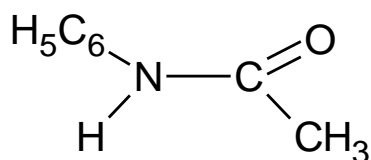
1638, 1533 и 1323 cm^{-1} : полосы амид I, II, III.

Сделайте вывод о структуре соединения формулы C_8H_9ON

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы C_8H_9ON



Ацетанилид



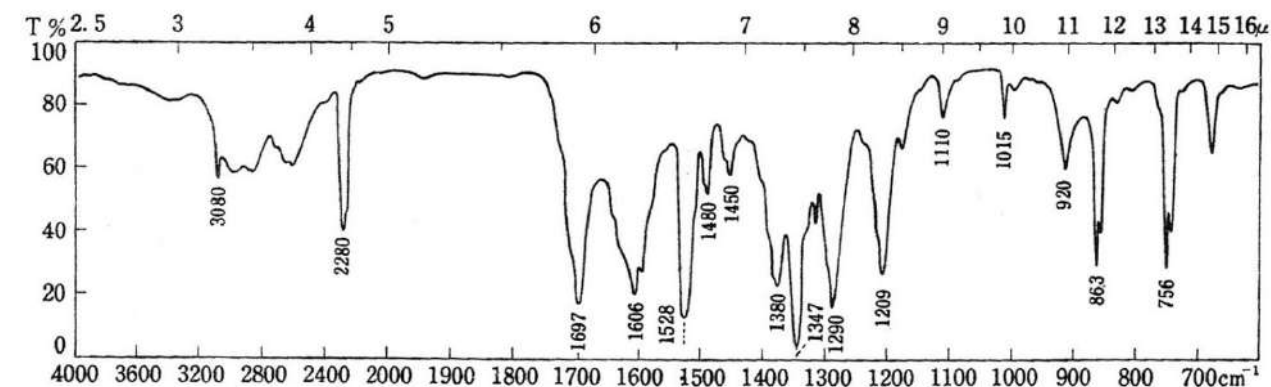
3265 cm^{-1} : ν_{NH}

1660, 1540, 1320 cm^{-1} : полосы вторичного амида I, II и III (алифатический: 1665, 1550 и 1300 cm^{-1})

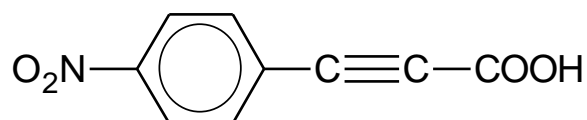
Полоса амид I, которая обусловлена валентными колебаниями $\nu_{C=O}$ слегка выше, чем для насыщенных амидов из-за сопряжения ненасыщенной группы (фенил) с азотом.

1600, 1555, 1500, 755, 696 cm^{-1} : монозамещённый фенил.

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы $C_9H_5NO_4$



p-Нитрофенилпропиоловая кислота



—COOH

$3000-2500\text{ cm}^{-1}$: ν_{OH}

1697 cm^{-1} : $\nu_{C=O}$

$1380, 1290\text{ cm}^{-1}$: $\delta_{O...H}$ (димер)

p-замещенный фенил

3080 cm^{-1} : ν_{C-H}

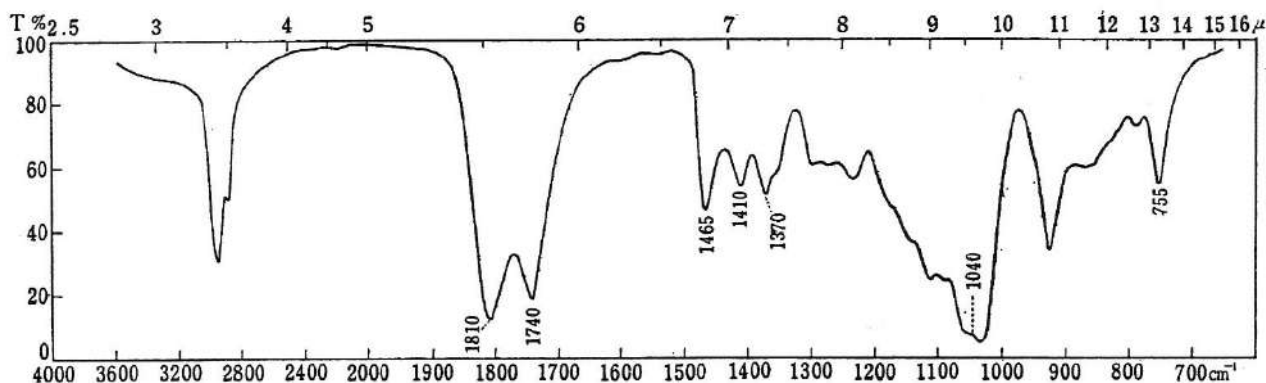
$1606, 1480, 1450\text{ cm}^{-1}$: $\nu_{C-ар}$

756 cm^{-1} : δ_{C-H}

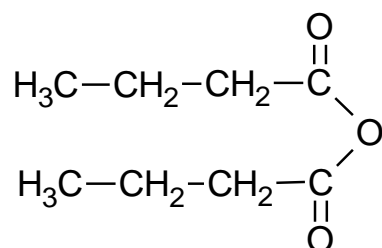
—NO₂

$1528, 1347, 863\text{ cm}^{-1}$

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы $C_8H_{14}O_3$



Масляный ангидрид



1810 и 1740 cm^{-1} : $\nu_{\text{C=O}}$ (сильная полоса)

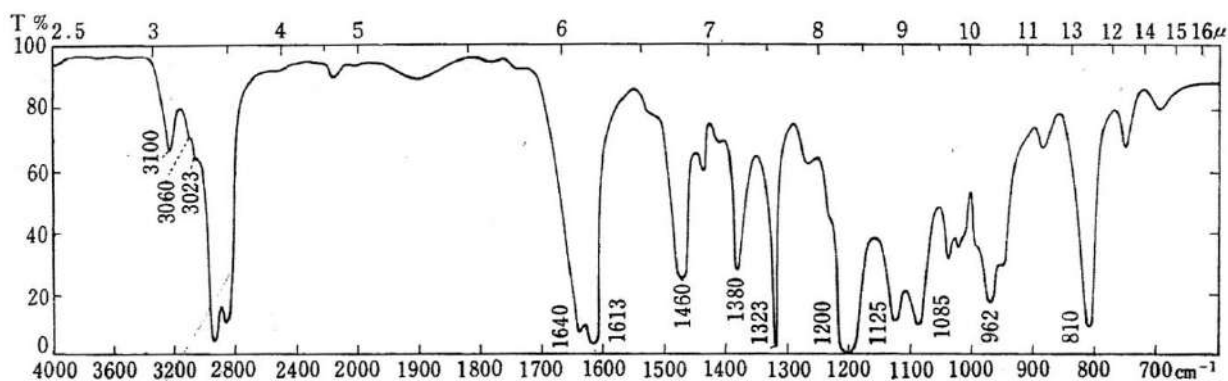
1465 и $\sim 1370\text{ cm}^{-1}$: δ_{CH_2} , δ_{CH_3}

1410 cm^{-1} : δ_{CH_2} присоединенная к C=O

$\sim 1040\text{ cm}^{-1}$: $\nu_{\text{CO-O-CO}}$ - характерная для ангидридов и появляется между 1200 - 1000 cm^{-1}

755 cm^{-1} : δ_{CH_2}

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы $C_{12}H_{14}O_4$



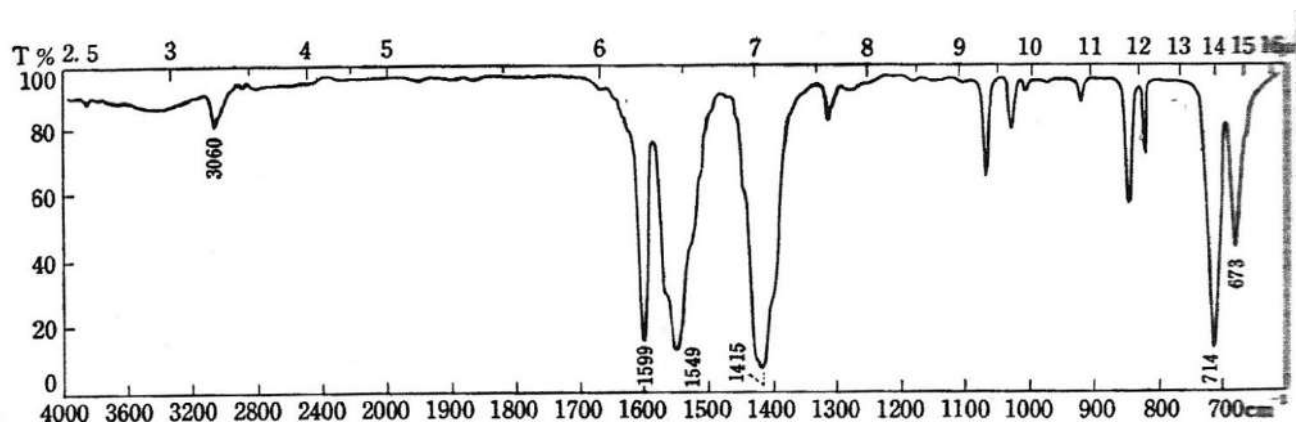
Диэтилфталат

1720 cm^{-1} : $\nu_{C=O}$

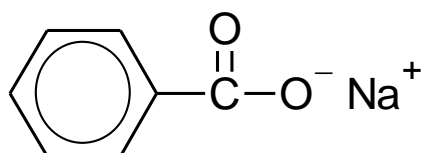
1600, 1580, 1465, 1180, 1080, 1045 и 750 cm^{-1} : *o*-замещённый фенил

1280 и 1120 cm^{-1} : ν_{C-O-C} простая эфирная связь. Полоса 1280 cm^{-1} является более сильной, чем 1720 cm^{-1} для $\nu_{C=O}$.

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы $C_7H_5O_2Na$



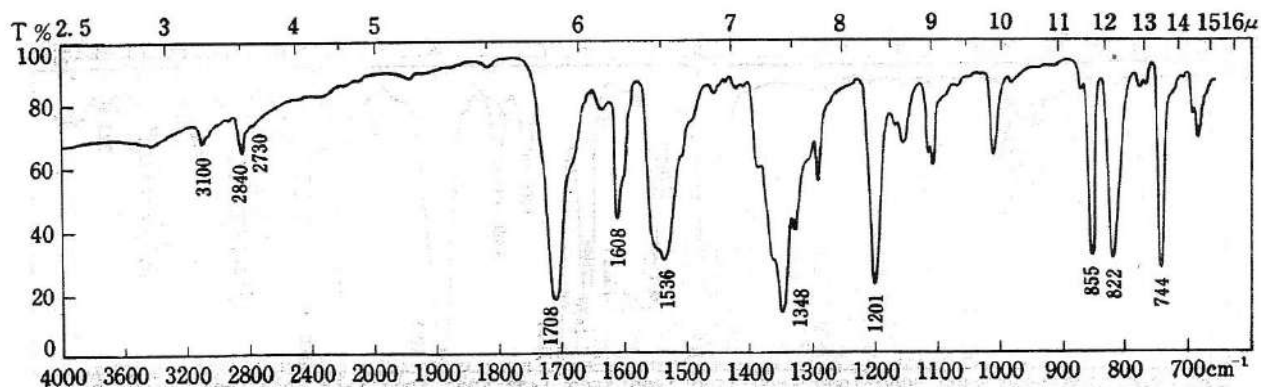
Бензоат натрия



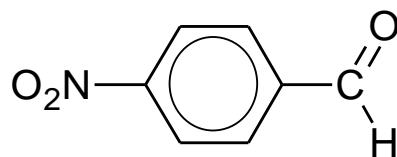
3060, 1599, 714 и 673 cm^{-1} : монозамещённый фенил

1549 и 1415 cm^{-1} (обычно 1610~1550 и 1400): карбоксилат ион

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы $C_7H_5NO_3$



n-Нитробензальдегид



3100 cm^{-1} : $\nu_{C-H_{ар}}$

2840 и 2730 cm^{-1} : ν_{C-H} альдегида

1708 cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ альдегида (высокий сдвиг от 1700 cm^{-1} обусловлен $-I$, и $-M$ -эффектами нитрогруппы)

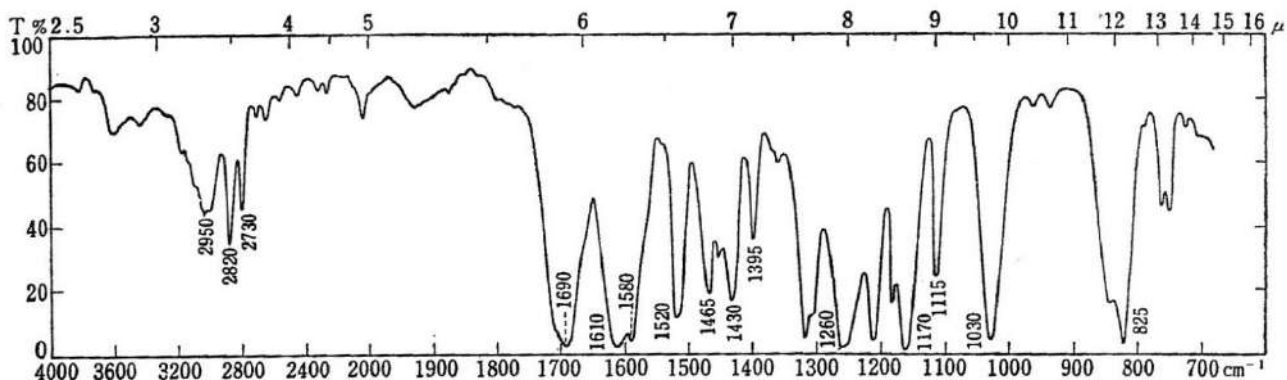
1608 cm^{-1} : $\nu_{C-ар}$ (фенил)

1536 и 1348 cm^{-1} : ассиметричные ($1550\sim1515\text{ cm}^{-1}$) и симметричные ($1385\sim1345\text{ cm}^{-1}$) ν_{NO_2}

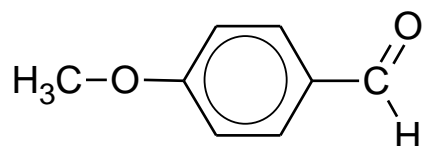
855 cm^{-1} : ν_{C-N}

744 cm^{-1} : δ_{C-N-O} . Нитробензолы часто имеют полосы при 850 и 750 cm^{-1}

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы $C_8H_8O_2$



p-Анисовый альдегид



2950 cm^{-1} : ν_{C-H} (алиф. и аромат.)

2820 и 2730 cm^{-1} : ν_{C-H} альдегида; CH_3O – 2850 cm^{-1} перекрывается полосой 2820 cm^{-1}

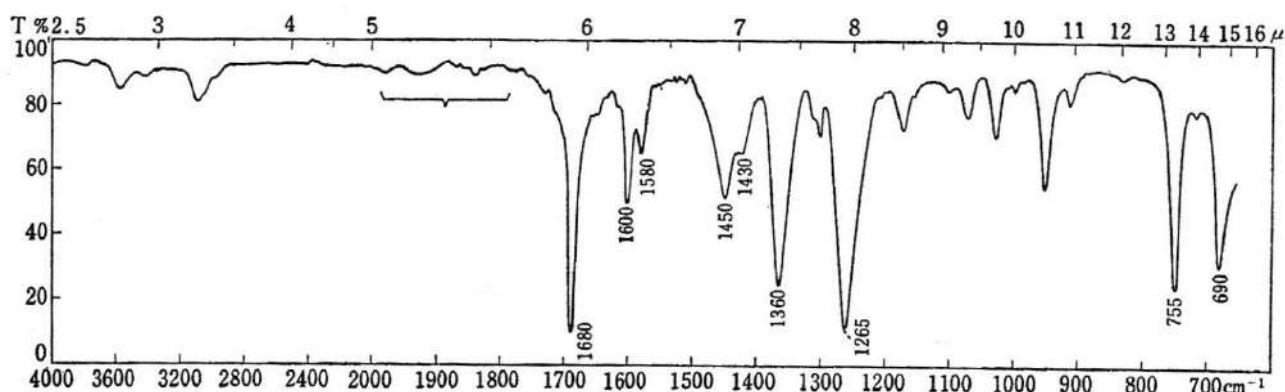
1690 cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ альдегид аромат.

1610, 1580, 1520, 1430, 1170, 1115 и 825 cm^{-1} : *p*-замещённый фенил

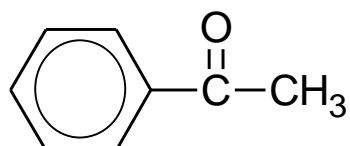
1465 и 1395 cm^{-1} : δ_{CH_3}

1260 и 1030 cm^{-1} : ассиметричны и симметричные ν_{C-O-C}

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы C_8H_8O



Ацетофенон



2000~1660 cm^{-1} : монозамещённый фенил

1680 cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ аромат. кетон

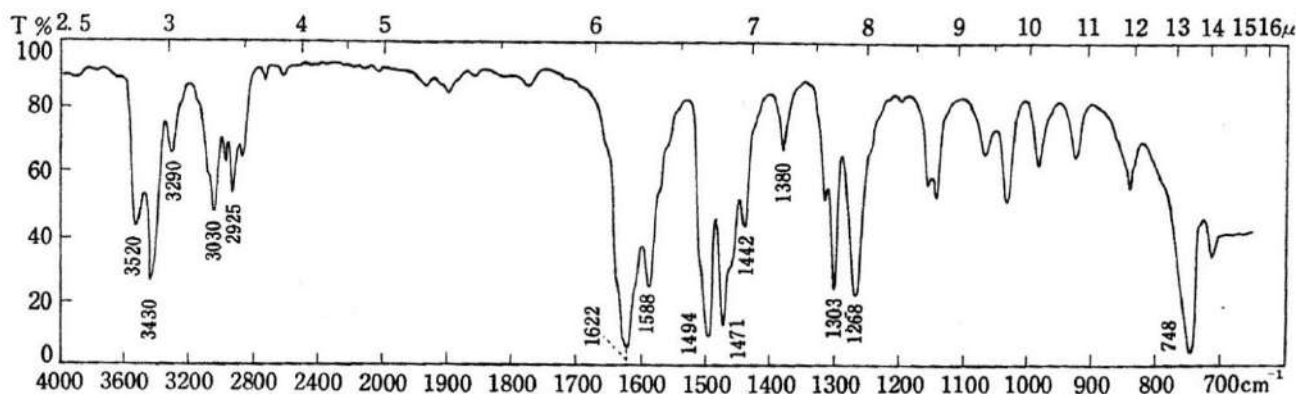
1600, 1580, 1450, 755, 690 cm^{-1} : монозамещённый фенил

1430, 1360 cm^{-1} : δ_{CH_3}

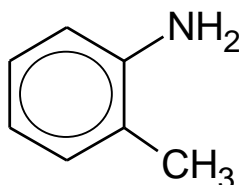
1265 cm^{-1} : $\delta_{C=O}$ аромат. кетон

Сделайте вывод о структуре соединения формулы C_7H_9N

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы C_7H_9N



o-Толуидин



3520 и 3430 cm^{-1} : ν_{NH_2} (3500 и 3400 cm^{-1}) несколько повышенное значение этих полос указывает на то, что NH_2 -группа не включается в водородные связывание из-за стерических препятствий.

3290 cm^{-1} : ν_{N-H} -связанной. Положение этих трёх NH-полос подобно для анилина и *m*- и *n*-толуидина

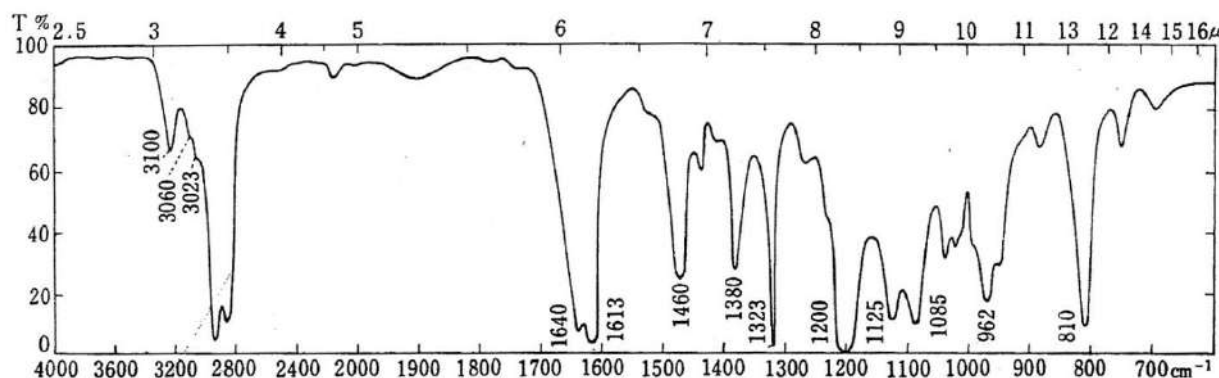
1622 cm^{-1} : δ_{NH_2} (1640~1560 cm^{-1})

1588, 1494, 1471 и 748 cm^{-1} : *o*-замещённый фенил

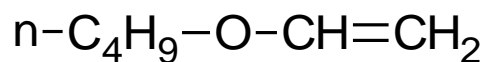
1442 и 1380 cm^{-1} : δ_{CH_3}

1268 cm^{-1} : ν_{C-N} (1360~1250)

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы $C_6H_{12}O$



n-Бутиловый эфир



3100, 3060, 3023 cm^{-1} : ν_{CH} алкена

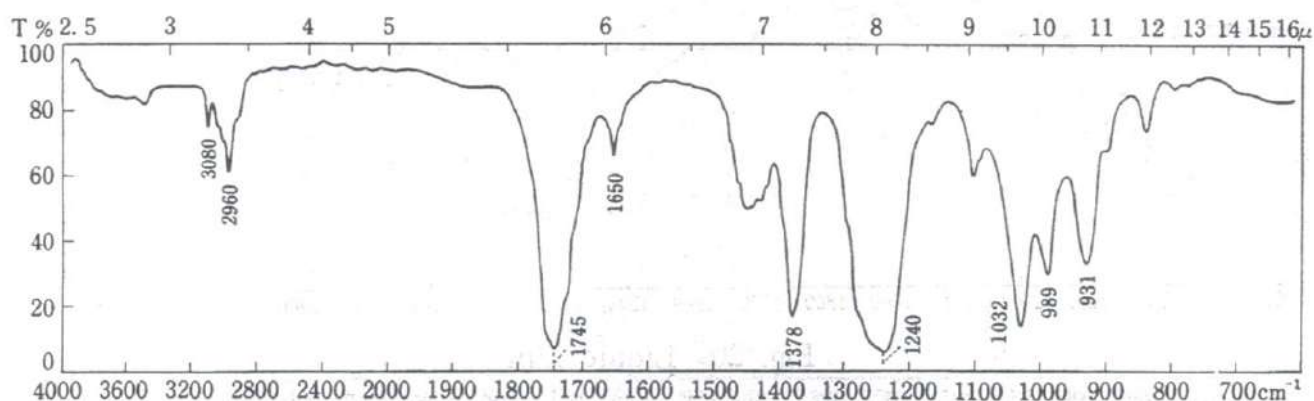
1640 и 1613 cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ присоединенное к кислороду или азоту

1460 и 1380 cm^{-1} : δ_{C-H} алкана

1200 и 1085 cm^{-1} : ν_{C-O-C} виниловый эфир (1275~1200 и 1075~1020)

962 и 810 cm^{-1} : δ_{C-H}

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы $C_5H_8O_2$



Аллилацетат



3080 cm^{-1} : ν_{C-H} алкена

2960 cm^{-1} : ν_{C-H} алкана

1745 cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ (1735)

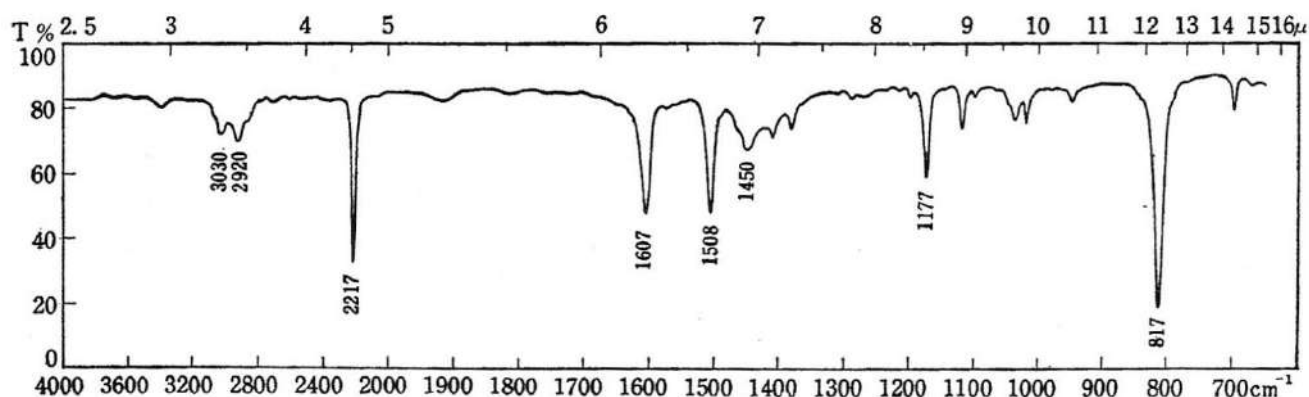
1650 cm^{-1} : $\nu_{C=C}$

1378 cm^{-1} : δ_{CH_3}

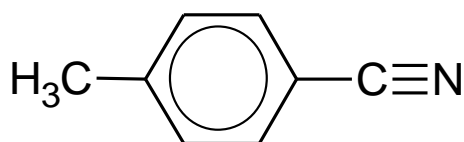
1240 и 1032 cm^{-1} : ν_{C-O-C}

989 и 931 cm^{-1} : $\delta_{C=C}$ — внеплоскостные колебания терминального винила

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы C_8H_7N



n-Метилбензнитрил



3030 cm^{-1} : ν_{CH} фенила

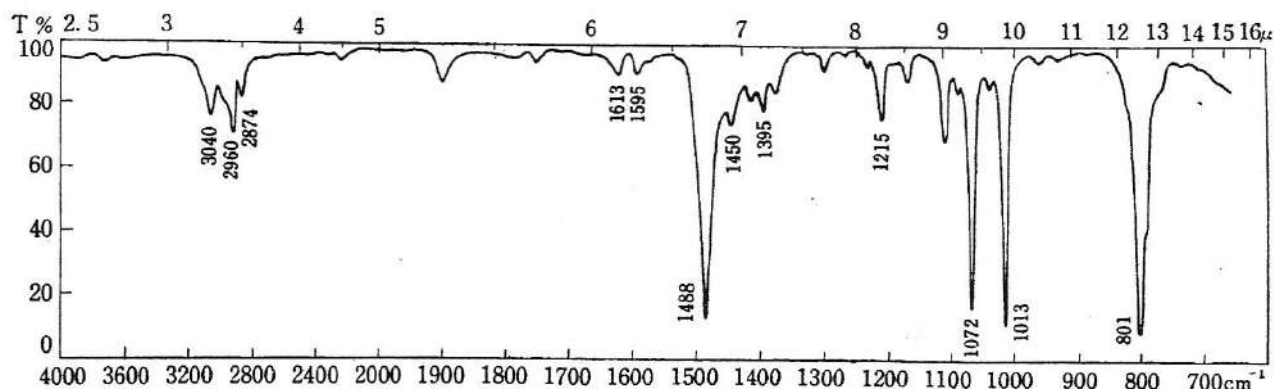
2920 cm^{-1} : ν_{CH} метила

2217 cm^{-1} : ν_{C-N} (2260~2210 cm^{-1}) полоса ниже за счёт сопряжения

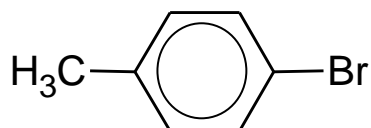
1607 и 1508 cm^{-1} : ν_{C-C} фенила. Более высокая полоса для *p*-замещённых за счёт сопряжения (1600 и 1500 cm^{-1})

817 cm^{-1} : δ_{C-H} фенила

Подтвердите структуру соединения брутто-формулы C_7H_7Br



n-Бромтолуол



3040 cm^{-1} : ν_{C-H} ароматические

2960 и 2874 cm^{-1} : ν_{C-H} алифатические

2000~1660 cm^{-1} : типичные полосы в спектрах для *n*-замещённых

1613, 1595, 1488 cm^{-1} : ν_{C-C} фенила (1600, 1580, 1500) первые две полосы как правило выше для *n*-замещённых фенилов

1395 cm^{-1} : δ_{CH_3}

1215, 1072, 1013 cm^{-1} : δ_{C-H} фенила

801 cm^{-1} : δ_{C-H} *пара*-замещённых фенила

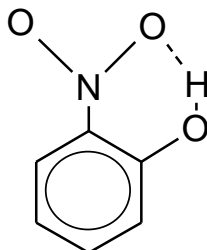
6. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

6.1. Изучение водородной связи методом ИК-спектроскопии

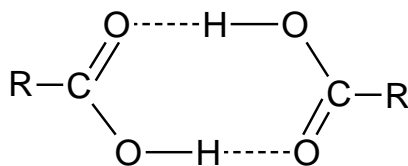
Ещё в 1920 г Латимер и Родебуш предположили, что многие свойства воды можно объяснить, если постулировать существование в ней больших непрерывно перестраивающихся агрегатов молекул. Они высказали мнение, что атом водорода способен взаимодействовать одновременно с двумя насыщенными атомами кислорода и образовывать с ними слабую связь

В настоящее время установлено, что атом водорода, ковалентно связанный с фтором, кислородом и в меньшей степени с азотом, образует слабую связь с соседним электроотрицательным атомом. Некоторые примеры водородной связи.

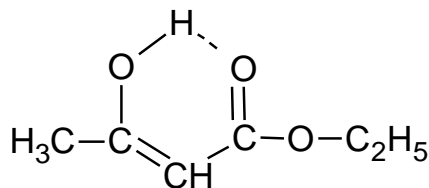
1. *o*-нитрофенол



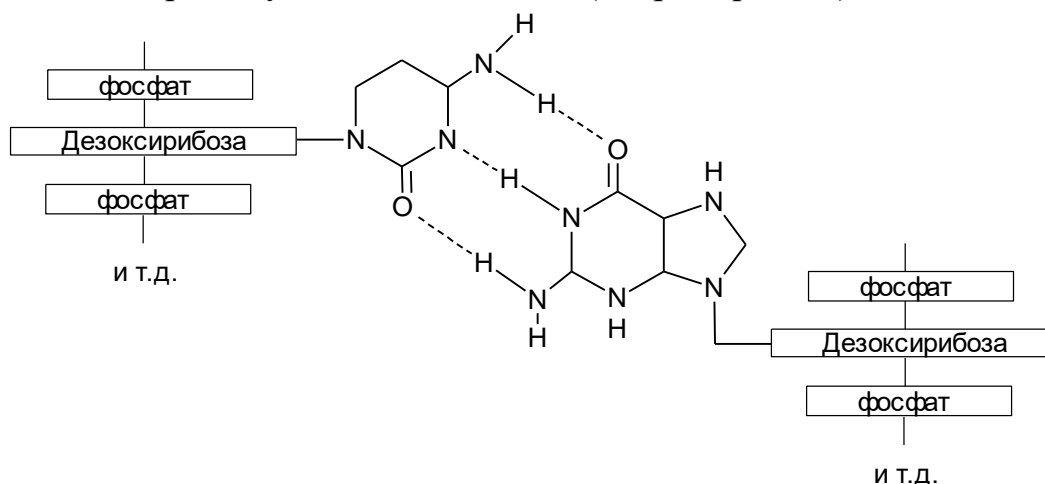
2. Димер карбоновой кислоты



3. Енольная форма ацетоуксусного эфира



4. Двойная спираль нуклеиновых кислот (например ДНК)

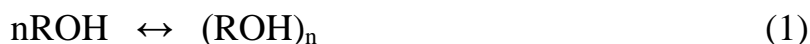


Эта связь называется водородной связью или водородным мостиком и обычно имеет энергию порядка 1-6 ккал/моль (ковалентные связи характеризуются энергией порядка 40-100 ккал/моль) и длину 1,2-1,5 Å.

Образование водородной связи сопровождается растяжением и ослаблением ковалентной связи протона с остальной частью молекулы X. При этом частота колебания связи X—H понижается и соответствующая полоса поглощения смещается в область более длинных волн (меньших волновых чисел).

Непрерывный обмен водорода между молекулами, образующими водородную связь и её энергетическая неоднородность по сравнению с обычной ковалентной связью значительно уширяет полосы поглощения связей, участвующих в образовании водородных связей. На уширение и увеличение интенсивности полосы поглощения влияют концентрация, температура, растворитель, заместители.

Влияние концентрации. Повышение концентрации растворённого вещества способствует образованию межмолекулярной водородной связи (поскольку молекулы ближе расположены друг к другу), но почти не оказывает влияния при образовании внутримолекулярной связи. Повышение концентрации смещает равновесие (1) вправо:



Влияние температуры. Повышение температуры, а следовательно скорости движения молекул, приводит к разрыву водородных связей и смещает равновесие (1) влево.

Влияние растворителя. Растворители, содержащие электроотрицательные атомы (обычно кислород) сами образуют водородные связи с соответствующими протонами образование водородных связей с такими растворителями, как эфиры, спирты, кетоны и др., затрудняет образование как меж- так и внутримолекулярных связей.

Влияние заместителей. Введение электронодонорных заместителей в молекулу донора будет способствовать образованию водородной связи и смещать полосу поглощения ОН-группы ($\nu_{\text{O-H}}$) в низкочастотную область.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Необходимые реактивы и приборы

Уксусная кислота

Бензиловый спирт

Четырёххлористый углерод

Диоксан

Ацетонитрил

Пиридин

Бензол

Все реактивы должны быть свежеперегнанными

Порядок выполнения работы

1. Получите инфракрасные спектры в области $4000\text{-}2500\text{ см}^{-1}$ для растворов бензинового спирта в четырёххлористом углероде при следующих концентрациях 0,5; 0,25; 0,10; 0,05; 0,025 и 0,01 М. Используйте кювету с постоянной толщиной слоя 1-2 мм, а в качестве эталона чистый CCl_4 .

Объясните изменения, происходящие в спектре бензилового спирта с точки зрения образования, межмолекулярной водородной связи. Идентифицируйте полосы поглощения, соответствующие свободной и участвующей в образовании водородной связи. Для последней постройте график зависимости ν_{\max} от концентрации.

2. Повторите опыт, используя вместо бензилового спирта уксусную кислоту. Объясните спектр с точки зрения образования межмолекулярной водородной связи.

3. Для оценки влияния растворителя запишите инфракрасные спектры 0,01 М растворов бензилового спирта в кювете с постоянной толщиной слоя (1-2 мм) в области 2500-4000 см^{-1} в следующих растворителях: CCl_4 , бензол, ацетонитрил, диоксан, пиридин.

Получите спектр жидкой пленки чистого бензилового спирта. Для каждого растворителя определите $\Delta\nu$ -смещение максимума поглощения ОН-связи по отношению к максимуму, полученному в CCl_4 . Величину $\Delta\nu$ можно рассматривать как эмпирический параметр, характеризующий способность каждого растворителя образовывать водородную связь.

Контрольные вопросы

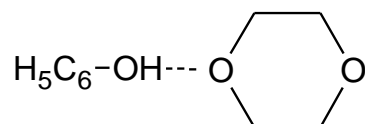
1. Как внутри- и межмолекулярная водородные связи скажутся на следующих физических свойствах:

- а) молекулярный вес (определяемый в растворе)
- б) вязкость
- в) теплопроводность
- г) температура плавления, кипения
- д) поверхностное натяжение
- ж) свойства растворителя

2. В ИК-спектрах двух изомерных циклогександиолов-1,3 наблюдаются полосы поглощения при 3620 и 3619, 3544 см^{-1} соответственно. Какие полосы соответствуют *цис*-, а какие *транс*-изомеру?

3. Объясните почему 2,6-диоксибензойная кислота почти в 1000 раз сильнее бензойной кислоты?

4. Фенол с диоксаном образует водородную связь:



Предскажите, как изменится прочность такой водородной связи при введении в молекулу фенола следующих заместителей:



5. При съемке ИК-спектров ряда амидов в четырёххлористом углероде, в чистом и с добавкой диметилсульфоксида, было обнаружено, что в последнем случае полоса валентных колебаний группы N-H сдвигается в область низких частот. Объясните причину наблюдаемого явления. Как изменится величина сдвига при переходе от ацетамида к N-метилацетамиду, ацетанилиду, бензанилиду? Данные по ИК-спектрам замещенных амидов приведены в таблице 6.

Таблица 6

Частоты полос поглощения группы N-H в ИК-спектрах амидов R-CONH-R'

R	R'	$\nu_{\text{N-H}}, \text{см}^{-1}$		$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$
		CCl ₄	ДМСО	
CH ₃	H	3400	3200	200
CH ₃	CH ₃	3350	3210	140
C ₆ H ₅	H	3300	3120	180
CH ₃	C ₆ H ₅	3350	3120	230
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	3320	3150	170

6.2. Интерпретация инфракрасных спектров

Поглощение инфракрасного излучения органическим веществом происходит в том случае, когда частота падающего света совпадает с частотой определённого типа колебания молекулы, в результате чего молекула переходит в возбужденное состояние.

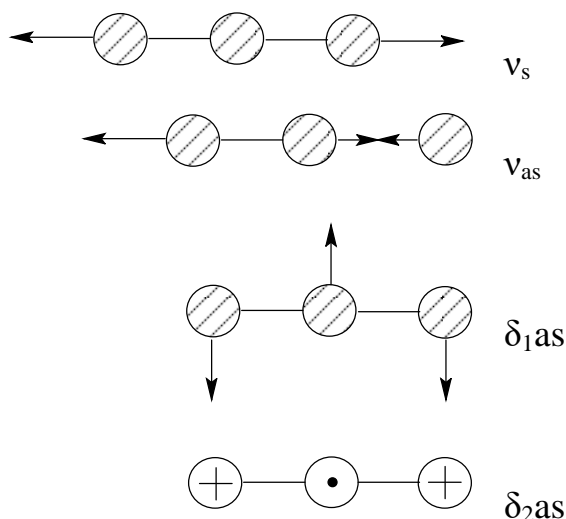
Ковалентные связи в молекуле ведут себя подобно жестким пружинам: они могут быть растянуты или изогнуты, однако энергия их квантована.

В общем случае нелинейная молекула из n -атомов имеет $3n-6$ основных колебаний, ($n-1$) из которых валентные (растягивающие), а остальные деформационные (изгибающие); линейная молекула имеет $3n-5$ колебаний.

На рисунке ниже представлены различные типы колебаний на примере трёхатомных молекул.

Линейные молекулы CO_2 , CS_2 ($n=3$)

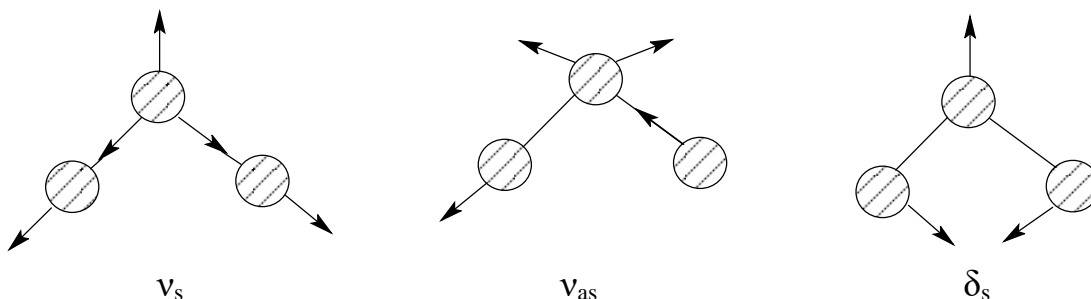
$$3n-5 = 3 \cdot 3 - 5 = 4 \text{ (колебания)}$$



·+обозначают колебания в направлении перпендикулярной плоскости бумаги.

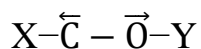
Нелинейная молекула H_2O ($n=3$)

$$3n-6 = 3 \cdot 3 - 6 = 3 \text{ (колебания)}$$



ИК-спектр состоит из ряда областей поглощения (полос поглощения, каждая из которых соответствует определенному типу колебания или их комбинации). С практической точки зрения важно, что положение каждой полосы характеризует определенную группу атомов в молекуле и мало зависит от структурных изменений в остальной части молекулы. Поэтому если однажды отнесли полосу поглощения к какому-либо структурному фрагменту, то впоследствии это отнесение можно использовать для идентификации неизвестных соединений. Например, интенсивная полоса в области $1700 \pm 50 \text{ см}^{-1}$ указывает на присутствие в молекуле карбонильной группы (растяжение связи $\text{C}=\text{O}$) и наблюдается для кетонов, сложных эфиров, лактонов, амидов, карбоновых кислот, ангидридов и т.д.

В данной работе этот принцип используется для определения частоты валентного колебания простой связи $\text{C}-\text{O}$ во фрагменте:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Необходимые реактивы и приборы

Диэтиловый эфир

Дибутиловый эфир

Анизол

Этиловый спирт

Пропиловый спирт

Этилацетат

Гексан

Ацетон

Порядок выполнения работы

1. Измерьте ИК-спектры простых эфиров, спиртов, сложных эфиров, используя жидкую плёнку вещества (1-2 капли вещества между пластинками из NaCl). В канал сравнения поставьте держатель с окнами из того же материала.

2. Снимите спектры гексана и ацетона в тех же условиях и проведите анализ и сопоставление изучаемых спектров. В чем их сходство и различия?

При анализе спектров следует принять во внимание, что частота валентного колебания простой связи всегда меньше частоты соответствующей двойной связи и тем более тройной, а разброс в значениях частот колебаний для простых связей значительно больше, чем для кратных. Полоса C-O должна быть интенсивной, поскольку существует большое различие в электроотрицательностях углерода и кислорода и в процессе колебания должно быть смещение зарядов, т.е. изменение дипольного момента связи. Сравнивая спектры убедитесь, что в спектрах ацетона и гексана полоса поглощения связи C-O в последних отсутствует.

3. Составьте таблицу полученных результатов и определите среднее значение $\nu_{\text{C-O}}$ с наблюдаемыми пределами изменения.

Ниже приведены для сравнения частоты колебаний связей углерода с углеродом, азотом и кислородом.

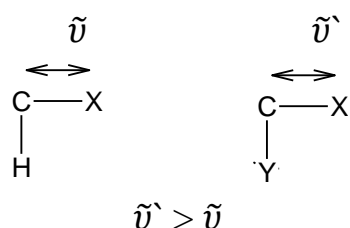
Связь	Частота колебаний, см ⁻¹	Связь	Частота колебаний, см ⁻¹	Связь	Частота колебаний, см ⁻¹
C	2120±20		2250±10	-	-
C=C	1650±30	C=N	1650±40	C=O	1720±20
C-C	~1000	C-N	1100±100	C-O	?

Контрольные вопросы

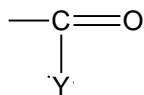
1. Является ли положение полосы поглощения связи С–О удобным критерием при определении структуры вещества.
2. Используя значения характеристических частот, представленных в приложении, расшифруйте как можно более полно приведенные спектры.

6.3. Изучение влияния заместителей методом ИК-спектроскопии

Гибкость ковалентной связи зависит не только от распределения электронов, но и от заместителей, которые тем или иным способом изменяют это распределение. При возбуждении ковалентной связи происходит частичное разделение заряда. Электронноакцепторные заместители затрудняют подобное разделение заряда, а следовательно, повышают энергию возбуждения связи. При этом полоса ИК-спектра, соответствующая возбуждению, смещается в область больших волновых чисел:



Величина такого спектрального сдвига должна отражать электронное влияние заместителей. В данной задаче исследуется влияние заместителей Y на частоту валентного колебания карбонильной группы.



Электронное взаимодействие заместителя с карбонильной группой может осуществляться как по индуктивному механизму (поляризация σ -связей), так и по мезомерному (перекрывание соседних орбиталей), поскольку возможно сопряжение неспаренных электронов заместителя Y с π -электронами карбонильной группы (рис. 16)

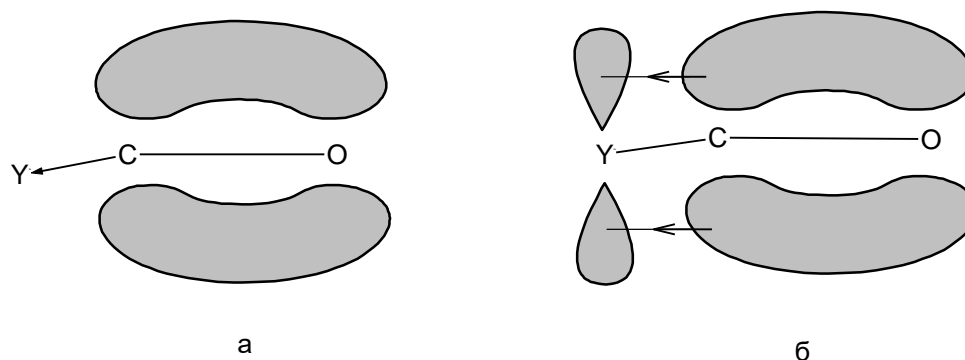


Рис. 16. Механизм смещения электронной плотности. Направление поляризации зависит от природы Y: а – индуктивный эффект, б – мезомерный эффект

В результате индуктивного или мезомерного эффектов заместителей будет изменяться полярность связи $C=O$, что вызовет соответствующее изменение частоты поглощения $C=O$ в ИК-спектрах. По мере увеличения полярности связи происходит уменьшение её двоевязанности, и поглощение сдвигается в область меньших частот. При уменьшении полярности связи наблюдается обратная картина. Так, например при введении в молекулу карбонильного соединения электроноакцепторных заместителей на атоме углерода карбонильной группы индуцируется дополнительный положительный заряд за счёт $-I$ ($-C$)-эффекта заместителя. Это приводит к повышению электроотрицательности карбонильного атома углерода и, как следствие, к уменьшению полярности связи $C=O$. Следовательно, по мере накопления ЭО-заместителей частота поглощения $C=O$ -группы должна увеличиваться:

$$\nu_{C=O} \text{ см}^{-1}$$

CH_3COCH_3	1715
CH_3COCH_2Cl	1724
CH_3COCF_3	1769
CF_3COCF_3	1801

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Необходимые реактивы и приборы

Ацетальдегид

Ацетон

Метилэтилкетон

Метилизопропилкетон

Ацетилхлорид

Этилацетат

Ацетофенон

Ацетамид

Уксусная кислота

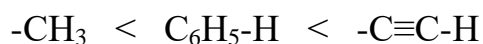
ИК-спектрофотометр

Порядок выполнения работы

1. Приготовить 5%-ные растворы каждого соединения в четырёххлористом углероде.
2. Снять ИК-спектр растворов указанных соединений (кювета толщиной 0,1 мм) и определить точное положение максимума поглощения C=O – группы в области 1700 см^{-1} .
3. Для каждого заместителя Y определить $\Delta\bar{\nu}$ -спектральный сдвиг относительно ацетальдегида (Y=H)
4. Для каждого заместителя Y провести корреляционный анализ величин $\Delta\bar{\nu}$ и соответствующих констант σ^* тафта (для алифатических систем) (см. приложение)

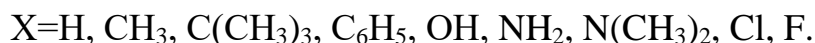
Контрольные вопросы

1. Объясните следующий порядок изменения энергии валентного колебания C-H-связи:



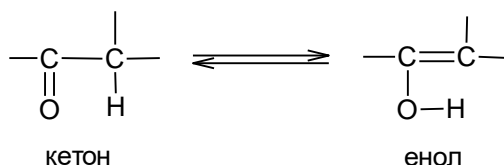
2. Как должна измениться частота поглощения C=O-группы в ряду ацетон-хлорацетон-трифторацетон-гексафторацетон?

3. Как изменится положение полосы поглощения C=O-группы в ИК-спектрах соединений CH_3COX в зависимости от X? Расположите соединения по мере увеличения частоты поглощения карбонильной группы.



6.4. Изучение кето-енольной таутомерии методом ИК-спектроскопии

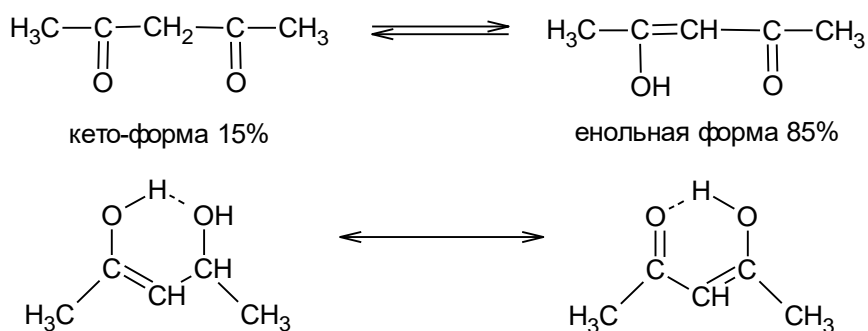
Если карбонилсодержащие соединения имеют, по крайней мере один α -водородный атом, они могут енолизироваться в результате переноса протона от углерода к кислороду:



Кетоформа насыщенных алифатических альдегидов и кетонов более стабильна, чем енольная форма, присутствующая в равновесной смеси в незначительном количестве.

Тем не менее енолизация имеет большое значение, поскольку многие реакции у α -углеродного атома протекают только через образование енола.

В случае β -дикарбонильных соединений содержание енольной формы в равновесной смеси гораздо выше вследствие образования внутримолекулярной водородной связи, которая стабилизирует енольную форму за счёт понижения энергии как на величину энергии водородной связи, так и вследствие резонанса между двумя каноническими структурами ацетилацетона:



Канонические (резонансные) структуры енольной формы ацетилацетона

Классический метод определения содержания енольной формы в равновесной смеси состоит в быстром титровании её бромом; при этом предполагают, что за время титрования образуется лишь небольшое количество енола. Другой предполагает использование инфракрасной спектроскопии. Валентное колебание карбонильной группы кетоформы почти всегда характеристично и наблюдается при 1720 см^{-1} в то время как в енольной форме (если оба заместителя одинаковы, то оба атома кислорода эквивалентны) связь C-O менее двоевязана и поэтому частота колебаний оказывается меньше, т.е. поглощение проявляется в более длинноволновой области (рис. 17)

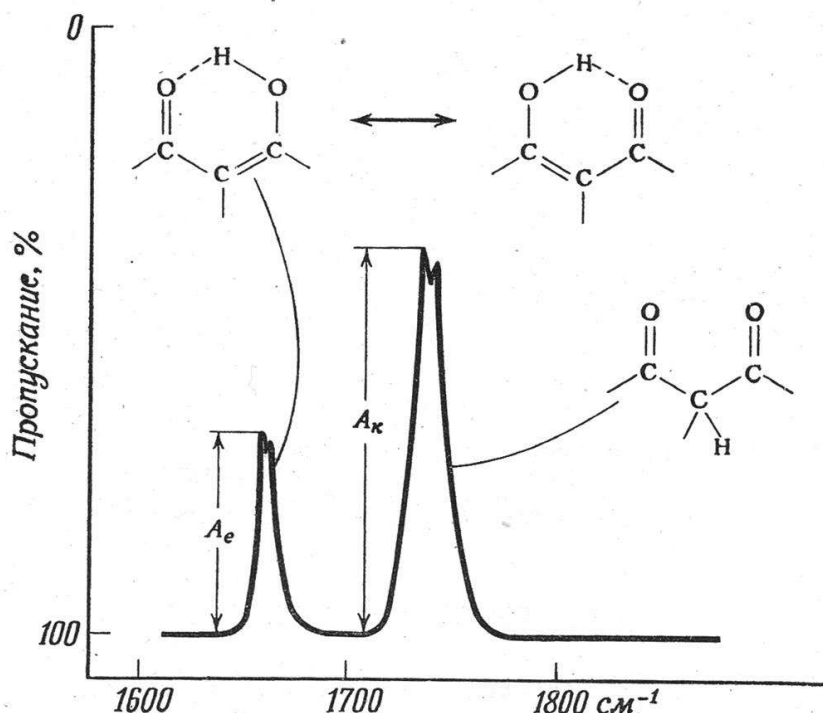
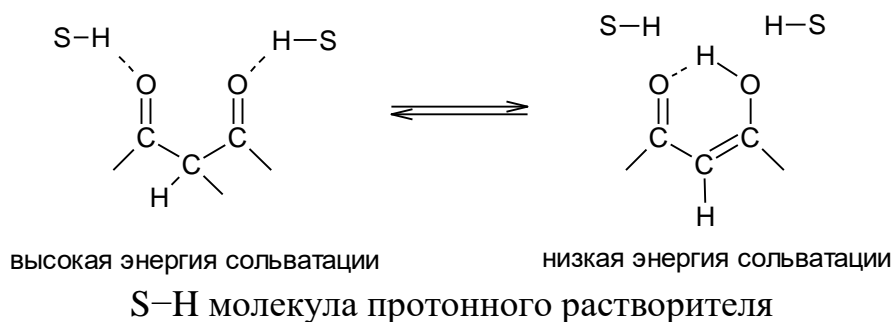


Рис. 17. ИК-спектр β -дикетона в области поглощения карбонильной группы. Длинноволновая полоса (1730 см^{-1}) соответствует енольной C-O -группе

Если предположить, что коэффициенты поглощения для каждой полосы одинаковы, то отношение содержания кетонной и енольной форм

будет определяться отношением интенсивностей их полос поглощения (A_e и A_k).

Этим методом можно изучать влияние природы растворителя на кето-енольное равновесие. Циклическая енольная форма с внутримолекулярной водородной связью не образует водородной связи с молекулами растворителя, в то время как открытая кето-форма может взаимодействовать с двумя молекулами протонного растворителя и тем самым понижать энергию системы. В связи с этим содержание кетоформы должно возрастать в протонных растворителях и уменьшаться в неполярных.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Необходимые реактивы и приборы

Ацетоуксусный эфир

Ацетилацетон

Малоновый эфир

Растворители:

Четыреххлористый углерод

Гексан

Эфир

Хлороформ

Этанол

Диметилсульфоксид

ИК-спектрофотометр

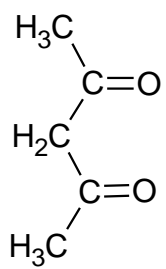
Порядок выполнения работы

1. Приготовить растворы ацетоуксусного эфира в четырёххлористом углероде следующих концентраций: 5, 4, 3, 2, 1 вес. %
2. Записать ИК-спектр каждого раствора в диапазоне 1800-1500 см⁻¹ относительно чистого растворителя. (толщина слоя кювет 0,1-1,0 мм)
3. Идентифицировать полосы поглощения, относящиеся к кетонной и енольной формам (примечание)
4. Определить их относительные интенсивности A_e и A_k .
5. Построить график зависимости интенсивности каждой из полос от концентрации (А-С). Отношение наклонов полученных прямых равно отношению содержания обеих форм в разбавленных растворах CCl_4 .
6. Оценить влияние растворителя: выберите такую концентрацию ацетоуксусного эфира, при которой получается хороший спектр. Приготовьте растворы этой концентрации в гексане, эфире, хлороформе. Определите отношение A_k/A_e и расположите растворители в порядке увеличения содержания енольной формы.

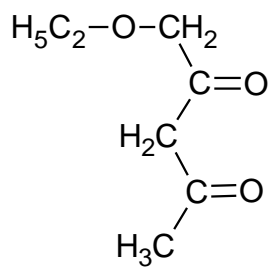
Контрольные вопросы

1. Оцените влияние структурных факторов на отношение A_k/A_e в ряду: ацетилацетон (I), ацетоуксусный эфир (II), малоновый эфир (III)

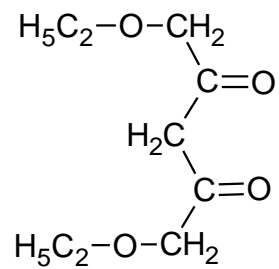
Примечание 1. Каждая полоса поглощения расщеплена в дублет, вероятно, вследствие резонансного взаимодействия двух карбонильных групп.



I



II



III

7. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ИК-СПЕКТРАМ

В данном разделе представлены спектры различных классов соединений и комментарии к их интерпретации, для более полного и глубокого усвоения материала.

Алканы

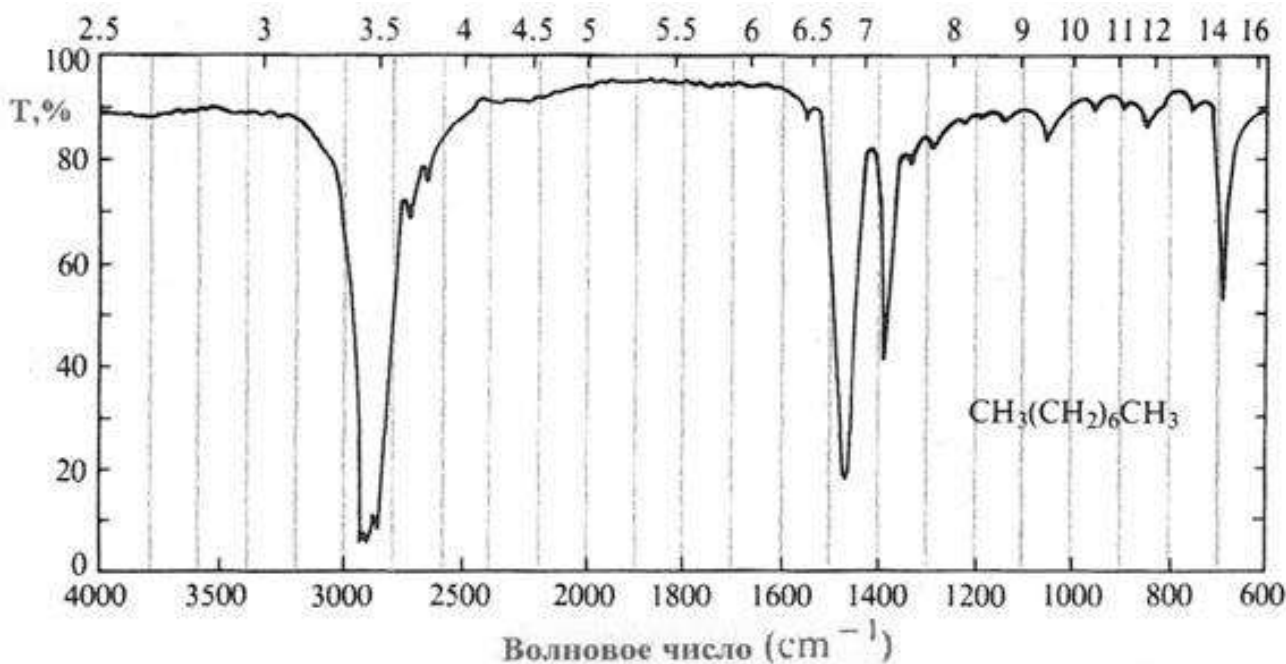


Рис. 18. ИК-спектр *n*-октана

На рис. 18 представлен ИК-спектр *n*-октана. Широкая полоса между 2800 и 3000 см⁻¹ возникает в результате валентных колебаний С–Н связей и полоса при 1460, 1385 и 695 см⁻¹ является результатом различного вида деформационных колебаний CH₃ и CH₂-групп. Валентные колебания скелетных С–С связей для алканов при 1200 см⁻¹ довольно слабые (неполярные молекулы) и практически не идентифицируются.

Алкены и алкины

Если для алканов поглощение скелетных С–С связей не даёт информации о соединении, то поглощение С=C-двойной связи очень важно для определения структуры молекулы и для большинства несимметричных двойных связей характерно поглощение в области 1600-1680 см⁻¹; С≡С –

тройные связи поглощают при более высоких частотах и поглощение $C \equiv C$ –связи при 2200 см^{-1} является достаточно характеристичным.

В табл. 7 приведены значения энергии связи и частота колебаний для простых $C - C$ –, двойных $C = C$ – и тройных $C \equiv C$ – связей.

Таблица 7

Энергия связи и частота колебаний углеводородов

Связь	Энергия связи, ккал (кДж)	Частота колебаний, см^{-1}
$C - C$	83 (350)	1200
$C = C$	146 (611)	1600
$C \equiv C$	200 (840)	2200

На рис. 19 приведены сравнительные ИК-спектры а) гексана, в) 1-гексена и в) *цис*-4-октена. Наиболее характеристическим поглощением в спектре 1-гексена является поглощение $C=C$ двойной связи при 1645 см^{-1} и $=C-H$ поглощение при 3080 см^{-1} . Симметрично замещенная двойная связь в *цис*-4-октене даёт очень слабое поглощение вследствие нулевого дипольного момента. Однако, валентные колебания ненасыщенной $=C-H$ связи активны и появляются при 3020 см^{-1} .

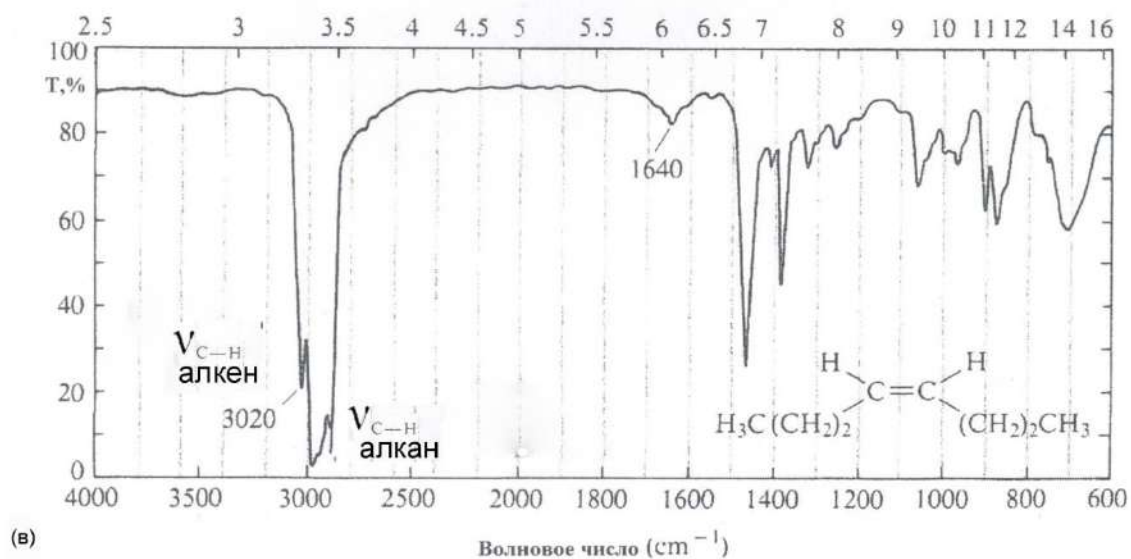
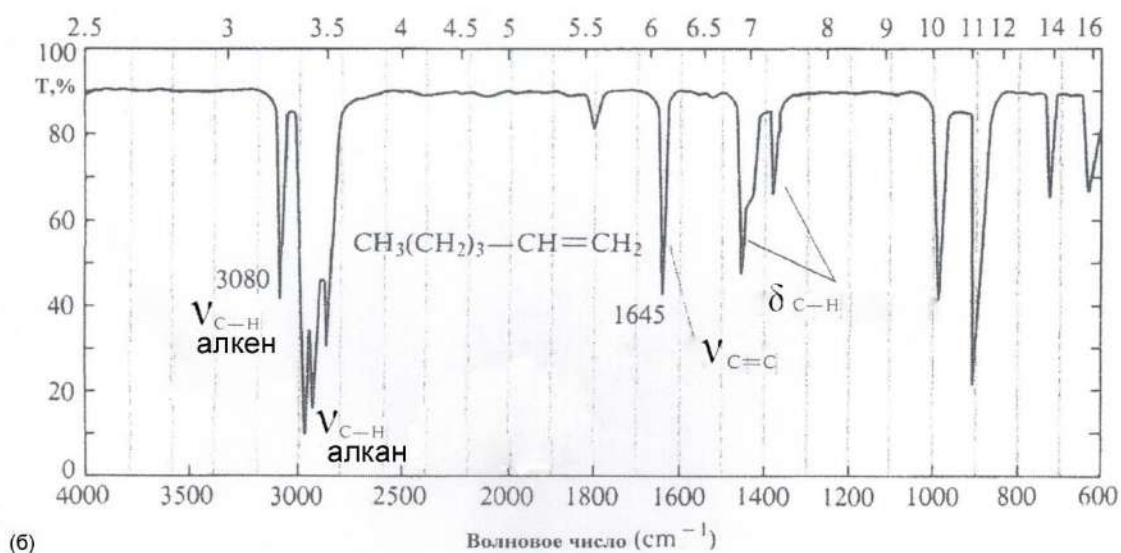
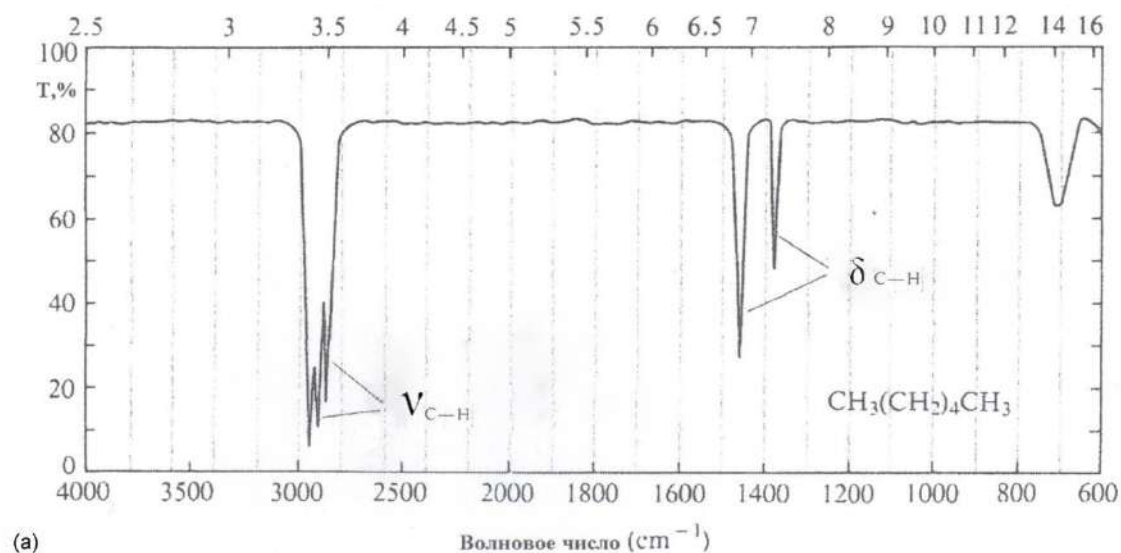


Рис. 19. ИК-спектры: а) гексана, б) 1 – гексена и в) цис – 4 – октена

На рис. 20 сравниваются ИК-спектры 1-октина и 2 – октина. Наблюдается характеристическое поглощение при 3320 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$) и при 2120 см^{-1} валентные колебания тройной связи ($\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$).

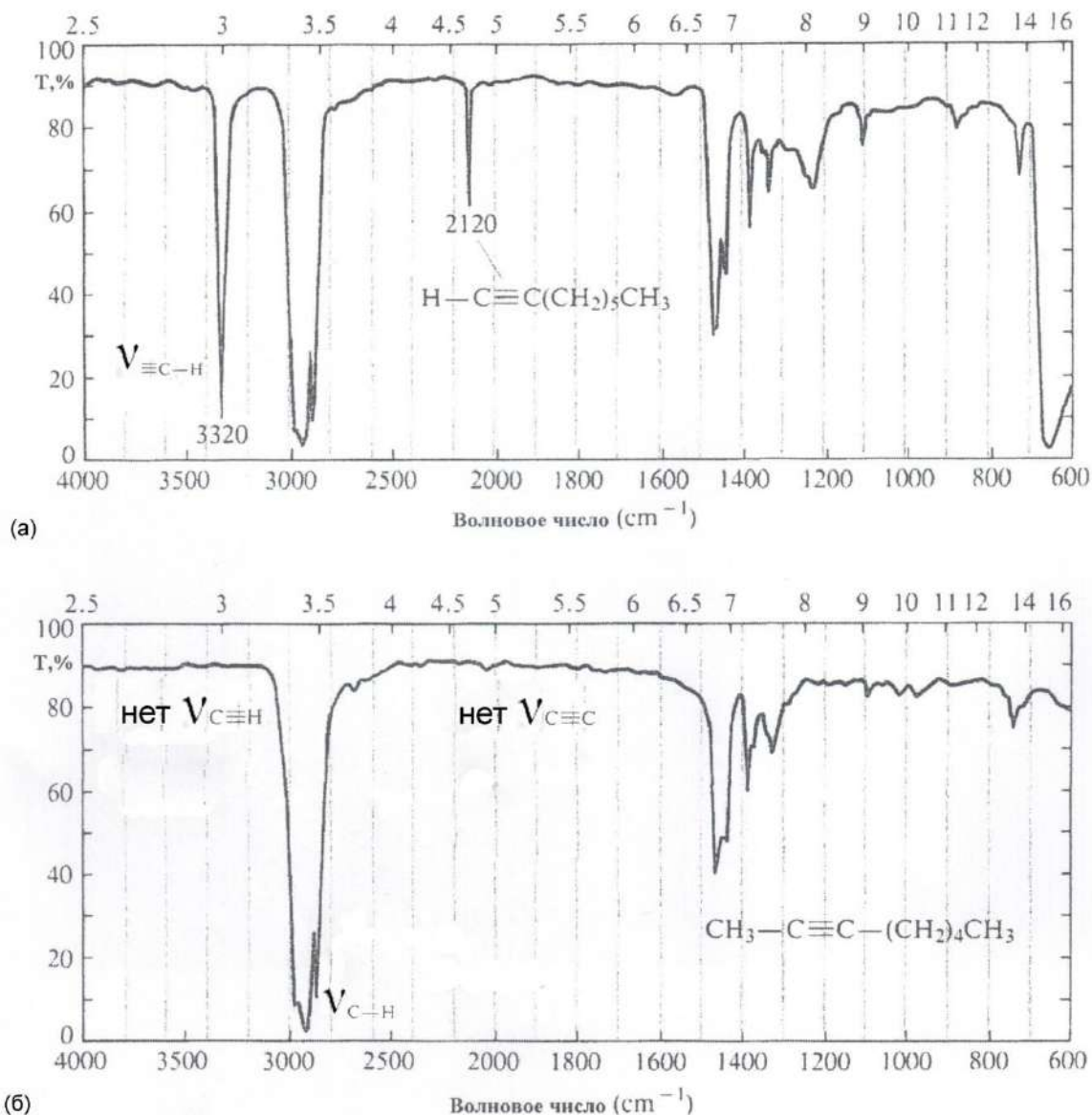


Рис. 20. ИК-спектры 1 – октина и 2 – октина

В спектре 2-октина эти поглощения отсутствуют: нет ацетиленового водорода ($\text{C}\equiv\text{H}$), и не проявляется $\text{C}\equiv\text{C}$ тройная связь в области $2100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ из-за очень малого дипольного момента молекулы.

Контрольная задача

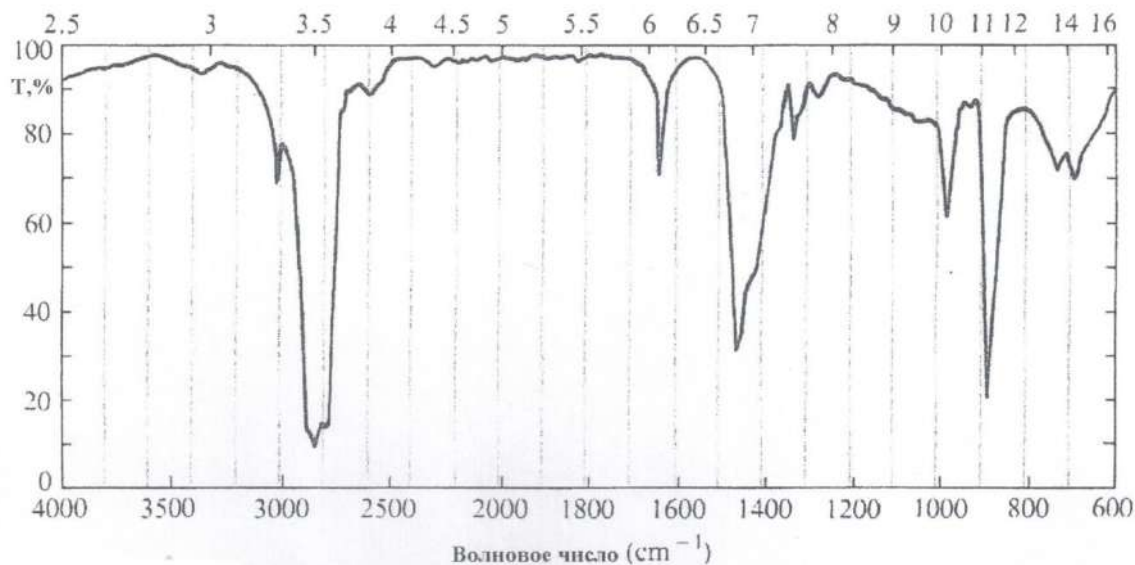


Рис. 21. ИК-спектр углеводорода

На рис. 21 представлен ИК-спектр углеводорода. Определите, будет ли это соединение алканом, алкеном, алкином или ароматическим соединением.

Спирты и амины

О–Н связи спиртов и N–H связи аминов имеют более сильное поглощение по сравнению с C–H связями (исключение для алкинилов $\equiv\text{C}-\text{H}$ связи).

Полоса поглощения О–Н спиртов лежит в широком интервале с центром при 3300 см^{-1} . Молекулы спирта всегда включены в водородное связывание.

На рис. 22 приведен спектр третичного амина. Для первичных аминов наблюдается 2 полосы валентных колебаний N–H связей в области 3300 см^{-1} , для вторичных – одна; третичные амины не имеют полос поглощения в этой области.

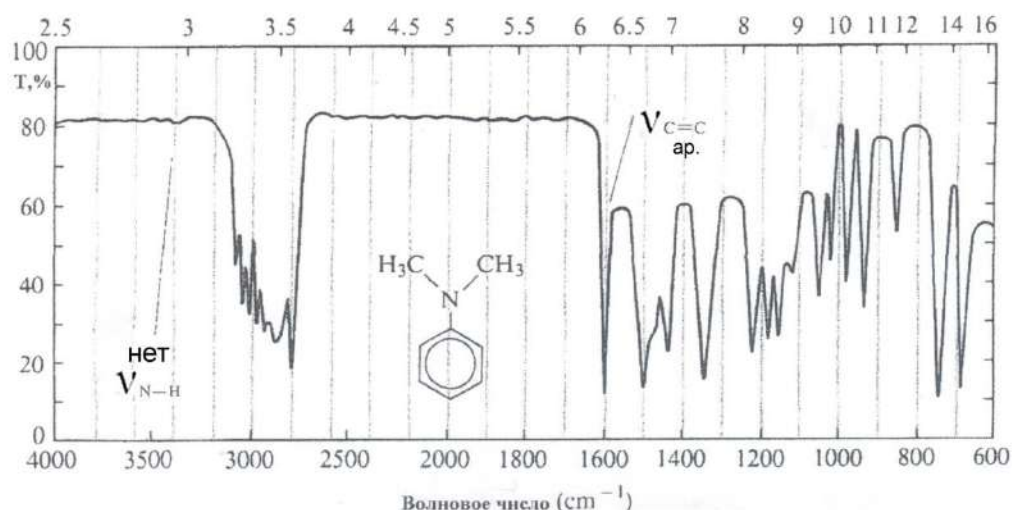


Рис. 22. ИК-спектр третичного амина

На рис. 23 приведен ИК-спектр 1-бутанола. Кроме поглощения О–Н связи в спиртах наблюдается поглощение в области 1000-1200 см^{-1} с центром при 1050 см^{-1} принадлежащее валентным колебаниям С–О связи.

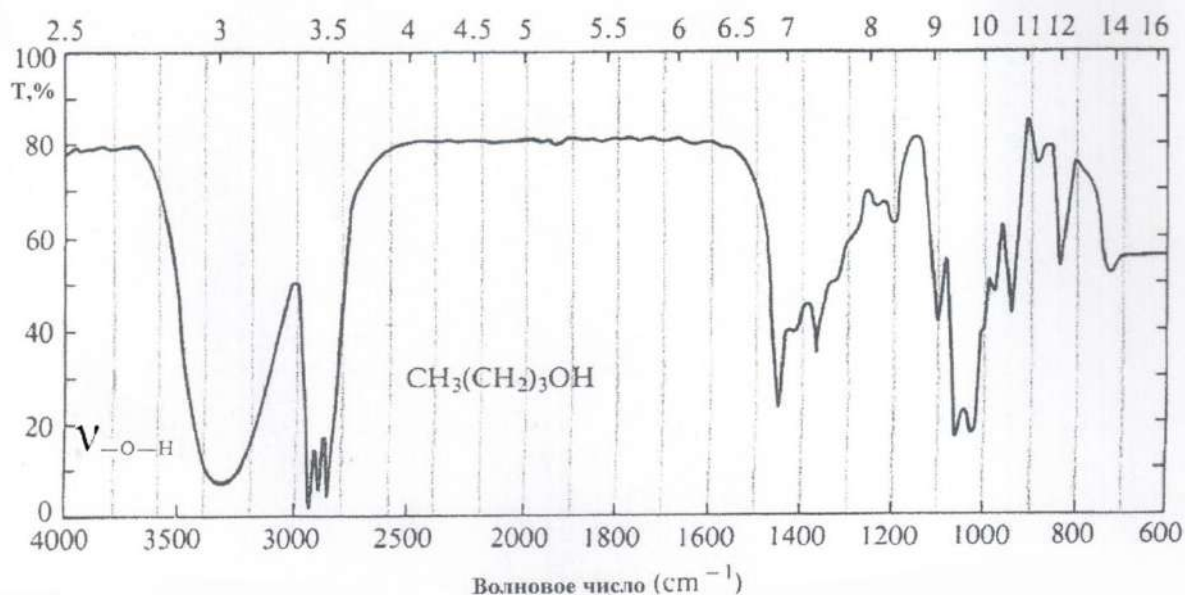
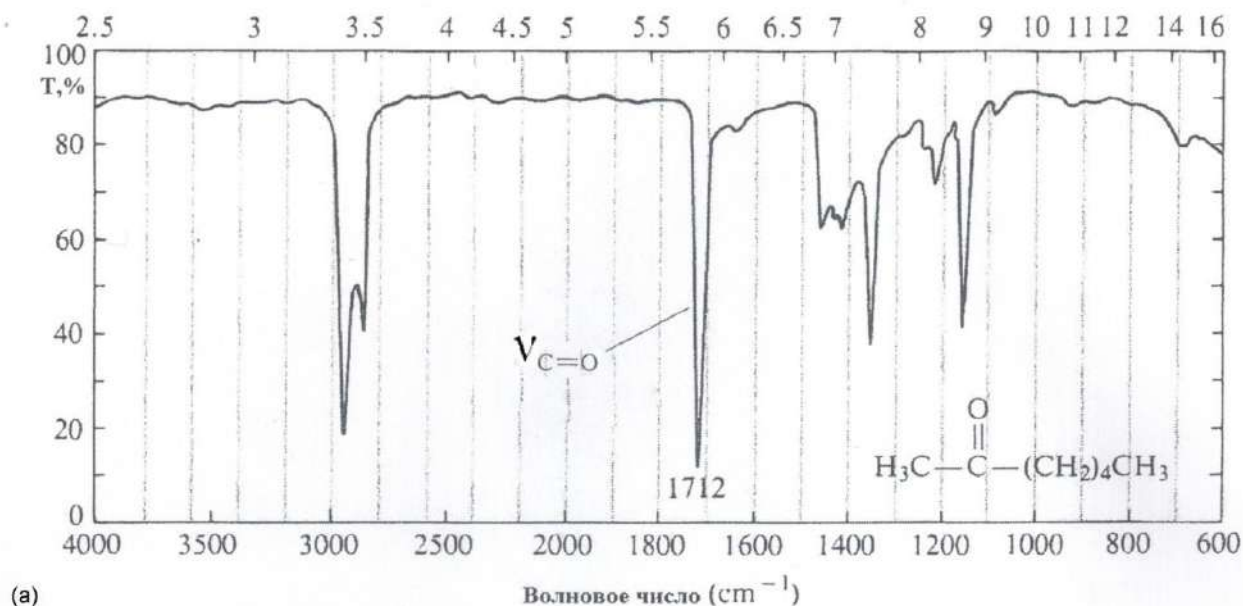


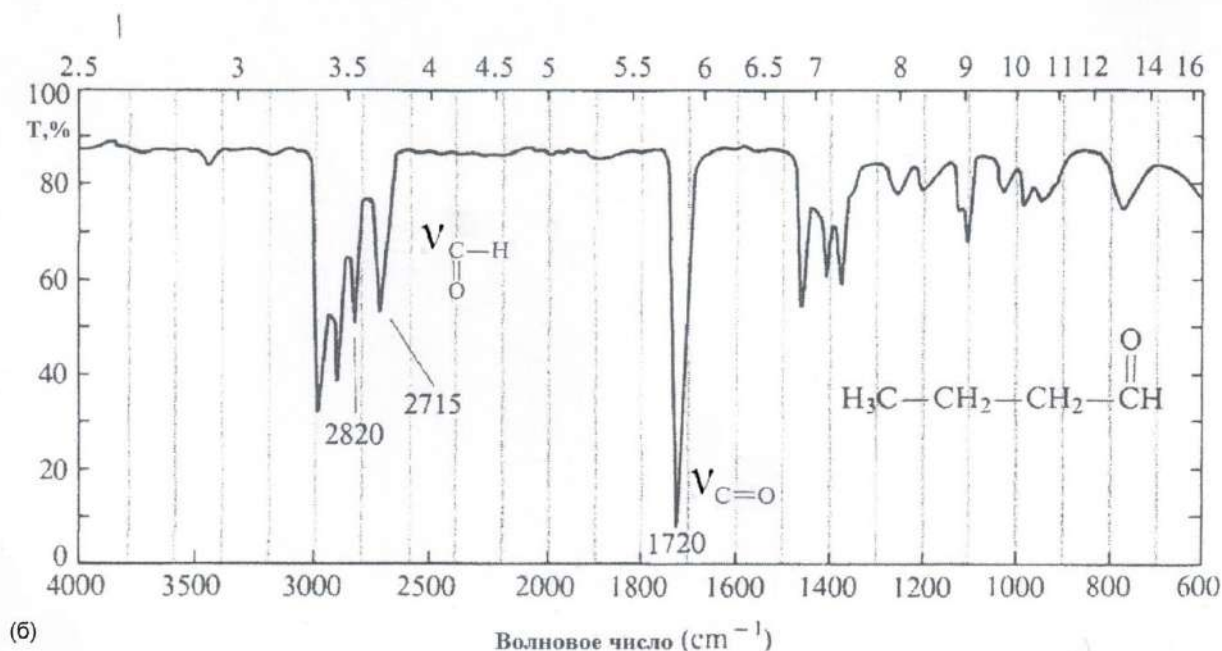
Рис. 23. ИК-спектр 1-бутанола

Карбонильные соединения.

Валентные колебания $C=O$ связи кетонов, альдегидов и кислот наблюдается около 1710 см^{-1} ; эти частоты выше, чем для $C=C$ связей поскольку $C=O$ связь более полярна, чем $C=C$ двойная связь. Некоторые дополнительные черты для связей $C=O$ в помощь для их различия приведены ниже на рис. 24 (а, б) и рис. 25.



(а)



(б)

Рис. 24. ИК-спектр кетона (а) и альдегида (б)

На рис. 24 представлены ИК-спектры кетона и альдегида. В обоих спектрах наблюдаются характеристические полосы карбонильного поглощения, а для альдегида С–Н поглощения при 2715 см^{-1} и 2820 см^{-1} дополнительно. Для карбоновых кислот наблюдается уширение полосы поглощения карбонила, С=О за счёт участия в водородном связывании.

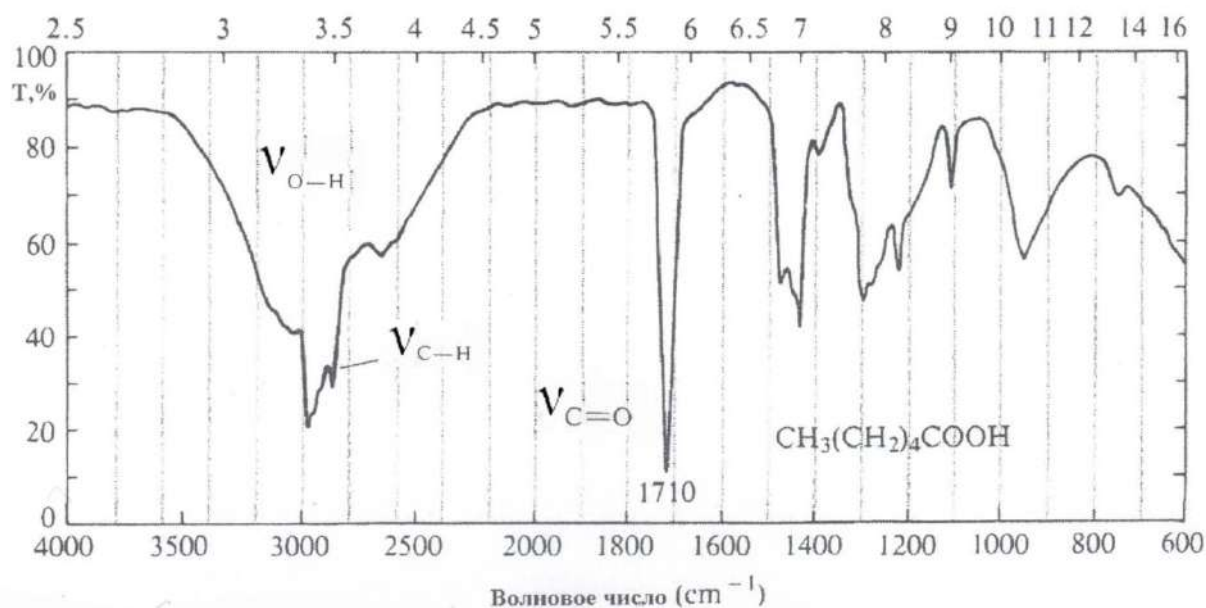
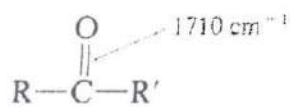


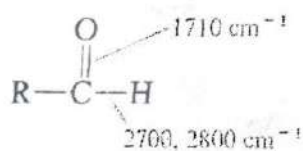
Рис. 25. ИК-спектр гексановой кислоты

На рис. 25 представлен ИК-спектр гексановой кислоты. Участие гидроксильной группы кислоты в водородном связывании приводит к уширению полосы поглощения О–Н связи и сдвигу в низкочастотную область около 3000 см^{-1} (по сравнению со спиртами 3300 см^{-1}). В результате этого поглощение О–Н связей перекрываются с поглощением С–Н связей.

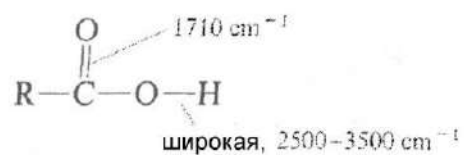
Валентные колебания С = О группы в альдегидах, кетонах и кислотах наблюдаются в области 1710 см^{-1} . Эти частоты выше, чем для С = С связей поскольку С = О двойная связь более сильная и жесткая, чем С = С двойная связь.



кетон



альдегид



кислота

Контрольные задачи

1. По данным ИК-спектров предложите структуру соединения формулы $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ (рис. 26 а), его производного (рис. 26 б) и соединения структуры $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ (рис. 26 в).

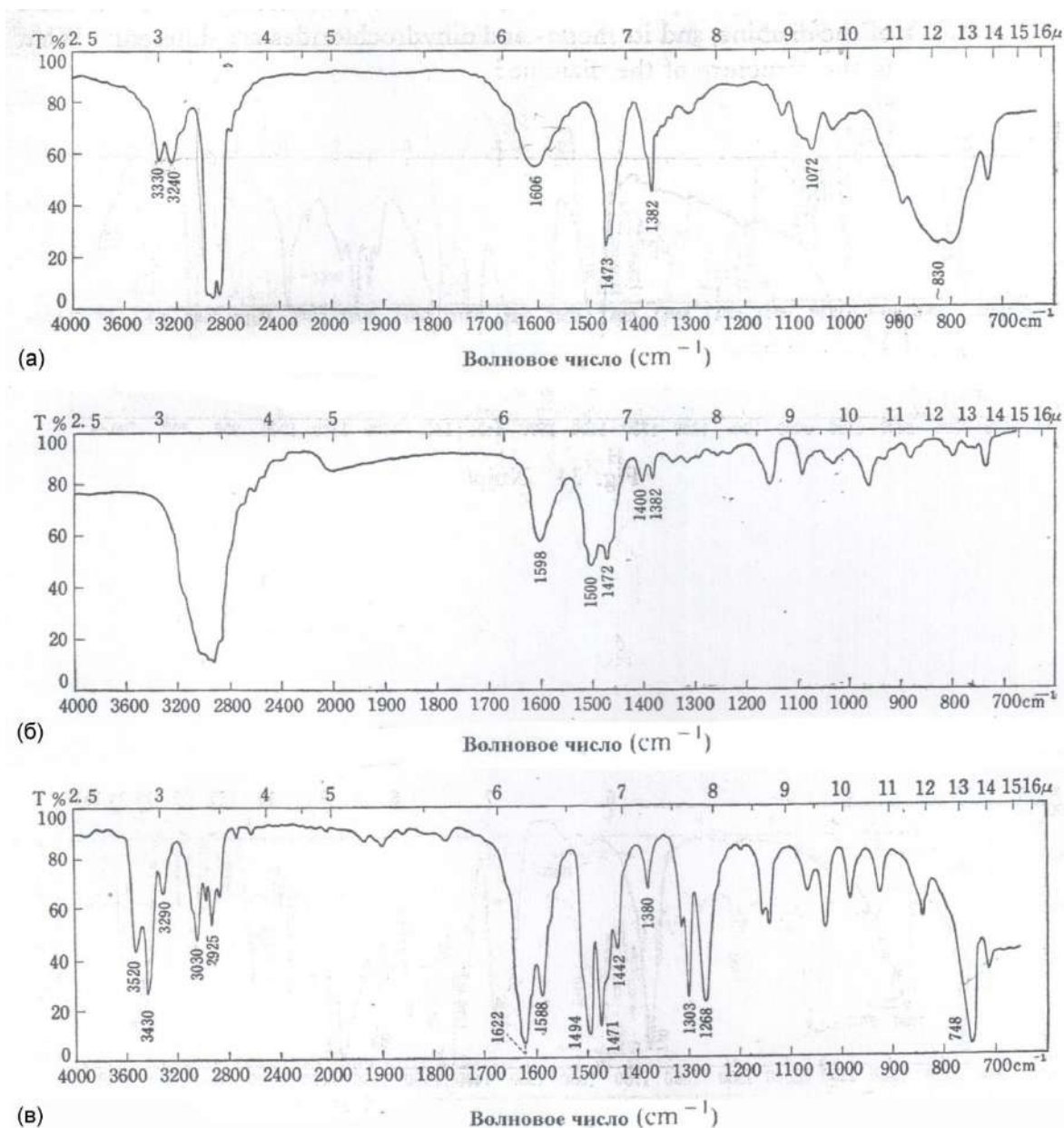


Рис. 26. ИК-спектр соединения формулы $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ (а), его производного (б) и соединения структуры $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ (в)

2. На рис. 27 приведены спектры трёх соединений. Каждое из этих соединений содержит одну или более функциональных групп следующих соединений: спирт, амин, кетон, альдегид, кислота. Определите функциональные группы в каждом соединении.

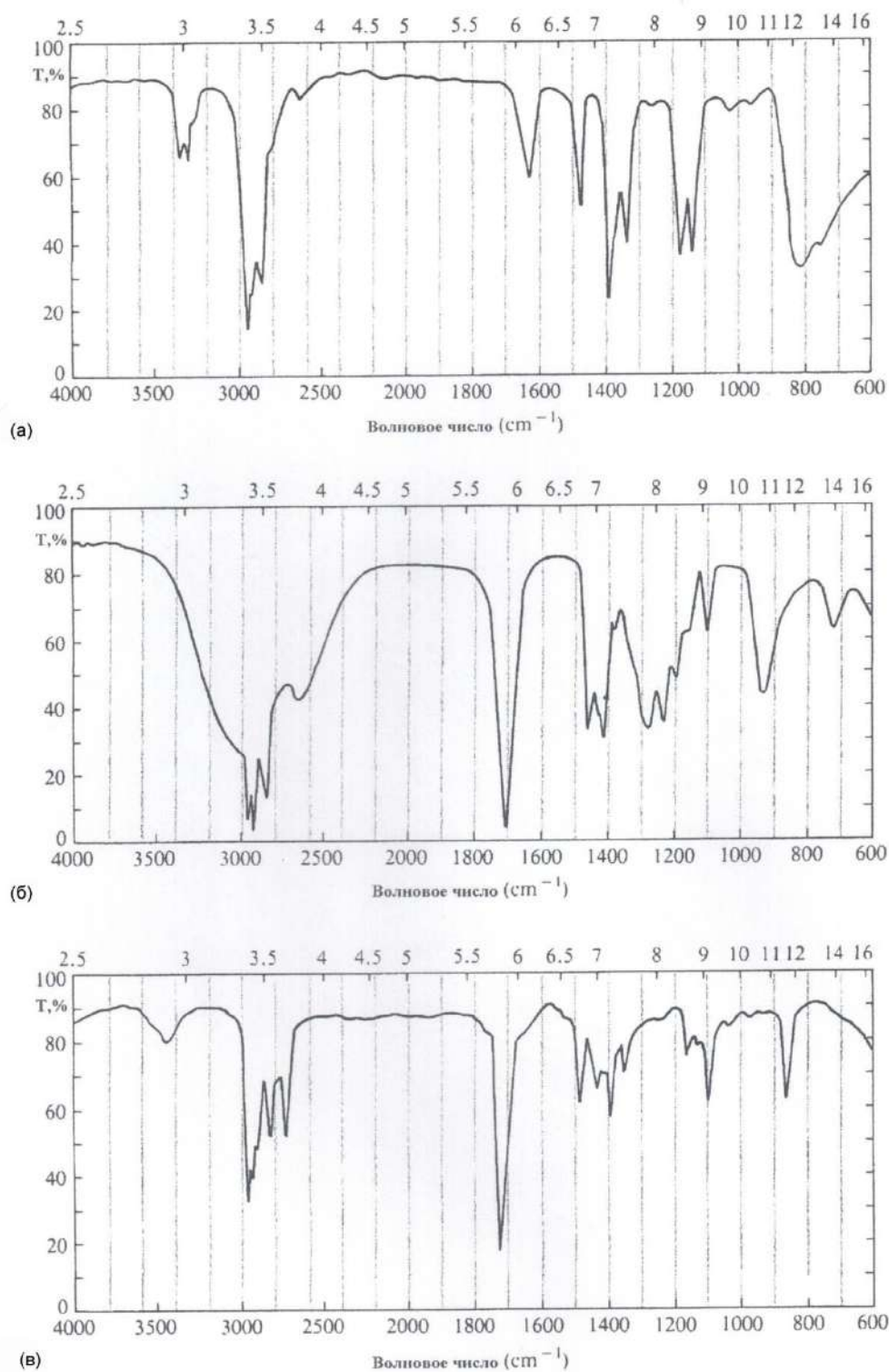


Рис. 27. ИК-спектры органических соединений

Сопряженные карбонильные соединения

Сопряжение С=С двойных связей приводит к понижению значения полосы валентных колебаний. Это характерно и для карбонильной группы: сопряжение понижает частоту валентных колебаний С=О групп примерно до 1680 см^{-1} в сопряженных кетонах, альдегидах и кислотах.

Амиды также очень сильно сопрягаются с ненасыщенными кетонами, альдегидами и кислотами, что приводит к ещё большему снижению частоты валентных колебаний С=О групп вплоть до $1640\text{--}1680\text{ см}^{-1}$. На рис. 28 приведены спектры бутирамида (а) и 1-метилциклопентена (б).

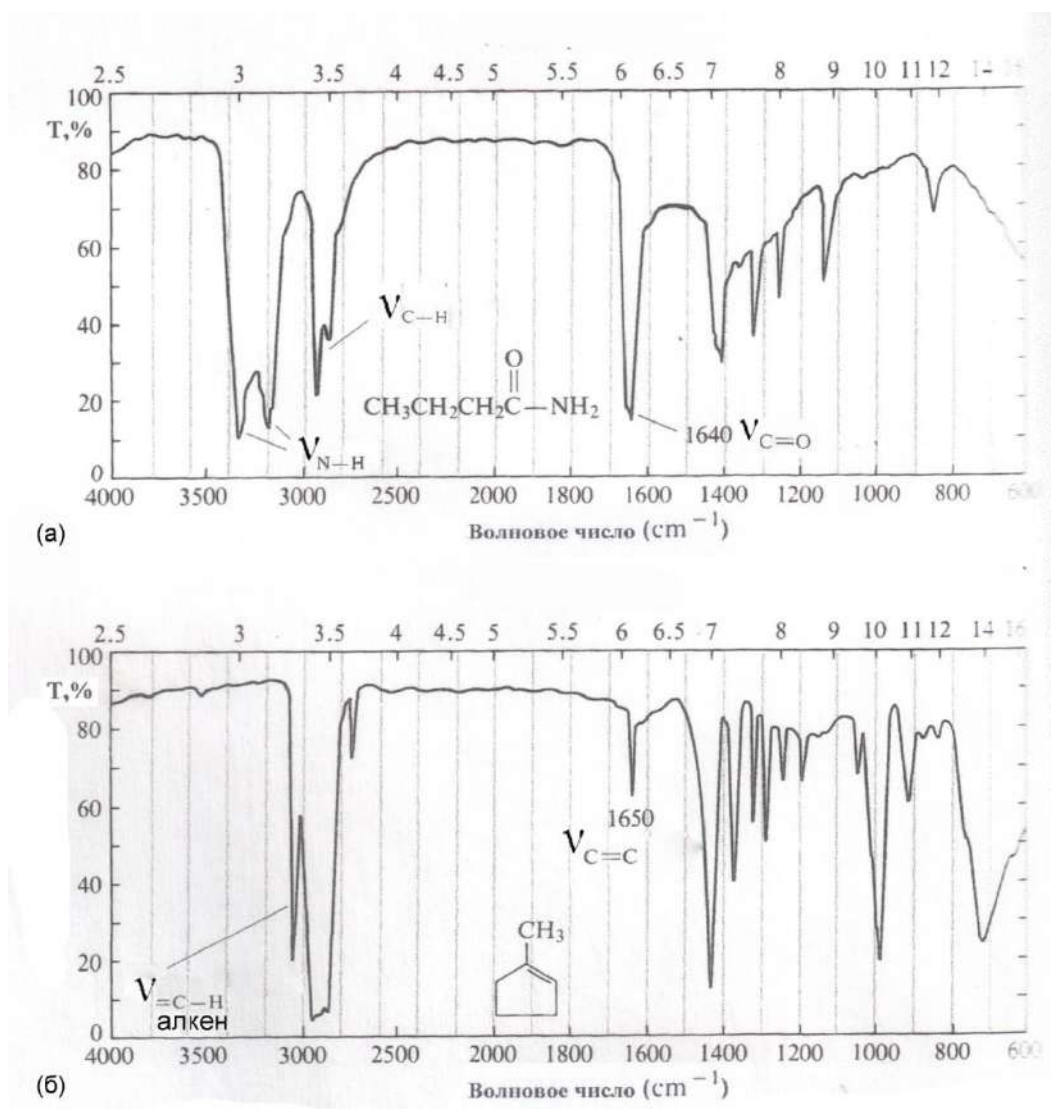


Рис. 28. ИК-спектры бутирамида (а) и 1-метилциклопентена (б)

Хотя карбонильная группа амида и двойная связь олефина поглощают в одной и той же области спектра здесь есть три ключевых различия: 1) $\text{C}=\text{O}$ поглощение более сильное, чем $\text{C}=\text{C}$; 2) есть поглощения $\text{N}-\text{H}$ (3300 см^{-1}) в амиде; 3) есть поглощение $=\text{C}-\text{H}$ в алкене.

Сложные эфиры

Есть соединения, в которых карбонильная группа поглощает выше 1710 см^{-1} . Это эфиры карбоновых кислот в которых $\text{C}=\text{O}$ группа поглощает при 1735 см^{-1} , либо кетоны с напряженными циклами (5-ти членные или меньше), рис. 29.

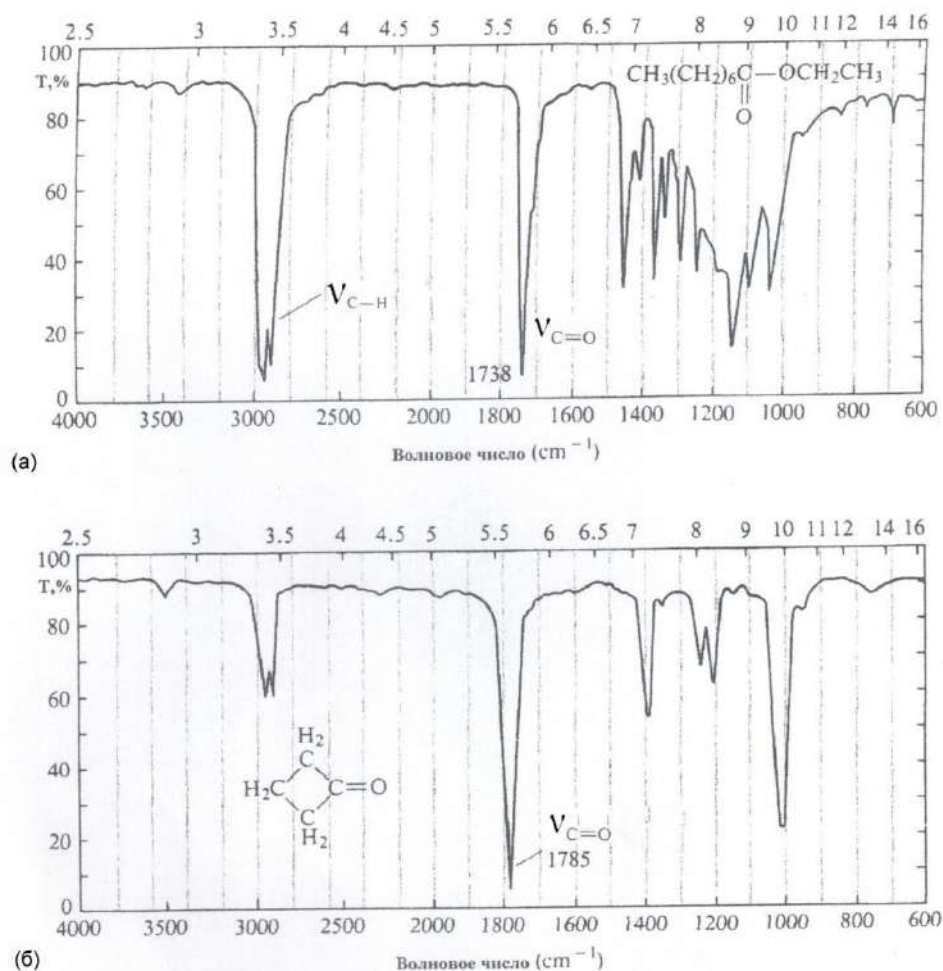


Рис. 29. ИК-спектры этилоктаноата (а) и циклобутанона (б)

Характеристические поглощения C–N связей

Поглощение C–N связей подобно поглощению C–C связей с той лишь разницей, что первые более полярны. Простые C–N связи поглощают при 1200 см^{-1} в области, близкой к C–C и C–O поглощениям (скелет молекулы). C=N связи подобны C=C и поглощают около 1660 см^{-1} , но имеют более сильное поглощение вследствие большего дипольного момента. Тройная связь $\text{C}\equiv\text{N}$ имеет сходство с ацетиленовой $\text{C}\equiv\text{C}$ тройной связью, но несколько выше, 2200 см^{-1} . На рис. 30 представлен ИК-спектр бутиронитрила.

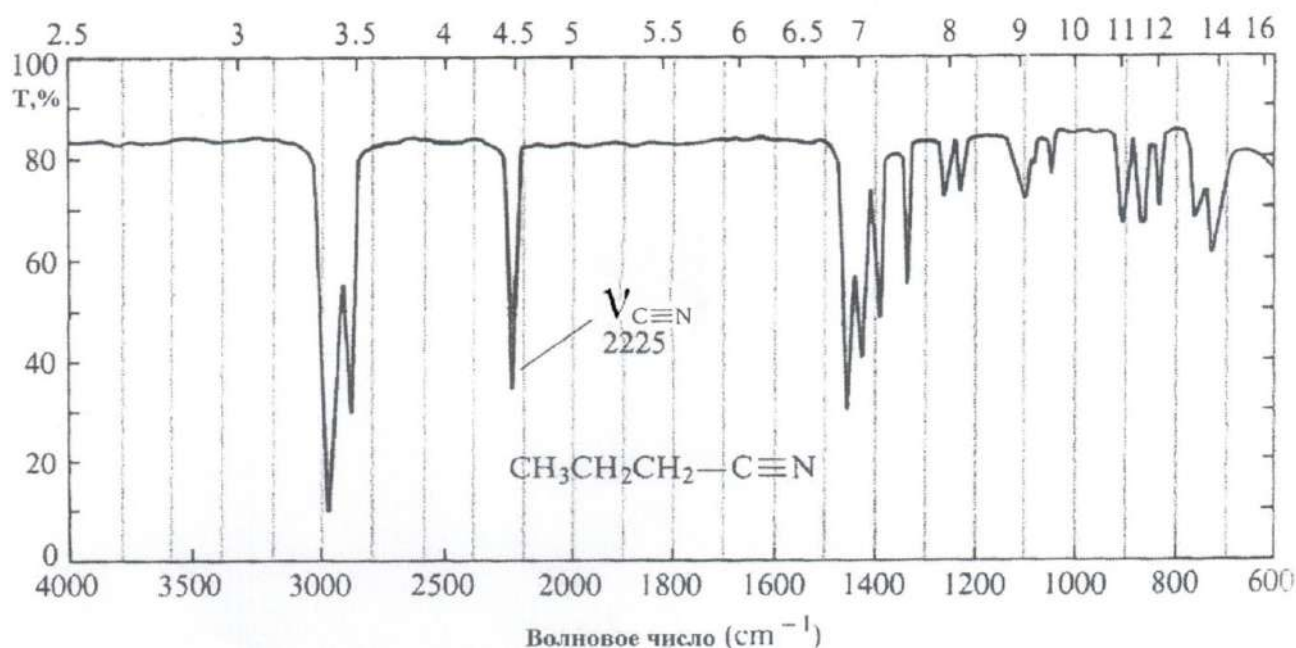


Рис. 30. ИК-спектр бутиронитрила

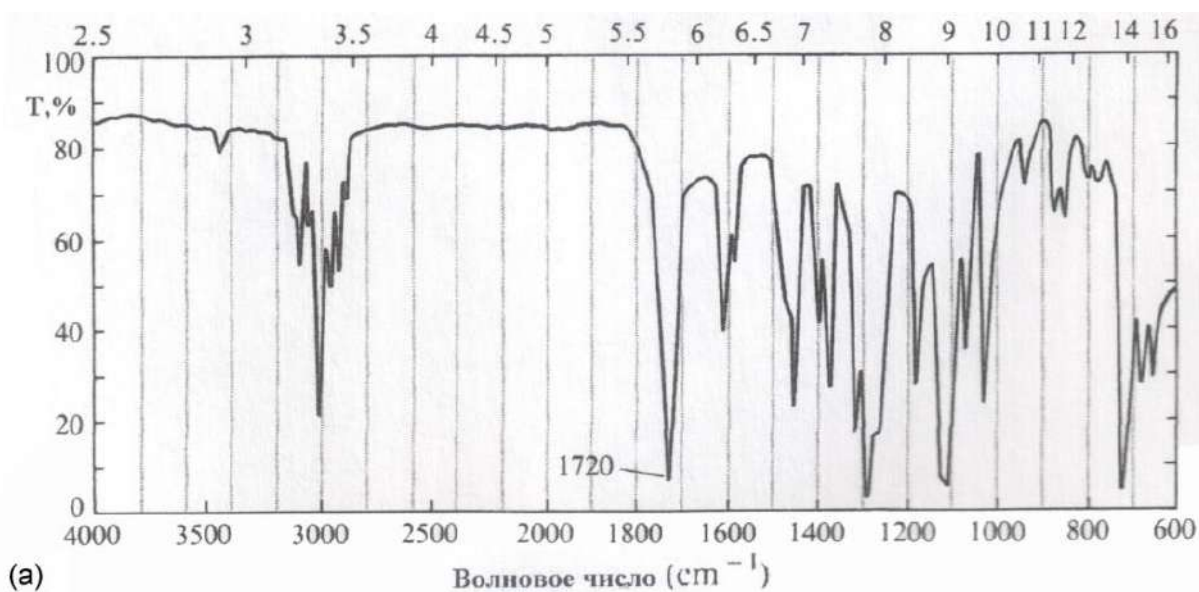
Нитрилы и алкины можно различить по двум характерным полосам:

1. $\text{C}\equiv\text{N}$ связь более полярна, следовательно, нитрилы имеют более сильное поглощение в области 2200 см^{-1} .

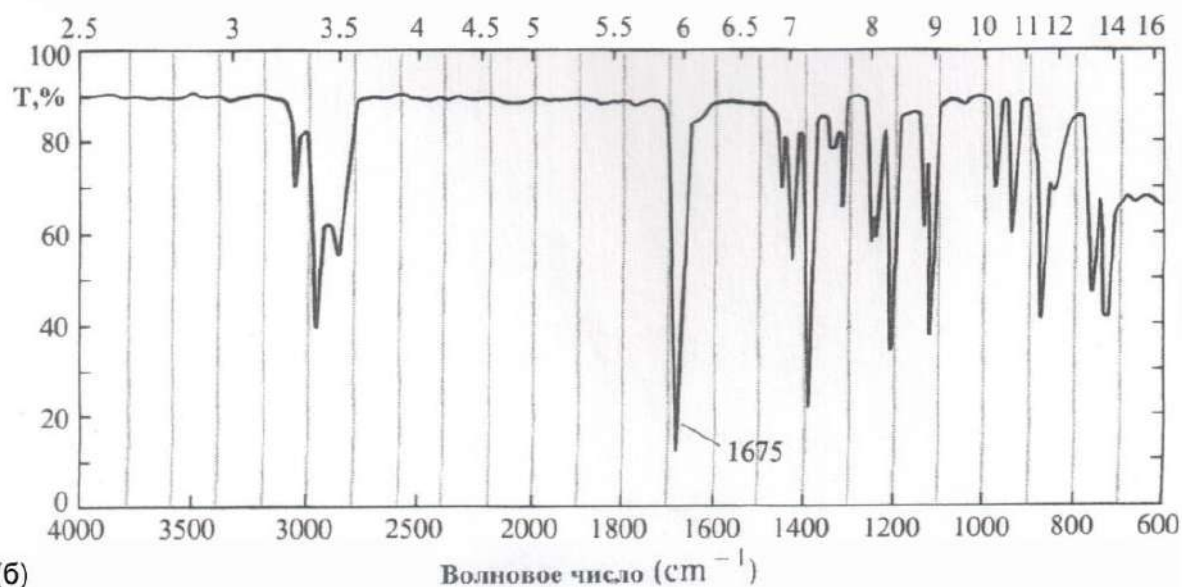
2. Нитрилы обычно поглощают при частотах несколько выше, чем 2200 см^{-1} (2200 до 2300 см^{-1}) в то время как алкины обычно поглощают несколько ниже, чем 2200 см^{-1} (2100 до 2200 см^{-1}).

Контрольная задача

На рис. 31 приведены ИК-спектры четырех соединений. Каждые из этих соединений имеет функциональные группы следующих соединений: сопряженный кетон, эфир, сопряженный эфир, амид, нитрил и алкин. Определите функциональные группы в каждом соединении.



(а)



(б)

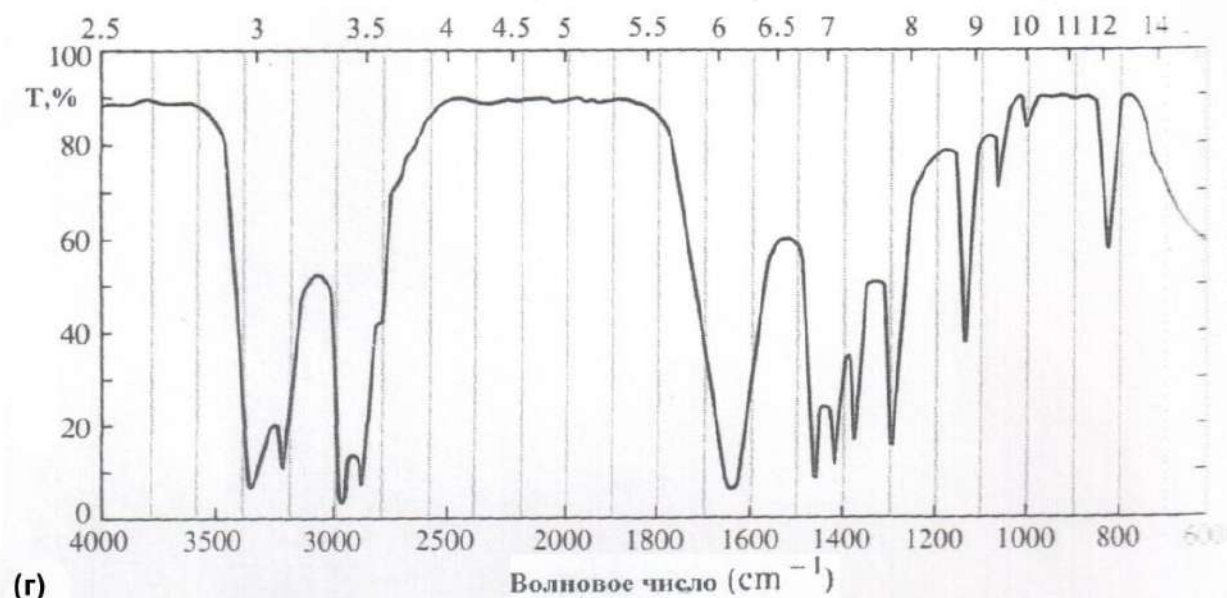
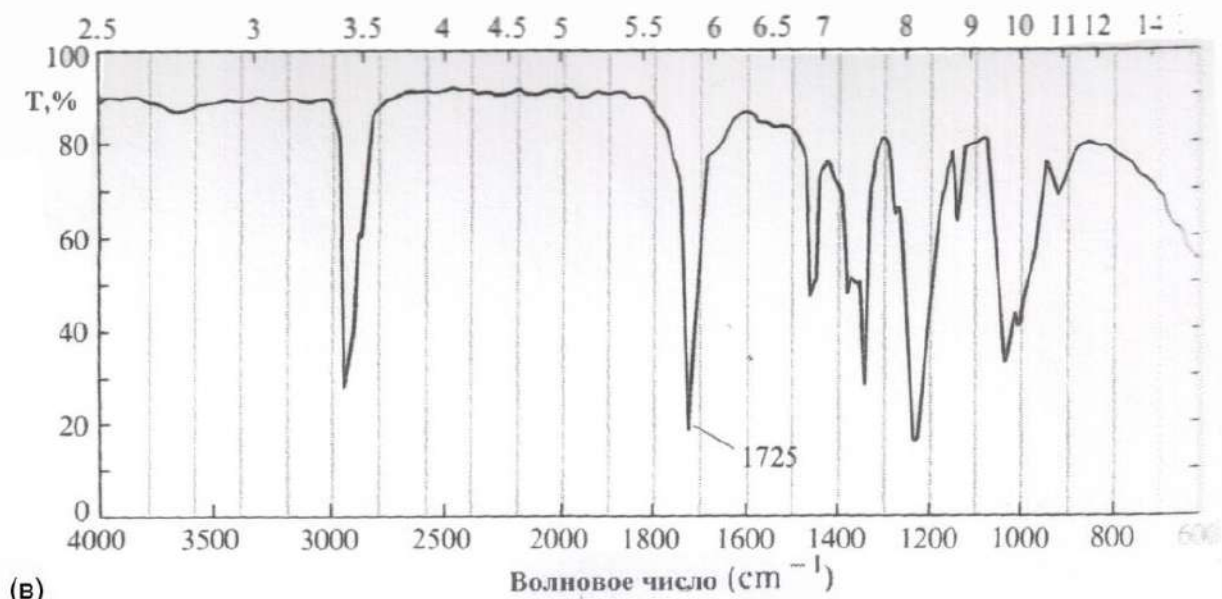


Рис. 31. ИК-спектры определяемых соединений

Контрольные задания по ИК-спектроскопии с некоторыми комментариями в помощь при интерпретации спектров

На рис. 32 – 43 представлены ИК-спектры соединений с брутто-формулой. Предложите структуру этих соединений.

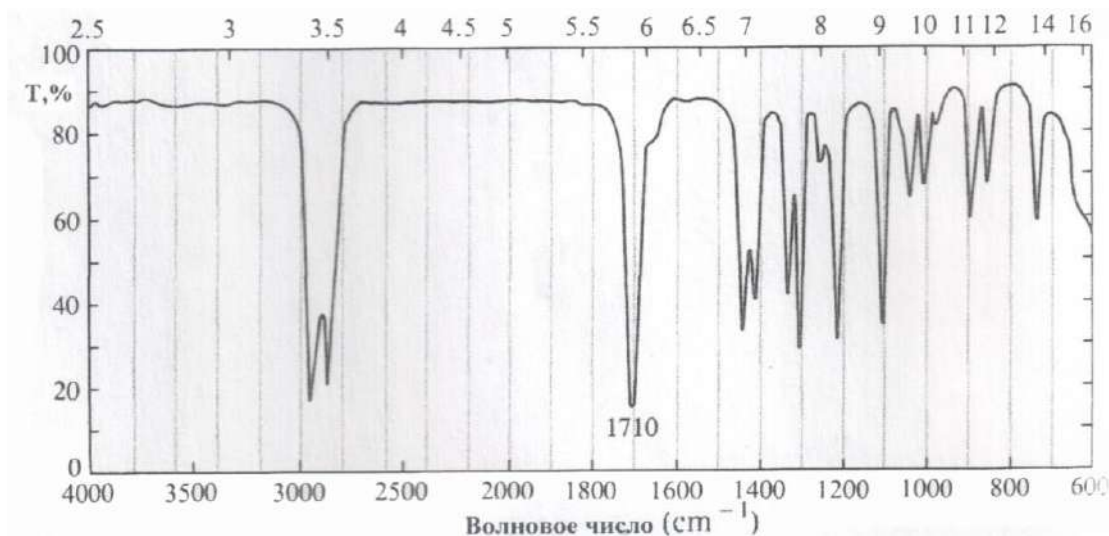


Рис. 32. ИК-спектр соединения формулы $C_6H_{10}O$

Комментарии. В спектре есть карбонильное поглощение при 1710 см^{-1} , нет поглощения в области альдегидного, гидроксильного и аминного протонов. Карбонильное поглощение указывает на кетон, кислоту или эфир. Нет поглощения $C=C$ и $=C-H$ связей выше 3000 см^{-1} , следовательно, соединение должно быть насыщенным, вероятно это простой алифатический кетон.

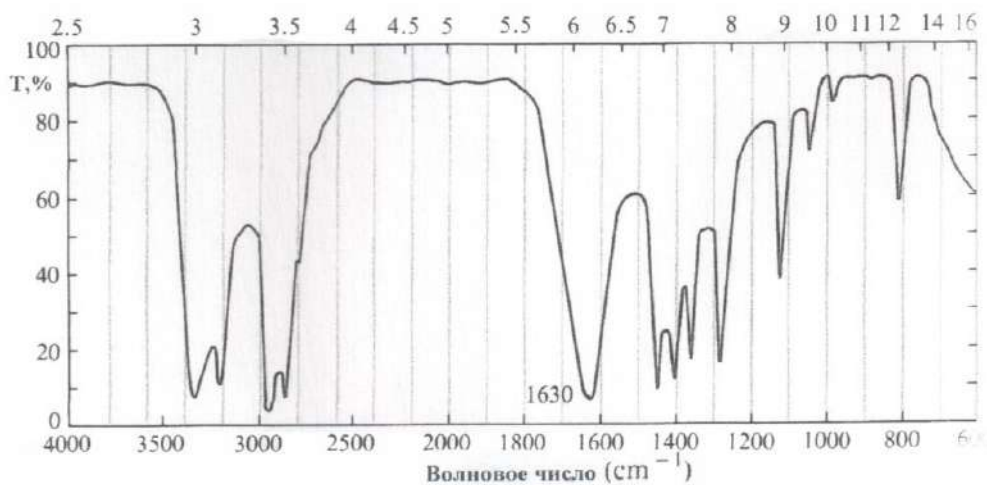


Рис. 33. ИК-спектр соединения брутто-формулы C_3H_7ON

Комментарии. Карбонильное поглощение при 1630 см^{-1} предполагает либо амид, либо сопряженную $\text{C}=\text{C}$ двойную связь. Полоса очень интенсивна, что указывает на карбонильную группу. Дублет $\text{N}-\text{H}$ поглощения около 3300 см^{-1} предполагает первичный амид, $\text{R}-\text{CONH}_2$. Поскольку никаких поглощений $\text{C}-\text{H}$ связей выше 3000 см^{-1} нет, следовательно, это насыщенный амид.

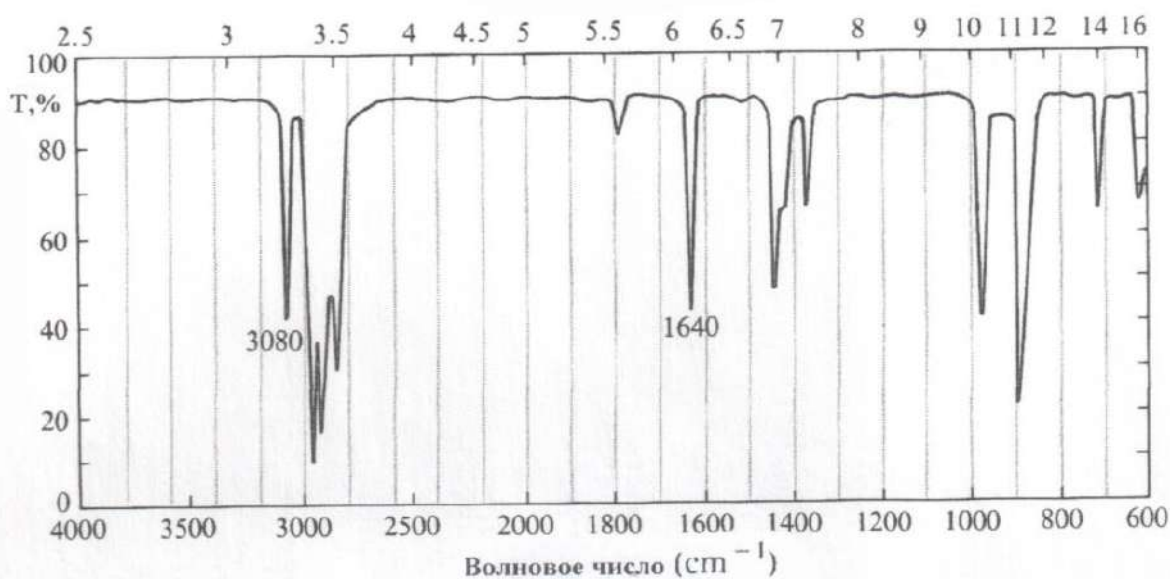


Рис. 34. ИК-спектр соединения брутто-формулы C_7H_{14}

Комментарии. Узкая полоса поглощения при 1640 см^{-1} является несколько слабой для карбонильного поглощения, что указывает на $\text{C}=\text{C}$ двойную связь. Это предположение подтверждается полосой $\text{C}-\text{H}$ ненасыщенного соединения при 3080 см^{-1} .

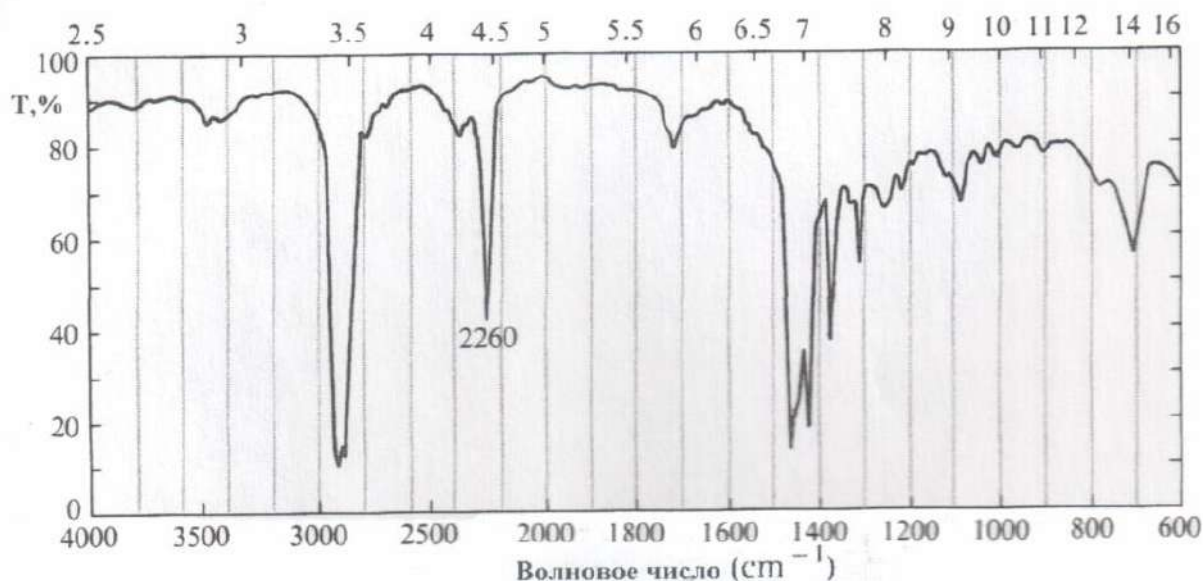


Рис. 35. ИК-спектр соединения брутто-формулы $C_6H_{11}N$

Комментарии. Узкая полоса при 2260 см^{-1} указывает на $C\equiv N$ связь. Отсутствие $C=C$ и $C-H$ колебаний выше 3000 см^{-1} предполагает, что нитрил насыщенный.

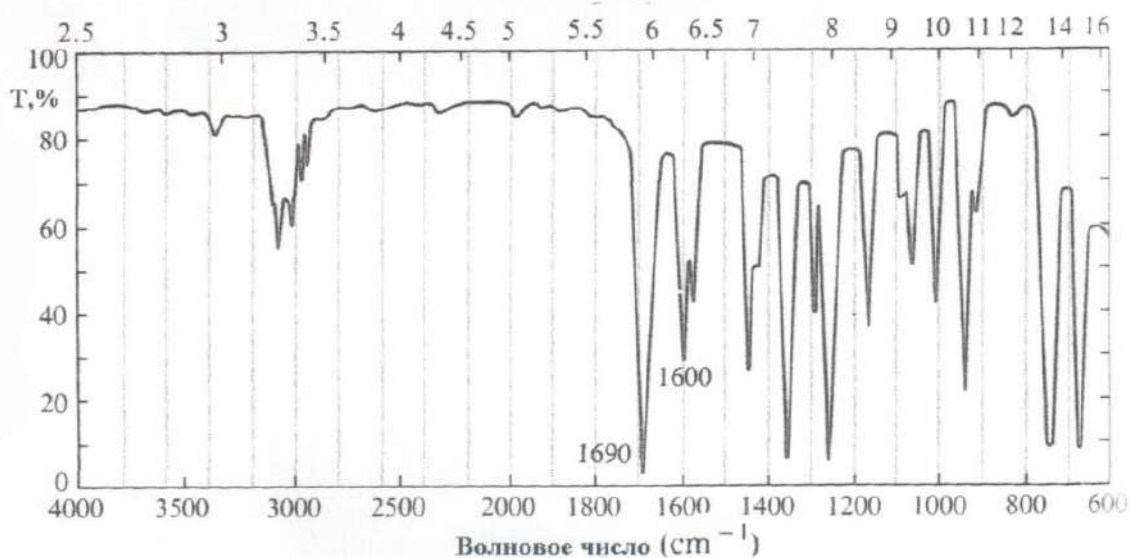


Рис. 36. ИК-спектр соединения брутто-формулы C_8H_8O

Комментарии. Карбонильное поглощение при 1690 см^{-1} указывает на сопряженный кетон, альдегид или кислоту. Отсутствие любого поглощения

для N–H, O–H, C–H (альдегида) указывает на сопряженный кетон полоса поглощения при 1600 см^{-1} указывает на ароматическое кольцо.

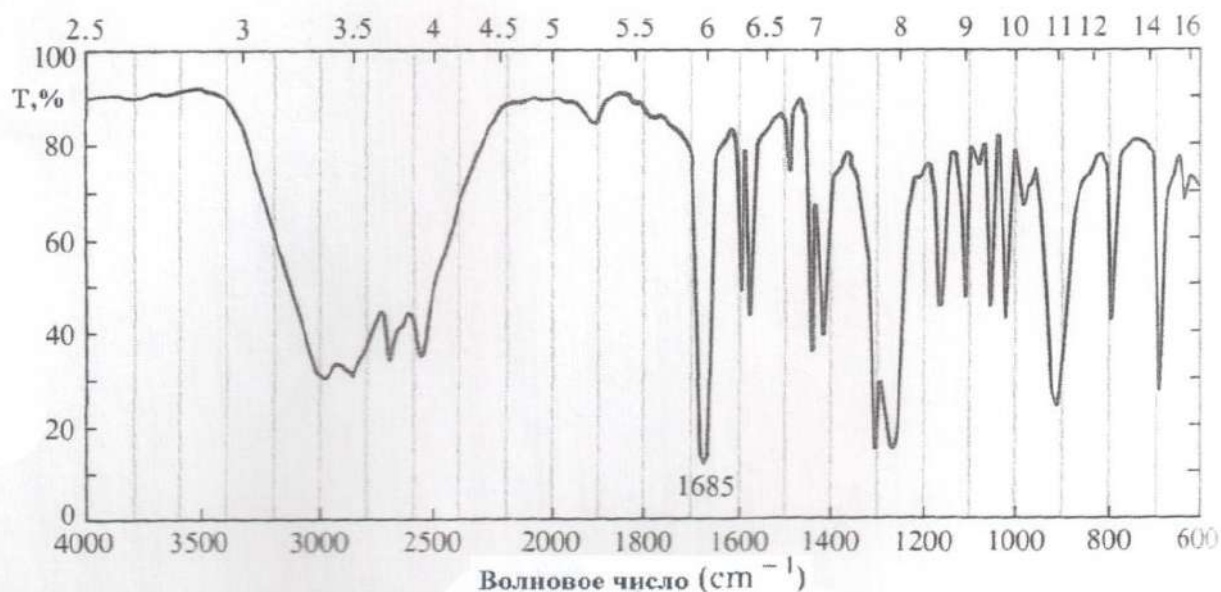


Рис. 37. ИК-спектр соединения брутто-формулы $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$

Комментарии. Широкая полоса O–H колебаний предполагает карбоновую кислоту. Поглощение C=O группы является несколько низким для кислот (1685 см^{-1}), указывая на сопряженную кислоту. Ароматическое C=C поглощении при 1600 см^{-1} , предполагает, что кислота может быть сопряжена с ароматическим кольцом.

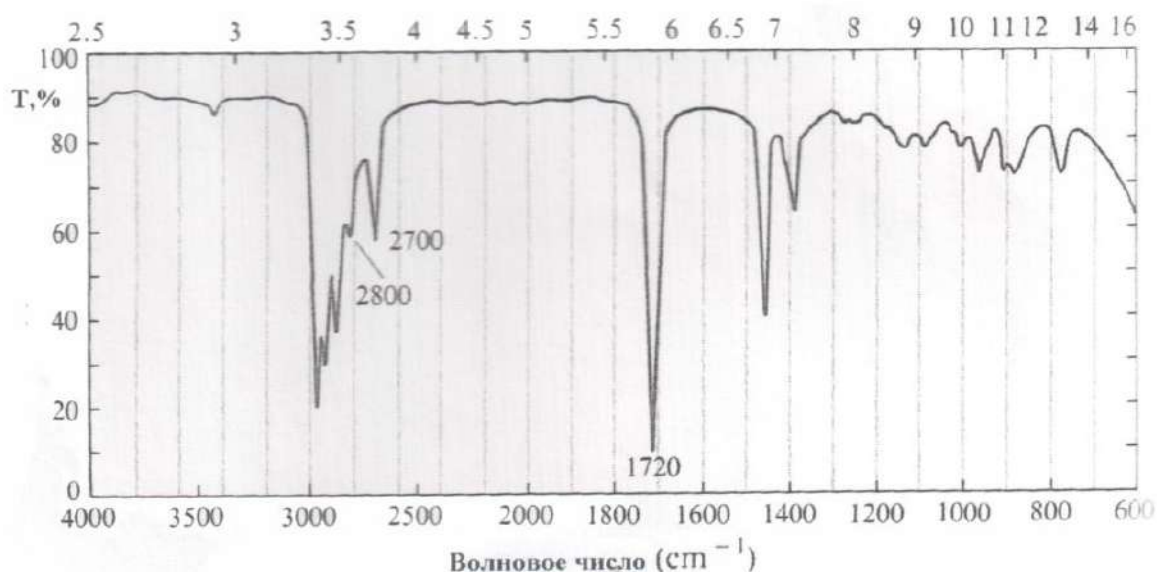


Рис. 38. ИК-спектр соединения брутто-формулы $C_5H_{10}O$

Комментарии. Карбонильное поглощение при 1720 см^{-1} предполагает кетон, альдегид, кислоту или сопряженный эфир. Поскольку все C–H колебания лежат ниже 3000 см^{-1} , и альдегидная связь C–H (ниже 2800 и 2700 см^{-1}) это указывает на насыщенный альдегид.

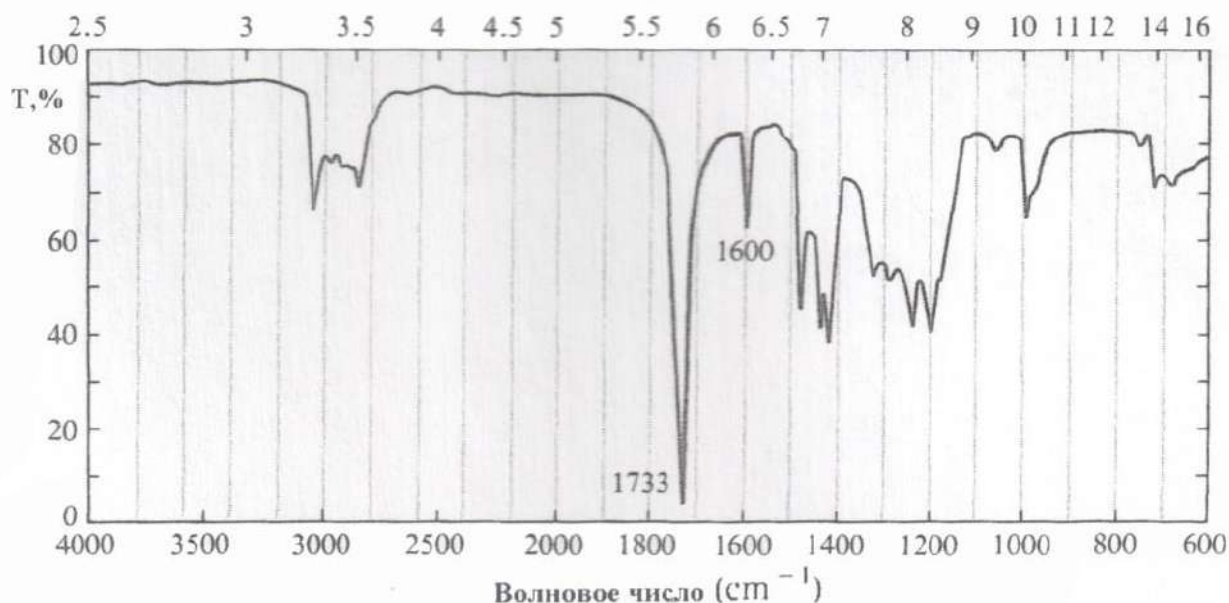


Рис. 39. ИК-спектр соединения брутто-формулы $C_9H_{10}O_2$

Комментарии. Карбонильное поглощение при 1733 см^{-1} предполагает эфир. Слабая полоса при 1600 см^{-1} указывает на присутствие ароматического кольца, но оно не может быть сопряжено с карбонилем, так как положение полосы поглощения карбонила соответствует несопряженному состоянию. Присутствие обоих насыщенных (ниже 3000 см^{-1}) и ненасыщенными (выше 3000 см^{-1}) С–Н колебаний предполагает присутствие в молекуле обоих типов С–Н связей.

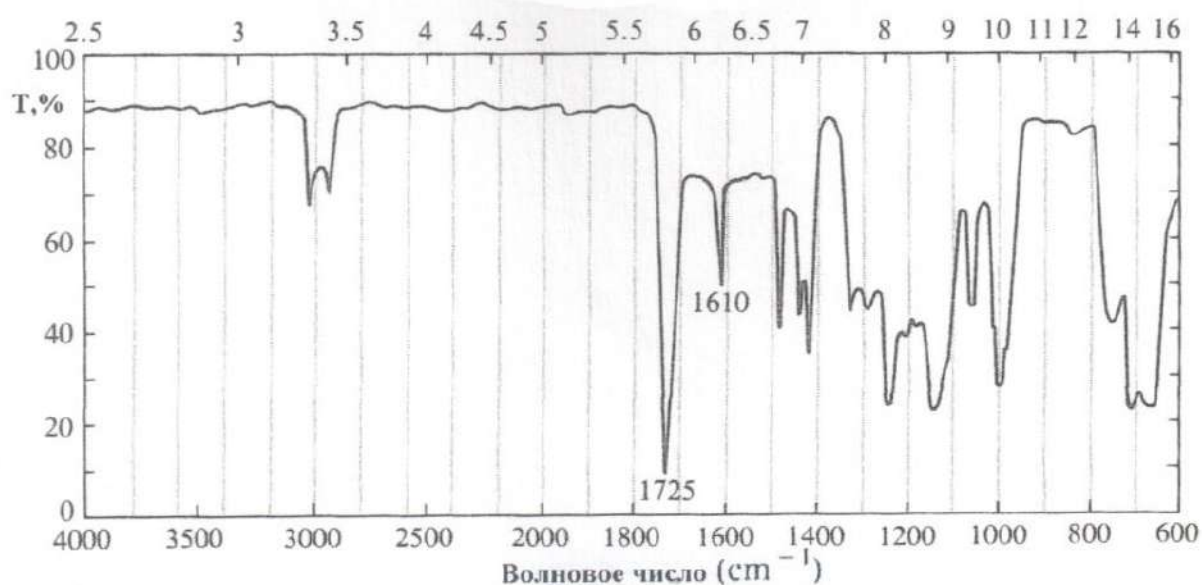


Рис. 40. ИК-спектр соединения брутто-формулы $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$

Комментарии. Карбонильное поглощение при 1725 см^{-1} является высоким для кетона, альдегида или кислоты, однако ниже чем для несопряженного эфира. Альдегиды и кислоты исключаются так как нет С–Н и О–Н поглощения. Ароматическое поглощение при 1610 см^{-1} приводит к предположению, что это соединение есть эфир, содержит ароматическое кольцо, сопряженное с карбонильной группой, понижая её частоту.

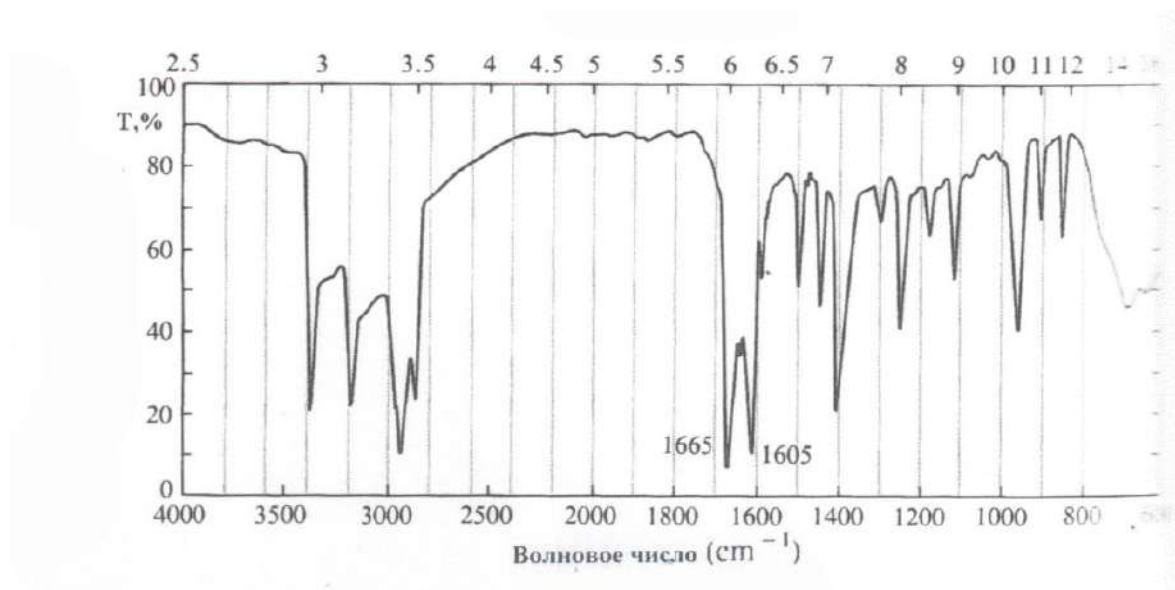


Рис. 41. ИК-спектр соединения брутто-формулы C_9H_9ON

Комментарии. Поглощение при 1605 см^{-1} указывает на присутствие ароматического кольца. Поглощение при 1665 см^{-1} может быть колебанием $C=C$ двойной связи, или $C=O$ амида. Дублет $N-H$ поглощения при 3380 и 3180 см^{-1} предполагает, что полоса при 1665 см^{-1} соответствует амиду и высокое значение поглощения подтверждает амид.

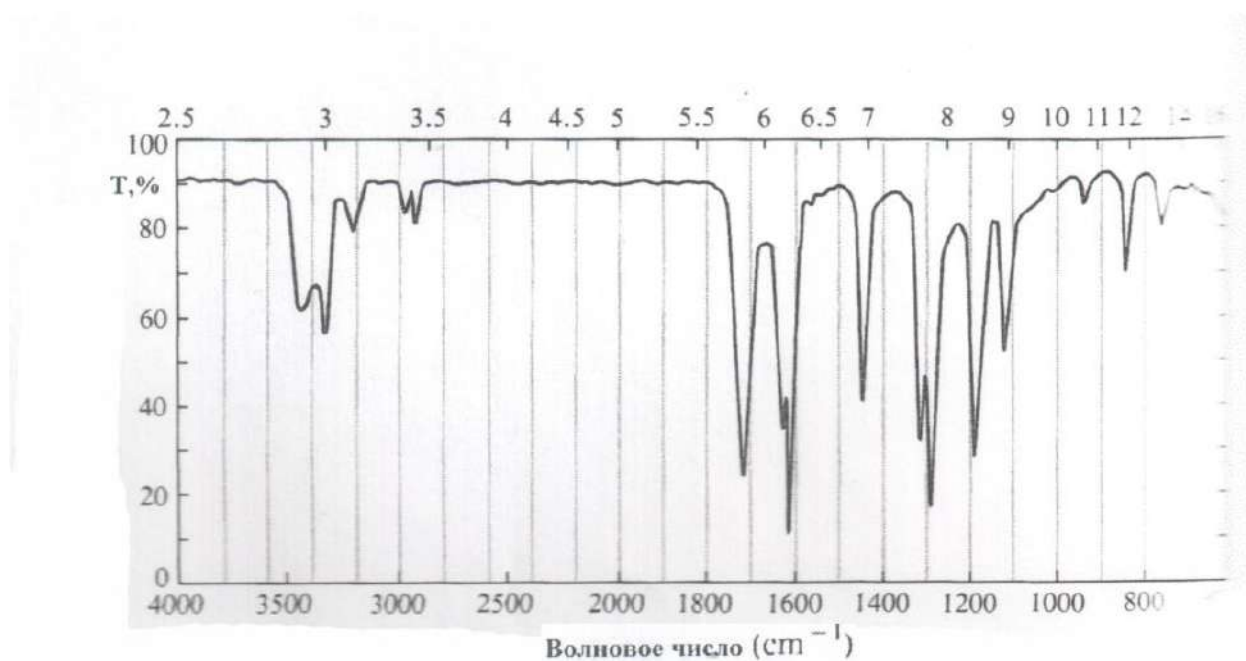


Рис. 42. ИК-спектр соединения брутто-формулы $C_8H_9O_2N$

Комментарии. Поскольку в области $3400, 3500 \text{ см}^{-1}$ есть две относительно узкие полосы поглощения, возможно это результат присутствия N–H связей, скорее, чем O–H связей. Сильное карбонильное поглощение при 1705 см^{-1} предполагает альдегид, кетон, кислоту, или сопряженный эфир. Можно исключить альдегид, т.к. нет поглощения при 2700 и 2800 см^{-1} и кислоту так как нет O–H поглощения при 3000 см^{-1} поглощение при 1605 см^{-1} указывает на ароматическое кольцо и можно предположить, что карбонильная группа является скорее частью сопряженного эфира, нежели кетона. С уверенностью можно сказать, что здесь есть ароматическое кольцо, амин и либо кетон, либо сопряженный эфир.

Контрольная задача

Для каждого из представленных ИК-спектров интерпретируйте все значимые частоты поглощения выше 1580 см^{-1} .

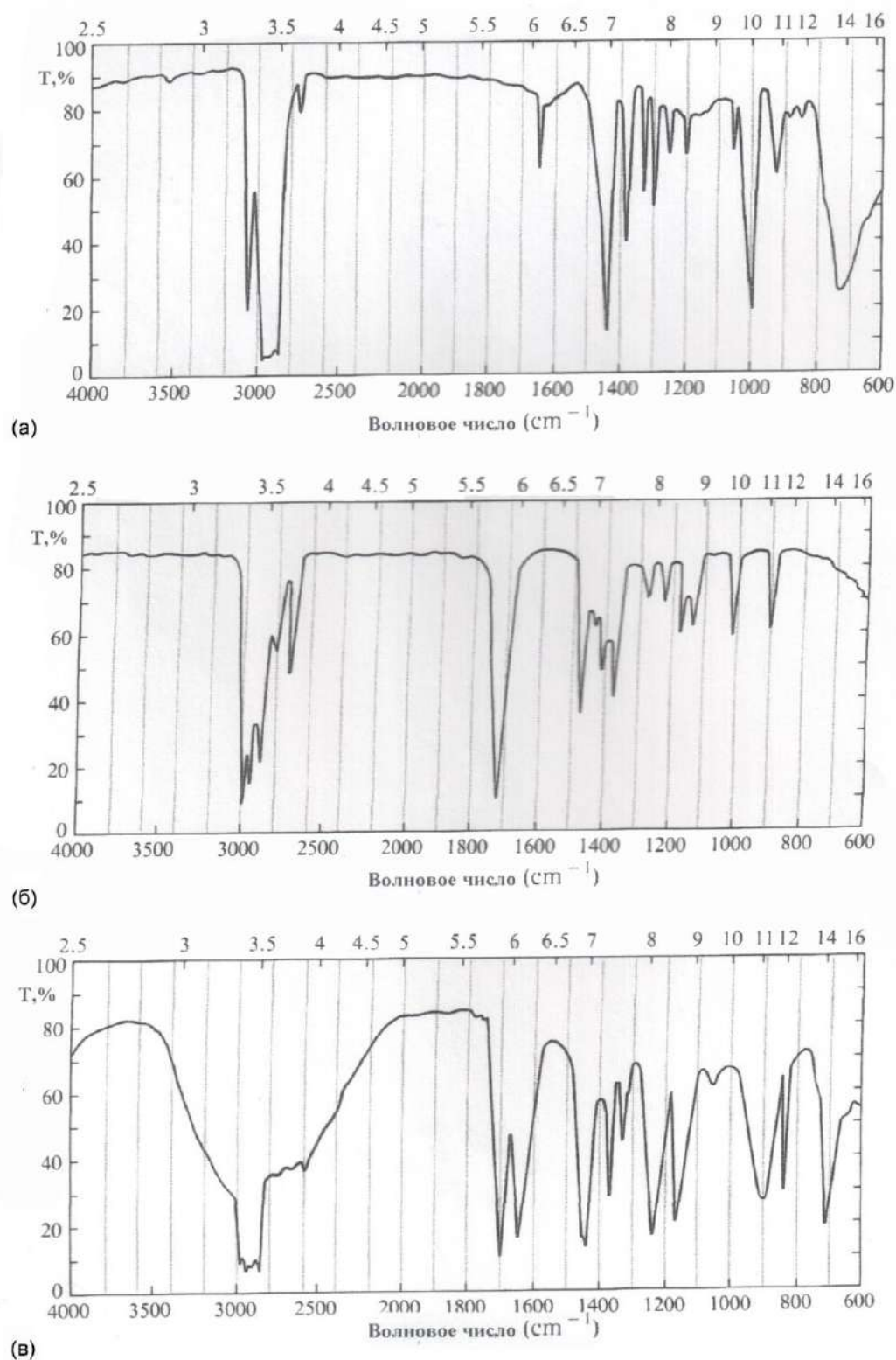


Рис. 43. ИК-спектры органических соединений

8. ПРИЛОЖЕНИЕ. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП АТОМОВ В ИК-ОБЛАСТИ

В таблице приводятся значения частот групповых колебаний в см^{-1} и в микронах. Интенсивности полос оцениваются качественно. Там, где это возможно, приводятся значения кажущегося молярного коэффициента поглощения.

АЛКАНЫ

Группа	ν , см^{-1}	λ , мк	Интенсивность	Примечание
$-\text{CH}_3$	2975-2950	3,36-3,39	С. (70)	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$
	2885-2860	3,17-3,50	С. (30)	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$
	1470-1435	6,80-6,97	Ср. (<15)	$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$
	1385-1370	7,22-7,30	С. (15)	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$
$\text{C}(\text{CH}_3)_2$	1385-1370	7,22-7,30	С.	$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ дублет
	1370-1365	7,30-7,33	С.	примерно одинаковой интенсивности
	1175-1165	8,51-8,58	С. (15)	Скелет. колебания
	1170-1140	8,55-8,77	С.	То же
	840-790	11,90-12,66	Ср.	
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1395-1385	7,17-7,22	Ср.	Дублет;
	1365	7,33	С.	отношение интенсивности 1:2
	1255-1245	7,97-8,03	С.	Скелет. колебания
	1250-1200	8,00-8,33	С.	То же
$-\text{CH}_2-$	2940-2915	3,40-3,45	С. (75)	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$
	2870-2845	3,49-3,52	С. (45)	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$
	1480-1440	6,76-6,94	Ср. (8)	CH_2 ножичное

$\text{—CH}_2\text{—}$ в циклопропане	3080-3040 1020-1000	3,25-3,29 9,80-10,00	Ср. Ср. (20-80)	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$ Скелет. колебания
$\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—}$	750-720 1350-1180	13,33-13,89 7,40-8,48	С. Сл.	$(\text{CH}_2)_n$ маятниковое. При $n \geq 4$. В тв. сост. иногда дублет. Соед. с длинными цепями и полярными гр., на конце имеют характерную картину полос в тв. сост.
$\begin{array}{c} \\ \text{—CH} \\ \end{array}$	2900-2880 1340	3,43-3,47 7,43	Сл. Сл.	νCH и δCH практически не используют

АЛКЕНЫ

Колебания СН

CHR=CH_2	3095-3010	3,29-3,32	Ср. (30)	$\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$
	2975	3,37	Ср.	$\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$
	3040-3010	3,29-3,32	Ср.	νCH
	1850-1800	5,41-5,56	Ср. (30)	обертон
	1420-1410	7,04-7,09	Ср. (10-20)	δCH_2 плоские
	1300-1290	7,69-7,75		δCH плоские
	995-985	10,05-10,15	С.	δCH неплоские
	915-905	10,93-11,05	С. (110)	δCH_2 неплоские
$\text{RR}^*\text{C=CH}_2$	3095-3075	3,23-3,25	Ср.	νCH_2
	1800-1780	5,56-5,62	Ср. (30)	обертон
	1420-1410	7,04-7,09	Ср. (10-20)	δCH_2 плоские
	895-885	11,17-11,30	С. (100-150)	δCH_2 неплоские

CHR=CHR* (цис)	3040-3010	3,29-3,32	Ср.	ν СН
	1420-1400	7,04-7,14	Ср. (10-20)	δ СН плоские
	730-665	18,70-15,04	Ср. (40)	δ СН неплоские
CHR=CHR* (транс)	3040-3010	3,29-3,32	Ср.	ν СН
	3010-1290	7,63-7,75	Сл.	δ СН плоские
	980-960	10,20-10,42	С. (100)	δ СН неплоские
CRR*=CHR**	3040-3010	3,29-3,32	Ср.	ν СН
	850-790	11,76-12,66	С. (40)	δ СН неплоские

Колебания C=C

C=C несопряж.	1680-1620	5,95-6,17	Пер.	
CHR=CH ₂	1645-1640	6,08-6,10	Ср. (40)	
CRR*=CH ₂	1660-1640	6,02-6,10	Ср. (35)	
CHR=CHR* (цис)	1665-1635	6,01-6,12	Ср. (10)	
CHR=CHR* (транс)	1675-1665	5,79-6,00	Сл. (2)	
CRR*=CHR**	1675-1665	5,97-6,00	Пер.	
CRR*=CR**R***	1690-1670	5,92-5,99	Сл.	
Диены	1650	6,06		
	1600	6,25		
Полиены	1650-1580	6,06-6,33	—	Широкая полоса
C=C сопряженные с фенилом	~1625	~6,16	С.	Повышенная интенсивность
C=C сопряженные с C=O	1660-1580	6,02-6,33	С.	Повышенная интенсивность

АЛКИНЫ И АЛЛЕНЫ

$RC \equiv CH$	3310-3300	3,02-3,03	С. (100)	νCH
	2140-2100	4,67-4,76	Сл. (5)	$\nu C=C$
	700-600	14,29-16,67		δCH
$RC \equiv CR^*$	2260-2190	4,43-4,57	сл. (1)	$\nu C=C$; не проявл. при высокой симметрии. Ацетиленовые соедин. имеют также п. п. при 1750 и 1300-1200 cm^{-1}
$C=C=C$	1979-1950	5,08-5,13	Ср.	Расщепляется при концевом положении и при присоединении к электроноакцепторам
	1060	9,43	Ср.	—
	850	11,76	Ср.	δCH появл. только при концев. полож.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Колебания ароматического кольца

1625-1575	6,16-6,35	Пер.	Обычно ближе к 1600
1525-1475	6,56-6,78	Пер.	Обычно ближе к 1500
1590-1575	6,29-6,36	Пер.	Для сопряжен. систем полоса интенсивна
1465-1440	6,38-6,94	Пер.	—

Валентные колебания СН

3080-3030	3,25-3,30	Ср. (<60)	Обычно несколько полос
-----------	-----------	-----------	------------------------

Плоские деформационные колебания СН

Монозамещен. 1,3- ;1,2,3- ; и 1,3,5- замещен.	1175-1125	8,51-8,89	Сл.	Отсутствует у 1,3,5- замещенных
	1110-1070	9,01-9,35	Сл.	
	1070-1000	9,35-10,00	Сл.	
1,2- ;1,4- и 1,2,4- замещенные	1225-1175	8,17-8,51	Сл.	Две полосы
	1125-1000	8,89-9,17	Сл.	
	1070-1000	9,35-10,00	Сл.	
1,2- ;1,2,3- и 1,2,4- замещенные	1000-960	10,00-10,42	Сл.	

Неплоские деформационные колебания СН

Монозамещен.	770-730	12,99-13,70	С.
	710-690	14,08-14,49	С.
1,2-замещенные	770-735	12,99-13,61	С.
1,3- замещенные	900-860	11,11-11,63	Ср.
	810-750	12,35-13,33	С.
	725-680	13,74-14,71	Ср.
1,4- и 1,2,3,4- замещенные	860-800	11,63-12,50	С.
1,2,3-замещен.	800-770	12,50-12,90	С.
1,2,4-замещен.	860-800	11,63-12,50	С.
	900-860	11,11-11,63	Ср.
1,3,5-замещен.	900-860	11,11-11,63	Ср.
	865-810	11,56-12,35	С.
	730-675	13,70-14,81	С.

1,2,3,5- ; 1,2,4,5-и 1,2,3,4,5- замещенные	900-860	11,11-11,63	
--	---------	-------------	--

Примечание. В области $2000-1600\text{см}^{-1}$ все ароматические соединения имеют группу слабых полос (обертоны и составные частоты), число и положение которых определяется характером замещения в бензольном кольце.

СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

Валентные колебания ОН

Свободная группа ОН	3670-3580	2,73-2,79	Пер. (30-100)	Узкая полоса
Межмолекулярная водородная связь				
Димеры	3550-3450	2,82-2,90	Пер.	Узкая полоса. Интенсивность уменьшается с разведением р-в
Полиассоциаты	3400-3200	2,94-3,13	С.	Широкая полоса. Интенсивность уменьшается с разведением р-в
Внутримолеку- лярная водо- родная связь	3590-3420	2,79-2,92	Пер. (50-100)	Узкая полоса. Не меняет интенсивность с разведением р-в
Хелаты	3200-2500	3,13-4,00	Сл.	Очень широкая. Не меняет интенсивность с разведением р-в

Колебания, связанные с группой С-О-Н

Первичные спирты	1075-1000	9,30-10,00	С. (60-100)	Широкая
	1350-1260	7,40-79,4	С.	
Вторичные спирты	1125-1030	8,93-9,71	С.	Широкая
	1350-1260	7,41-7,94	С.	

Третичные спирты	1170-1100	8,55-9,09	С.	Широкая
	1410-1310	7,09-7,63	С.	
Фенолы	1230-1140	8,13-8,77	С.	
	1410-1310	7,09-7,63	С.	

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Алифатические				
—C—O—C—	1150-1060	8,70-9,43	С. (>200)	
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C—C—O} \\ \\ \text{C} \end{array}$	920-800	10,87-12,50	С. (>200)	
Ароматические и винильные =C—O—C	1370-1230	7,87-8,13	С. (>200)	
	1075-1020	9,30-9,80	С.	
Циклические эфиры				
Эпоксисоединения	1260-1240	7,94-8,67	С. (>200)	Для <i>транс</i> -соединений Для <i>цис</i> -соединений
	950-860	10,53-11,63	Пер.	
	865-750	11,56-13,32	Ср.	
Эфиры с большими циклами	1140-1070	8,77-9,35	С. (>200)	—
Кетали, ацетали C—O—C—O—C	1200-1040	8,34-9,62		Группа из 4 или 5 полос
Перекиси				
алифатические	890-830	11,24-12,05	Оч. сл.	
ароматические	~1000	~10	Сл.	

Дополнительные полосы метоксигруппы

Alk-OCH ₃	2830-2815	3,53-3,55	Ср. (50)	ν_s CH ₃
Ar-OCH ₃	~2850	~3,51	Ср.	ν_s CH ₃

КЕТОНЫ

Колебания карбонильной группы

Алифатические -H ₂ C-CO-CH ₂ -	1725-1700	5,80-5,88	С. (300-600)	—
α,β -непредельн. C=C-CO	1695-1660	5,90-6,02	С.	Интенсивность полосы C=C в обл. 1650-1600 см ⁻¹ повышена
α,β -, α',β' - непредельн. C=C-CO-C=C	1670-1660	5,99-6,02	С.	
Циклогептаноны	1715-1700	5,83-5,88	С.	
Циклогексаноны	1720-1700	5,81-5,88	С.	
Циклопентаноны	1750-1740	5,71-5,75	С.	
Циклобутаноны	1780-1760	5,62-5,68	С.	
Арилалкилкетоны	1700-1680	5,88-5,95	С.	
Диарилкетонны	1670-1660	5,99-6,02	С.	
α -галогензаме- щенные CX-CO	1745-1725	5,72-5,80	С.	В циклических кетонах только экваториальный галоген вызывает такие смещения
α,α' -дигалогенза- мещ. CX-CO-CX	1765-1745	5,67-5,72	С.	
α -дикетоны -CO-CO	1730-1710	5,78-5,85	С.	

β-дикетоны CO-CH ₂ -CO				
Енольная форма	1640-1535	6,10-6,52	С.	Имеется широкая полоса ν _{ОН} в обл. 3200-2700 см ⁻¹
Кетонная форма -CO-C=C-OH (или NH ₂)	~1720 1640-1535	~5,81 6,10-5,52	С. Сл.	Иногда дублет Имеется полоса связан. ν _{ОН} и ν _{NH}
-CO-C=C-OR	~1640	~6,10	С.	
-CO-C ₆ H ₄ -OH (орто) или NH ₂	1655-1610	6,04-6,21	С.	Имеется полоса ν _{ОН} или ν NH ₂ с водородн. связью
-CO-CH ₂ -CH ₂ -CO	1725-1705	5,80-5,87	С.	
-CO-CH ₂ -O-CO-	1745-1725	5,73-5,80	С.	
Хиноны				
Две группы СО в одном цикле	1690-1655	5,92-6,04	С.	
Две группы СО в разных циклах	1655-1635	6,04-6,12	С.	
Трополоны	1620-1600	6,17-6,25	С.	

Другие колебания

CH ₃ CO	1360-1355	7,35-7,38	С.	δCH _s
-CH ₂ -CO	1435-1405	6,97-7,12	С.	δCH _s
Диалкилкетоны	1325-1215	7,55-8,23	Ср.	
Арилалкилкетоны	1225-1075	8,17-9,39	Ср.	
C=O	3550-3200	2,82-3,13	Сл.	Обертон ν C=O

АЛЬДЕГИДЫ

Колебания карбонильной группы

Предельные алифатические -CH ₂ -CHO	1740-1720	5,75-5,81	С.	
α,β непред. C=C-CHO	1705-1685	5,78-5,98	С.	
Сопряженные полиеновые C=C-C=C-CHO	1680-1660	5,95-6,02	С.	
Ароматические ArCHO	1715-1695	5,83-5,90	С.	
-C(OH)=C-CHO	1670-1645	5,99-6,08	С.	Имеется полоса ν _{ОН} с внутримолек. водородной связью

Другие колебания

CHO	2880-2650	3,47-3,77	Сл. или Ср.	Могут быть 2 полосы: ν _{ОН} и обертона или составная δ _{CH}
	975-780	10,26-12,18	Сл.	
Алифатические альдегиды	1440-1325	6,94-7,55	Ср.	
Ароматические альдегиды	1415-1350	7,07-7,41	Ср.	
	1320-1260	7,58-7,94	Ср.	
	1230-1160	8,13-8,62	Ср.	

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Колебания карбонильной группы

Предельные алифатические кислоты $-\text{CH}_2\text{-COOH}$:			
мономер	~1760	~5,68	С. (~1500)
димер	1725-1700	5,80-5,88	С.
α,β непредельные кислоты $\text{C}=\text{C-COOH}$			
мономер	~1720	~5,81	С.
димер	1715-1680	5,83-5,96	С.
Ароматические кислоты ArCOOH			
мономер	~1720	~5,81	С.
димер	1700-1680	5,88-5,96	С.
Кислоты с внутримолекулярной водородной связью			
α -галоген кисл. $-\text{CHX-COOH}$	1740-1715	5,75-5,83	С.

Колебания ОН-группы

Свободная группа ОН	3550-3500	2,82-2,85	Ср.	ν_{OH}
Связанная группа ОН	3300-2500	3,00-4,00	Сл.	Широкая полоса, может быть группа полос
Любая группа ОН	935-890	10,47-11,24	Пер.	Широкая полоса неплоских деформационных колебаний ОН

Другие колебания

Твердые жирные кислоты -COOH	1350-180	7,40-8,48	Сл.	Колебания CH ₂ . Группа полос. Число полос дает сведения о длине углеродной цепи
	1440-1395	6,94-7,17	Сл.	Составные частоты
	1320-1210	7,58-8,25	С.	

Соли кислот

-COO ⁻	1610-1550	6,21-6,45	С.	ν_{as}
	1420-1300	7,04-7,69	Ср.	ν_s

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ И ЛАКТОНЫ

Колебания карбонильной группы

Предельные алифатические эфиры -CH ₂ -COOR	1750-1735	5,71-5,76	С. (500-1000)	
α,β - непредельн. -C=C-COO-	1730-1715	5,78-5,83	С.	
Ароматические Ar-COO-	1730-1715	5,78-5,83	С.	
Виниловые эф. и эфиры фенолов -COO-C=C- и -COO-Ar	1800-1770	5,56-5,65	С.	Имеется сильная полоса $\nu_{C=C}$ при 1690-1650 см ⁻¹

α -кетозэфиры и α -диэфиры	1755-1740	5,70-5,75	C.	
β -кетозэфиры:				
Кетонная форма	~1735	~5,76	C.	β -кетонная $\nu_{C=O}$ при ~1750 cm^{-1}
Енольная форма	1655-1635	6,04-6,12	C.	Широкая, очень сильная полоса $C=C$ при 1630 cm^{-1}
γ - и следующие кето- и диэфиры	1750-1735	5,71-5,76	C.	
о-окси или о-аминоароматические сложные эфиры	1690-1670	5,92-5,99	C.	Имеется полоса хелатной OH (или NH_2)
β -лактоны	~1825	~5,48	C.	
γ -лактоны, насыщенные	1780-1760	5,62-5,68	C.	
γ -лактоны, α, β -непредельные	1780-1740	5,62-5,75	C.	Полоса может быть расщеплена
γ -лактоны, β - , γ -непредельные	1805-1785	5,54-5,60	C.	
δ -лактоны, насыщенные	1750-1735	5,71-5,76	C.	
δ -лактоны, α, β -непредельные	~1720	~5,81	C.	
δ -лактоны, γ - , δ -непредельные	~1760	~5,68	C.	
α -галоген				Во всех типах эфиров происходит повышение

				частоты карбонильной группы на 10-40 см ⁻¹
--	--	--	--	---

Колебания с участием связи С-О

Формиаты HCOOR	1200-1180	8,33-8,48	С.
Ацетаты CH ₃ COOR	1250-1230	8,00-8,13	С.
Ацетаты фено-лов и виниловых спиртов	1220-1200	8,20-8,33	С.
Пропионаты и высшие эфиры	1200-1170	8,33-8,55	С.
Эфиры:			
α,β- непредельн. алифатических кислот	1310-1250	7,63-8,00	С.
	1180-1130	8,48-8,85	С.
Ароматических кислот	1300-1250	7,69-8,00	С.
	1150-1100	8,70-9,09	С.

Колебания карбонильной группы

Ангидриды ациклические насыщенные	1840-1800	5,44-5,56	С.
	1780-1740	5,62-5,75	С.
Ангидриды ациклические сопряженные	1820-1780	5,50-5,62	С.
	1760-1720	5,08-5,81	С.
Ангидриды с пятичленным циклом насыщенные	1870-1830	5,35-5,46	С.
	1800-1760	5,56-5,68	С.
	1850-1810	5,41-5,53	С.

Ангидриды с пятичленным циклом сопряженные	1795-1740	5,57-5,75	С.	
Ангидриды с шестичленным циклом насыщенные	~1800	~5,56	С.	$\Delta\nu = 50-70 \text{ см}^{-1}$
	~1750	~5,71	С.	
Ангидриды с шестичленным циклом α,β - не насыщенные	~1780	~5,62	С.	$\Delta\nu = 45 \text{ см}^{-1}$ при эндодвойной связи; $\Delta\nu=75 \text{ см}^{-1}$ при экзодвойной
	~1735	~5,77	С.	
Галогенангидриды насыщенных кислот	1815-1785	5,51-5,60	С.	
Галогенангидриды ненасыщенных кислот	1800-1770	5,56-5,65	С.	
Перекиси жирного ряда RCO-O-COR	1820-1810	5,50-5,53	С.	
	1800-1780	5,56-5,62	С.	
Перекиси ароматического ряда ArCOOCOAr	1805-1780	5,54-5,62	С.	
	1785-1755	5,60-5,70	С.	

Другие колебания

Ангидриды ациклические	1175-1045	8,51-9,57	С.
Ангидриды циклические	1310-1210	7,63-8,26	С.
Перекиси	890-830	11,24-12,05	Сл.

АМИДЫ КИСЛОТ

Валентные колебания

Первичные амиды			
Свободная группа NH ₂	3540-3480	2,83-2,88	С.
	3420-3380	2,92-2,96	С.
Связанная группа NH ₂	3360-3320	2,97-3,01	Ср.
	3220-3180	3,11-3,15	Ср.
Вторичные амиды			
Свободная NH (цис)	3440-3420	2,91-2,93	С.
Свободная NH (транс)	3460-3440	2,89-2,91	С.
Связанная NH (цис)	3180-3140	3,15-3,19	Ср.
Связанная NH (транс)	3330-3270	3,00-3,06	Ср.
Связанная NH (транс и цис)	3100-3070	3,23-3,26	Сл.

Полоса «Амид I» (полоса поглощения C=O)

Первичные амиды			
Твердые	~1650	~6,06	С.
Разбавленные растворы	~1690	~5,92	С.

Вторичные амиды				
Твердые	1680-1630	5,95-6,14	С.	
Разбавленные растворы	1700-1665	5,88-6,01	С.	
Третичные амиды				
Твердые и разб. растворы	1670-1630	5,99-6,14		
β -лактамы моноциклические	1760-1730	5,68-5,78	С.	Для разбавленных растворов
β -лактамы циклические конденсированные	1780-1770	5,62-5,65	С.	Для разбавленных растворов
γ -лактамы моноциклические	~1700	~5,88	С.	
γ -лактамы циклические конденсированные	1750-1700	5,71-5,88	С.	
Лактамы с большими циклами	~1680	~5,95	С.	Для разбавленных растворов
Производные мочевины				
-NH-CO-NH-	1660	6,02	С.	
-CO-NH-CO-	1790-1720	5,59-5,81	С.	
	1710-1670	5,85-5,99	С.	
Уретаны	1735-1700	5,76-5,88	С.	
Карбаматы	1710-1690	5,85-5,92	С.	

**Полоса «Амид II» (составные частоты
деформационных колебаний NH и колебаний C-N)**

Первичные амины			
Твердые	1650-1620	6,06-6,17	С.
Разбавленные растворы	1620-1590	6,17-6,31	С.
Вторичные нециклические амиды			
Твердые	1570-1515	6,37-6,60	С.
Разбавленные растворы	1550-1510	6,45-6,62	С.

Другие полосы

Первичные амиды	1420-1400	7,04-7,14	Ср.
Вторичные амиды	1305-1200	7,67-8,33	Ср.
	770-520	13,00-16,13	Ср.
	630-530	15,87-18,87	С.

АМИНЫ, ИМИНЫ И ИХ СОЛИ

Валентные колебания NH

Первичные амины	3500-3300	2,86-3,03	Сл.	Две полосы ν_{as} и ν_s NH
Вторичные амины	3500-3300	2,86-3,03	Сл.	Одна полоса
Имины	3400-3200	2,94-3,13	Пер.	Одна полоса. Имеется $\nu_{C=N}$ при 1690-1640 cm^{-1}

Ассоциированная группа NH	3400-3200	2,94-3,13	Ср.	
---------------------------	-----------	-----------	-----	--

Деформационные колебания NH

Первичные амины	1650-1580	6,06-6,33	Ср. с.	Плоские колебания
	900-650	11,2-15,4	Ср.	Широкая полоса. Неплоские колебания
Вторичные амины	1650-1580	6,06-6,33	Сл.	
Ассоциированные NH				Полосы колебаний смещены к более высоким частотам

Другие колебания

Алифатические амины	1220-1020	8,20-9,89	Сл. Ср.	
Ароматические амины				
первичные	1310-1250	7,46-8,00	С.	
вторичные	1350-1280	7,41-7,81	С.	
третичные	1360-1310	7,35-7,63	С.	
CH ₃ N	2820-2760	3,55-3,62	Пер.	v CH

Соли аминов

-NH ₃ :				
Твердые	3350-3150	2,99-3,18	Ср.	Валентные NH ₃ ⁺ широкая полоса
Растворы	~3380	~2,96	Ср.	

	~3280	~3,05	Ср.	} Валентные NH_3^+
	~1600	~6,25	Ср.	Ассим. деф. NH_3^+
	~1300	~7,69	Ср.	Симм. деф. NH_3^+
	~800	~12,50	Сл.	Маятниковые NH_3
$-\text{NH}_2^+$	2700-2250	3,70-4,44	С.	Валентная NH_2^+ широкая полоса или группа узких полос
	1620-1560	6,17-6,41	Ср.	Деф. NH_2^+
	~800	~12,50	Сл.	Маятниковые NH_2
$-\text{NH}^+$	2700-2250	3,70-4,44	Ср.	Широкая полоса или гр. узких полос
$\text{C}=\text{NH}^+$	2500-2325	4,00-4,30	С.	Широкая полоса или гр. узких полос
	2200-1800	4,55-5,50	Ср.	Одна или несколько полос
	~1680	~5,95	Ср.	$\nu \text{ C}=\text{N}^+$
$\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} \text{N}^+ \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} \text{C}$				Не имеет характеристичес ких полос

АМИНОКИСЛОТЫ, АМИДОКИСЛОТЫ

Аминокислоты

Аминокислоты, содержащие NH_2	3130-3030	3,20-3,30	Ср.	Валентные NH_3^+
	1660-1610	6,02-6,21	Сл.	Деф. NH_3^+ аминокислотн ая полоса I
	1550-1485	6,45-6,73	Ср.	Деф. NH_3^+ аминокислотн ая полоса II

Дикарбоновые α -аминокислоты	1755-1720	5,70-5,81	С.	Колебания C=O неионизирова н-ного карбоксила
Другие дикарбоновые аминокислоты	1730-1700	5,78-5,88	С.	
Дикарбоновые аминокислоты	1230-1215	8,13-8,23	С.	Колебания с участием связи C-O
Все аминокислоты	1600-1560	6,25-6,41	С.	Колебания ионного карбоксила
	2760-2530	3,62-3,95	Сл.	
	2110-2080	4,67-4,81	Сл.	
	1335-1300	7,49-7,70	Ср.	

Соли аминокислот $H_2N-(CH_2)_n-CO_2^-M^+$

NH_2	3400-3200	2,94-3,13	С.	νNH_2 2 полосы
CO_2^{--}	1600-1560	6,25-6,41	С.	

Хлористоводородные соли аминокислот $H_3N^+-(CH_2)_n-CO_2HCl^-$

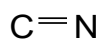
$-NH_3^+$	3130-3030	3,20-3,30	Ср.	Валентные NH_3^+
	1610-1590	6,21-6,29	Сл.	Деф. NH_3^+
	1550-1485	6,45-6,73	Пер.	Деф. NH_3^+
Хлористоводо- родные соли α -аминокислот	1755-1730	5,70-5,78	С.	Валентные C=O
Хлористоводо- родные соли других аминокислот	1730-1700	5,78-5,88	С.	Валентные C=O
	3030-2500	3,30-4,00	Сл.	Ряд почти неразрешаю- щихся полос

Все хлористоводородные соли аминокислот	~2000	~5,00	Сл.	Колебания с участие C-O
	1335-1300	7,49-7,70	Ср.	
	1230-1215	8,13-8,23	С.	

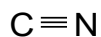
Амидокислоты

NH	3390-3260	2,95-3,07	Ср.	Валент. NH
α -амидокислоты	1725-1695	5,80-5,90	С.	Колебания C=O
	1620-1600	6,14-6,25	С.	Полоса «Амид I»
Все амидокислоты	1570-1500	6,37-6,67	С.	Полоса «Амид I»
	1230-1215	8,13-8,23	С.	Колебание с участием CO
	2640-2360	3,79-4,24	Сл.	Иногда не проявляются
	1945-1835	5,14-5,45	Сл.	

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ



C=N в открытой цепи	1690-1635	5,92-6,12	Пер.	Различные оксазоланы, оксимы, оксазины, оксазолины, азометины и др.
α , β -непредельные	1665-1630	6,01-6,14	Пер.	
C=N в цикле	1660-1480	6,02-6,76	Пер.	



Непредельные нитрилы	2260-2240	4,43-4,46	Сл. Ср. (10-150)
α , β -непред. ациклические нитрилы	2235-2215	4,47-4,52	С.

Арилнитрилы	2240-2220	4,46-4,51	Ср. С.
Изонитрилы	2185-2120	4,58-4,72	С.

Соединения типа $A=B=N$

$N=C=N$	2155-2130	4,64-4,70	С. (1300-1700)	Карбодиимины
$N=C=O$	2275-2240	4,40-4,46	С. (1300-2000)	Изоцианаты


$—N=N—$



Азосоединения	1600-14--	6,25-7,15	Пер.
---------------	-----------	-----------	------

$N\equiv N$

Азиды N_3	2160-2120	4,63-4,72	С.
	1350-1180	7,41-3,48	Сл.
Соли диазония	2300-2230	4,35-4,49	С.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Фураны	3165-3125	3,16-3,20	С.	ν_{CH}
 (Бензофураны имеют аналогичные полосы поглощения)	~1565	~6,39		Колебания кольца
	~1500	~6,67		
	1030-1015	9,70-9,85		
	885-870	11,3-11,5		Наиболее характеристична для фуранов
	800-740	12,5-13,5		Широкая, иногда расщепляется

<p>Тиюфены</p> 	<p>3125-3050</p> <p>~1520</p> <p>~1040</p> <p>750-690</p>	<p>3,20-3,28</p> <p>~6,58</p> <p>~9,6</p> <p>13,3-14,5</p>	<p>С.</p>	<p>ν СН</p> <p>Колебания кольца</p> <p>Самая сильная из полос тиюфена</p>
<p>Пирролы</p>  <p>(индолы имеют аналогичные полосы поглощения)</p>	<p>3440-3400</p> <p>~1565</p> <p>~1500</p>	<p>2,91-2,94</p> <p>~6,39</p> <p>~6,67</p>	<p>Ср.</p> <p>Пер.</p> <p>Пер.</p>	<p>ν NH в растворах</p> <p>Колебания кольца</p>
<p>Пиридины и хинолины</p>	<p>3070-3020</p> <p>~1200¹</p> <p>1100-1000¹</p> <p>900-670</p> <p>~710¹</p> <p>1650-1580</p> <p>1580-1550</p> <p>1510-1480</p>	<p>3,26-3,31</p> <p>~8,33*</p> <p>9,09-10,00*</p> <p>11,11-14,93</p> <p>~14,03</p> <p>6,06-6,33</p> <p>6,33-6,45</p> <p>6,62-6,76</p>	<p>С.</p> <p>С.</p> <p>С.</p> <p>С.</p> <p>Ср.</p> <p>Сл.</p> <p>Ср.</p>	<p>Валентные и деформационные колебания СН</p> <p>Колебания кольца</p>
<p>Пиримидины и пурины</p>	<p>3060-3010</p> <p>1000-960</p> <p>825-775</p> <p>1580-1520</p>	<p>3,27-3,32</p> <p>10,00-10,42</p> <p>12,12-12,90</p> <p>6,33-6,58</p>	<p>С.</p> <p>Ср.</p> <p>Ср.</p> <p>Ср.</p>	<p>Валентные и деформационные колебания СН</p> <p>Колебания кольца</p>

¹ Только пиридины

**СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ КОВАЛЕНТНЫЕ
АЗОТ-КИСЛОРОДНЫЕ СВЯЗИ**

Нитросоединения R–NO₂

Нитропарафины	920-830	10,88-12,05	Пер.	—
Первичные и вторичные нитросоед.	1565-1545	6,39-6,47	С.	$\nu_{as} NO_2$
	1385-1360	7,22-7,35	С.	$\nu_s NO_2$
	1380	7,25	Ср.	Деф. CH ₂ в –CH ₂ – NO ₂
Третичные нитросоед.	1545-1530	6,47-6,54	С.	$\nu_{as} NO_2$
	1360-1340	7,35-7,46	С.	$\nu_s NO_2$
α , β -непред. Нитросоед.	1530-1510	6,54-6,62	С.	$\nu_{as} NO_2$
	1360-1335	7,35-7,49	С.	$\nu_s NO_2$
α -галоид-нитросоед.	1580-1570	6,33-6,37	С.	$\nu_{as} NO_2$
	1355-1340	7,38-7,46	С.	$\nu_s NO_2$
α , α -дигалоид- нитросоед.	1600-1575	6,25-6,35	С.	$\nu_{as} NO_2$
	1340-1325	7,46-7,55	С.	$\nu_s NO_2$
Ароматические нитросоед.	1550-1510	6,45-6,62	С.	$\nu_{as} NO_2$
	1365-1335	7,33-7,49	С.	$\nu_s NO_2$
	860-840	11,68-11,90	С.	
	~750	~13,33	С.	

Нитраты R–O–NO₂

Колебания NO ₂	1655-1610	6,04-6,21	С.	$\nu_{as} NO_2$
	1300-1255	7,69-7,97	С.	$\nu_s NO_2$
Другие колебания	870-690	11,5-14,5	Пер.	

Нитраминаы $R-N-NO_2$

Предельные нитраминаы	1585-1530	6,31-6,54	С.	$\nu_{as} NO_2$
Алкилнитро-гуанидины	1640-1605	6,10-6,23	С.	$\nu_{as} NO_2$
Арилнитро-гуанидины и нитроуреаты	1590-1575	6,29-6,35	С.	$\nu_{as} NO_2$
Все нитраминаы	1300-1260	7,69-7,94	С.	$\nu_s NO_2$
	790-770	12,66-12,99	Ср.	

Нитрозосоединения $R-C-N=O$

$C-N=O$	1600-1500	6,25-6,67	С.	νNO
Ароматические	~1500	~6,67	С.	νNO
Трет-алифатические	~1550	~6,45	С.	νNO
α -галогензамещенные алифат.	1620-1560	6,17-6,41	С.	νNO

Нитриты $RO-N=O$

$RO-N=O$	1680-1650	5,95-6,06	Оч. с.	$\nu N=O$
Транс-форма	815-750	12,27-13,33	С.	Колебания с участием N-O
	625-565	16,00-17,70	С.	Деф. O-N=O
Цис-форма	1625-1610	6,16-6,21	Оч. с.	νNO
	850-810	11,76-12,35	С.	Колебания с участием N-O
	690-615	14,49-16,26	С.	Деф. O-N=O
Все нитриты	3360-3220	2,98-3,11	Ср.	Обертон $\nu N=O$

Нитрозамины $R_2N-N=O$

N-N=O	1500-1480	6,67-6,76	С.	ν N=O для твердых образцов
	1460-1440	6,85-6,94	С.	ν N=O для разбавленных растворов
	~1050	~9,52	С.	
	~660	~15,15	С.	

Окиси аминов $R_3C-N \rightarrow O$

N-окиси алифатических аминов	970-950	10,31-10,53	С.	ν N \rightarrow O
N-окиси пиридинов и пиримидинов	1300-1250	7,69-8,00	Пер.	ν N \rightarrow O
Азоксисоединения $R-N=N \rightarrow O$	1310-1250	7,63-8,00	С.	ν N \rightarrow O

СЕРУСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Колебания с участием связи C-S

705-570	14,18-17,54	Сл.
---------	-------------	-----

Валентные колебания C=S

$>C=S$	1200-1050	8,33-9,52	С.
Тиоуреаты	1430-1130	6,99-8,85	С.

-N-CS-N			
Тиоамиды	1550-1460	6,45-6,85	С.
NH-CS	1300-1100	7,69-9,09	С.
(RS) ₂ C=S	1060-1050	9,43-9,52	С.
(RO) ₂ C=S	1235-1210	8,10-8,77	С.
-C=C-C=S	1155-1140	8,66-8,77	С.
Ar ₂ C=S	1230-1215	8,13-8,23	С.

Валентные колебания S-H

2590-2550	3,86-3,92	Сл.
-----------	-----------	-----

Валентные колебания S=O

Предельные или непредельные сульфокислоты	1070-1030	9,35-9,71	С. (300)	Для твердых образцов на 10-20 см ⁻¹ ниже
Сульфоновые кислоты R-SO ₂ H	~1090	~9,17	С.	
Эфиры сульфоновых кислот R-SO ₂ H	1140-1125	8,77-8,89	С.	
Сульфиты (RO) ₂ SO	1220-1170	8,20-8,55	С.	
Сульфоны предельные непредельные	1350-1300	7,41-7,69	Оч. с. (250-600)	ν _{as} SO ₂ Для твердых образцов на
R ₂ SO ₂	1160-1120	8,62-8,93	Оч. с. (500-900)	10-20 см ⁻¹ ниже, часто расщепляются
Сульфонаты	1420-1330	7,04-7,52	С.	ν _{as} SO ₂
R-O-SO ₂ -R	1200-1145	8,33-8,73	С.	ν _s SO ₂

Сульфаты $(RO)_2SO_2$	1440-1350	6,94-7,41	С.	$\nu_{as} SO_2$
	1230-1150	8,13-8,70	С.	$\nu_s SO_2$
Сульфоокислоты RSO_3H	1260-1150	7,94-8,70	С.	$\nu_{as} SO_2^*$
	1080-1010	9,26-9,90	С.	$\nu_s SO_2^*$
	700-600	14,29-16,67	С.	
Сульфохлориды RSO_2Cl	1375-1340	7,27-7,46	С.	$\nu_{as} SO_2$
	1190-1160	8,40-8,62	С.	$\nu_s SO_2$
Сульфамиды $RSO_2N<$	1370-1300	7,30-7,69	С.	$\nu_{as} SO_2$
	1180-1140	8,48-8,77	С.	$\nu_s SO_2$

ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Колебания C-X

C-F, монофтор-замещенные	1110-1000	9,01-10,00	С.	
C-F, дифторзамещенные	1250-1050	8,00-9,50	Оч. с.	Две полосы
C-F, полизамещен.	1400-1100	7,14-9,10	Оч. с.	Много полос
CF ₃ - CF ₂ -	1365-1325	7,33-7,55	С.	
C-Cl, монохлорзамещенные	750-700	13,33-14,30	С.	
	~650	~15,40	С.	Только для растворов
C-Cl, экваториальная	780-750	12,80-13,33	С.	
C-Cl, аксиальная	730-580	13,70-17,25	С.	

* В солях поглощение такое же.

C-Cl, полизамещен.	800-700	12,50-14,30	Оч. с.	Только для растворов
C-Br	~650	~15,40	С.	
	~560	~17,85	С.	
C-Br, экваториальная	750-700	13,33-14,29	С.	
C-Br, аксиальная	690-550	14,50-18,20	С.	
C-I	600-500	16,67-20,00	С.	

Другие колебания

CF ₃ -Ar	1330-1310	7,52-7,62	С.	Узкая полоса
	1185-1170	8,44-8,55	С.	
	1150-1130	8,70-8,85	С.	
CF ₃ -CF ₂	745-739	13,42-13,70	С.	
P-H	2440-2350	4,10-4,26	Ср.	
P-C ₆ H ₅	1450-1435	6,96-6,97	Ср.	
P-Alk	Надежных данных нет			
P-CH ₃	1320-1280	7,58-7,81	Ср.	Ассим. деф. CH ₃
P=O (свободная)	1350-1175	7,41-8,51	С.	ν P=O
P=O (при водородн. связи)	1250-1150	8,00-8,70	Оч. С.	ν P=O
P-O-Ar	1240-1180	8,07-8,48	С.	
P-O-Alk	1050-990	9,52-10,10	Оч. С.	
P-O-CH ₃	1190-1170	8,40-8,55	Сл.	
P-O-C ₂ H ₅	1170-1140	8,55-8,77	Сл.	
P-O-H	2700-2560	3,70-3,90	Сл.	ν OH; при водородных связях широкая
P=S	840-600	11,90-16,67	Сл.	

P-Cl	580-440	17,25-22,73	С.
P-F	900-800	11,11-12,50	С.
Фосфаты:			
Алкилзамещен.	1180-1150	8,48-8,70	С.
	~1080	~9,26	
Арилзамещен.	1090-1040	9,17-9,62	С.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Si-H	2280-2080	4,39-4,81	Оч.с.	
Si-CH ₃	1260	7,94	Оч.с.	Деф. CH ₃
	~800	~12,50	Оч.с.	
Si(CH ₃) ₂	1260	7,94	Оч.с.	Деф. CH ₃
	815-800	12,27-12,50	Оч.с.	
Si(CH ₃) ₃	1250	8,00	Оч.с.	Деф. CH ₃
	840	11,90	Оч.с.	
	755	13,25	Оч.с.	
Si-Ar	1430-1425	6,99-7,02	Оч.с.	
	1135-1090	8,81-9,17	Оч.с.	
Si-O-Si и Si-O-C	1090-1020	9,17-9,80	Оч.с.	Вал. Si-O
B-CH ₃	1460-1405	6,85-7,12		
	1320-1280	7,58-7,81		
B-Ar	1440-1450	6,94-6,99	С.	
B...H-B	2000-1600	5,00-6,25	Пер.	Может быть несколько полос
BH ₂	1205-1140	8,30-8,77		
	975-915	10,26-10,58		
	~2200	~4,50		ν B-H, дублет

B-H	2200-1600	4,51-6,25		Несколько полос
B-O	1350-1310	7,41-7,63	С.	
BN	1380-1330	7,25-7,52	С.	
B-Cl	910-890	10,99-11,24	С.	

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ИОНЫ И МОЛЕКУЛЫ

AsO_4^{3-}	~800	~12,50	С.	
AsF_6^-	705-690	14,18-14,49	Оч.с.	
BH_4^-	2400-2200	4,17-4,55	С.	Одна или несколько полос
	1130-1040	8,85-9,62	С.	
BF_4^-	~1060	~9,43	Оч.с.	
	~1030	~9,71	Оч.с.	
BrO_3^-	810-799	12,35-12,66	Оч.с.	
CO_3^{2-}	1450-1410	6,90-7,09	Оч.с.	
	880-800	11,36-12,50	Ср.	
HCO_3^-	1420-1400	7,04-7,14	С.	
	1000-990	10,0-10,10	С.	
	840-830	11,90-12,05	С.	
	705-695	14,18-14,39	С.	
ClO_3^-	980-930	10,20-10,75	Оч.с.	
ClO_4^-	1140-1060	8,77-9,43	Оч.с.	Широкая полоса
CrO_4^{2-}	950-800	10,53-12,50	С.	Несколько полос
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	950-900	10,53-11,11	С.	
CN^- , CNO^- , CNS^- , CO	2200-2000	4,55-5,00	С.	Нормальные карбонилы
	2100-2000	4,76-5,00	С.	

	~1830	~5,46	С.	Мостиковые карбонилы
HF_2^-	~1450	~6,90	С.	
	~1230	~8,13	С.	
IO_3^-	800-700	12,50-14,29	С.	Несколько полос
MnO_4^-	920-890	10,87-11,24	Оч.с.	
	850-840	11,76-11,90	Ср.	
NH_4^+	3335-3030	3,00-3,30	Оч.с.	
	1485-1390	6,73-7,19	С.	
N_3^-	2170-2080	4,61-4,81	С.	
	1375-1175	7,27-8,51	Сл.	
NO_2^-	1400-1300	7,14-7,69	С.	У комплексных нитритов две полосы
	1250-1230	8,00-8,13	Оч.с.	
	840-800	11,90-12,50	Сл.	
NO_3^-	1410-1340	7,09-7,46	Оч.с.	
	860-800	11,63-12,50	Ср.	
NO_2^+	1410-1370	7,09-7,30	С.	
NO^+	2370-2230	4,22-4,43	С.	
NO^+ (координац. соединения)	1940-1630	5,16-6,14	С.	
NO^- (координац. соединения)	1170-1045	8,55-9,57	С.	
NO (нитрозилгалогениды)	1850-1790	5,41-5,59	С.	
PF_6^-	850-840	11,76-11,90	Оч.с.	
PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-	1100-950	9,09-10,53	С.	
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	1660-1620	6,02-6,17	Сл.	
	1000-990	10,00-10,10	С.	

SO_4^{2-}	1130-1080	8,85-9,26	Оч.с.
	680-610	14,71-16,40	Ср.
HSO_4^-	1180-1160	8,84-8,62	С.
	1080-1000	9,26-10,00	С.
SO_3^{2-}	880-840	11,36-11,90	С.
	~1100	~9,09	Пер.
SeO_4^{2-}	~830	~12,05	С.
SiF_6^{2-}	~725	~13,79	С.
Все силикаты	1100-900	9,09-11,11	С.
UO_2^{2+}	940-900	10,64-11,11	С.

Отпечатано с авторских оригиналов.

Подписано в печать 03.11.2020. Формат 60х84 ¹/₁₆.
 Усл. печ. л. 7,79. Тираж 300. Заказ № 299.
 Редакционно-издательское управление
 Тверского государственного университета.
 Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер., 12, корпус Б.
 Тел. РИУ (4822) 35-60-63.